

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşen SARI

**1-(2-HİDROKSİETİL)-2-İMİDAZOLİDİON (2-HEI) 'in YUMUŞAK
ÇELİK KOROZYONUNA 0,5 M HCl ÇÖZELTİSİ İÇİNDE ETKİSİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2015

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**1-(2-HİDROKSİETİL)-2-İMİDAZOLİDİON (2-HEI) 'in YUMUŞAK ÇELİK
KOROZYONUNA 0,5 M HCl ÇÖZELTİSİ İÇİNDE ETKİSİ**

Ayşen SARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez/...../2015 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. İlyas DEHRİ
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Birgül YAZICI
ÜYE

.....
Doç. Dr. Muzaffer ÖZCAN
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

1-(2-HİDROKSİETİL)-2-İMİDAZOLİDİON (2-HEİ) 'İN YUMUŞAK ÇELİK KOROZYONUNA 0,5 M HCl ÇÖZELTİSİ İÇİNDE ETKİSİ

Ayşen SARI

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. İlyas DEHRİ

Yıl: 2015, Sayfa: 53

Jüri : Prof. Dr. İlyas DEHRİ

: Prof. Dr. Birgül YAZICI

: Doç. Dr. Muzaffer ÖZCAN

1-(2-Hidroksietil)-2-İmidazolidion 2-(HEİ)'ın yumuşak çelik korozyonuna karşı 0,5 M HCl çözeltisi içinde potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve lineer polarizasyon direnci (LRP) methodlar ile araştırılmıştır. Ayrıca inhibitör etkisi farklı sıcaklıklarda incelenmiş ve yumuşak çelik yüzeyinin morfolojisi inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamda taramalı elektron mikroskobu ile incelemiştir. İnhibitör etkinliği, inhibitör derişimi artıkça artmıştır ve sıcaklık artıkça azalmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon sonuçları çalışılan inhibitörün karma bir inhibitör gibi davrandığını göstermiştir. Yumuşak çelik yüzeyinde 2-HEİ'nin adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir ve Kads, ΔG°_{ads} gibi termodinamik parametreler hesaplanıp tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yumuşak çelik, Korozyon, İnhibitör, 1-(2-Hidroksietil)-2-İmidazolidion

ABSTRACT

MSc THESIS

**THE INHIBITION EFFECT OF 1-2(HYROXYETHYL)
İMİDAZOLİDİNONE 2-(HEİ) ON THE
CORROSION PERFORMANCE OF MILD STEEL IN 0,5 M HCl
SOLUTION**

Ayşen SARI

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

Supervisor : Prof. Dr. İlyas DEHRİ
Year: 2015, Pages: 53
Jury : Prof. Dr. İlyas DEHRİ
: Prof. Dr. Birgül YAZICI
: Assoc. Prof. Dr. Muzaffer ÖZCAN

Inhibition performance of 1-2(hydroxyethyl)-2-imidazolidinone against corrosion on mild steel (MS) in 0.5 M HCl solution investigated at different concentration and temperature by potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear polarization resistance (LPR) methods . And also the surface morphology of MS was examined with scanning electron microscopy (SEM) in absence and presence inhibitor. The inhibition efficiency increased with increasing inhibitor's concentration, but decreased with the increase in temperature .The potentiodynamic polarization results indicated that all the studied inhibitors act as mixed type. 2-HEİ adsorption on the MS surface obeyed the isotherm of Langmuir and the thermodynamic parameters; K_{ads} , ΔG°_{ads} were also calculated and discussed.

Key Words: Mild steel, Corrosion, İnhibitör, 1-2(Hydroxyethyl)-2-imidazolidinone

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimin boyunca bana yol gösteren, araştırmamı gerekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. İlyas DEHRİ'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bilgilerinden istifade ettiğim hocalarım, Sayın Prof. Dr. Birgöl YAZICI ve Sayın Prof Dr. Mehmet ERBİL'e teşekkür ederim.

Her konuda desteğini gördüğüm Arş. Gör. Gökmen SİĞIRCIK, Dr. Başak DOĞRU MERT ve Dr. Reşit YILDIZ' a ve çalışmalarım sırasındaki dayanışmalarından dolayı Sevgi ATEŐ, Rasiha Nefise MUTLU, Sevim AKGÜL, Nurten ŐAHAN, Beyza BEYHAN, Dr. Serap TOPRAK DÖŐLÜ ve Nur Deniz KICIR' a teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca beni her zaman pozitif olarak yönlendiren, bana her zaman inanan ve güvenen anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR	XII
1. GİRİŞ	1
1.1. Korozyonun Mekanizması	1
1.2. Korozyonu Önleme Yöntemleri	3
1.2.1. Malzeme ile İlgili Yöntemler	3
1.2.2. Malzeme ve Ortam Ara Yüzeyinde Alınacak Yöntemler	3
1.2.3. Ara Yüzey Potansiyelinin Değiştirilmesi	4
1.2.4. Ortamla İlgili Yöntemler	5
1.3. İnhibitörlerin Sınıflandırılması	6
1.3.1. Etki Mekanizmasına Göre	6
1.3.2. Doğrudan ya da Dolaylı Etkilerine Göre	8
1.3.3. Etkime Şekillerine Göre	8
1.3.4. Oksitleyici Olup Olmamlarına Göre	9
1.3.5. Tehlikeli ve Güvenli İnhibitörler	9
1.3.6. Kimyasal Doğalarına Göre	9
1.4. Organik İnhibitörlerin Adsorpsiyon Yoluyla İnhibisyonu	10
1.5. İnhibitörlerin Adsorpsiyon İzotermi	12
1.6. İnhibitör Etkinliğinin Araştırılması	14
1.7. Çalışmanın Amacı	14
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	17
3. MATERYAL VE METOD	23
3.1. Materyal	23
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	23

3.1.2. Kullanılan Elektrotlar	23
3.1.3. Kullanılan Cihazlar	24
3.2. Metod	24
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması	24
3.2.2. Elektrolit Ortamının Hazırlanması	24
3.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler	25
3.2.4. SEM Analizi	25
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1. Derişim Deneyleri	27
4.1.1. Yumuşak Çeliğin 0,5M HCl Çözeltisi İçinde ve 0,5 M HCl + 1-(2-Hidroksietil)-2-İmidazolidion 2-(HEI) İçinde Elektrokimyasal Davranışı	27
4.1.2. Sıcaklık Deneyleri	35
4.2. HEI İnhibitör Etkilerinin Kıyaslanması ve Değerlendirilmesi	39
4.2.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi	39
4.2.2. Adsorpsiyon İzotermi ve Değerlendirilmesi	42
4.2.3. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi	43
4.3. SEM Görüntüleri	45
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

- Çizelge 4.1. 0,5 M HCl içerisinde inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda Lineer Polarizasyon Dirençleri (LPR) (R_p^*), polarizasyon dirençleri(R_p),yüzde etkinlik(% İE) ve sabit faz elementi (CPE) değerleri 40
- Çizelge 4.2. 0,5 M HCl +10 mM 2-HEI içeren çözeltilerin farklı sıcaklıklarda elde edilen R_p ; polarizasyon direnci, $*R_p$; lineer polarizasyon direnci, Sabit faz elementi(CPE) ve % IE değerleri 44

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Korozyona uğrayan metal yüzeyinde gerçekleşen çift tabaka ve çift tabaka potansiyel dağılımı, OHP: Dış Helmholtz Tabakası.....	2
Şekil 1.2. Bir organik inhibitörün metal yüzeyinde adsorpsiyonu.....	10
Şekil 1.3. Elektrikli arayüzeyin şematik gösterimi.....	11
Şekil 3.1. İnhibitörünün molekül yapısı.....	23
Şekil 4.1. 0,5 M HCl (▲) içerisinde yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelin elde edilen Nyquist(a) ve Bode(b) Faz Açısı eğrileri	27
Şekil 4.2. 0,5 M HCl(▲) içerisinde yumuşak çeliğin Tafel eğrisi.....	28
Şekil 4.3. 0,5 M HCl(▲) çözeltisi ve 0,5 M HCl + 10 mM 2-HEI(○) çözeltisinde elde edilen (a) Nyquist diyagramı (b) Bode diyagramı.	30
Şekil 4.4. 0,5 M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(▲), 0,5 M HCl + 10 mM (2-HEI) çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(○).....	31
Şekil 4.5. 0,5 M HCl(▲) çözeltisi ve 0,5 M HCl + 5mM 2-HEI (□) çözeltisinde elde edilen (a) Nyquist diyagramı (b) Bode diyagramı.....	31
Şekil 4.6. 0,5M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(▲), 0,5 M HCl + 5mM2-HEI çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(□)..	32
Şekil 4.7. 0,5 M HCl (▲) çözeltisi ve 0,5 M HCl + 1mM 2-HEI (◇)çözeltisinden elde edilen (a) Nyquist diyagramı (b) Bode diyagramı.	32
Şekil 4.8. 0,5M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(▲),0,5 M HCl +1mM2- HEI çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(◇).....	33
Şekil 4.9. 0,5 M HCl (▲) ve 0,5 M HCl + 0,5 mM 2-HEI(Δ) çözeltisinden elde edilen (a) Nyquist diyagramı (b) Bode diyagramı.....	34
Şekil 4.10. 0,5 M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(▲),0,5 M HCl +0,5 mM 2-HEI çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(Δ).	34
Şekil 4.11. 30 C° sıcaklıkta 0,5 M HCl (▲) ve 0,5 M HCl + 10 mM 2- HEI(□) çözeltisinden elde edilen (a) Nyquist diyagramı (b) Bode diyagramı.....	35

Şekil 4.12. 30 C° sıcaklıkta 0,5 M HCl (▲) ve 0,5 M HCl + 10 mM 2-HEI(□) çözeltilisinden elde edilen E-I eğrisi	36
Şekil 4.13. 40C° sıcaklıkta 0,5 M HCl (▲) ve 0,5 M HCl +10mM 2- HEI(◇) çözeltilisinden elde edilen (a) Nyquist diyagramı (b Bode diyagramı.....	36
Şekil 4.14. 40 C° sıcaklıkta 0,5 M HCl (▲) ve 0,5 M HCl + 10 mM 2-HEI(◇) çözeltilisinden elde edilen E-I eğrisi	37
Şekil 4.15. 50 C° sıcaklıkta 0,5 M HCl (▲) ve 0,5 M HCl +10Mm 2-HEI(Δ) çözeltilisinden elde edilen (a) Nyquist diyagramı (b Bode diyagramı.....	38
Şekil 4.16. 50 C° sıcaklıkta 0,5 M HCl (▲) ve 0,5 M HCl +10 mM 2- HEI(Δ)çözeltilisinden elde edilen E-I eğrisi	38
Şekil 4.17. Metal/çözelti ara yüzeyinin eşdeğeri olarak kullanılan devre.....	39
Şekil 4.18. Lagmuir adsorpsiyon izotermi	43
Şekil 4.19. a)0,5 M HCl çözeltisi b) 0,5 M HCl + 10mM 2-HEI içeren çözeltilerde yumuşak çelik elektrotun SEM görüntüleri.....	45

SİMGELER VE KISALTMALAR

2-HEI	: 1-(2-Hidroksietil)-2-İmidazolidion
Z	: İmpedans
Z'	: Gerçek impedans
Z''	: Sanal impedans
Θ	: Faz Açısı
R_p	: Polarizasyon Direnci
$R_p(\text{inh})$: İnhibitörlü Koşullardaki Polarizasyon Direnci
* R_p	: Lineer Polarizasyon Direnci
CPE	: Sabit Faz Elemanı
%EI	: Yüzde İnhibisyon Etkinliği
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
LRP	: Lineer Polarizasyon Direnci
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

1. GİRİŞ

Korozyon, metallerin içinde buldukları ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlara girmesi ve çözünerek aşınmasıyla metalik özelliklerini kaybetme olaylarıdır. Korozyon sırasında çözünen metal ya ortama geçer ya da bir kimyasal bileşik oluşturarak metal üzerinde kalır. Metallerin büyük kısmı su ve atmosfer etkisine dayanıklı olmayıp normal koşullar altında bile korozyona uğrayabilirler. Metallerin hemen hemen hepsi doğada bileşik halinde bulunurlar. Doğada bileşik halinde bulunan metal en düşük enerjili yani en kararlı halidir. Ancak metallerin çoğu element halinde termodinamik olarak kararlı değildir. Uygun bir ortam bulması halinde üzerindeki fazla enerjiyi vererek kararlı hale yani bileşik haline dönüşmek isterler. Bu nedenle korozyon olayları enerji açığa çıkması nedeniyle tersinmez ve kendiliğinden yürüyen bir aşınma olayıdır. Bazı soy metaller hariç teknolojik öneme sahip bütün metal ve alaşımlar korozyona uğrayabilir.

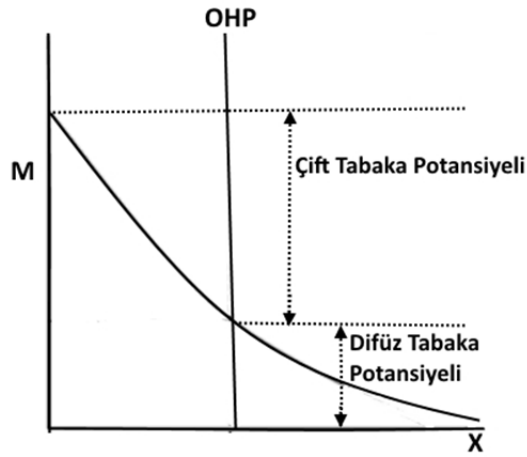
Korozyon nedeniyle meydana gelen malzeme, enerji ve emek kaybı pek çok ülkenin gayri safi milli gelirinin yaklaşık % 4 - % 6' sını düzeyindedir. Ülkemiz için bu değer % 4,5 dolayında olduğu belirtilmektedir. Bu değer önemli bir ekonomik kayıptır. Korozyona karşı bilinçli ve programlı yöntemler uygulanarak ve malzemenin kullanıldığı koşullara bağlı olarak, geri kazanımın % 10- 80 arasında değişeceği araştırmacılar tarafından belirtilmektedir. Korozyon maddi kayıpların yanı sıra insan hayatı ve sağlığına zarar veren ve çevre kirliliğine neden olan bir olaydır.

1.1. Korozyonun Mekanizması

Korozyon, elektrolitler içinde yürüyen pil benzeri elektrokimyasal olaylardır. Korozyon reaksiyonunun anodik kısmı metal iyonlarının metal örgüsünden ayrılması ile ilgilidir. Katodik yarı reaksiyon ise ortamda bulunan elektronegatif bir iyon ya da molekül tarafından yürütülür. Bu nedenle korozyon olayının gerçekleştiği metal / çözelti ara yüzeyi iyi anlaşılmalıdır. Ara yüzeyde metalin çözünmesi sonucu oluşan metal iyonları (Fe^{2+}) ve metal yüzeyine taşınan indirgenme tepkimesini üstlenecek

olan (hidrojen iyonu ya da oksijen molekülü) yüzeye yeterince sokulmasıyla elektron transferi gerçekleşir. Çözelti içinde metal yüzeyine yakın bulunan iyon veya dipoller ile metal yapısındaki hareketli elektronlarla etkileşerek yüzeyde çift tabaka oluşturur. Metale en çok sokulan iyonların oluşturduğu tabakaya Helmholtz tabakası denir.

Metal yüzeyine adsorplanmış iyonların merkezinden geçirilen düzleme İç Helmholtz Düzlemi (IHP), hidratize iyonların merkezinden geçen düzleme ise Dış Helmholtz Düzlemi (OHP) denir.



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

Metal / çözelti ara yüzeyi, yoğun elektriksel çift tabaka ve difüz tabaka olmak üzere iki katmandan oluşur. Birinci tabaka metal ve Helmholtz tabakası arasındaki potansiyel düşmesi olup yük transferinin gerçekleşmesini sağlar. İkinci tabaka ise, Helmholtz tabakasından çözelti içlerine doğru olan difüz tabaka potansiyelidir. Bu potansiyel farkı iyonların yüzeye taşınmasına katkı sağlar (Erbil,2012).

Korozif iyon veya moleküller yoğun elektriksel çift tabakaya (metal ile OHP arası) difüzyonla gelerek metal yüzeyinde adsorplanır (tutunur) ve elektrokimyasal tepkimelerle korozyonun meydana gelmesine neden olurlar. Yine korozyonu önleyici veya azaltıcı inhibitör moleküllerinin de bu katmana erişmesi halinde etkin olacağı düşünülmektedir (Üneri, 1984).

1.2. Korozyonu önleme yöntemleri

Korozyonun önlenebilmesi, korozyon olayının iyi tanınması ve denetlenebilecek parametrelerin çok iyi bilinmesini gerektirir. Bu parametreleri başlıca dört guruba ayırabiliriz.

1.2.1. Malzeme ile ilgili önlemler

Her metalin davranışı farklıdır ve malzemenin kullanılacağı ortama göre uygun seçilmesi korozyon önlemlerinde ilk önlemdir.

Malzeme seçimi: Malzemenin bileşimi bilinmelidir ve kullanılacağı ortam koşullarına göre hangi bileşenlerin olması korozyona direnç oluşturuyorsa o bileşen üzerinde durulmalıdır. Malzemenin bileşimlerinin kazandırdığı özellikler ve korozyon davranışını nasıl etkilediğini ve bileşen miktarı ile ilişkilendirilmelidir.

