

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Mahmut BAŞ

**MESALAZİNDEN SENTEZLENEN SCHIFF BAZININ
KLORÜRLÜ ORTAMDA DEMİR, BAKIR VE PİRİNCİN
KOROZYONUNA ETKİSİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA-2019

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MESALAZİNDEN SENTEZLENEN SCHIFF BAZININ KLORÜRLÜ
ORTAMDA DEMİR, BAKIR VE PİRİNCİN KOROZYONUNA ETKİSİ**

Mahmut BAŞ

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez.../.../2019 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Müşerref ÖNAL
ÜYE

.....
Prof. Dr. İlyas DEHRİ
ÜYE

.....
Prof. Dr. A.Murat GİZİR
ÜYE

.....
Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından desteklenmiştir.
Proje No: FDK 2017-8458

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

MESALAZİNDEN SENTEZLENEN SCHIFF BAZININ KLORÜRLÜ ORTAMDA DEMİR, BAKIR VE PİRİNCİN KOROZYONUNA ETKİSİ

Mahmut BAŞ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER
Yıl: 2019, Sayfa: 144
Jüri : Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER
: Prof. Dr. Müşerref ÖNAL
: Prof. Dr. İlyas DEHRİ
: Prof. Dr. A. Murat GİZİR
: Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ

Bu çalışmada, (E)-2-hidroksi-5-(2-benziliden) aminobenzoik asit (Hha)'nın 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çelik, bakır ve pirincin korozyon davranışları üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılmıştır. Metal yüzeyinin aşındırıcı ortama maruz kaldıktan sonra yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiş ve Optik Tansiyometre ile yüzey temas açıları (CA) ölçülmüştür. Sıcaklığın etkisi 298 K ile 338 K aralığında çalışılmıştır. Bazı termodinamik parametreler hesaplanmış ve tartışılmıştır. Hha'nın, 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çelik, bakır ve pirinç korozyonunu önleyebildiği bulunmuştur. Bununla birlikte, inhibisyon etkinliği, sıcaklık arttıkça azalmıştır. Hha'nın inhibisyon etkisi; Hha ile metal yüzeyine fiziksel olarak adsorbe olan korozyon ürünlerinin metal yüzeyinde koruyucu bir film tabakası oluşturması ile açıklanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, Yumuşak çelik, Bakır, Pirinç İnhibitör, Elektrokimyasal Teknikler, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Schiff bazı.

ABSTRACT

PhD. THESIS

THE CORROSION EFFECT OF SCHIFF BASE SYNTHESIZED FROM MESALAZINE ON THE MILD STEEL, COPPER AND BRASS IN CHLORID MEDIUM

Mahmut BAŞ

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Güray KILINÇEKER
Year: 2019, Pages: 144
Jury : Assoc. Prof. Dr. Güray KILINÇEKER
: Prof. Dr. Müşerref ÖNAL
: Prof. Dr. İlyas DEHRİ
: Prof. Dr. A. Murat GİZİR
: Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ

In this study, the effect of (E)-2-hydroxy-5-(2-benzylidene) aminobenzoic acid's (Hha) on the corrosion behaviour of mild steel, copper and brass was investigated in 1.0 M HCl solution. For this purpose, potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques were used. After exposed to corrosive the surface morphology of the metal was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and the surface contact angles (CA) of the samples were measured by the optical tensiometer. The effect of temperature has also studied in the range from 298 K to 338 K. Some thermodynamic parameters were calculated and discussed. It was found that, Hha could inhibit the corrosion of steel, copper and brass in 1.0 M HCl solution. However, the inhibition efficiency decreased with increasing the temperature. The inhibition effect of Hha was explained by protective film layer between Hha and corrosion products which physically adsorbed on the metal surface.

Keywords: Corrosion, Mild steel, Copper, Brass, Inhibitory, Electrochemical techniques, Scanning electron microscopy (SEM), Schiff base.

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Bu çalışmada; toksik özelliği olmayan, kolay temin edilebilen, ekonomik olan ve uygulamaya yönelik bir inhibitör maddenin bulunması amaçlanmış ve bu doğrultuda, mesalazin ve 2-hidroksibenzaldehitin kondenzasyon tepkimesi ile (E)2-hidroksi-5-((2-hidroksibenziliden)amino benzoik asit (Hha) yani schiff bazı sentezlenmiş ve yapısı FT-IR, UV-vis ve ¹H-NMR analizleriyle aydınlatılmıştır. Daha sonra Hha'nın 1,0 M HCl ortamındaki yumuşak çelik, bakır ve pirincin korozyon davranışına, inhibitör etkilerini belirlemiştir. Bunun için inhibitör içermeyen ve inhibitör olarak $2,5 \times 10^{-3}$ M- $4,0 \times 10^{-2}$ M Hha içeren 1,0 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltilerle 298–328 K'de EIS ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ile yumuşak çelik, bakır ve pirincin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenmiş, yumuşak çelik, bakır ve pirincin yüzey temas açısı (CA) optik tansiyometre cihazı ile ölçülmüştür. Yumuşak çelik, bakır ve pirincin impedans bulgularının sonuçlarına göre; polarizasyon direncindeki (R_p) değerlerindeki artmış ve buna bağlı olarak 298 K'de $4,0 \times 10^{-2}$ M Hha içeren yumuşak çelik, bakır ve pirinç metallere inhibisyon etkinliği sırasıyla; % 97, % 98 ve % 95 olmuştur. Çalışılan en yüksek sıcaklık olan 338 K'de $4,0 \times 10^{-2}$ M Hha içeren yumuşak çelik, bakır ve pirinç metallere inhibisyon etkinliği sırasıyla; % 91, % 95 ve % 88 olmuştur. Yumuşak çelik, bakır ve pirincin Yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri 298 K'de ve 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + $2,5 \times 10^{-3}$ M – $4,0 \times 10^{-2}$ Hha içeren ortamlarda incelenmiş, her iki anodik ve katodik eğrilerin akım değerleri Hha'nın artan konsantrasyonlarla azalmıştır. İnhibitör moleküllerin yumuşak çelik, bakır ve pirincin yüzeyine adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu ve serbest enerji değişimi (ΔG_{ads}°) -20 kJ/mol civarında kalmış, $-\Delta G_{ads}^{\circ}$, $-\Delta H_{ads}^{\circ}$ ve ΔS_{ads} gibi termodinamik adsorpsiyon parametreleri inhibitörlerin kendiliğinden, ekzotermik süreçte adsorplandıklarını ve adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermiştir.

İnhibitörsüz ortamlarda E_a^* yumuşak çelik bakır ve pirinç elektrotlar sırasıyla; 55,30, 34,36, 25,94 kJ/mol bulunmuştur. Yumuşak çelik bakır ve pirinç elektrotlar hha çözeltilerini içeren ortamlarda, E_a^* değerleri, derişim arttıkça daha yüksek değerler almıştır. Elektrot yüzeylerinin SEM görüntülerinde, yumuşak çelik, bakır ve pirincin elektrotlarda 1,0 M HCl ortamındaki girinti çıkıntılı çukur görünümünde büyük kara lekeler görülmekteyken, $4,0 \times 10^{-2}$ M Hha içeren yumuşak çelik, bakır ve pirinç elektrodun yüzeyinin kaplandığı gözlemlenmiştir. İnhibitör içeren ve içermeyen yumuşak çelik, bakır ve pirinç elektrotların su ile yaptıkları yüzey temas açıları ölçülmüş ve inhibitörle kaplanan yumuşak çelik, bakır ve pirinçte hidrofobik karakterin artmasına bağlı olarak daha yüksek derecede yüzey temas açısının oluştuğunu ve inhibitörsüz yumuşak çelik, bakır ve pirinç elektrotlu daha düşük yüzey temas açısı oluşturmuş, bu elektrotun hidrofilitesinin arttığını ve su damlacıklarının içe doğru itildiğini gösterdiğini göstermiştir. Bu sonuçlar, 298-338 K ve 1,0 M HCl ortamında sentezlenen Hha moleküllerinin Yumuşak çelik, bakır ve pirincin yüzeyine iyi adsorplandığını göstermiş, 1,0 M HCl ortamında Hha moleküllerinin yumuşak çelik, bakır ve pirinç korozyonunu kontrol etmek için kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum, tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli danışmanım hocam, Sayın Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER'e teşekkür ederim.

Çalışmalarında bana yardımcı olan hocalarım; Prof. Dr. Birgül YAZICI'ya, Doç. Dr. Mustafa Kemal SANGÜN'e, Arş. Gör. Dr. Gökmen SIĞIRCIK'a, Arş. Gör. Mehmet ERŞATIR'a ve Sema ÇELİK'e teşekkür ederim. Bu çalışmanın yapılması için gerekli ortamı sağlayan Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne, çalışmalarına maddi destek sağlayan Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Bu tez süresince ve varolduğumdan beri desteklerinden dolayı başta aileme ve sevgili dostlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XVIII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Metallerin Korozyonu.....	1
1.2. Korozyonun Mekanizması.....	6
1.3. Korozyonun Termodinamiği.....	7
1.4. Potansiyel-pH Diyagramları	7
1.5. Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri.....	10
1.5.1. Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi .	10
1.5.2. Polarizasyon direnci yöntemi.....	11
1.5.3. Alternatif akım (AC) impedansı yöntemi	13
1.6. Korozyonu Önleme Yöntemleri.....	17
1.6.1. Aktif koruma.....	17
1.6.1.1. Katodik koruma	17
1.6.1.2. Anodik koruma	18
1.6.2. Pasif koruma	19
1.6.2.1. Organik ve inorganik kaplama.....	19
1.6.2.2. İnhibitörlerle koruma	19
1.7. İnhibitör Etkinliklerinin Saptanmasında Dikkat Edilmesi Gereken İlkeler	25
1.8. Adsorpsiyon.....	26
1.8.1. Adsorpsiyon izotermi	27
1.8.1.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi	27

1.9. İnhibitör etkinlikleri ve uygulamaları	29
1.10. Schiff Bazları	32
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	35
3. MATERYAL VE METOD	53
3.1. Materyal	53
3.2. Metod	54
3.2.1. Yöntem	54
3.2.2. Deneysel Çalışmalar	55
3.2.2.1. $4,0 \times 10^{-2}$ M'lık Schiff bazı çözeltisinin hazırlanması.....	55
3.2.3. Schiff bazının sentezi.....	55
3.2.4. Schiff bazının karakterizasyonu.....	56
3.2.4.1. Schiff bazının FTIR spektrumu	56
3.2.4.2. Schiff bazının UV-vis spektrumu.....	59
3.2.4.3. Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	60
3.2.5. Alternatif akım impedans yöntemiyle polarizasyon direncinin belirlenmesi	61
3.2.6. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin belirlenmesi	62
3.2.7. Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi	65
3.2.8. Adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi.....	67
3.2.9. Entalpi (ΔH_{ads}°) ve entropi (ΔS_{ads}°) değerlerinin belirlenmesi.....	70
3.2.10. Yumuşak çelik, bakır ve pirinç elektrotların yüzey morfolojilerinin belirlenmesi.....	71
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	73
4.1. Yumuşak çeliğin EIS Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	73
4.2. Yumuşak çeliğin Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri ve Bulgularının Değerlendirilmesi.....	79
4.3. Yumuşak Çeliğin Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi	79
4.4. Yumuşak Çeliğin Aktivasyon Enerjisi Bulguları ve Değerlendirilmesi	83

4.5. Yumuşak Çeliğin Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamik Parametrelerinin (ΔG_{ads}° ve K_{ads}) değerlendirilmesi	84
4.6. Yumuşak Çeliğin Termodinamik Parametrelerinin (ΔS_{ads}° ve ΔH_{ads}°) Değerlendirilmesi	87
4.7. Yumuşak Çelik Elektrotların SEM, AFM ve Yüzey Temas Açısı (CA) Analiz Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	89
4.7.1. Yumuşak Çeliğin SEM bulguları.....	89
4.7.2. Yumuşak Çeliğin Yüzey Temas Açısının (CA) Belirlenmesi	90
4.8. Bakırın EIS Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	91
4.9. Bakırın Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri ve Bulgularının Değerlendirilmesi	97
4.10. Bakırın potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi	97
4.11. Bakırın Aktivasyon Enerjisi Bulguları ve Değerlendirilmesi	101
4.12. Bakırın Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamik Parametrelerinin (ΔG_{ads}° ve K_{ads}) Değerlendirilmesi	102
4.13. Bakırın Termodinamik Parametrelerinin (ΔS_{ads}° ve ΔH_{ads}°) Değerlendirilmesi	105
4.14. Bakır Elektrotların SEM ve Yüzey Temas Açısı (CA) Analiz Bulguları ve Değerlendirilmesi	107
4.14.1. Bakırın SEM bulguları.....	107
4.14.2. Bakırın Yüzey Temas Açısının (CA) Belirlenmesi	108
4.15. Pirincin EIS Bulguları ve Değerlendirilmesi	108
4.16. Pirincin Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri ve Bulgularının Değerlendirilmesi	115
4.16.1. Pirincin Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi	115
4.17. Pirincin Aktivasyon Enerjisi Bulguları ve Değerlendirilmesi	119
4.18. Pirincin Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamik Parametrelerinin	

(ΔG_{ads}° ve K_{ads}) Değerlendirilmesi	120
4.19. Pirincin Termodinamik Parametrelerinin (ΔS_{ads}° ve ΔH_{ads}°) Değerlendirilmesi	123
4.20. Pirincin Elektrotların SEM ve Yüzey Temas Açısı (CA) Analiz Bulguları ve Değerlendirilmesi	125
4.20.1. Pirincin SEM bulguları	125
4.20.2 Pirincin Yüzey Temas Açısının (CA) Belirlenmesi.....	126
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	127
KAYNAKLAR	131
ÖZGEÇMİŞ	141
EKLER.....	142

Çizelge 4.1. İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda 1,5 saat sonundaki EIS ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri	77
Çizelge 4.2. Yumuşak çeliğin farklı sıcaklıklarda Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon	82
Çizelge 4.3. İnhibitör içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan E_a^* değerleri	84
Çizelge 4.4. Yumuşak Çeliğin farklı sıcaklıklarda Schiff Bazı için hesaplanan K_{ads} ve ΔG_{ads}° parametreleri.....	85
Çizelge 4.5. Yumuşak Çeliğin Hha içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan ΔS_{ads}° değerleri	87
Çizelge 4.6. Yumuşak Çeliğin Hha içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan ΔH_{ads}° değerleri.....	88
Çizelge 4.7. Bakırın inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda 1,5 saat sonundaki EIS ölçümlerinden elde edilen korozyon parametreleri	95
Çizelge 4.8. Bakırın farklı sıcaklıklarda Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde 1,5 saat sonundaki potansiyodinamik polarizasyon parametreleri.....	100
Çizelge 4.9. Bakırın Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan E_a^* değerleri.....	102
Çizelge 4.10. Bakırın farklı sıcaklıklarda Schiff Bazı için hesaplanan K_{ads} ve ΔG_{ads}° parametreleri	103
Çizelge 4.11. Bakırın Hha içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan ΔS_{ads}° değerleri	105

Çizelge 4.12. Bakırın Hha içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ değerleri.....	106
Çizelge 4.13. Pirincin; farklı sıcaklıklardaki 1.0 M HCl ve 1.0 M HCl + Schiff bazı (Hha) çözeltilerinde elde edilen korozyon akımı (I_{kor}); çözelti direnci (R_s); polarizasyon direnci (R_p) ve inhibitör etkinlik yüzdesi (IE) değerleri	113
Çizelge 4.14. Pirincin; 298 K'de 1.0 M HCl ve 1.0 M HCl + Schiff bazı (Hha) çözeltilerinde elde edilen korozyon potansiyeli (E_{kor}); Katodik bölge (-1,200 V) akımı ve Anodik bölge (0,800 V) akımı değerleri.	118
Çizelge 4.15. İnhibitör içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan E_a^* değerleri	120
Çizelge 4.16. Pirincin farklı sıcaklıklarda Schiff Bazı için hesaplanan termodinamik parametreleri.....	121
Çizelge 4.17. Pirincin Hha içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ değerleri	123
Çizelge 4.18. Pirincin Hha içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ değerleri.....	124

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Yüklenmiş bir metal yüzeyi ve su dipollerinin, katyonların ve anyonların dizilişleri (Erbil, 1984).	5
Şekil 1.2.	Demir-su sistemi için potansiyel-pH grafiği (Üneri, 1984).....	8
Şekil 1.3.	Hidratlaşmış pasif filmin şematik görünümü	9
Şekil 1.4.	Aktif iyonlar tarafından pasif filmin bozulmasının şematik görünümü	10
Şekil 1.5.	Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu.....	11
Şekil 1.6.	Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen akım-potansiyel eğrisi	12
Şekil 1.7.	(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)	14
Şekil 1.8.	Sinüzoidal dalga (sinüs dalgası)	15
Şekil 1.9.	Eşdeğer devre modeli	15
Şekil 1.10.	Şekil 1.9.'da verilen elektrik devresinin impedansının Nyquist diyagramı.....	17
Şekil 1.11.	Korozyon sistemini gösteren Evans diyagramı	18
Şekil 1.12.	Evans diyagramlarında korozyon inhibitörlerinin etkilerinin gösterimi.....	20
Şekil 1.13.	Amin klorürün asidik NaCl çözeltilerinde yumuşak demir yüzeyine çökmesinin şematik görünümü	24
Şekil 1.14.	Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	28
Şekil 2.1.	ACR (a) ve ACR-S (b) 'in kimyasal yapısı.....	37
Şekil 2.2.	(PDTT) Schiff bazının kimyasal yapısı.....	39

Şekil 2.3.	0,5 M HCl çözeltisinde 120 saat bekletilmiş yumuşak çeliğin SEM fotoğrafları (a) 0,5 M HCl (b) 1,0 mM PDTT + 0,5 M HCl	39
Şekil 2.4.	0,5 M HCl çözeltisinde 120 saat bekletilmiş yumuşak çeliğin üç boyutlu AFM görüntüleri (a) 0,5 M HCl (b) 1,0 mM PDTT + 0,5 M HCl.....	40
Şekil 2.5.	AP (a) ve ABP (b) 'nin kimyasal yapısı.....	41
Şekil 2.6.	D1, D2, ve D3 schiff bazının yapısı	42
Şekil 2.7.	SB'nin kimyasal yapısı.....	43
Şekil 2.8.	BFBT, TMBT ve FNBT'nin kimyasal yapısı.....	44
Şekil 2.9.	PMQ (a) ve MMQT (b)'nin kimyasal yapıları	44
Şekil 2.10.	SBI, SB-II, SB-III ve SB-IV'nin kimyasal yapıları.....	45
Şekil 2.11.	T, TC ve TE'nin kimyasal yapıları.....	47
Şekil 2.12.	SB-1, SB -2 ve SB -3'ün kimyasal yapıları.....	48
Şekil 2.13.	MFC'nin sentezlenme rekasyonu	49
Şekil 2.14.	Ans, Gln, Arg, Ser, Cys ve Met'nin kimyasal yapısı	51
Şekil 3.1.	(E)2-hidroksi-5-((2-hidroksibenziliden) amino benzoik asit (Hha)' nin sentez reaksiyonu.....	56
Şekil 3.2.	Sentezlenen Schiff bazı'nın FTIR spektrumu	57
Şekil 3.3.	Mesalazin'in FTIR spektrumu.....	58
Şekil 3.4.	Mesalazin ve Schiff bazının çakıştırılmış FTIR spektrumu	58
Şekil 3.5.	Mesalazinin UV-Vis spektrumu	59
Şekil 3.6.	Schiff bazının UV-Vis spektrumu	60
Şekil 3.7.	Mesalazin, 2-Hidroksi-benzaldehit ve Schiff bazının çakıştırılmış UV-vis spektrumları.....	60
Şekil 3.8.	Yeni sentezlenen Schiff bazının (Hha) ¹ H-NMR spektrumu	61
Şekil 3.9.	Deney düzeneği: a) AC impedans spektrumlarının elde edildiği deney düzeneği b) Çalışma elektrodunun şematik görünümü.....	62

Şekil 3.10.	298 K'de 1,0 M HCl + $4,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı çözeltisi ile elde edilen Bode eğrisi.....	64
Şekil 3.11.	Yumuşak Çeliğin 1,0 M HCl + 0,005 M Schiff bazı içeren çözeltilerdeki 298 K'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	65
Şekil 3.12.	1,0 M HCl + $4,0 \times 10^{-2}$ M Schiff Bazı çözeltisi için çizilen Arrhenius doğrusu.....	66
Şekil 3.13.	298 K'de Yumuşak çelik için Hha + 1.0 M HCl içeren ortamlarda elde edilen adsorpsiyon izotermi.....	67
Şekil 3.14.	Yumuşak çeliğin 298 K–338 K'de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + Schiff bazı içeren ortamlardaki adsorpsiyon izotermi.....	69
Şekil 4.1.	Farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1,5 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri (a;298 K, b; 308 K, c; 3018 K, d; 328 K, e; 338 K).....	75
Şekil 4.2.	Farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1,5 saat sonunda elde edilen Bode diyagramları.....	76
Şekil 4.3.	Yumuşak çelik için farklı sıcaklık ve derişimlerde Schiff bazı için Nyquist eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliği değerleri.....	78
Şekil 4.4.	Yumuşak çeliğin schiff Bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	81
Şekil 4.5.	1,0 M HCl ve 1,0 M HCl ile farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ortamlarda elde edilen Arrhenius doğruları.....	83
Şekil 4.6.	Yumuşak Çeliğin 298 K–338 K'de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + Schiff bazı içeren ortamlardaki adsorpsiyon izotermi.....	86
Şekil 4.7.	$4,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı içermeyen (a) ve içeren (b) asidik ortamlarda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların 150 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri.....	90

Şekil 4.8.	1,0 M HCl ortamında Hha içermeyen (a) ve içeren (b) ortamlardaki 1,5 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun Yüzey Temas Açısı görüntüleri.....	91
Şekil 4.9.	Bakır için farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1,5 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri (a;298 K, b; 308 K, c; 318 K, d; 328 K, e; 338 K).....	93
Şekil 4.10.	Bakır için farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1,5 saat sonunda elde edilen Bode diyagramları.....	94
Şekil 4.11.	Bakırın farklı sıcaklık ve derişimlerde Schiff bazı için Nyquist eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliği değerleri.....	96
Şekil 4.12.	Bakırın Schiff Bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde	99
Şekil 4.13.	Bakırın 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl ile farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ortamlarda elde edilen Arrhenius doğruları	101
Şekil 4.14.	Bakırın 298 K–338 K'de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + Schiff bazı içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermeleri	104
Şekil 4.15.	4×10^{-2} M Schiff bazı içermeyen (a) ve içeren (b) asidik ortamlarda 120 saat süreyle bekletilmiş bakır elektrotların 500 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri.....	107
Şekil 4.16.	1,0 M HCl ortamında hha içeren ve içermeyen ortamlardaki 1,5 saat süreyle bekletilmiş bakır elektrodun Yüzey Temas Açısı görüntüleri	108
Şekil 4.17.	Pirinç için farklı derişimlerde Hha içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1,5 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri (a;298 K, b; 308 K, c; 3018 K, d; 328 K, e; 338 K)	111
Şekil 4.18.	Pirinç için farklı derişimlerde Hha içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1,5 saat sonunda elde edilen Bode diyagramları.....	112

Şekil 4.19. Pirincin farklı sıcaklık ve derişimlerde Hha içeren Nyquist eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliği değerleri.....	114
Şekil 4.20. Pirincin Schiff Bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K’de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	117
Şekil 4.21. Pirincin 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl ile farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ortamlarda elde edilen Arrhenius doğruları	119
Şekil 4.22. Pirincin 298 K–338 K’de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + Schiff bazı içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	122
Şekil 4.23. $4,0 \times 10^{-2}$ M Hha içermeyen (a) ve içeren (b) asidik ortamlarda 120 saat süreyle bekletilmiş pirinç elektrotların 500 kat büyütölmüş yüzey görüntüleri.....	125
Şekil 4.24. 1,0 M HCl ortamında Hha içermeyen (a) ve içeren (b) ortamlardaki 1,5 saat süreyle bekletilmiş pirinç elektrodun Yüzey Temas Açısı görüntüleri.....	126



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	: Açıklama
n	: Sabit faz katsayısı
Hz	: Hertz
μ	: Dipol moment
R_c	: Yüksek transfer direnci
R_p	: Polarizasyon direnci
R_f	: Film direnci
R_{por}	: Por (gözeneklerin) direnci
R_a	: Birikinti direnci
θ	: Kaplama Kesri
\dot{I}_{cor}	: Korozyon Akım Yoğunluğu
Kısaltmalar	: Açıklama
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
LPR	: Lineer polarizasyon direnci
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
CV	: Dönüşümlü voltametre
UV-Vis	: Ultraviyole spektroskopisi
CPE	: Sabit faz elementi
C_{dl}	: Çift tabaka kapasitansı
E	: Potansiyel
I	: Akım
R	: Direnç
T	: Sıcaklık
K_{ads}	: Adsorpsiyon denge sabiti
ΔS_{ads}°	: Adsorpsiyon entropisi

ΔG°_{ads}	: Adsorpsiyon serbest enerji
ΔH°_{ads}	: Adsorpsiyon ısısı
E_a	: Aktivasyon enerjisi
DFT	: Yoğunluk Fonsiyon Teorisi
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
CHI	: Elektrokimyasal analizör
FTIR	: Kırmızı ötesi spektroskopisi
AC	: Alternatif akım
İE	: İnhibisyon etkinliği
CA	: Yüzey Temas Açısı

1. GİRİŞ

1.1. Metallerin Korozyonu

Metaller, içersinde buldukları ortamın elementleri ile tepkimeye girerek evvelce iyon sonrada bileşik durumuna geçerler. Korozyon, metalik malzemelerin çevreleri ile etkileşerek doğadaki ilkel ve kararlı durumlarına dönmesidir (Erbil, 2012). Korozyon ürünleri koşullara bağlı olarak metal yüzeyinden derhal uzaklaşabilir ya da yüzeyde kalabilir. Korozyon ürünlerinin yüzeyden derhal uzaklaşması, korozyonun devam etmesi manasına gelmektedir. Ürünlerin yüzeyde kalması durumunda korozyonun vakitle azalması ya da tamamıyla durması söz konusudur. Metal yüzeyinde meydana gelen koruyucu oksitlerin, korozyonu önlemeleri, metaller ile etrafı arasına bir izolatör olarak girmelerinden ileri gelir. Ortam ile teması kesilen metal tepkimeye giremez. Diğer taraftan yüzeyi tamamıyla kapatamayan poröz yapılı oksitlerde oluşabilir. Bu durumda, oksitin porozitesine bağlı olarak, korozyon belirli oranda önlense de tamamıyla durmaz (Erbil, 1984). Korozyonu önlemede farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan birisi de inhibitör kullanımıdır. İnhibitör, ortama az ya da çok eklendiği vakit korozyon süratini azaltan maddelerdir. Bu maddeler fazlası kez ortamda değişmeden kalırlar. İşlevleri, metal yüzeyini kapatarak metal/ortam ara yüzeyinin direncini artırmaktır. Bazı inhibitörler yüzeyi yalnızca örter, bazıları yalnızca kapatıcı bir tabakanın meydana gelmesine yardımcı olur, bazıları da korozif bileşenlerin yüzeydeki etkinliğini azaltır.

Organik maddelerin inhibitör özelliği gösterebilmeleri amacıyla ilk olarak metal yüzeyinde adsorplanmaları gerektiğinden, adsorplanabilme özelliklerinin yapıları ile olan ilişkileri ve adsorplanabilme potansiyelleri çok önemlidir. İnhibitör olarak sarfedilen azot ve kükürt içerikli başlıca bileşikler; aminler, piridinler, tiyollerdir.

Korozyon inhibitörleri çoğu sisteme eklenirler: Temizleme banyoları, soğutma sistemleri, detaylı rafineri birimleri, kimyasal işlemler, buhar jeneratörleri

vb. otomobil radyatörlerinde sarfedilen antifriz karışımına ya da ısıtma sisteminde sarfedilen suya da inhibitör katılır. İnhibitörler, anodik ya da katodik tepkimeler üstüne etkimesi, yüzeyde adsorlandığında direkt olarak ya da dolaylı etkin olması, etkiye mekanizması, oksitleyici olup olmaması, organik ya da inorganik olması ve ortamda yeterli miktarda bulunmadığı vakit tehlikeli olup olmaması gibi etmenler göz önüne alınarak detaylı şekillerde sınıflandırılmıştır (Üneri, 1984). Kimyasal maddelerin yapısal özellikleri düşünülerek oluşturulan çoğu inhibitör araştırması, inhibitör etkinliklerinin, moleküllerin yapılarına ve molekül üstünde tespit edilen polar gruplara bağlı olduğunu göstermektedir (Mernari ve ark., 1998; Bentiss ve ark., 2002). Geçiş metallerinin d elektron yörüngelerinde çiftlenmemiş elektronlar varlığı sayesinde bu yörüngelerle ortak kullanabilecek biçimde yüzeye sıkıca bağlanabilen maddeler etkin birer inhibitör olmaktadır (Solmaz ve ark., 2008; Sastri ve ark., 1997).

İnhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu, moleküllerin elektronik yapısı, sterik etkiler, aromatiklik, donör atomlarının elektron yoğunluğu ve =NH, -N=N-, -CHO, R-OH, C=C, v.b fonksiyonel kümelerin varlığından etkilenmektedir. Organik materyaller, fonksiyonel kümeleri vasıtasıyla metal yüzeyine adsorplanarak korozyon inhibitörü olarak davranırlar. İnhibitör faaliyetinde organik molekülün, molekül kütlesi ve molekül alanı, mühim 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 kuvvetli korozyon inhibisyon faaliyeti gösterirler. Çünkü Schiff bazı molekülünde boş π^* orbitalleri bulunmaktadır. π^* orbitalleri, geçiş metallerinin d-orbitallerinden elektronu geri alarak (geri bağlanma) var olan metal-inhibitör bağını stabilize ederler, bu durum aminlerde mümkün değildir.

Ayrıca, Schiff bazlarının en önemli özelliklerinden biri de oldukça ucuz malzemelerden kolaylıkla ve yüksek verimle sentezlenebilmeleridir (Hosseinia, 2003). Yapılan çalışmalar incelendiğinde, Schiff birtakım türündeki organik

bileşiklerin asidik ortamdaki çoğu metal ve alaşımlarının korozyonu üstüne Azot, kükürt ve fosfor gibi elektronegatif işlevsel atomlar sahibi olan ya da bünyesinde konjuge çift bağ sahip olan Schiff bazının inhibitör tesiri gösterdiği belirtilmiştir (Cruz, 2004).

Korozyon kaybını sadece kaybedilen malzemenin bedeli olarak düşünmek olayın tüm yönünü tam olarak ifade etmez. Korozyon kayıplarının bir de doğanın korunmasıyla ilişkisine değinmekte yarar vardır. Doğal kaynaklar sonsuz olmayıp bir gün gelip yok olacağı düşünülmelidir. Korozyon kayıpları, gelecek nesillerin kullanacağı kaynakları bugünden tüketmek demektir.

Sonuç olarak korozyon kaçınılmaz doğal bir süreçtir. Bu sürece karşı mücadele edilmelidir. Yani bu süreçte korozyonun tanınması zorunludur. Korozyonun oluşum nedeni ve oluşum şekli malzemenin kendi doğası ile birlikte çevresi de doğrudan etkilidir. Koruma uygulamalarının her koşulda aynı sonucu vereceği düşünülmemelidir.

Malzemenin kullanıldığı koşullara bağlı olarak, koruma uygulamaları sonunda geri kazanımın % 10 ile % 80 arasında değişeceği ileri sürülmektedir. Yaklaşık son 40 yıl içinde, değişik ülkelerde yapılan istatistiksel korozyon kaybı çalışmalarına göre, sanayisi gelişmiş ülkelerde, korozyon sonucu ekonomik kayıpların ülkenin Gayri Safi Milli Hasıla'sının % 4-6'sı dolayında olduğu ileri sürülmektedir. Ülkemizdeki korozyon kaybının da aynı düzeylerde olduğunu gösteren sınırlı çalışmalar vardır. Tahmin edilebileceği gibi bu kayıplar içinde iş kazalarına bağlı can kayıplarının olamayacağı açıktır. Bu kayıplar korozyonla pek ilişkilendirilmez. Bu kazaların nedeni pek anlaşılmaz kısaca kaçak sonucu patlama ya da yanma denir.

Bu yaklaşımın nedeni, korozyon olayının yeterince bilinmemesi ve işçimizin, teknisyenimizin, mühendisimizin ve kısaca insanımızın korozyonu tanımaması ve hayatın her kesiminde bu olayların bilincinde olmamasıdır (Erbil, 2012).

Korozyon, elektriksel ara yüzey olarak adlandırılan elektrot/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşir. Elektriksel ara yüzey terimi bir elektrolitin sınırında fazlar arasındaki bölgeyi meydana getiren iyonlar, yönlenmiş dipoller ve elektronların dizilişini belirtmek amacıyla kullanılmıştır. (Bockris ve Reddy, 1977).

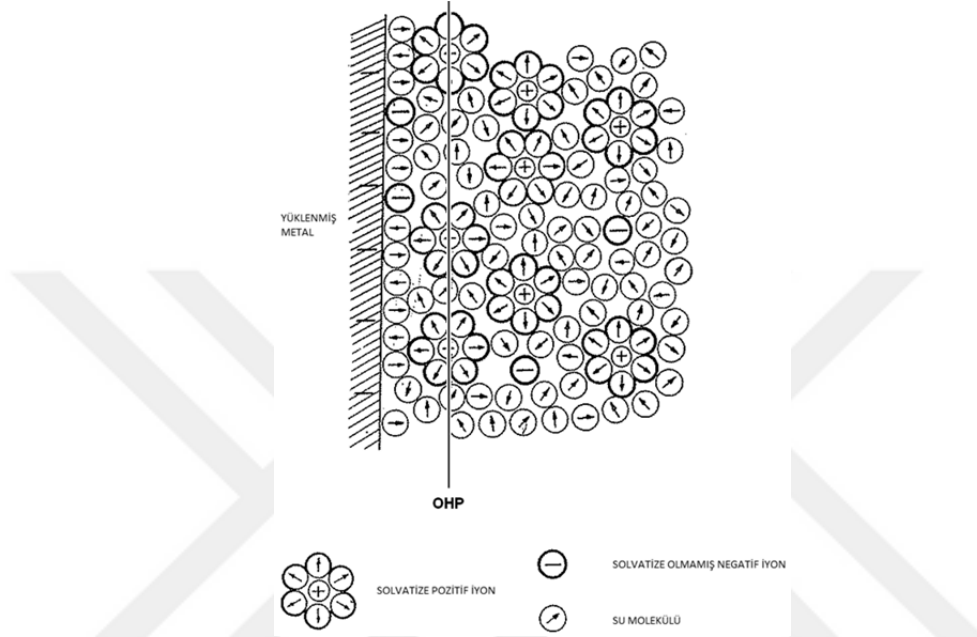
Elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde gerçekleşen reaksiyonlar başlıca beş basamakta gerçekleşir.

- a) Difüzyon: Elektrolit ortamında tespit edilen iyon ve moleküller elektrot yüzeyine doğru difüzyonlanır,
- b) Adsorplanma: Elektrolit ortamından gelen ve yüzeye kadar difüzyonlanmış moleküller yüzeyde adsorbe olur,
- c) Reaksiyon Kademesi: Yüzeye adsorbe olan moleküller elektrokimyasal reaksiyona uğrar,
- d) Desorplanma: Elektrokimyasal reaksiyon neticesi yüzeyde meydana gelen ürünler desorbe olur,
- e) Geriye difüzyon: Desorbe olmuş ürün molekülleri, yüzeyden çözüme doğru difüzyonlanır.

Bu döngünün tamamlanmasının sonrasında yeni bir reaksiyonun oluşması amacıyla elektrot yüzeyi serbest duruma geçer ve yukarıda belirtilen reaksiyonlar yeni iyonlarla beraber sırayla tekrarlanır.

Korozyon tepkileri elektrot/elektrolit ara yüzeyinde metalin çözünmesiyle gerçekleşir. Korozyon da meydana gelen ürünlerinin yüzeyden uzaklaşması korozyonun devamını sağlar. Yukarıda anlatılan ve yüzeyde reaksiyon vermek üzere difüzyonla gelip reaksiyon ürünlerinin desorpsiyonu ile vakamın devam etmesini gerçekleştiren iyonlar daha çok katodik reaksiyonu üstlenenlerdir. Korozyon hadisesinde hem katodik reaksiyon ürünlerinin hemde korozyon ürünlerinin uzaklaşması yüzeyin daha sonra oluşacak reaksiyonlar amacıyla açık

kalmasını sağlar ve elektrolit ortamında ki başka iyon ve moleküller vasıtasıyla elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde hadise benzer şekilde devam eder.



Şekil 1.1. Yüklenmiş bir metal yüzeyi ve su dipollerinin, katyonların ve anyonların dizilişleri (Erbil, 1984).

Elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde meydana gelen tepkimelerin en mühim basamağı adsorpsiyon kademesidir. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tür adsorpsiyon vardır. Fiziksel adsorplanmada iyon ya da moleküller, yüzeyde Van der Waals kuvvetleri ile tutulup bunların adsorplanma ısıları düşüktür. Kimyasal adsorplanmada ise adsorbe olan moleküller ve iyonlar yüzeyde Valans kuvvetleri etkisiyle tutulmuşlardır. Bu valans kuvvetleri kuvvetleri, fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden daha kuvvetli olup, kimyasal adsorpsiyon ısıları da fiziksel adsorplanma ısılarına kıyasla daha çoktur (Erbil, 1984).

Çalışmanın Amacı: Bu araştırmada; yumuşak çelik, bakır ve pirinicin her birisi için hidroklorik asit ortamındaki korozyon davranışına, değişik derişimlerdeki ve farklı sıcaklıklardaki yeni sentezlediğimiz (E)2-hidroksi-5-((2-

hidroksibenziliden) amino benzoik asit (Hha) yani Schiff bazının inhibitör etkilerini, elektrokimyasal yöntemler ve yüzey morfolojisi uygulanarak incelenmesi ve uygulamaya yönelik kullanılabilir bir inhibitör elde etmektir.

1.2. Korozyonun Mekanizması

Her türlü sulu ortamlarda korozyonunun mekanizması elektrokimyasal bir pilin mekanizmasıyla aynıdır. Bir korozyon olayının mekanizmasını detaylı olarak inceleyebilmek amacıyla alttaki basamakları ele alabilmek gerekir:

1) Elektrokimyasal pil mekanizmasında yürüyen korozyon reaksiyonunun anot ve katot reaksiyonları ayrı ayrı ele alınmalıdır. Anotta çözünen metalin çözünme miktarı Faraday yasalarına ideal olarak yürür. Çözünen kütle ile elektrokimyasal pil mekanizmasına göre yürüyen hadiselerle bağlantılıdır.

2) Pil mekanizmasına göre yürüyen anot ve katot reaksiyonlarının enerji ilişkilerinin bilinmesi gerekir. Bir reaksiyonun kendi kendine yürümesi reaksiyon serbest enerjisinin (ΔG) işaretine bağlıdır. Negatif işaretli bulunduğu koşullarda mutlak değerinin büyüklüğü oranında, reaksiyon kendi kendine yürüme tarafında isteklidir.

3) Termodinamik olarak olanaklı olan korozyon reaksiyonlarının son olarak kinetiğini araştırmak gerekir. Termodinamik araştırmalar neticesi bir metalin bağımsızlık koşullarında bulunduğu saptanırsa, korozyon reaksiyonu termodinamik olarak olanaklı değildir. Mesela altın su içine daldırıldığında korozyona karşı bağımsızdır ve korozyona uğramaz. Metalin pasif koşullarda bulunduğu saptanırsa, korozyon reaksiyonu termodinamik olarak olanaklıdır, ancak korozyon sürati o kadar küçüktür ki korozyona uğramadığı varsayılabilir. Kromun oksitleyici bir asit içine daldırılması halindeki hal buna prototiptir. Termodinamik araştırmalar neticesi metalin aktif koşullarda bulunduğu saptanırsa korozyon olur ve korozyon sürati da gerektiğince büyüktür. Asitli ortamda demirin korozyonu bu koşullara prototiptir (Erbil, 1985).

1.3. Korozyonun Termodinamiği

Korozyon hadiseleri, kimyasal olarak cereyan ettiğinden korozyonun olup olmayacağı termodinamik yoldan bulunabilir. Çünkü reaksiyona giren maddeler ayrı ayrı fazlar şeklinde bir arada bulunabilmektedirler. Bu fazlar ve meydana gelen reaksiyonlar üç kısma ayrılır; korozyona giren metalin etkinliği, korozif ortamın etkinliği ve faz sınırının özel durumları. Gerek metalik malzeme ve gerekse sulu korozif ortamın her ikisi de elektriksel bakımdan iletkenlerdir. Bunların arasında ortaya gelen kimyasal reaksiyonlar, elektrik yüklü taneciklerin faz sınırlarındaki transferleri ile gerçekleşir. Bu sebeple sulu ortamdaki metallerin korozyonun elektrolitik korozyon şeklinde tanım yapmak mümkündür. Korozyon olan bir ortamda naturel olarak elektrokimyasal bir reaksiyon vardır. Her türlü elektrokimyasal reaksiyonun “katot” olarak adlandırılan elektrot üstünde yürüyen “indirgenme”, “anot” olarak adlandırılan ise “yükseltgenme” reaksiyonudur (Erbil, 1985).

