

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KLORÜRLÜ ÇÖZELTİLERDEKİ ÇELİK KOROZYONU  
ÜZERİNE AMİT ve TÜREVLERİNİN İNHİBİSYON ETKİSİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**ELİF AYŞE YILDIZ**

**KOCAELİ 2013**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KLORÜRLÜ ÇÖZELTİLERDEKİ ÇELİK KOROZYONU**  
**ÜZERİNE AMİT ve TÜREVLERİNİN İNHİBİSYON ETKİSİNİN**  
**ARAŞTIRILMASI**

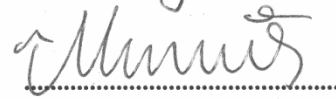
**ELİF AYŞE YILDIZ**

**Prof.Dr.SİBEL ZOR**  
**Danışman, Kocaeli Üniv.**

**Doç.Dr.ASGAR KAYAN**  
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**

**Prof.Dr.MAHMUT ÖZACAR**  
**Jüri Üyesi, Sakarya Üniv.**



A. Kayan  


**Tezin Savunulduğu Tarih: 02.07.2013**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmada amit türevleri kullanılarak çeliğin klorürlü ortamdaki korozyonu önlenmeye çalışılmıştır. İnhibitörlerin etkinlikleri çeşitli yöntemler kullanılarak karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak klorürlü ortamdaki çelik korozyonu amit türevleriyle azaltılmıştır.

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşıp, bana yol gösteren, yoğun çalışma temposunda zamanını her türlü problemimi çözmeye ayıran ve tez yazımda desteklerini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Sibel ZOR'a çok teşekkür ederim. Çalışmam boyunca desteğini hep hissettiğim hocam Arş. Gör. Dr. Hatice ÖZKAZANÇ'a, kuantum kimyasal hesaplamalar konusunda değerli bilgilerini benimle paylaşan, yardımlarını esirgemeyen hocam Doç. Dr. Seda SAĞDINÇ'a, yüksek lisans bölüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışmam boyunca desteklerini ve yardımlarını hissettiğim aileme, tezimi düzenleme aşamasında bana destek olan değerli arkadaşım Samet DİRİ'ye teşekkür ederim.

Bu tez Kocaeli Üniversitesi Proje Birimi tarafından 2012/4 – 2013/ 35 nolu projelerle desteklenmiştir.

Haziran – 2013

Elif Ayşe YILDIZ

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	iv
TABLolar DİZİNİ .....	vi
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR .....	vii
ÖZET .....	viii
ABSTRACT .....	ix
GİRİŞ .....	1
1. KOROZYON VE KOROZYONUN TEMEL İLKELERİ .....	3
1.1. Korozyon ve Önemi .....	3
1.1.1. Korozyonun elektrokimyasal mekanizması .....	4
1.1.2. Korozyonun dayandığı elektrokimyasal termodinamik .....	5
1.1.2.1. Pourbaix diyagramları .....	8
1.2. Korozyon Hızı .....	10
1.3. Korozyon Hızının Elektrokimyasal Yöntemlerle Ölçülmesi .....	10
1.3.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi .....	10
1.3.2. Polarizasyon direnci yöntemi .....	12
1.3.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) .....	13
1.4. Korozyonu Önleme Yöntemleri .....	16
1.4.1. Malzeme seçimi .....	16
1.4.2. Tasarım .....	16
1.4.3. Alaşım elementi katarak korozyonu önleme .....	16
1.4.4. Kaplama .....	17
1.4.5. Anodik koruma .....	17
1.4.6. Katodik koruma .....	18
1.4.7. Ortamın değiştirilmesi .....	18
1.4.8. İnhibitörlerle koruma .....	18
1.5. İnhibitörler .....	19
1.5.1. Organik inhibitörler .....	20
1.6. Adsorpsiyon İzotermi ve İnhibisyon Mekanizması .....	21
1.7. Moleküler Orbital Teorisi .....	23
1.7.1. Moleküler orbital hesaplama yöntemleri .....	23
1.8. Çalışmanın Amacı .....	24
1.9. Önceki Çalışmalar .....	25
2. DENEYSEL KISIM .....	31
2.1. Materyal .....	31
2.2. Metot .....	32
2.2.1. Deneysel çalışmalar .....	32
2.2.2. Teorik hesaplamalar .....	33
3. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMA .....	34
3.1. Tafel Polarizasyon Sonuçları .....	34
3.1.1. 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde sülfanilamit içeren ortamlarda derişime bağlı Tafel polarizasyon sonuçları .....	34

3.1.2. 0,1 M NaCl içerisinde $10^{-2}$ M derişimde sülfanilamit içeren ortamda sıcaklığa bağlı Tafel polarizasyon sonuçları .....	40
3.1.3. 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde benzamit içeren ortamlarda derişime bağlı Tafel polarizasyon sonuçları.....	44
3.1.4. 0,1 M NaCl içerisinde $10^{-2}$ M derişimde benzamit içeren ortamda sıcaklığa bağlı Tafel polarizasyon sonuçları .....	49
3.1.5. 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde tiyoasetamit içeren ortamlarda derişime bağlı Tafel polarizasyon sonuçları.....	51
3.1.6. 0,1 M NaCl içerisinde $10^{-2}$ M derişimde tiyoasetamit içeren ortamda sıcaklığa bağlı Tafel polarizasyon sonuçları .....	55
3.2. Elektrokimyasal Empedans Ölçümleri .....	58
3.2.1. 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde sülfanilamit içeren çözeltiler için oluşturulan empedans eğrileri .....	58
3.2.2. 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde benzamit içeren çözeltiler için oluşturulan empedans eğrileri .....	61
3.2.3. 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde tiyoasetamit içeren çözeltiler için oluşturulan empedans eğrileri .....	64
3.3. 0,1 M NaCl Çözeltisinde Amit Türevleriyle Elde Edilen Zamana Bağlı Empedans Eğrileri .....	67
3.4. Teorik Hesaplamalar .....	70
4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER .....	80
KAYNAKLAR.....	82
ÖZGEÇMİŞ.....	86

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Potansiyel – pH diyagramındaki bölgelerin anlamları .....	8
Şekil 1.2.	Demir için potansiyel – pH diyagramı.....	9
Şekil 1.3.	Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle korozyon akımının belirlenmesi .....	11
Şekil 1.4.	Polarizasyon direncinin bulunması.....	12
Şekil 1.5.	Metal / çözelti ara yüzeyindeki eşdeğer devre .....	14
Şekil 1.6.	Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları .....	14
Şekil 2.1.	Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan potansiyostat-galvanostat cihazı .....	31
Şekil 2.2.	Klasik 3 elektrot metodu .....	32
Şekil 3.1.	0,1 M NaCl çözeltisindeki 316 çelik için Tafel grafiği .....	34
Şekil 3.2.	$10^{-5}$ M SUA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel eğrisi.....	35
Şekil 3.3.	$10^{-4}$ M SUA+ 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel grafiği .....	35
Şekil 3.4.	$10^{-3}$ M SUA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel grafiği .....	36
Şekil 3.5.	$10^{-2}$ M SUA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel grafiği .....	36
Şekil 3.6.	Çeliğin 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde SUA içeren çözeltilerdeki Tafel eğrileri .....	38
Şekil 3.7.	Sülfanilamit için Langmuir Adsorpsiyon İzoterm Eğrisi.....	39
Şekil 3.8.	0,1 M NaCl için farklı sıcaklıklardaki Tafel eğrileri .....	40
Şekil 3.9.	0,1 M NaCl+SUA içeren çözeltiler için farklı sıcaklıklarda elde edilen Tafel eğrileri .....	41
Şekil 3.10.	0,1 M NaCl için elde edilen Logicorr-1/T grafiği .....	43
Şekil 3.11.	SUA için elde edilen Logicorr-1/T grafiği.....	43
Şekil 3.12.	$10^{-5}$ M BA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel eğrisi .....	44
Şekil 3.13.	$10^{-4}$ M BA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel eğrisi .....	45
Şekil 3.14.	$10^{-3}$ M BA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel eğrisi .....	45
Şekil 3.15.	$10^{-2}$ M BA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel eğrisi .....	46
Şekil 3.16.	Çeliğin 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde BA içeren çözeltilerdeki Tafel eğrileri .....	47
Şekil 3.17.	Benzamit için Langmuir Adsorpsiyon İzotermi Eğrisi.....	48
Şekil 3.18.	0,1 M NaCl + $10^{-2}$ M BA içeren çözeltide farklı sıcaklıklarda elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri.....	49
Şekil 3.19.	BA için elde edilen Logicorr-1/T grafiği .....	50
Şekil 3.20.	$10^{-5}$ M TA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel eğrisi .....	51
Şekil 3.21.	$10^{-4}$ M TA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel eğrisi .....	52
Şekil 3.22.	$10^{-3}$ M TA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel eğrisi .....	52
Şekil 3.23.	$10^{-2}$ M TA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel eğrisi .....	53
Şekil 3.24.	Çeliğin 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde TA içeren çözeltilerdeki Tafel eğrileri .....	53

Şekil 3.25. Tiyoasetamit için Langmuir Adsorpsiyon İzotermi Eğrisi .....	55
Şekil 3.26. 0,1 M NaCl + 10 <sup>-2</sup> M TA içeren çözeltide farklı sıcaklıklarda elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri.....	56
Şekil 3.27. TA için elde edilen Logicorr-1/T grafiği .....	57
Şekil 3.28. 0,1 M NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı .....	58
Şekil 3.29. 0,1 M NaCl+10 <sup>-5</sup> M SUA çözeltisinden elde edilen Nyquist diyagramı .....	59
Şekil 3.30. 0,1 M NaCl+10 <sup>-4</sup> M SUA içeren çözeltiden elde edilen Nyquist diyagramı .....	59
Şekil 3.31. 0,1 M NaCl+10 <sup>-3</sup> M SUA içeren çözeltiden elde edilen Nyquist diyagramı .....	60
Şekil 3.32. 0,1 M NaCl+10 <sup>-2</sup> M SUA içeren çözeltiden elde edilen Nyquist diyagramı .....	60
Şekil 3.33. 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde SUA içeren çözelti için oluşturulan Nyquist diyagramı .....	61
Şekil 3.34. 0,1 M NaCl+10 <sup>-5</sup> M BA içeren çözeltiden elde edilen Nyquist diyagramı .....	62
Şekil 3.35. 0,1 M NaCl+10 <sup>-4</sup> M BA içeren çözeltiden elde edilen Nyquist diyagramı .....	62
Şekil 3.36. 0,1 M NaCl+10 <sup>-3</sup> M BA içeren çözeltiden elde edilen Nyquist diyagramı .....	63
Şekil 3.37. 0,1 M NaCl+10 <sup>-2</sup> M BA içeren çözeltiden elde edilen Nyquist diyagramı .....	63
Şekil 3.38. 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde BA içeren çözelti için oluşturulan Nyquist diyagramı .....	64
Şekil 3.39. 0,1 M NaCl+10 <sup>-5</sup> M TA içeren çözeltiden elde edilen Nyquist diyagramı .....	65
Şekil 3.40. 0,1 M NaCl+10 <sup>-4</sup> M TA içeren çözeltiden elde edilen Nyquist diyagramı .....	65
Şekil 3.41. 0,1 M NaCl+10 <sup>-3</sup> M TA içeren çözeltiden elde edilen Nyquist diyagramı .....	66
Şekil 3.42. 0,1 M NaCl+10 <sup>-2</sup> M TA içeren çözeltiden elde edilen Nyquist diyagramı .....	66
Şekil 3.43. 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde TA içeren çözelti için oluşturulan Nyquist diyagramı .....	67
Şekil 3.44. 0,1 M NaCl çözeltisindeki çelik için zamana bağlı elde edilen Nyquist eğrileri.....	68
Şekil 3.45. 0,1 M NaCl+10 <sup>-2</sup> M SUA çözeltisindeki çelik için zamana bağlı elde edilen Nyquist eğrileri .....	68
Şekil 3.46. 0,1 M NaCl+10 <sup>-2</sup> M BA çözeltisindeki çelik için zamana bağlı elde edilen Nyquist eğrileri .....	69
Şekil 3.47. 0,1 M NaCl+10 <sup>-2</sup> M TA çözeltisindeki çelik için zamana bağlı elde edilen Nyquist eğrileri .....	70
Şekil 3.48. B3LYP/6-311G(3d, 3p) metodu kullanılarak nötr formda TA, BA ve SUA moleküllerinin optimize yapıları, HOMO, LUMO, ESP ve MEP yüzeylerinin şekilleri. ....	73
Şekil 3.49. B3LYP/6-311G(3d, 3p) metodu kullanılarak protonlu formda TA, BA and SUA moleküllerinin optimize yapıları, HOMO, LUMO, ESP ve MEP yüzeylerinin şekilleri. ....	74

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Standart elektrot potansiyelleri .....	7
Tablo 3.1. Çeliğin 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde SUA içeren çözeltilerdeki Tafel eğrilerinden hesaplanan elektrokimyasal parametreler .....	37
Tablo 3.2. 0,1 M NaCl için farklı sıcaklıklarda elde edilen elektrokimyasal parametreler .....	41
Tablo 3.3. 0,1 M NaCl+10 <sup>-2</sup> M SUA için farklı sıcaklıklarda elde edilen elektrokimyasal parametreler .....	42
Tablo 3.4. Çeliğin 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde BA içeren çözeltilerdeki Tafel eğrilerinden hesaplanan elektrokimyasal parametreler .....	47
Tablo 3.5. 0,1 M NaCl+10 <sup>-2</sup> M BA için farklı sıcaklıklarda elde edilen elektrokimyasal parametreler .....	49
Tablo 3.6. Çeliğin 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde TA içeren çözeltilerdeki Tafel eğrilerinden hesaplanan elektrokimyasal parametreler .....	54
Tablo 3.7. 0,1 M NaCl+10 <sup>-2</sup> M TA için farklı sıcaklıklarda elde edilen elektrokimyasal parametreler .....	56
Tablo 3.8. 6-311G(3d, 3p) temel seti ile B3LYP ve B3PW91 metodları kullanılarak hesaplanan gaz fazında ve suda protonlanmış halde BA, TA ve SUA için hesaplanan E <sub>HOMO</sub> , E <sub>LUMO</sub> , ΔE, μ ve MV (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) değerleri.....	76
Tablo 3.9. 6-311G(3d, 3p) temel seti ile B3LYP ve B3PW91 metodları kullanılarak hesaplanan gaz fazında ve suda nötr ve protonlu halde BA, TA ve SUA için hesaplanan kuantum kimyasal parametreler .....	77
Tablo 3.10. Nötral ve protonlu şekilde çalışılan inhibitörlerin B3LYP/6-311G(3d, 3p) ve B3PW91/ 6-311G(3d, 3p) metodları ile elde edilen Mulliken yük analizi değerleri .....	79



## SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR

BA	: Benzamit
E <sub>a</sub>	: Aktivasyon Enerjisi
E <sub>corr</sub>	: Korozyon Potansiyeli
E <sub>HOMO</sub>	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital Enerjisi
E <sub>LUMO</sub>	: En Düşük Boş Moleküler Orbital Enerjisi
I <sub>corr</sub>	: Korozyon Akım Yoğunluğu
IE	: İnhibisyon Etkinliği
K <sub>ads</sub>	: Adsorpsiyon Denge Sabiti
M	: Derişim (mol/l)
R <sub>p</sub>	: Polarizasyon Direnci
SUA	: Sülfanilamit
TA	: Tiyoasetamit
Z	: Empedans
θ	: Yüzey Kaplama Kesri
ΔE	: E <sub>HOMO</sub> -E <sub>LUMO</sub> enerji farkı
ΔG <sub>ads</sub>	: Adsorpsiyon Serbest Enerjisi

### Kısaltmalar

DFT	: Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi)
EIS	: Electrochemical Impedance Spectroscopy (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi)
SCE	: Saturated Calomel Electrot (Doygun Kalomel Elektrot)

## KLORÜRLÜ ÇÖZELTİLERDEKİ ÇELİK KOROZYONU ÜZERİNE AMİT ve TÜREVLERİNİN İNHİBİSYON ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

### ÖZET

Sülfanilamit, benzamit ve tiyoasetamitin 0,1 M NaCl çözeltisindeki 316 çeliğin korozyonuna inhibisyon etkileri derişime ve sıcaklığa bağılı olarak incelenmiştir. Deneysel sonuçları elde etmek için Tafel Polarizasyon yöntemi ve EIS yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla amit türevlerinin  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  M derişimlerini içeren 0,1 M NaCl çözeltisinde korozyon potansiyelleri ( $E_{corr}$ ), korozyon akım yoğunlukları ( $I_{corr}$ ), inhibitör etkinlikleri (IE) ile yüzey kaplama kesirleri ( $\theta$ ) saptanmıştır. Adsorpsiyon izoterminden adsorpsiyon serbest enerjisi ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) ve adsorpsiyon denge sabitleri ( $K_{ads}$ ) hesaplanmıştır. 0,1 M NaCl ortamında amit türevlerinin  $10^{-2}$  M çözeltilerinde 303 K, 313 K, 323 K ve 333 K 'deki korozyon akım yoğunlukları saptanmıştır. Farklı sıcaklıklardaki korozyon hızı değerlerinden aktivasyon enerjileri ( $E_a$ ) belirlenmiştir. Sonuçlar amit türevlerinin iyi birer inhibitör olduğunu göstermiştir. Moleküler yapının inhibitör etkinliği üzerine etkisi kuantum kimyasal hesaplamalarla araştırılmıştır.  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ , HOMO-LUMO enerji farkı gibi elektronik özellikler hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, Amit Türevleri, EIS, Kuantum Kimyasal Hesaplamalar.