Tasarım: Sistemin ne amaçla kurulduğu, ömrünün ne olacağı, kullanım amacına uygunluğu ve kurulacağı bölgenin coğrafi durumu, atmosferik koşullar, atmosferin nem ve kirlilik derecesi ,kirlilik türü , sistemin çalışma koşullarını etkileyecek kimyasal maddeler türü gibi pek çok etken tasarımda etkilidir.

Galvanik korozyonun olmaması için tasarımda bağlanacak metallerin potansiyel farklarını dikkate alarak birbirine değmeyecek şekilde bağlanmalıdır. Ayrıca sistemin basit ve geometrisinin sistem üzerinde birikinti bırakmayacak şekilde olması gerekir. Bu amaçla sistem uygun eğime sahip olmalı, dar aralık ve çatlak içermemelidir.

1.2.2. Malzeme ve ortam ara yüzeyinde alınacak önlemler

Yüzeyin kaplanması veya boyanması korunacak metali ortamdan ayırır ve malzeme ile ortamın etkileşmesini azaltır. Bunun için ilk önce yüzey hazırlanmalıdır.

Yüzey hazırlama işlemleri: Metal yüzeyi çeşitli yağ ve kirlerden, oksitlerden temizlenmelidir. Bu ön işlemler iki adımda gerçekleşir. İlk olarak yağ ve gres temizlenir sonra çözünmeyen inorganik maddeler temizlenir. Ön işler esnasında bir miktar metal kaybı olacağından yöntem yüzeyin pürüzlülüğüne bağlı olarak seçilir.

Düzgün bir yüzey için genelde sürtme yapılır. Bu işlem düzgün ve parlak oluncaya kadar tekrarlanır. Yüzey parlak olması istenirse mekanik, kimyasal veya elektrokimyasal olarak parlatılır.

Kaplama ve giydirme: Metal yüzeyini kaplayarak yüzeyin dış ortamla bağlantısını kesmek, korozyondan koruma uygulamalarının en yaygın olanlarından biridir. Koruyuculuğu yüzeyi örten tabakanın porozitesine bağlıdır.

Organik kaplamalar ve boyama: Metal veya metal olmayan tüm yüzeylerde uygulanan organik kaplamalar genel olarak boyama, kullanılan organik maddeler de boya olarak bilinir.

1.2.3. Ara yüzey potansiyelinin değiştirilmesi

Metal/ çözelti ara yüzeyinin potansiyelini değiştirmek metalleri korozyona karşı koruma yollarından biridir.

Katodik koruma: Katodik koruma, metalin potansiyelini ölçülen açık devre potansiyelinden daha negatif potansiyellere kaydırarak yapılan korumanın genel adıdır. Elektrokimyasal hücreden net bir akım geçtiğinde anotta yükseltgenme reaksiyonu, katotta buna eşdeğer olacak şekilde indirgenme reaksiyonu yürür. Böyle bir sistem içinde katot bölgesinde hiç bir şekilde korozyon olayı meydana gelmez. Bu teoriye dayanarak bir metalin yüzeyindeki anodik bölgeler katot haline dönüştürülerek korozyon olayı kesin şekilde önlenir. Bunun için korunacak metale göre daha aktif bir metalle bağlantı yapılabilir (galvanik anotla koruma yöntemi) ya da metale dışarıdan bir potansiyel (dış potansiyel uygulamalı katodik koruma) uygulanabilir. Katodik uygulamaların yapıldığı ortamlar nötr ya da nötre yakın ortamlardır.

Anodik koruma: Anodik koruma, metalleri anodik potansiyellerde korumaktır. Anodik koruma uygulanarak metal sürekli olarak pasif bölgede tutulur. Pasif hal, korozyon akımının en küçük olduğu haldir. Anodik koruma elektrokimyasal açıdan bir pasifleştirme işlemi olarak da kabul edilebilir. Bu nedenle bu yöntem ancak pasifleşme özelliği olan metallere uygulanabilir. Ne var ki çok az sayıda metal, o da ancak bazı çözeltiler içinde pasifleşme özelliği göstermektedir.

Anodik korumada iki farklı uygulama vardır. Bunlardan biri, aktif koruma olarak adlandırılan dıştan potansiyel uygulaması ve diğer yöntem anodik inhibitör kullanmaktır.

1.2.4. Ortamla ilgili önlemler

Korozif bileşenlerin ortamdan uzaklaştırılması

Bu önlemler; korozif bileşenlerin ortadan uzaklaştırılması veya korozif bileşenlerin metal yüzeyine ulaşmasını önleyerek sağlanır.

İnhibitör Uygulamaları: İnhibitörler, korozif etkiyi azaltmak veya önlemek için korozyon ortamına katılan maddelerdir. İnhibitör kullanımı da birçok ortamda korozyonla mücadelede ekonomik bir yöntem olabilir. Korozyon olayı metalin kimyasal ya da elektrokimyasal olarak çözünmesi olduğuna göre, inhibitör yardımı ile metal yüzeyinde moleküler bir film oluşturma ya da metalin potansiyelini denetimli olarak değiştirerek çözünme koşullarına ulaşmasını önlemek korozyon hızının azalmasını sağlayacaktır.

Kapalı ortamların korozif özellikleri çeşitli şekillerde kontrol altına alınabilir. Örneğin havanın rutubeti giderilerek, asidik çözeltiler nötralize edilerek korozyon etkisi azaltılabilir. Zeminlerde yer altı suyu drene edilerek boruların korozyonu, beton içindeki klorür iyonları giderilerek betonarme demirlerinin korozyonu önlenebilir. Ancak çoğu zaman metalin içinde bulunduğu ortamın korozif özelliklerinin değiştirilmesi pratik olarak mümkün olmaz. Bu durumlarda ortama az miktarda inhibitör katılması yoluna gidilir. Nötr su ile ilgili sistemler, su depoları, su taşıma boruları ve buhar kazanları ısıtma soğutma sistemleri olup katodik tepkime oksijenin indirgenmesidir. Bu nedenle oksijeni ortamdan uzaklaştırmak ve korozyonu önleyecek bir inhibitör kullanılmalıdır.

Anodik metalin çözünme reaksiyonu



Katodik nötral ve alkali çözeltilerde oksijen indirgenmesi



Metallerin yüzeyinde korozyon ürünlerinin asitle temizlenmesi(pickling) işlemi sırasında kullanılan banyolar asitli ortamlar olup katodik tepkime hidrojenin indirgenmesidir. Kullanılacak inhibitörün hidrojenin indirgenmesini zorlaştırması ve yüzeyde adsorplanarak bir film oluşturarak korozyonu yavaşlatması beklenir.

Katodik asitli çözeltilerde hidrojen indirgenmesi



İnhibitör uygulamalarının yapılacağı koşullara göre inhibitör seçimi yapılmalıdır.

1.3. İnhibitörlerin Sınıflandırılması

İnhibitör seçimi metal ve çevreye bağlıdır. İnhibitörler pek çok şekilde sınıflandırılabilirler. Bunlardan hiç biri genel anlamda bir sınıflandırma değildir. Aynı inhibitörün farklı sınıflarda bulunması mümkündür.

İnhibitörün anodik ya da katodik tepkimeler üzerine etkileri, yüzeyde adsorlandığında doğrudan ya da dolaylı etkin olması, etkime mekanizması, oksitleyici olup olmaması, organik ya da inorganik olması ve ortamda yeterli miktarda bulunmadığı zaman tehlikeli olup olmaması gibi etmenler sınıflandırmalarda göz önüne alınmaktadır. Başlıca sınıflandırmalar ;

1.3.1. Etki mekanizmasına göre

Anodik inhibitörler: Metal yüzeyinde adsorplanıp ,suyun oksijeni metali oksitleyerek yüzeyde bir pasif tabaka oluşturmak suretiyle anodik çözünme tepkimesini yavaşlatan inhibitörlerdir. Anodik inhibitörler çok etkin ve geniş çapta kullanılmakta olup, istenmeyen bazı özelliklere sahiptirler. İnhibitör miktarı yeterli

olmadığı ya da giderek azaldığı zaman tüm anot yüzeyinin örtülemediği durumla karşılaşılır.

Bunun sonucu küçük anot ve büyük katot çifti ortaya çıkar. Bu durum çok tehlikelidir ve çukurcuk korozyonu gözlenir. Bu nedenle anodik inhibitörlere “tehlikeli inhibitörler de denir(S.Üneri,1998).

Anodik inhibitörler genelde inorganik maddelerdir. Ortofosfat, silikat, nitrit kromat, silikat ve boratlar gibi birçok inorganik inhibitörler ve organik benzoat anodik inhibitörlere örnek olarak verilebilir. Metal yüzeyindeki pasif oksit filmi metal iyonlarının difüzyonu ve anodik çözünmeye karşı büyük direnç oluştururlar.

Yaygın kullanılan anodik inhibitörlerden biri “sodyum tungstant” dır. Tungstant iyonu (WO₄²⁻), anodik inhibitör etkisi gösterir. İnhibitör miktarına bağlı olarak çeliğin korozyonu artar ve korozyon ürünü oluşumundan sonra yüzey pasifleşir.

Anodik inhibitörlerden en az etkili olan sodyum molibdat(MoO₄²⁻)’dır. Etkinliği az olmakla beraber etkime biçimi anodik inhibitörlerle aynıdır.(M. Erbil,2012)

Katodik inhibitörler: Anodik inhibitörlerin tersine, katodik inhibitörler metal yüzeyini kısmen pasifleştirme gibi bir özelliğe sahip değildirlere. Katot yüzeyinde yürüyen katodik tepkimeleri yavaşlatır. Bunlar oksijen ya da hidrojen indirgenme tepkimelerini yavaşlatmak ya da oksijenin metal yüzeyine ulaşmasını geciktirmek şeklinde olabilir. Kalsiyum bikarbonat ve kalsiyum fosfat gibi katodik inhibitörler ortamda bulunursa elektrotun büyük bir kesri katodik reaksiyona karşı duyarsız kalır ve korozyon hızı yavaşlar.

Katodik inhibitörün korozyon hızını yavaşlatması iki türlü olabilir. Bunlar biri metal yüzeyinde katot reaksiyonunun sürdüğü alan küçüldüğü için hız azalır. Diğer katodik reaksiyon basamaklarından biri yavaşlatılarak korozyon hızı azaltılır.

Katodik inhibitörler bölgesel korozyona neden olmadığı ve böylece korozyon yoğunluğunu arttırmadığı için tamamen güvenli inhibitörlerdir. Çözelti içinde yetersiz miktarlarda bulunsalar bile bir tehlike söz konusu değildir.

Karma inhibitörler: Karma inhibitörler hem anodik hem de katodik reaksiyonlar üzerine etkirler. Bu nedenle etkilerini ölçülen potansiyele göre tahmin

etmek zordur. İnhibitörün ortamda bulunmadığı ve ortamda bulunduğu koşullarda saptanan korozyon akımları arasındaki farktan etkinlikleri saptanabilir. Çoğu zaman korozyon potansiyelleri fazla değişmez, sistemin özelliklerine göre, anodik ya da katodik inhibitörlerin de karma inhibitör gibi davranması olanaklıdır.

1.3.2. Doğrudan ya da dolaylı etkilerine göre

Bazı inhibitörler yüzeyde adsorplanarak doğrudan etkili olur. Bazıları ise , elektrot yüzeyinde tepkimelere katılır ve tepkime ürünü ya da ürünleri inhibitör etkisi gösterir. Düşük adsorpsiyon ısıları ile yüzeyde adsorplanıp doğrudan etkinlik gösteren inhibitörler birincil (primer) , yüksek adsorpsiyon ısı ile yüzeyde adsorplanıp bazı elektrot tepkimeleri sonucu oluşan ürünler ile inhibitör etkisi gösteren maddeler ise ikincil (sekonder) inhibitörler olarak adlandırılır. (M. Erbil 2012)

1.3.3. Etkime şekillerine göre

Tepkimenin nasıl gerçekleştiğini esas alarak yapılan sınıflandırmadır. Bu bakımdan etkime şekillerine göre inhibitörler üç grupta sınıflandırılabilir.

Sınır yüzeyi inhibitörleri: Metalin Helmholtz ara yüzeyinde (metal/çözelti ara yüzeyin) adsorplanarak , üzerinde etkin olduğu tepkimenin aktivasyon enerjisini artırır.

Bu şekilde metal/ çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen yük transfer tepkimesinin veya toplam tepkimenin basamağının yavaşlamasına neden olarak korozyon tepkimesinin değişik basamaklarına ait olan aktivasyon enerjisini artırarak korozyonun yavaşlamasını sağlayan inhibitörlerdir.

Elektrolit filmi inhibitörleri: Elektrot yüzeyinde bir difüzyon tabakası oluşturularak tepkimenin gidişini yavaşlatan inhibitörlerdir.

Zar (membran) inhibitörler: Metal yüzeyinde ve çözelti içlerine doğru gözenekli bir film tabaka oluşturur. Film tabakası içindeki difüzyon engeli metal yüzeyindeki tepkime polarizasyonunu birlikte gerçekleştirir. İnhibitör filmi gözenekli

olduğundan bir elektrolit film inhibitörü kadar difüzyon polarizasyonu sağlamaz ama yüzeyde gerçekleşecek tepkimelere ait aktivasyon enerjisini arttıracığından tepkime polarizasyonunu sağlar ve iki etkinin toplam sonucu inhibitörün etkili olmasını sağlar.

1.3.4. Oksitleyici olup olmamalarına göre

İnhibitörlerin oksitleyici olup olmamaları metali pasifleştirebilmeleri ile ilgilidir. Oksitleyici olmayan bir inhibitörün metali pasifleştirebilmesi için çözelti içinde mutlaka oksijen olması gerekir. Oksitleyici inhibitörler ise çözünmüş oksijene gerek olmadan suyun yapısında bulunan oksijen yardımıyla metalin pasifleşmesini gerçekleştirir. Bu nedenle inhibitörler “oksitleyici inhibitörler” ve “ oksitleyici olmayan inhibitörler” olarak sınıflandırılır (M. Erbil 2012).

1.3.5. Tehlikeli ve güvenli inhibitörler

Miktarın yeterli olmaması durumunda korozyonu hızlandıran inhibitörler “tehlikeli inhibitörler” olarak adlandırılırken ,miktarı ne olursa olsun korozyonu artırıcı olmayan ve ortamdaki miktarı ölçüsü oranında korozyonu yavaşlatan inhibitörler ise” güvenli inhibitörler” olarak adlandırılır.

1.3.6. Kimyasal doğalarına göre

İnhibitörler kimyasal doğalarına göre “organik inhibitörler” ve “inorganik inhibitörler” olarak iki gruba ayrılırlar. İnorganik ve organik inhibitörlerin etki mekanizmaları birbirinden oldukça farklıdır.

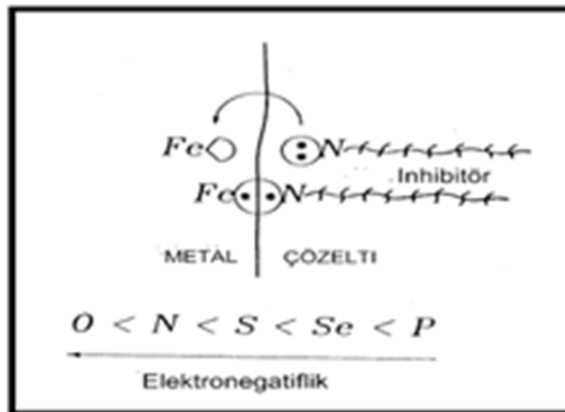
Genelde inorganik inhibitörler oksitleyici ve anodik inhibitörlerdir. Çoğunlukla inorganik inhibitörler nötr elektrolitler içinde kullanılır ve anodik tepkime üzerine etki ederek metalin pasifleşmesini sağlarlar. Ortofosfat, silikat, nitrit ve kromat gibi inorganik inhibitörler, metal yüzeyindeki pasif oksit film tabaka ile metal iyonlarının difizyonu ve anodik çözünmeye karşı büyük direnç oluştururlar.

Organik inhibitörler adsorpsiyon inhibitörleri olarak da sınıflandırılabilirler ve çoğunlukla asidik çözeltiler içinde kullanılır. Metal yüzeyinde oluşturdukları adsorpsiyon tabakası fazla kararlı olmaz ve etki mekanizmaları moleküler yapıları nedeniyle çok farklıdır.

1.4. Organik İnhibitörlerin Adsorpsiyon Yoluyla İnhibisyonu

Organik bileşiklerin korozyon inhibisyon etkileri tam olarak molekül yapılarıyla ve çevre ile ilgilidir. Genellikle organik inhibitörler yüzeyi kapatıcı etkisiyle ve bir koruyucu film tabaka gibi yüzeyi kapatması ile alınır .(Tüken ve ark,2012). İnhibitör olarak seçilen molekülün yapısında genelde N, O, S ve aromatik halka içermesi tercih edilir. İnhibitörlerin metal yüzeyi ile etkileşim yolu kimyasal, fiziksel veya hem fiziksel hem de kimyasal olabilir. Genellikle elektronegatif grupların kimyasal adsorpsiyonda kenetleme (koordine bağ) merkezi olduğu düşünülür (Noor ve ark,2005).