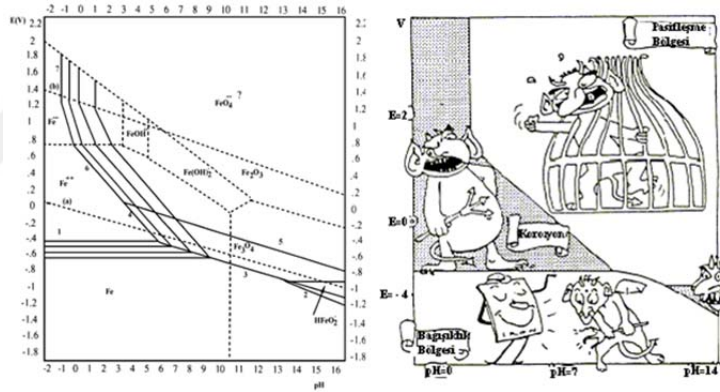
1.4. Potansiyel-pH Diyagramları

Elektrokimyasal reaksiyon amacıyla “potansiyel-iyon aktifliği” arasında Nernst bağıntısına göre bir temas kurulabilmektedir. İyon aktifliği H^+ iyonlarının aktifliğini belirtiyorsa bu pH türünden belirtilir. Bu halde “potansiyel-iyon aktifliği” yerine “potansiyel-pH” alakasından söz edilir. Bir ortamda olması muhtemel çoğu reaksiyon vardır. Hepsini bir arada tasarlayabilmek amacıyla bir diyagram üstünde göstermek gereklidir.

İlk kez Pourbaix doğrulusunda çizilen bu diyagramlara “Pourbaix diyagramları” ya da “potansiyel-pH diyagramları” denmiştir.

Pourbaix diyagramlarında elektrokimyasal termodinamikten yararlanılmaktadır. Bu diyagramlarda gerçekleşen korozyon olayında ortamın pH’ı elektrot potansiyellerine karşı grafiğe aktarılmıştır (Pourbaix, 1990). Demirin sulu ortamdaki korozyonu ve sonucunda oluşabilecek katı bileşikleri: FeO , Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 tür. Çözünen ürünleri ise Fe^{2+} , Fe^{3+} , $HFeO_2^-$, FeO_2^{2-} , $FeOH^+$

, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, FeO^{2+} , FeO_3^{2-} , FeO_2^+ ve FeO_4^{2-} dir. Ancak FeO_4^{2-} kesin olarak ispatlanamamıştır. Yukarıda oluşması mümkün ürünlerin oluşma tepkimeleri yazılıp, $\sum \gamma_i \mu_i = 0$ bağıntısı yardımıyla, denge potansiyelinin pH ve çözünen bileşiğin derişimine bağıllığını veren bağıntılar elde edilir. Bu bağıntılardan faydalanarak Pourbaix diyagramları hazırlanır (Erbil, 1984). Demirin potansiyel-pH diyagramı Şekil 1.2'de gösterildiği gibidir. Potansiyel ve pH'a bağılı olarak farklı iyon ya da oksitler oluşmaktadır. Bu diyagramda demir amacıyla bağışıklık, pasiflik ve korozyon alanları olmak üzere üç bölge vardır. Değişik çeşitler arasındaki çizgiler denge eğrileridir. İyonların oluştuğu bölgeler korozyon bölgesi, oksitlerin oluştuğu bölgeler ise pasiflik bölgesidir (Üneri, 1984).

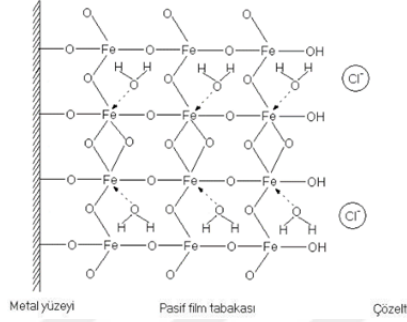


Şekil 1.2. Demir-su sistemi için potansiyel-pH grafiği (Üneri, 1984).

Pourbaix diyagramları metallerin korozyonu ile ilgili yeterli bilgi vermez. Korozyon potansiyelinin tahminine yardımcı olurlar ve korozyon sürati ile ilgili hiç bilgi vermezler. Korozyon süratinin ölçülmesi kinetik bir sorundur, korozyonun kinetiği bilinmelidir. Değişik yollarla korozyon sürati ölçümleri yapılmalıdır (Bayol, 2005).

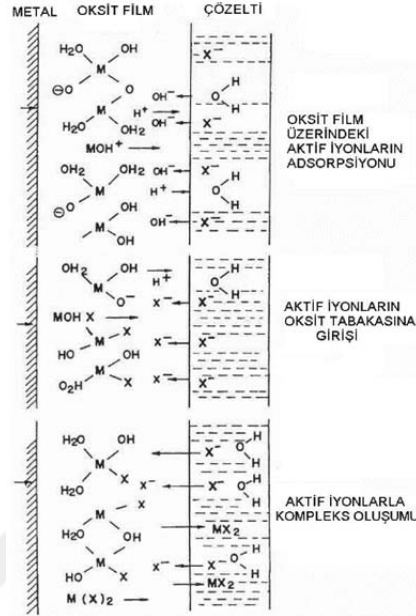
Demir üstünde pasif filmin teşekkülünde kristalize oksit olarakltanman ve pasif filmin iç tabakadaki Fe_3O_4 ve dış tabakadaki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ çift tabakası

şeklinde bulunur. Bu modelde, önemli nokta yalnızca metal yüzeyine paralel iki boyut değil, aynı zamanda metal yüzeyine dik üçüncü bir düzlemde meydana gelen bir yapı söz konusudur.



Şekil 1.3. Hidratlaşmış pasif filmin şematik görünümü

Hidratlaşmış pasif filmin yapısı ve pasif film $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, şematik olarak Şekil 1.3.'te belirtilmiştir. Çözeltide klorür gibi aktif bir iyonun olması durumunda pasif film bölgesel olarak bozulur ve aşağıda şematik olarak gösterilen pasif filmin bozulması üç aşamada olur (Şekil 1.4). Önce aktif iyon, oksit yüzeyine tutunur, daha sonra oksit içine girer ve son aşamada aktif iyon ile oksit yapı kompleks oluşturur. Klorür iyonundan kaynaklanan pasifliğin bölgesel bakımdan bozulmasına kırılma noktası ya da delinme potansiyeli denir.



Şekil 1.4. Aktif iyonlar tarafından pasif filmin bozulmasının şematik görünümü

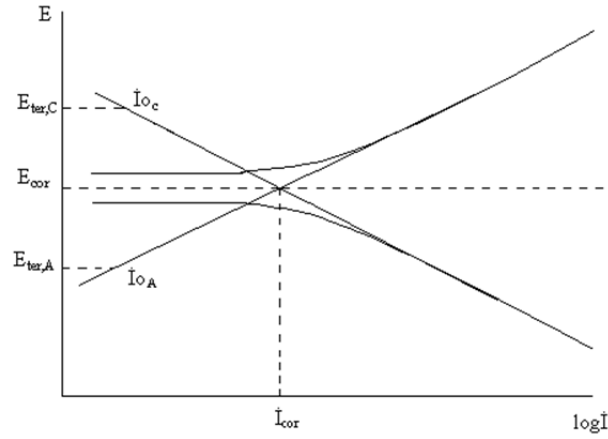
Pasif filmin bozulması sonucu enerji açığa çıkması film ve elektrolit ara yüzeyindeki yüzey gerilimine bağlı bir durumdur. Yüzey geriliminin düşmesi, klorür iyonlarının adsorpsiyonuna ve potansiyelin daha az soy potansiyellere kaymasına neden olmaktadır (Jayalakshmi ve ark., 1996; Routoulas ve ark., 1999).

1.5. Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri

1.5.1. Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve/veya da katodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileridir ve bu eğrilerin 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 devam etmelidir (Şekil 1.5).

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 amacını taşır.



Şekil 1.5. Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu

Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemi, aktivasyon denetimli reaksiyonlar için geçerlidir. Difüzyon denetimli tepkimelerde, korozyon akımı katodik sınır akımı büyüklüğündedir. Metalin pasif olduğu koşullarda ise korozyon akımı pasiflik akımına eşittir. Bahse konu son iki durumda korozyon hızının ölçülmesi için, sırasıyla katodik sınır akımının ya da pasiflik akımının ölçülmesi yeterli olacaktır.

1.5.2. Polarizasyon direnci yöntemi

Korozyon hızının belirlenmesinde, laboratuvar ve ortamda kolayca uygulanabilen, elektrodun yüzey yapısını bozmayan elektrokimyasal bir tekniktir.

Stern ve Geary'e göre akım-potansiyel eğrilerinin korozyon potansiyeli dolayı çizgiseldir. Çizgisel olan $\pm 7\text{mV}$ 'luk aralığın eğimi ile korozyon akımına ait aşağıdaki bağıntı vardır:

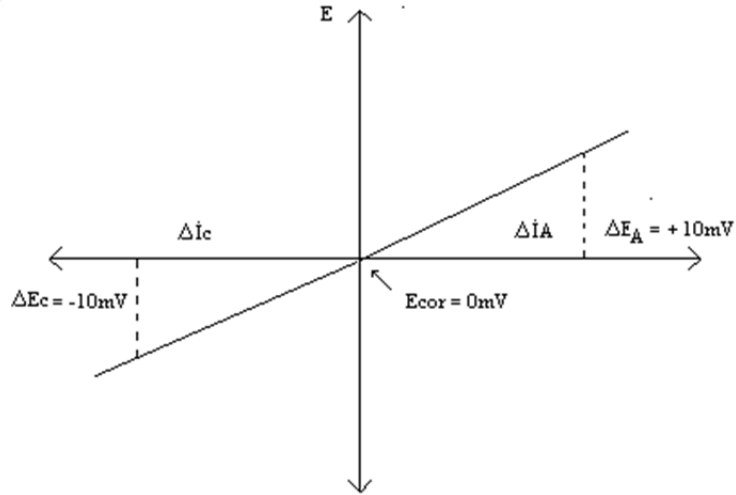
$$\Delta E / \Delta i = (1/i_{cor}) [(b_a \cdot b_c) / 2,3(b_a + b_c)] \quad (1.1)$$

$$B = (b_a \cdot b_c) / 2,3(b_a + b_c) \quad (1.2)$$

$$R_p = (1/i_{cor}) \cdot B \quad (1.3)$$

$$i_{cor} = B \cdot R_p^{-1} \quad (1.4)$$

Bu bağtıda, 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 eksenini = i , y eksenini = E). Δi ya da ΔE farkı, sırasıyla korozyon potansiyelinden itibaren uygulanan akım ve potansiyeldir (Stern ve Geary, 1957). Polarizasyon direncini belirlemek üzere çizilen bir eğri örnek olarak Şekil 1.6'da gösterilmiştir.



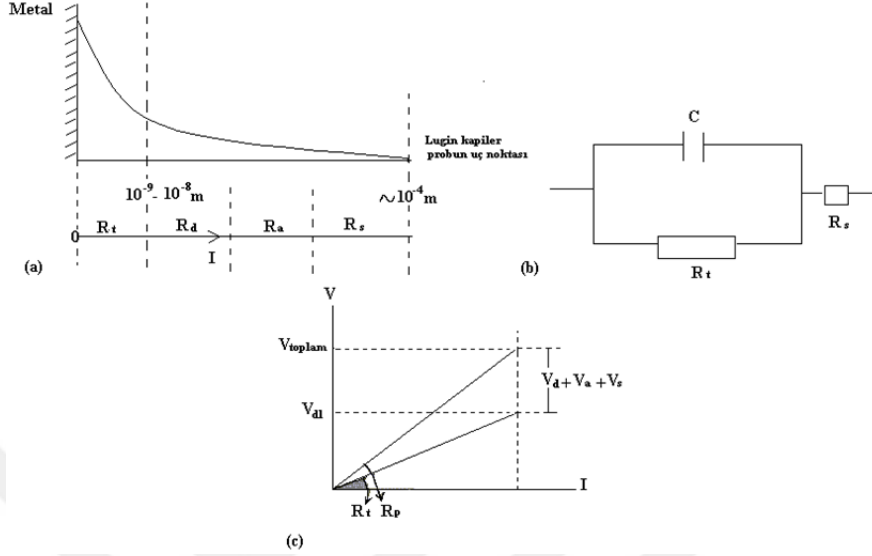
Şekil 1.6. Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen akım-potansiyel eğrisi

Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi kolay ve hızlı bir yöntemdir. Korozyon potansiyeli sıfır noktası kabul edilerek 2 ya da 3 nokta

daha belirlenirse (yaklaşık 10mV aralığında) hepsinden geçen ortalama bir doğru çizilerek eğimi hesaplanır. Aynı işlem hem anodik hem de katodik yönde yapılır. Çizilen eğrinin eğimi polarizasyon direncidir. Bu nedenle iki yönde de aynı potansiyel aralığında çalışma mecburiyeti yoktur (Erbil, 1985; Wheat, 1998; Elleithy ve ark., 1998).

1.5.3. Alternatif akım (AC) impedansı yöntemi

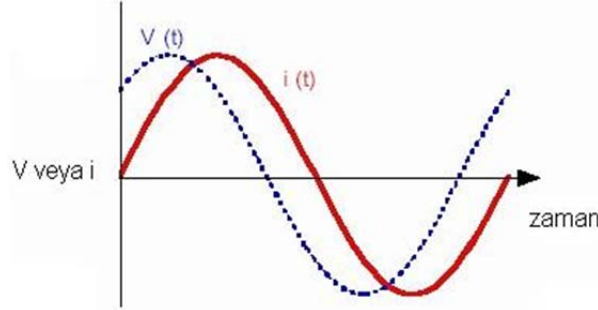
Korozyon hızı belirleme yöntemlerinden birisi de elektrodun yüzey yapısını bozmayan elektrokimyasal bir teknik olan alternatif akım (AC) impedans tekniğidir. Yüksek dirençli ortamlarda da ölçme yapılabilmesi, diğer yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır. Yöntemin özü, metal/çözelti ara yüzeyinde 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 (Erbil, 1987; Erbil, 2002).



Şekil 1.7. (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)

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, beklenen değerlerin sapmasına neden olmaktadır. AC impedansı yönteminde küçük alternatif akım frekanslarında gözlenen indüktif lupların oluşması da aynı nedenlere dayanıyor olmalıdır (Erbil, 1987).

Şekil 1.8'de, AC impedans spektroskopisi ölçümlerinde, alternatif akımın bir sinüzoidal dalgası görülmektedir.



Şekil 1.8. 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 1.9.). 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 1.9. Eşdeğer devre modeli

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

$$Z = Z_r + \dot{Z}_i = R_c + \frac{R_p}{1 + i\omega R_p C_{dl}} \quad (1.5)$$

Burada; $\omega = 2\pi f$, $i = \sqrt{-1}$ olmak üzere;

Eşitlik 1.5'in son teriminin pay ve paydası $1-i\omega R_p C_{dl}$ ile çarpımı;

$$Z = R_c + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} - \frac{i\omega R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (1.6)$$

Eşitlik 1.5 ve 1.6 karşılaştırılırsa, Z_r ve Z_i 'nin aşağıdaki eşitliklere eşit olduğu kolayca görülür:

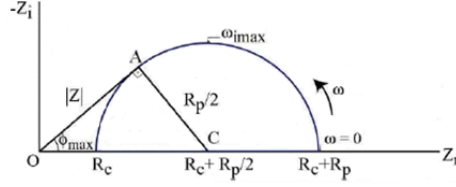
$$Z_r = R_c + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (1.7)$$

$$Z_i = - \frac{\omega R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (1.8)$$

$$\left[Z_r - \left[R_c + \frac{R_p}{2} \right] \right]^2 + Z_i^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (1.9)$$

Eşitlik 1.9 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 1.10.'da verilen Nyquist diyagramı elde edilir (Not: Araştırma sırasında kullanılan cihazın özelliğinden dolayı Bölüm 4'te verilen diyagramlarda Z_r yerine Z' , Z_i yerine Z'' kullanılmıştır). Şekil 1.10.'da görüldüğü gibi Nyquist diyagramları, iki bölümden oluşmaktadır. Yüksek frekans bölgesinde diyagram yarım daireseldir. $1/2R_p$, $Z_{i\max}$ 'a eşittir (Erbil, 1987; Gabrielli ve ark., 1992).

Eşitlik 1.7 ve 1.8'den, frekans sıfıra yaklaştıkça Z_r 'nin $R_c + R_p$ 'ye eşit olduğu, frekans sonsuza yaklaştıkça Z_i 'nin R_c 'ye eşit olduğu görülür. Polarizasyon direnci belirlendikten sonra eşitlik 1.4 yardımıyla korozyon hızı, i_{cor} belirlenir. Korozyon arttıkça, yük transfer direnci değerleri azalır, dolayısıyla, Nyquist diyagramlarında yarı dairelerin çapı azalır. Teorik olarak elde edilen eşitlik 1.7 ve 1.8'e göre deneysel bulgular bir yarım dairesel eğriyi vermelidir.



Şekil 1.10. Şekil 1.9.'da verilen elektrik devresinin impedansının Nyquist diyagramı

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

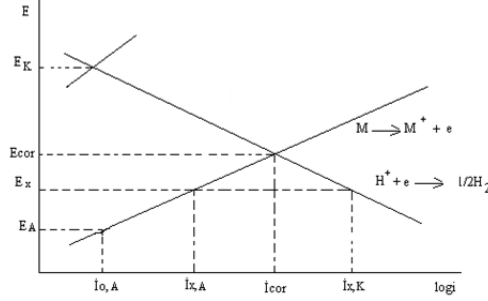
AC impedans tekniği uygulanması kolay olduğundan, kullanımı son yıllarda artmaktadır (Erbil, 1987; Tüken ve ark., 2000). AC impedans spektroskopisi, laboratuvar koşullarında yaygın bir şekilde, korozyon hızının belirlenmesi yanında, kaplama ve korozyon inhibitörlerinin etkilerinin incelenmesinde sıkça kullanılan bir tekniktir (Bayol, 2005; Gürten ve ark., 2002).

1.6. Korozyonu Önleme Yöntemleri

1.6.1. Aktif koruma

1.6.1.1. Katodik koruma

Katodik koruma, metalin potansiyelini katodik yönde değiştirerek çözünmesini önleyen bir yöntemdir. Durumu kısa olarak özetleyebilmek için Şekil 1.11.'de verilen Evans diyagramını ele alalım. Şekil 1.11.'de gösterilen diyagrama göre korozyona uğrayan M metali $M \rightleftharpoons M^+ + e^-$ tepkimesine göre çözünürken, katotta H^+ iyonlarının indirgendiği varsayılmıştır. E_K , katodik tepkimenin, E_A 'da anodik tepkimenin denge potansiyelidir. E_{cor} , korozyon potansiyeli olup, bu potansiyelde metalin korozyon hızı \dot{I}_{cor} 'dur.



Şekil 1.11. Korozyon sistemini gösteren Evans diyagramı

Korozyon potansiyeli olarak tanımlanan ve sistemin karma potansiyelini temsil eden E_{cor} değeri bir dış etki ile aşağı doğru çekilirse, metalin çözünme hızı da küçülür. Örneğin E_{cor} 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.

1.6.1.2. Anodik koruma

Anodik koruma, metalin potansiyelini korozyon potansiyeline göre daha anodik değerlerde tutarak korozyon hızının azaltılması yöntemidir.

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 çökelirse, 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 oksit tabakaları ya da metal yüzeyinde oksijen adsorpsiyonundan ibaret olan çok ince oksit tabakaları metale büyük korozyon direnci kazandırır (Erbil, 1985).

1.6.2. Pasif koruma

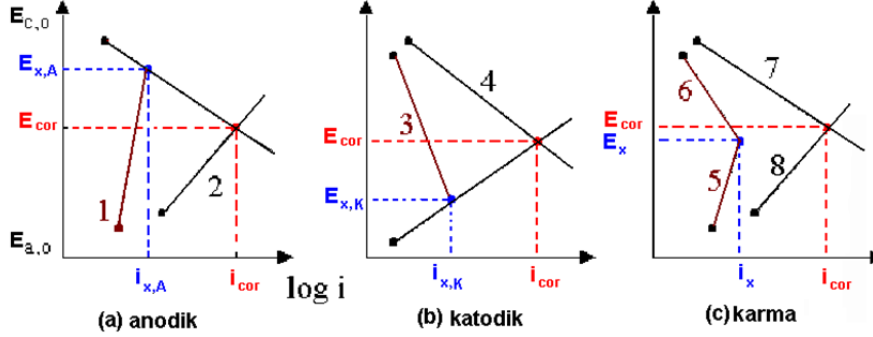
1.6.2.1. Organik ve inorganik kaplama

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), politetrafloretlen (teflon), epoksi reçineler, polistirenbütadien (Buna S) gibi termoplastik, termoset ve plastikler kullanılmaktadır (Erbil, 1984).

1.6.2.2. 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, etkidikleri elektrokimyasal tepkime türüne göre Evans tarafından üç gruba ayrılmıştır (Şekil 1.12). 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 önleyorsa ya anot yüzeyine adsorplanan pozitif yüklü iyonlar nedeni ile metal iyonlarının çözeltiye geçişi zorlaşmakta ya da elektrodun pasifleşmesi sonucu korozyon tepkimesinin süreceği aktif alan azalmaktadır. Anodik inhibitörlerin tersine katodik inhibitörler metal yüzeyini kısmen pasifleştirme gibi bir özelliğe sahip değildirler.



Şekil 1.12. Evans diyagramlarında korozyon inhibitörlerinin etkilerinin gösterimi

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 değişiktir.

Anodik inhibitörler, genel olarak 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 inhibitörler ve organik benzoat gibi inorganik bileşiklerdir. Yükseltgeyici

olmayan inhibitörler ancak çözünmüş oksijenin katkısıyla etkin olurlar. Anodik inhibitörler çok etkin ve geniş çapta kullanılmakta iseler de, istenmeyen bazı özelliklere sahiptirler (Erbil, 1984).

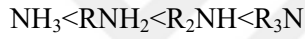
Asitli ortamda kullanılan inhibitörler: Asitler, endüstrinin farklı alanlarında ve birçok teknolojik proseste kullanılırlar. Bu sebeple asitler içinde metal korozyonu ve böylece asitli ortamlarda inhibisyon çok önemlidir. Endüstride asit çözeltilerinin kullanıldığı alanlar; makine konstrüksiyonlarında ve metalürjide, yüzey tabakalarının uzaklaştırılması için yapılan pikling işlemleri, güç santrallerinde ve ısı mühendisliğinde ısı transfer düzeneklerinde yüzey filmleri ya da değişik tortular, bu arada korozyon ürünlerinin uzaklaştırılmasında, atom santrallerinin aktiviteyi sızdırmaması için kurulan izolasyon düzeneklerinin temizlenmesinde, petrol ve gaz endüstrisinde yüzeyde oluşan çeşitli birikintilerin giderilmesinde, roket teknolojisinde, birçok kimyasal ve petro kimyasal üretimi yapan endüstri dallarında, asit endüstrisinde v.b. olarak sıralanabilir. 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 bulunduran birçok organik maddelerdir. Organik moleküller yapılarında hetero atom grupları dışında ikili ya da üçlü bağlar bulundurlarsa daha etkin inhibitör özelliği gösterirler.

Adsorpsiyon inhibitörleri (iki yanlı etkiyen organik inhibitörler): Bu inhibitörler en geniş sınıfı oluştururlar. Genel olarak bu inhibitörler organik bileşiklerdir, metal yüzeyinde adsorplanarak metalin çözünme ve metal yüzeyinde indirgenme tepkimelerini azaltırlar. Bu tip inhibitörler metalin bütün yüzeyinde adsorplandıklarından genel olarak çift etkiye sahiptirler, yani hem anodik hem de katodik olayları engellerler. Ama etkileri çoğu kez birbirinin aynı değildir.

Bu inhibitörler üç grupta toplanabilirler:

- (1) Organik nitrit ve aminler gibi azot içeren bileşikler,
- (2) HS⁻ ya da halkada kükürt içeren bileşikler,
- (3) Hem kükürt hem azot içerenler, özellikle tiyokarbamidler.

Aminlerin adsorpsiyonu amin-metal bağlarının gücüne ve aminin çözünürlüğüne bağlıdır. Amin-metal bağının gücü azot atomunun elektron yoğunluğunun büyük olması ve bu elektronların koordinat bağ oluşturma kapasitesi ile ilgilidir. Alifatik aminlerin inhibitör gücü aşağıda verilen sıraya göre artar:



R, metil, propil, bütül ya da amil grupları olabilir.

Kükürt içeren inhibitörler genellikle azot bileşiklerinden daha etkindirler. Çünkü kükürt azottan daha iyi elektron vericidir, yani kükürdün adsorpsiyona götüren koordinat bağları oluşturma eğilimi daha büyüktür. Çoğu kez inhibitörün etkinliği molekül kütlesi ile artar. Sülfür inhibitörleri için (tiyol ve sülfürler) inhibitör etkisi aşağıdaki sıraya göre artar: Metil < Etil < Propil < Bütül < Amil

Organik maddelerin inhibitör özelliği gösterebilmeleri için öncelikle metal yüzeyinde adsorplanmaları gerektiğine göre, adsorplanabilme özelliklerinin yapıları ile olan ilişkileri ve adsorplanabilme potansiyelleri çok önemlidir. Organik moleküllerin metal yüzeyinde adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalar vardır. Ancak, uygulanan yöntemler oldukça sınırlıdır. Organik bileşiklerin adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalarda başlıca iki yöntem uygulanmaktadır:

- 1) Ara yüze geriliminin ölçülmesi,
- 2) Diferansiyel kapasitesinin ölçülmesi.

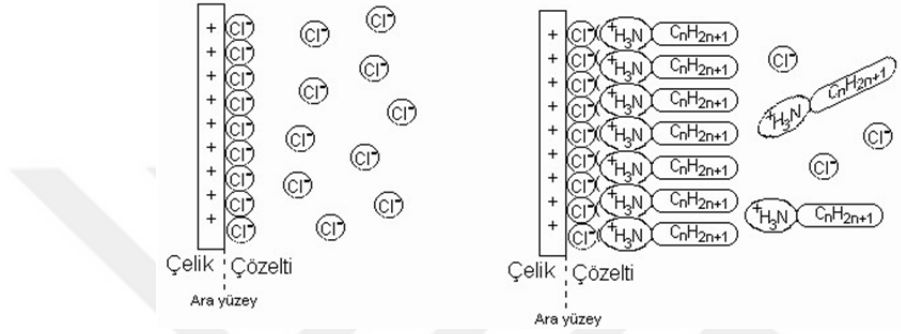
Her ikisi de sıvı elektrotlara uygulanır. Katı elektrotlara uygulanan tek yöntem çift tabaka kapasitesinin ölçülmesidir (Erbil, 1984). Birden fazla organik bileşik karışımlarının kullanılması korozyona karşı sinerjistik veya antagonistik etki göstermektedir (Hosseini ve ark., 2003b).

Organik moleküllerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların etkisi tam olarak bilinmemekle birlikte, deneysel sonuçlar bu grupların inhibitör etkinliğini artırdığını göstermektedir. Organik moleküllerde, -OH, -CHO, -COOH, -CN, -SN gibi gruplar ya da çift bağ, üçlü bağ, çiftleşmemiş elektronlar varsa, madde ile metalin kolayca etkileşeceği ve sıfır yük potansiyelini değiştirerek etkin inhibisyon sağlayacağı ileri sürülmektedir.

Organik moleküllerin birçoğu ikincil inhibitörlerdir. Elektrolit içinde doğrudan etkin olmayıp elektrolit içinde bulunan bazı maddelerle etkileşerek ya da yüzeyde katalitik bozulma sonucu oluşan ürünler inhibitör olarak etkimektedirler. İnhibitör uygulamalarının yapılacağı ortamlar katı, sıvı ya da gaz olabilir. Her ortam için inhibitör uygulanabilirliği farklıdır. Genellikle kapalı devre çalışan sulu sistemlerde inhibitörlerle koruma yapılmaktadır. Ama sulu olmayan ortamlarda da uygulama yapılabilir (Erbil, 1984). İnhibitörlerin yapısındaki aromatik halka ve çoklu bağlarda bulunan π -elektronları ile O, N, P, S vb. heteroatomlarını içeren işlevsel gruplardaki bağ yapmamış elektron çiftleri, geçiş metallerinin boş d-orbitallerine verilerek, bu moleküllerin metal yüzeyine kimyasal olarak tutunmaları sağlanır. Ayrıca, çökme, kompleks oluşumu, fiziksel tutunma vb. mekanizmalarla da inhibitör molekülleri metal yüzeyine tutunurlar (Luo ve ark., 1998a; Luo ve ark., 1998b).

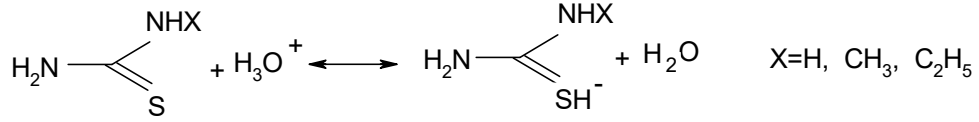
Asidik ortamda alkil aminler (R-NH₂) protonlanarak, R-NH₃⁺ oluştururlar. Pozitif yüklü çelik yüzeyine tutunamazlar, dolayısıyla alkil aminler, H₂SO₄ ortamında iyi bir inhibitör etkisi göstermezler. Klorürlü ortamda, negatif yüklü Cl⁻ iyonları pozitif yüklü çelik yüzeyine tutunurlar. Şekil 1.13.'te görüldüğü gibi çift tabaka içinde;

$R-NH_3Cl \rightleftharpoons R-NH_3^+ + Cl^-$ 'ye ayrışır ($K_{çç} = [R-NH_3^+] [Cl^-]$). Çift tabakadaki (ara yüzeydeki) $[R-NH_3^+]$ ve $[Cl^-]$ çarpımı, çözünürlük çarpımına ulaştığında çift tabakada alkiminyum klorür çökerek, koruyucu bir film tabakası oluşturur (Luo ve ark., 1998b).



Şekil 1.13. Amin klorürün asidik NaCl çözeltilerinde yumuşak demir yüzeyine çökmesinin şematik görünümü

Asidik çözeltide tiyoamitler (tiyoüre: TU, metiltiyoüre: MTU ve feniltiyoüre: PTU), kükürt atomu üzerinden protonlanarak aşağıda gösterildiği gibi protonlanmış türlere dönüşmektedir.



Kullanılan inhibitörlerde; azot, kükürt gibi heteroatomları taşıyan bir fonksiyonel grup bulunmaktadır. İnhibitör etkide bu fonksiyonel grupların etkisinin yanı sıra molekülün geri kalan kısmı, elektron salarak fonksiyonel grup üzerindeki elektron yoğunluğunu artırarak adsorpsiyonu arttırmaktadır. Fonksiyonel grup üzerindeki elektron yoğunluğu arttıkça inhibisyon etkinliği de artmaktadır. Tiyoamitler ile yapılan bir çalışmada amino grubunun bir hidrojen atomunun elektron salıcı metil ve fenil gruplarıyla süstitüsyonunda koruma

etkinliğinin arttığı bulunmuştur. İnhibitörlerin geometrik ve elektronik yapıları, bağ uzunlukları ve bağ açıları yardımıyla hesaplanmaktadır. E_{HOMO} (en yüksek enerjili dolu moleküler orbital), molekülün elektron verme eğilimini göstermektedir. E_{HOMO} 'nun yüksek değerleri, uygun alıcı moleküllerin boş moleküler orbitallerine düşük enerji ile elektron verme eğilimini belirlemektedir. E_{LUMO} (en düşük enerjili boş moleküler orbital), molekülün elektron alma eğilimini belirlemektedir. E_{LUMO} ne kadar küçükse molekülün elektron alma eğilimi o kadar çöktür. Tiyoamitler ile yapılan çalışmada PTU'nun E_{LUMO} değeri en küçük (0,13078) % İE değeri en yüksek (97,2) bulunmuştur. Molekülün HOMO enerjileri yüksekse veya daha az negatif ise inhibisyon etkinliği değeri artmaktadır. LUMO-HOMO enerji farkı (ΔE) küçüldükçe % İE değeri artmaktadır. Tiyoamitler ile yapılan çalışmada PTU için hesaplanan ΔE en küçük % İE değeri en yüksek olmuştur. Molekülün hacmi de elektrot yüzeyine adsorpsiyonunda önemli rol oynamaktadır. Molekül hacmi artıkça inhibisyon etkinliği de artmaktadır. Tiyoamitler ile yapılan çalışmada; en küçük molekül olan TU'nun hacmi 83,470 Å³, en büyük molekül olan PTU'nunki 168,57 Å³ hesaplanmış, % İE değerleri TU için % 92,9, PTU için % 97,2 bulunmuştur (Özcan ve ark., 2005).

1.7. İnhibitör Etkinliklerinin Saptanmasında Dikkat Edilmesi Gereken İlkeler

Metal korozyonuna etkiyen faktörler çok çeşitli olduğundan inhibitör uygulamalarının etkin olabilmesi için bazı faktörlere dikkat edilmesi gerekmektedir. Sıcaklığın etkisi inhibitörleri olumsuz yönde etkiler. Sıcaklık arttıkça birçok inhibitörün etkinliği azalır. İnhibitörlerin yeterince etkin olabilmeleri için ortamda belirli derişimde bulunmaları gerekmektedir. Bazı inhibitörlerin az kullanılmaları bazen çok tehlikeli olmakta ve korozyonu hızlandırmaktadır (anodik inhibitörler). İnhibitörün etkin olduğu en düşük derişimde kullanılması da ekonomik açıdan gereklidir.

İnhibitör seçimi çevre sorunları açısından da önemlidir. Sanayideki gelişmeye paralel olarak çevre sorunları önem kazanmıştır.

Kullanılan inhibitörlerin kullanıldığı koşullarda zehirli olmaları üretilen maddeye bağlı olarak önemli olabilir veya olmayabilir. Ama inhibitörün kullanımı sırasında kaçaklar ve belirli bir kullanım devresinden sonra dışarıya atılmaları çevre sorunları yaratabilir. Bunun için inhibitör seçimi yaparken titiz davranmak gerekmektedir (Erbil, 1985).

1.8. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişmesidir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer yandan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması eşitlik 1.10'a göre adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.10)$$

Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısının -20 kJ/mol civarında olduğu tutunmalara, fiziksel adsorpsiyon, -200 kJ/mol civarında olan tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyon sırasında, adsorplanan tanecikler 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 (Sarıkaya, 2000).

1.8.1. Adsorpsiyon izotermi

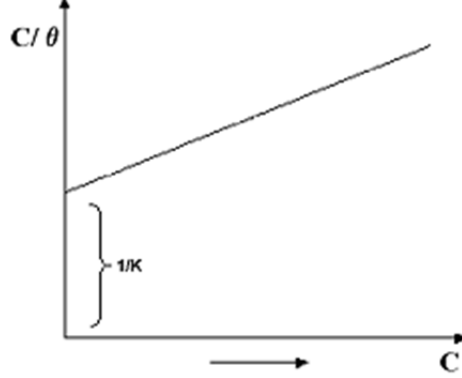
Metal yüzeyi ile inhibitör arasındaki ilişkiyi açıklamak, adsorpsiyon mekanizmasının hangi izotermle oluştuğunu saptamak için Freundlich, Frumkin ve Langmuir adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Ortalama yüzey kaplama kesirlerinden çizilen grafikler incelendiğinde en doğru R^2 değeri, Langmuir adsorpsiyon izotermi ile bulunmuştur.

1.8.1.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Yüzey 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 (Sarıkaya, 2000).

$$(C / \theta) = (1/K) + C \quad (1.11)$$

Burada θ : Kaplama kesri, C: İnhibitör derişimi, K: Adsorpsiyon denge sabitidir. C/θ ile C arasında grafik çizilirse Şekil 1.14’de görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan $1/K$ bulunur (Emregül ve ark., 2003a).



Şekil 1.14. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Bazı yayınlarda:

$$\log [\theta/(1-\theta)] = \log K + \log C \quad (1.12)$$

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” bir inhibitör molekülünün, yüzeyde kapattığı aktif bölge sayısını göstermektedir. Bir başka deyişle bir inhibitör molekülünün elektrot yüzeyinden ayırarak yerine geçtiği su molekülü sayısıdır (Bouklah ve ark., 2005).

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 (Sarıkaya, 2000).

1.9. 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'sı, 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.

Örnelemek gerekirse, fiziksel bir adsorpsiyonu belirten Langmuir adsorpsiyon izotermine göre yüzey kaplama kesri ile inhibitör derişimi arasındaki bağıntı şöyledir.

$$\log \frac{\theta}{(1-\theta)} = \log a + K \quad (1.13)$$

Burada θ , yüzey kaplama kesri; a , inhibitör aktifliği ve K , bir sabittir. Görüldüğü gibi $\log (\theta/1-\theta)-\log a$ değişimi doğrusaldır. Deneysel sonuçların, bu değişimi 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 izoterme uyduğu kabul edilmektedir. Langmuir izotermine uyan adsorpsiyonun enerji gereksinimi olmadığı belirtilmektedir. Diğer birçok izoterm, bu izotermelere 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.

$$\theta = 1 - \frac{I_{inh}}{I_0} \quad (1.14)$$

Eşitlik 1.14, eşitlik 1.15'e dönüşür.

$$\theta = 1 - \frac{1}{\gamma} \quad (1.15)$$

Değişik inhibitör derişimleri için, inhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda saptanan korozyon hızlarını hesaplayarak eşitlik 1.14 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, eşitlik 1.16 ve 1.17'deki gibi yürümektedir.



Katodik tepkimenin de,



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

$$I_A = K_A(1-\theta)\exp\left(\frac{\alpha.FE}{RT}\right) \quad (1.18)$$

$$I_C = K_C(1-\theta)\exp\left(\frac{-(1-\alpha).FE}{RT}\right) \quad (1.19)$$

Yüzeyde adsorplanan maddenin aktifleştirici bir film oluşturması durumunda eşitlik 1.18 ve 1.19' ye sırasıyla;

$$K_A\theta\exp\left(\frac{\alpha_t.FE}{RT}\right) \quad (1.20)$$

$$K_C\theta a_{H^+}\exp\left(\frac{-\alpha_t.FE}{RT}\right) \quad (1.21)$$

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 (1.13) bağıntısından aşağıdaki bağıntı yazılabilir.

$$\left[\frac{1-\theta}{\theta}\right] = \left(\frac{K_{des}}{K_{ads}}\right) \cdot \frac{1}{a} = Ka^{-1} \quad (1.22)$$

Burada, K_{des} ve K_{ads} sırasıyla, desorpsiyon ve adsorpsiyon hız sabitleri; “ θ ”, yüzey kaplama kesri ve “ a ”, inhibitör aktifliğidir. Eşitlik 1.18, 1.19 ve 1.22’de Langmuir adsorpsiyon izotermine sınır koşulları göz önüne alınırsa, $\theta < 1$ yani $1-\theta \approx 1$ olduğunda, eşitlik 1.18 ve 1.19 hız bağıntıları yüzey kaplama kesrinden, dolayısı ile inhibitör aktifliğinden bağımsızdır ve

inhibitör derişimine bağlı elektrokimyasal tepkime derecesi sıfırdır:

$$\left(\frac{\partial \log I}{\partial \log a}\right)_E = 0 \quad (1.23)$$

$\theta \approx 1$ olduğu koşullarda ise eşitlik 1.22'ye göre eşitlik 1.24 yazılabileceğinden eşitlik 1.18 ve 1.19'a göre, inhibitör derişimine bağlı elektrokimyasal tepkime derecesinin -1 olacağı kolayca hesaplanabilir.

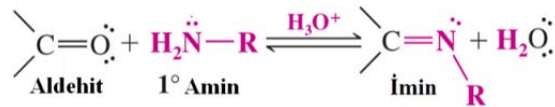
$$1-\theta = k.a^{-1} \quad (1.24)$$

Elektrokimyasal tepkime derecesinin değeri, yaklaşık koşullar içerisinde yeterince bir koruma sağlayabilmek için, deneme yapmaksızın yol göstericidir.

İnhibitör etkililiğinin formüle edilmesi yolları oldukça kapsamlı kuramsal analiz ve çok sayıda deneysel sonuç gerektirir (Erbil, 1984).

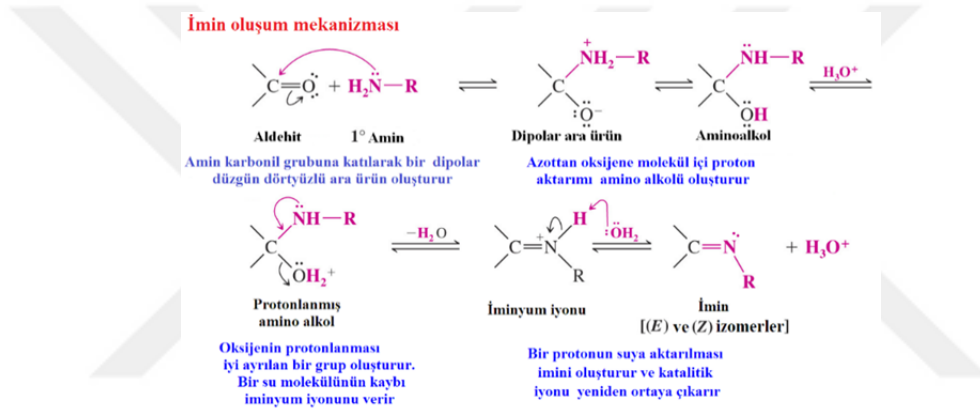
1.10. Schiff Bazları

İlk defa 1864 yılında Alman kimyacısı H. Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan sentezlenen (Chemie, 1869) 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 $R-NH_2$) aminlerle tepkime vererek iminleri ($RCH=NR$ veya $R_2C=NR$) oluştururlar. rn (E) ve (Z) izomerlerinin bir karışımıdır.