## **INVESTIGATION OF AMIDE AND DERIVATIVES INHIBITION EFFECTS ON THE CORROSION OF STEEL IN CHLORIDE SOLUTIONS**

### **ABSTRACT**

The inhibition effect of sulphanilamide, benzamide and thioacetamide on the corrosion of 316 steel in 0,1 NaCl solution have been investigated in relation to the concentrations and temperatures. EIS and Tafel polarization methods have been used to obtain experimental data. For this purpose corrosion potentials,  $E_{corr}$ , corrosion rates,  $I_{corr}$ , inhibition efficiencies, IE, surface coverages,  $\theta$ , of these amide derivates were determined in 0,1 M NaCl solutions containing  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  M concentrations. From the adsorptions isotherm values adsorptions free energies ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) and equilibrium  $K_{ads}$  constants were calculated. Corrosion rates in 0,1 M NaCl solutions containing  $10^{-2}$  M concentration of these amide derivates were determined at 303 K, 313 K, 323 K and 333 K. From the corrosion rates at different temperatures activation energies ( $E_a$ ) were determined. The results showed that amide derivates were good corrosion inhibitors. The effect of molecular structure on the inhibition efficiency on corrosion has been investigated by quantum chemical calculations. The electronic properties such as  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ , HOMO-LUMO energy gap were calculated.

**Key Words:** Adsorption, Amide Derivates, EIS, Quantum Chemical Calculations.

## GİRİŞ

Korozyon metal ve alaşımların kimyasal veya elektrokimyasal olarak termodinamik yasalara göre daha kararlı hallerine dönüşme eğilimidir. Metallerin ve alaşımların içinde buldukları ortamlarıyla etkileşime girerek entropilerini küçültmeleri ve doğada daha kararlı durumları olan bileşikleri haline dönüşmesi şeklinde gerçekleşen doğal bir olaydır. Korozyon; metal ve alaşımların kullanıldığı her yerde önemli bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Korozyonun neden olduğu kayıplar ve gelişmiş ülkelerin korozyonu önlemeye karşı gösterdiği çaba korozyon konusunun önemini bir kez daha artırmaktadır.

Korozyonun neden olduğu teknik ve ekonomik sorunlar insanoğlunu korozyonla savaşa zorlamıştır. Özellikle metallerin sanayide yoğun bir şekilde kullanılması, kullanılan metallerin sulu ortamlarla daha çok temas halinde bulunması korozyonun verdiği kayıpları azaltmak için birçok araştırma yapılmıştır. Bu nedenle korozyonun önlenmesi için, özellikle sulu ortam korozyonunu önlemek için yapılan çalışmalar gittikçe önem kazanmıştır. Bu aşamada yapılan çalışmalardan bazıları; metali uygun bir metalle kaplamak, ortama uygun malzeme seçmek ya da organik-inorganik inhibitörlerle korozyon direncini azaltmaktır. Özellikle sulu ortam korozyonunda inhibitör çalışmaları önem kazanmaktadır. Son yıllarda organik inhibitörler üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Şahin ve ark., Gopiraman ve ark., Ravichandran ve ark., Ameer ve ark.).

Buna göre organik inhibitörlerin metali koruma mekanizması, moleküldeki aktif olan OH<sup>-</sup>, -CHO, -COOH, -NH<sub>3</sub>, aromatik halka gibi gruplar metal ile çözelti arayüzüne adsorplanmakta, ve böylece metalin ortamlarla etkileşimini önleyerek metali korozyona karşı korumaktadır. Bu, organik moleküldeki fonksiyonel grupların değiştirilerek çeşitli ortamlardaki korozyon üzerine etkili yeni organik moleküllerin sentezlenmesine yol açmıştır. Böylece farklı fonksiyonel gruplara sahip, farklı yapıda çok sayıda korozyon inhibitörü elde edilmiştir. İnhibitörler sadece sulu çözeltilerde

değil aynı zaman da klorür gibi korozif iyon içeren gibi çözeltilerde de etkili olmaktadır.

Bu çalışmada farklı derişimlerdeki amit ve türevlerinin (sülfanilamit, benzamit, tiyoasetamit) çeliğın klorürlü çözeltideki korozyonuna inhibitör etkileri incelenmiştir. Amit türevlerinin inhibisyon davranışı elektrokimyasal yöntemler kullanılarak belirlenmiştir. İnhibitörlerin farklı sıcaklıklardaki inhibisyon etkisinde polarizasyon eğrileriyle incelenmiştir. İnhibitörlerin adsorpsiyon özellikleri Langmuir adsorpsiyon izotermiyle incelenmiştir. Buna göre belirlenen tepkime serbest enerjisinin ( $\Delta G^\circ$ ) değerine göre amit türevlerinin fiziksel adsorplandığı belirlenmiştir. Ayrıca çeliğın korozyonuna inhibitör etkisi gösteren amit türevlerinin inhibitör mekanizmasına açıklık getirmek için çeşitli kuantum kimyasal parametrelerden yararlanılarak inhibisyon etkinliği de araştırılmıştır.

## **1. KOROZYON VE KOROZYONUN TEMEL İLKELERİ**

### **1.1. Korozyon ve Önemi**

Korozyon, metal ve alaşımların bulunduğu ortamla kimyasal ve elektrokimyasal etkileşime girerek kendi özelliklerini kaybetmesi olayıdır. Doğada metaller (saf altın ve platin hariç) serbest halde bulunmazlar. Serbest halde bulunan metaller kararsızdır. Bu nedenle metaller doğada daha kararlı durumları olan bileşikleri halinde bulunmaya çalışmaktadırlar. Metaller daha kararlı olan bileşikleri haline dönebilmek için buldukları ortamın etkisiyle korozyona uğrarlar. Böylece metaller daha kararlı olan oksit, sülfat ve karbonat gibi bileşiklerine dönüşürler. Bu olaylar kendiliğinden meydana gelir.

Korozyon olayı; açık havaya maruz kalan otomobil, uçak, iş makineleri, gemi, yer altı boruları, köprü, iskele, rafineri, metal yapı bina, tank, depo ve metal malzemelerin kullanıldığı yerlerde görülmektedir. Korozyon nedeniyle zarar gören metalik malzeme ekonomik açıdan büyük kayıplara neden olur ve insan hayatını zorlaştırır. Korozyona uğrayan metaller nedeniyle ülkelerin enerji, emek ve bilgi kaybının yıllık değeri Gayri Safi Milli Gelir'lerinin yaklaşık %2-5'i kadardır. Bu durum gelişmiş ülkeler için bile önemli bir sorun teşkil etmektedir. Ayrıca korozyon hem ekonomik ve teknik bir kayıp olmakla birlikte insan sağlığını ve çevreyi de olumsuz etkileyen bir olaydır. Korozyonla savaş yüzyıllardan beri bilinen bir olgudur. Metallerin boyanması, bakırın kalaylanması korozyonla mücadelenin basit birer örnekleridir. Günümüzde bu korunma yöntemleri korozyonla mücadelede yetersiz kalmaktadır. Gelişen teknolojiyle bilim adamları korozyonla mücadelede yeni korunma yöntemleri araştırmaktadır. Bu çalışmalar sonucunda korozyona karşı iyi sonuç veren korunma yöntemleri bulunmuştur.

Ülkemizde de korozyon konusuna gösterilen ilgi yapılan çalışmalarla giderek artmaktadır.

### 1.1.1. Korozyonun elektrokimyasal mekanizması

Korozyon olayı elektrokimyasal bir olaydır. Korozyon tepkimeleri metal- çözelti ara yüzeyinde gerçekleşir. Korozyon difüzyonla denetlenen heterojen olaylarla yürür. Bir korozyon olayının yürüyebilmesi için bazı koşulların bir araya gelmesi gerekir. Bunlar şöyle özetlenebilir:

1. Anot ve katot bölgeleri olmalıdır.

2. Anot ve katot arasında potansiyel fark bulunmalıdır.

3. Anot ve katodu birleştiren elektronik iletken (ya da metalik iletken) bir yol bulunmalıdır (Üneri, 1998).

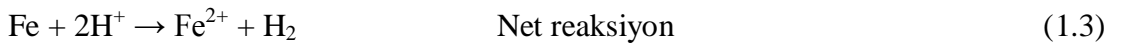
Anot ve katot bir elektrolit içinde bulunmalıdır. Örneğin metal ya da alaşım çevresindeki nemlilik ve su elektrolit işlevi görür.

Bir korozyon olayındaki anodik ve katodik reaksiyonlar serbest enerji farkıyla gerçekleşir. Metallerin korozyonu tepkimesi elektrokimyasal pil tepkimesiyle benzerlik gösterir. Elektrokimyasal pil tepkimelerinde anodik ve katodik reaksiyonlar birlikte yürür. Korozyon tepkimesinde de anodik ve katodik reaksiyonlar birlikte gerçekleşir. Bir korozyon hücresinde meydana gelen anodik ve katodik reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

Örneğin demir metalinin korozyonu;



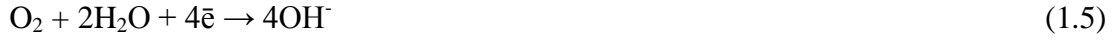
Denklem (2.1)'de demir metali yükseltgenerek iyonlarına ayrışır. Denklem (2.2)'de  $\text{H}^+$  iyonları indirgenerek hidrojen gazına dönüşür.



Korozyon olayında katodik bölgede oksijen molekülü de indirgenebilir. Örneğin asidik ortamda oksijen molekülü indirgenerek su molekülünü oluşturur.



Nötral ve bazik ortamlarda oksijen molekülünün indirgenmesiyle  $\text{OH}^-$  iyonları oluşur.



Sulu ortamda anotta oluşan  $\text{Fe}^{2+}$  iyonları ile katotta oluşan  $4\text{OH}^-$  iyonları çözeltide birleşip çökerek  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 'yi oluştururlar.



Elektrokimyasal pil tepkimelerinde olduğu gibi korozyon tepkimelerinde de anodik tepkimede açığa çıkan elektronlar katodik tepkimede harcanmak zorundadır. Oluşan ve harcanan elektron sayısı Faraday yasalarına göre eşittir. Korozyon olayının mekanizmasını incelemek için aşağıdaki durumlar göz önünde bulundurulmalıdır.

1. Korozyonda anot ve katot reaksiyonları ayrı ayrı incelenmelidir. Anotta çözünen metalin miktarı, Faraday yasalarına uygun olarak, elektrik miktarıyla orantılı olmalıdır.
2. Anodik ve katodik tepkimelerin enerji ilişkisi bilinmelidir. Bir tepkimenin kendiliğinden gerçekleşmesi tepkime serbest enerjisinin ( $\Delta G$ ) işaretine bağlıdır.  $\Delta G$ 'nin negatif olduğu durumlarda mutlak değerinin büyüklüğü oranında kendiliğinden oluşma eğilimindedir.
3. Korozyon tepkimelerinin kinetiği termodinamik açıdan incelenmelidir. Termodinamik olarak tepkimelerin hızı kimyasal kinetikle belirlenir. Anodik ve katodik olayların kinetiği ayrı ayrı incelenirse tepkimelerin nasıl denetleneceği hakkında bilgi edinilebilir.

### **1.1.2. Korozyonun dayandığı elektrokimyasal termodinamik**

Bir olayın kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceği hakkında bilgi kimyasal termodinamik yardımıyla edinilebilir.



Metallerin korozyona uğrayıp uğramayacakları serbest enerji kavramıyla belirlenir. Serbest enerji ifadesi 1 gram elektrik yükü (Faraday, 1F = 96494 kulon) ile dış devreden geçen elektron sayısıyla E potansiyel farkın çarpımına eşittir.

$$\Delta G = -nFE \quad (1.7)$$

Bir olayın kendiliğinden gerçekleşmesi  $\Delta G$ 'nin işaretinin negatif olmasına bağlıdır.  $\Delta G$ 'nin işareti negatif ise korozyon olayı mutlaka gerçekleşir.

Kimyasal termodinamik korozyon olayını açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Bunun nedeni sulu çözümlerdeki korozyonu oluşturan reaksiyonların sadece kimyasal reaksiyonlar değil elektrokimyasal reaksiyonlar da olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle korozyonun enerji bakımından incelenmesi için kimyasal termodinamikten başka elektrokimyasal termodinamikten de yararlanmak gerekir. Elektrokimyasal dengelerde basınç (P) ve derişimden (C) başka elektrot potansiyelinden de (E) yararlanmak gerekir (Jones, 2004).

Metallerin denge potansiyelleri referans bir elektroda karşılık ölçülür. Bu denge potansiyeli aynı zamanda korozyon potansiyelidir. Çözünme potansiyeli hidrojenin çözünme potansiyelinden küçük olan metaller sulu çözümlerde hidrojen çıkışı ile çözünürler. Metalin çözünme potansiyeli hidrojenden ne kadar küçükse korozyonda o kadar büyük olur (Üneri, 1998). Bunlara örnek olarak demir, nikel, kobalt, sodyum, magnezyum, alüminyum, çinko, potasyum, kadmiyum, lityum, kurşun, kalay örnek verilebilir.

Çözünme potansiyeli hidrojenin çözünme potansiyelinden büyük olan metaller hidrojen çıkışıyla korozyona uğramazlar. Ancak oksijen içeren çözümlerde korozyona uğrarlar. Bu metaller gümüş, bakır, antimon ve bizmuttur. Çözünme potansiyeli oksijenin de çözünme potansiyelinden büyük olan metaller korozyona uğramazlar. Örneğin altın sulu çözümlerde korozyona uğramaz.

Standart elektrot potansiyeli ne kadar pozitifse metal o kadar aktiftir. Tablo 1.1'deki standart elektrot potansiyelleri 1 M maddenin 1 atm basınçta Platin (Pt) gibi soy bir referans elektroda karşı çizilmiştir.