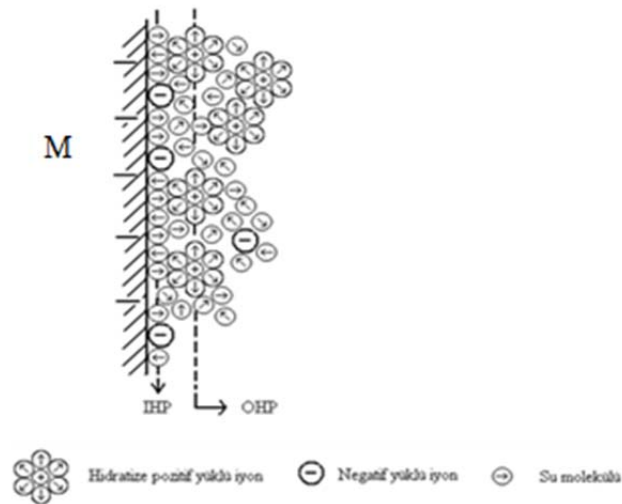
Şekilde organik inhibitör molekülünde bulunan bir azot atomunun demir metali ile yapmış olduğu elektron ortaklığı görülmektedir. Azot atomunun metal yüzeyinde elektron ortaklığı yapması, çevrede bulunan korozyon iyonlarının metal yüzeyine yaklaşmalarını önleyerek korozyon reaksiyonunun başlamasına engel olur.



Şekil 1.2. Bir organik inhibitörün metal yüzeyinde adsorpsiyonu

Yeterli miktarda inhibitör kullanılarak metal yüzeyi tam olarak kapatılabilir. Kullanılan inhibitör hiçbir kimyasal reaksiyona katılmadığı için miktarında zamanla azalma olmaz ve sürekli olarak metali korur.

Adsorpsiyon olayı, organik bileşiklerde bulunan ve kuvvetli elektronegatif özellikte olan bazı atomların metal tarafından elektron ortaklığı yapılarak yüzeyde tutulması ile meydana gelir. Genelde moleküllerin etkinliği metal yüzeyine tutunabilme kabiliyetlerine bağlıdır. Çalışmalar göstermiştir ki bu moleküller metal yüzeyinde su molekülleri ile yer değiştirerek koruyucu bir tabaka oluşturmuştur. Böylece metal yüzeyi organik bir film tabaka ile kaplanmış olur. Yüzeyin kaplanması ile elektrolit içinde bulunan aktif iyonların metal yüzeyine temasları önlenmiş olur. Özellikle, çalışmalar klor iyonu içeren asidik ortamda klor iyonlarının iç Helmholtz tabakasına (IHP) kolaylıkla adsorbe olmasında büyük rol oynar.



Şekil 1.3. Elektrikli arayüzeyin şematik gösterimi.

Organik molekülün yapısında bulunan fonksiyonel grupların etkisi tam olarak bilinmemekle birlikte, deneysel sonuçlar bu grupların inhibitör etkinliğini arttırdığını göstermektedir. Organik molekülde; -OH-, -CHO, -COOH, -CN-, -SN >CO, -NH₃, SO₃ gibi gruplar ya da çift bağ üçlü bağ, ortaklanmamış elektronlar varsa, madde ile metalin kolayca etkileşeceği ve sıfır yük potansiyelini değiştirerek etkinliği arttırdıkları bilinmektedir. (M.Erbil,1984)

1.5. İnhibitörlerin Adsorpsiyon İzotermeleri

Çözelti ortamında adsorpsiyon sadece derişime bağlıdır. Adsorpsiyon izotermi, adsorblanan madde miktarının ve derişimle değişimini veren çizgilerdir. Adsorpsiyon izoterminin tespit edilmesi, inhibitörün adsorpsiyon davranışını tanımlama için önem kazanmaktadır. Adsorpsiyon inhibitörü yumuşak çelik yüzeyindeki elektriksel çift tabaka yapısını değiştirir.

İki türlü adsorpsiyon vardır; fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon. Fiziksel adsorpsiyon yüklü metal yüzeyi ile çözeltideki yüklü tanecikler arasındaki elektrostatik çekim sonucu gerçekleşir. Eğer metal yüzeyi pozitif yüklü ise negatif yüklü taneciklerin adsorpsiyonu kolaylaşır. Pozitif yüklü tanecikler de negatif yüklü diğer taneciklerle örneğin metal yüzeyine adsorplanmış asit anyonu ile birlikte hareket ederek pozitif yüklü metal yüzeyini koruyabilir.

Kimyasal adsorpsiyon ise metal yüzeyi ile inhibitör molekülleri arasındaki yük paylaşımı ya da yük transferi ile olur. Elektron transferi düşük enerjili ve boş orbitalleri olan geçiş metalleri ile serbest elektronlara sahip atom ya da atomlar içeren organik moleküllerin varlığında gerçekleşebilir.(Noor,2005)

Metal yüzeyine adsorplanan maddeler, fiziksel olarak adsorplanmışlarsa aktivasyon enerjisine olan gereksinim düşüktür. Ama, kimyasal bir adsorpsiyonda yeterli bir aktivasyon enerjisine gereksinim vardır. Metal yüzeylerinin, inhibitör tarafından kaplanma kesri, çözelti içindeki inhibitör derişimi ile orantılı olduğu gibi enerji gereksinimine de bağlıdır. İnhibitör derişimi ile yüzeyin kaplanma kesri arasındaki ilişkiler, çeşitli bilim adamlarınca, adsorpsiyon izotermeleri olarak matematik bağıntılar halinde verilmiştir. Esasta kaplanma kesrinin inhibitör derişimi ile değişimini belirten bu izotermeler, bazı katsayılar ve düzeltme terimleriyle birbirlerinden ayrılmaktadır.

Kaplanma kesri inhibitörün koruma yüzdesine eşit alınarak, inhibitörün adsorplandığı metal yüzeyinde korozyon tepkimelerinin durduğu kabul edilmektedir. Buna göre ; kaplanma kesri (θ), için:

$$\theta = 1 - \frac{\text{İnhibitörlü koşullardaki korozyon hızı}}{\text{İnhibitörsüz koşullardaki korozyon hızı}}$$

bağıntısı yazılmalıdır. Varsayımına göre yüzeyin kaplanma kesri büyüdükçe korozyon tepkimelerinin hızı küçülecektir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda yapılan deneylerin sonuçlarından θ kaplanma kesri hesaplanıp, adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğu grafikler çizilerek saptanabilir (Erbil, 2012).

Asitli ortamlarda metal yüzeyi çıplaktır ve inhibitör adsorpsiyonu ile inhibitör etkisi başlar. İnhibitörün yüzeyde adsorplanması ile aktif yüzey küçülür ve korozyon hızı yavaşlar. İnhibitörün yüzey kaplama kesri $\theta \rightarrow 1$ e olduğu zaman korozyon hızı sıfır olmalıdır. Deneysel bulgulara göre, $\theta \ll 1$ olduğu durumlarda da korozyon hızı büyük ölçüde azalmıştır. Yüzeyin çok küçük bir kesri kapatılır. Bu durumda inhibitör aktif bölgede adsorplanmıştır. Asitli ortamlarda organik inhibitörler sadece yüzeyi kaplama etkisi göstermez yük dağılımını da değiştirerek buna bağlı olarak yüzey potansiyelinin değişmesine neden olmaktadır.

Adsorpsiyon izotermelerinden en yaygın olarak kullanılanı, Langmuir adsorpsiyon izotermidir ve bu izoterm homojen adsorpsiyon için kullanılmaktadır. Bu izotermde kaplanma kesri ile inhibitör derişimi arasındaki bağıntı, şeklinde verilmiştir.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K \cdot C$$

Burada θ , yüzey kaplanma kesri, C çözeltideki inhibitör derişimi ve K adsorpsiyon denge sabitidir. $\frac{\theta}{1-\theta} = K \cdot C$ derişimi doğrusaldır ve deneysel sonuçların bu derişimi doğrulaması adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu gösterir.

$$\theta = 1 - \frac{\text{İnhibitörlü koşullardaki korozyon hızı}}{\text{İnhibitörsüz koşullardaki korozyon hızı}}$$

1.6. İnhibitör Etkinliğinin Saptanması

İnhibitör etkinliklerinin saptanması için uygulanan yöntemler genel olarak korozyon hızı ölçme yöntemleri ile tamamen aynıdır. Bir inhibitörün doğası ve uygulama koşulları ne olursa olsun etkinliği; korozyon hızını azaltma miktarı ile belirlenir. İnhibitörden beklenen korozyon hızını azaltmasıdır. Etkinliği de korozyon hızını azaltma oranı olarak tanımlanır.

Bir inhibitörün etkinliği herhangi bir ortamda söz konusu inhibitörün bulunduğu ve bulunmadığı iki ayrı koşulda ölçülecek korozyon hızlarının karşılaştırılmasıyla elde edilir. Bir metalin herhangi bir ortamda, ortama inhibitör eklenmediği koşullardaki korozyon hızı R_o ve ortamda inhibitör var iken saptanan korozyon hızı R_i olarak ifade edilirse, inhibitör etkinlikleri genel olarak aşağıdaki bağıntılarla hesaplanmaktadır.

$$IE = \frac{(R_o - R_i)}{R_o}$$

1.7. Çalışmanın Amacı

Yumuşak çelik düşük maliyeti sebebiyle makine ve endüstrinin içinde geniş ve kapsamlı uygulama alanı bulmaktadır. Sanayide kullanılan bu malzemeler asit işlemi ile temizlenmeleri sırasında metal yüzeyinde istenmeyen madde kayıpları olmaktadır. Örneğin, endüstrinin temel sorunlarından biri buhar kazanları içinde kazan taşı oluşumunun giderilmesidir. Hidroklorik asit (HCl) ısıtma yüzeyinde kabuk gidermek için kullanılır. Bu işlem boyunca metal kaybını en aza indirmek için inhibitör kullanımı en yaygın bilinen yöntemdir. Ortama eklenen organik inhibitörler metal yüzeyine adsorplanarak metalik malzemenin korozif ortam ile etkileşimini azaltmak suretiyle korozyon hızını önemli oranda azaltırlar. Azot içeren heterosiklik organik bileşikler etkili korozyon inhibitörleri olarak bilinirler.

Bu çalışmanın amacı; 0,5 M HCl çözeltisi içerisinde elektrokimyasal teknikler kullanarak 1-(2-Hidroksietil)-2-İmidazolidion (2-HEI) 'in yumuşak çelik korozyonuna etkisinin araştırılmasıdır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Dehri, İ., ve ark.,(2006), Metiltiyöüre (MTU), feniltiyöüre (PTU) ve tiyobenzamit (TBA)'in 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonuna karşı etkisi farklı sıcaklıklarda çalışılmıştır. EIS, polarizasyon direnci ve polarizasyon eğrileri ölçüm teknikleri kullanılmıştır. Sonuçlar bütün inhibitörlerin çalışılan sıcaklıklarda iyi bir inhibisyon özelliğine sahip olduğunu göstermiştir. Nyquist eğrilerinden elde edilen bulgularda her sıcaklıkta MTU en düşük inhibisyon etkinliği göstermiştir. Nyquist eğrisinin yarım daireden sapsmasının nedenleri araştırılmıştır. pH ile korozyon potansiyeli değişimi kullanılarak korozyon akım yoğunlukları hesaplanmıştır.

Özcan ve ark.,(2008), Barbitürik asit (BA), 5,5-dietilbarbitürik asit sodyum tuzu(DEBA) ve thiobarbitürik asit (TBA) korozyon inhibitörü olarak 25 °C +/-1'de 1M H₃PO₄ çözeltisi içinde potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), lineer polarizasyon direnci (LRP) ölçümleri kullanılarak araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar inhibitör bileşiklerinden en etkili TBA ve en az etkili olanın BA olduğunu göstermiştir. Yumuşak çelik yüzeyinde TBA moleküllerinin adsorpsiyonu Langmuir izotermine uymaktadır. İnhibitör etkinlikleri ile kuantum kimyasal parametreler hesaplanıp birbiriyle kıyaslanmıştır.

Keleş ve ark., (2008), Aminobifenil (Aph) ve 2-3-(hidroksibenzildienamino) bifenil'in (Aph-S) yumuşak çelik korozyonuna inhibisyon etkisi 0,5M HCl çözeltisi içinde kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak çalışılmıştır. Polarizasyon eğrileri Aph inhibitörün katodik inhibitör ve Aph-S inhibitörünün karma tip inhibitör olduğunu göstermiştir. Sonuçlar, inhibitör etkinliğinin derişim arttıkça arttığını göstermiştir. Her iki inhibitör Langmuir izotermine uymuş ve termodinamik hesaplamalar yapılarak birbiriyle kıyaslanmıştır.

Özcan ve ark.,(2008), Methionin korozyon inhibitörü olarak 25 C° +/-1'de 0,5M H₂SO₄ çözeltisi içinde potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans(EIS), lineer polarizasyon direnci (LRP) ölçümleri kullanılarak araştırılmıştır. Yumuşak çelik yüzeyinde methionin adsorpsiyonu Lagmuir

izotermine uyduğu belirlenmiştir ve serbest enerji değişimi (ΔG°_{ads}) -32 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) programı kullanılarak teorik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

Dehri ve ark.,(2008), 0,5 M HCl çözeltisi içinde yumuşak çelik korozyonuna karşı 6-amino-m-kresol (ACr) ve Schiff bazı 2-(3-hidroksibenzilidenamino)-5-metilfenol(ACr-S) 'nin inhibitör etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla; polarizasyon eğrileri ölçümleri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), lineer polarizasyon direnci(LP) tekniklerinden faydalanılmıştır. Polarizasyon eğrileri her iki inhibitörün karma inhibitör olduğunu ve inhibitör etkinliğinin(%IE) inhibitör derişimi arttıkça arttığını göstermiştir. Her iki inhibitör Langmuir izotermine uymuş ve termodinamik hesaplamalar ACr-S 'nin ACr'ye göre adsorpsiyon sabitinin daha büyük ve adsorpsiyon serbest enerjisinin daha negatif olduğunu göstermiştir.

Benabdellah ve ark.,(2010), 2-merkaptobenzilimidazol (2 MBI) inhibisyon etkisinin yumuşak çeliğe 1 M HCl içinde 308 K'de kütle kaybı metodu ve elektrokimyasal teknikler (impedans spektroskopisi, potansiyodinamik polarizasyon) kullanılarak araştırılmıştır. İnhibisyon etkisi 2 MBI konsantrasyonu arttıkça artar ve 10-3 M 'da % 98 'e ulaşmaktadır. 2 MBI 'un farklı derişimler de 308 K ve 353 K aralığında farklı sıcaklıklarda çalışılmıştır. Entalpi değişimi(ΔH°_{ads}),entropi değişimi (ΔS°_{ads}) ve serbest enerji değişimi (ΔG°_{ads}) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. 1 M HCl içinde yumuşak çelik yüzeyinde (2 MBI)' ın adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur.

Amin ve ark.,(2010), Yeni sentezlenen 2-(4- dimetilamino) benzil amino) asetik asit hidroklorit (GlyD1) in 4 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (278-338K) yumuşak çeliğin korozyonuna etkisi araştırılmıştır. Tafel ekstrapolasyon, lineer polarizasyon direnci (LRP) ve impedans metodları kullanılmıştır. ICP-AES (İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi) tekniği kullanılarak Tafel ekstrapolasyon metodunun doğruluğu araştırılmıştır. Glisin (Gly) ve bir başka glisin türevinin N,N-bis(2-aminoetilglisin) GlyD2 de inhibitör etkinliği araştırılıp, kıyaslanmıştır. Tafel polarizasyon ölçümleri çalışılan üç inhibitörün karma tip inhibitör olduğunu göstermiştir. İnhibitörlerin Temkin adsorpsiyon izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Kardaş ve ark.,(2011), N-aminorodanin (N-AR) 'in 0,5 M H₂SO₄ içinde yumuşak çeliğin korozyonuna inhibitör etkisi; potansiyodinamik, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, lineer polarizasyon direnci ve kronoamperometri teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu ile inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda araştırılmıştır. Yumuşak çeliğin adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğunu belirlemişlerdir. Sonuçlar inhibitör etkinliğinin yüksek olduğunu göstermiştir.

Tüken ve ark.,(2012), Asidik ortamda 1-etil-3-metilimidazolyum disiyanamit in yumuşak çeliğin korozyonuna inhibisyonunun etkisi çalışılmıştır. Yüzey analiz sonuçları, 120 saat boyunca asidik ortama daldırılan metal üzerinde oluşan inhibitörün yüzeyi koruduğunu göstermiştir. Yüzeyde toplanan inhibitör tabakası başarıyla korumuştur. Sıfır yük potansiyeli değeri, yüzeyde film oluşumunda anyonun temel rol oynadığını göstermiştir. Farklı derişim ve sıcaklık koşulları için Bode diyagramından belirlenen çift tabaka kapasitans değerleri kullanılarak yüzey kaplanma kesri hesaplanmıştır.