Schiff bazı oluşum tepkimesi karbonil bileşiklerinin kondenzasyon (nükleofil katılma-ayırılma) tepkimesidir. Tepkime için bir mekanizma:

Mesalazin molekülünü R-NH₂, 2-hidroksi benzaldehiti >C=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 türetilebilir. Schiff bazları iyi azot donör ligandı (-C=N) olarak da bilinmektedir. Ligand olarak 1930'larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır (Pfeiffer vd., 1931). 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 (Erdemir, 2007).

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 mesalazin ve 2-hidroksi-benzaldehitin literatürde verilen metotlara göre gerçekleştirilen kondenzasyon tepkimesinden yeni bir Schiff bazı sentezlenmiştir (Emregül ve ark., 2003b; Emregül ve ark., 2005; Behpour ve ark., 2008).



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

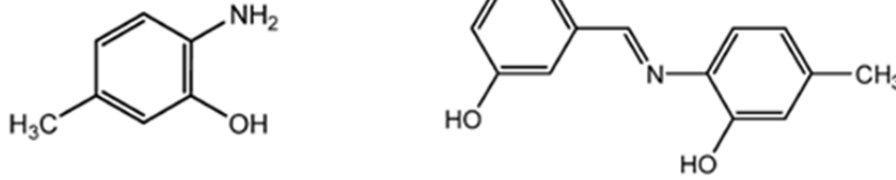
Kılınççeker ve Galip (2008), Bu çalışmada bakırın korozyon davranışı, yüksek derecede korozif klorür çözeltisi içinde çeşitli sıcaklıklarda asetat iyonlarının mevcudiyetinde araştırılmıştır. Bu amaçla potansiyodinamik ve EIS (elektrokimyasal impedans spektroskopisi) ölçümleri yapılmıştır. Korozyon oranları, polarizasyon eğrilerinin ekstrapolasyonu ile tespit edilmiştir. Sıcaklık, iyonik türlerin rolü ve oksit film oluşumunun etkisi, anodik ve katodik işlemlerin hızı açısından yorumlanmıştır. Termodinamik özellikler, akım potansiyel ölçüm sonuçlarının yardımı ile ΔG (serbest enerji), ΔH (entalpi), ΔS (entropi) ve E_a (aktivasyon enerjisi) değerleri değerlendirilmiştir. Deneysel sonuçlar, asetat iyonlarının, pH 8.5'un klorür içeren çözeltilerinde bakırın korozyon hızını azalttığını göstermiştir. Ayrıca, asetat iyonlarının yüksek sıcaklıklarda koruma davranışı sağlayabileceği de gösterilmiştir. Termodinamik özellikteki değişiklikler, asetat iyonlarının, yüzeyde fiziksel olarak adsorbe edilen kararlı ve koruyucu kompleks oluşturduğunu göstermiştir. Asit iyonlarının varlığında ΔG değeri azalmış ve E_a değerlerinin arttığı görülmüştür.

Cl^- , CH_3COO^- ve $Cl^- + CH_3COO^-$ iyonlarını içeren ortamlarda bakırın aşınması üzerine yapılan araştırmalar, ortamdaki iyon türüne ve sıcaklığa bağlı olarak bakırın anodik ve katodik polarizasyon özelliklerinin değiştiğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenmiştir: pH 8.5 durumunda, asetat solüsyonunda metal yüzeyi Cu_2O , CuO , $Cu(OH)_2$ gibi bileşiklerle kaplandığı için en düşük korozyon oranı bakır vermiştir. Düşük çözünürlüğe sahip $Cu(CH_3COO)_2 \cdot CuO \cdot xH_2O$ 'dur. Bakırın korozyon hızındaki azalma incelenen tüm sıcaklık seviyelerinde (298, 308, 318 ve 328 K) görülmektedir. Diğer ortamlarda, Cl^- , $Cl^- + CH_3COO^-$ iyon içeren ortamda bakırın korozyon hızı, yüzeydeki korozyon ürünleri kararsız olduğu için tüm sıcaklıklarda daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

pH 8.5'da katodik akım, esasen oksijenin azalmasına, yüzeydeki korozyon ürünlerinin azaltılmasına ve H^+ iyonunun azalmasına karşılık geldiği görülmüştür. Sıcaklık arttığında sınırlayıcı akımda gözlenen artış, Cu_2O , CuO , $Cu(OH)_2$ ve $Cu(CH_3COO)_2 \cdot CuO \cdot XH_2O$ gibi muhtemel bileşiklerin bölünmesinden kaynaklanan yüzey filminde bulunan Cu^{2+} iyonlarının azaltılmasından kaynaklandığı ortaya koyulmuştur. Nyquist değerlerinin ve polarizasyon eğrilerinin 298 K'de yorumlanması asetat iyonlarının korozyon potansiyellerinde R_p değerlerini arttırdığını ve anodik ve katodik akım yoğunluklarını düşürdüğünü ortaya koymuştur. Bu iyonlar yüzeyde güçlü tutunmuş ve koruyucu film oluşturmuş ve korozyon hızını önemli ölçüde düşürmüştür. Klorür ve klorür + asetat ortamında bakırın polarizasyon eğrilerinin anodik alanlarında iki zirve görülmüştür. İlk anodik zirvede, yüzey OH^- ve Cl^- iyonlarının adsorpsiyonu ile gözenekli bir tabaka ile kaplandığı, ikinci anodik zirvede, yüzeyde oyuk oluşması, gözenekli tabakanın yüzey üzerinde olduğu varsayımıyla parçalanmaya neden olduğu belirtilmiştir. CH_3COO^- iyonlardaki bakırın korozyon hızı, düşük sıcaklıkta (298 K) düşük olduğu görülmüştür. Asetat iyonları, OH^- iyonlarıyla birlikte bakır yüzeyi üzerinde bir tabaka oluşturmuş ve kısmen korozyon oranını azalttığı, korozyon hızı; ortamdaki iyonun sıcaklığına ve türüne bağlı olduğu. artan sıcaklığın, metal yüzeyinde CH_3COO^- iyonlarının adsorpsiyonunu azaltırken kinetik hareketliliği arttırdığı ve istenmeyen adsorptif etkileşim daha az koruma sağladığı ortaya koyulmuştur. Asetat iyonlarının bakır çözünürlüğünü arttırdığı ve bu korozyon ürünleri ile bir elyaf koruyucu kompleks ürettiği öne sürülmüş ve bu fikir, çeşitli termodinamik özelliklerle desteklenmiştir.

Keleş ve ark., (2008), 6-Amino-m-kresol (ACR) ve salisilaldehit kullanılarak ondan yeni sentezlenen 2-(hidroksibenzildenamino)-5-metil-fenol (ACR-S) Schiff bazının (Şekil 2.1.) 0,5 M HCl ortamında yumuşak çeliğin (MS) korozyonu üzerindeki davranışları incelenmiştir. Bu amaçla; polarizasyon eğrileri ölçümleri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve lineer polarizasyon direnci (LPR) teknikleri kullanılmıştır. Polarizasyon eğrileri her iki bileşiğin

karma-tip inhibitör olarak davrandığı görülmüş ve inhibisyon etkinliği (% IE) bileşiklerin artan konsantrasyonu ile artmıştır.



(a) 6-Amino-m-kreso (ACR) (b) 2-(hidroksibenzildenamino)-5-metil-fenol (ACR-S)
Şekil 2.1. ACR (a) ve ACR-S (b) 'in kimyasal yapısı

Elektrokimyasal çalışmaların sonuçları yeni sentezlenen ACR-S'in inhibisyon etkinliğinin ACR'den daha yüksek olduğunu göstermiştir. ACR-S'in inhibisyon etkinliği 168 saat sonunda % 96 olmuştur. Her iki inhibitöründe Langmuir adsorpsiyon izoterminde uyduğu görülmüştür. Termodinamik parametrelere göre, çalışılan inhibitörlerin ΔG_{ads} değerleri; ACR ve ACR-S için sırasıyla 23,1 ve 24,1 kJ/mol bulunmuş ve yumuşak çelik yüzeyine fiziksel olarak adsorplandıkları sonucuna varılmıştır.

Kılınççeker (2008), Klorür çözeltilerinde, asetat iyonlarının mevcudiyetinde pirincin (% 67 Cu, % 33 Zn) korozyon davranışı araştırılmıştır. Bu amaçla elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri yapılmıştır. Çözeltinin pH'ı 8.5'e ayarlanmış, CH_3COO^- iyonlarının agresif klorür ortamında pirincin anodik çözünmesini engelleyebileceği gösterilmiştir. Sıcaklığın etkisi 298 ve 328 K arasındaki bir aralıkta da incelenmiştir. Asetat iyonlarının inhibisyon etkisi, yüzeyde fiziksel olarak adsorbe edilen (asetat iyonları ve korozyon ürünleri arasındaki) kompleks oluşumlardan kaynaklandığı ortaya koyulmuştur. İnhibisyon veriminin sıcaklık artışıyla azaldığı görülmüştür.

Cl^- , CH_3COO^- ve $Cl^- + CH_3COO^-$ iyonları içeren solüsyonda pirincin korozyonu üzerine yapılan araştırmalar, ortamdaki iyon türüne ve sıcaklığa bağlı

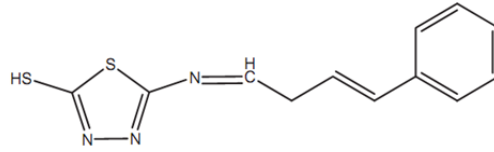
olarak, anodik ve katodik polarizasyon özelliklerinin değiştiğini göstermiştir. 298K' de, asetat iyonunun pirincin yüzeyi üzerinde koruyucu bir adsorpsiyon tabakası oluşturduğu ve böylece pirincin korozyon hızını düşürdüğü bulunmuştur.

Pirincin klorür çözeltisindeki anodik çözünme reaksiyonu, Cu^{2+} oluşumu ile korozyon potansiyeline göre daha pozitif potansiyelerde gerçekleştiği ve daha sonra $CuCl^+$ oluşumu ile pasiflik oluştuğu karakterize edilmiştir. 8.5 pH değerinde ve 298 K'de, asetat iyonları özellikle anodik yarı reaksiyonunu etkilediği ve inhibitör görevi yaptığı görülmüştür. Mevcut potansiyel eğrilerden katodik reaksiyonun önce oksijen difüzyon sınırlarında başladığı ve daha sonra daha negatif potansiyellerin hidrojen iyonu indirgemesi olarak gerçekleştiği anlaşılmıştır. Asetat iyonunun etkisi ile pirincin korozyon hızındaki azalmanın, pirincin asetat ile hızlandırılmış aşınmasına ve daha sonra metal yüzeyini kaplayan korozyon ürünleri ile kompleks bir koruyucu yapının oluşumuna bağlı olduğuna belirtilmiştir. Bu görüş tüm çözümlerde saptanan termodinamik ve kinetik bulgularla desteklenmiştir.

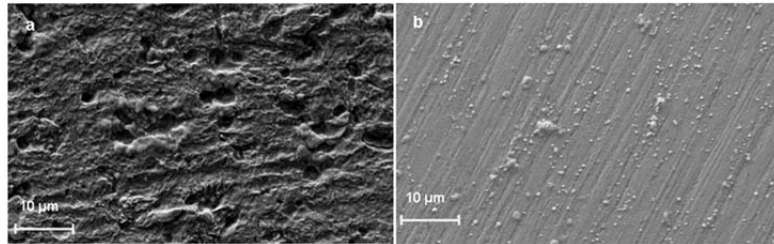
Khaled ve Al-Qahtani (2009), Farklı konsantrasyonlarda tetrazol türevi olan 1-fenil-1H-tetrazol-5-tiyol (A), 1-fenil-1H-tetrazol (B), 1H-tetrazol-5-amin (C) ve 1H-tetrazol (D) bileşiklerin 1.0 M HCl içinde alüminyumun korozyon davranışına etkilerini kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniklerini kullanarak araştırmışlardır. İmpedans ölçümleri, inhibitör konsantrasyonunun artışıyla çift tabaka kapasitansının azaldığını ve yük transfer direncinin arttığını göstermiştir. Potansiyodinamik polarizasyon sonuçları inhibitörlerin katodik-tip inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlar, A bileşiğinin en iyi inhibitör olduğunu ve inhibisyon etkinliğinin $A > B > C > D$ sıralamasını takip ettiğini ortaya koymuştur. Araştırmacılar, inhibitör performansının esasen tetrazol halkası üzerindeki süstitüe olmuş fonksiyonel grupların tipine bağlı olduğunu ifade etmişlerdir. Alüminyum yüzeyindeki bu bileşiklerin adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu ileri sürmüşlerdir. Ayrıca, adsorpsiyon

mekanizmasının karışık bir fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon mekanizmasına sahip olduğunu da açıklamışlardır.

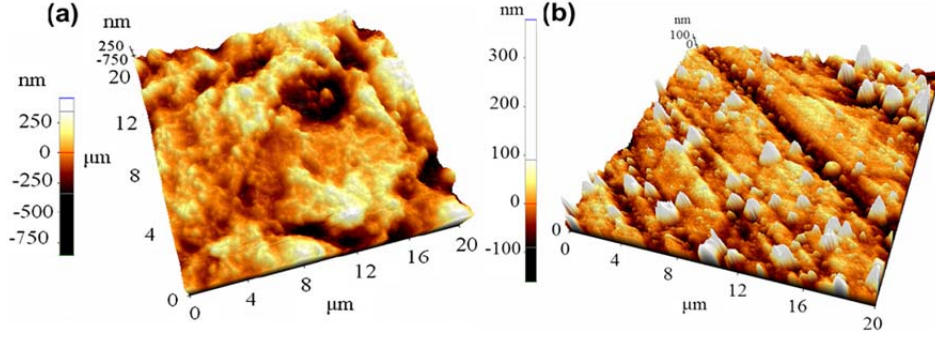
Solmaz, (2010), 0,5 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyonuna 5-[(E)-4-fenilbüt-1,3-dienilidenamino]-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol (PDTT) Schiff bazının (Şekil 2.2.) inhibisyon etkisini, hem kısa hem de uzun bekleme sürelerinde çalışmıştır. Bu amaçla, potansiyodinamik polarizasyon, EIS, LPR, hidrojen gazı oluşumu, bekleme süresinin bir fonksiyonu olarak açık devre potansiyelinin değişimi, SEM ve AFM (Şekil 2.3. ve Şekil 2.4.) teknikleri kullanılmıştır. PDTT Schiff bazı, 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonunu önemli derecede önlemiştir. Yüksek inhibisyon etkinliği, çelik yüzeyine inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonuyla aktif bölgeleri engellenmesine bağlanmıştır.



Şekil 2.2. (PDTT) Schiff bazının kimyasal yapısı



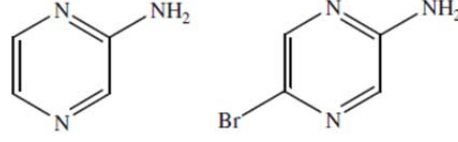
Şekil 2.3. 0,5 M HCl çözeltisinde 120 saat bekletilmiş yumuşak çeliğin SEM fotoğrafları (a) 0,5 M HCl (b) 1,0 mM PDTT + 0,5 M HCl



Şekil 2.4. 0,5 M HCl çözeltisinde 120 saat bekletilmiş yumuşak çeliğin üç boyutlu AFM görüntüleri (a) 0,5 M HCl (b) 1,0 mM PDDT + 0,5 M HCl

Yukarıda görüldüğü gibi inhibitörsüz ortamda (a), agresif ortamda metalin çözünmesine bağlı olarak yüzey çok fazla bozunmuştur. Yüzeyin her tarafında büyük boyutlu derin çukurcuklar görülmektedir. Agresif çözeltiye Schiff bazı katıldığında çukurcuklar ve yarıklar görülmemektedir. Yüzey morfolojisinde nano-mikro düzeydeki değişiklikleri incelemek için AFM güçlü bir tekniktir. Metal/çözelti ara yüzeyinde korozyonun oluşumu ve gelişiminde, inhibitörlerin etkisini incelemek için yeni bir seçenektir. AFM sonuçları SEM sonuçlarıyla çok uyumlu olmuştur. Yukarıda görüldüğü gibi inhibitörsüz ortamda (a) yumuşak çelik çok pürüzlü bir yapı sergilemektedir. Yüzey, çukurcuk korozyonunun temel karakteristiği olan geniş ve derin çukurcuklar içermektedir. İnhibitörlü ortamda (b) yüzey, muhtemelen zımpara ile parlatmadan kaynaklanan çizgiler dışında, inhibitörsüz ortama göre daha düzgündür. Araştırmacı, inhibitör moleküllerinin aktif bölgelerde adsorplanarak metali korozyona karşı koruduğunu ifade etmiştir.

Deng ve ark., (2011), iki pirazin türevinin; 2-amino-5-bromopirazin (ABP) ve 2-aminopirazin'in (AP) 1,0 M HCl ortamında soğuk haddelenmiş çelik (CRS) üzerinde, kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleriyle inhibitör davranışlarını incelemiştir. Sonuçlar AP ve ABP'nin etkin inhibitörler olduğunu göstermektedir. Soğuk haddelenmiş çelik (CRS) üzerinde inhibisyon etkiliği $ABP > AP$ şeklinde olduğu görülmüştür.



2-aminopirazin (AP) 2-amino-5-bromopirazin (ABP)

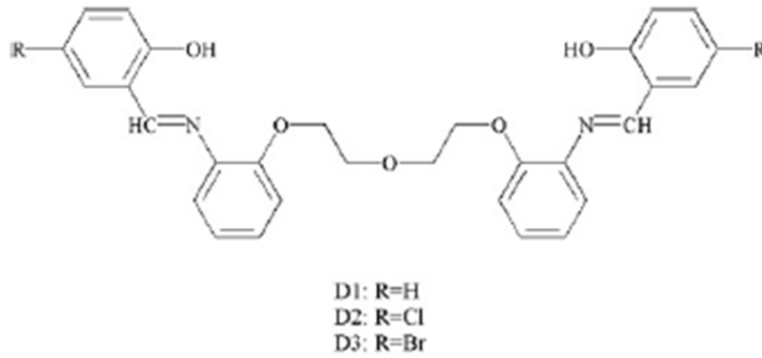
Şekil 2.5. AP (a) ve ABP (b) 'nin kimyasal yapısı

İki inhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri iki inhibitörün karma-tip inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. $-\Delta G_{ads}$ değerleri; AP ve ABP için sırasıyla 36,1 ve 37,5 kJ/mol bulunmuş ve iki inhibitörün soğuk haddelenmiş çelik yüzeyine fiziksel olarak adsorplandıkları sonucuna varılmıştır.

Yurt ve Aykın (2011), yeni sentezlenen iki Schiff bazının 0.1.0 M HCl içindeki alüminyum korozyonu üzerine olan etkileri, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal kuvars kristal mikrobaleans ölçümleri kullanılarak araştırılmıştır. Sonuçlar, inhibitör konsantrasyonundaki artış ile inhibisyon verimliliklerinin arttığını göstermektedir. Bu inhibisyon, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi üzerine adsorbe edildiğini ortaya koymaktadır. Bu inhibitörlerin Temkin adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür. İnhibitör performansları ile moleküler yapıları arasındaki korelasyon, MNDO tarafından elde edilen kuantum kimyasal parametreleri (iki atomik çakışmanın değiştirilmiş ihlali) yarı ampirik yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Hesaplanan kuantum kimyasal parametreleri, kimyasal mekanizma ile Schiff bazlarının alüminyumun yüzeyinde tutunduğunu göstermiştir.

Şafak ve ark., (2012), 1,5-bis [2- (2-hidroksibenzilidenamino) fenoksi] -3-oksopentan (D1), 1,5-bis [2- (5-kloro-2-hidroksibenzilidenamino) fenoksi] -3-oksopentan (D2) ve 1,5-bis [2- (5-bromo-2-hidroksibenzilidenamino) fenoksi] -3-oksopentan (D3) sentezlenmiş ve 0.1.0 M HCl ortamında alüminyumun korozyona karşı inhibitör özellikleri elektrokimyasal impedans Spektroskopi, Tafel polarizasyonu ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) teknikleri ile

araştırılmıştır. Sonuçlar, araştırılan bileşimlerin inhibitör özellikleri sergilediğini ve bu bileşiklerin adsorpsiyonunun Temkin adsorpsiyon izoterm ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Polarizasyon eğrileri, incelenen Schiff bazlarının katodik inhibitör olduğunu ve bu inhibitörlerin etkinliğinin $D3 > D2 > D1$ sırasına göre azaldığını göstermiştir. Deneysel olarak belirlenen inhibisyon verimlilikleri hakkında daha fazla bilgi sağlamak için kuantum kimyasal hesaplamaları yapılmıştır. Bu inhibitörler karşılaştırıldığında, inhibisyon etkinliğinin $D3 > D2 > D1$ sırasını izlediğini ve hem elektrokimyasal hem de kuantum hesaplama yöntemleri ile uyum içinde olduğunu göstermiştir. Üç bileşiğin inhibisyon verimliliğindeki farklılıklar yapılarında yatmakta olup, elektronegatif brom ve klor atomları alüminyum yüzey üzerinde molekülün adsorpsiyonunu kolaylaştırmıştır.

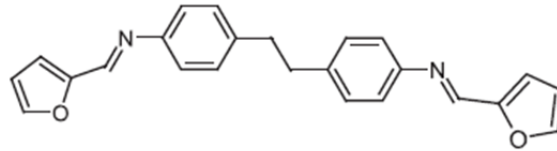


Şekil 2.6. D1, D2, ve D3 schiff bazının yapısı

Gerengi ve ark., (2012), 0.5 M H_2SO_4 içeren ortamda Mimosa ekstraktının, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve polarizasyon tekniği kullanılarak pirinç-MM55 üzerindeki korozyon inhibitörü özellikleri incelenmiştir. Polarizasyon sonuçları, Mimosa ekstraktlarının anodik tip inhibitör olarak hareket ettiğini göstermiştir. Hem Tafel polarizasyonu hem de elektrokimyasal impedans teknikleri, araştırılan inhibitörün konsantrasyonunun ne kadar yüksek olursa, inhibisyon verimliliğinin de o kadar büyük olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca her iki yöntem için 2000 ppm'lik Mimosa ekstresi H_2SO_4 çözeltisinde en yüksek

inhibisyon yüzdesi % 60 civarında elde edilmiştir. Bu inhibitörün Temkin adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür. K_{ads} ve ΔG_0 gibi hesaplanan termodinamik parametreler, Mimosa ekstraktının pirinç üzerinde bir fiziksel olarak adsorbe edildiğini göstermiştir.

İssadi ve ark., (2014), Yeni bir korozyon inhibitörü olan (NE) -N- (furan-2-ilmetiliden) -4 - (4- [E] - (furan-2-ilmetiliden) amino] fenil} etil anilin (SB) sentezlenmiş ve bu ürün bakırın 1M hidroklorik asit içeren ortamındaki korozyon inhibisyonu üzerindeki etkisi hem elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) hem de Tafel polarizasyon ölçümleri ile incelenmiştir. İncelenen inhibitör, 1.0 M HCl'de iyi inhibisyon etkinliği gösterdiği belirlenmiştir.. Bakır yüzeyinde SB'nin adsorpsiyonu Langmuir izotermine uygun davrandığı görülmüştür. Bakır yüzey karakteristiği, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kuantum kimyasal hesaplamaları, SB'nin azot ve oksijen atomlarında büyük negatif yüke sahip olduğunu ve SB'nin bakır yüzeyinde adsorpsiyonunu kolaylaştırdığını göstermiştir.

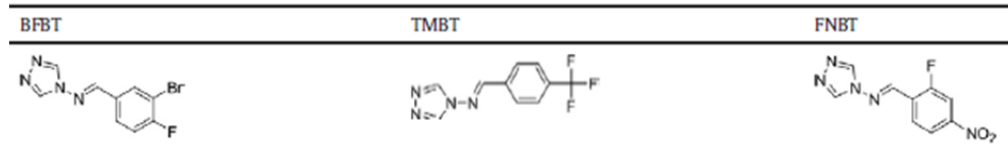


Şekil 2.7. SB'nin kimyasal yapısı

Chaitra ve ark., (2015), Üç yeni sentezlenmiş olan; (3-bromo-4-floro-benziliden) [1,2,4] triazol-4-ilamin (BFBT), (4-triflorometil-benziliden) - [1, 2,4] Triazol-4-ylamin (TMBT) ve (2-floro-4-nitro-benziliden) - [1,2,4] triazol-4-il-amin (FNBT), triazol Schiff bazlarının kütle kaybı ve elektrokimyasal (potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans) teknikleri kullanılarak yumuşak çelik üzerinde 0.5 M HCl ortamında korozyon inhibitör özellikleri araştırılmıştır. İnhibitör etkinliğinin, inhibitör konsantrasyonundaki artışla arttığı sıcaklık artışı ile azaldığı görülmüştür. Her üç inhibitörün de

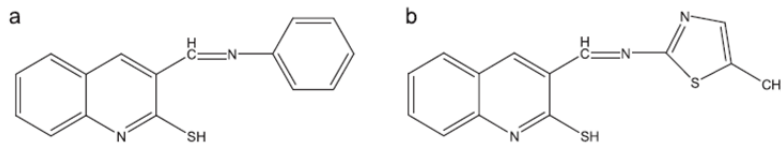
adsorpsiyonu Langmuir izotermine uyduğu ortaya koyulmuştur. Elektrokimyasal impedans sonuçları, yük transfer direncinin inhibitör konsantrasyonuyla arttığını göstermiştir. Polarizasyon sonuçları, inhibitörlerin karma tip olduğunu göstermiştir. Yüzey morfolojisi SEM ve FT-IR çalışmaları ile incelenmiştir. Kuantum kimyasal hesaplamalar deneysel sonuçlara delil verir.

E_{HOMO} 'nun daha yüksek değeri, E_{LUMO} 'nun daha düşük değeri, daha küçük orbita boşluğu (ΔE) ve daha yüksek dipol momenti, BFBT'yi TMBT'den daha iyi bir inhibitör olduğunu ve maksimum inhibisyon etkinliği gösterdiğini ortaya koymuştur. Kuantum hesaplama yöntemleri ile elektrokimyasal sonuçların uyum içinde olduğunu belirlenmiştir.



Şekil 2.8. BFBT, TMBT ve FNBT'nin kimyasal yapısı

Saha ve ark., (2015), 3 - ((fenilimino) metil) kinolin-2-tiyol (PMQ) ve 3 - ((5-metiltiazol-2-ilimino) metil) kinolin-2-tiyol (MMQT) gibi iki merkaptokinolin Schiff bazının yumuşak çelik yüzey üzerinde korozyon inhibisyon mekanizması, kuantum kimyasal hesaplama ve moleküler dinamik simülasyonu ile incelenmiştir.



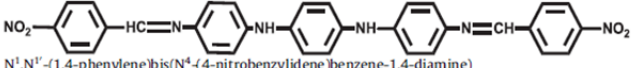
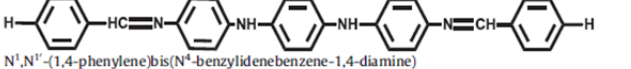
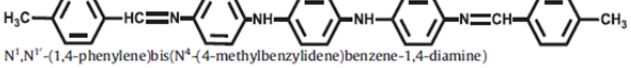
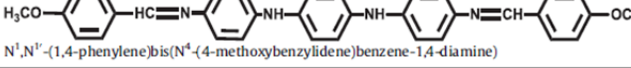
Chemical structure of the studied corrosion inhibitors: (a) 3-((phenylimino)methyl)quinoline-2-thiol (PMQ) and (b) 3-((5-methylthiazol-2-ylimino)methyl)quinoline-2-thiol (MMQT).

Şekil 2.9. PMQ (a) ve MMQT (b)'nin kimyasal yapıları

İnhibitör molekülünden metalik atom yüzeyine (ΔN) elektron transferlerinin E_{HOMO} , E_{LUMO} , energygap (ΔE), dipol moment (m), elektro-

negativite (χ), küresel sertlik (η) ve fraksiyonu gibi kuantum kimyasal parametreleri incelenmiştir. Schiff bazlarının korozyon inhibisyon özellikleri mevcut moleküllerin lokal reaktiviteleri gibi parametrelerle Fukui indeksleri vasıtasıyla analiz edilmiştir. Ayrıca Fe (110) yüzeyindeki inhibitör moleküllerin adsorpsiyon davranışı moleküler dinamik simülasyonu kullanılarak analiz edilmiştir. İlgili inhibitör moleküllerin yumuşak çelik yüzey üzerindeki adsorpsiyonu, deneysel olarak belirlenen inhibisyon verimliliği ile iyi bir şekilde uyum içinde olan MMQT4PMQ parametresini izlemektedir.

Singh ve Quraishi (2016), bu çalışmada sentezlenen dört yeni schiff bazının sentez bileşik olan; N1, N10- (1,4-fenilen) bis (N4- (4-nitrobenziliden) benzen-1,4-diamin) SB- I, N1, N10- (1, 4 fenilen) bis (N4-benzilidenbenzen-1, 4-diamin) SB-II, N1, N10- (1, 4fenilen) bis (N4- (4-metilbenziliden) benzen-1,4-diamin) SB-III, N10 (1,4-fenilen) bis (N4- (4-metoksibenziliden) benzen-1,4-diamin) SB-IV'ün 1.0 M HCl ortamında yumuşak çelik korozyonuna inhibitör olarak kullanımı araştırılmıştır.

Inhibitors	Molecular structures
SB-I	 N^1,N^{10} -(1,4-phenylene)bis(N^4 -(4-nitrobenzylidene)benzene-1,4-diamine)
SB-II	 N^1,N^{10} -(1,4-phenylene)bis(N^4 -benzylidenebenzene-1,4-diamine)
SB-III	 N^1,N^{10} -(1,4-phenylene)bis(N^4 -(4-methylbenzylidene)benzene-1,4-diamine)
SB-IV	 N^1,N^{10} -(1,4-phenylene)bis(N^4 -(4-methoxybenzylidene)benzene-1,4-diamine)

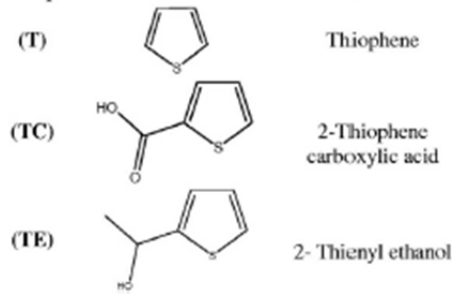
Şekil 2.10. SBI, SB-II, SB-III ve SB-IV'nin kimyasal yapıları

Schiff bazlarının yumuşak çeliğin 1.0 M HCl ortamındaki inhibitör özelliklerini değerlendirmek için kütle kaybı, açık devre potansiyeli (OCP), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon

gibi farklı deneysel teknikler kullanıldı. Korozyon deneylerinden sonra, SB'lerin varlığında ve yokluğunda metal yüzeyin yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) incelendi. Bulgular: SB'nin yumuşak çelik için maksimum inhibisyon etkinliğini % 71.42 (SB-I), 89.52 (SB-II), 92.85 (SB-III), 96.19 (SB-IV) olarak ölçülmüştür. Tafel polarizasyonu ile, tüm SB'lerin karma tip inhibitör olarak davrandığını, ancak çoğunlukla katodik tipte olduğunu göstermiştir. Bu Schiff baz moleküllerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun davrandığı görüldü. Metal yüzeylerin SEM / AFM çalışmaları, inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarla karşılaştırıldığında inhibitörün varlığında metal yüzeyinin korunmasında etkili olduğu görüldü.

Fouda ve Wahed (2016), Tiyofen (T) ve bazı türevleri [2-tiofen karboksilik asit (TC) ve 2-tienil etanol (TE)] varlığında bakırın 2 M HNO₃ içeren ortamdaki korozyon davranışı, elektrokimyasal frekans modülasyonu (EFM), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), potansiyodinamik polarizasyon ve kütle kaybı teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Elektrokimyasal sonuçlar, bu bileşiklerin karma tip inhibitörler olarak davrandığı göstermiştir. EFM tekniği, elektrokimyasal korozyonun izlemesinde yeni bir bakış açısı sağlamakta ve korozyon hızının tespitinde etkili bir yöntem olarak kullanılmıştır. EFM ölçümlerinde, korozyon akımı yoğunluğu, tafel eğrileri hakkında önceden bilgi olmadan saptanmıştır.

Bu bileşiklerin inhibisyon veriminin, bileşiklerin konsantrasyonları ve sıcaklık ile değiştiği ortaya konulmuştur. Bu bileşiklerin asit çözeltisinden bakır yüzeye adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu belirlenmiştir.

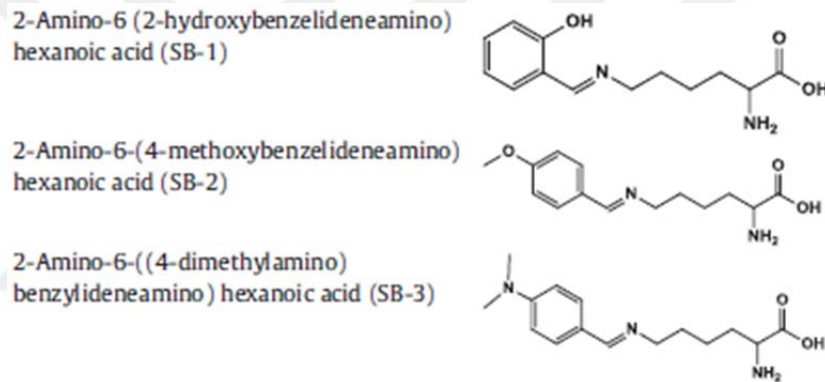


Şekil 2.11. T, TC ve TE'nin kimyasal yapıları

Naik ve ark., (2016), İki farklı inhibitörün farklı konsantrasyonlarında 1.0 M HCl içinde saf Alüminyum için o-Aminofenol-N-Benziliden (o-AmphNB) ve o-Anizidene-N-Benzilidenin (o-AnsNB) inhibisyon etkinliği, kütle kaybı, Potansiyodinamik Polarizasyon ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yöntemleriyle araştırılmıştır. ΔG_0 değerleri, bu moleküllerin alüminyum yüzey üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasının, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon arasında rekabet eder bir halde olduğunu ortaya koymuştur. Potentiodynamik polarizasyon değerleri, inhibitörlerin katodik inhibitör özellikle olduğunu ortaya koymuştur. İmpedans dirençleri sonuçlarının, inhibitör miktarındaki artış ile birlikte, arttığı görüldü. O-AmphNB ve o-AnsNB üzerinde yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) dayalı kuantum kimyasal hesaplamalar yapılarak molekül yapıları ve inhibisyon verimleri arasındaki ilişki belirlendi.

Gupta ve ark., (2016), Üç farklı aldehitten; 2-amino-6(2-hidroksibenzilidenamino) heksanoik asit (SB-1), 2-amino-6-(4-metoksibenzilidenamino) heksanoik asit (SB-2) ve 2-amino-6 (Amino asit) ve ((4-dimetilamino) benzilidenamino) heksanoik asit (SB-3) sentezlenmiş ve kütle kaybı, elektrokimyasal, taramalı elektron mikroskobu (SEM), Dispersible X ışını spektroskopisi (EDX) ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) yöntemleri kullanılarak sentezlenen bu schiff bazlarının 1.0 M HCl ortamında yumuşak çeliğe olan korozyon davranışları incelenmiştir. Sonuçlar, inhibisyon verimliliğinin schiff bazlarının artan konsantrasyon ile arttığını göstermiştir. Çalışılan SB'ler arasında

SB-3, 400 mgL-1 konsantrasyonunda% 95.6'lık maksimum inhibisyon verimliliğini göstermiştir. Potentiodynamik polarizasyon çalışması, araştırılan SB'lerin katodik tip inhibitörler olarak hareket ettiğini ortaya koymuştur. SB'nin yumuşak çelik yüzey üzerinde Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür. ΔG_0 değerlerinin negatif çıkması, SB'lerin yüzey üzerinde kendiliğinden adsorbe olduğunu göstermektedir. Potansiyodinamik çalışma, SB'lerin varlığında, katodik reaksiyonun anodik reaksiyona göre daha fazla etkilendiğini göstermekte olup, SB'lerin genellikle katodik inhibitör olarak hareket ettiğini ortaya koymuştur.

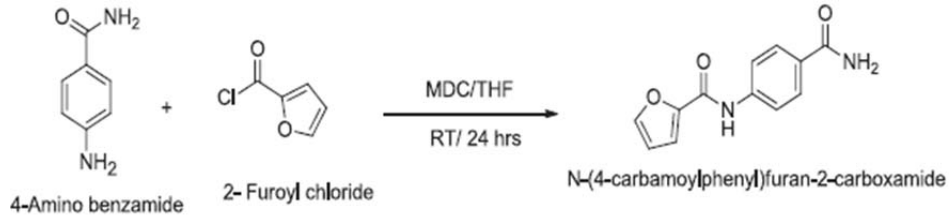


Şekil 2.12. SB-1, SB -2 ve SB -3'ün kimyasal yapıları

Almomani ve ark., (2016), Cu-Zn alaşımı (pirinç), simüle edilmiş bir deniz çözeltisinde (ağırlıkça% 3.5 NaCl sulu çözelti) silikon karbid (SiC) partiküllerinin farklı miktarlarında korozyon davranışını değerlendirmek için bir çalışma yapılmıştır. Cu-30Zn alaşımı (pirinç) toz metalurjisi (PM) yolu ile üretilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler (potansiyodinamik test), pirincin korozyon hızının, SiC ağırlık yüzdesinin artmasıyla azaldığını göstermiştir. ANOVA testi, SiC parçacıklarının ağırlık yüzdelерinin değişimi üzerine pirincin korozyon hızındaki değişimlerin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu belirtmiştir. SiC, etrafındaki çatlak bölgelerinin kurutucu anodik çözünmesiyle pirinci katodik olarak

korumuştur. Polarizasyon eğrileri, pasif filmin daha az kararlı olma eğiliminde olduğunu ve pasifleştirme ile serbest korozyon noktaları arasındaki potansiyel farkın, SiC ağırlık yüzdelerinin artmasıyla arttığını göstermiştir. Test öncesinde ve sonrasında numunenin yüzeylerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri elektrokimyasal sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür. Pirinç yüzeyindeki karmaşık pasif oksit tabakası korozyona karşı direncini arttırmıştır. SiC eklenmesiyle ve pirinç ile iletken olmayan SiC takviye parçacıkları arasında zayıf bir mikro galvanik çiftin oluşması nedeniyle SiC'ün ağırlık yüzdesini arttırarak pirincin korozyon direncinin arttığı belirtilmiştir. Büyük miktarda SiC'ün ise yüzeyin örtülü ve örtülü bölümleri arasında bölgesel galvanik bir çift oluşturma potansiyelini arttırarak korozyon direncini bozduğu belirtilmiştir.

Zulfareen ve ark., (2016), N-(4-(Morfolinometil Karbamoil Fenil) Furan-2-Karboksamit (MFC) sentezlenmiş ve FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR ile karakterize edilmiştir. MFC'nin molekül ağırlığı LC-MS ile teyit edilmiştir. 1.0 M HCl ortamında pirinçte MFC'nin inhibisyon etkisi, kütle kaybı yöntemi, potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve siklik voltametre (CV) ile araştırılmıştır. Korozyon inhibitörünün mekanizmasını tanımlamak için serbest enerji, entropi ve entalpi gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. MFC'nin inhibisyon verimliliği konsantrasyonun ve sıcaklık aralıklarının 30°C'den 60°C'ye yükselmesi ile birlikte arttığı belirtilmiştir. Polarizasyon ölçümleri, MFC'nin karma tip korozyon inhibitörü olarak rol oynadığını göstermiştir.