Tablo 1.1. Standart elektrot potansiyelleri

Elektrot	Standart elektrot potansiyeli, Volt
Li / Li <sup>+</sup>	+3,05
Na / Na <sup>+</sup>	+2,714
Mg / Mg <sup>2+</sup>	+2,363
Al / Al <sup>3+</sup>	+1,662
Zn / Zn <sup>2+</sup>	+0,763
Fe / Fe <sup>2+</sup>	+0,444
Fe / Fe <sup>3+</sup>	+0,06
H <sub>2</sub> / H <sup>+</sup>	0,000
Cu / Cu <sup>2+</sup>	-0,334
OH <sup>-</sup> / O <sub>2</sub>	-0,401
Ag / Ag <sup>+</sup>	-0,788
Au / Au <sup>3+</sup>	-1,498

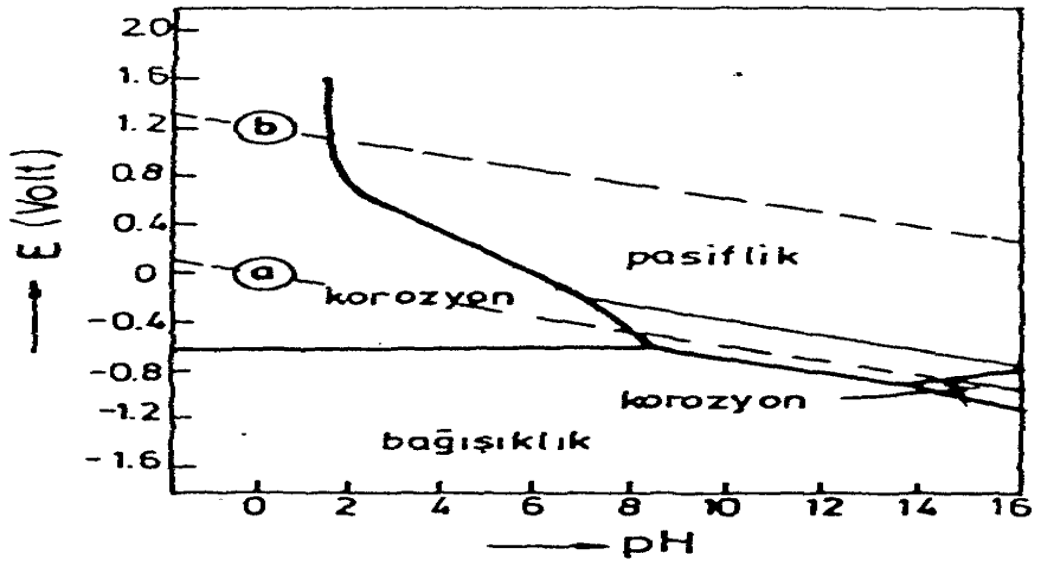
Bazı metallerin çözünme potansiyeline göre korozyona uğraması gerekirken uğramadığı, bazılarının ise tersine korozyona uğradığı gözlemlenebilir. Genelde metaller korozyona uğradığında çeşitli reaksiyonlar bir arada gerçekleşir. Bu reaksiyonları kimyasal ve elektrokimyasal olarak ayrı ayrı incelemek mümkün olmadığından reaksiyonların birlikte incelendiği bir diyagram yönteminden yararlanılır.

### 1.1.2.1. Pourbaix diyagramları

Korozyon olayında elektrokimyasal tepkimelerde olduğundan kimyasal termodinamik korozyon problemini çözmede yetersiz kalmıştır. Bunun için elektrokimyasal termodinamikten yararlanılması gerektiği düşünülmüştür. Korozyon olayındaki elektrokimyasal termodinamik yaklaşım Pourbaix ve arkadaşlarının geliştirdiği potansiyel – pH diyagramları ile genelleştirilmiştir. Potansiyel – pH diyagramları metal, iyon ve oksitin kararlılığa sahip olduğu alanları gösteren bir faz diyagramıdır. Bu alanları birbirinden ayıran sınırlar kimyasal ve elektrokimyasal dengeleri tanımlar (Pourbaix, 1966).

Potansiyel – pH diyagramları birçok element için Pourbaix ve arkadaşları tarafından elektrokimyasal termodinamikten yararlanılarak çizilmiştir. Bu diyagramlar korozyon ortamının pH'sının metalin elektrot potansiyeline karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşturulmuştur.

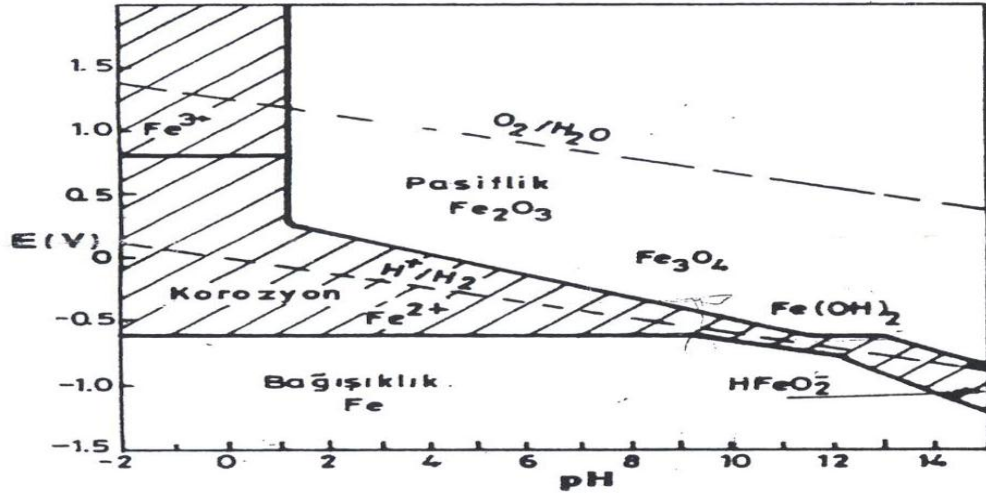
Pourbaix diyagramları, sulu çözeltideki metalin korozyona uğramayacağı bölgeleri kesinlikle ortaya koyar. Metalin korozyona uğramadığı gözlemlenebilir. Bu durumda metal termodinamik olarak kararlı değildir. Bu bölgelerde korozyon reaksiyonunu yavaşlatan fiziksel bir olay söz konusudur.



Şekil 1.1. Potansiyel – pH diyagramındaki bölgelerin anlamları

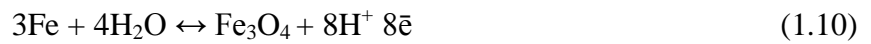
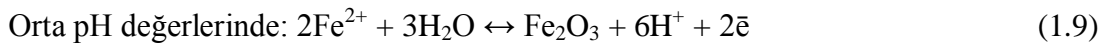
Şekil 1.1’de verilen potansiyel – pH diyagramında üç bölge söz konusudur. Metal pasiflik bölgesindeyse korozyon olanaklıdır ancak korozyon hızı çok yavaştır. Metal bağışık bölgesindeyse korozyona kesinlikle uğramaz. Termodinamik olarak metaller aktif koşullarda bulunuyorsa, metal yeterli hızda korozyona uğrar.

Demir için Pourbaix tarafından verilen potansiyel – pH diyagramı Şekil 1.2’de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Demir için potansiyel – pH diyagramı

Şekil 1.2’de verilen potansiyel – pH diyagramına bakıldığında demirin farklı pH değerlerinde çözünerek korozyona uğradığı görülür:



Metallerin sulu çözeltilerdeki korozyon aktivitelerini belirleyen en önemli faktör çözünürken oluşturduğu korozyon ürünlerinin çözünüp çözünmediğidir.

Oluşan korozyon ürünleri metal yüzeyini örterek korozyonu yavaşlatırlar. Bu olaya pasiflik denir. Örneğin Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ürünlerinin demir korozyonunu yavaşlatıp

yavaşlatmaması potansiyel – pH değeri ile belirlenir. Potansiyel – pH diyagramları ortama herhangi bir iyon eklendiğinde dengenin değiştiğini açıklamakta tek başına yetersiz kalır. Bu bakımdan metalin bağışık, pasif ya da korozyon bölgesinde bulunup bulunmadığını belirlemek için elektrokimyasal kinetikten de yararlanmak gerekir.

## 1.2. Korozyon Hızı

Birim zamanda metal ya da alaşımdan azalan miktar korozyon hızını verir. Elektrokimyasal olmayan yöntemle korozyon hızı belirleme yöntemi aşağıdaki gibidir:

$$\text{Kütle kaybı (mdd)} = \text{Kütle azalması (mg)} / \text{Alan (dm}^2\text{)} \cdot \text{Zaman (day)} \quad (1.12)$$

Endüstride en çok kullanılan yöntem, yılda mil incelme (mil per year) olarak verilir:

$$\text{mpy} = 534 \cdot W / D \cdot A \cdot T \quad (1.13)$$

Bu formülde W kütle azalmasını, D metalin yoğunluğunu, A örneğin yüzey alanını ve T ise süreyi belirtir.

## 1.3. Korozyon Hızının Elektrokimyasal Yöntemlerle Ölçülmesi

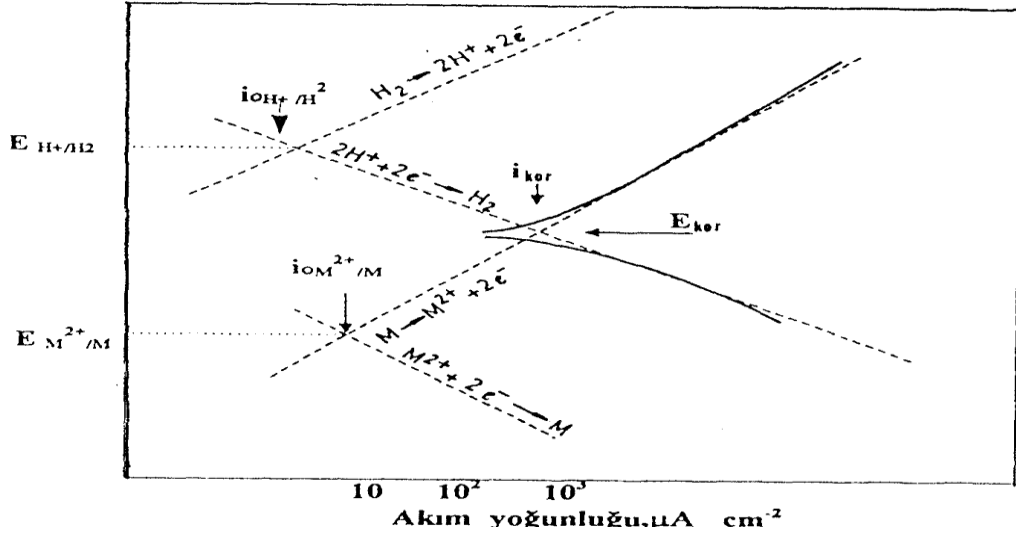
Sulu çözeltilerde korozyon hızının ölçülmesinde elektrokimyasal testlerin önemi büyüktür. Korozyon reaksiyonlarının mekanizması polarizasyon eğrilerinden yararlanılarak anlaşılır. Bu eğriler elektrokimyasal yöntemlerle elde edilir. Korozyon potansiyelinin elektrokimyasal ölçümlerle belirlenmesi birçok bilginin elde edilmesini sağlar.

Son yıllarda korozyon hızının elektrokimyasal yöntemlerle belirlenmesi anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinden birine ya da her ikisine birden bağlıdır.

### 1.3.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

Korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik polarizasyon ölçümlerinden elde edilen veriler Tafel ekstrapolasyonu yönteminde kullanılır. Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım

yoğunluğu – potasyiel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir. Bu eğrilerin çizgisel kısımlarının korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon hızı yani korozyon akımı belirlenir. Şekil 1.3’de Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle korozyon akımının bulunması gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle korozyon akımının belirlenmesi

Anodik ve katodik tepkimeler aynı anda gerçekleştiğinden elektrot potansiyeli karma potansiyel yani E<sub>kor</sub> (E<sub>corr</sub>) olur. Korozyon akım yoğunluğu da I<sub>kor</sub> (I<sub>corr</sub>)’dur.

Bu grafiğe göre akım eksenini logaritmandır. Eğriye bakıldığında akım arttıkça lineerliğin arttığı görülür. Bu nedenle Tafel eğrilerinin ekstrapole edileceği doğrusal kısmı önemli olup korozyon potansiyelinden en az 40 - 50 mV sonra başlamalıdır. Oluşan bu bölgeye Tafel bölgesi denir. Bu eğride hidrojen gazı oluşumu ve metalin çözüldüğü bölgeler görülür. Bu polarizasyon eğrisinden korozyon akımını hesaplamak için anodik ve katodik eğrilerinin kesişen kısmı geriye doğru ekstrapole edilir. Bu kısmın y eksenini kestiği nokta korozyon potansiyelini, x eksenini kestiği nokta ise korozyon akımını verir.

Tafel ekstrapolasyonu yöntemi kısa sürede (yaklaşık 10 dakika) ve doğruluk payı yüksek bilgiler verir. Ancak bu yöntem yalnızca bir indirgenme olayı içeren sistemlere uygulanır. Çünkü sistemde birden fazla indirgenme olayı varsa Tafel bölgesi bozulabilir.

### 1.3.2. Polarizasyon direnci yöntemi

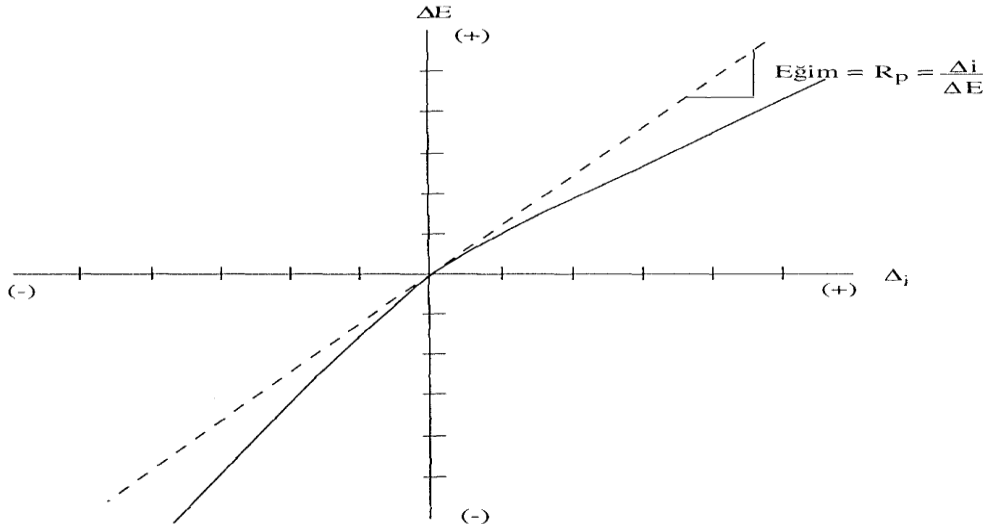
Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi diğer yöntemlere göre daha pratik, kolay ve hızlı bir yöntemdir. Bu yöntemin kuramsal temelleri 1957’de Stern ve Geary tarafından belirlenmiştir. Stern ve Geary’ye göre korozyon potansiyeli doğrultusunda uygulanan  $\Delta i$  akımı etkisiyle oluşan  $\Delta E$  potansiyeli arasındaki çizgisel bağıntı aşağıdaki gibidir:

$$\Delta E / \Delta R = 1 / R_p = \beta_a \cdot \beta_c / [2,303 I_{corr} (\beta_a + \beta_c)] \quad (1.14)$$

Denklemden verilen  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  sırasıyla anodik ve katodik Tafel sabitleridir.  $I_{corr}$  korozyon akım yoğunluğudur.  $R_p$  değeri korozyon direncini verir. Ancak bu çizgisel bağıntı en çok 10mV’a kadar uygundur. Stern – Geary eşitliği yardımıyla polarizasyon direnci de bulunabilir.

$$R_p = B \cdot \Delta i / \Delta E \quad (1.15)$$

Buradaki B Stern – Geary sabitidir.