Tang ve ark.,(2012), 1M HCl' de 2-(4-piridin) benzimidazol(PBI) , benzilimidazol(BI), pridin(PY)'in yumuşak çeliğin korozyonuna inhibisyon etkisi kütle kaybı ve elektrokimyasal ölçümlerle araştırılmıştır. İnhibitör derişiminin artmasıyla inhibisyon etkinliği artmış olmasına rağmen artan sıcaklık ve asit derişimi ile azaldığını söylemişlerdir. Moleküler dinamik (MD) ve yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) çalışmaları; adsorpsiyonun inhibitör ve demir yüzeyi arasındaki koordine bağ oluşumuna bağlı olduğunu ve PBI molekülleri ve demir yüzeyi arasındaki bağlayıcı enerjiye bağlı olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Kardaş ve ark.,(2012), 2-Tiyohidantoin (TDA)'ın yumuşak çeliğe korozyon inhibitörü olarak 0,1 M HCl çözeltisi içinde potansiyodinamik polarizasyon , elektrokimyasal impedans(EIS), lineer polarizasyon direnci (LRP) ölçümleri kullanılarak araştırılmıştır. Yanı sıra sıcaklığın etkisi , hidrojen gazı çıkışı ve açık devre potansiyel değışimi ile daldırma süresi çalışılmıştır. TDA 0,1 M HCl içinde karma inhibitör olarak davranmıştır. Yumuşak çelik yüzeyi inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir adsorbsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur.

Ali ve ark.,(2012), Dietilen tetra amin imidazolin(I) dönüşümü ve tetra etil penta amin imidazolin(II) ve bis imidazolin(III) dönüşümünün korozyona inhibisyon etkisi çalışılmıştır. İmidazolinlerin karbondioksit ile doyurulmuş 0,5M NaCl çözeltisinde yumuşak çelik korozyonuna karşı inhibisyon etkisinin mükemmel olduğu görülmüştür. İnhibisyon etkisi sıcaklık arttıkça artmaktadır. 40°C’de , 100 ppm konsantrasyonunda imidazolinler; (I), (II) ,(III) inhibisyon etkisini sırasıyla% 84,%95 ve % 96 vermektedir. Kritik konsantrasyona ulaşmadan önce imidazolinler çelik yüzeyin çoğunu kaplamıştır.

Stankovic’ ve ark.,(2013), Talloil dietilen tri amin imidazolin (TOFA/DETA imidazolin) inhibisyon etkisinin yumuşak çelik korozyonuna CO₂ ile doyurulmuş klorit çözeltisinde kütle kaybı ölçümleri ve atomik kuvvet mikroskobu ile araştırılmıştır. Adsorpsiyon mekanizması ve altın üzerinde kendiliğinden oluşan tek katman oluşum kinetiği kuvarz kristal mikro dengeleyici (QCM) ölçümleri kullanılarak çalışılmıştır. Kütle kaybı ve atomik kuvvet mikroskobu sonuçları TOFA/DETA imidazolin korozyona karşı yumuşak çelik yüzeyini etkili bir şekilde koruduğunu göstermiştir. QCM ölçümleri altın üzerinde TOFA/DETA imidazolin adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermiştir.

Karthikaiselvi ve ark.,(2013), Suda çözülen poli vinil alkol –o- metoksi anilin (PVAMOA) etkisinin 1 M HCl içinde yumuşak çelik korozyonuna inhibisyon etkisi çalışılmıştır. Korozyon inhibisyonu kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi çalışmalarıyla araştırılmıştır. Kinetik ve termodinamik parametreler, yumuşak çeliğin korozyonu ve inhibitör adsorpsiyonu sırasıyla belirlenmiş ve tartışılmıştır. (PVAMOA) ‘ın yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur.

Ghailane ve ark.,(2013), 2 aril-benzilthiazin -3(P1) ve 3-aril benzil thiazin-2(P2) maddelerinin yumuşak çelik korozyonuna inhibisyon etkisi 1M HCl içinde elektrokimyasal ölçümler kullanılarak araştırılmıştır. Sonuçlar inhibisyon etkisinin konsantrasyona ve araştırılan bileşiklerin moleküler yapısına bağlı olduğunu göstermiştir. P1’in inhibisyonunun P2’den daha fazla olduğu bulunmuştur. Moleküler yapının etkisi Yoğunluk Fonksiyonel Teori(DFT) hesaplamaları kullanarak korozyona inhibisyon etkisi araştırılmıştır. Yapı ve elektronik

parametreler hesaplanmış ve tartışılmıştır. Deneysel ve teorik çalışmalar P1' in daha iyi bir inhibitör olduğunu doğrulamıştır.

Yang ve ark.,(2013), 3-piridinkarboaldehit tiyosemikarbozon (3-PCT) un yumuşak çelik korozyonuna inhibisyon etkisi 1M HCl çözeltisi içinde kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak çalışılmıştır. Metal-çözelti ara yüzeyinde inhibitörün mekanizması sıfır yük potansiyel ölçümleriyle belirlenmiştir. Sonuçlar bu inhibitörün hidroklorik asit içinde anodik ve katodik reaksiyonları yavaşlattığını göstermiştir. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiş ve bazı termodinamik parametreler (K_{ads} , E_a , ΔG°_{ads}) hesaplanmıştır.

Tang ve ark.,(2013), 2-amino metil benzimidazolin (ABI) , bis(2-imidazoilmetil) amin (BBIA), tri(2-benzimidazoil metil) amin (TBIA) yumuşak çeliğin korozyonuna karşı inhibitör olarak 1,0 M HCl içinde çalışılmıştır. Üç bileşik adsorpsiyonla yumuşak çeliği korozyondan korumuş ve çözünmeyen demirli kompleks türler oluşturmuştur. İnhibisyon etkisi molekül içinde (TBIA > BBIA > ABI) benziimidazollerin parça sayısı artması ile artmıştır. İnhibitörün koruma etkisi; inhibitörün derişimine, sıcaklığa ve hidroklorik asitin derişimine bağlıdır.

Solmaz, (2013), Yumuşak çelik üzerinde vitamin B1'in korozyon inhibisyon mekanizması ve kararlılığı 0,5 M HCl içinde araştırılmıştır. Çözeltide bekletilen yumuşak çeliğin yüzey analizi taramalı elektron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu ve enerji dağılımı X ışınları spektroskopisi yardımıyla araştırılmıştır. İnhibitör tabakasının kararlılığı, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, kronoamperometri, dönüşümlü voltametri teknikleriyle araştırılmıştır. Vitamin B1 in Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu belirtmişlerdir.

Mohana ve ark.,(2013), Schiff bazlarının korozyon inhibitör etkisinin yumuşak çeliğe 0,5 M HCl ortamında kütle kaybı ve elektrokimyasal teknikler kullanılarak araştırılmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon sonuçları ;çalışılan inhibitörün karma bir inhibitör olduğunu göstermiştir.Yumuşak çelik yüzeyindeki adsorpsiyonun Lagmuir izortermine uyduğu belirlenmiştir. Bazı termodinamik verileri değerlendirilmiş ve tartışılmıştır. Metal yüzeyinde adsorplanmış film tabaka taramalı elektron mikroskobu ve IR- spektroskopisi ile tanımlanmıştır.

Yıldız ve ark., (2014), 2- Pridinarbonitril 'in(2-PCN) yumuşak çeliğe 0,1 M HCl içinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi , lineer polarizasyon direnci ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri çalışılmıştır. Yumuşak çelik yüzeyinin morfolojisi inhibitörsüz ve 10 mmol L-1 2-PCN içerikli korozif ortamlarda 120 saat boyunca bekletilmiş ve taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizması sıfır yük potansiyeliden belirlenmiştir, 2-PCN'in adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuş ve yanı sıra K_{ads} , ΔG°_{ads} gibi termodinamik parametreler hesaplanarak tartışılmıştır.

Doğru Mert ve ark.,(2014), Yumuşak çeliğin korozyonuna 2-amino -4 metil piridin (AMP) 'in etkisi 0,5 M HCl içinde elektrokimyasal teknikler ve teorik hesaplarla araştırılmıştır. Elektrokimyasal testler asit çözeltisinde AMP bulunması yumuşak çeliğin polarizasyon direncinde artışa neden olduğunu göstermiştir. Yumuşak çelik yüzeyinde AMP adsorpsiyonunun Lagmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Wu ve ark.,(2014), Bu çalışma yumuşak çelik korozyonuna S-4,5,6,7 tetra hidrobenthiazol (TDA) 'nın 1 M HCl asidik ortamda inhibitör etkisi ile ilgidir. Kütle kaybı, tafel polarizasyonu ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleriyle çalışılmıştır. Sonuçlar; inhibisyon etkinliği derişim artıkça artarken sıcaklık artışıyla inhibisyon etkisi azalmıştır. Belirlenen adsorpsiyon eşitliği sabiti ve diğer parametreler TDA'ın iyi bir inhibitör olduğunu göstermiştir. Korozyonlu alanın morfolojik araştırılmasında taramalı elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu kullanılmıştır.

Yüce ve ark.,(2014), Yumuşak çelik korozyonu 2- amino-4-metil thiazol(2A4MT) inhibitörü 0,5 M HCl çözeltisi içinde araştırılmıştır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve potansiyodinamik ölçümler değişik derişim ve sıcaklıklarda çalışılmıştır. 2A4MT ' in yumuşak çelik üzerindeki varlığı taramalı elektron mikroskobu ile tespit edilmiştir. Deneysel (inhibisyon etkisi, yüzey değişimi, ΔG°_{ads} , E_a) ve kuantum hesapları parametreleri (dipol moment, E_{HOMO} , E_{LUMO}) hesaplanmıştır. Sonuç olarak; 2A4MT'nin yumuşak çelik yüzeyinde adsopsiyonla bir film tabakası oluşturduğu tespit edilmiştir.

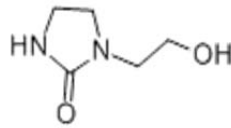
3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyaller

0,5 M HCl çözeltisi içinde yumuşak çeliğin korozyonuna 1-(2-hidroksietil)-2-imidazolidion (2-HEI) inhibitörünün farklı derişimler de ve sıcaklıklardaki inhibisyon özelliklerinin incelenmesinde kullanılan materyaller:

3.1.1. Kullanılan kimyasal malzemeler:

Çalışmada kullanılan inhibitör: 1-(2-hidroksietil)-2-imidazolidion(2-HEI)



Şekil 3.1. İnhibitörün molekül yapısı

HCl çözeltisi: Merck marka hidroklorik asit(HCl) kullanılarak 0,5 M HCl çözelti ortamında çalışılmıştır.

Saf Su: Çözeltilerin hazırlanmasında ve kullanılan malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan elektrotlar

Çalışma elektrodu: C(0,17%), Mn (1,40%), P (0,045%), S (0,045%), N (0,009%), ve Fe (98,376) içeriği olan yumuşak çelik kullanılmıştır.

Referans Elektrot: Gümüş-gümüş klorür elektrodu (Ag/AgCl,Cl⁻) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

Platin Elektrot :2 cm² yüzey alanına sahip platin elektrot karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal Analizör: CHI 604A (6A721A) model elektrokimyasal analizör, bütün elektrokimyasal ölçümlerin elde edilmesinde kullanılmıştır.

SEM(Scanning Electron Microscope): İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda yumuşak çeliğin yüzeyini görüntülemek için kullanılmıştır.

Metal Parlaticı: Çalışma elektrodunun yüzeyini parlatmak için kullanılmıştır. Elektrot yüzeyinin parlatılmasında 100, 200, 600, 800 ve 1200 gritlik zımpara kağıtları kullanılmıştır.

Termostat :Çalışma sıcaklığının ayarlanmasında kullanılmıştır.

3.2 Metod

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Bileşimi bilinen ve uzunluğu yaklaşık 4 cm olan yumuşak çelik, bir tarafı bakır tel ile metalik bağlantı yapılarak ve diğer yüzeyi açıkta kalacak şekilde dışı polyester ile kapatılmıştır. Çalışma yüzeyi; açıkta kalan yüzey $0,5 \text{ cm}^2$ dir. Bütün ölçümlerden önce elektrodun çalışma yüzeyi mekanik parlaticı ile değişik tanecik boyutlu zımpara kağıdı kullanarak parlatılmış ve çözeltiliye daldırılmadan önce saf su ile temizlenerek, filtre kağıdı ile kurutulduktan sonra çözeltiliye daldırılmıştır.

3.2.2. Elektrolit Ortamının Hazırlanması:

20 °C de çalışma ortamı olarak 0,5 M HCl çözeltisi ve 0,5 mM, 1 mM ,5 mM, 10 mM derişimlerde 1-(2-hidroksietil)-2-imidazolidion(2-HEI) içeren çözeltiler kullanılmıştır.

20 -50 °C sıcaklık aralığında yapılan deneylerde çalışma ortamı olarak 0,5 M HCl çözeltisi ve 10 mM sabit derişimde 1-(2-hidroksietil)-2-imidazolidion içeren çözeltiler kullanılmıştır.

3.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler:

Bütün elektrokimyasal ölçümler, çalışma elektrotunun atmosfere açık koşullarda elektrolit ortamına daldırılmasından 1 saat bekletme süresi sonunda alınmıştır. Ölçümler üç elektrot tekniği kullanılarak yapılmıştır.

Alternatif Akım İmpedansı Yöntemi (EIS): Alternatif akım impedansı tekniğinde, deneyler korozyon potansiyelinde, $10^5 - 10^{-2}$ Hz frekans aralığında 10 mV genlik kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen veriler Nyquist ve Bode diyagramları şeklinde gösterilmiştir.

Lineer Polarizasyon Direnci Yöntemi: Korozyon potansiyelinden 10 mV daha negatif değerden başlanarak, 10 mV daha pozitif potansiyele kadar olan aralık 1mV/s tarama hızıyla taranarak elde edilmiştir. Polarizasyon direnç değerleri, elde edilen doğruların eğiminden hesaplanmıştır.

Akım Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi: Anodik ve katodik akım-potansiyel eğrileri, ayrı ayrı elde edilmiştir. Çalışılan ortamlarda korozyon potansiyelleri belirlenmiş, daha sonra 1 mV/s tarama hızı ile korozyon potansiyelinden 0,3 V' a kadar polarize edilerek anodik eğri elde edilmiştir. Katodik eğrinin alınması için elektrot yeniden parlatılıp, yeni çözeltiliye daldırılmış ve bekleme süresi sonunda ölçüm alınmıştır. Katodik eğriler yine korozyon potansiyelinden başlayarak, 1 mV/s tarama hızı ile -1,2 V a kadar polarize edilerek elde edilmiştir.

3.2.4. SEM Analizi

2 cm² alanında yumuşak çelik levhaların yüzeyi 100,300,800,1200 griftlik zımpara kağıtları ile parlatılmıştır. Atmosfere açık ortamda parlatılan levhalar biri inhibitörsüz 0,5 M HCl çözeltisine bırakılmıştır. Aynı anda diğer yumuşak çelik levha ise 10 mM + 0,5 M HCl içeren inhibitörlü çözeltiliye atmosfere açık koşullarda bırakılmıştır. 120 saat inhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltili ortamında bekletilmiştir. 120 saat sonunda 2 levha çözeltili ortamından çıkartılarak kurulanmış ve etüvde

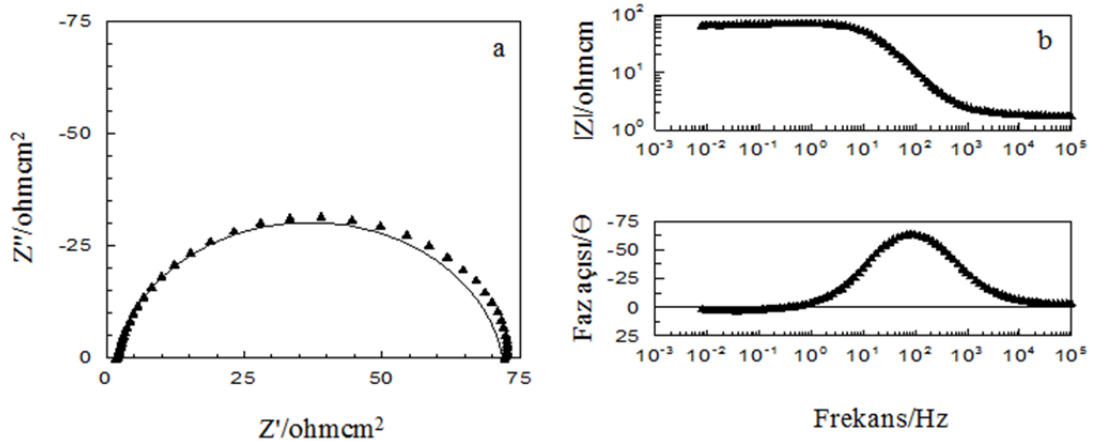
bekletilerek kurutulmuş ve ölçüme hazır hale getirilmiştir. Ölçüme hazır hale gelen levhaların yüzey görüntüleri alınmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Derişim Deneyleri

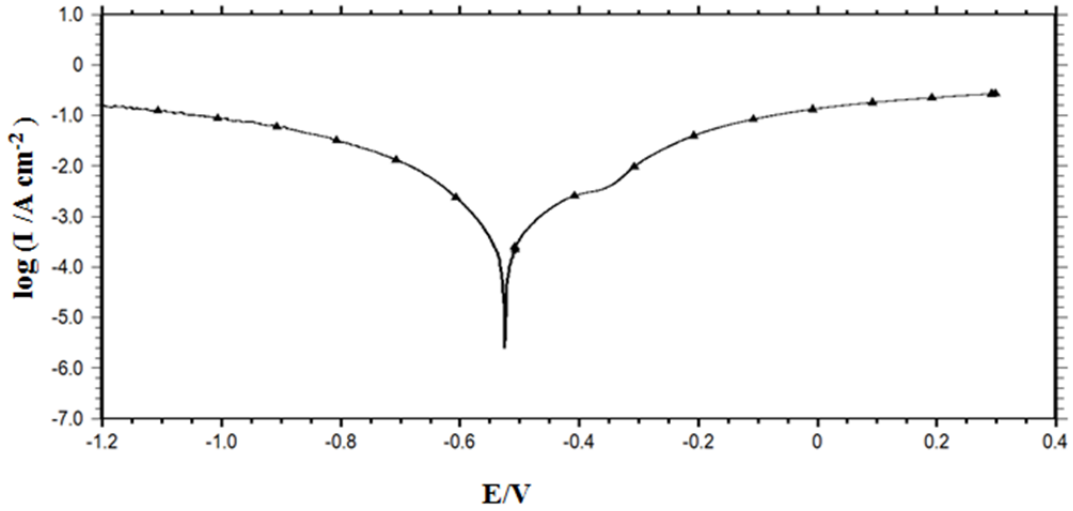
4.1.1. Yumuşak Çeliğin 0,5M HCl Çözeltisi İçinde ve 0,5 M HCl + 1-(2-Hidroksietil)-2-İmidazolidion 2-(HEI) İçinde Elektrokimyasal Davranışı

Atmosfere açık koşullarda 1-(2-Hidroksietil)-2-İmidazolidion (2-HEI) 'ın yumuşak çelik korozyonuna inhibitör etkisi 0,5 M HCl çözeltisi içinde farklı derişimlerde araştırılmıştır. Deneyler elektrokimyasal yöntemler ile 10, 5, 1 ve 0,5 mM derişimler de 20 °C sabit sıcaklıkta yapılmıştır.