Şekil 2.13. MFC'nin sentezlenme reaksiyonu

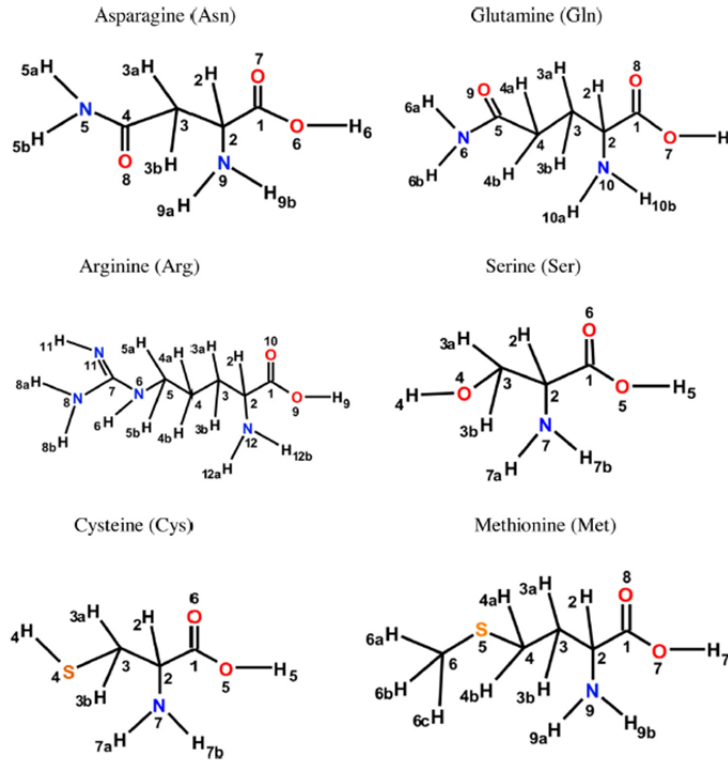
CV, bakırın oksidasyonunun pirinç metal üzerine inhibitör ilavesi ile kontrol edildiğini ortaya koymuştur. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak yüzey analizi, inhibitör ilavesi ile pirinç yüzeyinde önemli bir morfolojik iyileşme olduğunu göstermiştir. MFC'nin pirinç üzerine adsorpsiyonun edilmesi Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür. MFC'nin moleküler yapısı, yoğunluk fonksiyonel teorisini (DFT) kullanarak kuantum kimyasal indeksleri kullanılarak yapılmış ve bu, MFC'nin inhibisyon verimliliğinin kuantum kimyasal sonuçlarında uyum içerisinde olduğunu göstermiştir.

Rahal ve ark., (2016), Zeytin yaprağı ekstraktının 0.5 M NaCl çözeltisinde bakırın korozyonuna inhibisyon etkisi potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile araştırılmıştır. En yüksek inhibitör konsantrasyonunda 24 saat daldırıldıktan sonra inhibisyon etkinliği % 90'a ulaştığı görülmüştür.

OCP etrafında EIS ve voltametri ($\Delta E = \pm 70$ mV) olmak üzere iki elektrokimyasal yöntem kullanılmıştır. Her iki yöntem de, bu çalışmada ele alınan en büyük inhibitör konsantrasyonunda 24 saat sonra $\eta = 90 \pm 4$ (EIS) ve 86 ± 5 (voltametri) değerleri gibi tutarlı sonuçlar olduğu görülmüştür. İnhibitör miktarının artırılmasıyla bakır için inhibisyon etkinliğinin artacağı sonucuna varılmıştır. Zeytin yaprağı ekstraktının katodik tip bir inhibitör olarak davrandığı görülmüştür. Korozyon işleminin görünen aktivasyon enerjisi için elde edilen sıcaklık ve değer ile inhibisyon verimliliğinin azalması baskın bir fiziksel adsorpsiyon mekanizmasını gösterdiği belirtilmiştir. Bu tip inhibitörler oda sıcaklığında etkili olduğu ancak yüksek sıcaklıklarda inhibisyon etkinliğinde bir azalma olduğu belirtilmiştir.

Mendonça ve ark., (2017), Denge Fonksiyonel Teori (DFT) ve Monte Carlo hesaplamaları ile uyum içinde olan potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans teknikleri kullanılarak altı amino asitin 0.5 M H₂SO₄ içeren çözeltide karbon çeliği ve bakır için korozyon inhibitör özellikleri araştırılmıştır. Korozyon inhibitörü sıralamaları: bakır için Arg > Gln > Asn > Met >

Cys> Ser iken karbon çeliği için Met> Cys> Ser> Arg> Gln> Asn olduğu görülmüştür. DFT yaklaşımı korozyon izole edilmiş amino asit moleküllerinin HOMO ve LUMO enerjilerine dayanan inhibisyon derecesini açıklamada başarısız olmuşken, korozyon inhibitörü ve metalik yüzeyi arasındaki etkileşim enerjileri göz önüne alındığında basit klasik Monte Carlo yaklaşımı başarılı olmuştur.



Şekil 2.14. Ans, Gln, Arg, Ser, Cys ve Met'nin kimyasal yapısı

Yaptığım çalışmada; yumuşak çelik, bakır ve pirinç metal elektrorların her birisi için mesalazinden sentezlenen schiff bazının (hha) 1.0 M HCl içeren ortamlarda korozyon davranışına etkileri potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, lineer polarizasyon direnci teknikleri, yüzey moroflojileri ve termodinamik parametreler kullanılarak farklı sıcaklıklarda araştırılmıştır.



3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Epoksi: Ticari epoksi, elektrodun çözeltiyle temas etmeyen bölümünü kapatmak için kullanılmıştır.

Poliester, hızlandırıcı ve sertleştirici: Ticari poliester, hızlandırıcı ve sertleştirici, elektrotları gömmek için kullanılmıştır.

Çalışma Elektrodu: Yüzey alanı 0,50 cm² olan ve bileşimleri bilinen yumuşak çelik [(C (%0,17), Mn (%1,40), P (%0,045), S (%0,045), N (%0,009), ve Fe (%98,376)], pirinç (%33 Zn + %67 Cu) ve bakır (Cu %100) çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır.

Karşı Elektrot: 1x1 cm boyutlarında saf platin levha karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

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

Potansiyostat (CHI): Elektrokimya araştırma laboratuvarında bulunan bilgisayar entegreli CHI 604A model analizör elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM): Elektrotların, yüzey morfolojilerini belirleme amacıyla taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

Temas Açısı Ölçüm Cihazı (KSV Attention ThetaLite TL 101 Optik Tansiyometre): Elektrotların yüzey temas açısı (CA) ölçümleri için kullanılmıştır.

Elektrikli mekanik parlatıcı zımpara cihazı: Elektrodun çözeltiyle temas eden yüzeyini parlatmak amacıyla kullanılmıştır.

Analitik terazi (SCALTEC): Çözelti hazırlamada kimyasal maddelerin tartılması için, 1.0 Mg'a duyarlı analitik terazi kullanılmıştır.

Termostatlı su banyosu (NÜVE): Sıcaklığın korozyona etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde, çözeltilerin sıcaklıklarını sabit tutmak amacıyla su banyosu kullanılmıştır.

Dijital termometre (NEL): Çözeltilerin sıcaklıklarını ölçmek amacıyla termometre kullanılmıştır.

Isıtıcı manyetik karıştırıcı (VELP): Çözeltileri ısıtmak ve karıştırmak amacıyla ısıtıcı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

FT-IR cihazı (THERMO SCİENTİFİC NİCOLET): Sentezlenen Schiff bazının yapısının aydınlatılmasında kullanılmıştır.

¹H-NMR cihazı (BRUKER): Sentezlenen Schiff bazının yapısının aydınlatılmasında kullanılmıştır.

Ultraviyole spektrofotometresi (Shimadzu): Sentezlenen Schiff bazının yapı tayini için spektrofotometresi kullanılmıştır.

Zımpara kâğıdı: 60 (en kalın), 150 (kalın), 600 (ince) ve 1200 (en ince) numara zımpara kâğıtları, elektrotların çözeltiliyle temas edecek olan yüzeylerini parlatmak için kullanılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Yöntem

Mesalazin ve 2-hidroksibenzaldehitin kondenzasyon tepkimesi ile oda koşullarında (E)2-hidroksi-5-((2-hidroksibenziliden)amino benzoik asit yani schiff bazına dönüştürülmüş ve bu sentez FT-IR ile aydınlatılmıştır. (Forman,S.E., Synthesis of Oximes, J. Org. Chem ., 29(11), 3323-332 (1964)).

Çalışmada kullanılan 0,8 cm çapında, 5,0 cm boyunda bir silindirik yumuşak çelik, pirinç, bakır çubuk matkapla 0,5 cm üst kısımdan delindi. Bir ucuna iletkenliği sağlamak için 2,5 mm çapında 20 cm'lik bakır telle bağlantı yapıldıktan sonra sadece ölçüm yapılacak diğer ucu açıkta kalacak şekilde elektrodun yüzeyi bir spatül yardımıyla epoksi ile kapatılacak Elektrot bir kalıba yerleştirildi. Üzerine, hızlandırıcı ve sertleştirici ile karıştırılmış polyester dökülüp ve kurutuldu. Böylece elektrotlar polyestere gömülmüş oldu. Elektrodun bir yüzü, dönen çarklı elektrikli zımpara cihazı ile zımparalandı. Elektrodun açığa çıkarılan yüzeyi önce 60, sonra 150, daha sonra 600 numara zımpara kâğıdı ile

zımparalanarak parlatıldı. Daha sonra sentezlenen hha schiff bazının farklı derişimlerde ve farklı sıcaklıklarda (298 K -338 K) HCl içeren ortamlarda bu hazırlanan yumuşak çelik, pirinç, bakır elektrotlara daldırılarak korozyon davranışına etkileri potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve lineer polarizasyon direnci teknikleri kullanılarak incelendi.

Aktivasyon Enerjisi (E_a), Entropi (ΔS_{ads}°), Serbest enerji (ΔG_{ads}°), Entalpi (ΔH_{ads}^*) inhibitör moleküllerinin termodinamik özellikleri ve yüzey morfolojileri araştırılacaktır. Elde edilen veriler doğrultusunda, inhibitör moleküllerinin yumuşak çelik, pirinç, bakırın korozyonunun kontrolünde kullanılabilecek verimli, çevre dostu ve ekonomik inhibitör ortaya koymak amaçlanmıştır.

3.2.2. Deneysel Çalışmalar

3.2.2.1. $4,0 \times 10^{-2}$ M'lık Schiff bazı çözeltisinin hazırlanması

Schiff bazının [(E)2-hidroksi-5-((2-hidroksibenziliden) amino benzoik asit)] mol kütlesi 256,3 g'dır. 1 L çözeltilerde 256,3 g schiff bazı çözülürse derişimi 1.0 M olur.

$$256,3 \text{ g} \times [(1000 \text{ mg}) / 1 \text{ g}] / (1000 \text{ mL} / 1\text{L}) = 256,3 \text{ mg} / \text{mL}$$

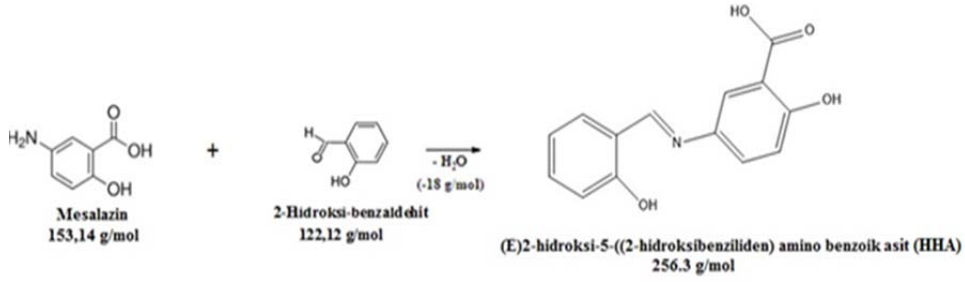
$$[256,3 \text{ g} / 256,3 \text{ g/mol}] / 1 \text{ L} = 1.0 \text{ Mol} / 1 \text{ L} = 1.0 \text{ M'lık çözelti}$$

512,6 mg Schiff bazı 100 mL'de çözülürse çözeltinin derişimi: $\{ [256,3 \text{ mg} / 256,3 \text{ g/mol}] \times (1 \text{ g} / 1000 \text{ mg}) \} / 0,1 \text{ L} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ olur. 512,6 mg Schiff bazı, tartım kâğıdı ile duyarlı bir şekilde tartılmıştır. Bir huni yardımıyla kantitatif olarak 100 mL'lik balon jöjeye aktarılmıştır. Üzerine 1,0 M HCl çözeltisi eklendi ve manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözülmüştür. Daha sonra 1,0 M HCl + $2,5 \times 10^{-3}$, $5,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-2}$ ve $2,0 \times 10^{-2}$ M Hha içeren çözeltiler hazırlanmıştır.

3.2.3. Schiff bazının sentezi

Bir aromatik amin olan mesalazin ile bir aromatik aldehit olan

salisaldehytin (2-hidroksi benzaldehit) kondenzasyon tepkimesi ile literatüre göre (E)2-hidroksi-5-((2-hidroksibenziliden) amino benzoik asit sentezlenmiştir (Şekil 3.1.) (Keleş ve ark., 2008). 30,62 mesalazin, tartım kâğıdı ile duyarlı bir şekilde tartıldı. Bir huni yardımıyla kantitatif olarak 250 mL'lik balona aktarılmıştır. 21,31.0 ML (24,42 g) 2-hidroksi-benzaldehitin 100 mL'lik bir behere dikkatlice aktarılmıştır. 25°C'de 15 dakika karıştırıldıktan sonra katılınca 10 mL etanol ile çözünerek buz ilave edilmiştir. Buz eridikten sonra süzgeç kâğıdıyla süzüldü. Süzülen Schiff bazı etanolle yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırılmış 25 °C'de kurumaya bırakıldı. Elde edilen Schiff bazının kütlesi 46,13 g bulunmuştur.



Şekil 3.1. (E)2-hidroksi-5-((2-hidroksibenziliden) amino benzoik asit (Hha)'nın sentez reaksiyonu

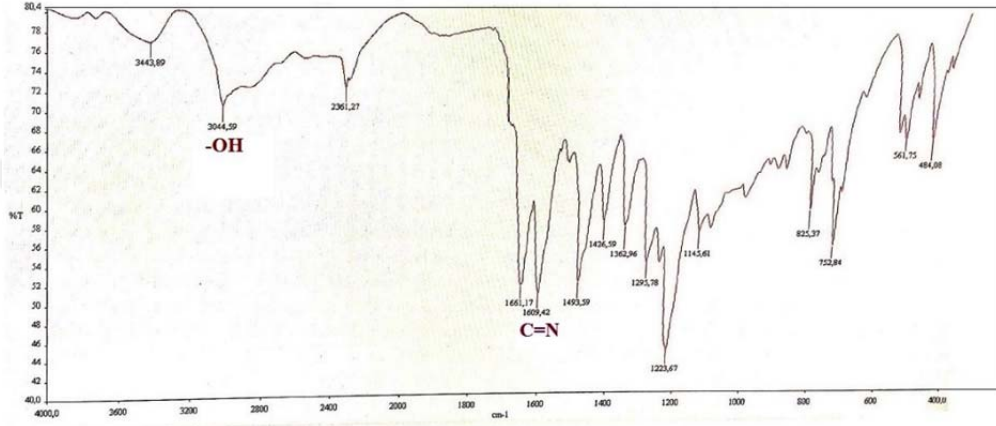
Verimin hesaplanması: Şekil 3.1.'deki denklem gereğince 122,12 g aldehit ile teorik olarak 256,3 g Schiff bazı elde edilmelidir. Bu çalışmada kullanılan aldehit miktarı 24,42 g'dır. Schiff bazının miktarı $(24,42 \times 256,3)/122,12 = 51,25$ g olmalıdır. 46,13 g elde edilmiştir. Verim= $(46,13 \text{ g} / 51,25 \text{ g}) \times 100 = \% 90$.

3.2.4. Schiff bazının karakterizasyonu

3.2.4.1. Schiff bazının FTIR spektrumu

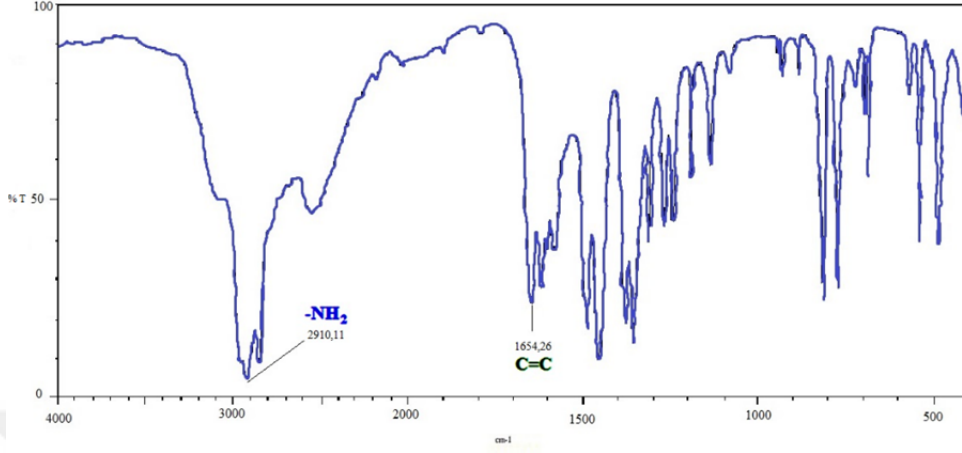
Sentezlenen hha Schiff bazının FTIR spektrumu Şekil 3.2.'te verilmiştir. Schiff bazının FTIR spektrumunda yeni oluşan C=N piki 1609 cm^{-1} 'de

görülmüştür (Dube ve Kumar, 2017). Şekil 3.2.'de Aldehitin yapısında bulunan süstitüentlerden 3044 cm^{-1} 'de (Ar-OH) görülmüştür (Jyoti ve ark., 2016). Mesalazinin yapısında bulunan -NH gerilmesine ait pik Schiff bazı spektrumunda görülmemiştir.



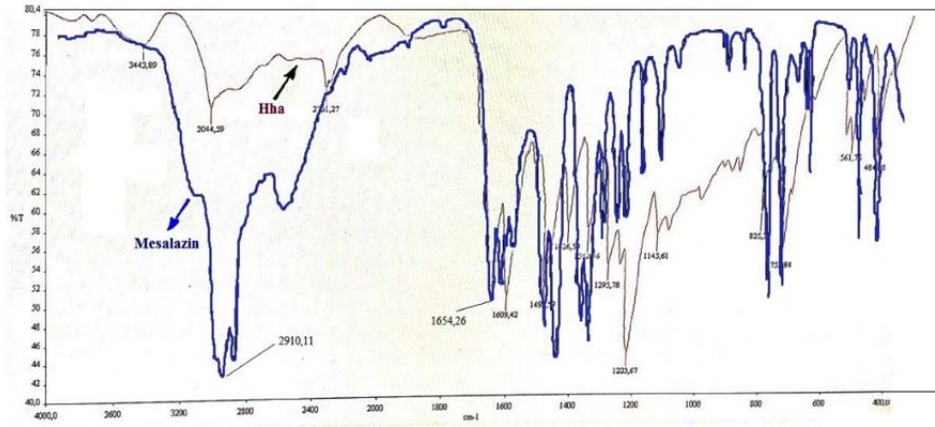
Şekil 3.2. Sentezlenen Schiff bazı'nın FTIR spektrumu

Mesalazininde FTIR spektrumu alınmış ve Şekil 3.3.'te verilmiştir. Mesalazin'in FTIR spektrumunda 2911 cm^{-1} 'de gözlenen pik -NH gerilmesine aittir (Mohammad ve ark., 2016). 1654 cm^{-1} 'de gözlenen pik aromatik C=C gerilme bandına ait piktir (Yadav ve ark., 2016).



Şekil 3.3. Mesalazin'in FTIR spektrumu

Mesalazin'in FTIR spektrumunda -NH gerilmesine ait 2910 cm⁻¹'de gözlenen pik sentezlenen Schiff bazının FTIR spektrumunda görülmemiştir. Bu bulgu -NH₂ grubunun tepkimeye girdiğinin bir kanıtıdır. Ayrıca Schiff bazının C=N gerilmesine ait 1609 cm⁻¹'deki pik de mesalazin ile 2-Hidroksibenzaldehit arasında kondenzasyon tepkimesinin gerçekleştiğini ve Schiff bazının oluştuğunu doğrulamaktadır (Şekil 3.4.).

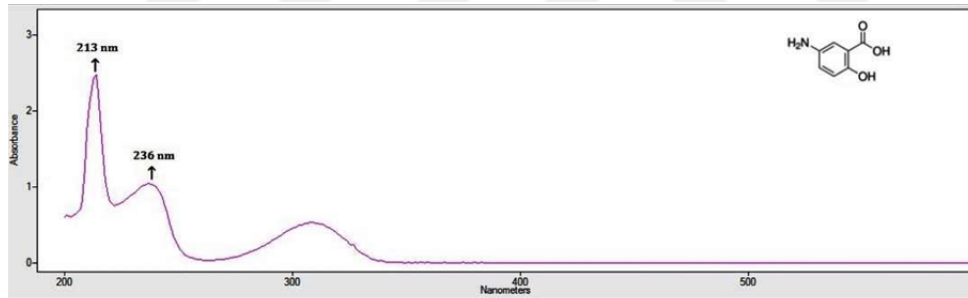


Şekil 3.4 Mesalazin ve Schiff bazınin çıkarılmış FTIR spektrumu

3.2.4.2. Schiff bazının UV-vis spektrumu

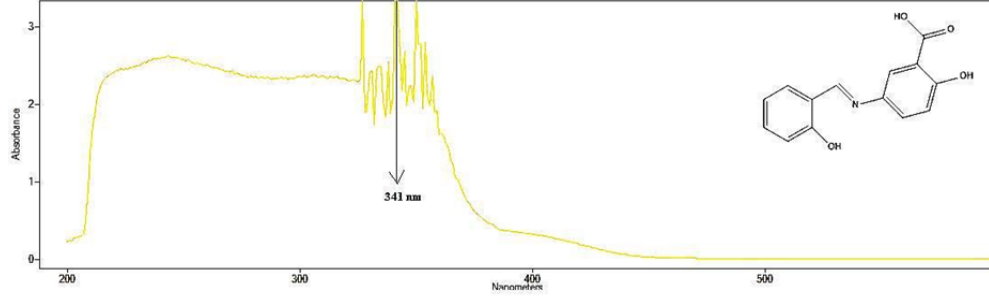
1,0 M HCl’ de $1,0 \times 10^{-3}$ M’lık stok mesalazin çözeltisinin hazırlanması: 153,14 mg mesalazin tartılmış, 10 mL’lik balon jodede 1,0 M HCl ile çözülmüş ve hacim 10 mL’ye tamamlanmıştır. Aynı işlem 256,3 mg Schiff bazı ile tekrarlanmıştır. 1.0 M HCl içeren $1,0 \times 10^{-3}$ M’lık stok çözeltilerden mesalazin ve Schiff bazı 100 kez 1.0 M HCl seyreltilerek $1,0 \times 10^{-5}$ M’lık çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler cihazın kuvarz hücre sine aktarılmış ve 200–1000 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrumları elde edilmiştir. Dalga boyuna karşı absorbans değişimini veren spektrumlar Şekil 3.5.–3.6.’da verilmiştir.

Şekil 3.5.’deki Mesalazinin UV–Vis spektrumunda; 213 nm’de gözlenen pik benzendeki (konjüge çift bağların) $\pi-\pi^*$ geçişlerini ve yapısında bulunan amin grubundaki $n-\pi^*$ geçişlerinden, 236 nm’de konjüge çift bağların $\pi-\pi^*$ elektronik geçişine karşılık gelmektedir (Issa ve ark., 2005).



Şekil 3.5. Mesalazinin UV–Vis spektrumu

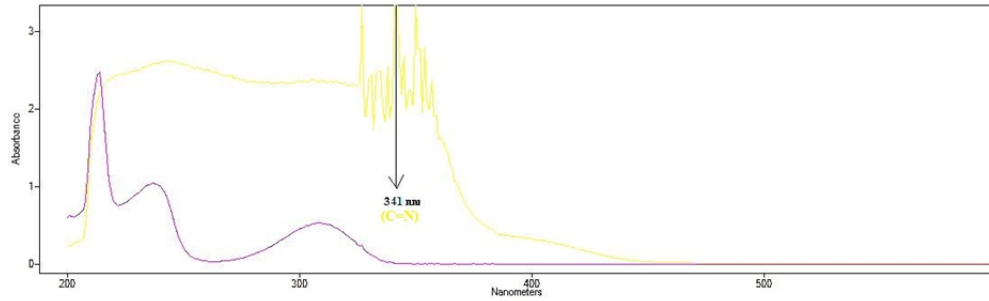
Sentezlenen Schiff bazının Şekil 3.6.’daki UV–Vis spektrumunda mesalazinin karakteristik piklerine ek olarak 341 nm’de C=N bağının $n-\pi^*$ geçişine ait yeni bir pik görülmektedir.



Şekil 3.6. Schiff bazının UV-Vis spektrumu

341 nm’de C=N bağın ait pik Bu yeni oluşan pik, literatürde de belirtildiği gibi Schiff bazının başarılı bir şekilde sentezlendiğinin bir başka kanıtıdır (Abdel Aziz, 2010; Maa ve ark., 2017; Yousry ve ark., 2011).

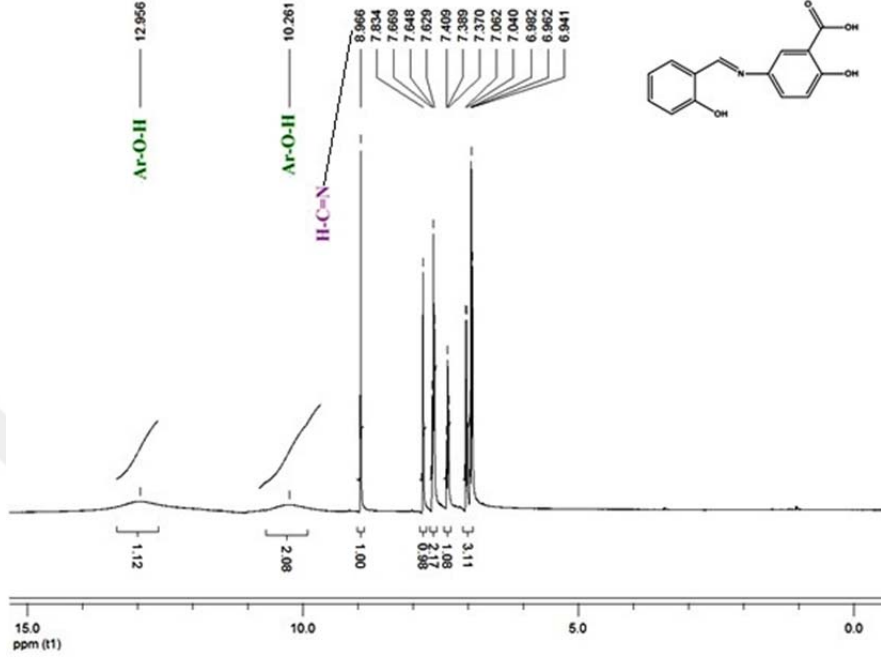
UV-vis spektrumları arasındaki farkı kolayca görebilmek için Şekil 3.7.’de mesalazin ve schiff bazının karşılaştırılmış spektrumları verildi. Mesalazinin (kırmızı) spektrumunda görülmeyen 341 nm’deki C=N piki Schiff bazının spektrumunda (sarı) görülmektedir.



Şekil 3.7. Mesalazin, 2-Hidroksi-benzaldehit ve Schiff bazının karşılaştırılmış UV-vis spektrumları

3.2.4.3. Schiff bazının ¹H-NMR spektrumu

Saflaştırılmış Schiff bazı CDCl₃’te çözülerek ¹H-NMR analizi yapılmış ve Şekil 3.8.’de ¹H-NMR spektrumu ve Schiff bazının molekül yapısı verilmiştir.



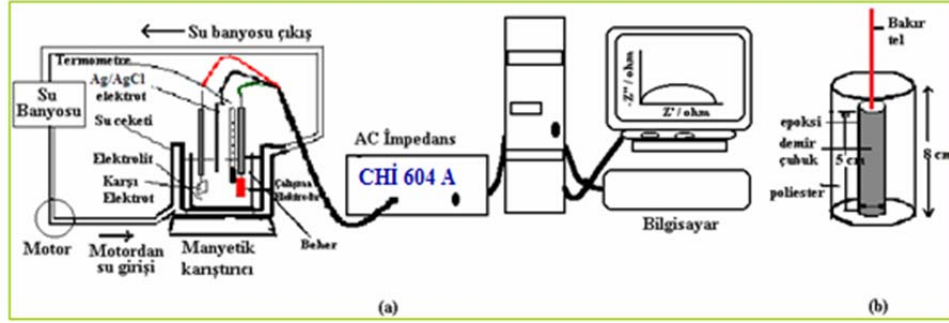
Şekil 3.8. Yeni sentezlenen Schiff bazının (Hha) ^1H -NMR spektrumu

Schiff bazının ^1H -NMR (CDCl_3 , δ ppm) spektrumunda saptanan önemli pikleri: 6,94–7,83(m, Ar-8H); 8,96 (s, 1H, HC=N); 10,26 ve 12,95 (s, 2 Ar-O-H) şeklinde görülmüştür (Al-Abdullah 2012). Aromatik halkaya bağlı 8 H'nin multiplet (m) pikleri 6,94–7,83 ppm'de izlenmiştir. Yeni sentezlenen Schiff bazının imin grubuna bağlı hidrojen 8,96 ppm'de singlet pik halinde görülmüştür (Jayuseelan ve ark., 2016). Aromatik halkaya bağlı OH gruplarına ait hidrojenler en düşük alanda 10,26 ve 12,95 ppm'de singlet pik şeklinde görülmüştür (Jayanthi ve ark., 2017).

3.2.5. Alternatif akım impedans yöntemiyle polarizasyon direncinin belirlenmesi

Yumuşak çeliğik, bakır ve pirincin elektrokimyasal davranışı ayrı olarak, üç elektrot tekniği ile 298 K, 308 K, 318 K, 328 K ve 338 K'de 1,0 M HCl

çözeltisine ve 1,0 M HCl içerisinde inhibitör olarak $2,5 \times 10^{-3}$ M, $5,0 \times 10^{-3}$ M, $1,0 \times 10^{-2}$ M, $2,0 \times 10^{-2}$ M ve $4,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı katılarak AC impedans yöntemiyle belirlenmiştir. Bu amaçla, Şekil 3.9.'da şematik olarak gösterilen deney düzeneği kullanıldı. Bunun için, 100 mL'lik 50 mL 1,0 M HCl içeren inhibitörsüz veya inhibitörlü çözelti konulmuştur. Çözeltiye; karşı elektrot olarak platin (Pt), çalışma elektrodu olarak yumuşak çelik, bakır ve pirinç ayrı olarak, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot daldırılmıştır



Şekil 3.9. Deney düzeneği: a) AC impedans spektrumlarının elde edildiği deney düzeneği b) Çalışma elektrodunun şematik görünümü

Bir buçuk saat bekleme süresi sonunda yumuşak çelik, bakır ve pirincin her birisi için 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 edildi. EIS verileri Chi 604 A cihazında ölçülmüştür. Çözelti direnci (R_s), polarizasyon direnci (R_p), korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve inhibisyon etkinliği değerleri (% İE) Bölüm 4'de verilmiştir. Ayrıca sıcaklıkları 308 K, 318 K, 328 K, 338 K'de bir buçuk saat olan çözeltilerle de yapıldı ve bulgular Bölüm 4'de verilmiştir.

3.2.6. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin belirlenmesi

298 K, 308 K, 318 K, 328 K ve 338 K'de 1,0 M HCl ve bu ortamlara $2,5 \times 10^{-3}$ M – $4,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı ilave edilmiş çözeltilerde, yarı logaritmik

akım-potansiyel eğrileri çizilerek yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Yumuşak çelik, bakır ve pirinç elektrodun referans elektrota karşı açık devre potansiyeli ölçüldükten sonra, 2 mV/s tarama hızıyla önce katodik yöne doğru (-1,8 mV), tarama yapıp temizlenerek 1,5 saatlik bekleme süresi sonunda anodik yöne doğru (1,8 mV) tarama yapılmıştır. Beş farklı sıcaklıkta elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri Bölüm 4' de verilmiştir.. Korozyon potansiyelleri (E_{kor}) doğrudan cihazdan okundu.

Bu eğrilerden, E_{kor} , anodik bölge ve katodik bölge akım değerleri belirlendi, elde edilen bulgular Bölüm 4'te verilmiştir. Akım yoğunluğu, anodik bölge ve katodik bölge akım değerlerinin hesaplanmasına ilişkin örnekler, aşağıda verilmiştir.

Polarizasyon direnci değerlerinin hesaplanması (R_p): Ekstrapolere edilmiş Bode eğrilerinde polarizasyon dirençleri değerleri (R_p) hesaplanmıştır.

Şekil 3.10.'daki Bode eğrisinden son noktadaki $\log(\text{Freq/Hz})$ 'e karşılık gelen $\log(Z/\text{ohm})$ 3,265 'tir.

Şekil 3.10.'daki Bode eğrisinden son noktadaki $\log(\text{Freq/Hz})$ 'e karşılık gelen $\log(Z/\text{ohm})$ 3,265 'tir.

$$\text{Log}(Z/\text{ohm}) = 3,265$$

$$R_p = \text{Antilog}(3,265) = 1840 \text{ ohm} \text{ şeklinde hesaplanmıştır.}$$

Bölüm 4'de bu şekilde hesaplanmış olan R_p değerleri ohm olarak tartışılmıştır.

Akım yoğunluğu değerlerinin hesaplanması (i_{kor}): Yumuşak çelik elektrodununun 1,0 M HCl içerisinde farklı sıcaklıklarda elde edilen $\log(Z/\text{ohm}) - \log(\text{Freq/Hz})$ Bode eğrisinden polarizasyon dirençleri belirlenmiştir. $i_{kor} = B.R_p^{-1}$ eşitliğinden faydalanılarak korozyon akımları hesaplanmış, sonuçlar Bölüm 4' de verilmiştir. Anodik Tafel eğimi çalışılan çoğu koşullarda 0,060 V/dec olduğundan B sabitinin değeri 0,026 V olarak alınmıştır. Yumuşak çeliğin korozyon hızını belirlemek üzere bu sabit değer kullanılmıştır.

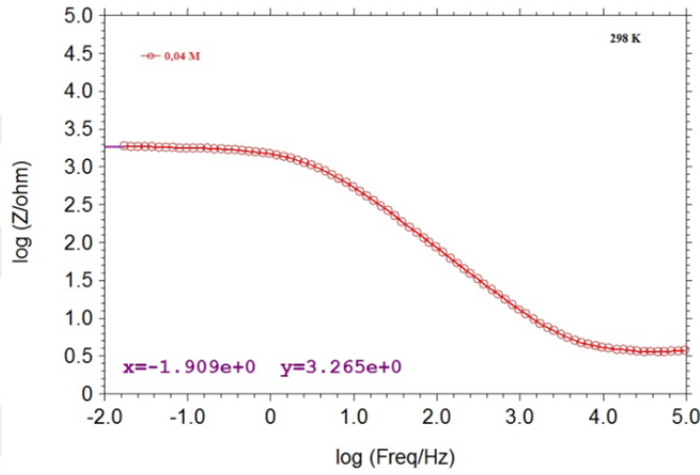
$$i_{kor} = B.Rp^{-1}$$

$$i_{kor} = 0,026 \times 1/1840 = 1,41304 \times 10^{-5}$$

$$i_{kor} = 1,41304 \times 10^{-5} \text{ A bu değer } 10^6 \text{ ile çarpılarak,}$$

$$\text{Akım yoğunluğu değeri} = 1,41304 \times 10^{-5} \text{ A} \times 10^6 \text{ } \mu\text{A/A} = 14 \text{ } \mu\text{A} \text{ olarak}$$

hesaplanmıştır. Bölüm 4’de i_{kor} değerleri $\mu\text{A.cm}^{-2}$ olarak tartışılmıştır.



şekil 3.10. 298 K’de 1,0 M HCl + $4,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı ozeltisi ile elde edilen Bode eğrisi

Anodik sınır (1,8 V) ve katodik sınır (-1,8 V) akım değerlerinin hesaplanması: şekil 3.11.’deki yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden anodik bölge (0,9 V) ve katodik bölge (-1,1 V) akımı için son noktadaki $\log(i/\text{A cm}^2)$ ’e karşılık gelen sırasıyla -1,327 ve -0,591 ’dir.

Anodik bölge (0,9 V) akımı için:

$$\text{Log}(i/\text{A cm}^2) = -1,327$$

$$\text{Antilog}(-1,327) = 0.047 \text{ A}$$

bu değer 10^3 ile çarpılarak,

Anodik sınır (0,9 V) akımı değeri = $0.047 \text{ A} \times 10^3 \text{ mA/A cm}^2 = 47 \text{ mA cm}^2$ olarak hesaplanmıştır.

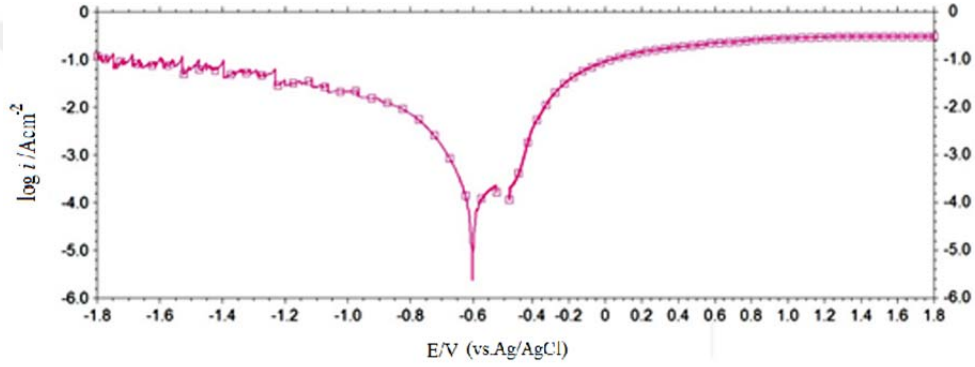
Katodik bölge (-1,1 V) akımı için:

$$\text{Log}(i/A \text{ cm}^2) = -0,591$$

$$\text{Antilog}(-0,591) = 0,256 \text{ A}$$

bu değer 10^3 ile çarpılarak,

Katodik bölge (-1,1 V) akımı değeri = $0,256 \text{ A} \times 10^3 \text{ mA/A cm}^2 = 256 \text{ mA cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Bölüm 4'te Anodik bölge ve katodik bölge akım değerleri mA.cm^{-2} olarak tartışıldı.



Şekil 3.11. Yumuşak Çeliğin 1,0 M HCl + 0,005 M Schiff bazı içeren çözeltilerdeki 298 K'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

3.2.7. Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

Arrhenius denklemi aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$k = A.e^{(-E_a^*/RT)}$$

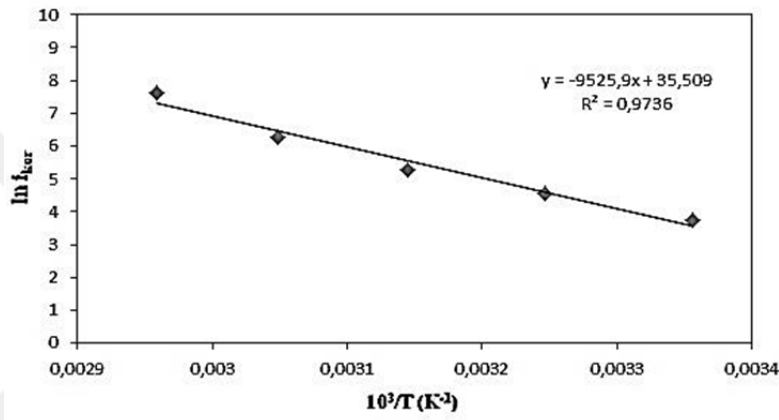
Bu denklemde; “k” tepkime hızı (inhibitör varlığında veya yokluğunda korozyon hızı), “A” Arrhenius sabiti (frekans faktörü), “ E_a^* ” aktivasyon enerjisi (korozyon aktivasyon enerjisi), “R” genel gaz sabiti, “T” ise mutlak sıcaklığı göstermektedir.

Korozyonun aktivasyon enerjisinin (E_a^*) hesaplanmasına örnek:

E_a^* 'ları belirlemek için 1,0 M HCl ortamında inhibitör olarak $2,5 \times 10^{-3}$ M, $5,0 \times 10^{-3}$ M, $1,0 \times 10^{-2}$ M, $2,0 \times 10^{-2}$ M ve $4,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı katılmış çözeltilerin

298 K–338 K aralığındaki i_{kor} değerleri kullanılmıştır. E_a^* 'yı hesaplamak için $\ln i_{kor}$ 'a karşı $10^3/T$ grafiği çizilerek Arrhenius doğruları elde edildi. Elde edilen 6 Arrhenius doğrusunun tümü Bölüm 4'te verilmiştir.

Örnek E_a^ hesabı:* 1,0 M HCl + $4,0 \times 10^{-2}$ M Schiff Bazı çözeltisi için elde edilen doğrunun eğiminden E_a^* değeri aşağıda gösterildiği gibi hesaplandı (Şekil 3.12.).



Şekil 3.12. 1,0 M HCl + $4,0 \times 10^{-2}$ M Schiff Bazı çözeltisi için çizilen Arrhenius doğrusu

Şekil 3.12.'de verilen $\ln i_{kor}$ ' a karşı $10^3/T$ doğru denklemi: $y = -9525,9x + 0,026$ 'dır.