Şekil 1.4. Polarizasyon direncinin bulunması

Şekil 1.4’te gösterilen grafikte elde edilen doğrunun eğimiyle polarizasyon direnci bulunabilir. Polarizasyon direncinin tersi korozyon hızıyla orantılıdır ve B sabiti çizgisel E – logi polarizasyon eğiminin fonksiyonudur. Eğer anodik ve katodik Tafel sabitleri  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  elde edilirse korozyon hızı eşitlikten doğrudan hesaplanabilir. Daha

duyarlı sonuçlar elde etmek için polarizasyon eğrisinden yararlanarak sabitler bulunmalıdır. Eğer bir sistemde  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  değeri bilinmiyorsa  $\beta_a = \beta_c = 0,12$  V kabul edilerek B katsayısı 0,026 V olarak elde edilir.

Polarizasyon direnci yönteminde çalışılan metal elektrot ile yardımcı elektrot arasına belirli akımlar uygulanarak potansiyel değişimi bir karşılaştırma yani referans elektrot aracılığıyla belirlenir. Yapılan araştırmalar polarizasyon direnci yöntemiyle çok küçük olan korozyon hızlarının bile ölçülebileceğini, ortalama bir andaki korozyon hızının belirlenebileceğini ve korozyon hızlarının çok kısa bir zamanda ölçülebileceğini göstermiştir. Polarizasyon direnci ile sadece korozyon hızı değil bağıl korozyon hızı da ölçülebilmektedir.

### **1.3.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)**

Korozyon hızını belirleme yöntemlerinden biride Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi'dir. EIS yöntemi ile polarizasyon direncinin yanında çift tabaka kapasitesi hakkında da bilgiler elde edilir. Doğru akımla sistem yüzeyi zarar görürken, EIS yöntemiyle uygulanan küçük genlikli alternatif akım sayesinde yüzey yapısı fazla değişmeden daha doğru sonuçlar alınır. Ayrıca direnci çok yüksek sistemlerin dirençlerinin ölçülmesine olanak sağlar. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi uygulanan gerilimin etkisini azaltarak alternatif akım ve gerilim uygulanmasıyla hızlı sonuçlar veren elektrokimyasal bir yöntemdir

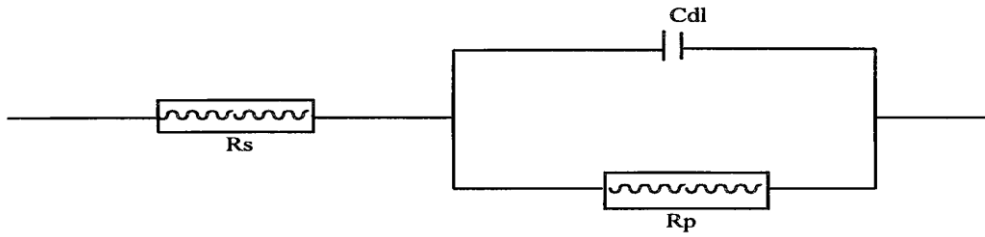
Direnç ve empedans terimlerinin her ikisi de elektron akışına veya akıma engel olma anlamına gelir (Ay, 1991). Doğru akımda bunu direnç sağlarken, alternatif akımda bu direnç (Z) empedansla ifade edilir.

$$Z = E / I \quad (1.16)$$

Empedans ölçümlerinde elektrokimyasal reaksiyon metal çözelti ara yüzeyinde meydana gelen dirençle çift tabaka kapasitesinin oluşturduğu elektronik eşdeğer devreye benzer. Birden fazla elektronik eşdeğer devre arasında ilişki kurularak empedans eğrileri elde edilir.



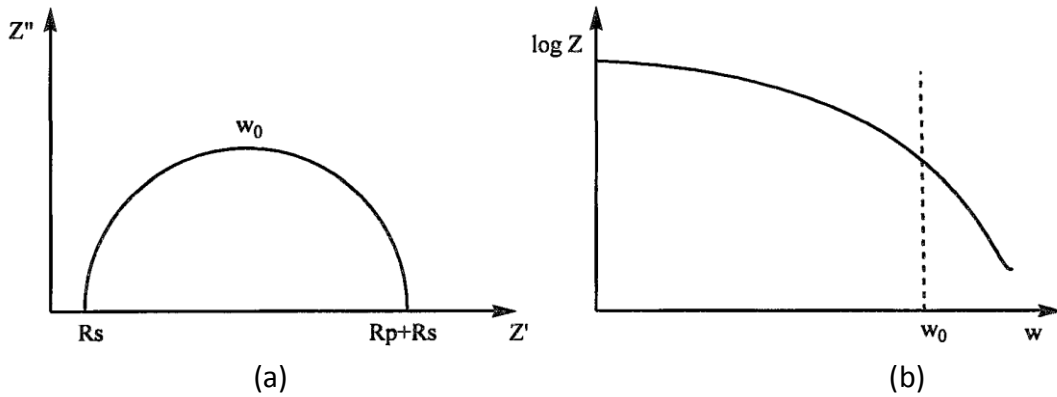
Elektrokimyasal reaksiyonlar çözelti – metal ara yüzeyinde gerçekleşir. Metal çözelti ara yüzeyinde oluşan iyonlar elektrot yüzeyine tutunurlar. Bu yüzey bir kapasitör özelliği gösterir. Bu tabaka çift tabaka kapasitansı olarak adlandırılır. Metal / çözelti ara yüzeyindeki çift tabaka, çift tabakadaki kapasite ve metal / çözelti direnci arasında elektronik bir devre oluşturulabilir. Empedans ölçümlerinde elektrot, direnç ve kapasiteden oluşan bir devre aşağıda Şekil 1.5'te gösterilmiştir:



Şekil 1.5. Metal / çözelti ara yüzeyindeki eşdeğer devre

Bu şekilde  $R_s$  çözelti direncini,  $R_p$  yük transfer direncini (polarizasyon direnci) ve  $C_{dl}$  çift tabaka kapasitans değerini göstermektedir.

Nyquist eğrisi ve Bode diyagramları empedans verilerini değerlendirmede kullanılan yaygın bir tekniktir. Metal çözelti ara yüzeyine göre oluşturulan bu eşdeğer devreye göre oluşturulan Nyquist ve Bode diyagramları Şekil 1.6'da verilmiştir:



Şekil 1.6. Nyquist (a) ve Bode (b) diyagramları

Nyquist diyagramına göre  $R_p$  polarizasyon direncini,  $R_s$  çözelti direncini gösterir.  $Z$  ise empedans olarak tanımlanır. Şekilde  $Z'$  reel empedansı,  $Z''$  hayali empedansı ve  $w_0$  ise açılmal frekansı gösterir.

C kapasiteli bir kondansatöre göre Z aşağıdaki bağıntıyla hesaplanır.

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1+j\omega CR_p} \quad (1.17)$$

Z' reel empedans ve Z'' hayali empedans olmak üzere;

$$Z' = \frac{R_p}{1+(\omega CR_p)^2} \quad (1.18)$$

$$Z'' = \frac{(\omega CR_p)^2}{1+(\omega CR_p)^2} \quad (1.19)$$

Denklem (1.17)'da Z' ve Z'' yerine yazılıp w yok edilirse yarım daire denklemi elde edilir.

$$[Z' - (R_s + \frac{R_p}{2})]^2 + Z''^2 = (\frac{R_p}{2})^2 \quad (1.20)$$

Bu şekilde elde edilen veriler tam yarım daire şeklindeyse Nyquist diyagramı, dağınık bir şekildeyse Bode diyagramı tercih edilir.

EIS yönteminin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 1) Deney esnasında örneğe DC metotlarına göre daha az zarar verir.
- 2) Reaksiyon mekanizması hakkında kısa zamanda daha detaylı bilgiler verir.
- 3) Zamana bağlı veriler elde edilebilir.
- 4) Korozyon olayı sırasında elektrot yüzeyinde oluşan tabakayla ilgili detaylı bilgiler verir.

EIS yöntemi materyallerin iyonik iletimlerinin analizinde ve ölçümlerinde büyük ölçüde ağır basmaktadır. Örneğin katı ve sıvı elektrolitlerde, erimiş tuzlar, iyonik polimerlerin iletimi, boş ve aradaki iyonların hareketinde kullanılan bir yöntemdir. Ayrıca yakıt hücrelerinde, şarj edilebilir bataryalarda ve korozyon çalışmalarında değerli bir yöntem olarak karşımıza çıkar(Barsoukov ve Macdonald, 2005).

EIS korozyon atmosfer ortamında metal korunmasının karakteristik davranışlarının bilgisini geleneksel teknikleri tamamlayıcı şekilde verir.

#### **1.4. Korozyonu Önleme Yöntemleri**

Doğal bir olay olan korozyon olayını tamamıyla durdurmak mümkün değildir fakat çeşitli yöntemler kullanılarak korozyon hızı yavaşlatılabilir. Korozyonun önlenmesi için korozyon olayının iyi tanınması gereklidir. Korozyonu önlemek için denetlenecek parametreler malzeme ve ortamla ilgili parametrelerdir. Korozyonu önleme yöntemlerinde uygulanacak yöntemin ekonomik olması da önemlidir.

Seçilecek yöntemin metalin fiziksel ve kimyasal özelliğine, metalin bulunduğu çevrenin özelliklerine de uygun olması gereklidir. Metallerin ya da alaşımların korozyonu önleme yöntemlerinden bazıları şunlardır:

##### **1.4.1. Malzeme seçimi**

Korozyonu önlemenin en genel yolu metalin kullanıldığı yere göre malzeme seçilmesidir. Kullanılan malzeme metalin bulunduğu yerin coğrafi koşullarına, çalışma koşullarının fiziksel ve kimyasal özelliklerine, çalışma sıcaklığına ve basıncına, malzemenin temas edeceği ara ürünlerin özellikleri dikkate alınarak seçilmelidir. Malzemenin ekonomik yönü de malzemenin özellikleri kadar önemlidir.

##### **1.4.2. Tasarım**

Korozyona yol açacak etmenlerin uygun bir tasarım yapılarak azaltılması ekonomik olarak diğer yöntemlere göre daha etkilidir. Birden çok malzemenin kullanılması durumunda yapılacak tasarım çok önemlidir. Söz konusu malzemelerin galvanik davranışları birbirine yakın olmalıdır. Bağlantılar metalin çürümesine ortam hazırlamamalıdır. Malzemenin tasarımıyla ilgili iyi tahminler yapılırsa malzemenin korozyona dayanım gücü de o kadar artar.

##### **1.4.3. Alaşım elementi katarak korozyonu önleme**

Metale alaşım elementi katarak korozyon direnci artırılabilir. Böylece metalin özelliği değişerek korozyona dayanım süresi artar.

Alaşım katarak metalin korozyonunu önleme diğer koruma yöntemlerine göre daha pahalıya mal olur. Örneğin çelik alaşımına krom katılması maliyeti arttıran bir yöntemdir. Çeliğe katılan krom çelikten daha önce korozyona uğrayarak bir oksit tabakası oluşturur. Böylece korozyona dayancı yüksek bir malzeme oluşur.

#### **1.4.4. Kaplama**

Korozyondan korunma yöntemlerinden en yaygın olanı metal yüzeyini uygun malzemelerle kaplayarak ortamla ilişkisini keserek korumadır. Bu yolla metal yüzeyi organik ya da inorganik malzemelerle kaplanarak korozyondan korunma sağlanabilir. Metaller ve organik malzemeler kullanılarak kaplama yapılabilir.

Metalik kaplamada, metal yüzeyi başka bir metalle elektroliz yoluyla kaplanır. Metalik kaplamalar kullanılacak metalin yüzeyinin elektrokimyasal özelliklerini değiştirerek korozyonu önlerler. Burada kaplama için kullanılacak metalin ortam şartlarına, yüzeyi kaplanacak metale göre daha dayanıklı olması gerekir. Korozyona karşı en çok yapılan kaplama çinko ve alüminyum kaplamalardır.

Çeliğin çinkoyle kaplanmasına galvanizasyon denir. Atmosfere açık alandaki çelik için çinko kaplama iyi sonuç verir. Bazı araba parçalarına, su tesisatlarına ve çeşitli aletlere krom kaplama da uygulanır.

Organik kaplamalar genellikle boyalar kullanılarak yapılır. Boya metalin yüzeyinde bir film oluşturarak metali korozyona karşı korur.

Metaller bazen buldukları ortamla etkileşime girerek yüzeylerinde bir oksit tabakası meydana getirirler. Oluşan bu oksit tabakası da bir tür kaplama görevi görür.

#### **1.4.5. Anodik koruma**

Anodik koruma daha çok pasifleşebilen metal ya da alaşımlara uygulanır. Anodik korumada metalin potansiyeli korozyon potansiyeline göre daha anodik değerlerde tutulur ve korozyon hızı azaltılır. Anodik koruma için dışarıdan bir akım ya da potansiyel uygulanır. Pasiflik bölgesinde uygulanan potansiyelle metalin aşırı aşınması önlenmiş olur. Polarize metalin potansiyostat yardımıyla bu potansiyelde kalması sağlanır.

#### **1.4.6. Katodik koruma**

Metallerin korozyona karşı katodik korunmaları korozyon potansiyeline göre daha negatif potansiyelde tutulmaları ile sağlanır.

Buradaki amaç anodik akımın yok edilmesi ya da en aza indirilmesidir.

Metallerin korozyona karşı katodik olarak korunmalarını sağlamak üzere uygulanan katodik koruma potansiyeli iki yoldan sağlanır:

a) Bir dış enerji kaynağından potansiyel uygulanarak bir elektroliz devresi kurulur. Böyle bir devrede korunacak olan metal katot olarak seçilir. Anot olarak ise korozyona karşı daha dayanıklı bir metal (platin, grafit) seçilir.

b) Kurban anot kullanılarak metalik malzeme korunur. Kurban anot olarak kullanılan metal korunacak olan metalden daha aktif bir metal olmalıdır. Böylece korozyona karşı korunacak metal katot yapılarak galvanik bir pil oluşturulur. Bunun için çinko ya da magnezyum seçilir. Aktif metal korozyona uğrarken katot olan metal korunur.

Katodik koruma atmosfere açık metallere uygulanamaz. Daha çok toprak altına gömülü metallere ve su içindeki metallere uygulanır.

#### **1.4.7. Ortamın değiştirilmesi**

Ortamın değiştirilmesiyle de korozyon hızı azaltılabilir. Örneğin sıcaklığın azaltılması genel olarak korozyon hızında önemli bir azalmaya neden olur. Derişimin değiştirilmesi de korozyon hızı üzerine etki eder. Çoğu kez korozyona neden olan madde o ortamda rastgele bulunur ve derişim azaltılarak korozyon hızı azaltılabilir.

#### **1.4.8. İnhibitörlerle koruma**

Bir ortama az miktarda eklendiğinde metal ya da alaşımın bulunduğu ortamlarla etkileşimini azaltan ya da önleyen kimyasal maddelere inhibitör denir. Buldukları ortamlarla kimyasal ya da fiziksel etkileşime girerek etki gösterirler. Ekonomik bakımdan düşük derişimlerde etkili olmaları istenir. Uygulanabilirlikleri çevre koşulları ve kendi yapısal özellikleriyle doğrudan ilgilidir.

## 1.5. İnhibitörler

İnhibitörler çoğu kez ortamda değişmeden kalırlar. Çalışma prensipleri metal yüzeyini kaplayarak metal-çözelti ara yüzeyinin direncini arttırmak şeklindedir.

İnhibitörler değişik şekillerde etki gösterirler. Bazı inhibitörler çözünerek metal yüzeyini kaplar ve koruyucu bir tabakanın oluşmasına yardımcı olur. Bazıları ise korozyona neden olan iyonların etkisini azaltırlar. Bu durumlar ortam koşullarına ve metal yüzeyine bağlıdır. Koşullar değişken olduğundan kullanılan inhibitörlerin çeşidi de ortam koşullarına göre farklılıklar gösterir.