Şekil 4.1. 0,5 M HCl (▲) içerisinde yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist(a) ve Bode(b) Faz Açısı eğrileri.

Şekil 4.1 'de yumuşak çelik elektrotla 0,5 M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı ve Bode diyagramları verilmiştir. Bu çözeltide korozyon potansiyeli $-0,508$ V ölçülmüş ve impedans ölçümleri bu potansiyelde yapılmıştır. Yüksek frekans bölgesinden başlayarak düşük frekans bölgesinde kapanan eliptik bir eğrinin oluştuğu görülmektedir. Eğriden elde edilen impedans değeri $72 \Omega \text{ cm}^2$ dir. Bu ortamda elde edilen impedans değerinden hesaplanan çift tabaka kapasitansı $2,66 \times 10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ dir.



Şekil 4.2. 0,5 M HCl(▲) içerisinde yumuşak çeliğin Tafel eğrisi.

Şekil 4.2’de yumuşak çeliğin 0,5 M HCl çözeltisinde atmosfere açık koşullarda -0,508 V açık devre potansiyelinden itibaren katodik ve anodik yönde elde edilen akım potansiyel eğrileri verilmektedir. Korozyon potansiyelinden itibaren katodik yöne doğru gözlenen akım artışı hidrojen indirgenmesine karşılık gelmekte ve anodik yöne doğru akım artış demirin yükseltgenmesine karşılık gelmektedir. Yumuşak çelik elektrotta 0,5 M HCl çözeltisinde gerçekleşen anodik ve katodik tepkimeler aşağıda verilmektedir.

Anodik bölgede

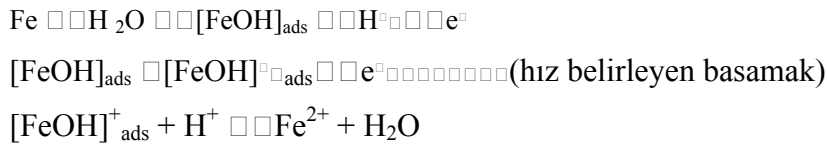


Katodik bölgede

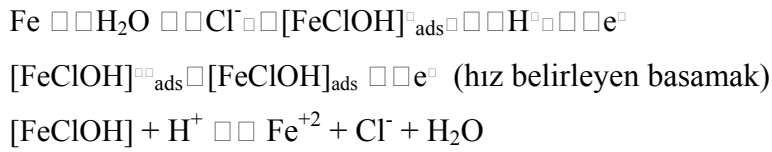


Demirin Klorürlü Çözeltilerde Korozyonu: Demir korozyonunun elektrokimyasal reaksiyonu iki elektron transferi içerir, iki basamak vardır; her bir reaksiyonda bir elektron transferini ortaya koyar ve bu basamaklardan birinin de hız belirleyen basamak olduğu düşünülmektedir.

i. Sulu çözeltilerde;



ii. Cl⁻ iyonu içeren sulu çözeltiler

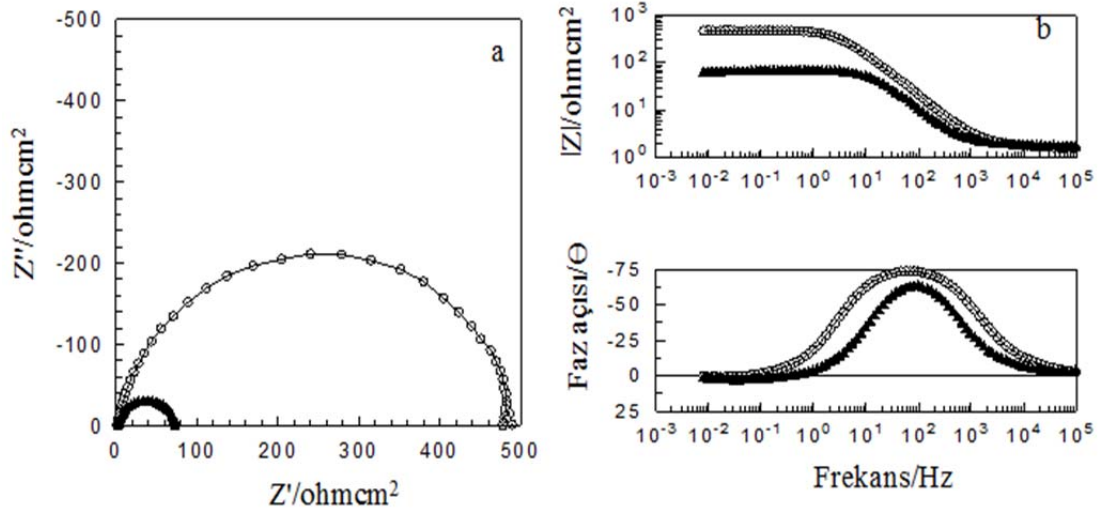


Yumuşak çeliğin çözünmesiyle sırasıyla i ve ii mekanizmasına göre hızı belirleyen basamaklarda bulunan $[\text{FeOH}]_{\text{ads}}$ ve $[\text{FeClOH}]^-_{\text{ads}}$ adsorplanan ara ürünlerdir. Cl⁻ iyonu içermeyen çözeltilerde çözünmeyle ara ürün $[\text{FeOH}]_{\text{ads}}$ işaret ederken, Cl⁻ iyonu içeren asitli ortamda her iki mekanizma da aynı anda devam etmektedir.(Noor ve ark.2008)

Metal yüzeyinde seçimli olarak adsorplanabilen iyonlar olduğunda tepkime kinetiği çoğunlukla değişmektedir. Özellikle Cl⁻ ve F⁻ gibi halojen iyonları metal yüzeyindeki koruyucu oksit tabakasını parçalayarak çözünmeyi hızlandırmaktadır. Cl⁻ iyonları çoğu metal/ortam koşullarında korozyonu arttırıcıdır (Erbil,2012).

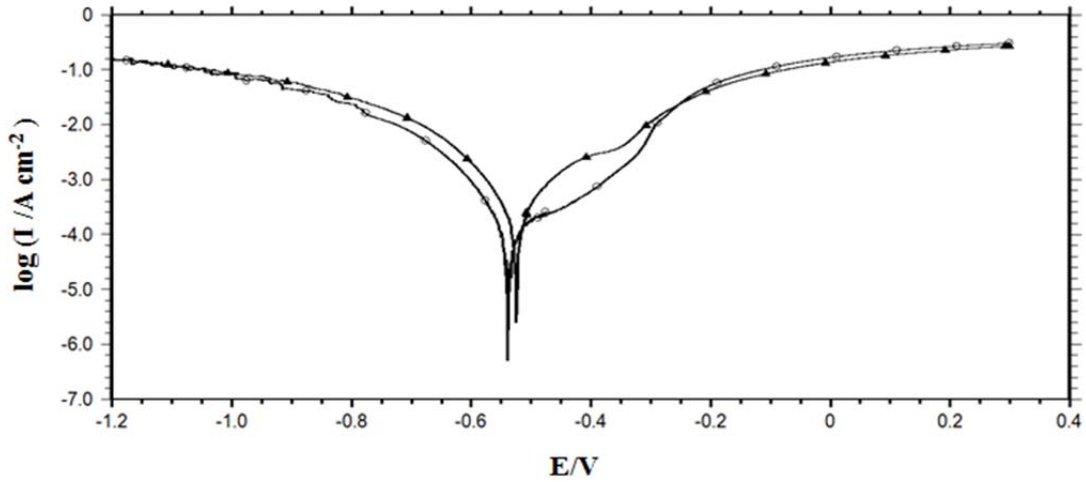
Şekil 4.3'de 0,5 M HCl çözeltisinde ve 0,5 M HCl çözeltisine 10mM 1-(2-hidroksietil)-2-imidazolidinon (2-HEI) eklenmesiyle elde edilen Nyquist diyagramı ve Bode diyagramı birlikte verilmiştir. İnhibitörlü ortamdaki korozyon potansiyeli -0,475V'tur. Şekil 4.3.a' da görüldüğü gibi inhibitör içermeyen ortamda elde edilen

Nyquist diyagramından belirlenen $72 \Omega \text{ cm}^2$ 'lik direnç değeri ortama 10 mM 2-HEI eklenmesiyle $500 \Omega \text{ cm}^2$ 'ye yükselmiştir.



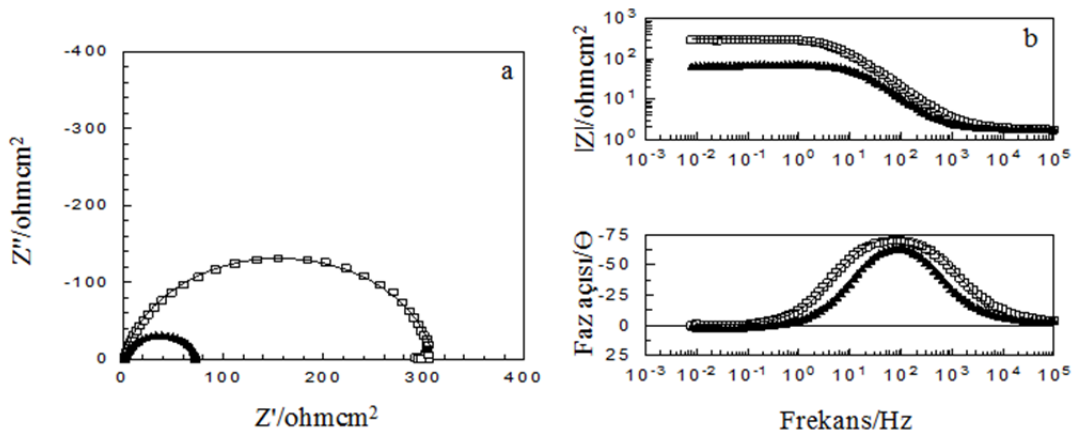
Şekil 4.3. 0,5 M HCl(▲) çözeltisi ve 0,5 M HCl + 10 mM 2-HEI(○) çözeltisinde elde edilen (a)Nyquist diyagramı (b) Bode diyagramı .

Şekil 4.3.a'da Nyquist diyagramından bulunan değerler kullanılarak; inhibitörsüz ortam için hesaplanan çift tabaka kapasitansı $2,66 \times 10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ den, inhibitörlü ortamda $1,36 \times 10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ a düşmüştür. Çift tabaka kapasitansında önemli bir düşme kaydedilmiştir. Bu ortamda 2-HEI 'nın inhibisyon etkinliği % 85,7 olarak bulunmuştur. EIS ölçümündeki R_p değerindeki ciddi artış inhibitör derişiminin artmasıyla ilgili olup inhibitörün korozyon reaksiyonunu etkili olarak engellediğini gösterir.(Tang ve ark.,2012)



Şekil 4.4. 0,5 M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(▲), 0,5 M HCl + 10 mM (HEI) çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(○).

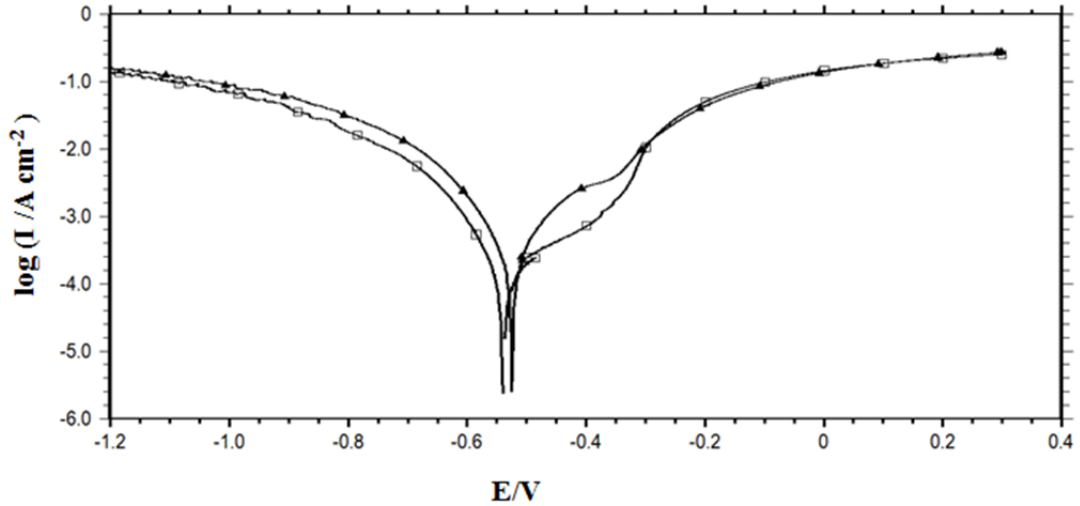
Şekil 4.4'de 0,5 M HCl çözeltisinde ve 0,5 M HCl çözeltisine 10mM 2-HEI eklenmesiyle elde edilen akım potansiyel eğrisi birlikte verilmiştir. 10 mM 2-HEI eklenmesi akım değerlerini özellikle anodik bölgede olmak üzere hem katodik hem de anodik bölgelerde önemli oranda azaltmıştır. Özellikle anodik bölgedeki akım yoğunluğu azalması katodik bölgedeki akım yoğunlunun azalmasına göre daha fazladır. İnhibitör etkisinin anodik bölgede daha fazla olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.5. 0,5 M HCl(▲) çözeltisi ve 0,5 M HCl + 5mM 2-HEI (□) çözeltisinde elde edilen (a) Nyquist diyagramı (b) Bode diyagramı

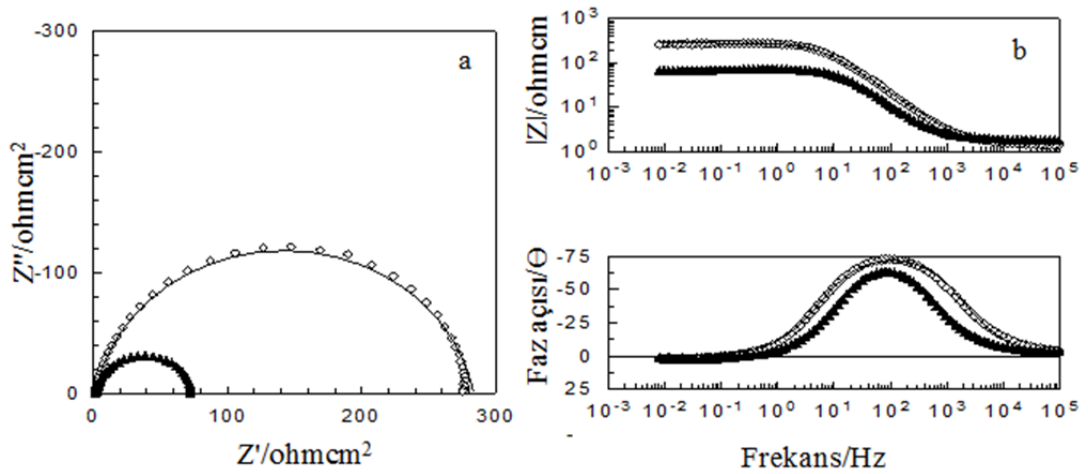
Şekil 4.5.'de 0,5 M HCl çözeltisinde ve 0,5 M HCl çözeltisine 5 mM 2-HEI eklenmesiyle elde edilen Nyquist ve Bode diyagramı birlikte verilmiştir. Açık devre potansiyeli -0,484 V belirlenmiştir. Eğriden elde edilen impedans değeri $300 \Omega \text{ cm}^2$

'dir. 5 mM inhibitör varlığında elde edilen direnç $228 \Omega \text{ cm}^2$ daha fazladır. Çift tabaka kapasitansı $1,50 \times 10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ olup inhibisyon % 76,67 bulunmuştur.