$\ln i_{kor}/10^3$ ' a karşı $10^3/T$ ise doğru denklemi: $y = -9,5259x + 35,509$ 'dur. Bu doğrunun eğiminden E_a^* bulunmuştur.

$$\text{Eğim} = -9,5259 \times 10^3 \text{ 1/K}^{-1} = -E_a^*/R$$

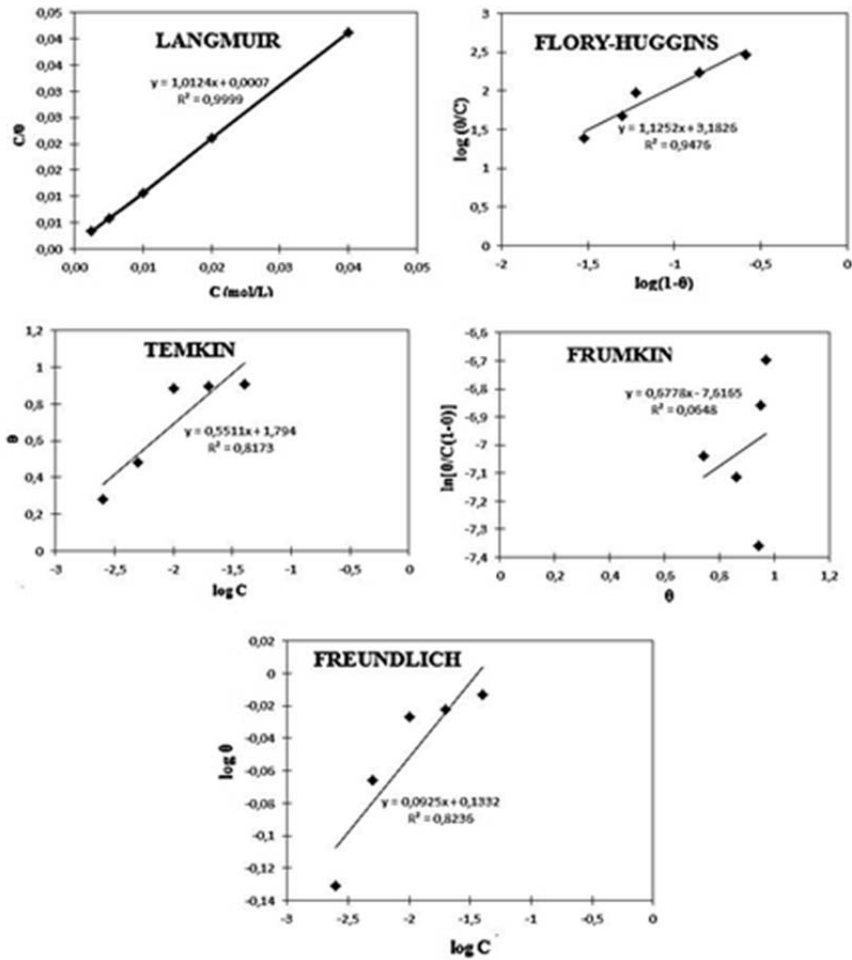
$$E_a^* = -(-9,5259 \times 10^3 \text{ 1/K}^{-1} \times 8,314 \text{ J/mol.K}) = 79198 \text{ J/mol}$$

$$E_a^* = 79198 \text{ J/mol} \times (1\text{kJ}/1000 \text{ J}) = 72,2 \text{ kJ/mol'dür.}$$

Yumuşak çelik, bakır ve pirinç içinde diğer doğruların eğimlerinden E_a^* değerleri aynı şekilde hesaplandı ve bulgular Bölüm 4'de verilmiştir.

3.2.8. Adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi

İnhibitör ve metal yüzeyi arasındaki ilişkiyi saptamak için adsorpsiyon izotermeleri kullanılmaktadır. Adsorpsiyonun, hangi izoterme uyduğunun belirlenmesinde yumuşak çelik için beş farklı (Langmuir, Flory-Huggins, Temkin, Frumkin ve Freundlich) adsorpsiyon izotermi çizildi ve bu izotermeler aşağıda Şekil 3.13.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.13. 298 K'de Yumuşak çelik için Hha + 1.0 M HCl içeren ortamlarda elde edilen adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon izotermi belirlenirken bir buçuk saat denge sonunda EIS yönteminden saptanan yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanıldı. Çizilen grafikler içerisinde en yüksek R^2 değeri, Langmuir adsorpsiyon izotermi ile elde edildiğinden tüm moleküllerin yumuşak çelik, bakır ve pirinç yüzeyine adsorpsiyonunun, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğuna karar verilmiştir.

Langmuir adsorpsiyon izoterminden; adsorpsiyon denge sabiti (K_{ads}) ve adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG°_{ads}) değerlerinin hesaplanması:

Yumuşak çelik için şekil 3.13.'deki Langmuir adsorpsiyon izotermine ait denklem: $y = 1,0124x + 7 \times 10^{-4}$ ($R^2 = 0,9999$)'dir.

Bu doğrunun “y” eksenini kestiği noktadan (kayma değerinden) $1/K$ hesaplanmıştır. $1/K = 7 \times 10^{-4}$ buradan $K = 1429$ bulundu. K_{ads} yardımıyla ΔG°_{ads} hesaplanır. K_{ads} ve ΔG°_{ads} arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle verilmiştir.

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

$$1428,5714 = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_{ads}}{8,314 \text{ J/K.mol} \cdot 298 \text{ K}}\right)$$

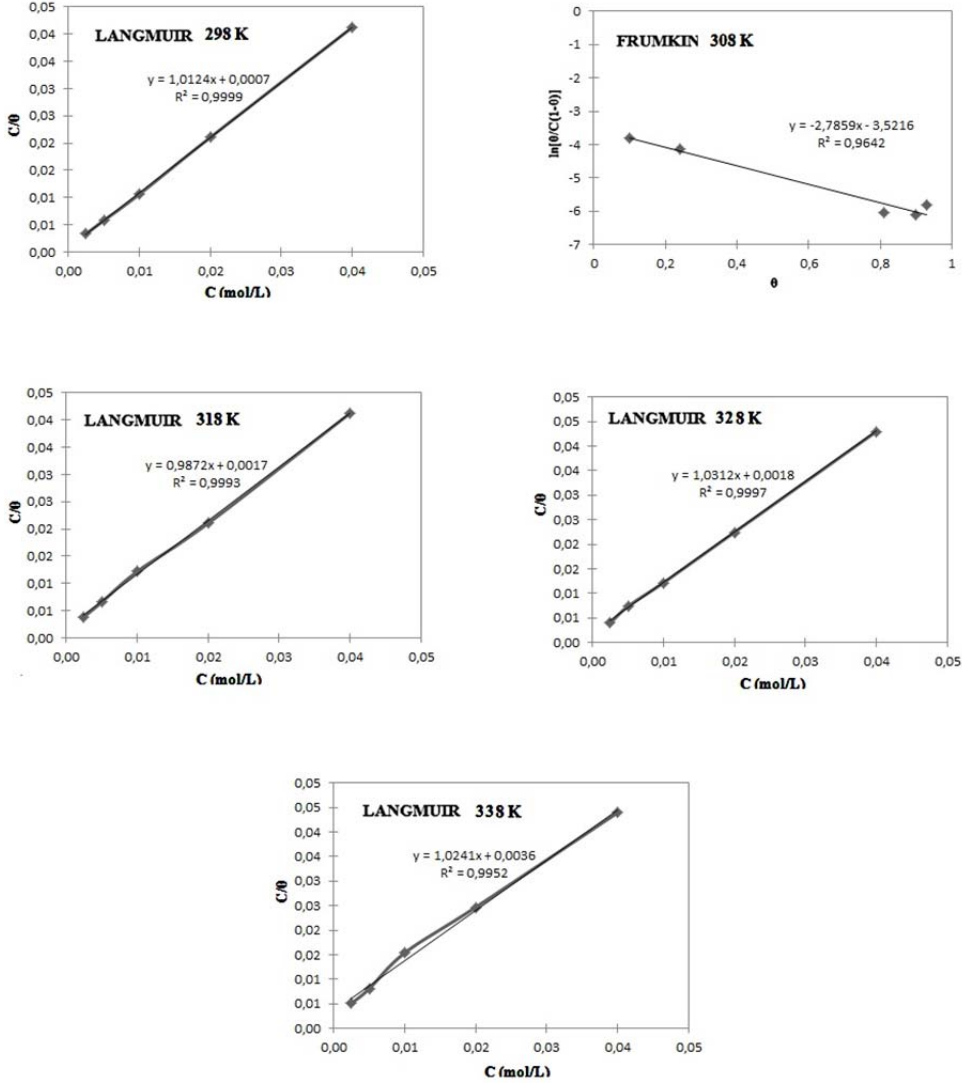
$$79285,71 = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_{ads}}{2477,572 \text{ J.mol}^{-1}}\right)$$

$$\ln 79285,71 = \ln \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_{ads}}{2477,572 \text{ J.mol}^{-1}}\right)$$

$$12,28 = -\Delta G^\circ_{ads} / 2477,572 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$-\Delta G^\circ_{ads} = 27949,03 \text{ J.mol}^{-1} \times (1 \text{ kJ}/1000 \text{ J})$$

$$\Delta G^\circ_{ads} = -27,95 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



Şekil 3.14. Yumuşak çeliğin 298 K–338 K’de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + Schiff bazı içeren ortamlardaki adsorpsiyon izotermi

Sıcaklığın ΔG_{ads}° değerine etkisini belirlemek amacıyla beş farklı sıcaklıkta (298 K–338 K) bir buçuk saat denge sonunda EIS yönteminden saptanan Schiff bazının beş derişimi için saptanan yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanılarak 298, 308, 318, 328 ve 338 K’de sıcaklıkta

Langmuir adsorpsiyon izotermi sadece yumuşak çelik için 308 K'de ise daha yüksek korelasyondan dolayı Frumkin adsorpsiyon izotermi çizilmiştir.(Şekil 3.14.). Bu izotermelerden saptanan ΔG_{ads}° ve K_{ads} değerleri Bölüm 4'de verilmiştir.

3.2.9. Entalpi (ΔH_{ads}°) ve entropi (ΔS_{ads}°) değerlerinin belirlenmesi

Adsorpsiyon entropisi ve adsorpsiyon ısısı gibi termodinamik adsorpsiyon parametreleri, farklı matematiksel metotlar kullanılarak hesaplanabilmektedir. Tüm sıcaklıklarda ve metallerdeki (yumuşak çelik, bakır ve pirinç) $\Delta S = nF(\partial E_{corr}/\partial T)_p$ meydana gelen korozyon sürecindeki entropi değişimleri açık sistemler için önerilen, eşitliği ile korozyon potansiyelleri ve sıcaklık değerleri kullanarak hesaplanmış ve Bölüm 4'te verilmiştir (Kılınççeker ve Galip, 2018).

Bölüm 4'te verilen E_{corr} ve sıcaklık değerlerinden Schiff bazının denkleminin sabit basınçta türevi alınarak yumuşak çeliğin ΔS_{ads}° değeri hesaplanmıştır.

Örnek: 1.0 M HCl ve $4.0 \cdot 10^{-2}$ M Schiff bazı içeren ortamda yumuşak çelik için ΔS_{ads}° değerinin hesaplanması:

$$\Delta S = nF(\partial E_{corr}/\partial T)_p$$

$$\Delta S_{ads}^{\circ} = 2 \cdot 96485 \cdot [(-0.502 + 0.449) / (338 - 298)]$$

$$= - 255,685 \text{ J/mol.K'dür.}$$

Tüm ortamlar ve metaller için de ΔS_{ads}° değerleri aynı şekilde hesaplanmış ve bulgular Bölüm 4'te verilmiştir.

Örnek: 1.0 M HCl ve $4.0 \cdot 10^{-2}$ M Schiff bazı içeren ortamda yumuşak çelik için ΔH_{298}^* değerinin hesaplanması:

ΔS_{ads}° değerleri hesaplandıktan sonra aşağıdaki temel termodinamik eşitlikte ΔS_{ads}° değerleri yerine koyularak, her sıcaklık ve ortam için ΔH_{ads}° değerleri hesaplanmıştır.

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^* - T\Delta S_{ads}^*$$

Bölüm 4'te verilen ΔG°_{ads} ile yukarıda hesaplanan ΔS°_{ads} değerleri yerine konularak 298 K'de 1,0 M HCl ve $4,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı içeren ortamda ΔH°_{298} hesaplanmıştır.

$$-27,95 \text{ kJ/mol} = \Delta H^*_{ads} - [298 \text{ K} \times (-0,255 \text{ kJ/mol})]$$

$\Delta H^*_{298} = -104 \text{ kJ/mol}$ olarak bulunmuştur.

Diğer sıcaklıklar, ortamlar ve metaller için de ΔH°_{ads} değerleri aynı şekilde hesaplandı ve bulgular Bölüm 4'te verilmiştir.

3.2.10 Yumuşak çelik, bakır ve pirinç elektrotların yüzey morfolojilerinin belirlenmesi

298 K'de İnhibitör içermeyen ve $4,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde 120 saatlik süre sonunda SEM tekniği ve 1,5 saatlik süre sonunda yüzey temas açısı (CA) tekniği ile yumuşak çelik, bakır ve pirinç elektrotların yüzey morfolojileri incelenmiştir. Elde edilen yüzey görüntüleri Bölüm 4'te verilmiştir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Yumuşak çeliğin EIS Bulguları ve Değerlendirilmesi

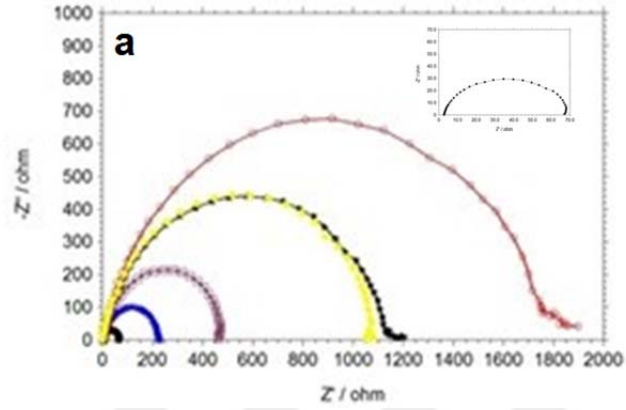
Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi metal/çözelti ara yüzeyini bozmadığı için bu yöntemle daha güvenilir sonuçlar elde edilmektedir (Erbil, 1988). Bu nedenle, yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışını belirlemek için; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü ortamlarda 298 K, 308 K, 318 K, 328 ve 338 K'de EIS ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri de yapılmış ve değerlendirilmiştir.

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışını belirlemek için; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü çözeltilerde elektrotların bir buçuk saat bekletilmesi sonunda 5 mV genlikte ve 10^5 Hz ile 5×10^{-3} Hz frekans aralığında tarama yapılarak impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir.

İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda farklı sıcaklıklarda bir buçuk saat bekleme süresi sonunda elde edilen impedans diyagramları yarım elips şeklinde olmuştur (Şekil 4.1.) (Erbil, 1998). Şekil 4.1.'den net bir şekilde görüldüğü gibi inhibitörlü bütün ortamlarda yüksek frekans bölgesinde oluşan yarım dairelerin yarıçapları, inhibitörsüz ortamlardakinden daha büyük olmuş ve inhibitör derişimi arttıkça yarıçaplar da artmıştır (Rahiman ve ark., 2017). İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda farklı sıcaklıklarda bir buçuk saat bekleme süresi sonunda elde edilen bode diyagramlarından (Şekil 4.2.) akım yoğunluğu değerleri i_{kor} hesaplanmıştır. Nyquist eğrilerinden elde edilen impedans parametreleri; çözelti direnci (R_s), polarizasyon direnci (R_p), inhibisyon etkinliği değerleri (% İE) ve i_{kor} Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

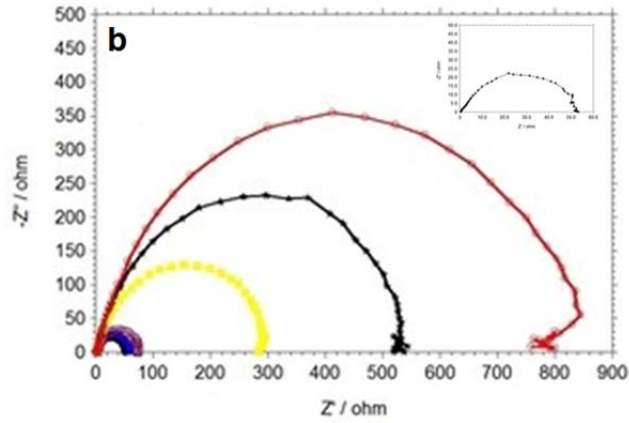
298 K

- 1,0 M HCl
- ▲ 0,0025 M
- ◻ 0,005 M
- 0,01 M
- ★ 0,02 M
- ◊ 0,04 M



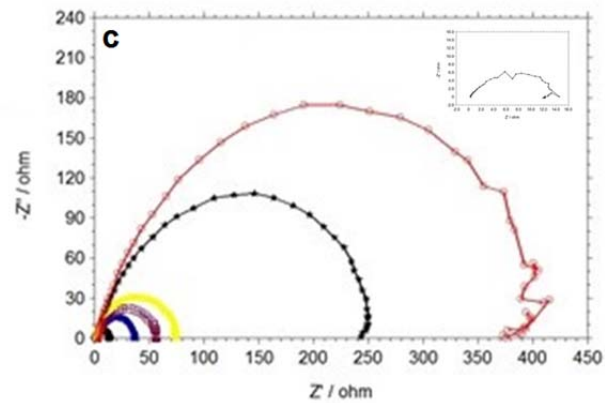
308 K

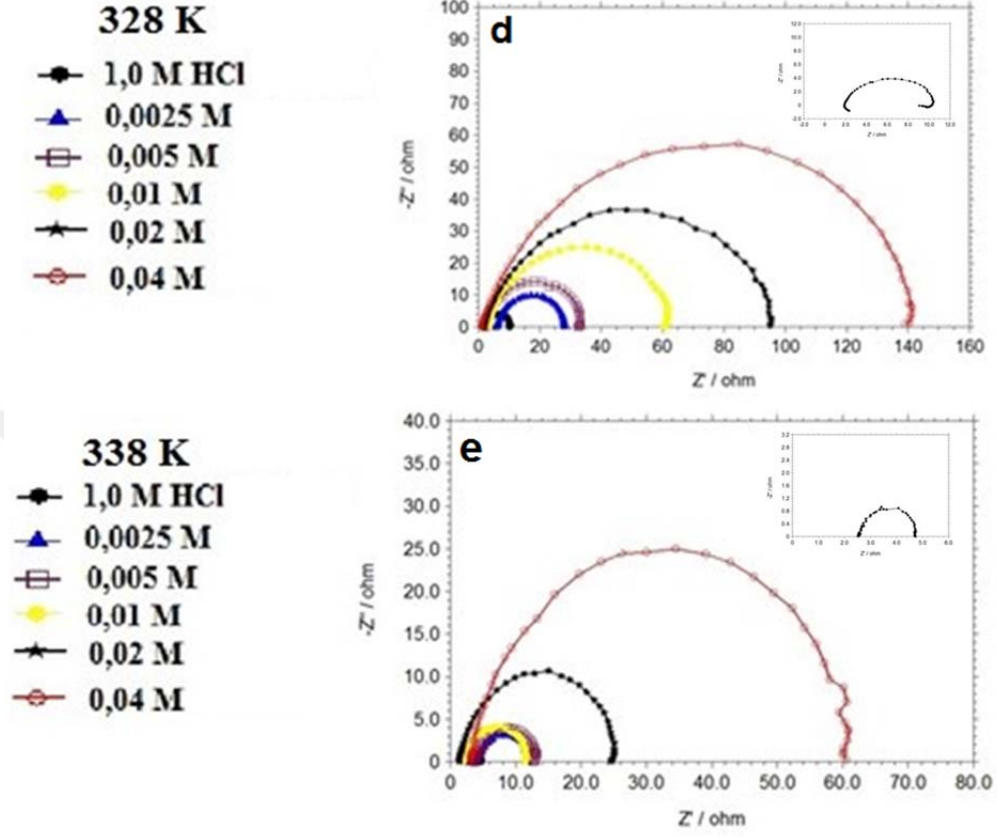
- 1,0 M HCl
- ▲ 0,0025 M
- ◻ 0,005 M
- 0,01 M
- ★ 0,02 M
- ◊ 0,04 M



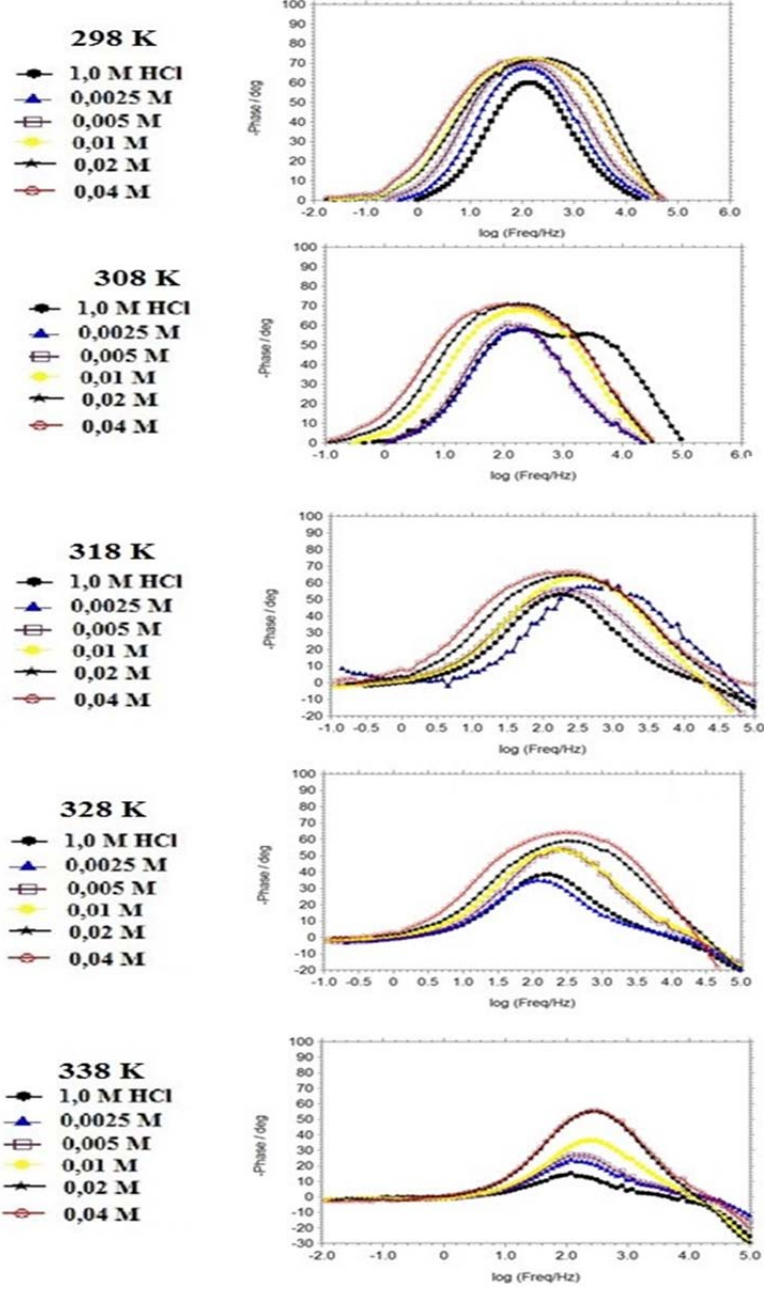
318 K

- 1,0 M HCl
- ▲ 0,0025 M
- ◻ 0,005 M
- 0,01 M
- ★ 0,02 M
- ◊ 0,04 M





Şekil 4.1. Farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1,5 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri (a;298 K, b; 308 K, c; 3018 K, d; 328 K, e; 338 K)



Şekil 4.2. Farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1,5 saat sonunda elde edilen Bode diyagramları

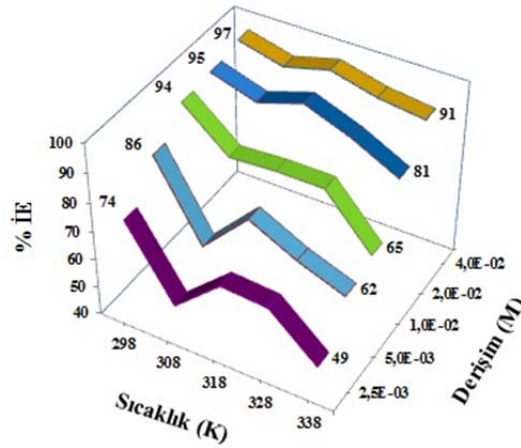
Çizelge 4.1. İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda 1,5 saat soundaki EIS ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri

Schiff Bazı Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	R_s (Ω)	R_p (Ω)	\dot{I}_{kor} ($\mu A/cm^2$)	$\dot{I}E$ (%)
1,0 M HCl	298	3	60	863	-
	308	5	53	976	-
	318	3	13	3981	-
	328	2	10	5175	-
	338	2,5	4,6	11250	-
$2,5 \times 10^{-3}$	298	4	228	227	74
	308	2,8	59	877	10
	318	2,7	36	1438	64
	328	6	27	1917	63
	338	2	9	5750	49
$5,0 \times 10^{-3}$	298	4	420	123	86
	308	2,7	70	739	24
	318	2	55	941	76
	328	2,2	31	1699	68
	338	4	12	4313	62
$1,0 \times 10^{-2}$	298	2,5	1077	48	94
	308	3,1	274	189	81
	318	1,5	71	729	82
	328	3,5	55	941	82
	338	4	13	3981	65
$2,0 \times 10^{-2}$	298	3	1172	44	95
	308	2,5	530	98	90
	318	2,8	248	209	95
	328	2	95	545	89
	338	1,5	24	2156	81
$4,0 \times 10^{-2}$	298	1,2	1840	28	97
	308	4	800	65	93
	318	3,7	400	129	97
	328	1,5	135	383	93
	338	3,2	53	976	91

R_s değerleri 1,2-3,3 Ω aralığında olup çok önemli bir değişiklik göstermemiştir. İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde R_p değeri 60 Ω olmuştur. Bu ortama inhibitör eklendikçe, R_p değerlerinde artışlar olmuştur. R_p değerlerinin dağılım aralığı: Schiff bazında 9–1840 Ω 'dur. R_p en yüksek değerini 4×10^{-2} M'lık Schiff bazı çözeltisinde almış ve 1840 Ω olmuştur (Çizelge 4.1.).

Bir buçuk saat bekleme süresi sonunda R_p değerlerinden hesaplanan % İE değerleri, ortama inhibitör eklendikçe artmıştır. İnhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı: Schiff bazında % 10–97 olmuştur. Çizelge 4.1'de İnhibisyon etkinliği en yüksek değerini 298 K'de $4,0 \times 10^{-2}$ M'lık Hha çözeltisinde almış ve % 97 olmuştur (Zhang ve ark., 2015).

Şekil 4.3'de Sıcaklık arttıkça R_p değerleri azalmış ve sıcaklık artışıyla inhibisyon etkinliği değerleri tüm derişimlerde azalmıştır. Sıcaklığın artmasıyla polarizasyon direncindeki azalma, sıcaklık artışına bağlı olarak yumuşak çeliğinin yüzeyine tutunan Schiff bazı molekül sayısının azaldığının bir kanıtıdır (Özkır ve ark., 2012).



Şekil 4.3. Yumuşak çelik için farklı sıcaklık ve derişimlerde Schiff bazı için Nyquist eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliği değerleri

Farklı sıcaklık ve derişimlerde Hha için Nyquist eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliği değerleri üç boyutlu grafikler halinde çizilerek Şekil 4.3.'de verilmiştir. Bu grafikten inhibisyon etkinliği değerlerinin çalışılan her derişimde sıcaklık artışıyla azaldığı net bir şekilde görülmektedir.

4.2. Yumuşak çeliğin Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri ve Bulgularının Değerlendirilmesi

Bir başka elektrokimyasal yöntem olan potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle, yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü ortamlarda 298 K'de ve sıcaklığın inhibisyona etkisini belirleyebilmek için; 308, 318, 328 ve 338 K'de yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek incelenmiştir. Schiff bazı elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.4.'de bu eğrilerden elde edilen potansiyodinamik polarizasyon parametreleri Çizelge 4.2.'de verilmiş ve değerlendirilmiştir.

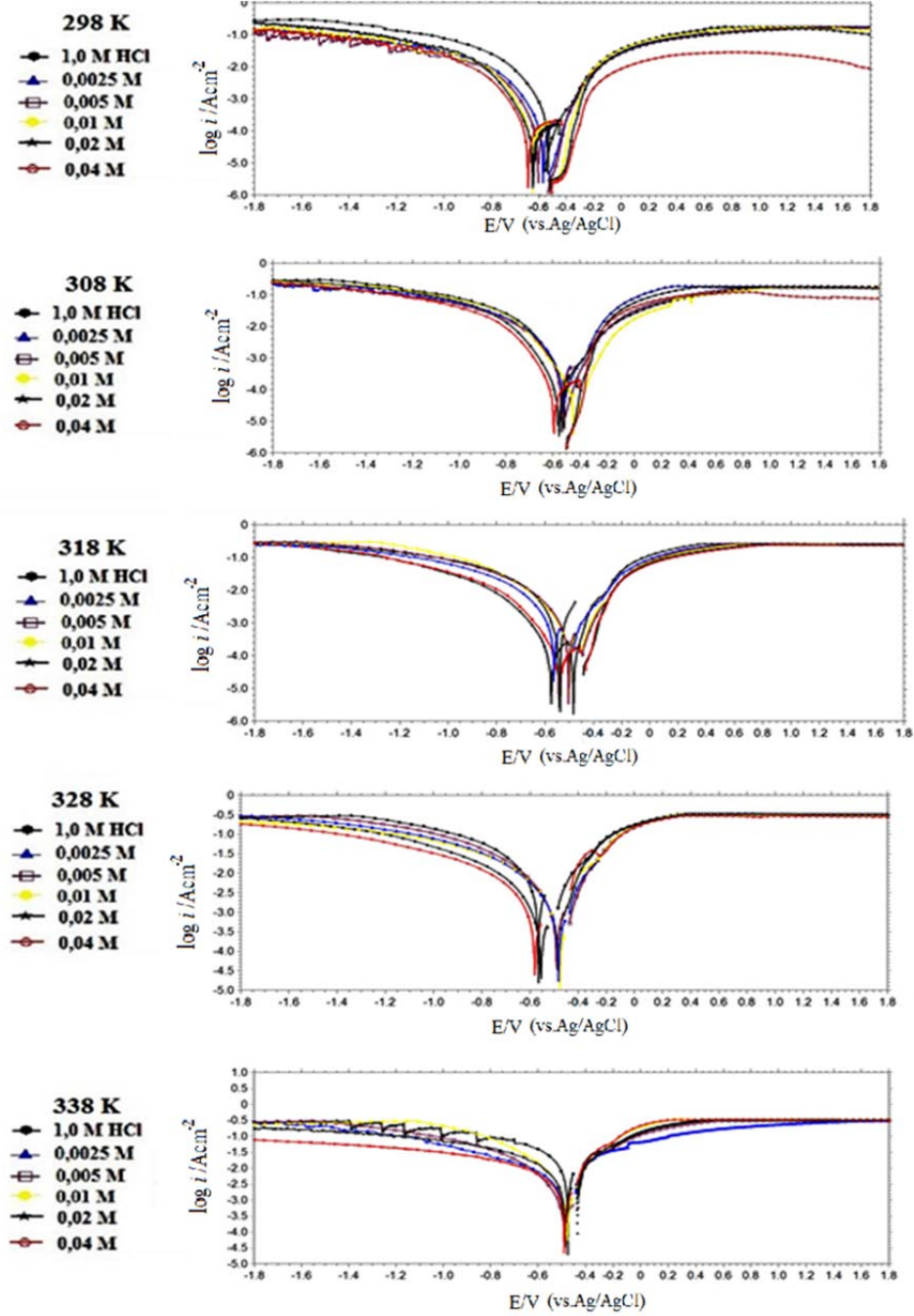
4.3. Yumuşak Çeliğin Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden yumuşak çeliğin doğrudan okunan E_{kor} değerleri inhibitörsüz ortamda 298 K'de -0,450 V iken 308 K'de -0,475 V, 318 K'de -0,531 V, 328 K'de -0,541 V ve 338 K'de -0,548 V olmuştur (Çizelge 4.2.). Sıcaklık arttığında E_{kor} değerleri biraz negatif potansiyellere doğru kaymıştır. Schiff bazı derişimi $2,5 \times 10^{-3}$ M, $5,0 \times 10^{-3}$ M, $1,0 \times 10^{-2}$, $2,0 \times 10^{-2}$ M ve $4,0 \times 10^{-2}$ M olan çözeltilerde 298 K'de sırasıyla -0,455 V, -0,459 V, -0,454, -0,479 V, -0,449 V olmuştur. 298 K'de İnhibitörsüz ve inhibitör içeren çözeltideki maksimum potansiyel değişimi 29 mV olmuştur ($0,479 - 0,450 = 0,029$ V x 1000 mV/ 1 V = 29 mV).

Şekil 4.4.'deki eğrilerden 308–328 K'de hesaplanan korozyon parametreleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir. 1,0 M HCl çözeltisinde 308 K, 318 K,

328 K ve 338 K’de saptanan; E_{kor} değerleri sırasıyla $-0,475$ V, $-0,531$ V, $-0,541$ V ve $-0,548$ V olmuştur. Katodik bölge ($-1,1$ V) ve Anodik bölge ($0,9$ V) ve akımı değerleri yüksek sıcaklıklarda (308 K, 318 K, 328 K ve 338 K) inhibitör derişimi arttıkça azalmıştır. 308 K, 318 K 328 K ve 338 K’de de ortama inhibitör ilavesiyle yumuşak çelik yüzeyine iyi adsorlanmasına bağlı olarak iyonik iletkenlik her iki uçtada azaldığından, akım yoğunluğu değerleri azalmıştır (Kılınççeker ve Doğan, 2015); (Çizelge 4.2.).

Asidik ortamda Schiff bazının derişiminin artması hem anodik hem de katodik akım yoğunluğunu azaltmakta (Şekil 4.4.) ve korozyon potansiyelini fazla değiştirmemektedir. Bu nedenlerle yumuşak çelik elektrottaki schiff bazının HCl’li ortamda karma-tip inhibitör olarak davrandığı düşünölmektedir (Bedaire ve ark., 2017).



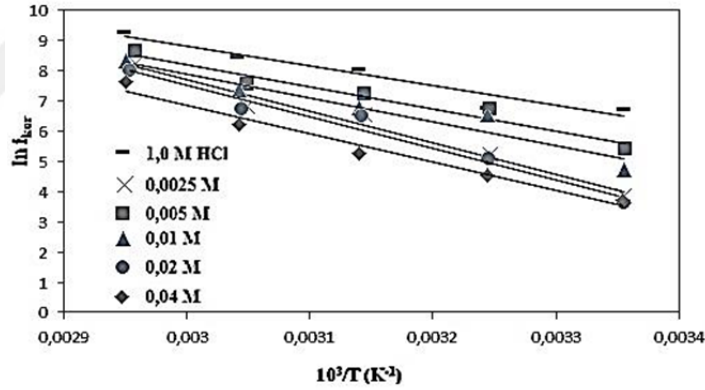
Şekil 4.4. Yumuşak çeliğin schiff Bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Çizlge 4.2. Yumuşak çeliğin farklı sıcaklıklarda Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

Schiff Bazı Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	E_{kor} (V/ Ag/AgCl)	$i_{-1,100 \text{ V/A cm}^{-2}}$ (10^{-3})	$i_{+0,900 \text{ V/A cm}^{-2}}$ (10^{-3})
1,0 M HCl	298	-0,450	84,976	319,595
	308	-0,475	91,474	326,513
	318	-0,531	127,917	348,899
	328	-0,541	216,272	346,896
	338	-0,548	231,142	354,813
$2,5 \times 10^{-3}$	298	-0,455	49,522	281,838
	308	-0,460	93,756	318,273
	318	-0,520	116,144	332,966
	328	-0,524	117,489	342,767
	338	-0,538	185,866	345,939
$5,0 \times 10^{-3}$	298	-0,459	47,995	256,980
	308	-0,460	81,997	296,824
	318	-0,476	114,815	319,595
	328	-0,521	115,877	332,860
	338	-0,524	119,939	344,349
$1,0 \times 10^{-2}$	298	-0,454	45,582	239,607
	308	-0,460	76,683	283,074
	318	-0,475	103,920	311,315
	328	-0,504	106,169	313,184
	338	-0,514	118,850	338,844
$2,0 \times 10^{-2}$	298	-0,479	43,411	224,480
	308	-0,481	69,167	278,612
	318	-0,495	76,789	286,088
	328	-0,513	85,192	304,159
	338	-0,534	110,331	310,455
$4,0 \times 10^{-2}$	298	-0,449	31,739	88,572
	308	-0,453	50,535	219,028
	318	-0,455	56,806	271,268
	328	-0,483	61,944	262,966
	338	-0,502	79,432	272,521

4.4. Yumuşak Çeliğin Aktivasyon Enerjisi Bulguları ve Değerlendirilmesi

İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda beş farklı derişimde; $2,5 \times 10^{-2}$ M– $4,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı, içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde E_a^* değerleri saptanmıştır. Bunun için 298 K, 308 K, 318 K, 328 K ve 338 K’de bode eğrilerinden elde edilen i_{kor} değerlerinin neperien logaritması (\ln) alınarak $\ln i_{kor}$ ’un $1/T$ ’ye göre değişimi çizilerek Şekil 4.5.’deki Arrhenius doğruları elde edilmiştir. E_a^* değerleri hesaplanarak Çizelge 4.3.’de verilmiştir. İnhibitörsüz ortamda E_a^* 55,3 kJ/mol bulunmuştur. Schiff bazı içeren ortamlarda E_a^* değerleri, inhibitörsüz ortama göre daha yüksek değerler almıştır. E_a^* ’nın dağılım aralığı; Schiff bazı içeren ortamlarda 60,8–87,6 kJ/mol olmuştur. Buna göre, inhibitör moleküllerinin artan sıcaklıkla metal yüzeyine fiziksel olarak adsorlandıkları sonucuna varılmıştır (Avcı ve ark., 2008; Negm ve ark., 2010).



Şekil 4.5. 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl ile farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ortamlarda elde edilen Arrhenius doğruları

Çizelge 4.3. İnhibitör içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan E_a^* değerleri

İnhibitör Derişimi (M)	Aktivasyon Enerjisi (E_a^* , kJ/mol)
	Schiff Bazı
0	55,3
$2,5 \times 10^{-3}$	87,6
$5,0 \times 10^{-3}$	60,8
$1,0 \times 10^{-2}$	66,7
$2,0 \times 10^{-2}$	86,3
$4,0 \times 10^{-2}$	79,2

E_a^* 'nın inhibitörlü ortamda inhibitörsüz ortamdakinden daha yüksek olduğu ayrıca birçok araştırmada bildirilmiştir (Benali ve ark., 2006; Al-Sabagh ve ark., 2011). İnhibitörlü çözeltide E_a^* 'nın azalması, metal yüzeyinde inhibitörün kimyasal olarak adsorplanması ile açıklanabilir. Tersine durumda yani inhibitör molekülleri varlığında, inhibitör içermeyen ortama göre E_a^* değerlerinin artması fiziksel adsorpsiyon şeklinde açıklanabilir (Avcı ve ark., 2008; Negm ve ark., 2010).

4.5. Yumuşak Çeliğin Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamik Parametrelerinin (ΔG_{ads}^o ve K_{ads}) değerlendirilmesi

Bölüm 3'de Schiff bazı için beşer farklı (Langmuir, Flory-Huggins, Temkin, Frumkin ve Freundlich) adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinin çiziminde 298 K, 308 K, 318 K, 328 K ve 338 K'de EIS yönteminden saptanan yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanılmıştır. $R^2=0,950$ 'nin üzerindeki değerler, güvenilir kabul edilmektedir. (Kesici ve ark., 2007). Schiff bazı Hha moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonlarının, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu kabul edilmiştir. Sıcaklığın ΔG_{ads}^o değerine etkisini belirlemek amacıyla beş farklı sıcaklıkta (298 K–338 K) bir buçuk saat denge sonunda EIS yönteminden saptanan Schiff bazının beş derişimi

İçin saptanan yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanılarak 298, 318, 328 ve 338 K'de sıcaklıkta Langmuir adsorpsiyon izotermi çizilmiştir (Şekil 4.6).