Asidik ortamlarda metal çıplak gibidir. Ortamda hidroksit yada oksit tabakası yoktur. Bu nedenle ortamdaki korozif maddeler metalle kolayca etkileşebilir. İnhibitör olarak kullanılan madde de aynı durum geçerlidir. Böylece kullanılan inhibitör metal yüzeyiyle sıkı etkileşime girer ve yüzeyde ince bir film tabakası meydana getirerek korozyona neden olan bileşenlerin yüzeye ulaşmasını zorlaştırır. Bununla beraber aktivasyon enerjisini de artırıcı etki yapar. Bu inhibitörler genellikle organik kökenlidir.

Nötr ortamlarda kullanılan inhibitörler ortam pH'sına uygun olarak OH<sup>-</sup> iyonları ile etkileşerek metal yüzeyinde adsorplanırlar. OH<sup>-</sup> iyonları, metal hidroksitlerin çözünürlük çarpımına ulaşıldığında yüzeyde bir çökeltinin oluşumunu sağlar. Bu çökelti yüzeyi kısmen koruduğu için kullanılan inhibitör bu çökeltilerin arasında boşlukları doldurucu, porları tıkayıcı bir görev üstlenerek hidroksit çökeltilerinin koruyuculuğunu artırır (Düdükçü, 2004).

Bazık ortamlarda pH arttığında hidroksit çökeltileri de artacağından inhibitörün etkisiyle hidroksit çökeltilerinin koruyucu özelliği artar.

İnhibitörler metal yüzeyine adsorplandığı için metal yüzeyinin temiz ve pürüzsüz olması gereklidir. Metal yüzeyi temiz olmazsa inhibitörün yüzeye adsorplanması zorlaşır ve koruyucu özelliği ortadan kalkar.

Metalin bulunduğu ortam da kullanılan inhibitörler kadar önemlidir. Ortamda bulunan aktif ve korozif iyonlar korozyonu hızlandırırken kullanılan inhibitör korozif iyonun yüzeyde adsorplanmasını zorlaştırmalıdır.

İnhibitör konsantrasyonu da inhibitörün etkinliği açısından son derece önemlidir. Örneğin asidik ortamlarda kullanılan organik inhibitörlerin etkinliği konsantrasyonlarıyla doğru orantılıdır.

İnhibitörler kimyasal maddelerdir. Buldukları ortamlardaki düşük konsantrasyonları bile korozyonu yavaşlatmakta etkilidir. Bir ortamdaki inhibitörün inhibisyon etkinliği aşağıdaki denklemle hesaplanır.

$$IE (\%) = \left(1 - \frac{(i_{\text{corr}})_{\text{inh.}}}{i_{\text{corr}}}\right) \quad (1.21)$$

Bu denklemde;

IE= İnhibisyon etkinliği

$i_{\text{corr}}$  = İnhibitörsüz çözeltideki korozyon hızı

$(i_{\text{corr}})_{\text{inh}}$  = İnhibitörlü çözeltideki korozyon hızı

Genel olarak ortamdaki inhibitör konsantrasyonu arttıkça inhibisyon etkinliği de artar.

### 1.5.1. Organik inhibitörler

Organik inhibitörler anodik veya katodik inhibitörler sınıfına dahil olmayan korozyon inhibitörlerinin büyük bir kısmını oluştururlar. Genellikle asidik çözeltilerde kullanılırlar. Organik korozyon inhibitörlerinden amitler asit korozyonuna karşı oldukça etkilidir (Scwoegler ve Hutter, 1950). Organik inhibitörler metal yüzeyine adsorplanarak metalin çözünme hızını ve metal yüzeyinde gerçekleşen indirgenme tepkimelerini yavaşlatırlar. Genelde çift etkiye sahiptir. Yani hem anodik olayları hem de katodik olayları yavaşlatırlar. Ama etkileri birbirlerinin aynısı değildir.

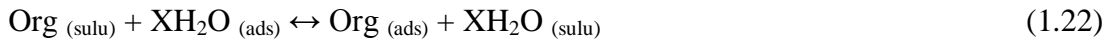
Bir organik inhibitörün etkinliğinin ilk basamağı metal/çözelti ara yüzeyine adsorplanma olarak kabul edilir. Etki ettikleri malzemenin yüzey alanını kaplayarak korozif maddeyle temasını azaltırlar. Bu nedenle organik inhibitörün metalik malzeme üzerindeki etkinliği konsantrasyonlarıyla doğru orantılıdır. Organik bileşikler içeren inhibitörler yüzey adsorpsiyonunda önemli bir role sahiptir ve bundan dolayı etkili inhibitörlerdir (Ergun ve diğ., 2008).

Metal yüzeyiyle organik bileşiğin arasındaki etkileşim tipi ve metal yüzeyine inhibitörün hücum etmesi organik bileşiğin yapısına bağlıdır (Ameer ve Fekry, 2010). Yapılan araştırmalar çoğu inhibitörün yüzey adsorpsiyonunda organik bileşikteki fonksiyonel gruplarla etkili olduğunu göstermektedir. Organik bileşikte N, O, S, çift bağ, üçlü bağ yada aromatik halkalar varsa ve bunların arasında güçlü koordinasyon bağı varsa metal ile kolayca etkileşime girerek etkinliği arttırırlar. Özellikle N ve S atomları içeren inhibitörler bu atomların kolay polarlaşma sağlaması nedeniyle asit korozyonu üzerinde etkilidir (Moore, 1950, Pillai ve Narayan, 1978).  $\pi$  bağı içeren bileşikler genellikle iyi inhibisyon gösterirler, elektronların yüzeye etkisi  $\pi$  orbitalleri tarafından sağlanır (Ameer ve Fekry, 2010).

Organik moleküllerde bulunan fonksiyonel grupların etkisi, elektron yoğunluğunun bu gruplar üzerinde daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır (Özcan, 2005). Bu fonksiyonel gruplar elektronegatif gruplardır ve polarlaşmayı kolaylaştırırlar.

### **1.6. Adsorpsiyon İzotermi ve İnhibisyon Mekanizması**

Organik moleküller metal-çözelti ara yüzeyine adsorplanarak metalin korozyon direncini değiştirirler. Organik moleküllerin metal yüzeyindeki adsorpsiyonu; adsorplanmış su molekülleriyle elektrot yüzeyinde organik molekülün yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşir.



Yukarıdaki reaksiyonda  $\text{Org}_{(sulu)}$  ve  $\text{Org}_{(ads)}$  sırasıyla çözültideki organik molekülü sayısını ve adsorplanmış organik molekülü sayısını gösterir. X bu denklemde organik moleküllerle yer değiştiren su molekülü sayısıdır.



Adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir (Sarıkaya, 2008). Adsorpsiyon izotermi organik moleküllerin elektrokimyasal mekanizmasının açıklanmasında önemli bir yer teşkil eder (Damaskin ve diğ., 1971). Adsorpsiyon izotermi inhibitör derişimi ve yüzey kaplama kesri arasındaki matematiksel bağıntılarla açıklanmıştır. Yüzey kaplama kesri,  $\theta$ , aşağıdaki denklemlerle elde edilir.

$$\theta = 1 - \frac{\text{inhibitörlü çözeltideki korozyon hızı}}{\text{inhibitörsüz çözeltideki korozyon hızı}} \quad (1.23)$$

Tepkime hızı yüzey kaplama kesri ile doğru orantılıdır. Yüzey kaplama kesri arttıkça korozyon hızı azalacaktır.

Polarizasyon ölçüleriyle yapılan çalışmalarda çeşitli adsorpsiyon izotermi türetilmiştir. En sık kullanılan adsorpsiyon izotermi Frumkin, Langmuir ve Temkin'in önerdiği izotermilerdir (Alberty ve Silbey, 1997).

Adsorpsiyon izotermilerinden Langmuir adsorpsiyon izotermi en basit adsorpsiyon izotermidir ve homojen adsorpsiyonlarda çok sık kullanılır. Langmuir adsorpsiyon izotermi şu şekilde tanımlanır:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads.}} + C \quad (1.24)$$

Bu denkleme göre  $C$  inhibitör konsantrasyonu,  $\theta$  yüzey kaplama kesri ve  $K_{ads.}$  adsorpsiyon denge sabiti olup aşağıdaki denklemlerle adsorpsiyon serbest enerjisiyle ilişkilendirilir.

$$K_{ads.} = \frac{1}{C_{\text{çöz.}}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads.}}{RT}\right) \quad (1.25)$$

Bu eşitlikte  $C_{\text{çöz}}$  suyun molar konsantrasyonu olup değeri  $55,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $T$  mutlak sıcaklık,  $R$  ise ideal gaz sabitidir.

Organik moleküllerin fiziksel ve kimyasal olmak üzere 2 ana etkileşim türü vardır. Metal yüzeyi ile organik molekül arasındaki elektrostatik etkileşim fiziksel adsorpsiyon ile organik inhibitör molekülünden metale yük transferi ise kimyasal

adsorpsiyonla açıklanır. Langmuir adsorpsiyon izotermi, kimyasal adsorpsiyon için türetilmesine karşılık fiziksel adsorpsiyon için de geçerli olan homojen adsorpsiyonlarda sık kullanılan bir izotermdir.

### **1.7. Moleküler Orbital Teorisi**

Son yıllarda korozyon ve korozyonu önleme çalışmalarına hız verilmiştir. Bu çalışmalarda organik inhibitörlerin kullanımı son derece yaygınlaşmıştır. Korozyonu önlemek için kullanılan organik inhibitörlerden en etkin olanı bileşiğin fizikokimyasal özelliklerine dayanan bir dizi teorik hesaplamalarla belirlenir. Teorik hesaplamaların bilgisayar ortamında güvenilir ve hızlı sonuçlar vermesiyle birçok kuantum kimyasal hesaplama yöntemi geliştirilmiştir. Bu nedenle son yıllarda korozyon inhibitörlerinin etkinliğini ve reaksiyon mekanizmalarını belirlemede kuantum kimyasal hesaplama yöntemleriyle ilgili çalışmalar yapılmıştır (Gece, 2008, Awad ve diğ., 1997, Gad AllaH ve diğ., 1992).

Kuantum kimyasal hesaplamaları anlayabilmek için öncelikle Moleküler Orbital Teorisi'ni anlamak gerekir. Moleküler Orbital Teorisi'nde aynı elektronların molekülde yer alan atomlara göre yazılan dalga fonksiyonları olası lineer kombinasyonlarının çarpımı olarak yazılır. Tek elektronlu atomların dalga fonksiyonları moleküler orbital olarak tanımlanır. Her moleküler orbital atomik orbitallerin kombinasyonu ile ifade edilir. Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ile moleküler orbitaller bulunduğundan bu yöntem Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu-Moleküler Orbital Teorisi (LCAO-MO) olarak adlandırılır.

#### **1.7.1. Moleküler orbital hesaplama yöntemleri**

Moleküler orbital hesaplama yöntemleri arasında yarı deneysel moleküler orbital yöntemi ve ab-initio yöntemleri yer alır.

Ab-initio yöntemi (GAUSSIAN) kuantum mekanik temellere dayanır ve bu yöntemlerle elektronik yapı hesaplanabilir. Hesaplama süresi diğer moleküler orbital hesaplama yöntemlerine göre daha uzundur. Ab-initio moleküler yöntemi küçük ve orta büyüklükteki moleküller için güvenilir ve kısa süren bir yöntemdir. Ancak büyük moleküller için hesaplama süresi çok uzun sürebilir. Bu süreyi kısaltmak için

kullanılan parametrelerde basitleştirmeler yapılabilir. Fakat bu basitleştirmeler kesin olmayan sonuçların elde edilmesini sağlar.

Yarı deneysel moleküler orbital yöntemi metotları kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Ab-initio yöntemlere göre hesaplama süresi daha kısadır. Çok küçük moleküller için kullanılabileceği gibi daha büyük moleküllü sistemlere de uygulanabilir.

Son zamanlarda kısa sürede çok fazla hesaplama yapmadan karmaşık moleküllerin analizinde Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) önemli bir metot olmuştur. Bu metot ab-initio metotlara birçok yönden benzemektedir. Hartree-Fock (HF) teorisi ile aynı hesaplama türlerini gerektirir. En iyi DFT metotları HF teoriden çok daha doğru sonuçlar verir (Taşal, 2008). DFT metodu çok daha fazla atoma sahip sistemlerde tercih edilir.

### **1.8. Çalışmanın Amacı**

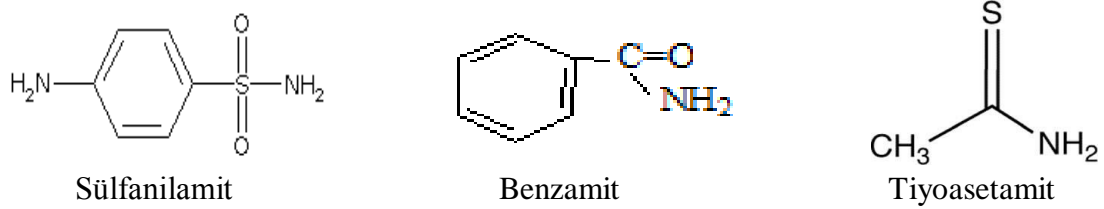
Korozyonun önlenmesinde organik inhibitörlerin önemi çok büyüktür. Birçok kimyasal madde yapısal özellikleri nedeniyle korozyon inhibitörü olarak kullanılmaktadır. İnhibitörlerin etkinliği dikkate alındığında bu moleküllerin yapısal özellikleri ve molekülde bulunan polar gruplarla bağlantılı olduğu gözlemlenmiştir.

Çelik endüstride yaygın olarak kullanılan bir alaşımdır. Bu nedenle korozyon konusu çelik için çok önemlidir. Organik inhibitörlerin inhibisyon etkisi bu inhibitörlerin adsorpsiyon özellikleriyle ilişkilidir. Özellikle çeşitli organik inhibitörlerin NaCl ortamındaki çelik üzerine inhibisyon etkisini araştırmak için birçok çalışmalar yapılmıştır (Lin ve ark., 1999, Yang ve ark., 2001).

Bu çalışmada birer organik inhibitör olan amit kökenli sülfanilamit (SUA), benzamit (BA), tyoasetamit (TA) 'in çeliğin NaCl ortamında ve farklı sıcaklıklarda korozyonuna inhibisyon etkileri incelenecektir. Aynı zamanda bu moleküllerin elektrot yüzeyindeki adsorpsiyon davranışları ve aktivasyon enerjisi gibi kimyasal parametreler hesaplanacak, yüzey ve inhibitörün etkileşme mekanizması aydınlatılacaktır. Ayrıca çelik korozyonuna etkileri incelenen amit türevlerinin

inhibisyon mekanizması ve etkinliği üzerine fonksiyonel grupların etkisini araştırmak için bazı kuantum kimyasal hesaplamalar yapılacaktır.

Çelik korozyonu üzerine çalışmada kullanılan amit türevlerinin yapıları Şekil 1.7.'de verilmiştir:



Şekil 1.7. İnhibitör moleküllerinin yapısı

### 1.9. Önceki Çalışmalar

Ebenso ve ark., (1999) ;yumuşak çeliğin HCl çözeltisindeki korozyonuna karşı çeşitli amit türevlerinin ve tiyosemikarbazon ürünlerinin inhibisyon etkisi ve moleküler yapıları araştırılmıştır. Bu amaçla amit türevlerinden üre (U), tiyoüre (TU), asetamid (A), tiyoasetamid (TA) inhibitörlerinin çözelti içindeki derişimleri arttıkça inhibisyon etkinliğinin azaldığı saptanmıştır. Çelik korozyonuna karşı inhibisyon etkinliği kullanılan amit türevlerinde TU>TA>A>U şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

Bentiss ve ark., (2000); 3,5-bis(n-hidroksifenil)-4-amino-1,2,4-triazol ve 3,5-bis(aminofenil)-4-amino-1,2,4-triazol adında iki yeni organik inhibitör sentezlenmiştir. Sentezlenen aminotriazollerin HCl çözeltisindeki çelik korozyonuna etkileri kütle kaybı ve EIS yöntemiyle araştırılmıştır. Ayrıca bu inhibitörlerin adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrisine uyduğu belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda iki yeni inhibitörün çelik korozyonunda etkili olduğu gözlenmiştir.