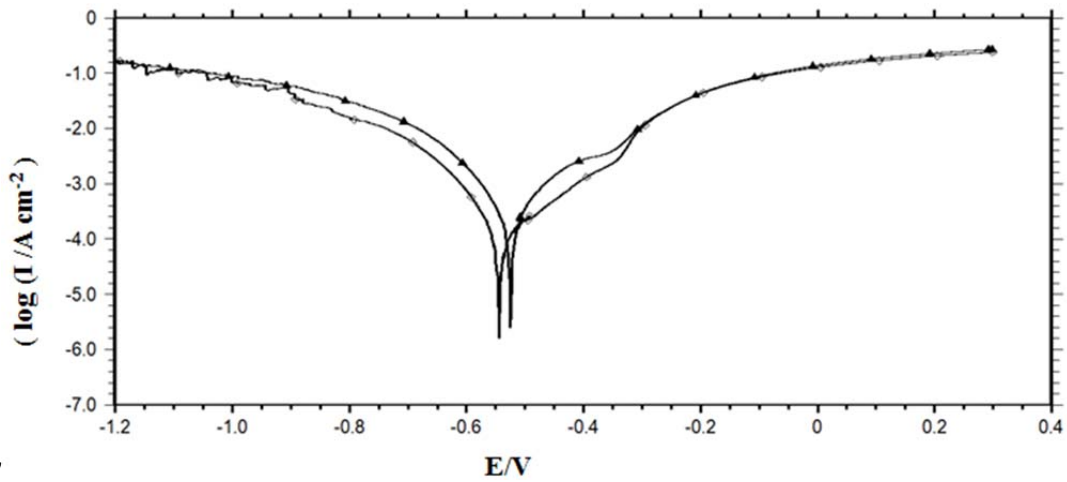
Şekil 4.6. 0,5 M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(▲), 0,5 M HCl + 5mM 2-HEI çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(◻).

Şekil 4.6.'da 0,5 M HCl çözeltisinde ve 0,5 M HCl çözeltisine 5mM 2-HEI eklenmesiyle elde edilen akım potansiyel eğrileri birlikte verilmiştir. 5mM inhibitör içeren ortamda anodik yönde baskın olmak üzere katodik yönde de akım yoğunluğu azalmıştır. İnhibitör eklenmesi ile her iki yöndeki akım yoğunluklarındaki düşüş çalışılan inhibitörün karma inhibitör olduğunun bir göstergesi olarak düşünülebilir.



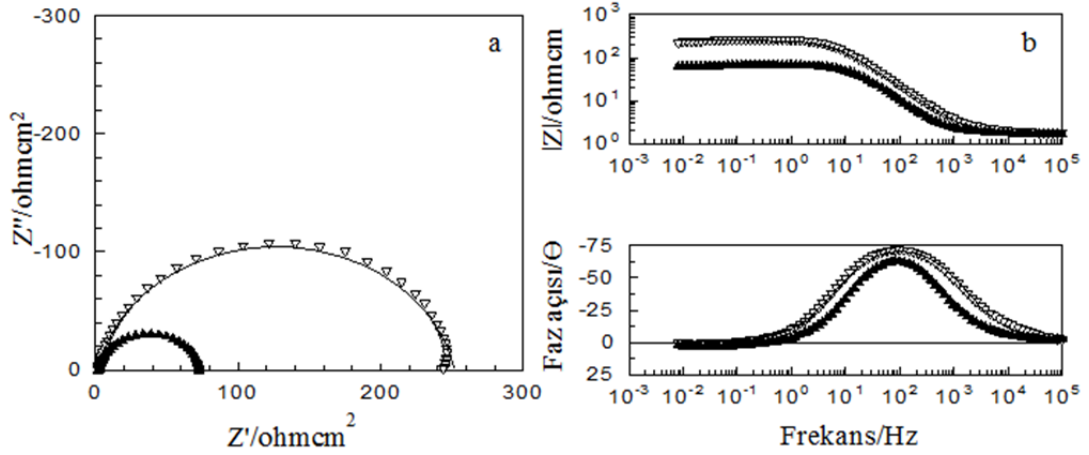
Şekil 4.7. 0,5 M HCl (▲) çözeltisi ve 0,5 M HCl + 1mM 2-HEI (◊)çözeltisinden elde edilen (a) Nyquist diyagramı (b) Bode diyagramı

Şekil 4.7 'de 0,5 M HCl içinde ve 0,5 M HCl içine 1 mM 2-HEI eklenmesiyle elde edilen Nyquist ve Bode diyagramı birlikte verilmiştir. İnhibitörlü ortamda açık devre potansiyeli -0,485 V olarak belirlenmiştir. Açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra bu potansiyelde elde edilen Nyquist diyagramından elde edilen direnç değeri $290 \Omega \text{ cm}^2$ 'dir. İnhibitörlü ortamdaki impedans bulguları kullanılarak hesaplanan çift tabaka kapasitansı $1,51 \times 10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ dir. Bu ortamda gözlenen inhibisyon yüzdesi %75,86 dır. İnhibitör derişimi azalmasına rağmen inhibitör etkinliğinde önemli değişiklik olmamıştır.



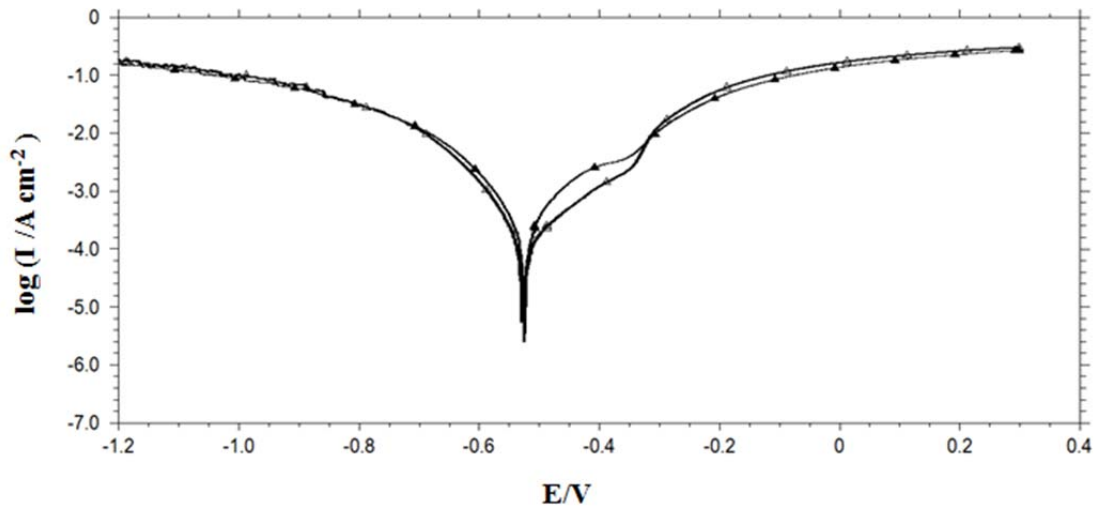
Şekil 4.8. 0,5 M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(▲), 0,5 M HCl + 1mM 2-HEI çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(◆).

Şekil 4.8. de 0,5 M HCl çözeltisinde ve 0,5 M HCl çözeltisine 1 mM 2-HEI eklenmesiyle elde edilen akım potansiyel eğrileri birlikte verilmiştir. Akım değerleri hem anodik hem de katodik kısımda azalmaktadır. Bu durum inhibitör derişiminin azalmasıyla inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşiminin azalmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.9. 0,5 M HCl (▲) ve 0,5 M HCl + 0,5 mM 2-HEI(Δ) çözeltisinden elde edilen (a) Nyquist diyagramı (b) Bode diyagramı

Şekil 4.9. da 0,5 M HCl çözeltisinde ve 0,5 M HCl çözeltisine 0,5 mM 2-HEI eklenmesiyle elde edilen Nyquist ve Bode diyagramı birlikte verilmiştir. Bu diyagramda inhibitörsüz çözeltiliye ait impedans değeri $72 \Omega \text{ cm}^2$ olarak gözlenirken, aynı koşullarda ortama 0,5 mM 2-HEI eklenmesiyle ölçülen impedans değeri $250 \Omega \text{ cm}^2$ olmuştur. İnhibitörlü ortamdaki impedans bulguları kullanılarak hesaplanan çift tabaka kapasitansı $1,56 \times 10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ dir. Bu ortamda gözlenen inhibisyon yüzdesi %65,71 dir.

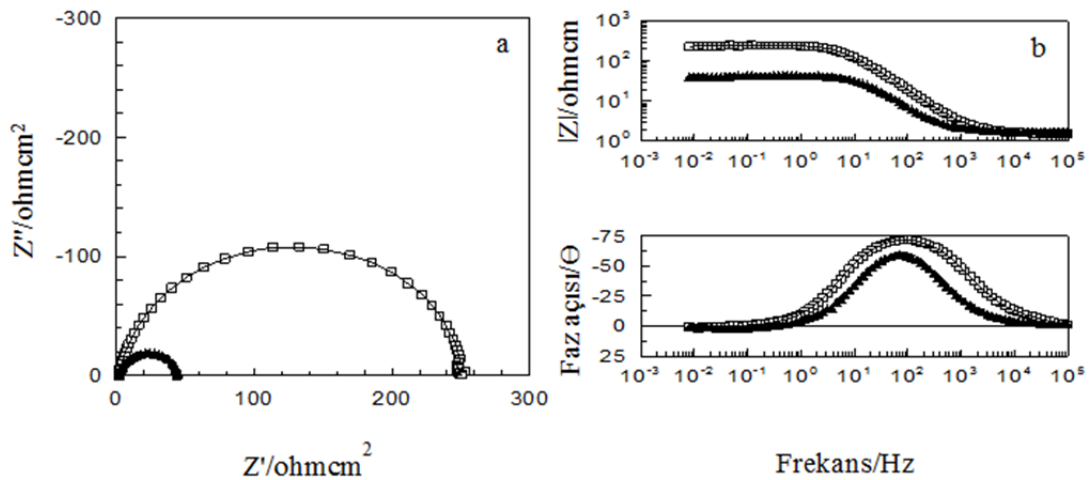


Şekil 4.10. 0,5 M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(▲), 0,5 M HCl +0,5 Mm (2-HEI) çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(Δ).

Şekil 4.10 da 0,5 M HCl içinde ve 0,5 M HCl içine 0,5 mM 2-HEI eklenmesiyle elde edilen akım potansiyel eğrileri birlikte verilmiştir . Akım yoğunluğunun azalması anodik yönde olup katodik yönde belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Çalışılan 0,5 mM'lık inhibitör derişiminin katodik bölgede etkin olmadığı görülmektedir.

4.1.2. Sıcaklık Deneyleri

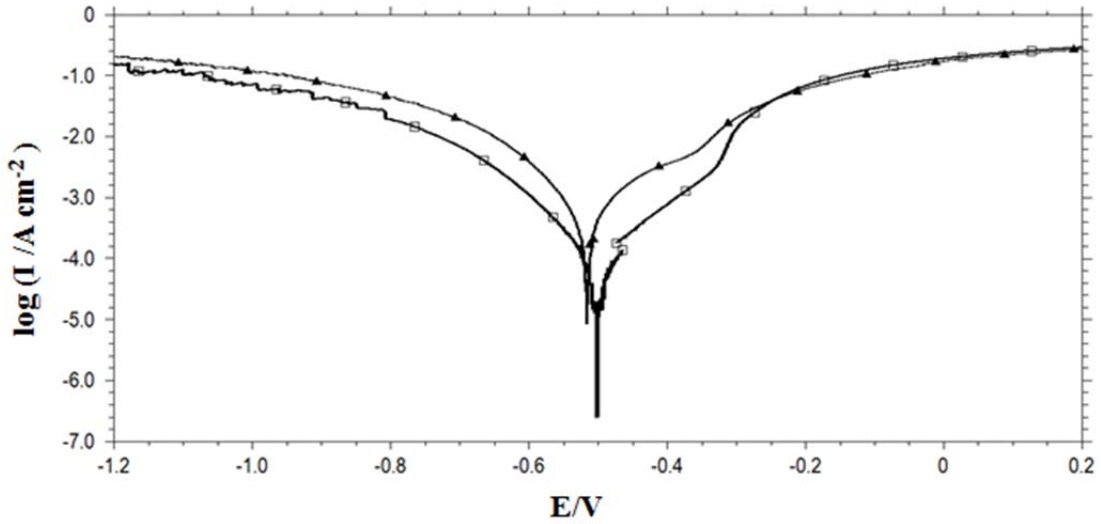
Sıcaklığın inhibisyona etkisini belirlemek amacıyla 20 °C'da yapılan çalışmaların üzerine 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıklarda 0,5 M HCl içinde yumuşak çelik elektrot ile çalışılan en yüksek derişim olan;10 mM 1-(2-hidroksietil)-2-imidazolidion(2-HEI) eklenmesiyle elde edilen çözeltide atmosfere açık koşullarda deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.11. 30 C° sıcaklıkta 0,5 M HCl (\blacktriangle) ve 0,5 M HCl + 10 mM 2-HEI(\square) çözeltisinden elde edilen (a) Nyquist diyagramı (b) Bode diyagramı

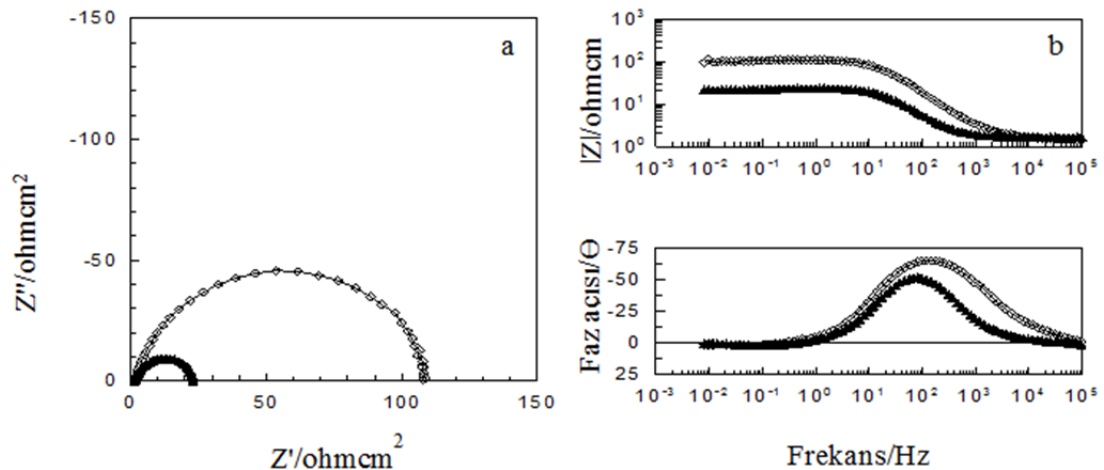
Şekil 4.11.a.' da yumuşak çelik elektrotun, 0,5 M HCl çözeltisi ve 0,5 M HCl + 10 mM 2- HEI içeren çözeltisinde 30 C° sıcaklık sabit tutularak elde edilen impedans diagramı verilmiştir. Bu sıcaklıkta inhibitörsüz ortama ait impedans değeri $42 \Omega \text{ cm}^2$ bulunmuş, çift tabaka kapasitansı $3,79 \times 10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Aynı ortama 10 mM 2-HEI eklenmesiyle bu değerler sırasıyla 250 Ω

cm^2 ve $1,61 \times 10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ olarak bulunmuştur. Bu ortamda 2-HEI 'nın inhibisyon etkinliği %83,2 olarak belirlenmiştir.



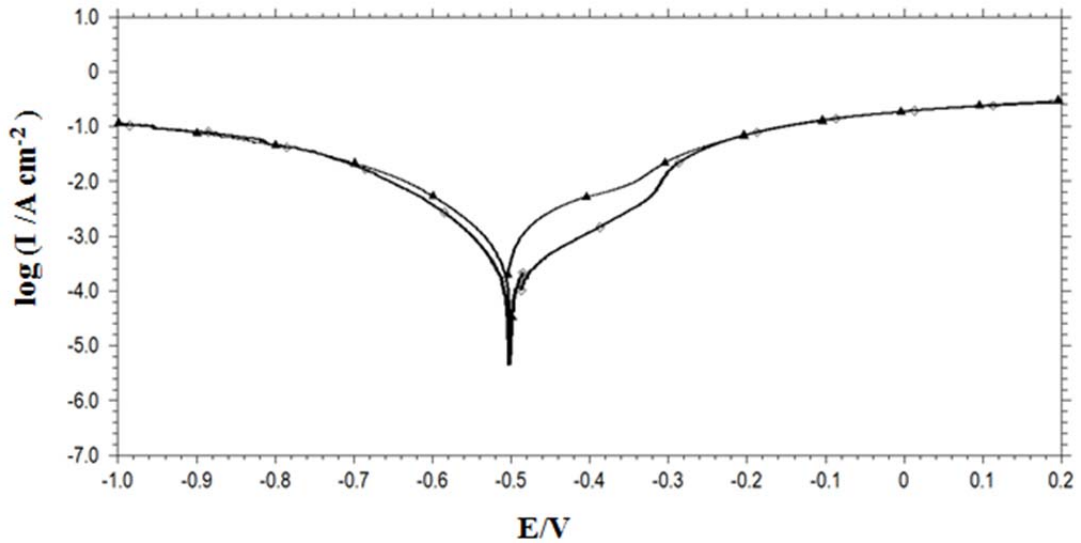
Şekil 4.12. 30 C° sıcaklıkta 0,5 M HCl (▲) ve 0,5 M HCl + 10 mM 2-HEI(□) çözeltisinden elde edilen E-I eğrisi.