Langmuir adsorpsiyon izoterminden farklı bekleme süreleri sonunda hesaplanan K_{ads} ve ΔG_{ads}° değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Yumuşak Çeliğin farklı sıcaklıklarda Schiff Bazı için hesaplanan K_{ads} ve ΔG_{ads}° parametreleri

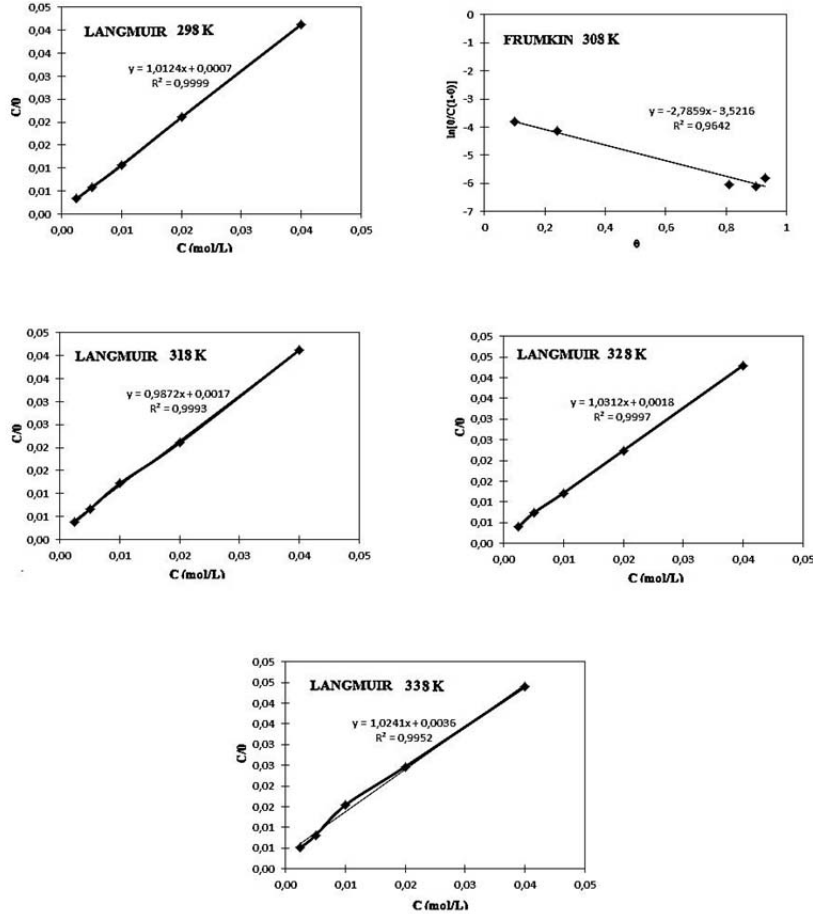
İnhibitör/ T (K)	K_{ads}	ΔG_{ads}° (kJ/mol)
<u>Schiff bazı</u>		
298	1429	-27,95
308	64	-20,26
318	588	-25,75
328	556	-25,61
338	278	-23,89

Sıcaklığın ΔG_{ads}° değerine etkisini belirlemek amacıyla 298 K–338 K'de farklı derişimlerdeki inhibitörlerin bir buçuk saat denge sonunda EIS ölçümlerinden elde edilen yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanılarak her sıcaklıkta Langmuir adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Bu izotermilerden hesaplanan ΔG_{ads}° ve K_{ads} değerleri Çizelge 4.4.'de verilmiştir. Schiff bazı içeren ortamlarda için saptanan K_{ads} tüm sıcaklıklarda çok büyük olmuş, ΔG_{ads}° değerleri sıcaklık arttıkça -20 kJ/mol'den daha negatif değerler almıştır.

Metal/çözelti ara yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon kimyasal ya da fiziksel olabilir. ΔG_{ads}° değerinin -40 kJ/mol'den daha negatif değerler aldığı durumlarda, organik molekülden metal yüzeyine koordine tip bağ yapmak için yük transferini gerektiren etkileşimler olduğu adsorpsiyonun güçlü adsorpsiyon olduğu kabul edilir. $-\Delta G_{ads}^{\circ}$ dağılım aralıkları schiff bazı içeren çözeltilerde 27,95

– 20,26 kJ/mol olmuştur. ΔG°_{ads} değerinin -20 kJ/mol veya daha düşük olduğu durumlarda yüklü metal ile yüklü organik moleküller arasında elektrostatik etkileşimler olduğu ve adsorpsiyonun fiziksel olduğu kabul edilir (Negm ve ark.,2010).

Çizelge 4.4’de görülen Schiff bazına ait ΔG°_{ads} değerlerinin -20 kJ/mol dolayında olması, adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir (Li ve ark., 2012).



Şekil 4.6. Yumuşak Çeliğin 298 K–338 K’de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + Schiff bazı içeren ortamlardaki adsorpsiyon izotermleri

4.6. Yumuşak Çeliğin Termodinamik Parametrelerinin (ΔS_{ads}° ve ΔH_{ads}°) Değerlendirilmesi

ΔS_{ads}° 'nin değerleri ortama inhibitör eklendikçe ve en yüksek derişimde ($4,0 \times 10^{-2}$ M Hha + 1,0 M HCl) $-255,685$ j/mol.K olarak minium olmuştur. İnhibitör bileşiklerinde ΔS° değerlerinin ortama inhibitor eklendikçe daha da azalması inhibitor eklendikçe çözeltilerde bulunan inhibitör molekülleri ile su moleküllerinin ile yer değiştirmesi sonucu düzensizliğin azalması ile açıklanabilir (Özkır ve ark; 2012; Kılınçeker ve ark; 2008, Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. Yumuşak Çeliğin Hha içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan ΔS_{ads}° değerleri

İnhibitör Derişimi (M)	Entropi Değişimi (ΔS_{ads}° , J/mol.K)
	Schiff Bazı
0	-472,777
$2,5 \times 10^{-3}$	-400,413
$5,0 \times 10^{-3}$	-313,576
$1,0 \times 10^{-2}$	-289,455
$2,0 \times 10^{-2}$	-265,334
$4,0 \times 10^{-2}$	-255,685

İnhibitör moleküllerinin ekzotermik adsorpsiyonu ($\Delta H_{ads} < 0$) ya fiziksel adsorpsiyonu; endotermik adsorpsiyonu ($\Delta H_{ads} > 0$) kimyasal adsorpsiyon ya da inhibitör moleküllerinin yüksek sıcaklıklarda da yüzeye kararlı tutunduğu belirtilmiştir. (Özkır ve ark., 2012).

Çizelge 4.6. Yumuşak Çeliğin Hha içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan ΔH_{ads}° değerleri

İnhibitör Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	Entalpi Değişimi (ΔH_{ads}° , kJ/mol)
0	298	-168,838
$2,5 \times 10^{-3}$		-147,273
$5,0 \times 10^{-3}$		-121,396
$1,0 \times 10^{-2}$		-114,208
$2,0 \times 10^{-2}$		-107,020
$4,0 \times 10^{-2}$		-104,144
0		308
$2,5 \times 10^{-3}$	-143,587	
$5,0 \times 10^{-3}$	-116,841	
$1,0 \times 10^{-2}$	-109,412	
$2,0 \times 10^{-2}$	-101,983	
$4,0 \times 10^{-2}$	-99,011	
0	318	
$2,5 \times 10^{-3}$		-153,081
$5,0 \times 10^{-3}$		-125,467
$1,0 \times 10^{-2}$		-117,797
$2,0 \times 10^{-2}$		-110,126
$4,0 \times 10^{-2}$		-107,058
0		328
$2,5 \times 10^{-3}$	-156,945	
$5,0 \times 10^{-3}$	-128,463	
$1,0 \times 10^{-2}$	-120,551	
$2,0 \times 10^{-2}$	-112,640	
$4,0 \times 10^{-2}$	-109,475	
0	338	
$2,5 \times 10^{-3}$		-159,230
$5,0 \times 10^{-3}$		-129,879
$1,0 \times 10^{-2}$		-121,726
$2,0 \times 10^{-2}$		-113,573
$4,0 \times 10^{-2}$		-110,312

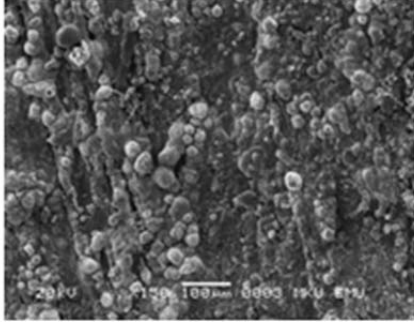
Saptanan Schiff bazı için tüm sıcaklıklarda negatif olmuştur. ΔH_{ads}° 'nin, negatif değerleri inhibitör moleküllerinin adsorpsiyon süreçlerinin bahsedilen sıcaklıklarda ekzotermik olduğu ve polarizasyon direncinin sıcaklık artışıyla azalması bu sonuçla da uyumludur (Özkır ve ark., 2012; Kılınççeker ve Doğan; 2015; Çizelge 4.6).

4.7. Yumuşak Çelik Elektrotların SEM, AFM ve Yüzey Temas Açısı (CA) Analiz Bulguları ve Değerlendirilmesi

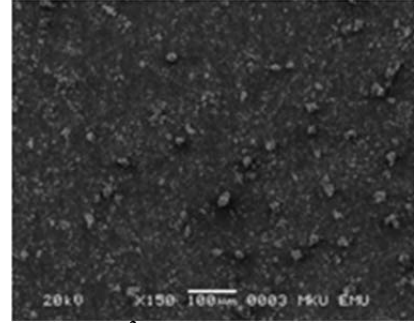
298 K'de İnhibitör içermeyen ve $4,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde 120 saatlik süre sonunda SEM tekniği ve 1,5 saatlik süre sonunda yüzey temas açısı (CA) tekniği ile yumuşak çelik elektrotların yüzey morfolojileri incelenmiştir.

4.7.1. Yumuşak Çeliğin SEM bulguları

Yumuşak Çelik Elektrotlar SEM tekniği ile incelenmiş, 150 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri Şekil 4.7.'de verilmiştir. Bu mikrograflardan görüldüğü gibi asidik inhibitörsüz ortamda bekletilmiş elektrot yüzeylerinde girintili-çukuntulu, çukurcuk görünümünde büyük kara lekeler gözlenmektedir. Asidik ortama eklenen inhibitörlerde yüzeylerin düz bir görünüm aldığı, kara lekelerin ve çukurcukların yok olduğu görülmüştür (Tansuğ ve ark., 2014).



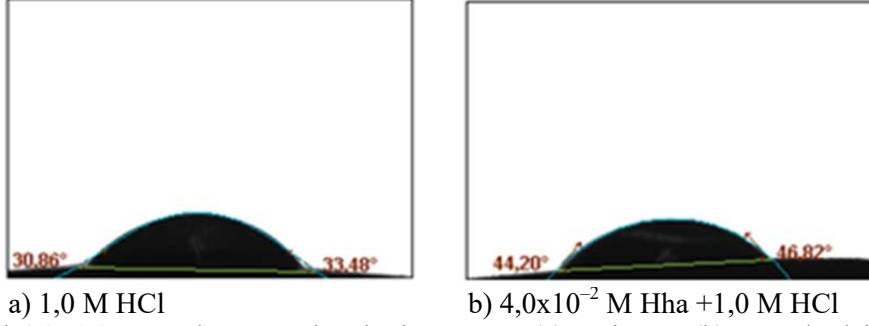
a) 1,0 M HCl

b) $4,0 \times 10^{-2}$ M Hha + 1,0 M HCl

Şekil 4.7. $4,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı içermeyen (a) ve içeren (b) asidik ortamlarda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların 150 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri

4.7.2. Yumuşak Çeliğin Yüzey Temas Açısının (CA) Belirlenmesi

Yüzey temas açısı (CA) ölçümleri, sabit bir damlacık yöntemiyle 4 μ L damıtılmış su damlacıklarının, KSV Attention ThetaLite TL 101 Optik Tansiyometresi kullanılarak 298 K'de, yumuşak çelik elektrotların, 1,0 M HCl içeren ve $4,0 \times 10^{-2}$ M Hha + 1,0 M HCl içeren ortamda 1.5 saat bekletildikten sonra yapılmıştır. Elektrot yüzeyi ile saf su damlası arasındaki temas açısı, inhibitör olmayan elektrotta $30,86^\circ$ ve inhibitörle kaplanmış elektrotta $44,20^\circ$ olarak belirlendi ve Şekil 4.8'de verilmiştir. Bu sonuçlar, inhibitörsüz yumuşak çelik elektrotlu $30,86^\circ$ yüzey temas açısının, bu elektrotun hidrofilitésinin arttığını ve su damlacıklarının içe doğru itildiğini gösterdiğini göstermektedir (Zhu ve ark., 2017). İnhibitörle kaplanmış yüzey, hidrofobik karakterin artmasına bağlı olarak $44,20^\circ$ 'lik bir temas açısının oluştuğunu ve suyun metal yüzey üzerine dışarı doğru itildiğini göstermektedir. Bu sonuçlar, bu yaklaşımda inhibitör moleküllerin yumuşak çelik yüzeyinde iyi adsorplandığını göstermiştir (Foss ve ark., 2009; Thomas ve ark., 1992).



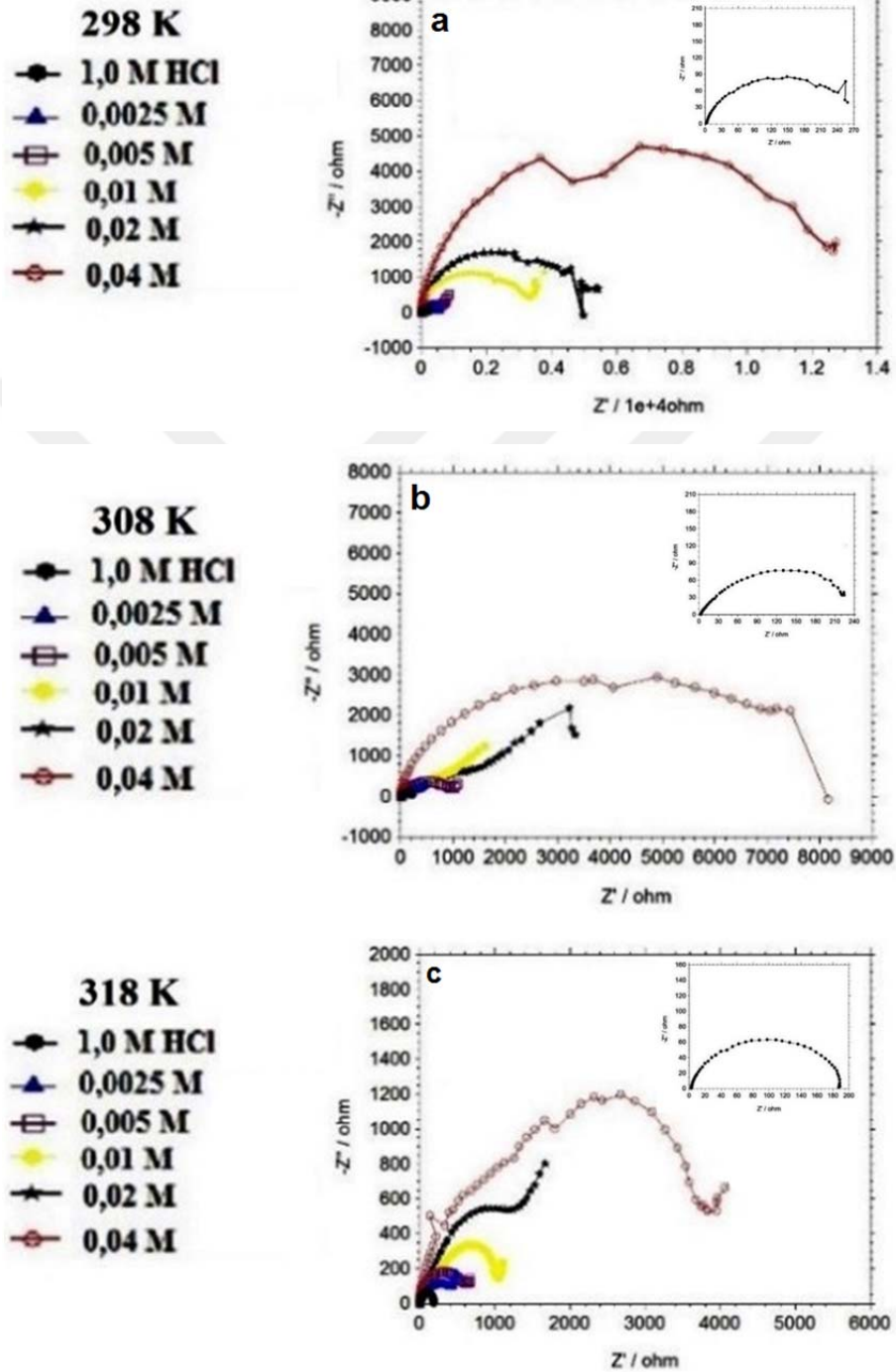
a) 1,0 M HCl
 b) $4,0 \times 10^{-2}$ M Hha + 1,0 M HCl
 Şekil 4.8. 1,0 M HCl ortamında Hha içermeyen (a) ve içeren (b) ortamlardaki 1,5 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun Yüzey Temas Açısı görüntüleri

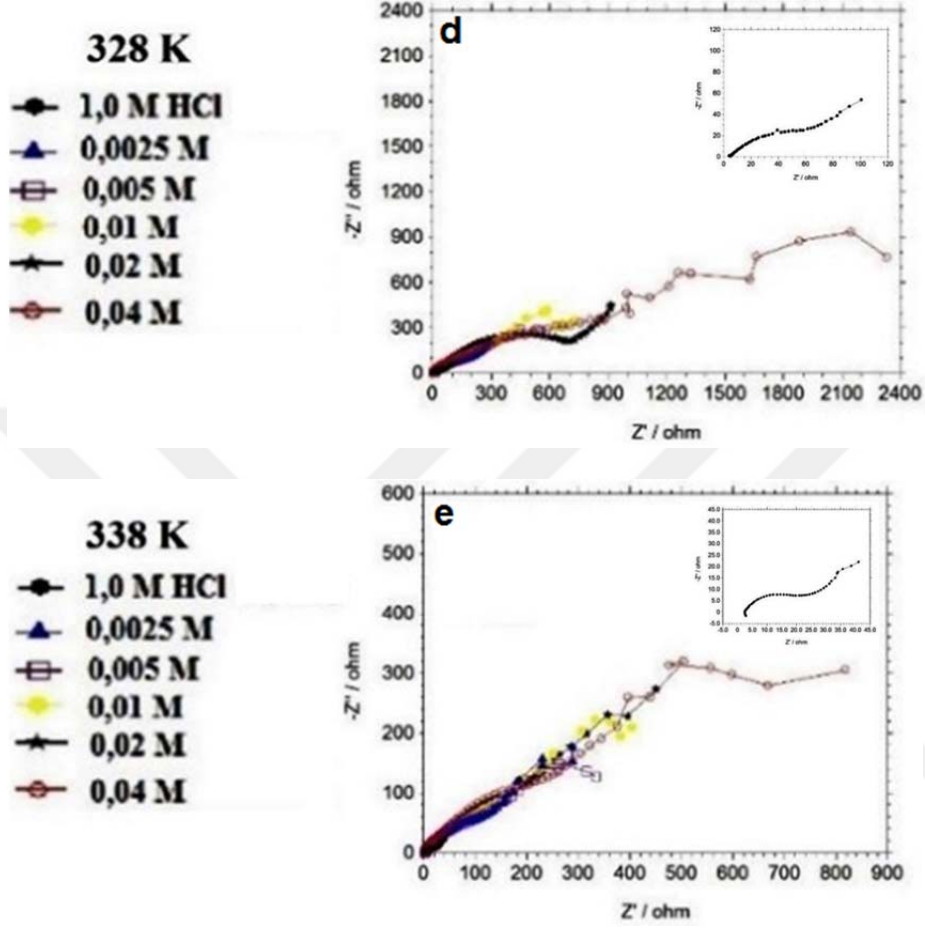
4.8. Bakırın EIS Bulguları ve Değerlendirilmesi

Bakırın elektrokimyasal davranışını belirlemek için; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü ortamlarda 298 K, 308 K, 318 K, 328 ve 338 K'de EIS ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri de yapılmış ve değerlendirilmiştir.

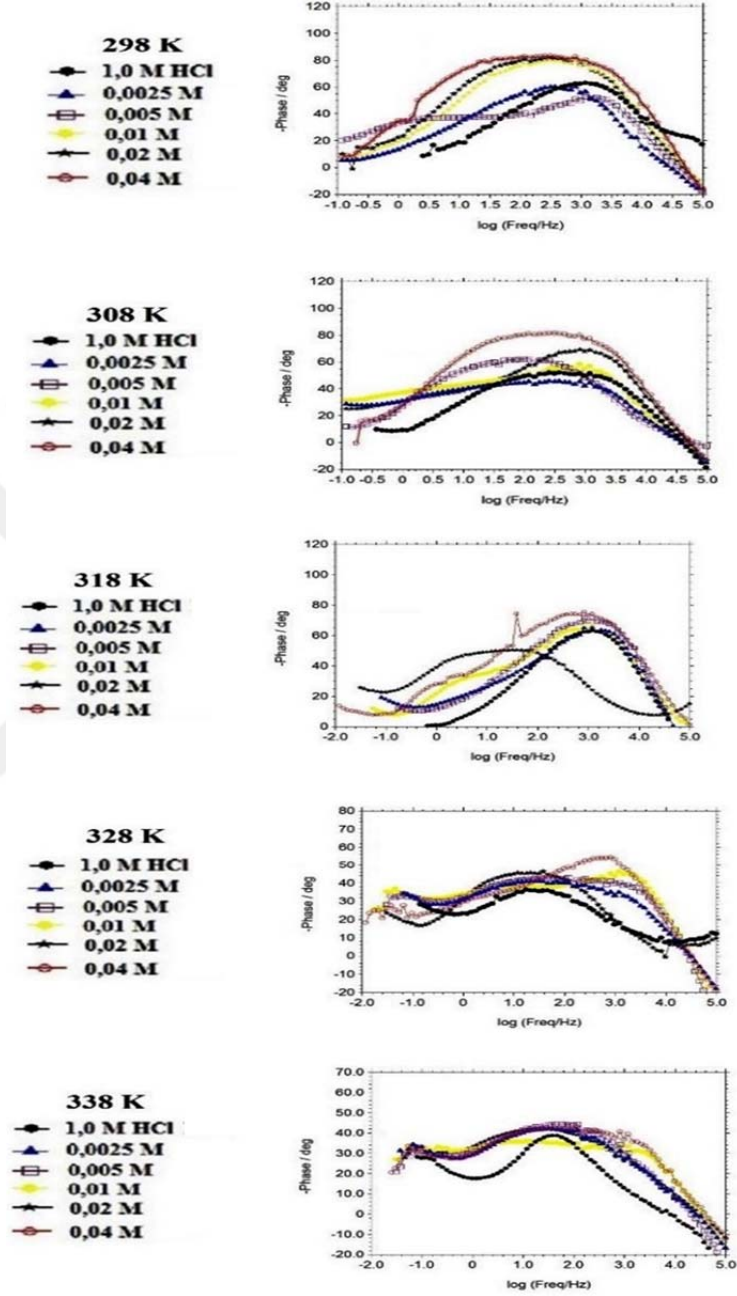
Bakırın elektrokimyasal davranışını belirlemek için; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü çözeltilerde elektrotların bir buçuk saat bekletilmesi sonunda 5 mV genlikte ve 10^5 Hz ile 5×10^{-3} Hz frekans aralığında tarama yapılarak impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir.

Şekil 4.9.'dan net bir şekilde görüldüğü gibi inhibitörlü bütün ortamlarda yüksek frekans bölgesinde oluşan eğrilerin yarıçapları, inhibitörsüz ortamlardakinden daha büyük olmuş ve inhibitör derişimi arttıkça artmıştır. (Kılınççeker ve ark., 2015; Bedaira ve ark., 2017). İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda farklı sıcaklıklarda bir buçuk saat bekleme süresi sonunda elde edilen bode diyagramlarından (Şekil 4.9.) akım yoğunluğu değerleri i_{kor} hesaplanmıştır. Nyquist eğrilerinden elde edilen impedans parametreleri; çözelti direnci (R_s), polarizasyon direnci (R_p), inhibisyon etkinliği değerleri (% İE) ve i_{kor} Çizelge 4.7.'de verilmiştir.





Şekil 4.9. Bakır için farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1,5 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri (a;298 K, b; 308 K, c; 318 K, d; 328 K, e; 338 K)



Şekil 4.10. Bakır için farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1,5 saat sonunda elde edilen Bode diyagramları

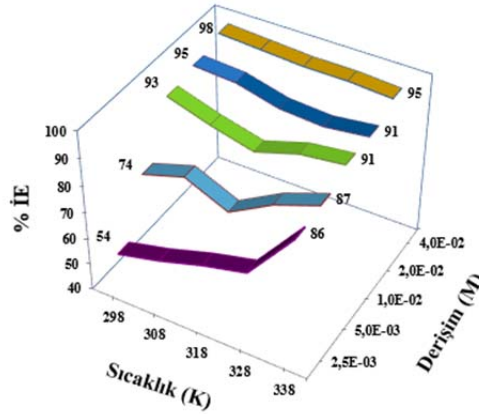
Çizelge 4.7. Bakırın inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda 1,5 saat sonundaki EIS ölçümlerinden elde edilen korozyon parametreleri

Schiff Bazı Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	R_s (Ω)	R_p (Ω)	I_{kor} ($\mu A/cm^2$)	$\dot{I}E$ (%)
1,0 M HCl	298	3,240	261,818	99,306	-
	308	3,336	226,464	114,809	-
	318	3,261	186,209	139,628	-
	328	3,856	112,201	231,727	-
	338	2,847	46,881	554,596	-
$2,5 \times 10^{-3}$	298	5,187	571,478	45,496	54
	308	3,240	537,031	48,414	58
	318	1,993	503,500	51,639	63
	328	4,144	345,144	75,331	67
	338	1,944	329,610	78,881	86
$5,0 \times 10^{-3}$	298	3,457	1013,911	25,643	74
	308	1,040	1056,817	24,602	79
	318	4,213	669,885	38,813	72
	328	3,600	601,174	43,249	81
	338	2,293	356,451	72,941	87
$1,0 \times 10^{-2}$	298	5,800	3854,784	6,745	93
	308	2,400	1936,422	13,427	88
	318	4,213	1132,400	22,960	84
	328	1,865	997,700	26,060	89
	338	4,413	522,396	49,771	91
$2,0 \times 10^{-2}$	298	2,107	5649,370	4,602	95
	308	1,387	3767,038	6,902	94
	318	1,680	1811,340	14,354	90
	328	1,865	1013,911	25,643	89
	338	4,413	514,044	50,579	91
$4,0 \times 10^{-2}$	298	4,800	12676,519	2,051	98
	308	3,467	8433,348	3,083	97
	318	4,200	4436,087	5,861	96
	328	1,536	2529,298	10,280	96
	338	1,200	881,049	29,510	95

R_s değerleri 1,2-5,2 Ω aralığında olup çok önemli bir değişiklik göstermemiştir. 298 K'de İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde R_p değeri 262 Ω olmuştur. Bu ortama inhibitör eklendikçe, R_p değerleri de artmıştır. R_p değerlerinin dağılım aralığı: Schiff bazında 47–12677 Ω 'dur. 298 K'de R_p en yüksek değerini 4×10^{-2} M'lık Schiff bazı çözeltisinde almış ve 12677 Ω olmuştur (Çizelge 4.7.).

Bir buçuk saat bekleme süresi sonunda R_p değerlerinden hesaplanan % İE değerleri, ortama inhibitör eklendikçe artmıştır. İnhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı: Schiff bazında % 54–98 olmuştur. İnhibisyon etkinliği en yüksek değerini 298 K'de 4×10^{-2} M'lık Hha çözeltisinde almış ve % 98 olmuştur. (Çizelge 4.7.).

Şekil 4.11'de Sıcaklık arttıkça R_p değerleri azalmış ve sıcaklık artışıyla inhibisyon etkinliği değerleri tüm derişimlerde azalmıştır. Sıcaklığın artmasıyla polarizasyon direncindeki azalma, sıcaklık artışına bağlı olarak bakırın yüzeyine tutunan Schiff bazı molekül sayısının azaldığını bir göstermiştir (Mendonça ve ark., 2017; Özkır ve ark., 2012).



Şekil 4.11. Bakırın farklı sıcaklık ve derişimlerde Schiff bazı için Nyquist eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliği değerleri

Bakırın farklı sıcaklık ve derişimlerde Schiff bazı için Nyquist eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliği değerleri üç boyutlu grafikler halinde çizilerek Şekil 4.11.'de verilmiştir. Bu grafikten inhibisyon etkinliği değerlerinin çalışılan her derişimde sıcaklık artışıyla azaldığı net bir şekilde görülmektedir.

4.9. Bakırın Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri ve Bulgularının Değerlendirilmesi

Potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle, bakırın elektrokimyasal davranışı; 298-338 K aralığında inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü ortamlarda yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek incelenmiştir.

Schiff bazından elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.12.'de bu eğrilerden elde edilen potansiyodinamik polarizasyon parametreleri Çizelge 4.8.'de verilmiş ve değerlendirilmiştir.

4.10. Bakırın potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi

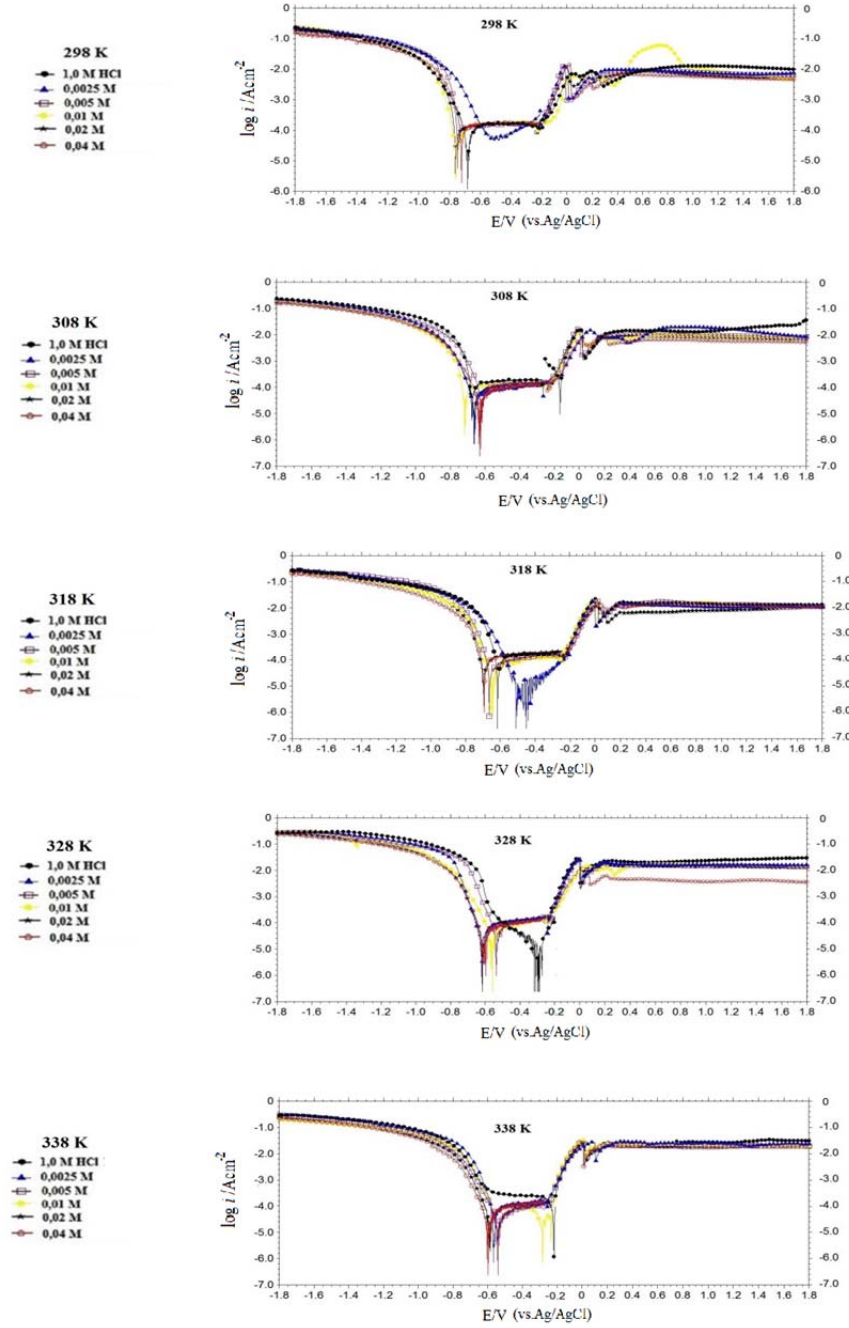
Yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden bakırın doğrudan okunan E_{kor} değerleri inhibitörsüz ortamda 298 K'de -0,185 V iken 308 K'de -0,196 V, 318 K'de -0,203 V, 328 K'de -0,252 V ve 338 K'de -0,269 V olmuştur (Çizelge 4.8.). Sıcaklık arttığında E_{kor} değerleri biraz negatif potansiyellere doğru kaymıştır. Schiff bazı derişimi $2,5 \times 10^{-3}$ M, $5,0 \times 10^{-3}$ M, $1,0 \times 10^{-2}$, $2,0 \times 10^{-2}$ M ve $4,0 \times 10^{-2}$ M olan çözeltilerde 298 K'de sırasıyla -0,211 V, -0,216 V, -0,230, -0,220 V, -0,236 V olmuştur. 298 K'de İnhibitörsüz ve inhibitör içeren çözeltideki maksimum potansiyel değişimi 51 mV olmuştur ($0,236 - 0,185 = 0,051$ V x 1000 mV/ 1 V = 51 mV).

Bakır elektrodun referans elektrota karşı açık devre potansiyeli ölçüldükten sonra, 2 mV/s tarama hızıyla önce katodik yöne doğru (-1,8 mV), tarama yapıp temizlenerek 1,5 saatlik bekleme süresi sonunda anodik yöne doğru (1,8 mV) tarama yapılmış ve yarı logaritmik [$\log i$ ($A.cm^{-2}$)] akım yoğunluğu değerleri

belirlendi. Bu eğrilerden, E_{kor} , katodik bölge (-1,300 V) ve anodik bölge (1,200 V) akım değerleri belirlenmiş, elde edilen Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Şekil 4.12.’deki eğrilerden 308–328 K’de elde edilen E_{kor} değerleri Çizelge 4.8.’de verilmiştir. 1,0 M HCl çözeltisinde 308 K, 318 K, 328 K ve 338 K’de saptanan; E_{kor} değerleri sırasıyla -0,196 V, -0,203 V, -0,252 V ve -0,269 V olmuştur (Çizelge 4.8). Şekil 4.12.’deki eğrilerden 308–328 K’de elde edilen E_{kor} değerleri Çizelge 4.8.’de verilmiştir.

298 K’de İnhibitörsüz ortamda -1,300 V potansiyelde katodik bölgede akım; 121,0 mA/cm² iken, inhibitör derişimi arttıkça azalmış ve en yüksek derişim olan 4×10^{-2} M’ da 65 mA/cm² olmuştur. 298 K’de İnhibitörsüz ortamdaki 1,200 V potansiyelde anodik akımı; 13 mA/cm² iken, inhibitör derişimi arttıkça azalmış ve en yüksek derişim olan 4×10^{-2} M’ da 5 mA/cm² olmuştur. Tüm sıcaklıklarda schiff bazının derişimlerinin artmasıyla bakır yüzeyine iyi adsorplanmasına bağlı olarak iyonik iletkenlik her iki uçtada azaldığından, akım yoğunluğu değerleri azalmıştır (Çizelge 4.8.), (Şekil 4.12). Bakırın HCl çözeltisi -0,6 V ile -0,2 V aralığında CuCl oluşumu ile karakterize edilen 1. pasiflik bölgesi gözlenmiş, daha sonra Cu²⁺ anodik çözünme reaksiyonu gerçekleşmiş, 0,2 V ve daha pozitif potansiyelerde CuCl⁺ oluşumu ile karakterize edilen pasiflik gözlemlenmiştir (Kılınççeker ve Doğan, 2015). Asidik ortamda Schiff bazının derişiminin artması hem anodik hem de katodik akım yoğunluğunu azaltmakta (Şekil 4.12.) ve korozyon potansiyelini fazla değiştirmemektedir. Bu nedenlerle bakırda schiff bazının HCl’li ortamda karma–tip inhibitör olarak davrandığı düşünülmektedir (Kılınççeker, ve ark., 2013).



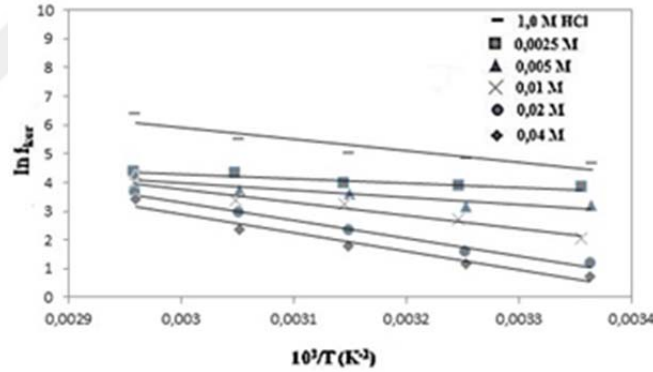
Şekil 4.12. Bakırın Schiff Bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K’de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.8. Bakırın farklı sıcaklıklarda Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde 1,5 saat sonundaki potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

Schiff Bazı Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	E_{kor}/V (vs. Ag/AgCl)	$i_{-1,300 V}/A\text{ cm}^{-2}$ (10^{-3})	$i_{+1,200 V}/A\text{ cm}^{-2}$ (10^{-3})
1,0 M HCl	298	-0,185	121,116	12,491
	308	-0,196	127,785	14,454
	318	-0,203	130,016	14,588
	328	-0,252	200,909	23,719
	338	-0,269	209,314	27,517
$2,5 \times 10^{-3}$	298	-0,211	110,535	8,318
	308	-0,216	116,332	13,158
	318	-0,231	129,807	13,356
	328	-0,261	190,326	17,186
	338	-0,263	212,813	23,719
$5,0 \times 10^{-3}$	298	-0,216	99,448	7,609
	308	-0,231	102,232	9,418
	318	-0,234	116,332	12,422
	328	-0,241	170,568	14,859
	338	-0,245	180,030	20,854
$1,0 \times 10^{-2}$	298	-0,230	88,512	7,538
	308	-0,231	92,555	8,287
	318	-0,237	116,412	12,229
	328	-0,246	136,994	14,655
	338	-0,257	144,543	19,952
$2,0 \times 10^{-2}$	298	-0,220	85,901	5,498
	308	-0,226	89,710	7,335
	318	-0,234	100,461	10,524
	328	-0,237	129,807	13,446
	338	-0,244	131,099	19,094
$4,0 \times 10^{-2}$	298	-0,236	64,670	5,171
	308	-0,238	71,121	5,401
	318	-0,244	75,041	10,592
	328	-0,248	104,255	15,848
	338	-0,250	116,332	18,962

4.11. Bakırın Aktivasyon Enerjisi Bulguları ve Değerlendirilmesi

Bakırın İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda beş farklı derişimde; $2,5 \times 10^{-2}$ M– $4,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı, içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde E_a^* değerleri saptanmıştır. Bunun için 298 K, 308 K, 318 K, 328 K ve 338 K’de bode eğrilerinden elde edilen i_{kor} değerlerinin neperien logaritması (\ln) alınarak $\ln i_{kor}$ ’un $1/T$ ’ye göre değişimi çizilerek Şekil 4.13.’deki Arrhenius doğruları elde edilmiştir. E_a^* değerleri hesaplanarak Çizelge 4.9.’da verilmiştir. İnhibitörsüz ortamda E_a^* 34,36 kJ/mol bulunmuştur. Schiff bazı içeren ortamlarda E_a^* değerleri, inhibitörsüz ortama göre daha yüksek değerler almıştır. E_a^* ’nın dağılım aralığı; Schiff bazı içeren ortamlarda 12,83–54,38 kJ/mol olmuştur. Buna göre, inhibitör moleküllerinin artan sıcaklıkla metal yüzeyine fiziksel olarak adsorlandıkları sonucuna varılmıştır (Negm ve ark., 2010).



Şekil 4.13. Bakırın 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl ile farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ortamlarda elde edilen Arrhenius doğruları

Çizelge 4.9. Bakırın Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan E_a^* değerleri

İnhibitör Derişimi (M)	Aktivasyon Enerjisi (E_a^* , kJ/mol)
	Schiff Bazı
0	34,36
$2,5 \times 10^{-3}$	12,83
$5,0 \times 10^{-3}$	22,01
$1,0 \times 10^{-2}$	39,13
$2,0 \times 10^{-2}$	50,99
$4,0 \times 10^{-2}$	54,38

E_a 'nın inhibitörlü ortamda inhibitörsüz ortamdakinden daha yüksek olduğu ayrıca birçok araştırmada bildirilmiştir (Al-Sabagh ve ark., 2011). İnhibitörlü çözeltide E_a 'nın azalması, metal yüzeyinde inhibitörün kimyasal olarak adsorplanması ile açıklanabilir. Ters durumda yani inhibitör molekülleri varlığında E_a değerlerinin artması fiziksel adsorpsiyon şeklinde açıklanabilir (Li ve ark., 2012).