Elkadi ve ark., (2000); 3,6-bis (2-metoksifenil)-1,2-dihidro-1,2,4,5-tetrazin inhibitörünün asidik çözeltideki çeliğin korozyonuna inhibisyon etkisi kütle kaybı ve elektrokimyasal ölçümlerle araştırılmıştır. Potansiyodinamik ölçümlerle inhibitörün katodik inhibitör olduğu anlaşılmıştır. İnhibitörün çelik yüzeyine adsorpsiyonunun

Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar inhibitörün asidik çözeltelerde çok iyi bir inhibitör olduğunu ortaya koymuştur. Korozyon davranışı üzerine sıcaklıkla ilgili çalışmalar da yapılmıştır. Aktivasyon ve serbest adsorpsiyon enerjileri araştırılmıştır. ayrıca korozyon mekanizmasını belirlemek için yüzey analizleri de yapılmıştır.

Tüken ve ark., (2002); Bu çalışmada nikotin, nikotinamit ve nikotinic asidin  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{NaCl}$  özeltelerinde demir korozyonuna etkileri polarizasyon direnci, empedans teknikleri kullanılarak asidik ve nötr çözeltelerde elde edilmiştir. Deneysel çalışmalara göre nikotin ve nikotinic asit bu çözeltelerde inhibitör etkisi göstermezken nikotinamit zayıf inhibitör etkisi göstermiştir.

Quraishi ve ark., (2001); yumuşak eliğin 1 N HCl özeltisi içindeki korozyonuna karşı bazı organik asit hidrazitlerinin, salisilik asit hidrazit (SAH), benzoik asit hidrazit (BAH), antranilik asit hidrazit (AAH) ve sinamik asit hidrazit (CAH), inhibisyon etkisi araştırılmıştır.

İnhibitörlerin farklı konsantrasyonlardaki elik yüzeyine etkisi potansiyodinamik polarizasyon eğrileriyle ve kütle kaybı metoduyla incelenmiştir. Yapılan ölçümlerde artan konsantrasyonla inhibisyon yüzdesinin arttığı görülmüştür. Ayrıca hidrazitlerin optimum derişiminde farklı sıcaklıklarda inhibisyon etkileri araştırılmıştır. Deney sonuçlarına göre artan sıcaklık her inhibitör için aynı etkiyi göstermemiştir. Asit hidrazitlerinin adsorpsiyonu Temkin adsorpsiyon izotermine uymaktadır. SAH inhibitörünün elik için katodik inhibitör olduğu saptanmıştır.

şahin ve ark., (2002); Bu çalışmada çeliğin %3,5  $\text{NaCl}$  ortamındaki korozyonuna karşı 3-amino-1,2,4-triazol (3-ATA), 2-amino-1,3,4-tiadiazol (2-ATDA), 5-(p-tolyl)-1,3,4-triazol (TTA), 3-amino-5-metilmerkapt-1,2,4-triazol (3-AMTA) ve 2-aminobenzimidazole (2-ABA) organik inhibitörlerinin etkisi Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle incelenmiştir. Bu çalışmada değişik derişimlerdeki inhibitörlerin korozyon potansiyelleri, korozyon akım yoğunlukları, yüzey kaplama kesirleri ve inhibisyon etkinlikleri araştırılmıştır. En yüksek inhibisyon etkinliği 2-aminobenzimidazol için bulunmuş olup %94'tür. Artan derişimle inhibitörlerin anodik akımları katodik akıma göre daha çok azalmıştır. Bu sonuçlara göre

inhibitörlerin anodik inhibitör olarak davrandıkları ve çelik yüzeyine adsorplandığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyonun 3-ATA, 2-ATDA, 3-AMTA için Langmuir adsorpsiyon izotermine, TTA ve 2-ABA için Temkin izotermine uygun olduğu saptanmıştır.

Fang ve Li, (2002); üre, tiyoüre, tiyoasetamid, tiyosemikarbazit üzerine kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır. Yapılan bu hesaplamalar MINDO/3 yarı deneysel yöntemiyle açıklanmıştır. En yüksek dolu molekül orbitali (HOMO), en düşük boş molekül orbitali (LUMO), amit türevlerinin inhibisyon etkisi, enerji seviyeleri, HOMO-LUMO enerji farkı gibi kuantum kimyasal parametreler hesaplanmıştır. Amit türevleri için HOMO-LUMO seviyeleri ve inhibisyon etkinliği arasındaki güçlü ilişki kanıtlanmıştır. Deneysel sonuçlarda inhibisyon etkinliği azaldığında  $E_{HOMO}$  seviyesinin de azaldığı belirtilmiştir.

Lgamri ve ark., (2003); yeni sentezlenen bir inhibitörün 1 M HCl içindeki demir üzerine inhibisyon etkisi elektrokimyasal empedans ölçümleri ve polarizasyon akımlarıyla araştırılmıştır. Farklı derişimlerdeki D24 inhibitörünün demir yüzeyine inhibisyon etkisi en yüksek derişimde en fazladır. Polarizasyon akım eğrileri bileşimin anodik ve katodik akımları azalttığını göstermiştir. İnhibitörün adsorpsiyon özellikleri Temkin adsorpsiyon izotermiyle açıklanmıştır. Bu adsorpsiyonun elektrostatik etkileşimi D24 inhibitörünün proton merkeziyle klor iyonları arasındadır. Ayrıca inhibitörün teorik hesaplamaları DFT metoduyla yapılmıştır.

Cruz ve ark., (2004); amit,imidazolin ve imizadolidin türevlerinin asidik ortamda karbon çelik üzerine korozyon inhibitörü olarak etkileri kimyasal ve deneysel çalışmalarla incelenmiştir. Elektrokimyasal davranışları potansiyodinamik polarizasyon akımı ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile değerlendirilmiştir. Deneysel sonuçlar imidazolinin karbon çelik üzerine iyi bir korozyon inhibitörü olduğunu göstermiştir. Bu inhibitörlerin nötr ve protonlanmış formlarının farklı inhibisyon etkisi ve aktivitesi yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) ve B3LPY kuantum kimyasal yaklaşımı ile açıklanmıştır. İnhibitörlerin yapısıyla korozyon inhibisyonundaki değişimin kuantum kimyasal hesaplamalar çerçevesinde

açıklanabileceği gösterilmiştir. Teorik ve elektrokimyasal hesaplamalar imidazolinin diğer inhibitörlere göre çok etkili bir korozyon inhibitörü olduğunu göstermiştir.

Özcan ve Dehri (2004); tiyoüre (TU), tiyoasetamit (TAcA) ve tiyobenzamit(TBA)'in yumuşak çeliğin  $H_2SO_4$  çözeltisindeki korozyonuna karşı inhibisyon etkileri araştırılmıştır. İnhibitörlerde ortak olarak  $-CS-NH_2$  grubu bulunmaktadır. Deneysel sonuçlar elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve lineer polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ile elde edilmiştir. Sonuçlar ışığında en etkili inhibitörün tiyobenzamit olduğu saptanmıştır.

İnhibitörlerin molekül yapıları ve inhibisyon etkinlikleri arasındaki korelasyonun belirlenebilmesi için ab-initio kuantum kimyasal hesaplamalar yapılarak HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve moleküler orbital yoğunlukları belirlenmiştir. HOMO enerji seviyesinin artmasıyla korozyon inhibisyonunun artışı arasındaki ilişki açıkça belirtilmiştir.

Tebbji ve ark., (2007); yeni bir bipirazol türevi olan N-benzil-N,N-bis[(3,5-dimetil-1H-pirazol-1-il)metil]amin'in (BBPA) çelik üzerine 1 M HCl içerisinde inhibitör etkisi potansiyodinamik polarizasyon, lineer polarizasyon, EIS ve kütle kaybı ölçümleriyle araştırılmıştır. elektrokimyasal ölçümler ve kütle kaybı metodu en yüksek derişimde inhibisyon etkisinin %87 olduğunu göstermektedir. Ayrıca polarizasyon akım eğrileri BBPA'nın karışık inhibisyon etkisi gösterdiğini belirtmiştir. Farklı sıcaklıklarda sıcaklığın etkisi en yüksek derişim için hesaplanmıştır. Artan sıcaklıkla inhibitör etkinliği azalmıştır. Adsorpsiyon özelliklerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu saptanmıştır. Yapılan elektrokimyasal ölçümler birbirleriyle çok iyi uyum sağlamaktadır.

Kandemirli ve Sağdıncı, (2007); bu çalışmada üre(U) , tiyoüre(TU), tiyosetamit (TA), asetamit(A), semikarbazit(SC) ve tiyosemikarbazit türevleriyle ilgili kuantum kimyasal hesaplamalar ve korozyon inhibisyon etkinlikleri arasındaki ilişki yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) ve B3LPY kuantum kimyasal yaklaşımı ile açıklanmıştır. Kuantum kimyasal hesaplamalarla en yüksek dolu molekül orbital enerjisi ( $E_{HOMO}$ ), en düşük boş molekül orbital enerjisi( $E_{LUMO}$ ), enerji aralığı ( $\Delta E$ ), dipol momentler

( $\mu$ ) açıklanmıştır. TU, TA, TSC inhibitörlerinde korozyon inhibisyon etkisi ve Mulliken yükü arasındaki korelasyon S atomundan kaynaklandığı tespit edilmiştir.

Taner ve ark., (2009); asidik ortamdaki yumuşak çelik yüzeyine bazı sülfonamit türevlerinin korozyon inhibitörü olarak etkileri, inhibisyon etkileri ve moleküler yapıları arasındaki ilişki kuantum kimyasal hesaplamalardan DFT metodu kullanılarak açıklanmıştır. Yapılan ölçümlerle inhibisyon yüzdesi arttıkça  $E_{HOMO}$  değerinin arttığı ve  $E_{HOMO}-E_{LUMO}$  enerji seviyesi arasındaki farkın azaldığı saptanmıştır.

Ameer ve Fekry, (2010); bu çalışmada yeni sentezlenen 2 organik bileşiğin (4-(4-metoksifenil)-6-tiokso-1,6-dihidro-2,3-bipiridin-5-karbonitril ve 4-(4-metoksifenil)-6-(tiyofen-2-il)-2-tiokso-1,2-dihidropiridin-3-karbonitril) NaCl ve NaOH ortamında çeliğe inhibisyon etkinlikleri Hidrojen çıkış tekniğiyle araştırılmıştır. İnhibitör derişimleri arttıkça metal yüzeyindeki korozyon reaksiyonlarının bloke olduğu ve anodik-katodik tepkimelerinin aktif olmadığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen  $E_{corr}$  ve  $i_{corr}$  gibi kimyasal parametrelerle desteklenmiştir. Polarizasyon ölçümlerinden elde edilen sonuçlar inhibitörlerin çelik yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu saptanmıştır. Yapılan sıcaklık deneylerinde, artan sıcaklıkla empedans değerinin azaldığı görülmüştür. Arrhenius eşitliği yardımıyla inhibitörlerin çelik yüzeyine adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğu açıklanmıştır.

Zor ve Özkazanç, (2010); farklı konsantrasyonlarda benzamit, tiyoasetamit ve sülfanilamitin 0,1 M NaCl içindeki alüminyumun korozyonuna inhibitör etkileri potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve SEM analizleriyle araştırılmıştır. Alüminyum yüzeyine amit türevlerinin inhibisyon etkisi artan inhibitör derişimiyle artmıştır. Elde edilen bu sonuçlar EIS yöntemiyle sağlanan verilerle desteklenmiştir. En yüksek inhibisyon etkisi sırasıyla tiyoasetamit, sülfanilamit ve benzamit şeklindedir. Yapılan çalışma inhibitör moleküllerinin alüminyum yüzeyine adsorplandığını göstermektedir. Çalışılan inhibitörlerin adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır.  $K_{ads}$  ve  $\Delta G_{ads}$  değerleri çalışılan inhibitörlerin 0,1 M NaCl içindeki Al yüzeyine güçlü bir şekilde



adsorplandığını göstermektedir. SEM analiziyle de inhibitörlerin Al yüzeyini koruduğu, inhibitörlerin metal atomlarıyla kompleks yaptığı gözlemlenmiştir.

Gopiraman ve ark., (2012); N-(fenilkarbamotiyol)benzamid (PCB) inhibitörünün yumuşak çeliğin asidik ortamdaki korozyonu üzerine etkisi kütle kaybı metodu ve potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisiyle araştırılmıştır. Çalışılan inhibitörün çeliği anodik ve katodik yönde koruduğu gözlemlenmiştir. İnhibitör derişimi arttıkça inhibisyon etkisinin arttığı deneysel sonuçlarla verilmiştir. İnhibitörün çelik yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermiyle açıklanmıştır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta inhibisyon etkisinin azaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Termodinamik parametre değerleriyle inhibitörün çelik yüzeyine adsorpsiyonunun hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon olduğu saptanmıştır. Çelik yüzeyi analizi taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla açıklanmıştır. SEM analizine göre inhibitörsüz çözeltide metal yüzeyinde çatlaklar olduğu, inhibitör içeren çözeltide ise metal yüzeyinin pürüzsüz olduğu tespit edilmiştir.

Tang ve ark., (2013); Bu çalışmada üç benzimidazol türevlerinin; 2-amino benzimidazol (ABI), bis (2-benzimidazolmetil) amin (BBIA), tri (2-benzimidazolmetil) amin (TBIA), HCl çözeltisi içinde çelik üzerine inhibisyon etkileri araştırılmıştır. Benzimidazol türevlerinin yumuşak çelik üzerine inhibisyon etkileri Tafel polarizasyon eğrileri ve EIS metodu ile araştırılmıştır. SEM analiziyle yüzey analizi yapılmıştır. Yapılan kütle kaybı ölçümleriyle en iyi inhibisyon etkisi TBIA inhibitöründe gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerle elde edilen parametrelerle sonuçlar desteklenmiştir. Sıcaklık ölçümlerinde artan sıcaklıkla inhibitör etkinliği azalmıştır. Adsorpsiyon izotermine göre hesaplanan parametrelerde inhibitörlerin çelik yüzeyine etkilerinin kendiliğinden olduğunu göstermiştir.

## 2. DENEYSEL KISIM

### 2.1. Materyal

316 çeliğin 0,1 M NaCl çözeltisindeki korozyonu üzerine farklı derişim ve sıcaklıkta kullanılan organik inhibitörler Sülfanilamit (SUA), Benzamit (BA) ve Tiyoasetamit(TA)'dir. İnhibitörlerin moleküler yapıları Şekil 1.7.'de verilmiştir. Deneyleerde kullanılan kimyasallar (inhibitörler, NaCl, Aseton) analitik saflıktadır.

Yapılan deneyleerde çalışma elektrodu olarak 316 çelik elektrot (yüzey alanı 0,785 cm<sup>2</sup>) kullanıldı. Karşıt elektrot olarak Platin tel, referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (Saturated Calomel Electrot, SCE) kullanıldı. Çalışma elektrodu olarak kullanılan 316 çeliğin bileşimi %16-18 krom, %10-14 nikel, %2,3 mobilden, maksimum %0,08 karbondur.

Elektrokimyasal ölçümlerde Gamry Reference 600 galvanostat/potansiyostat cihazı kullanıldı.