Şekil 4.12. de 30 C° sıcaklıkta inhibitörsüz ortamda korozyon potansiyeli -0,512V ölçülmüştür. 10 mM 2-HEI inhibitörü ortama ilave edilmesiyle korozyon potansiyeli -0,465 V olmuştur. İnhibitör ilavesi ile hem katodik bölgede hem de anodik bölgede akım yoğunluğunun azaldığı görülmektedir.



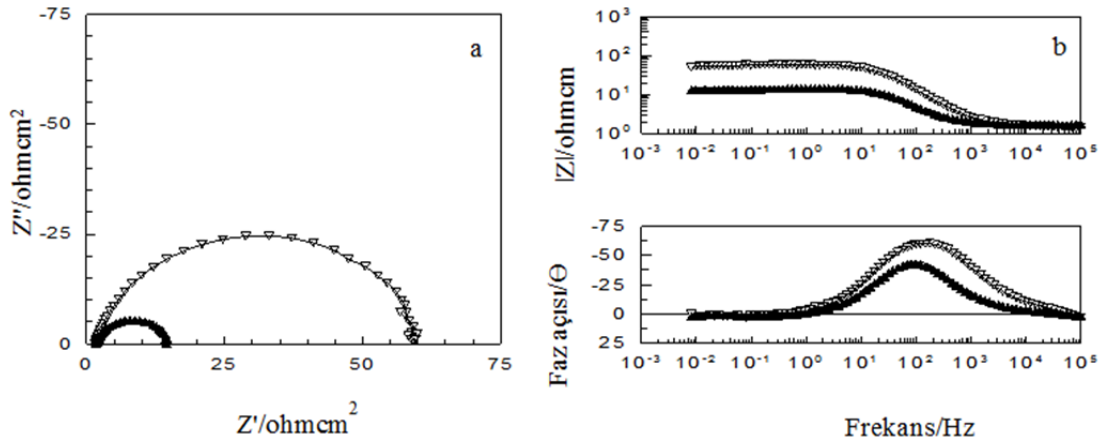
Şekil 4.13. 40 C° sıcaklıkta 0,5 M HCl (▲) ve 0,5 M HCl + 10 mM 2-HEI(◇) çözeltisinden elde edilen (a) Nyquist diyagramı (b) Bode diyagramı

40 C° de elde edilen sonuçlar ise Şekil 4.13. de Nyquist ve Bode diyagramları şeklinde verilmiştir. İnhibitör içermeyen ortamda impedans değeri $22 \Omega \text{ cm}^2$ olarak ölçülmüş, aynı çözeltiye 2-HEI eklenmesiyle impedans değeri $108 \Omega \text{ cm}^2$ ye yükselmiştir. Bu sıcaklıkta inhibitörsüz ortamdaki çift tabaka kapasitansı $6,90 \times 10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ye yükselirken inhibitör eklenmesiyle bu değer $1,78 \times 10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ a düşmüştür. Bu ortamda 2-HEI 'nın inhibisyon etkinliği %79,6 olarak bulunmuştur.



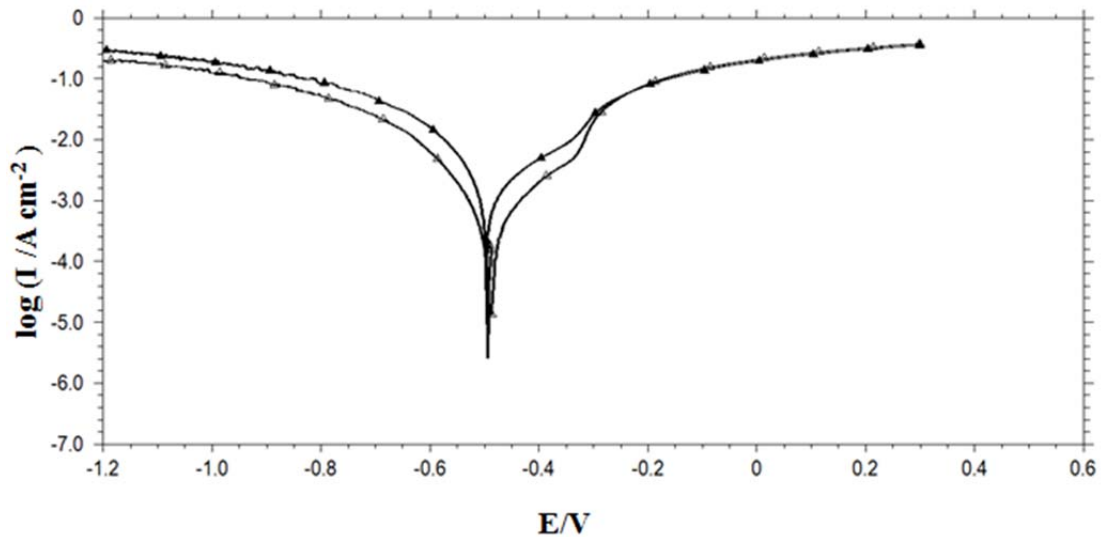
Şekil 4.14. 40 C° sıcaklıkta 0,5 M HCl (▲) ve 0,5 M HCl + 10 mM 2-HEI(◇) çözeltilisinden elde edilen E-I eğrisi.

Şekil 4.14.'de 40 C° sıcaklıkta inhibitörsüz ortamda ölçülen korozyon potansiyeli -0,504 V 'dur. 10 mM 2-HEI inhibitörü ortama ilave edilmesiyle korozyon potansiyeli -0,488 V ölçülmüştür. Bu sıcaklıkta inhibitör ilavesi ile anodik yönde akım yoğunluğu azalırken katodik yönde değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 4.15. 50 C° sıcaklıkta 0,5 M HCl (▲) ve 0,5 M HCl + 10 mM 2-HEI(Δ) çözeltisinden elde edilen (a) Nyquist diyagramı (b) Bode diyagramı

50 C° de elde edilen sonuçlar; Şekil 4.15. de Nyquist ve Bode diyagramları şeklinde verilmiştir. İnhibitör içermeyen ortamda impedans değeri $13 \Omega \text{ cm}^2$ olarak ölçülmüş, aynı çözeltiye 2-HEI eklenmesiyle impedans değeri $59 \Omega \text{ cm}^2$ ye yükselmiştir. Bu sıcaklıkta inhibitörsüz ortamdaki çift tabaka kapasitansı $7,31 \times 10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ye yükselirken inhibitör eklenmesiyle bu değer $2,74 \times 10^{-4} \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ye düşmüştür. Bu ortamda 2-HEI 'nın inhibisyon etkinliği %78 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.16. 50 C° sıcaklıkta 0,5 M HCl (▲) ve 0,5 M HCl + 10 mM 2-HEI(Δ) çözeltisinden elde edilen E-I eğrisi.

Şekil 4.16. de 50 C° sıcaklıkta inhibitörsüz ortamda ölçülen korozyon potansiyeli -0,494 V 'dur. 10 mM 2-HEI inhibitörü ortama ilave edilmesiyle korozyon potansiyeli -0,474 V ölçülmüştür. Bu sıcaklıkta inhibitör ilavesi ile hem katodik hem de anodik akım değerleri azalmıştır.

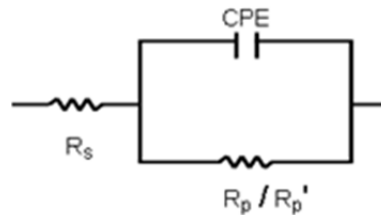
Sıcaklık deneyleri ile ilgili yapılan deneylerden elde edilen tüm bulgular Çizelge 4.2. de verilmiştir. Sıcaklık artıka hem inhibitörsüz ortamda hem de inhibitörlü ortamda polarisasyon direnci azalmış ve CPE artmıştır.

4.2. HEI İnhibitör Etkilerinin Kıyaslanması ve Değerlendirilmesi

4.2.1. Elektrokimyasal impedans Spektroskopisi

0,5 M HCl çözeltisinde ve bu çözeltiye 0,5 mM , 1mM ,5 mM ,10 mM 2-HEI eklenmesiyle oluşturulan çözeltilerde elde edilen Nyquist diyagramları tek luplu olup alternatif akım impedansı yönteminin teorisinden beklendiği gibi hemen hemen yarım daire şeklindedir.

Basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektriksel çift tabakanın Cdl kapasiteli bir kondansatöre eşdeğer olduğu varsayılarak, metal/çözelti ara yüzeyi için elektronik eşdeğer devre önerilmektedir (Walter, 1986).



Şekil 4.17. Metal/çözelti ara yüzeyinin eşdeğeri olarak kullanılan devre

Walter tarafından önerilen ve Şekil 4.17'de verilen elektriksel eşdeğer devre tek luplu impedans diyagramına uygun bir devredir ve bütün deneylerimizde elde edilen impedans verilerine uyan eşdeğer devre olarak önerilmiştir. Bu devrede film direnci ve por direnci toplamı polarizasyon direncini ifade etmektedir .(Dehri, 2000)

Zview programı kullanılarak Nyquist diyagramları fit edilmiş ve elde edilen impedans parametreleri ve yüzde inhibisyon etkinliği (%İE) değerleri ve polarizasyon direnci ölçüm sonuçları Tablo 4.1. de verilmiştir.

Tablo 4.1.'de verilen yüzde inhibisyon etkinlikleri, Nyquist diyagramlarından belirlenen polarizasyon direnci değerleri kullanılarak aşağıda verilen bağıntıya göre belirlenmiştir.

$$\%EI = \left[\frac{R_{p(inh)} - R_p}{R_{p(inh)}} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

$R_{p(inh)}$ ve R_p sırasıyla inhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda belirlenen polarizasyon dirençleridir.

Çizelge 4.1. 0,5 M HCl içerisinde inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda Korozyon potansiyeli, Lineer Polarizasyon Dirençleri (LPR) (R_p^*), polarizasyon dirençleri(R_p),yüzde etkinlik(% İE) ve sabit faz elementi (CPE) değerleri.

C/mM	EIS				LPR		
	E(mV)	$R_p (\Omega \text{cm}^2)$	CPE Y_o ($10^6 \text{ s}^n \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$)	n	%İE	$R_p^* (\Omega \text{cm}^2)$	%İE
0,0	-508	72	266	0,91	---	71	---
0,5	-490	250	156	0,89	69,56	208	65,71
1,0	-485	282	151	0,89	75,86	278	74,28
5,0	-484	308	150	0,90	76,67	294	75,70
10,0	-475	494	136	0,91	85,40	500	85,70

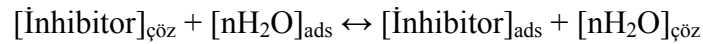
Çizelge 4.1.'de inhibitör derişimi artarken R_p değerinin arttığı ve CPE değerinin ise azaldığı görölmektedir. Bu değerler yerel dielektrik sabiti azalması ve elektriksel çift tabaka kalınlığının artması ile inhibitör moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyinde adsorpsiyon mekanizmasıyla tabaka oluşturduğunu ortaya koymaktadır (Yıldız, 2014).

Elektrokimyasal impedans spektrokopisi hesaplamalarında metal-çözelti ara yüzeyinin elektriksel simülasyonu kullanılmıştır. Metal yüzeyinde 2-HEI moleküllerinin adsorpsiyonu ile elektriksel kapasidans düşmüştür. Çünkü inhibitör molekülleri ile su molekülleri ve çözününen diğer iyonlar yer değiştirmiş ve böylece adsorplanan tabakanın elektrik sabiti düşmüştür (Moretti ve ark. 2013)

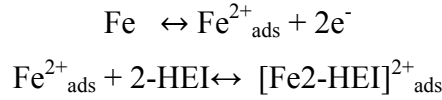
Hem katodik hem de anodik bölgelerde akım değerlerinin azalması inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonlarının iki farklı şekilde gerçekteştiğini göstermektedir.

1. Protonlanmış inhibitör molekülünün katyonik formu, anodik tarafta metal yüzeyinde klor iyonları ile köprü oluşturarak elektrostatik olarak adsorplanır.
2. Pozitif yüklü inhibitör molekülleri katodik tarafta su molekülleri ile kaplı yüzeye doğru yaklaşarak elektrostatik etkileşimlerle tutunurlar.

Organik bir molekülün metal/çözelti ara yüzeyinde adsorpsiyonu çözelti içerisindeki organik moleküllerin metal yüzeyindeki su molekülleri ile yer değiştirmesi şeklinde gerçekteşmektedir (Bentiss ve ark., 2001).



2-HEI derişiminin artmasıyla kapasidansın düşmesi eletrot yüzeyinde koruyucu tabaka oluşumunu arttırmıştır. Böylece inhibitör ara ürün olarak oluşan $[\text{Fe}^{2+}_{\text{ads}}]$ iyonuna kimyasal kararlılığa ve adsorplanan $[\text{Fe}_2\text{-HEI}]_{\text{ads}}^{2+}$ oksidatif özelliğine bağlı olarak katılabilmüştir



İnhibitör molekülleri yüksek derişimde beklenildiği gibi adsorplanarak yüzeyi kapatma etkisini arttırmıştır. Bunun sonucu olarak Rp değeri artmış korozyon hızı düşmüştür. Bununla birlikte molekül yapısının içinde ekstra $-\text{NH}_2$ grupları ve N atomu varlığı bunların adsorpsiyonda aktif merkez olduklarını düşündürmektedir.

4.2.2. Adsorpsiyon İzotermi ve Değerlendirilmesi

2-HEI inhibitörünün kaplama kesri (θ) Çizelge 4.1 'deki farklı derişimlerden ve yüzde inhibisyonlarından %EI faydalanarak Langmuir izotermine uygulanmıştır. Langmuir izotermine inhibitör derişimi ile kaplanma kesri arasındaki matematiksel bağıntı (4.2) kullanılarak adsorpsiyon denge sabiti bulunmuştur.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte C inhibitörün derişimi olup K_{ads} değeri $38,12 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon serbest enerjisi aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.

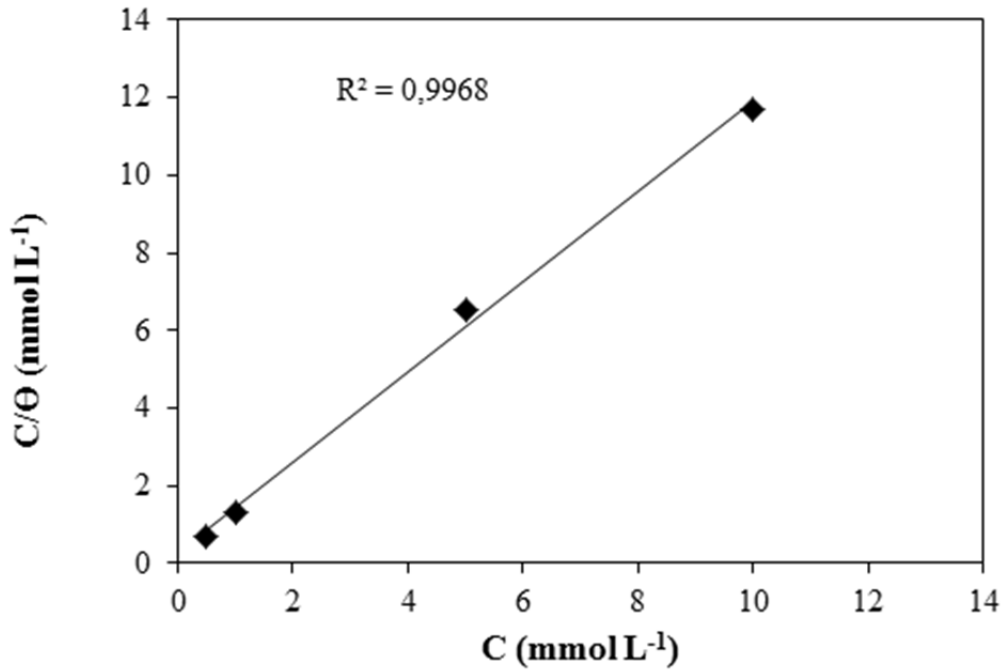
Adsorpsiyon denge sabiti K, adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG_{ads} ile aşağıdaki bağıntıyla ilişkilendirilmiştir (Ostapenko ve ark., 2014).

$$K_{\text{ads}} = \frac{1}{55,5} \cdot e^{\frac{-\Delta G_{\text{ads}}}{R.T}} \quad (4.3)$$

1/55,5 çözeltildeki suyun konsantrasyonu, R evrensel gaz sabiti ve T termodinamik sıcaklıktır.