4.12. Bakırın Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamik Parametrelerinin (ΔG_{ads}° ve K_{ads}) Değerlendirilmesi

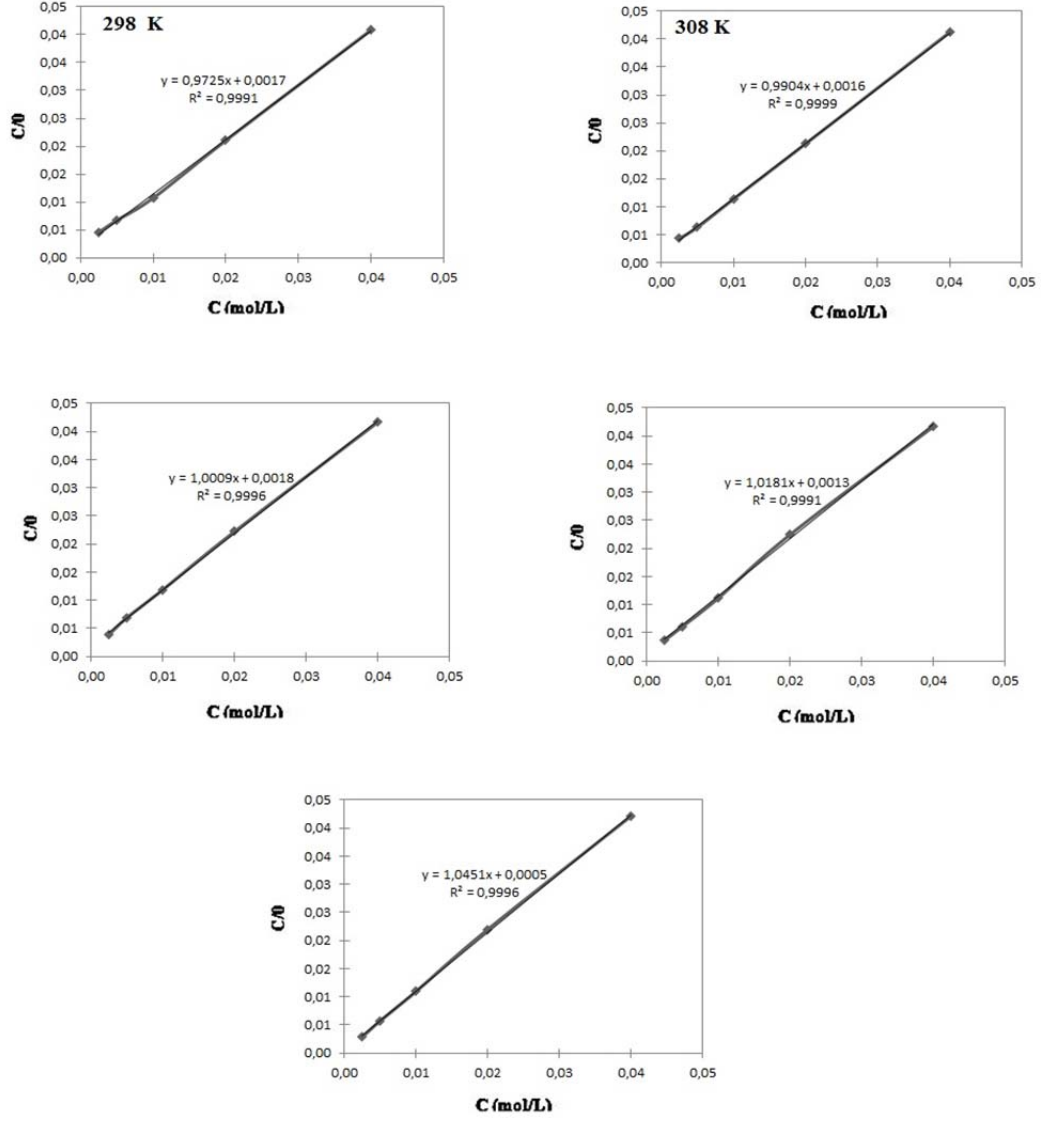
Schiff bazı Hha moleküllerinin bakır yüzeyine adsorpsiyonlarının, Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Sıcaklığın ΔG_{ads}° değerine etkisini belirlemek amacıyla beş farklı sıcaklıkta (298 K–338 K) bir buçuk saat denge sonunda EIS yönteminden saptanan Schiff bazının beş derişimi için saptanan yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanılarak 298, 308, 318, 328 ve 338 K'de sıcaklıkta Langmuir adsorpsiyon izotermi çizilmiştir (Şekil 4.14). Bu izotermilerden saptanan ΔG_{ads}° ve K_{ads} değerleri Çizelge 4.9.'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Bakırın farklı sıcaklıklarda Schiff Bazı için hesaplanan K_{ads} ve ΔG_{ads}° parametreleri

Inhibitör/ T (K)	K_{ads}	ΔG_{ads}° (kJ/mol)
<u>Schiff bazı</u>		
298	588	- 25,71
308	625	- 25,90
318	556	- 25,61
328	769	- 26,42
338	2000	- 28,78

Sıcaklığın ΔG_{ads}° değerine etkisini belirlemek amacıyla 298 K–338 K’de farklı derişimlerdeki inhibitörlerin bir buçuk saat denge sonunda EIS ölçümlerinden elde edilen yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanılarak her sıcaklıkta Langmuir adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Bu izotermilerden hesaplanan ΔG_{ads}° ve K_{ads} değerleri Çizelge 4.9.’da verilmiştir. Schiff bazı içeren ortamlarda saptanan K_{ads} tüm sıcaklıklarda çok büyük olmuş, ΔG_{ads}° değerleri sıcaklık arttıkça -20 kJ/mol’den daha negatif değerler almıştır.

ΔG_{ads}° değerinin -20 kJ/mol veya daha düşük olduğu durumlarda yüklü metal ile yüklü organik moleküller arasında elektrostatik etkileşimler olduğu ve adsorpsiyonun fiziksel olduğu kabul edilir (Negm ve ark., 2010). $-\Delta G_{ads}^{\circ}$ dağılım aralıkları schiff bazı içeren çözeltilerde 25,71 – 28,78 kJ/mol olmuştur. Çizelge 4.9.’da görülen schiff bazına ait ΔG_{ads}° değerlerinin -20 kJ/mol dolayında olması, adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir (Gupta ve ark. 2016).



Şekil 4.14. Bakırın 298 K–338 K’de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + Schiff bazı içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermleri

4.13. Bakırın Termodinamik Parametrelerinin (ΔS_{ads}° ve ΔH_{ads}°) Değerlendirilmesi

ΔS_{ads}° 'nin değerleri ortama inhibitör eklendikçe ΔS_{ads}° değerleri azalmış ve en yüksek derişimde ($4,0 \times 10^{-2}$ M Hha + 1,0 M HCl) $-67,540$ j/mol.K olarak minium olmuştur. İnhibitör bileşiklerinde ΔS° değerlerinin ortama inhibitor eklendikçe daha da azalması inhibitor eklendikçe çözeltide bulunan inhibitör molekülleri ile su moleküllerinin ile yer değiştirmesi sonucu düzensizliğin azalması ile açıklanabilir (Kılınççeker ve Galip, 2008; Çizelge 4.10).

Çizelge 4.11. Bakırın Hha içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan ΔS_{ads}° değerleri

İnhibitör Derişimi (M)	Entropi Değişimi (ΔS_{ads}° , J/mol.K)
	Schiff Bazı
0	-405,237
$2,5 \times 10^{-3}$	-250,861
$5,0 \times 10^{-3}$	-139,904
$1,0 \times 10^{-2}$	-130,255
$2,0 \times 10^{-2}$	-115,782
$4,0 \times 10^{-2}$	-67,540

Saptanan ΔH_{ads}° değerleri Schiff bazı için tüm sıcaklıklarda negatif olmuş ve en yüksek derişimde 298 K'de (4×10^{-2} M Hha + 1,0 M HCl) $-45,837$ kJ/mol olarak minium olmuştur. ΔH_{ads}° 'nin, negatif değerleri inhibitör moleküllerinin adsorpsiyon süreçlerinin bahsedilen sıcaklıklarda ekzotermik olduğu ve polarizasyon direncinin sıcaklık artışıyla azalması bu sonuçla da uyumludur (Kılınççeker ve Galip, 2008; Özkır ve ark 2012; Çizelge 4.11).

Çizelge 4.12. Bakırın Hha içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan ΔH°_{ads} değerleri

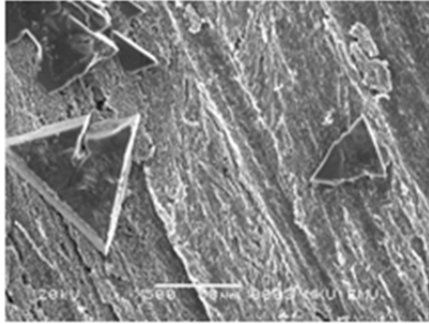
İnhibitör Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	Entalpi Değişimi (ΔH°_{ads} , kJ/mol)
0	298	-146,471
$2,5 \times 10^{-3}$		-100,467
$5,0 \times 10^{-3}$		-67,401
$1,0 \times 10^{-2}$		-64,526
$2,0 \times 10^{-2}$		-60,213
$4,0 \times 10^{-2}$		-45,837
0	308	-150,713
$2,5 \times 10^{-3}$		-103,165
$5,0 \times 10^{-3}$		-68,990
$1,0 \times 10^{-2}$		-66,019
$2,0 \times 10^{-2}$		-61,561
$4,0 \times 10^{-2}$		-46,702
0	318	-154,475
$2,5 \times 10^{-3}$		-105,384
$5,0 \times 10^{-3}$		-70,099
$1,0 \times 10^{-2}$		-67,031
$2,0 \times 10^{-2}$		-62,429
$4,0 \times 10^{-2}$		-47,088
0	328	-158,338
$2,5 \times 10^{-3}$		-107,702
$5,0 \times 10^{-3}$		-71,309
$1,0 \times 10^{-2}$		-68,144
$2,0 \times 10^{-2}$		-63,396
$4,0 \times 10^{-2}$		-47,573
0	338	-165,750
$2,5 \times 10^{-3}$		-113,571
$5,0 \times 10^{-3}$		-76,068
$1,0 \times 10^{-2}$		-72,806
$2,0 \times 10^{-2}$		-67,914
$4,0 \times 10^{-2}$		-51,609

4.14. Bakır Elektrotların SEM ve Yüzey Temas Açısı (CA) Analiz Bulguları ve Değerlendirilmesi

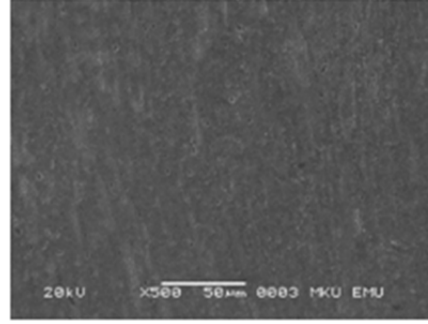
298 K'de İnhibitör içermeyen ve 4×10^{-2} M Schiff bazı içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde 120 saatlik süre sonunda SEM tekniği ve 1,5 saatlik süre sonunda yüzey temas açısı (CA) tekniği ile bakır elektrotların yüzey morfolojileri incelenmiştir.

4.14.1. Bakırın SEM bulguları

Bakır elektrotlar Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) tekniği ile incelenmiş, 500 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri Şekil 4.15.'de verilmiştir. Bu mikrograflardan görüldüğü gibi asidik inhibitörsüz ortamda bekletilmiş elektrot yüzeylerinde girintili-çukuntulu, çukurcuk görünümünde büyük kara lekeler görülmekteyken, schiff bazı içeren bakır elektrodun yüzeyinin kaplandığı görülmüştür (Singh ve ark., 2018).



a) 1,0 M HCl



b) $4,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı +1,0 M HCl

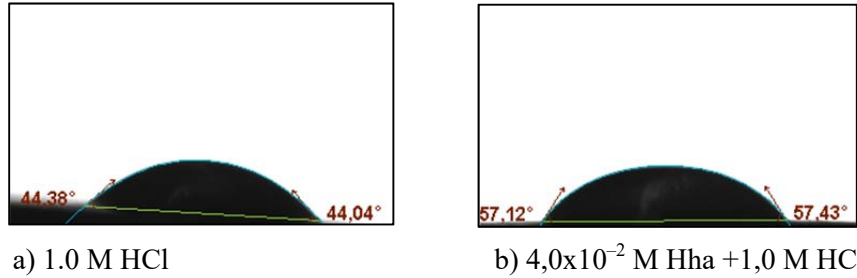
Şekil 4.15. 4×10^{-2} M Schiff bazı içermeyen (a) ve içeren (b) asidik ortamlarda 120 saat süreyle bekletilmiş bakır elektrotların 500 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri

4.14.2. Bakırın Yüzey Temas Açısının (CA) Belirlenmesi

Yüzey temas açısı (CA) ölçümleri, sabit bir damlacık yöntemiyle 4 µL damıtılmış su damlacıklarının, KSV Attention ThetaLite TL 101 Optik Tansiyometresi kullanılarak 298 K'de, bakır elektrotların, 1 M HCl içeren ve 4×10^{-2} M Hha +1 M HCl içeren ortamda 1,5 saat bekletildikten sonra yapılmıştır. Elektrot yüzeyi ile saf su damlası arasındaki temas açısı, inhibitör olmayan elektrotta $44,38^\circ$ ve inhibitörle kaplanmış elektrotta $57,12^\circ$ olarak belirlenmiş ve Şekil 4.16.'da verilmiştir. Bu sonuçlar, inhibitörsüz bakır elektrotlu $44,38^\circ$ yüzey temas açısının, bu elektrotun hidrofilitesinin arttığını ve su damlacıklarının içe doğru itildiğini gösterdiğini göstermiştir (Zhu ve ark., 2017).

İnhibitörle kaplanmış yüzey, hidrofobik karakterin artmasına bağlı olarak $57,12^\circ$ 'lik bir temas açısının oluştuğunu ve suyun metal yüzey üzerine dışarı doğru itildiğini göstermiştir.

Bu sonuçlar, bu yaklaşımda inhibitör moleküllerin bakır yüzeyinde iyi adsorplandığını göstermektedir (Foss ve ark., 2009; Thomas ve ark., 1992).



Şekil 4.16. 1,0 M HCl ortamında hha içeren ve içermeyen ortamlardaki 1,5 saat süreyle bekletilmiş bakır elektrodun Yüzey Temas Açısı görüntüleri

4.15. Pirincin EIS Bulguları ve Değerlendirilmesi

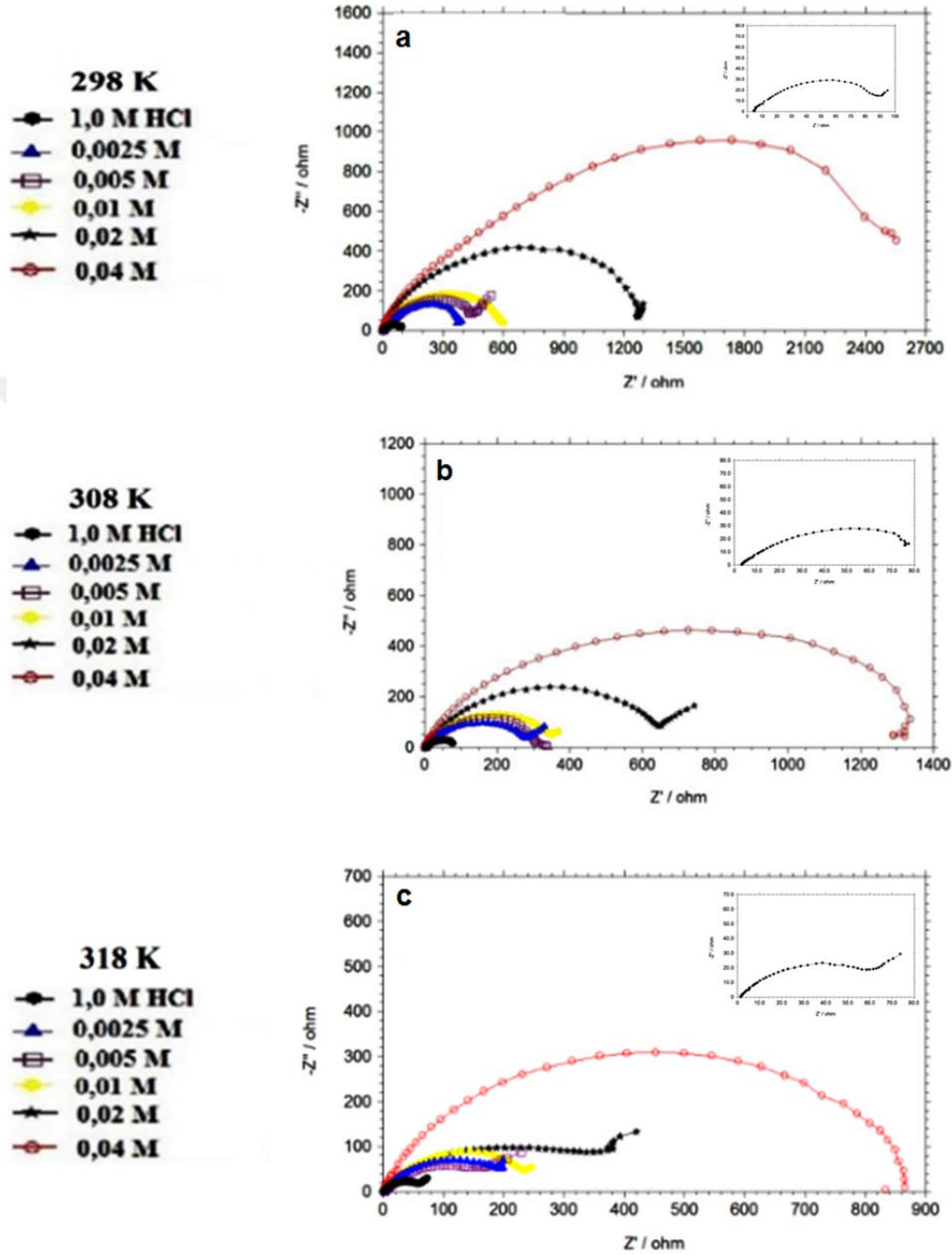
Pirincin elektrokimyasal davranışını belirlemek için; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü ortamlarda 298 K, 308 K, 318 K, 328 ve 338 K'de EIS ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri de yapılmış ve

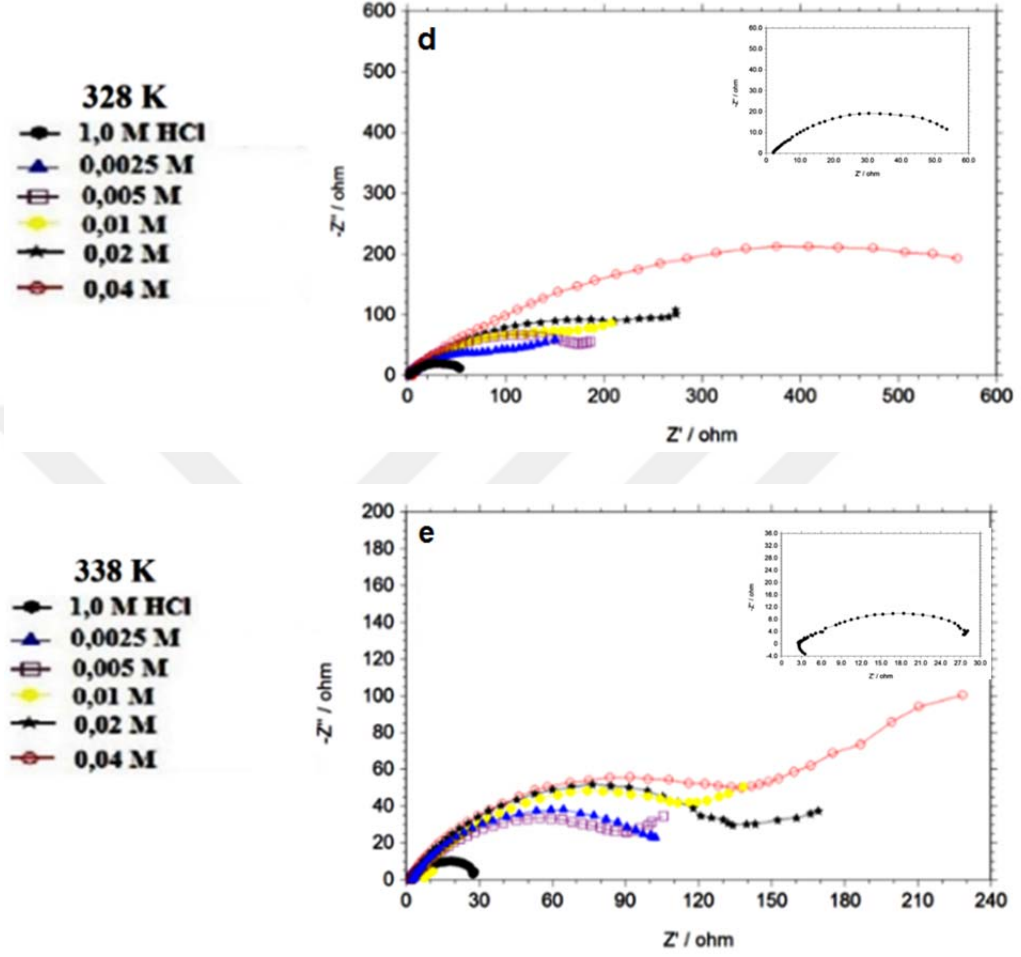
değerlendirilmiştir.

Pirincin elektrokimyasal davranışını belirlemek için; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü çözeltilerde elektrotların 1,5 saat bekletilmesi sonunda 5 mV genlikte ve 10^5 Hz ile 5×10^{-3} Hz frekans aralığında tarama yapılarak impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir.

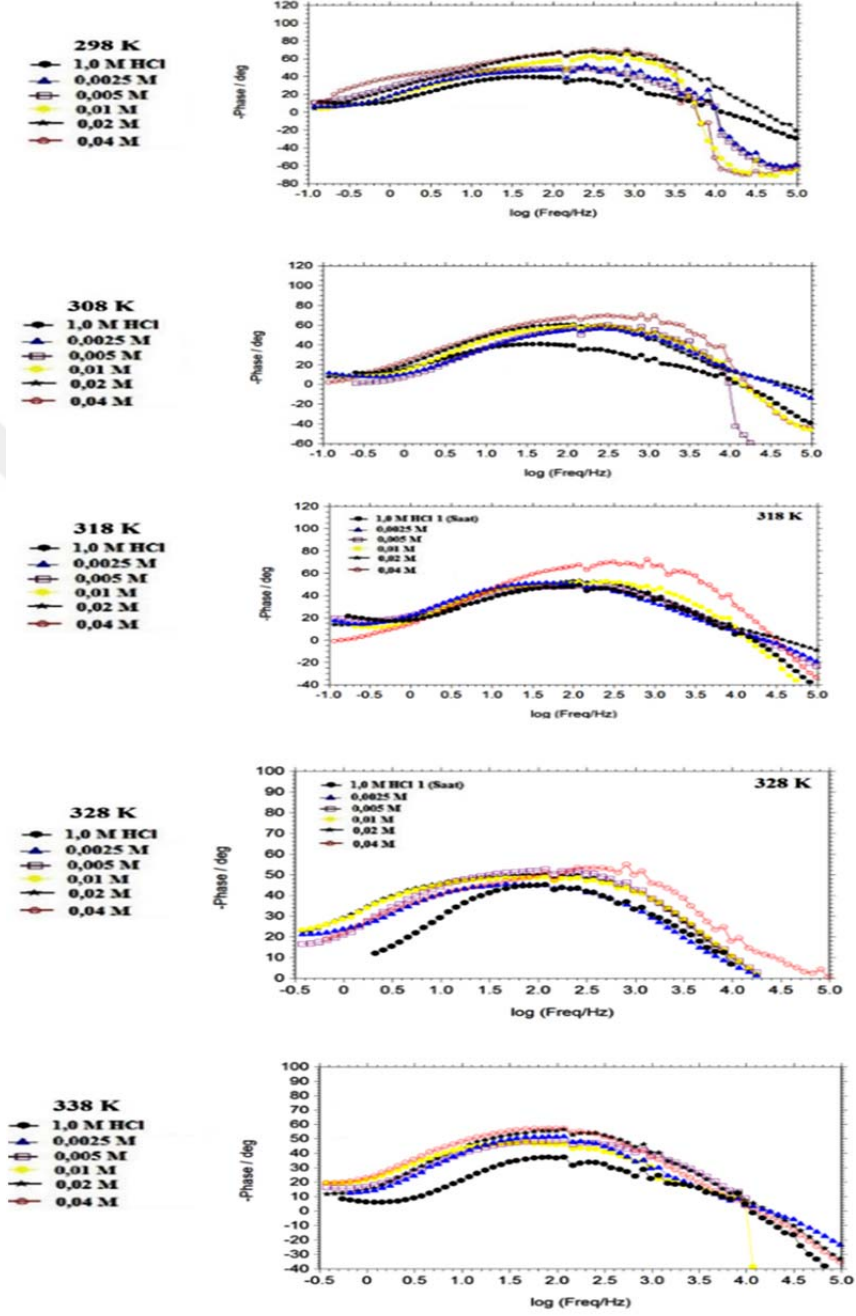
Şekil 4.17.'den net bir şekilde görüldüğü gibi inhibitörlü bütün ortamlarda yüksek frekans bölgesinde oluşan eğrilerin polarizasyon direnci değerleri inhibitörsüz ortamlardakinden daha büyük olmuş ve inhibitör derişimi arttıkça da artmıştır (Zhang ve ark., 2015; Abd El-Lateef ve ark., 2017).

İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda farklı sıcaklıklarda 1,5 saat bekleme süresi sonunda elde edilen bode diyagramlarından (Şekil 4.18.) akım yoğunluğu değerleri i_{kor} hesaplanmıştır. Nyquist eğrilerinden elde edilen impedans parametreleri Çizelge 4.12.'de verilmiştir.





Şekil 4.17. Pirinç için farklı derişimlerde Hha içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1,5 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri (a;298 K, b; 308 K, c; 3018 K, d; 328 K, e; 338 K)



Şekil 4.18. Pirinç için farklı derişimlerde Hha içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1,5 saat sonunda elde edilen Bode diyagramları

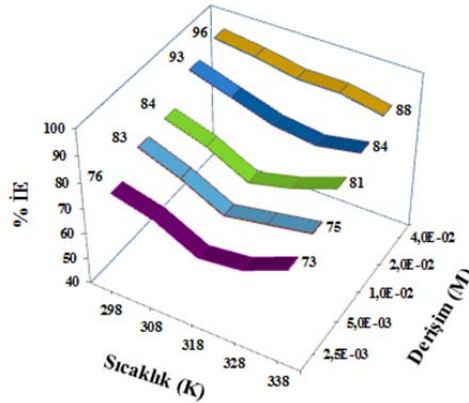
Çizelge 4.13. Pirincin; farklı sıcaklıklardaki 1.0 M HCl ve 1.0 M HCl + Schiff bazı (Hha) çözeltilerinde elde edilen korozyon akımı (I_{kor}); çözelti direnci (R_s); polarizasyon direnci (R_p) ve inhibitör etkinlik yüzdesi (IE) değerleri

Schiff Bazı Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	R_s (Ω)	R_p (Ω)	I_{kor} ($\mu A/cm^2$)	IE (%)
1,0 M HCl	298	4,593	97,499	266,669	-
	308	3,056	80,353	323,572	-
	318	1,460	74,989	346,718	-
	328	2,031	55,719	466,627	-
	338	2,558	28,510	911,960	-
$2,5 \times 10^{-3}$	298	4,060	398,107	65,309	76
	308	3,787	285,109	91,193	72
	318	2,117	208,930	124,766	64
	328	2,920	162,181	160,315	66
	338	2,568	106,905	243,207	73
$5,0 \times 10^{-3}$	298	4,067	575,440	45,182	83
	308	3,040	348,337	74,640	77
	318	2,436	242,661	107,588	69
	328	1,736	198,609	130,910	72
	338	1,317	111,943	232,261	75
$1,0 \times 10^{-2}$	298	2,853	626,613	41,149	84
	308	2,440	381,066	68,229	79
	318	2,280	254,683	102,088	71
	328	1,392	224,388	115,870	75
	338	3,440	151,705	171,386	81
$2,0 \times 10^{-2}$	298	3,733	1324,341	19,632	93
	308	3,253	659,173	39,411	88
	318	3,800	436,542	59,559	83
	328	1,416	296,483	87,695	81
	338	1,893	174,180	149,270	84
$4,0 \times 10^{-2}$	298	1,240	2636,331	9,862	96
	308	3,733	1324,342	19,632	94
	318	5,333	862,978	30,128	91
	328	2,560	602,559	43,149	91
	338	1,968	244,906	106,163	88

R_s değerleri 1,3- 5,3 Ω aralığında olup çok önemli bir değişiklik göstermemiştir. 298 K'de İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde R_p değeri 98 Ω olmuştur. Bu ortama inhibitör eklendikçe, R_p değerleri de artmıştır. R_p değerlerinin dağılım aralığı tüm sıcaklıklar için Hha'da 107–2636 Ω 'dır. 298 K'de R_p en yüksek değeri 4×10^{-2} M'lık Schiff bazı çözeltisinde 2636 Ω olmuştur (Çizelge 4.12).

1,5 saat bekleme süresi sonunda R_p değerlerinden hesaplanan % İE değerleri, ortama inhibitör eklendikçe artmıştır. İnhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı: Schiff bazında % 64–96 olmuştur. İnhibisyon etkinliği en yüksek değerini 298 K'de $4,0 \times 10^{-2}$ M'lık Hha çözeltisinde % 96 olmuştur. (Çizelge 4.12).

Sıcaklık arttıkça R_p değerleri azalmış ve sıcaklığın artmasıyla polarizasyon direncindeki azalma, sıcaklık artışına bağlı olarak pirincin yüzeyine tutunan Schiff bazı molekül sayısının azaldığı göstermiştir. Pirincin farklı sıcaklık ve derişimlerde Hha için Nyquist eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliği değerleri üç boyutlu grafikler halinde çizilerek Şekil 4.19.'da verilmiştir. Bu grafikten inhibisyon etkinliği değerlerinin çalışılan her derişimde sıcaklık artışıyla azaldığı net bir şekilde görülmektedir (Kosari ve ark., 2011; Özkır ve ark., 2012)



Şekil 4.19. Pirincin farklı sıcaklık ve derişimlerde Hha içeren Nyquist eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliği değerleri

4.16. Pirincin Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri ve Bulgularının Değerlendirilmesi

Potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle, pirincin elektrokimyasal davranışı; 298-338 K aralığında inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü ortamlarda yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek incelenmiştir.

Hha için elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.20.'de bu eğrilerden elde edilen potansiyodinamik polarizasyon parametreleri Çizelge 4.13.'de verilmiş ve değerlendirilmiştir.

4.16.1. Pirincin Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Pirincin elektrodun referans elektrota karşı açık devre potansiyeli ölçüldükten sonra, 2 mV/s tarama hızıyla önce katodik yöne doğru (-1,8 mV), tarama yapıp temizlenerek 1,5 saatlik bekleme süresi sonunda anodik yöne doğru (1,8 mV) tarama yapıldı ve yarı logaritmik [$\log i$ (A.cm⁻²)] akım yoğunluğu değerleri belirlendi. Bu eğrilerden, E_{kor} , katodik bölge (-1,200 V) ve anodik bölge (0,800 V) akım değerleri belirlendi, elde edilen Çizelge 4.13'de verilmiştir.

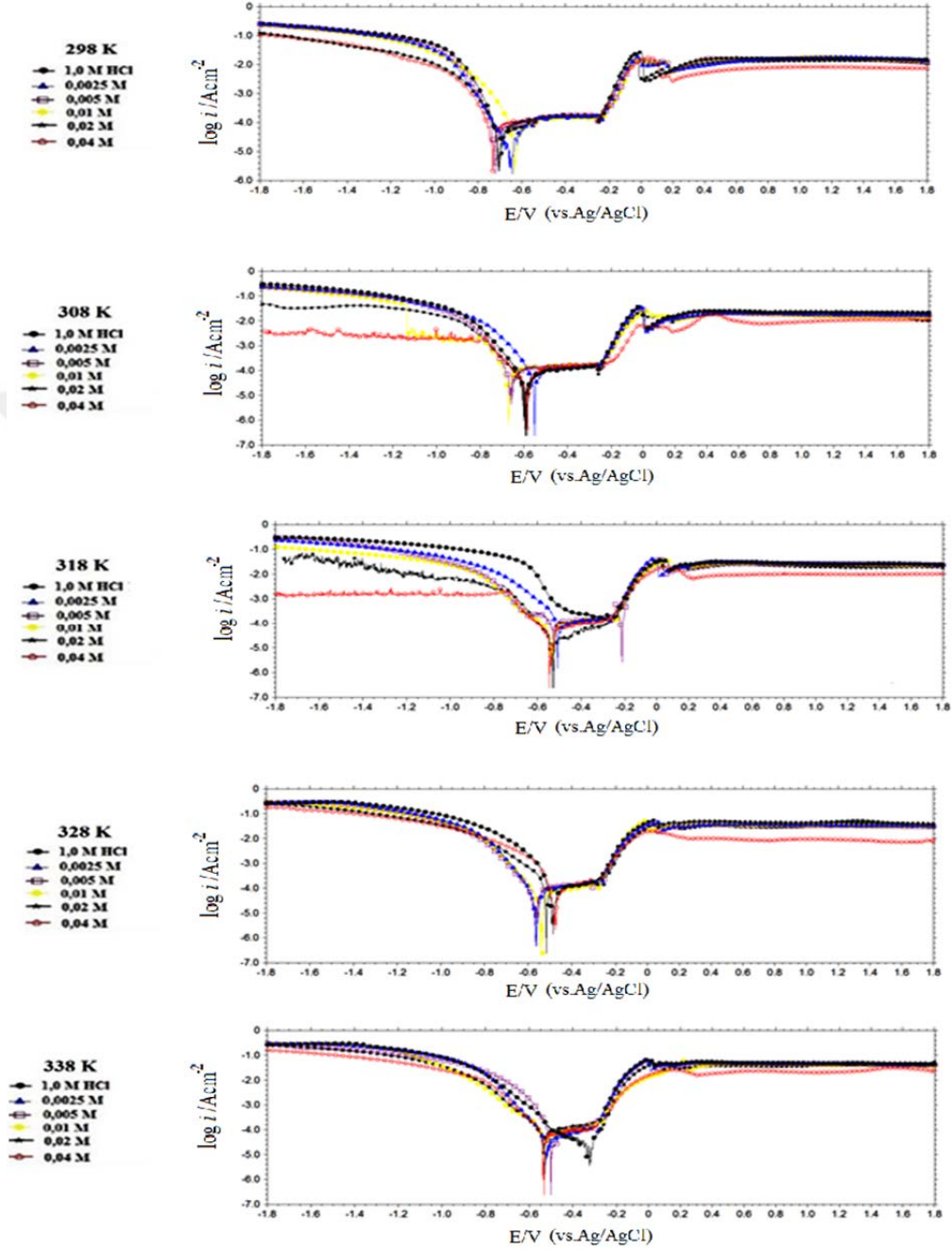
Yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden pirincin doğrudan okunan E_{kor} değerleri inhibitörsüz ortamda 298 K'de -0,230 V iken 308 K'de -0,240 V, 318 K'de -0,256 V, 328 K'de -0,271 V ve 338 K'de -0,321 V olmuştur (Çizelge 4.13.). Sıcaklık arttığında E_{kor} değerleri biraz negatif potansiyellere doğru kaymıştır. Hha miktarı arttığında E_{kor} değerleri fazla değişmemiştir. Schiff bazı derişimi $2,5 \times 10^{-3}$ M, $5,0 \times 10^{-3}$ M, $1,0 \times 10^{-2}$, $2,0 \times 10^{-2}$ M ve $4,0 \times 10^{-2}$ M olan çözeltilerde 298 K'de sırasıyla -0,232 V, -0,235, -0,231 V, -0,242 V ve -0,254 V olmuştur. 298 K'de İnhibitörsüz ve inhibitör içeren çözeltideki maksimum potansiyel değişimi 24 mV olmuştur ($0,254 - 0,230 = 0,024$ V x 1000 mV/ 1 V = 24 mV).

298 K'de İnhibitörsüz ortamda -1,200 V potansiyelde katodik bölgede akım; 85 mA/cm² iken, inhibitör derişimi arttıkça azalmış ve en yüksek derişim olan $4,0 \times 10^{-2}$ M' da 2 mA/cm² olmuştur. 298 K'de İnhibitörsüz ortamdaki 0,800 V

potansiyelde anodik akımı; 17 mA/cm^2 iken, inhibitör derişimi arttıkça azalmış ve en yüksek derişim olan $4,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ' da 7 mA/cm^2 olmuştur. Tüm sıcaklıklarda schiff bazının derişimlerinin artmasıyla bakır yüzeyine iyi adsorplanmasına bağlı olarak iyonik iletkenlik her iki uçtada azaldığından, akım yoğunluğu değerleri azalmıştır (Çizelge 4.13); (Şekil 4.20); (Hu ve ark. 2017).

Pirincin HCl çözeltisi içindeki korozyon potansiyelinden daha pozitif potansiyelerde gerçekteşmiş Cu^+ oluşumu ile, anodik çözünme reaksiyonu gerçekteşmiş, $-0,6$ ile $-0,2 \text{ V}$ aralığında CuCl oluşumu ile karakterize edilen 1. pasiflik bölgesi gözlenmmiş, daha sonra Cu^{2+} anodik çözünme reaksiyonu gerçekteşmiş, $0,2 \text{ V}$ ve daha pozitif potansiyelerde CuCl^+ oluşumu ile karakterize edilen pasiflik gözlemlenmiştir (Kılınççeker ve Doğan, 2015).

Asidik ortamda Schiff bazının derişiminin artması hem anodik hem de katodik akım yoğunluğunu azaltmakta (Şekil 4.20.) ve korozyon potansiyelini fazla değiştirmemektedir. Bu nedenlerle pirinç elektrottaki schiff bazının HCl'li ortamda karma-tip inhibitör olarak davrandığı düşünölmektedir (Bedaira ve ark., 2017).



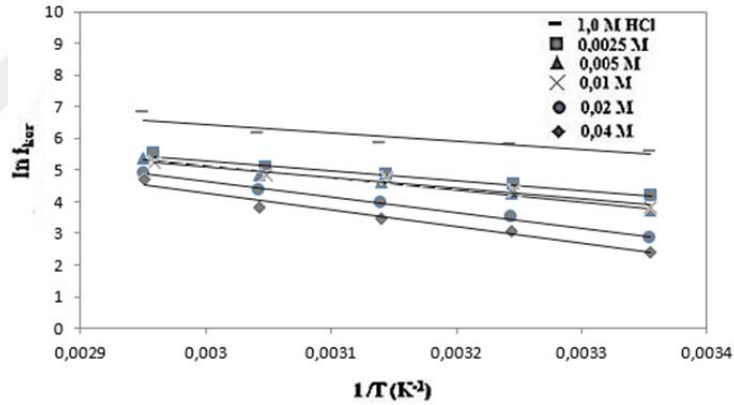
Şekil 4.20. Pirincin Schiff Bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K’de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.14. Pirincin; 298 K'de 1.0 M HCl ve 1.0 M HCl + Schiff bazı (Hha) çözeltilerinde elde edilen korozyon potansiyeli (E_{kor}); Katodik bölge (-1,200 V) akımı ve Anodik bölge (0,800 V) akımı değerleri.

Schiff Bazı Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	E_{kor}/V (vs, Ag/AgCl)	$i_{-1,200 V} / A cm^{-2}$ (10^{-3})	$i_{+0,800 V} / A cm^{-2}$ (10^{-3})
1,0 M HCl	298	-0,230	84,722	16,830
	308	-0,240	110,484	20,370
	318	-0,256	172,067	25,906
	328	-0,271	197,697	41,927
	338	-0,321	207,348	47,863
$2,5 \times 10^{-3}$	298	-0,232	83,176	14,860
	308	-0,255	94,450	18,793
	318	-0,267	101,298	26,363
	328	-0,285	133,752	34,945
	338	-0,311	165,348	43,873
$5,0 \times 10^{-3}$	298	-0,235	81,058	14,080
	308	-0,260	85,113	19,173
	318	-0,260	88,165	24,963
	328	-0,285	128,897	31,031
	338	-0,306	135,800	42,600
$1,0 \times 10^{-2}$	298	-0,231	62,224	13,668
	308	-0,251	45,582	18,400
	318	-0,262	50,501	24,400
	328	-0,277	89,701	30,067
	338	-0,298	121,111	39,500
$2,0 \times 10^{-2}$	298	-0,242	24,389	12,980
	308	-0,251	27,758	17,758
	318	-0,259	16,534	21,652
	328	-0,288	62,244	28,734
	338	-0,304	84,976	33,713
$4,0 \times 10^{-2}$	298	-0,254	2,040	7,439
	308	-0,259	4,006	8,000
	318	-0,263	18,565	9,543
	328	-0,270	58,331	9,705
	338	-0,311	59,115	22,014

4.17. Pirincin Aktivasyon Enerjisi Bulguları ve Değerlendirilmesi

Pirincin İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda beş farklı derişimde; $2,5 \times 10^{-2}$ M– $4,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı, içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde E_a^* değerleri saptanmıştır. Bunun için 298 K, 308 K, 318 K, 328 K ve 338 K’de bode eğrilerinden elde edilen i_{kor} değerlerinin neperien logaritması (ln) alınarak $ln i_{kor}$ ’un $1/T$ ’ye göre değişimi çizilerek Şekil 4.21.’deki Arrhenius doğruları elde edilmiştir. E_a^* değerleri hesaplanarak Çizelge 4.14.’de verilmiştir. İnhibitörsüz ortamda E_a^* 25,94 kJ/mol bulunmuştur. Schiff bazı içeren ortamlarda E_a^* değerleri, inhibitörsüz ortama göre daha yüksek değerler almıştır. E_a^* ’nın dağılım aralığı; Schiff bazı içeren ortamlarda 26,76–45,82 kJ/mol olmuştur. Buna göre, inhibitör moleküllerinin artan sıcaklıkla metal yüzeyine fiziksel olarak adsorplandıkları sonucuna varılmıştır (Negm ve ark., 2010).