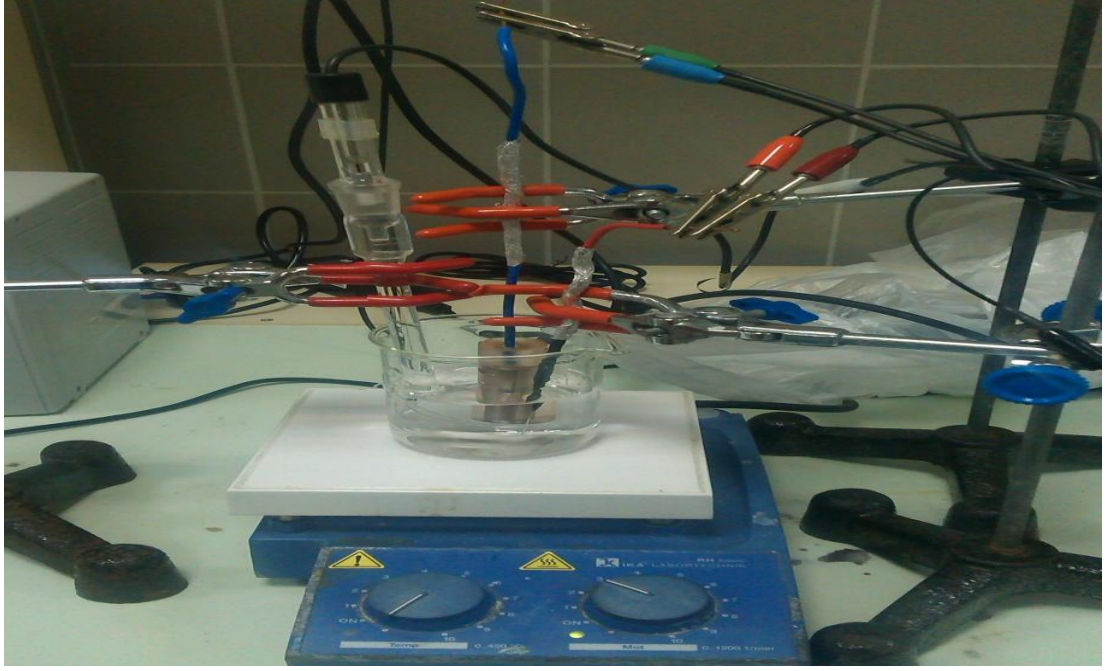
Şekil 2.1. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan potansiyostat-galvanostat cihazı

Çalışma elektrodununun yüzeyi her ölçümden önce Metkon marka zımparalama ve parlatma cihazı ile temizlenerek parlatıldı.

## 2.2. Metot

### 2.2.1. Deneysel çalışmalar

Elektrokimyasal ölçümlerde klasik 3 elektrot yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 2.2. Klasik 3 elektrot metodu

Çalışma elektrodu olarak dış yüzeyi polyester ile kaplanmış, silindirik, yüzey alanı  $0.785 \text{ cm}^2$  olan 316 çelik elektrot kullanıldı. Karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot Ag/AgCl (SCE) kullanıldı. Referans elektrot luggin kapilerine yerleştirilerek hücrenin ohmik direnci azaltıldı. Çalışma elektrodun yüzeyi her ölçümden önce 180, 400, 800, 1200 mesh büyüklüğündeki zımpara kâğıdı ile zımparalanıp, elmas pasta ile çelik yüzeyi ayna parlaklığına getirildi. Sonra aseton ve destile su ile yıkanarak deneysel ölçümlere hazır hale getirildi. Tüm elektrokimyasal ölçümlerde potansiyel kalomel elektroda karşı ölçüldü.

Elektrolit ortamı olarak 298 K'de 0,1 M NaCl çözeltisi ve  $10^{-5}$  M,  $10^{-4}$  M,  $10^{-3}$  M ve  $10^{-2}$  M derişimlerde SUA, BA ve TA içeren çözeltiler kullanıldı. Sıcaklık çalışmaları 303 K-333 K sıcaklık aralığında  $10^{-2}$  M inhibitör (SUA, BA, TA ) içeren ve içermeyen 0,1 M NaCl çözeltilerinde yapıldı.

Elektrokimyasal ölçümler Gamry Reference 600 potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Bu amaçla Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ve Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi kullanıldı. EIS tekniği kullanılarak Nyquist diyagramları  $10^5$ - $10^{-2}$  Hz frekans aralığında 10mV genlik kullanılarak elde edildi.

Tafel ölçümleri -0,25 V/+0,25 V aralığında 5 mV/s tarama hızında yapıldı. Tafel polarizasyon eğrileriyle elektrokimyasal parametreler belirlendi. Ölçümlere başlamadan tüm çözeltiler 1 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak ortamın dengeye gelmesi sağlandı.

### **2.2.2. Teorik hesaplamalar**

Çelik için inhibitör etkinlikleri araştırılan SUA, BA ve TA inhibitörlerinin kuantum kimyasal parametreleriyle gözlemlenen inhibisyon etkinliklerini ve moleküllerin olası adsorpsiyon merkezlerini belirlemek için GAUSSIAN 09 Rev A 11.4 moleküler modelleme programı ve GaussView Rev 5.0.9 moleküler görüntüleme programı kullanıldı.

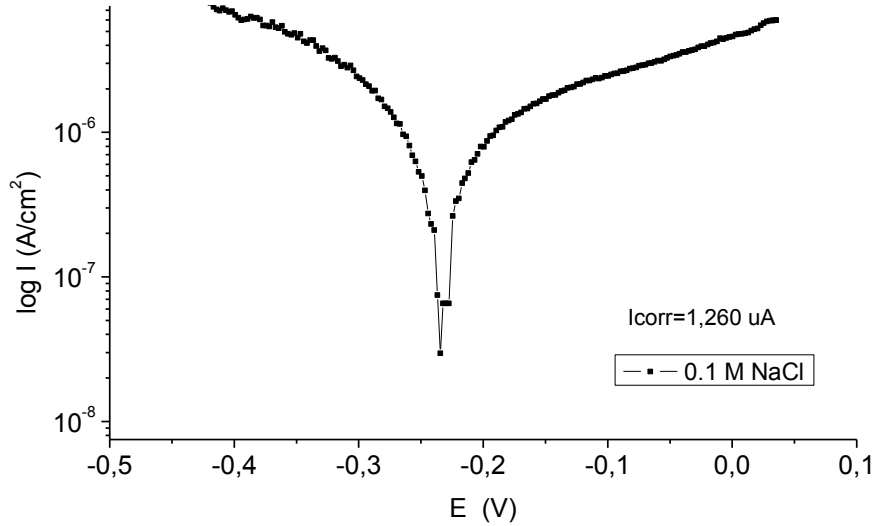
Çalışılan inhibitörlerin minimum enerji durumlarını elde etmek için Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) ve MP2, B3LPY fonksiyoneli (Becke'nin üç parametrelili hibrit fonksiyoneli) ile B3PW91 fonksiyoneli (PW91 korelasyon fonksiyoneli kullanarak Becke'nin üç parametrelili hibrit fonksiyoneli) kullanıldı. Temel set olarak 6-311G (3d, 3p) seti seçildi. Kullanılan inhibitörler için en yüksek dolu molekül orbital (HOMO), en düşük boş molekül orbital (LUMO), enerji aralığı( $\Delta E$ ), yükler, dipol momentler ( $\mu$ ), sertlik ( $\eta$ ), yumuşaklık ( $\sigma$ ), moleküler hacim (MV), metalik atoma inhibitor molekülünden transfer edilen elektronların kesri ( $\Delta N$ ) hesaplandı. Tüm parametreler inhibitörlerin gaz ve sıvı fazda protonlu halleriyle hesaplandı.

### 3. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMA

#### 3.1. Tafel Polarizasyon Sonuçları

##### 3.1.1. 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde sülfanilamit içeren ortamlarda derişime bağı Tafel polarizasyon sonuçları

Şekil 3.1’de 0,1 M NaCl çözeltisindeki 316 çelik için Tafel polarizasyon eğrisi verilmektedir.

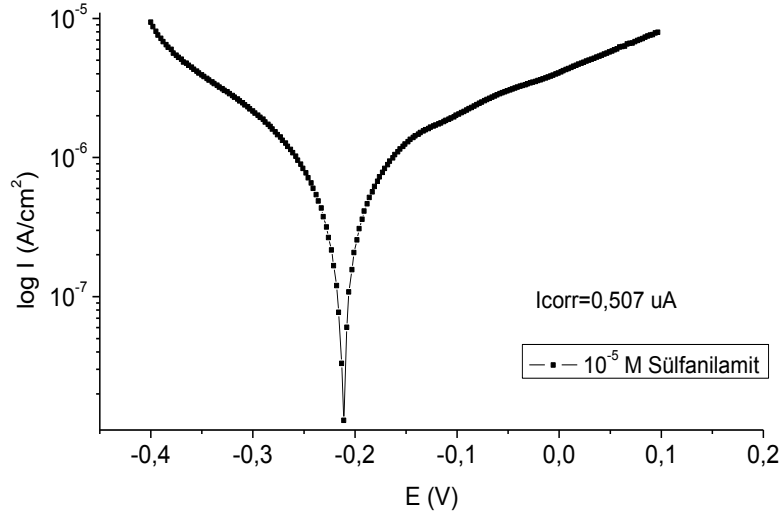


Şekil 3.1. 0,1 M NaCl çözeltisindeki 316 çelik için Tafel grafiği

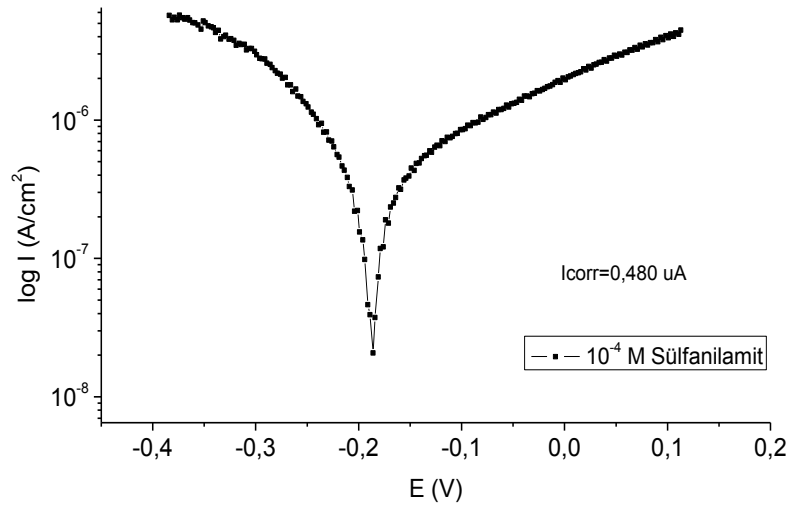
Şekil 3.1’de görüldüğü gibi 0,1 M NaCl çözeltisindeki çelik için korozyon akım yoğunluğu (I<sub>corr</sub>) 1,260 µA olarak hesaplanmıştır. Tüm inhibitör içeren çözeltilerde karşılaştırma grafiği olarak Şekil 3.1 ‘de verilen inhibitörsüz NaCl Tafel eğrisi dikkate alınmıştır.

Aynı şartlar altında 10<sup>-5</sup> M, 10<sup>-4</sup> M, 10<sup>-3</sup> M ve 10<sup>-2</sup> M derişimlerde sülfanilamit (SUA) içeren 0,1 M NaCl çözeltisindeki 316 çelik için Tafel polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil.3.2, Şekil 3.3, Şekil 3.4, Şekil 3.5’de verilmiştir.

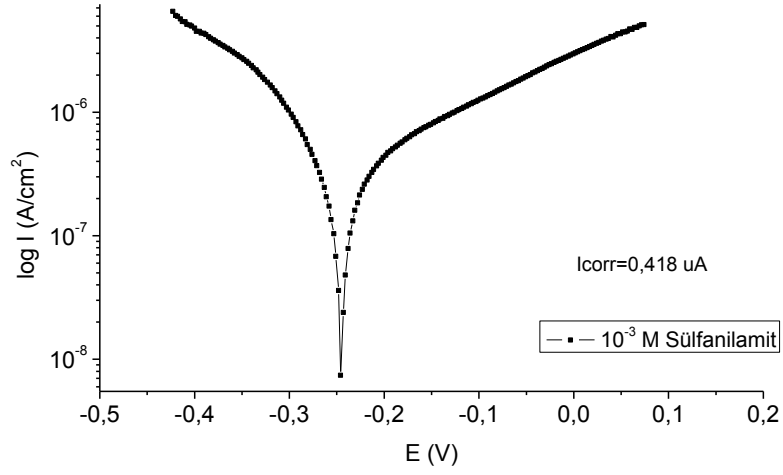
Farklı derişimlerde SUA içeren 0,1 M NaCl çözeltisindeki çelik için  $I_{corr}$ , artan derişime göre sırasıyla 0,507  $\mu\text{A}$ , 0,480  $\mu\text{A}$ , 0,418  $\mu\text{A}$  ve 0,273  $\mu\text{A}$  olarak hesaplanmıştır.



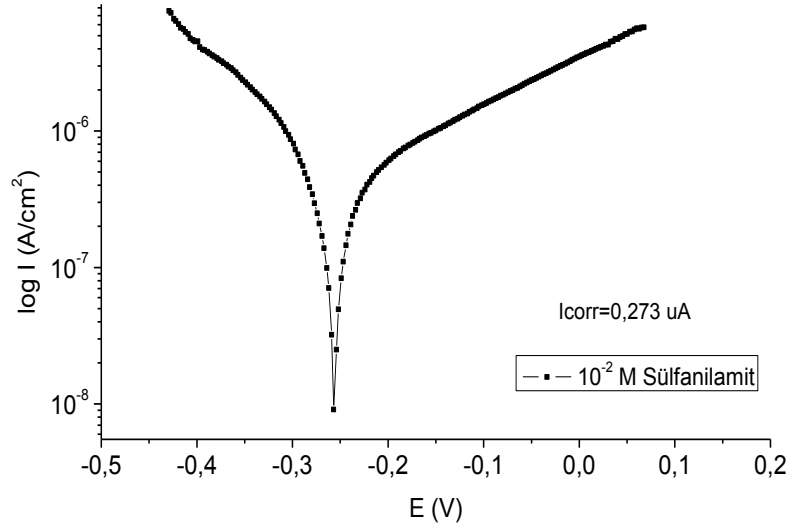
Şekil 3.2.  $10^{-5}$  M SUA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel eğrisi



Şekil 3.3.  $10^{-4}$  M SUA+ 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel grafiği



Şekil 3.4.  $10^{-3}$  M SUA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel grafiği



Şekil 3.5.  $10^{-2}$  M SUA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel grafiği

Aynı şartlar altında 316 çeliğin inhibitör içermeyen ve farklı derişimlerde inhibitör içeren çözeltiler için oluşturulan Tafel polarizasyon eğrilerinden de anlaşılacağı gibi inhibitör derişimi arttıkça korozyon akım yoğunluğu azalmaktadır.