ΔG_{ads} değerleri, deneysel koşullar altında, molekül adsorpsiyonunun istemli olup olmadığını belirler. Bir tepkimenin kendiliğinden yürümesi tepkime serbest enerjisinin (ΔG) işaretine bağlıdır. Negatif işaretli koşullarda mutlak değerinin

büyüklüğü oranında kendiliğinden yürüme yönünde isteklidir. 2-HEI inhibitörünün ΔG değeri $-29,87$ kJ/mol hesaplanmıştır. Adsorpsiyon serbest enerjisinin işaretinin negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ve değerinin yüksek olması inhibitör molekülleri ve metal yüzeyi arasında güçlü etkileşimlerin olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.18. Lagmuir adsorpsiyon izotermi

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki sınır çizgisi kesin olmamasına rağmen literatürde ΔG_{ads} değerinin -20 kJ/mol veya daha düşük olduğu durumlarda yüklü organik moleküller ve yüklü metal arasında elektrostatik etkileşimler olduğu; -40 kJ/mol ve daha yüksek değerlerde ise organik molekülden metal yüzeyine koordine tip bağ yapmak için yük transferini gerektiren etkileşimler (kemisorpsiyon) olduğu bildirilmektedir (Moretti ark.,2013). Ayrıca bir organik molekülün metal yüzeyine adsorpsiyonunun tamamen fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon olarak değerlendirilemeyeceği belirtilmiştir (Erbil,2012).

4.2.3. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi

Bulgular kısmında kesim 4.2.7 ve 4.2.8 de verilen 20C°, 30C°, 40C° ve 50C° sıcaklıklarda elde edilen Nyquist diyagramlarından belirlenen impedans parametreleri ve yüzde inhibisyon etkinlikleri (%İE) Çizelge 4.2. te verilmiştir. Polarizasyon direnci değerleri, alternatif akım impedansı yöntemiyle aynı koşullarda klasik polarizasyon direnci ölçme yöntemi ile de belirlenerek aynı çizelgede verilmiştir. Yüzde inhibisyon etkinlikleri Nyquist diyagramlarından belirlenen polarizasyon direnci değerleri ile bağıntı (4.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2. 0,5 M HCl +10 mM 2-HEI içeren çözeltilerin farklı sıcaklıklarda elde edilen R_p ; polarizasyon direnci, R_p ; lineer polarizasyon direnci, Sabit faz elementi(CPE) ve % IE değerleri.

T (°C)	$R_{p(\text{imp})}$ (ohm cm ²)	$R_{p(\text{LPR})}$ (ohm cm ²)	CPE Y_o (10 ⁶ s ⁿ Ω ⁻¹ cm ⁻²)	n	%İE (imp)	%İE (LPR)	
0,5 M HCl	20	72	71	266	0,91	---	---
	30	42	42	379	0,93	---	---
	40	22	21	690	0,88	---	---
	50	13	13	731	0,89	---	---
10 mM 2-HEI	20	494	500	136	0,91	85,4	85,7
	30	250	250	161	0,89	83,2	83,2
	40	108	98	178	0,88	79,6	78,6
	50	59	55	274	0,87	78,0	76,4

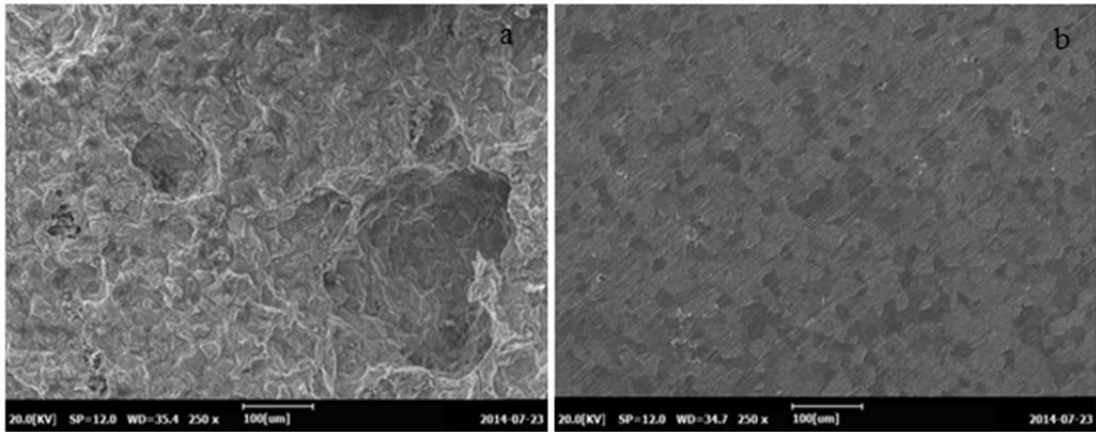
Çalışılan ortamlara 10 mM 2-HEI inhibitör eklenmesi ile polarizasyon direnci (R_p) değerleri inhibitör içermeyen ortamlara göre artarken, sıcaklığın artması ile hem inhibitör içermeyen, hem de 10 mM 2-HEI inhibitör içeren ortamlarda polarizasyon direnci (R_p) değerleri azalmıştır.

Tüm sıcaklıklarda çalışılan ortama 10 mM 2-HEI inhibitör eklenmesi ile sabit faz element değerleri düşmüştür. CPE değerlerindeki azalma ;metal yüzeyinde 2-HEI moleküllerinin adsorpsiyonu ile elektriksel kapasitans değerlerini düşürmüştür.

Tablo 4.2 den görüldüğü üzere sıcaklık artışı ile hem inhibitörlü hem inhibitörsüz ortamda polarizasyon dirençleri önemsemeyecek miktarlarda azalmaktadır. 20C°'de %85,4 iken 50C°'de %78 'e düşmüştür. Bu durum, metal/çözelti ara yüzeyinde kimyasal olarak adsorplanan inhibitör moleküllerin sıcaklıktan etkilenmediği, ancak fiziksel olarak adsorplanan moleküllerinin artan sıcaklıkla birlikte kısmen yüzeyden uzaklaştığı şeklinde açıklanabilir.

4.3. SEM Görüntüleri

Şekil 4.19'da atmosfere açık koşullarda 0,5 M HCl ve 0,5 M HCl + 10 mM 2-HEI içeren çözeltilerde yumuşak çelik elektrotun 120 saat bekletildikten sonra çekilen SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 4.19'dan görüldüğü gibi inhibitörsüz ortamda; 0,5M HCl çözeltisi içinde metal yüzeyinin korozif ortama maruz kalması nedeniyle yüzeyde delinmeler, küçük çukurlar, yarıklar ve korozyon ürünlerinin birikmesiyle oluşan tepeler dolayısıyla heterojen bir yapı görülmektedir. İnhibitörlü ortamda ise metal yüzeyinde tutunan inhibitör moleküllerinin sayesinde yüzey kapanmış ve daha homojen bir görünüm kazanmıştır.



Şekil 4.19. a)0,5 M HCl çözeltisi b) 0,5 M HCl + 10mM 2-HEI içeren çözeltilerde yumuşak çelik elektrotun 120 saat bekletildikten sonra SEM görüntüleri.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİ

1. 0,5 M HCl çözeltisinde inhibitörsüz ve 0,5 mM , 1 mM ,5 mM ,10 mM 2-HEI inhibitörünün eklenmesiyle elde edilen çözeltilerde yumuşak çeliğin atmosfere açık ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen sonuçlar; inhibitör ilavesi ile akım değerleri azalmıştır. İnhibitör derişimi artıkça akım yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir.2-HEI inihibitörünün ilavesi ile anodik yönü baskın olarak hem anodik hem de katodik yönde akım değerleri azalarak karma inhibitör olarak davranmıştır.
2. İnhibitör içeren tüm çözeltilerde korozyon potansiyelinin inhibitör içermeyen ortama göre daha pozitif potansiyele kaydığı gözlenmiştir. İnhibitör derişiminin azalmasıyla korozyon potansiyelinin, inhibitör içermeyen ortamdaki korozyon potansiyeline yaklaştığı gözlenmiştir. Nquist eğrilerinden elde edilen en büyük polarizasyon direnci 494 Ω olup en yüksek derişimde (10 mM 2-HEI) bulunmuştur. %EI değeri bu derişimde %85,40 olarak belirlenmiştir.
3. 0,5 M HCl çözeltisi ve 10 mM 2-HEI inhibitörünün eklenmesiyle elde edilen çözeltilerde 20C°, 30C°, 40C°ve 50C° sıcaklıklarda elde edilen sonuçlardan sıcaklığın artmasıyla yüzde inhibisyon etkinliklerinin çok az miktarda azaldığı gözlenmiştir.
4. Adsorpsiyon denge sabiti göstermiştir ki 2-HEI inhibitörü yumuşak çelik yüzeyinde güçlü bir şekilde adsorplanmıştır. İnhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır.
5. Adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG_{ads}) 2-HEI inhibitörünün -29,87 kJ/mol değeri tepkimenin metal yüzeyine adsorpsiyonunun istemli olduğunu göstermektedir.
6. Yumuşak çelik elektrotun atmosfere açık koşullarda 0,5 M HCl ve 0,5 M HCl + 10mM 2-HEI içeren çözeltilerde 120 saat bekletildikten sonra çekilen SEM görüntülerinden inhibitörlü ortamda metal yüzeyinde inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu açık bir şekilde görülmektedir.

Bu çalışmada, 0,5 M HCl çözeltisi içinde çözeltilerde yumuşak çelik elektrotun atmosfere açık ortamlarda farklı sıcaklık ve derişimler de yüzde inhibisyon etkinlikleri belirlenmiş ve 2-HEI organik inhibitörünün eklenmesiyle yumuşak çelik elektrotun yüzeyini önemli oranda kapatarak korozyonu engellendiği gözlenmiştir. Bu nedenle 2-HEI inhibitörünün yumuşak çelik korozyonunun önlenmesinde inhibitör olarak kullanılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

- ALİ,A.S.,JAWİCH,M.W.S.,OWEİMREEN,G.A.,2012.Heptadecyl-tailed mono- and bis-imidazolines: A study of the newly synthesized compounds on the inhibition of mild steel corrosion in a carbondioxide-saturated saline medium.*Corrosion Science* 65:104–112.
- AMİN,M.A.,İBRAHİM,M.M.,2010.Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H₂SO₄ solutions by a newly synthesized glycine derivative.*Corrosion Science* 53:873–885.
- BENABDELLAH,M.,HAMMOUTİ,B.,TOUNSI.A.,KHALED,K.F.,2011.Thermodynamic, chemical and electrochemical investigations of 2-mercapto benzimidazole as corrosion inhibitör for mild steel in hydrochloric acid solutions.*Arabian Journal of Chemistry* 4:17–24.
- DAOUD, D., DOUADI, T., ISSAADI, S., CHAFAA, S., 2014. Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions. *Corrosion Science* 79:50–58.
- DEHRİ, İ., ERBİL, 2000. The effects of relative humidity on the atmospheric corrosion of defective organic coating materials: an EIS study with a new approach. *Corrosion Science* 42:969-978.
- DEHRİ,İ.,KELEŞ,H.,KELEŞ,M., SERİNDAG,Ş.,2008.The inhibitive effect of 6-amino-m-cresol and its Schiff base on the corrosion of mild steel in 0.5M HCl medium. *Materials Chemistry and Physics* 112:173–179.
- DEHRİ,İ.,ÖZCAN,M.,2006.The effect of temperature on the corrosion of mild steel in acidic media in the presence of some sulphur-containing organic compounds.*Materials Chemistry and Physics* 98:316–323.
- DEHRİ,İ.,ÖZCAN,M.,ERBİL,M.,2004. Organic sulphur-containing compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure. *Applied Surface Science* 236: 155–164.

- DEYAP, M.A., ABD EL REHİM, S. S. , 2013. Effect of succinic acid on carbon steel corrosion in produced water of crude oil. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45:1065–1072.
- DOĞRU MERT, B., ONGUN YÜCE, A., KARDAŞ, G., YAZICI, B., 2014. Inhibition effect of 2-amino-4-methylpyridine on mild steel corrosion: Experimental and theoretical investigation. *Corrosion Science* 85:287–295.
- ERBİL, M., 1984. *Korozyon İnhibitörleri*. SEGEM, Ankara, 148.
- ERBİL, M., 2012. *Korozyon İlkeler ve Önlemler*. Poyraz Ofset, Ankara, 373 s.
- GHAİLANE, R., GHAİLANE, T., BALKHMİMA, R. A., SOUİZİ, A., TOUİR, R., TOUH AMİ, M. E., MARAKCHİ, K., KOMİHA, N., 2013. Experimental and theoretical studies for mild steel corrosion inhibition in 1 M HCl by two new benzothiazine derivatives. *Corrosion Science* 76:317–324.
- KARDAŞ, G., DÖNER, A., 2011. N-Aminorhodanine as an effective corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄. *Corrosion Science* 53:4223–4232.
- KARDAŞ, G., YÜCE ONGUN, A., 2012. Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1 M HCl. *Corrosion Science* 58:86–94.
- KARTHİKAİSELVİ, R., SUBHASHİNİ, S., 2013. Study of adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid media by water soluble composite poly (vinylalcohol-o-methoxy aniline). *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*: xxx, xxx–xxx.
- KELEŞ, H., KELEŞ, M., SERİNDAG, O., DEHRİ, İ., 2008. Adsorption and inhibitive properties of aminobiphenyl and its Schiff base on mild steel corrosion in 0.5M HCl medium. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 320:138–145.
- MANİVEL, A., RAMKUMAR, S., WU, J.J., ASİRİ, A., ANANDAN, S., 2014. Exploration of (S)-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazole-2,6-diamine as feasible corrosion inhibitor for mild steel in acidic media. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2:463–47.

- MOHANA, K. N., KUMAR, C. B. P., 2014. Corrosion inhibition efficiency and adsorption characteristics of some Schiff bases at mild steel/hydrochloric acid interface. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 45:1031–1042.
- MORETTI, G., GUIDI, F., FABRIS, F., 2013. Corrosion inhibition of the mild steel in 0.5 M HCl by 2-butyl-hexahydropyrrolo[1,2-b][1,2]oxazole. *Corrosion Science* 76:206–218.
- NOOR, E. A., AL-MOUBARAKI, A. H., 2008. Corrosion Behavior of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solutions. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3:806 – 818.
- ONGUN YÜCE, A., DOĞRU MERT, A., KARDAŞ, G., YAZICI, B., 2014. Electrochemical and quantum chemical studies of 2-amino-4-methyl-thiazole as corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. *Corrosion Science* 83:310–316.
- OSTAPENKO, G. I., GLOUKHOV, P. A., BUNEV, A. S., 2014. Investigation of 2-cyclohexenylcyclohexanone as steel corrosion inhibitor and surfactant in hydrochloric acid. *Corrosion Science* 82:265–270.
- ÖZCAN, M., KARADAĞ, F., DEHRİ, İ., (2008). Investigation of adsorption characteristics of methionine at mild steel/sulfuric acid interface: An experimental and theoretical study. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 316:55–61
- ÖZCAN, M., SOLMAZ, R., KARDAŞ, G., DEHRİ, İ., (2008). Adsorption properties of barbiturates as green corrosion inhibitors on mild steel in phosphoric acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 325:57–63.
- SARIKAYA, Y., 2004. *Fizkokimya*. Gazi Kitabevi, Ankara, 1151s.
- SOLMAZ, R., 2013. Investigation of corrosion inhibition mechanism and stability of Vitamin. B1 on mild steel in 0.5 M HCl solution. *Corrosion Science* 81:75–84.
- STANKOVIĆ, M. V., JEVREMOVIĆ, I., SINGER, M., NEŠIĆ, S., 2013. Inhibition properties of self-assembled corrosion inhibitor talloil diethylenetriamine imidazoline for mild steel corrosion in chloride solution saturated with carbon dioxide. *Corrosion Science* 77:265–272.

- TANG, Y., ZHANG, F., HU, S., CAO, Z., WU, Z., JING, W., 2013. Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part I: Gravimetric, electrochemical, SEM and XPS studies. *Corrosion Science* 74:271–282.
- TANG, Y., ZHANG, F., CAO, Z., WU, Z., JING, W., CHEN, Y., 2012. Performance and theoretical study on corrosion inhibition of 2-(4-pyridyl)-benzimidazole for mild steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science* 61:1–9.
- TÜKEN, T., DEMİR, F., KICIR, N., SIĞIRCIK, G., ERBİL, M., 2012. Inhibition effect of 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide against steel corrosion. *Corrosion Science* 59:110–118.
- ÜNERİ, S., 1998. *Korozyon ve Önlenmesi*. Poyraz Matbaası, Ankara, 413 s.
- WALTER, G., W., 1986. A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals. *Corrosion Science*, 26:681-703.
- XU, B., LIU, Y., YIN, X., YANG, W., CHEN, Y., 2013. Experimental and theoretical study of corrosion inhibition of 3-pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone for mild steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science* 74:206–213.
- YALÇIN, H., KOÇ, T., 1999. *Katodik Koruma*. Palme Yayınları, Ankara, 356 s.
- YILDIZ, R., DÖNER, A., DOĞAN, T., DEHRİ, İ., 2014. Experimental studies of 2-pyridine carbonitrile as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 82:125–132.
- YILDIZ, R., DOĞAN, T., DEHRİ, İ., 2014. Evaluation of corrosion inhibition of mild steel in 0.1 M HCl by 4-amino-3-hydroxynaphthalene-1-sulphonic acid. *Corrosion Science* 85:215–221.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Mersin'in Tarsus ilçesinde doğdu. İlk öğrenimini Şehitishak İlkokulu, orta öğrenimini ve lise öğrenimini Abdul Kerim Bengi Anadolu Lisesi'nde bitirdi. 2002 yılında başladığı Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği'nden 2007 yılında mezun oldu.2008 yılında öğretmenliğe atandı ve Adana Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi' inde görevine devam etmekte. 2011 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans öğrenimine başladı.