Şekil 4.21. Pirincin 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl ile farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ortamlarda elde edilen Arrhenius doğruları

Çizelge 4.15. İnhibitör içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan E_a^* değerleri

İnhibitör Derişimi (M)	Aktivasyon Enerjisi (E_a^* , kJ/mol)
	Schiff Bazı
0	25,94
$2,5 \times 10^{-3}$	26,76
$5,0 \times 10^{-3}$	27,97
$1,0 \times 10^{-2}$	28,50
$2,0 \times 10^{-2}$	40,51
$4,0 \times 10^{-2}$	45,82

E_a^* 'nın inhibitörlü ortamda inhibitörsüz ortamdakinden daha yüksek olduğu ayrıca birçok çalışmada bildirilmiştir (Al-Sabagh ve ark.,2011). İnhibitörlü çözeltide E_a^* 'nın azalması, metal yüzeyinde inhibitörün kimyasal olarak adsorplanması ile açıklanabilir. Tersi durumda yani inhibitör molekülleri varlığında E_a değerlerinin artması fiziksel adsorpsiyon şeklinde açıklanabilir (Negm ve ark., 2010).

4.18. Pirincin Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamik Parametrelerinin (ΔG_{ads}^o ve K_{ads}) Değerlendirilmesi

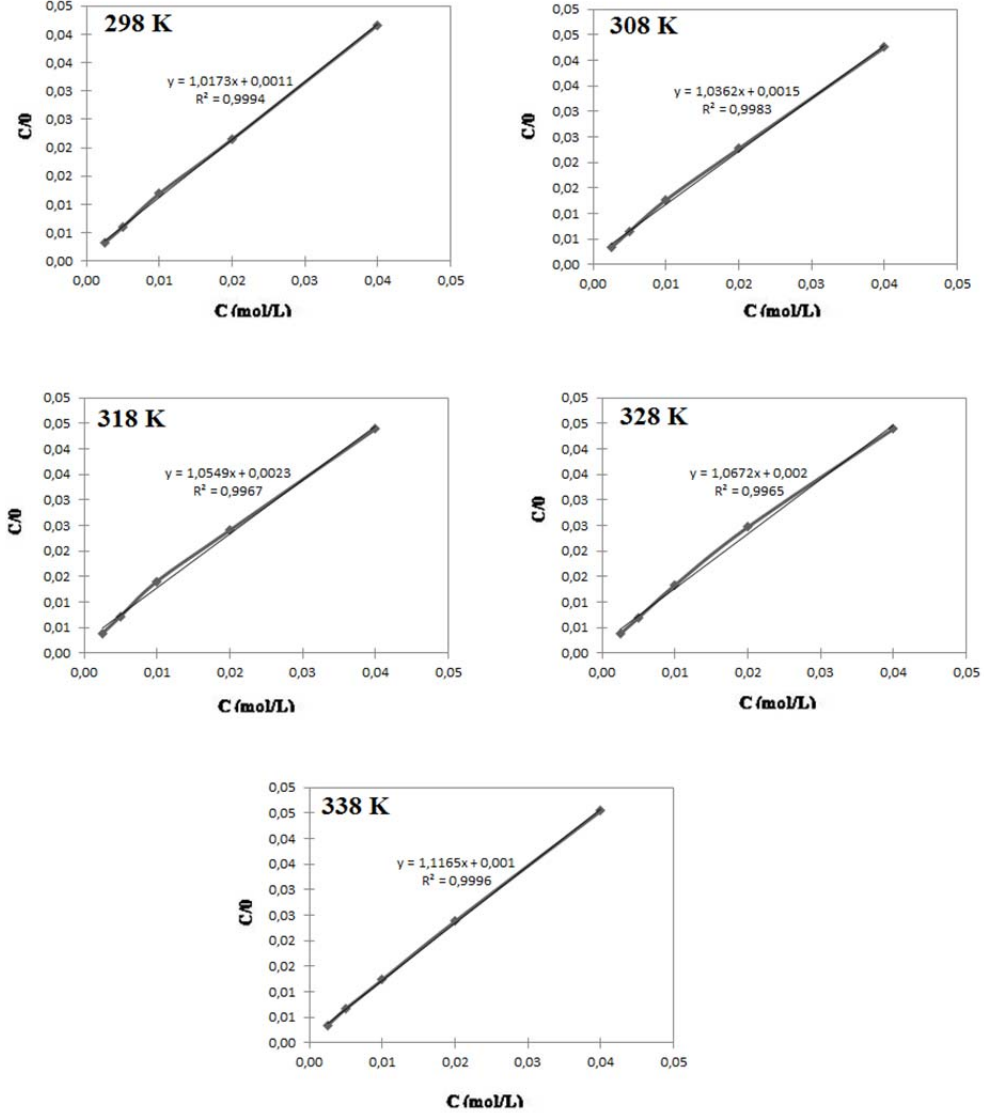
Pirincin adsorpsiyon izotermelerinin çiziminde 298 K, 308 K, 318 K, 328 K ve 338 K'de EIS yönteminden saptanan yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanılmıştır. $R^2= 0,950$ 'nin üzerindeki değerler kullanılmıştır. Schiff bazı Hha moleküllerinin pirinç yüzeyine adsorpsiyonlarının, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu kabul edilmiştir. Sıcaklığın ΔG_{ads}^o değerine etkisini belirlemek amacıyla beş farklı sıcaklıkta (298 K–338 K) 1,5 saat denge sonunda EIS yönteminden saptanan Schiff bazının beş derişimi için saptanan yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanılarak 298, 308, 318, 328 ve 338 K'de sıcaklıkta Langmuir adsorpsiyon izotermeleri çizilmiştir (Şekil 4.22.). Bu izotermelerden

saptanan ΔG°_{ads} ve K_{ads} değerleri Çizelge 4.15.'te verilmiştir.

Çizelge 4.16. Pirincin farklı sıcaklıklarda Schiff Bazı için hesaplanan termodinamik parametreleri

İnhibitör/ T (K)	K_{ads}	ΔG°_{ads} (kJ/mol)
<u>Schiff bazı</u>		
298	909	- 26,83
308	667	- 26,93
318	435	- 26,68
328	500	- 27,90
338	1000	- 30,70

Sıcaklığın ΔG°_{ads} değerine etkisini belirlemek amacıyla 298 K–338 K'de farklı derişimlerdeki inhibitörlerin 1,5 saat denge sonunda EIS ölçümlerinden elde edilen yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanılarak her sıcaklıkta Langmuir adsorpsiyon izotermi çizilmiştir (Şekil 4.22). Bu izotermilerden hesaplanan ΔG°_{ads} ve K_{ads} değerleri Çizelge 4.15.'te verilmiştir. Schiff bazı içeren ortamlarda saptanan K_{ads} tüm sıcaklıklarda çok büyük olmuş, ΔG°_{ads} değerleri sıcaklık arttıkça -20 kJ/mol'den daha negatif değerler almıştır. $-\Delta G^{\circ}_{ads}$ dağılım aralıkları Schiff bazı içeren çözeltilerde 26,68 – 30,70 kJ/mol olmuştur. Çizelge 4.15'te görülen schiff bazına ait ΔG°_{ads} değerlerinin -30 kJ/mol dolayında olması, adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir (Gupta ve ark., 2016).



Şekil 4.22. Pirincin 298 K–338 K’de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + Schiff bazı içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi

4.19. Pirincin Termodinamik Parametrelerinin (ΔS_{ads}° ve ΔH_{ads}°) Değerlendirilmesi

ΔS_{ads}° 'nin değerleri ortama inhibitör eklendikçe ΔS_{ads}° değerleri azalmış ve en yüksek derişimde ($4,0 \times 10^{-2}$ M Hha + 1,0 M HCl) $-274,982$ j/mol olarak minium olmuştur. İnhibitör bileşiklerinde ΔS° değerlerinin ortama inhibitor eklendikçe daha da azalması inhibitor eklendikçe çözeltide bulunan inhibitör molekülleri ile su moleküllerinin ile yer değiştirmesi sonucu düzensizliğin azalması ile açıklanabilir (Kılınççeker 2008; Çizelge 4.16).

Çizelge 4.17. Pirincin Hha içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan ΔS_{ads}° değerleri

İnhibitör Derişimi (M)	Entropi Değişimi (ΔS_{ads}° , J/mol.K)
	Schiff Bazı
0	-439,007
$2,5 \times 10^{-3}$	-381,116
$5,0 \times 10^{-3}$	-342,522
$1,0 \times 10^{-2}$	-323,225
$2,0 \times 10^{-2}$	-299,104
$4,0 \times 10^{-2}$	-274,982

Saptanan ΔH_{ads}° değerleri Schiff bazı için tüm sıcaklıklarda negatif olmuş ve en yüksek derişimde 298 K'de ($4,0 \times 10^{-2}$ M Hha + 1,0 M HCl) $-108,775$ kJ/mol olarak minium olmuştur. ΔH_{ads}° 'nin, negatif değerleri inhibitör moleküllerinin adsorpsiyon süreçlerinin bahsedilen sıcaklıklarda ekzotermik olduğu ve polarizasyon direncinin sıcaklık artışıyla azalması bu sonuçla da uyumludur (Özkır ve ark., 2012; Kılınççeker ve Menekşe 2015, Çizelge 4.17).

Çizelge 4.18. Pirincin Hha içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan ΔH_{ads}° değerleri

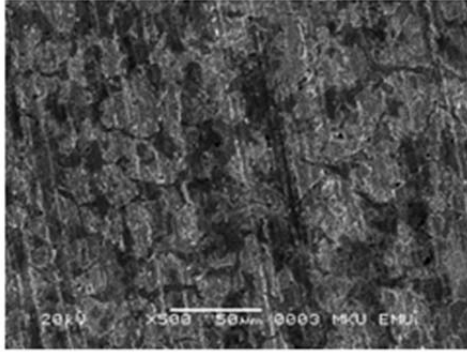
İnhibitör Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	Entalpi Değişimi (ΔH_{ads}° , kJ/mol)
0	298	-157,654
$2,5 \times 10^{-3}$		-140,403
$5,0 \times 10^{-3}$		-128,902
$1,0 \times 10^{-2}$		-123,151
$2,0 \times 10^{-2}$		-115,963
$4,0 \times 10^{-2}$		-108,775
0	308	-162,144
$2,5 \times 10^{-3}$		-144,314
$5,0 \times 10^{-3}$		-132,427
$1,0 \times 10^{-2}$		-126,483
$2,0 \times 10^{-2}$		-119,054
$4,0 \times 10^{-2}$		-111,624
0	318	-166,284
$2,5 \times 10^{-3}$		-147,875
$5,0 \times 10^{-3}$		-135,602
$1,0 \times 10^{-2}$		-129,466
$2,0 \times 10^{-2}$		-121,795
$4,0 \times 10^{-2}$		-114,124
0	328	-171,894
$2,5 \times 10^{-3}$		-152,906
$5,0 \times 10^{-3}$		-140,247
$1,0 \times 10^{-2}$		-133,918
$2,0 \times 10^{-2}$		-126,006
$4,0 \times 10^{-2}$		-118,094
0	338	-179,084
$2,5 \times 10^{-3}$		-159,517
$5,0 \times 10^{-3}$		-146,472
$1,0 \times 10^{-2}$		-139,950
$2,0 \times 10^{-2}$		-131,797
$4,0 \times 10^{-2}$		-123,644

4.20. Pirincin Elektrotların SEM ve Yüzey Temas Açısı (CA) Analiz Bulguları ve Değerlendirilmesi

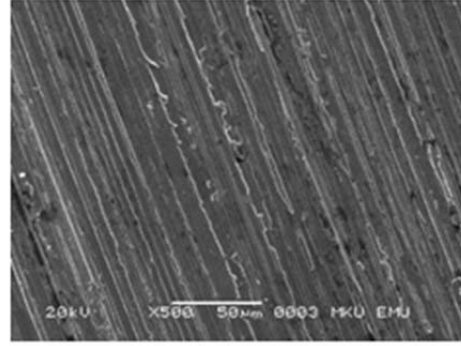
1,0 M HCl ve 4×10^{-2} M Schiff bazı içeren 1,0 M HCl çözeltilerde, 298 K'de 120 saat süreyle SEM 1,5 saat süreyle yüzey temas açısı yöntemi (CA) için yüzey morfolojilerini belirlenmiş ve elektrotların ayrıntılı yüzey analizleri incelenmiştir.

4.20.1. Pirincin SEM bulguları

Pirinç Elektrotlar Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) tekniği ile incelenmiş, 500 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri Şekil 4.23.'de verilmiştir. Bu mikrograflardan görüldüğü gibi asidik inhibitörsüz ortamda bekletilmiş elektrot yüzeylerinde girintili-çukuntulu, çukurcuk görünümünde büyük kara lekeler görülmekteyken, schiff bazı içeren pirinç elektrodun yüzeyinin kaplandığı gözlenmektedir (Singh ve ark., 2018).



a) 1,0 M HCl



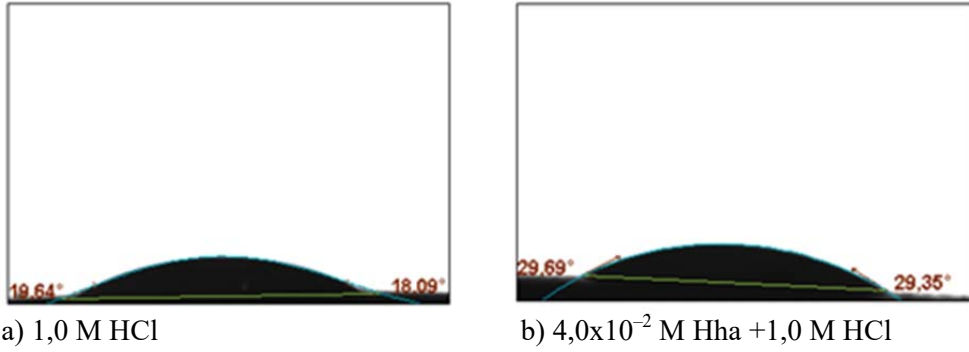
b) $4,0 \times 10^{-2}$ M Schiff + 1,0 M HCl

Şekil 4.23. $4,0 \times 10^{-2}$ M Schiff içermeyen (a) ve içeren (b) asidik ortamlarda 120 saat süreyle bekletilmiş pirinç elektrotların 500 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri

4.20.2 Pirincin Yüzey Temas Açısının (CA) Belirlenmesi

Elektrotların yüzey temas açısı (CA) ölçümleri, sabit bir damlacık yöntemiyle 4 µL damıtılmış su damlacıklarının, KSV Attention ThetaLite TL 101 Optik Tansiyometresi kullanılarak 298 K'de, pirinç elektrotların, 1 M HCl içeren ve $4,0 \times 10^{-2}$ M Hha +1 M HCl içeren ortamda 1,5 saat bekletildikten sonra yapılmıştır. Elektrot yüzeyi ile saf su damlası arasındaki temas açısı, inhibitör olmayan elektrotta $19,64^\circ$ ve inhibitörle kaplanmış elektrotta $29,69^\circ$ olarak belirlendi ve Şekil 4.24'de verildi. İnhibitörle kaplanmış yüzey, hidrofobik karakterin artmasına bağlı olarak $29,69^\circ$ 'lik bir temas açısının oluştuğunu ve suyun metal yüzey üzerine dışarı doğru itildiğini göstermektedir (Zhu ve ark., 2017).

Bu sonuç, bu yaklaşımda inhibitör moleküllerin pirinç yüzeyinde iyi adsorplandığını göstermektedir (Foss ve ark., 2009).



a) 1,0 M HCl

b) $4,0 \times 10^{-2}$ M Hha +1,0 M HCl

Şekil 4.24. 1,0 M HCl ortamında Hha içermeyen (a) ve içeren (b) ortamlardaki 1,5 saat süreyle bekletilmiş pirinç elektrodun Yüzey Temas Açısı görüntüleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma Mesalazin ve 2-hidroksibenzaldehitin kondenzasyon tepkimesi ile sentezlenen (E)2-hidroksi-5-((2-hidroksibenziliden)amino benzoik asit (Hha) yani schiff bazının 1,0 M HCl ortamındaki yumuşak çelik, bakır ve pirincin korozyon davranışına, inhibitör etkilerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bunun için inhibitör içermeyen ve inhibitör olarak $2,5 \times 10^{-3}$ M- $4,0 \times 10^{-2}$ M hha içeren 1,0 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltilerle 298–328 K'de EIS ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ile yumuşak çelik, bakır ve pirincin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ile yumuşak çelik, bakır ve pirincin yüzey temas açısı (CA) ölçülmüştür. Elde edilen deneysel sonuçlardan kinetik ve termodinamik parametrelere geçilmiştir ve elde edilen sonuçlar aşağıda değerlendirilmiştir.

- 1) Mesalazin ve 2-hidroksibenzaldehitin kondenzasyon tepkimesi ile (E)2-hidroksi-5-((2-hidroksibenziliden)amino benzoik asit (Hha) yani schiff bazı sentezlenmiş ve yapısı FTIR, UV-vis ve $^1\text{H-NMR}$ analizleriyle aydınlatılmıştır.
- 2) Yumuşak çelik, bakır ve pirincin impedans bulgularının sonuçlarına göre; polarizasyon direncindeki (R_p) değerlerindeki artmış ve buna bağlı olarak 298 K'de $4,0 \times 10^{-2}$ M Hha içeren yumuşak çelik, bakır ve pirinç metallere inhibisyon etkinliği sırasıyla; % 97, % 98 ve % 95 olmuştur. Bu durum schiff bazı olan yüzeyde dielektrik sabiti azalmasından ya da elektriksel çift tabaka kalınlığının artmasından kaynaklanmaktadır. Çalışılan en yüksek sıcaklık olan 338 K' de $4,0 \times 10^{-2}$ M Hha içeren yumuşak çelik, bakır ve pirinç metallere inhibisyon etkinliği sırasıyla; % 91, % 95 ve % 88 olmuştur. Üç

metalde de inhibisyon aktivitesindeki artış, inhibitörün konsantrasyonu arttıkça yumuşak çelik, bakır ve pirincin yüzeyine bağlanan organik moleküllerin sayısındaki artış ile ilgilidir.

- 3) Yumuşak çelik, bakır ve pirincin Yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri 298 K'de ve 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + $2,5 \times 10^{-3}$ M – $4,0 \times 10^{-2}$ Hha içeren ortamlarda incelenmiş, her iki anodik ve katodik eğrilerin akım değerleri Hha'nın artan konsantrasyonlarla yumuşak çelik, bakır ve pirincin yüzeye iyi adsorpsiyonu bağlı olarak azalmıştır. 1,0 M HCl'deki Hha konsantrasyonlarının artması, hem katodik (-1,800 V) bölge hem anodik (1,800 V) bölgeye doğru yapılan taramalarda akım değerlerinin azalmasıyla sonuçlanmış ve bu durum hha'nın derişimlerinin artmasıyla yumuşak çelik, bakır ve pirincin yüzeyine hha moleküllerinin iyi adsorplanmasına bağlı olarak iyonik iletkenlik her iki uçta azaldığını doğrulamıştır. Ekor değerlerinde önemli bir değişiklik olmamış ve bu sonuçlar Hha'nın karma tip bir inhibitor olduğunu göstermiştir.
- 4) İnhibitör moleküllerin yumuşak çelik, bakır ve pirincin yüzeyine adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uygulduğu ve serbest enerji değişimi (ΔG_{ads}°) -20 kJ/mol civarında kalmış ve inhibitörlerin ekzotermik işlemden kendiliğinden adsorbe edildiğini ve adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermiş ve adsorpsiyon mekanizmasının bekleme zamanı ile değişmediğini ortaya koymuştur. $-\Delta G_{ads}^{\circ}$, $-\Delta H_{ads}^{\circ}$ ve ΔS_{ads}° gibi termodinamik adsorpsiyon parametreleri inhibitörlerin kendiliğinden, ekzotermik süreçte adsorplandıklarını ve adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermiş, inhibitör molekülleri, yapılarında bulunan azot

atomlarının ortaklaşmamış elektron çiftleri ile demir atomunun boş d-orbitallerinin elektrostatik etkileşimi sonucu koruyucu bir film tabakası oluşturarak yüzeyde tutunduğu göstermiştir.

- 5) İnhibitörsüz ortamlarda E_a^* yumuşak çelik bakır ve pirinç elektrotlar için sırasıyla; 55,3, 34,36, 25,94 kJ/mol olarak bulunmuştur. Yumuşak çelik bakır ve pirinç elektrotlar hha çözeltilerini içeren ortamlarda, E_a^* değerleri, derişim arttıkça daha yüksek değerler almıştır. İnhibitörlü çözeltilerdeki E_a^* derişim arttıkça daha yüksek çıkması, üç metal yüzeyinde de inhibitörün fiziksel olarak adsorplandığını göstermiştir.
- 6) Elektrot yüzeylerinin SEM görüntülerinde, yumuşak çelik, bakır ve pirincin elektrotlarda 1.0 M HCl ortamındaki girinti çıkıntılı çukur görünümünde büyük kara lekeler görülmekteyken, 4×10^{-2} M Hha içeren yumuşak çelik, bakır ve pirinç elektrodun yüzeyinin kaplandığı gözlemlenmiştir.
- 7) İnhibitör içeren ve içermeyen yumuşak çelik, bakır ve pirinç elektrotların su ile yaptıkları yüzey temas açıları ölçülmüş ve inhibitörle kaplanan yumuşak çelik, bakır ve pirinçte hidrofobik karakterin artmasına bağlı olarak daha yüksek derecede yüzey temas açısının oluştuğunu ve inhibitörsüz yumuşak çelik, bakır ve pirinç elektrotlu daha düşük yüzey temas açısı oluşturmuş, bu elektrotun hidrofilitelerinin arttığını ve su damlacıklarının içe doğru itildiğini gösterdiğini göstermiştir.

Bu sonuçlar, 298-338 K ve 1,0 M HCl ortamında sentezlenen Hha moleküllerinin Yumuşak çelik, bakır ve pirincin yüzeyine iyi adsorplandığını ortaya koymuştur. 1,0 M HCl ortamında Hha moleküllerinin yumuşak çelik, bakır ve pirinç korozyonunu kontrol etmek için inhibitör olarak kullanılabilceği ve farklı ortamlar için de çalışılması gerektiği önerilmektedir.



KAYNAKLAR

- Abd El-Lateef, H.M., Solimanc, K.A., Tantway, A.H., Novel synthesized Schiff Base-based cationic gemini surfactants: Electrochemical investigation, theoretical modeling and applicability as biodegradable inhibitors for mild steel against acidic corrosion, *J. Mol. Liq.* 232, 478-498, 2017.
- Abdel Aziz, A. A., Synthesis, spectroscopic characterization, thermal studies, Catalytic epoxidation and biological activity of chromium and molybdenum hexacarbonyl bound to a novel N₂O₂ Schiff base, *J. Mol. Struct.* 979, 77–85, 2010.
- 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, 1472–1481, 2010.
- Al-Abdullah, E.S., Chapter 5-Gatifloxacin. Profiles Drug Subst. Excip. Relat. Methodol. 37, 183-243, 2012.
- Almomani, M.A., Tyfour, W.R., Nemrat, M.H., Effect of silicon carbide addition on the corrosion behavior of powder metallurgy Cu-30Zn brass in a 3.5 wt% NaCl solution *Journal of Alloys and Compounds*: 679, 104-114, 2016.
- Al-Sabagh, A. M., Abd-El-Bary, H.M., El-Ghazawy , R.A., Mishrif, M. R., Hussein, B.M. “Corrosion inhibition efficiency of linear alkyl benzene derivatives for carbon steel pipelines in 1M HCl”, *Egyptian Journal of Petroleum*, 20, 33–45, 2011.
- Avcı, G., Corrosion inhibition of indole-3-acetic acid on mild steel in 0.5 M HCl, *Colloids Surf., A*. 317, 730–736, 2008.
- Bayol, E., Hekzametilentetramin’in klorürlü ve sülfatlı ortamlarda çeliğin korozyon davranışına etkilerinin incelenmesi, Doktora Tezi, N.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, 2005.

- Bedaira, M.A., El-Sabbaha, M.M.B., Foudab, A.S., Elaryiana, Synthesis, H.M., electrochemical and quantum chemical studies of some prepared surfactants based on azodye and Schiff base as corrosion inhibitors for steel in acid medium, *Corros. Sci.* 128, 54–72, 2017.
- Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Salavati-Niasari, M., B. Ebrahimi, Evaluating two new synthesized S–N Schiff bases on the corrosion of copper in 15% hydrochloric acid, *Mater. Chem. Phys.* 107, 153–157, 2008.
- 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, 7064–7073, 2006.
- Bentiss, F., Traisnel, M., Chaibi, N., Mernari, B., Vezin, H., Lagrenee, M., “2,5-bis(n-metoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazoles Used as Corrosion Inhibitors in Acidic Media: Correlation Between Inhibition Efficiency and Chemical Structure”, *Corrosion Science* 44: 2271–2289, 2002a.
- Bockris, J.O.M., Reddy, A.K.N., “Modern Electrochemistry”, Vol.2, Plenum Press, New York, 1997.
- 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, 399–406, 2005.
- 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, 399–406, 2005.
- Chaitra, T.K., Mohana K.N.S., Tandon, H.C., Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical evaluation of some triazole Schiff bases as mild steel corrosion inhibitors in acid media. *Journal of Molecular Liquids*: 211, 1026–1038, 2015.

- Cruz, J., Martinez, R., Genesca, J., Ochoa, E.G., “Experimental And Theoretical Study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an Inhibitor of Carbon Steel Corrosion in Acid Media”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 566, 111-21, 2004.
- Deng, S., Li, X., Fu, H., “Two pyrazine derivatives as inhibitors of the cold rolled steel corrosion in hydrochloric acid solution”, *Corrosion Science*, 53, 822–828, 2011.
- Dube, A.K., Kumar, M.S., Biotransformation of bromhexine by *Cunninghamella elegans*, *C. echinulata* and *C. Blakesleeana*, *Braz. J. Microbiol.* 48, 259-267, 2017.
- Ehteram A. N., “Evaluation of inhibitive action of some quaternary N- heterocyclic compounds on the corrosion of Al–Cu alloy in hydrochloric acid”, *Materials Chemistry and Physics*, 114, 533–541, 2009.
- Elleithy, W.M., Sharif, A.M., Maslehuddin, M. and Azad, A.K., “Effects of Effect of Holidays and Surface Damage to FBEC on Reinforcement Corrosion”, *Construction and Building Materials*, Vol. 12, No. 4, 185-193, 1998.
- 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, 325–329, 2005.
- 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, 209–216, 2003a.
- Erbil M., *Korozyon–1: Segem*, Ankara, 1985.
- Erbil, M., “The determination of corrosion rates by analysis of AC impedance diagrams”, *Chim. Acta Turc.* 1, 59–70, 1988.
- Erbil, M., *Korozyon (İlkeler – Önlemler)*, *Poyraz Ofset*, Ankara, s: 1–3, 2012.
- Erbil, M., *Korozyon İnhibitöleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması*, *Segem*, Ankara, s: 3–146, 1984.

- 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.
- Foss, M., Gulbrandsen, E., Sjöblom, J., Effect of Corrosion Inhibitors and Oil on Carbon Dioxide Corrosion and Wetting of Carbon Steel with Ferrous Carbonate Deposits, *Corrosion*. 65, 3-14, 2009.
- Fouda, A.S., Wahed, H.A., Corrosion inhibition of copper in HNO₃ solution using thiophene and its derivatives. *Arabian Journal of Chemistry*: 9, 91–99, 2016.
- Gabrielli, G. and Keddan, M., “Review of Application of Impedance and Noise Analysis to Uniform and Localized Corrosion”, *Corrosion Science*, 48, 794–810,1992.
- Gerengi, H., Schaefer, K., Şahin, H.İ., Corrosion-inhibiting effect of Mimosa extract on brass-MM55 corrosion in 0.5 M H₂SO₄ acidic media. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*: 18, 2204–2210, 2012.
- Gupta, N.K., Verma, C., Quraishi, M.A., Mukherjee, A.K., Schiff's bases derived from lysine and aromatic aldehydes as green corrosion inhibitors for mild steel: Experimental and theoretical studies, *J. Mol. Liq.* 215, 47–57, 2016.
- 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.
- Hosseini M., Mertens S. F. L., Ghorbanic M., Arshadi M.R., Asymmetrical Schiff Bases as Inhibitors of Mild Steel Corrosion in Sulphuric Acid Media, *Materials Chemistry and Physics* 78, 800-808, 2003a.
- Hosseini, M., Mertens, F.L.S., Arshadi, R.M., “Synergism and Antagonism in Mild Steel Corrosion Inhibition by Sodium Dodecylbenzenesulphonate and Hexamethylenetetramine”, *Corrosion Science*, 45, 1473–1489, 2003b.

- Hu, K., Zhuang, J., Ding, J., Ma, Z., Wang, F., Zeng, X., Influence of biomacromolecule DNA corrosion inhibitor on carbon steel, *Corros. Sci.* 125, 68-76, 2017.
- Isaadi, S., Douadi, T., Chafa, S., Adsorption and inhibitive properties of a new heterocyclic furan Schiff base on corrosion of copper in HCl 1 M: Experimental and theoretical investigation. *Applied Surface Science*: 316, 582–589, 2014.
- Issa, M. Raafat, A.M. Khedr, H.F.R. Saheb, UV-vis, IR and ¹H NMR spectroscopic studies of some Schiff bases derivatives of 4-aminoantipyrine, *Spectrochim. Acta, Part A.* 62 (2005) 621–629.
- Jayalakshmi, M., Muralidharan, V.S., “Empirical and Deterministic Models of Pitting Corrosion-An Overview”, *Corrosion Reviews*, 14, 375–402, 1996.
- Jayanthi, K., Meena R.P., Chithra, K., Kannan, S., Shanthi, W., Saravanan, R., Suresh, M., Satheesh, D., Synthesis And Microbial Evaluation of Copper(II) Complexes of Schiff Base Ligand Derived From 3-Methoxysalicylaldehyde With Semicarbazide and Thiosemicarbazide, *J. Pharm. Chem. Biol. Sci.* 5, 205-215, 2017.
- Jayaseelan, P., Akila, E., Rani, M.U., Rajavel, R., Synthesis, spectral characterization, electrochemical, anti-microbial, DNA binding and cleavage studies of new binuclear Schiff base metal(II)complexes derived from o-hydroxyacetophenone, *J. Saudi Chem. Soc.* 20, 625–634, 2016.
- Keleş, H., Keleş, M., Dehri, İ., Serindağ, O., “The inhibitive effect of 6-amino-m-cresol and its Schiff base on the corrosion of mild steel in 0.5 M HCl medium”, *Materials Chemistry and Physics*, 112, 173–179, 2008.
- Kesici, T., Kocabaş, Z., Biyoistatistik, Ankara Üniversitesi Biyoistatistik Yayın No: 94, Ankara, 2007.
- Khaled, K.F., Mohammed A. Amin, “Corrosion monitoring of mild steel sulphuric acid solutions in presence of some thiazole derivatives – Molecular dynamics, chemical and electrochemical studies”, *Corrosion Science*, 51,1964–1975, 2009.

- Kılınççeker G., and Doğan, T., The Influences of Glucose on Corrosion Behaviour of Copper in Chloride Solution. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol. 52, No. 5, pp. 910–920. 2015.
- Kılınççeker G. ve Galip H., The effects of acetate ions (CH_3COO^-) on electrochemical behavior of copper in chloride solutions. *Materials Chemistry and Physics*: 110, 380–386, 2008.
- Kılınççeker G., The effects of acetate ions on electrochemical behaviour of brass in chloride solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 329, 112–118, 2008.
- Kılınççeker, G., Menekşe, C., The Effect of Acetate Ions on the Corrosion of Reinforcing Steel in Chloride Environments, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 51 (2015) 659–666.
- Kosari A., Momeni M., Parvizi R., Zakeri M., Moayed M.H., Davoodi A., Eshghi H., “Theoretical and electrochemical assessment of inhibitive behavior of some thiophenol derivatives on mild steel in HCl”, *Corrosion Science*, 53, 3058–3067, 2011.
- Li, L, Quz, Q., Bai, W., Yang, F., Chen, Y., Zhang, S., Ding, Z., “Sodium diethyldithiocarbamate as a corrosion inhibitor of cold rolled steel in 0.5 M hydrochloric acid solution” *Corrosion Science*, 59, 249–257, 2012.
- Luo, H., Guan, Y.C. and Han, K.N., “Corrosion Inhibition of Mild Steel by Aniline and Alkyl Amine in Acidic Solution”, *Corrosion* 54/9, 721–731, 1998a.
- Luo, H., Guan, Y.C. and Han, K.N., “Inhibition of Mild Steel Corrosion by Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate and Sodium Oleate in Acidic Solution”, *Corrosion* 54/8, 619–627, 1998b.
- Maa, Q., Qia, S., Hea, X., Tang, Y., Lub, G., 1,2,3-Triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Experimental and computational chemistry studies, *Corros. Sci.* 129, 91–101, 2017.

- Mendonça, G.L.F., Costaa, S.N., Freire, V.N., Cascianoa, P.N.S., Correiaa, A.N., Netoa, P.L., Understanding the corrosion inhibition of carbon steel and copper insulphuric acid medium by amino acids using electrochemical techniques allied to molecular modelling methods. *Corros. Sci.* 115, 41–55, 2017.
- Mernari, B., Attari, H. E., Traisnel M., Bentiss, F., Lagrenee, M., “Inhibiting Effects of 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles on the Corrosion for Mild Steel in 1M HCl Medium”, *Corrosion Science*, 40(2/3): 391–399, 1998.
- Mohammad, J, M., Maurya, R.C., Vishwakarma, P.K., Rajak, D.K., Jain, N, Jaget, P.S., Parte, M, Chaurasia, R, Khan, M.W, Bohre P, Synthesis and Conjoint Experimental - DFT Characterization of some Pyrazolone Functionalized Dioxovanadium(V) Schiff Base Complexes, *J. Theor. Comput. Sci.*, 3:147, 2016.
- Naik, U.J., Jha, P.C., Lone M.Y., Shah, R.R., Shah N.K., Electrochemical and theoretical investigation of the inhibitory effect of two Schiff bases of benzaldehyde for the corrosion of aluminium in hydrochloric acid. *Journal of Molecular Structure*: 1125, 63-72, 2016.
- Negm, N.A., Elkholy, Y.M., Zahran, M.K., Tawfik, S.M., “Corrosion inhibition efficiency and surface activity of benzothiazol-3-ium cationic Schiff base derivatives in hydrochloric acid”, *Corrosion Science*, 52, 3523–3536, 2010.
- Negm, N.A., Elkholy, Y.M., Zahran, M.K., Tawfik, S.M., “Corrosion inhibition efficiency and surface activity of benzothiazol-3-ium cationic Schiff base derivatives in hydrochloric acid”, *Corrosion Science*, 52, 3523–3536, 2010.
- Özcan, M., Tiyoüre ve Türevlerinin Yumuşak Çeliğin Asidik Ortamda Korozyonuna Sistemik Etkilerinin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, s: 25–28, 2005.

- Özkır D., Bazı Azür Bileşikleri ve Türevlerinin Asidik Ortamda Yumuşak Çeliğin Elektrokimyasal Davranışına Etkilerinin Belirlenmesi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, s: 160–163, 2012.
- Pfeiffer, P., Buchholz, E., Bauer, O., *J. Prakt. Chem.* 129;163, 1931.
- Rahal, C., Masmoudi, M., Abdelhedi., R., Sabot, R., Jeannin, M., Bouaziz, M., Refait, P., Olive leaf extract as natural corrosion inhibitor for pure copper in 0.5 M NaCl solution: A study by voltammetry around OCP. *Journal of Electroanalytical Chemistry*: 769, 53–61, 2016.
- Rahiman, A.F.S.A, Sethumanickam, S., Corrosion inhibition, adsorption and thermodynamic properties of poly(vinyl alcoholcysteine) in molar HCl, *Arabian J. Chem.* 10, 3358–3366, 2017.
- Saha, S.Kr., Ghosh, P., Hens A., Murmu, N.C., Banerjee P., Density functional theory and molecular dynamics simulation study on corrosion inhibition performance of mild steel by mercapto-quinoline Schiff base corrosion inhibitor. *Physica E* 66: 332–341, 2015.
- Sarıkaya Y., Fizikokimya., *Gazi Büro Kitabevi*, Ankara, 2000.
- Sastri, V. S., Perumaraddi J. R., “Molecular Orbital Theoretical Studies of Some Organic Corrosion Inhibitors”, *Corrosion* 53, 617–622, 1997.
- Schiff, H., *Annalen der Chemie*, 150;193-200, 1869.
- Singh P., Quraishi M.A., Corrosion inhibition of mild steel using Novel Bis Schiff's Bases as corrosion inhibitors: Electrochemical and Surface measurement. *Measurement*: 86, 114–124, 2016.
- Singh, D.K., Ebenso, E.E., Singh, M.K., Behera, D., Udayabhanu, G., John, R.P., Non-toxic Schiff bases as efficient corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical, AFM, FE-SEM and theoretical studies, *J. Mol. Liq.* 250, 88–99, 2018.
- Solmaz R., “Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid”, *Corrosion Science*, 52, 3321–3330, 2010.

- Solmaz, R., Kardaş, G., Yazıcı, B., Erbil, M., “Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312, 7–17, 2008.
- Stern, M., Geary, A.L., *Electrochemical Polarization, I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves*, *J. Econ. Soc.* 104, 56-63, 1957.
- Tansuğ, G., Tuken, T., Giray, E.S., Fındıkkıran, G., Sığırcık, G., Demirkol, O., Erbil, M., A new corrosion inhibitor for copper protection, *Corros. Sci.* 84, 21–29, 2014.
- Thomas, R.R., Brusica, V.A., Rush, B.M., Correlation of Surface Wettability and Corrosion Rate for Benzotriazole-Treated Copper, *J. Electrochem. Soc.* 139, 678-685, 1992.
- 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, 115–126, 2000.*
- Üneri, S., *Korozyon İnhibitörlerinin Prensipleri ve Pratiği*, Segem, Ankara,s: 121, 1984.
- Wheat, H.G., “Using Polymers to Minimize Corrosion of Steel in Concrete”, *Cement and Concrete Composites*, 24, 119–126, 2002. Yadav, A., Simha, K.M., Ansari, P., Gaikar, V.G., Pandit, A.B., Vacuum pyrolysed biochar for soil amendment, *Resource-Efficient Technologies (REFFIT)*, 2, 177–185, 2017.
- Yousry M. Issa, A.L. El Ansary, O.E. Sherif, H.B. Hassib, “Charge–transfer complexes of pyrimidine Schiff bases with aromatic nitro Compounds”, *Spectrochimica Acta Part A*, 79, 513–521, 2011.
- Yurt A., Aykın O., Diphenolic Schiff bases as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl: Potentiodynamic polarisation and EQCM investigations. *Corrosion Science*: 53, 3725–3732, 2011.

Şafak, S., Duran, B., Yurt, A., Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution. *Corrosion Science*: 54, 251–259, 2012.

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*, doi:10.1016/j.arabjc.2010.12.010 (Article in press). Zhang, K., Xu, B., Yang, W., Yin, X., Liu, Y., Chen, Y., Halogen-substituted imidazoline derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 90, 284–295, 2015.

Zhu, Y., Free, M.L., Woollam, R., Durnie, W., A review of surfactants as corrosion inhibitors and associated modeling, *Prog. Mater Sci.* 90, 159–223, 2017.

Zulfareen N., Kannan, K., Venugopal, T., Gnanavel S., Synthesis, characterization and corrosion inhibition efficiency of N-(4-(Morpholinomethyl Carbamoyl Phenyl) Furan-2-Carboxamide for brass in HCl. *Medium Arabian Journal of Chemistry*: 9, 121–135, 2016.

ÖZGEÇMİŞ

Kuveyt'te doğdu. İlk, Orta ve Lise eğitimini Adana'da tamamladı. Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne 2007 yılında başladığı Lisans eğitimini 2011 yılında tamamladı. Pedagoji eğitimini ise 2012 yılında tamamladı. 2011 yılında Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında başladığı Yüksek Lisans Eğitimini “*p*-Aminoasetanilit ve Türevinin 1.0 M Hidroklorik Asidik Ortamda Yumuşak Çeliğin Korozyon Davranışına Etkilerinin Elektrokimyasal ve Kuantum Kimyasal Hesaplamalarla Belirlenmesi” isimli yüksek lisans teziyle 2013 yılında tamamladı. 2015 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında başladığı Doktora Eğitimini “Mesalazinden Sentezlenen Schiff Bazının Klorürlü Ortamda Demir, Bakır ve Pirincin Korozyonuna Etkisi” isimli doktora teziyle 2019 yılında tamamladı. Uluslararası bilimsel toplantılarda, bildiri kitabında basılan 1 adet poster 3 adet yayını bulunmaktadır. 2010-2014 yıllarında Adana İl Özel İdaresinde, 2014-2016 Adana Valiliğinde görev yapmış 2017'den beri Çukurova Kaymakamlığında görev yapmaktadır.



EKLER



Tezden Sunulan Bildiriler:

1. “*Mesalazine as Inhibitors for the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid*”, ICCMMS, 45, 2017.
2. “*Bakırın Hidroklorik Asit Ortamındaki Kozoryonuna Mesalazinden sentezlenen Schiff Bazının İnhibitor Olarak Etkisi*” KORSEM, 27-34, 2018.
3. “*Mesalazinden sentezlenen Schiff bazının Klorürlü Ortamda Pirincin Korozyonuna etkisi*”, IMSEC, 1336-1339, 2018.