Farklı derişimlerde SUA içeren 0,1 M NaCl içerisinde elde edilen Tafel eğrileri Şekil 3.6'da verilmektedir. Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemiyle otomatik olarak  $I_{corr}$  (korozyon akım yoğunluğu),  $E_{corr}$  (korozyon potansiyeli), korozyon hızı ( $R_p$  (polarizasyon direnci) gibi elektrokimyasal parametreler belirlenmiştir. Belirlenen elektrokimyasal parametreler Tablo 3.1 de sunulmuştur. Ayrıca  $I_{corr}$  değerlerinden

yararlanarak aşağıda verilen bağıntıya göre hesaplanan yüzde inhibisyon etkinliği (%IE) Tablo 3.1’de verilmiştir.

$$IE (\%) = \left(1 - \frac{(i_{\text{corr}})_{\text{inh.}}}{i_{\text{corr}}}\right) \quad (1.21)$$

Bu denklemde;

IE= İnhibisyon etkinliği

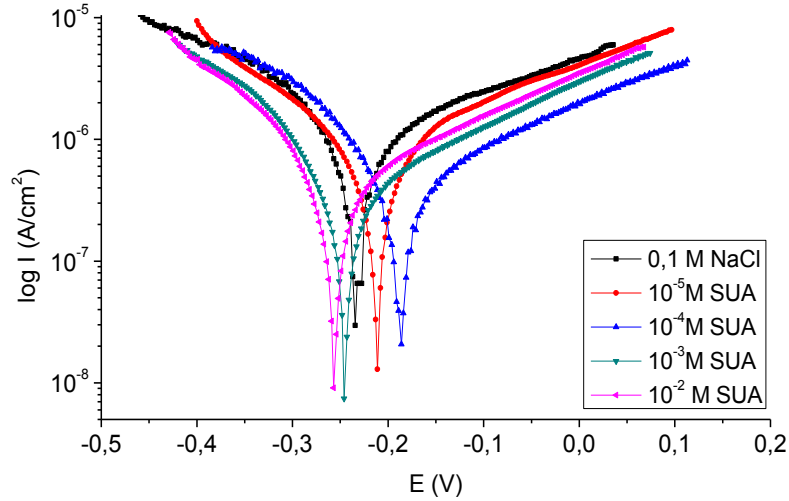
$i_{\text{corr}}$  = İnhibitörsüz çözeltideki korozyon hızı

$(i_{\text{corr}})_{\text{inh}}$  = İnhibitörlü çözeltideki korozyon hızı

Tablo 3.1. Çeliğin 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde SUA içeren çözeltilerdeki Tafel eğrilerinden hesaplanan elektrokimyasal parametreler

Deneyleer	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (µA)	Korozyon Hızı (mpy)	R <sub>p</sub> (kohms)	%IE
0,1 M NaCl	-234,0	1,260	0,738	90,86	
10 <sup>-5</sup> M SUA	-211,0	0,507	0,469	88,23	59,76
10 <sup>-4</sup> M SUA	-187,0	0,480	0,309	107,31	61,90
10 <sup>-3</sup> M SUA	-245,0	0,418	0,245	126,15	66,83
10 <sup>-2</sup> M SUA	-256,0	0,273	0,149	168,14	78,33



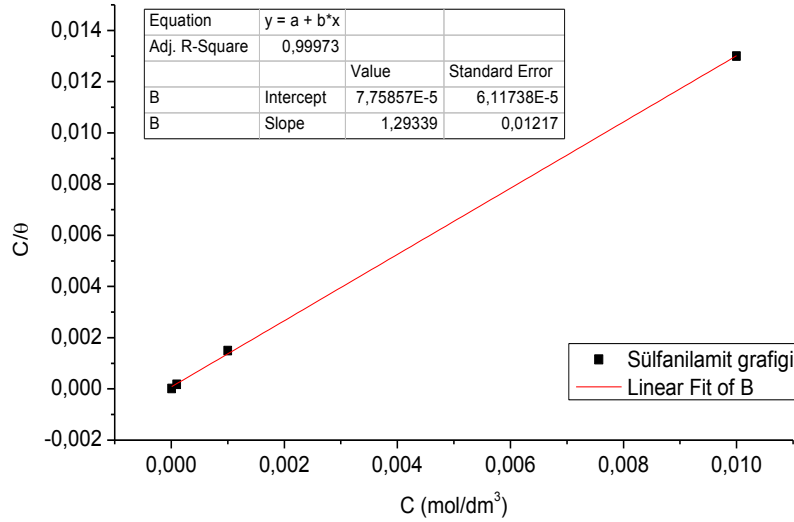


Şekil 3.6. Çeliğin 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde SUA içeren çözeltilerdeki Tafel eğrileri

Tablo 3.1'in incelenmesinden SUA için çalışılan tüm derişimlerde korozyon potansiyellerinin genellikle negatif bir değere ulaştığı, inhibitör derişimi arttıkça korozyon akım yoğunluklarının ( $I_{corr}$ ) azaldığı ve inhibisyon etkinliğinin arttığı (%IE) görülmektedir. En yüksek inhibisyon etkisi  $10^{-2}$  M SUA 'da % 78,33 olarak hesaplanmıştır. Bu da ortamdaki artan inhibitör moleküllerinin yüzeye adsorplanması sonucu metalin ortamla ilişkisini keserek korozyon hızını azalttığını göstermektedir.

Klorür iyonları ( $Cl^-$ ) oldukça aktif iyonlar olup, metal yüzeyine kadar adsorplanarak, çeliği kısa süre de aşındırmaktadır, bu nedenle de inhibitörsüz 0.1 M NaCl çözeltilerinde çeliğin korozyon hızı yani  $I_{corr}$  değeri daha yüksektir (Tablo 3.1). Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle elde edilen verilere göre SUA hem anodik hemde katodik yöndeki reaksiyona etki etmesi, yani karışık inhibisyon etkisi göstermesi sebebiyle korozyon potansiyelleri fazla değişmemiştir. SUA moleküllerinin çelik yüzeyindeki aktif  $Cl^-$  iyonlarını bloke etmesi sebebiyle derişim arttıkça  $I_{corr}$  değerleri azalmış, buna bağlı olarak mil per year (mpy) cinsinden hesaplanan korozyon hızı da azalmıştır. Ayrıca korozyon akım yoğunluğu ile ters orantılı olan, polarizasyon direnci de artmıştır. Yüzde inhibisyon etkinliğinden de anlaşılacağı gibi inhibitör derişimi arttıkça inhibisyon etkisi artmıştır. Grafiklere ve tablo değerlerine bakılarak SUA'nın çelik yüzeyine adsorplanarak, aktif klorür iyonlarıyla çelik yüzeyi arasındaki etkileşimi azalttığını belirlenmiştir.

İnhibitörlerin korozyon etkinliğinin belirlenebilmesi için adsorpsiyon özelliklerinin de incelenmesi gerekir, bu amaçla elde edilen sonuçlar bazı adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır. Buna göre en uygun adsorpsiyon izotermine Langmiur adsorpsiyon izotermi olduğu belirlenmiştir. Bağntı (1.24)'teki Langmiur adsorpsiyon denklemine göre yüzey kaplanma kesri olan ( $\theta$ ) bağntı (1.23)'den yararlanılarak hesaplanmıştır. Buna göre  $C/\theta - C$  adsorpsiyon grafiği Şekil 3.7 'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Sülfanilamit için Langmuir Adsorpsiyon İzoterm Eğrisi

Buna göre, Şekil 3.7. 'den elde edilen adsorpsiyon eğrisinin kaymasından, bağntı (1.24) yardımıyla adsorpsiyon denge sabiti  $K_{ads}$ .  $12888,97 \text{ M}^{-1}$  hesaplanmıştır. Elde edilen adsorpsiyon denge sabitinden ( $K_{ads}$ ) aşağıdaki bağntıyı kullanarak adsorpsiyon serbest enerjisi  $\Delta G_{ads}^{\circ}$   $-14,5 \text{ kJ/mol}$  olarak hesaplanmıştır.

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{\text{öz.}}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads.}}{RT}\right) \quad (3.1)$$

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon  $\Delta G_{ads.}^{\circ}$  degerinin  $-20 \text{ kJ/mol}$  veya daha düşük olduğu değerlerde yüklü organik moleküller ve yüklü metal arasında elektrostatik etkileşimlerin olduğu;  $-40 \text{ kJ/mol}$  ve daha yüksek değerlerde ise organik molekülden metal yüzeyine koordine tip bağ yapmak için yük transferini gerektiren etkileşimlerin (kemisorpsiyon) olduğu bilinmektedir. Ayrıca bir organik molekülün

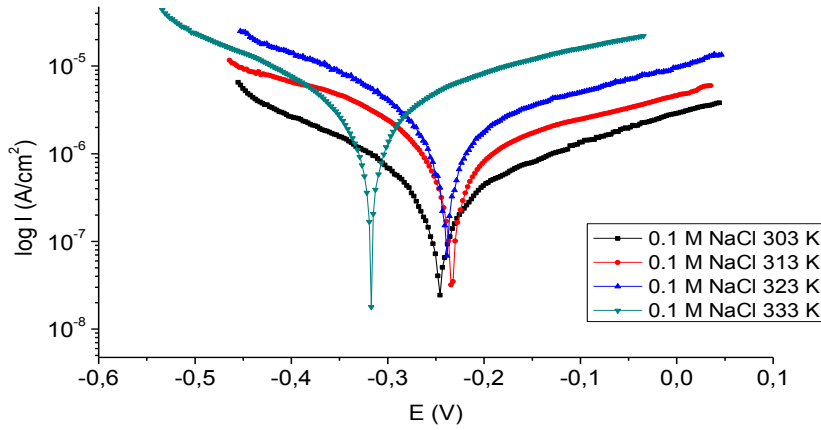
metal yüzeyine adsorpsiyonunun tamamen fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon olarak değerlendirilemeyeceği, bunların baskınlığının ifade edilebileceği belirtilmiştir.

$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  değerinin negatif olması ise inhibitör moleküllerinin kendiliğinden çelik yüzeyine adsorplandığını göstermektedir. Adsorpsiyon serbest enerjisinin -20 kJ/mol değerine yakın olması sülfanilamit inhibitörünün çelik yüzeyine adsorplanmasının fiziksel adsorpsiyon olduğunu açıklamaktadır. Kads değerinin yüksek olması ise SUA ile çelik yüzeyi arasındaki etkileşimin kuvvetli olduğunu göstermektedir

### 3.1.2. 0,1 M NaCl içerisinde $10^{-2}$ M derişimde sülfanilamit içeren ortamda sıcaklığa bağlı Tafel polarizasyon sonuçları

Şekil 3,8'de 0,1 M NaCl için 303 K, 313 K, 323 K ve 333 K'de elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri verilmektedir. Buna göre, anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin sıcaklığın artmasıyla daha üst bölgeye kaymıştır, yani akım yoğunluğu artmıştır. 323 K'e kadar korozyon potansiyeli fazla değişmemiş, ancak 333 K'de korozyon potansiyeli daha negatif yöne kaymıştır.

Tafel grafiklerinin ekstrapolasyonu yöntemiyle belirlenen elektrokimyasal parametreler de Tablo 3.2'de listelenmiştir.



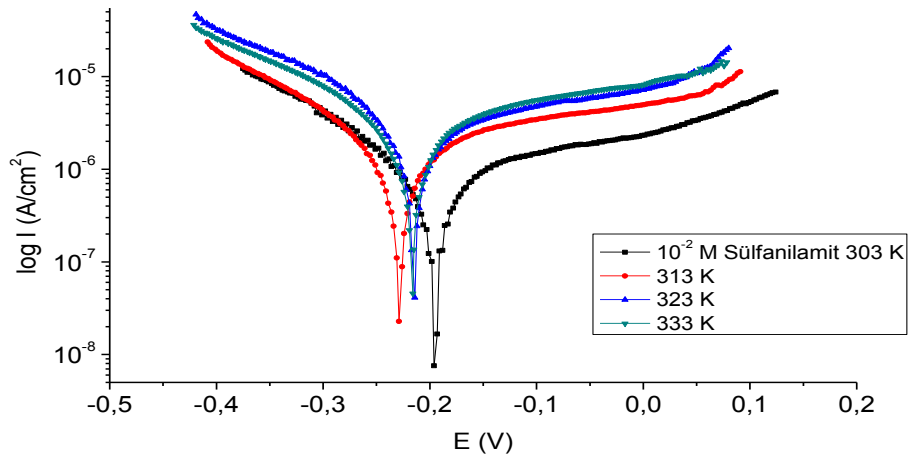
Şekil 3.8. 0,1 M NaCl için farklı sıcaklıklardaki Tafel eğrileri

Tablo 3.2. 0,1 M NaCl için farklı sıcaklıklarda elde edilen elektrokimyasal parametreler

Deneyler	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (μA)	Korozyon Hızı (mpy)	R <sub>p</sub> (kohms)
0,1 M NaCl 303 K	-234,0	1,260	0,738	90,86
0,1 M NaCl 313 K	-233,0	3,300	1,929	34,99
0,1 M NaCl 323 K	-239,0	6,380	3,728	18,66
0,1 M NaCl 333 K	-317,0	11,50	6,751	12,54

$10^{-2}$  M SUA içeren 0.1 M NaCl çözeltisinde farklı sıcaklık aralığında (303 K, 313 K, 323 K ve 333 K), elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri Şekil 3.9’da verilmiştir.

SUA için elde edilen Tafel polarizasyon eğrilerinin ekstrapolasyonu ile belirlenen elektrokimyasal parametreler (E<sub>corr</sub>, I<sub>corr</sub>, Korozyon Hızı, R<sub>p</sub>) Tablo 3.3’te listelenmiştir.



Şekil 3.9. 0,1 M NaCl+SUA içeren çözeltiler için farklı sıcaklıklarda elde edilen Tafel eğrileri

Tablo 3.3. 0,1 M NaCl+10<sup>-2</sup> M SUA için farklı sıcaklıklarda elde edilen elektrokimyasal parametreler

Deneyler	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (μA)	Korozyon Hızı (mpy)	R <sub>p</sub> (kohms)
10 <sup>-2</sup> M SUA 303 K	-196,0	0,233	0,1364	39,73
10 <sup>-2</sup> M SUA 313 K	-229,0	1,750	1,025	21,91
10 <sup>-2</sup> M SUA 323	-214,0	4,920	2,877	12,43
10 <sup>-2</sup> M SUA 333 K	-216,0	9,80	12,19	13,38

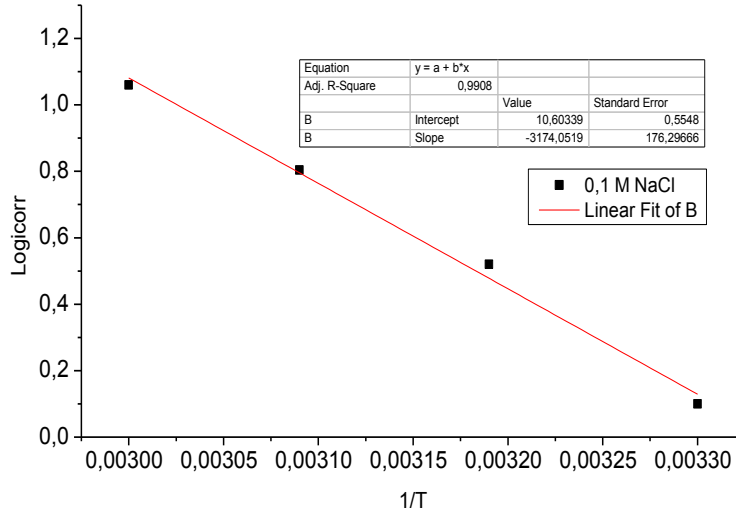
Sıcaklığa bağlı elde edilen inhibitörsüz ve inhibitör içeren bu eğrilerde (Şekil 3.8. ve 3.9.) sıcaklık arttıkça korozyon akım yoğunluğunun, yani korozyon hızlarının arttığı ve polarizasyon dirençlerinin de artan derişim ve sıcaklıkla azaldığı görülmektedir (Tablo 3.2. ve 3.3. ). Grafikler ve tablo değerleri incelendiğinde yüksek sıcaklıklarda inhibitörlü çözeltideki korozyon akım yoğunluğu, inhibitörsüz çözeltiye göre daha düşüktür. İnhibitörlü çözeltide sıcaklık arttıkça inhibitörsüz çözeltiye göre az da olsa korozyon akım yoğunluğu düşük bulunmuştur. Bu da inhibitör moleküllerinin yüksek sıcaklıklarda da etkili olduğunu göstermektedir.

İnhibitörlerin sıcaklık etkisi farklı şekillerde yorumlanabilir, buna göre, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon ve desorpsiyon arasındaki denge, desorpsiyonun oluşacağı yöne doğru bozular. Bu durum yüksek sıcaklıkta düşük inhibisyon etkisinin görülmesini açıklar (Gopiraman ve ark., 2012). Ayrıca, sıcaklık değerinin yüksek yada düşük olması fiziksel adsorpsiyonun mekanizması hakkında da bilgi verir (Olusegun ve ark., 2010). Çünkü fiziksel adsorpsiyon elektrostatik etkileşimlerden oluşur ve yüksek sıcaklıklarda gözlenmez (Gopiraman ve ark., 2012).

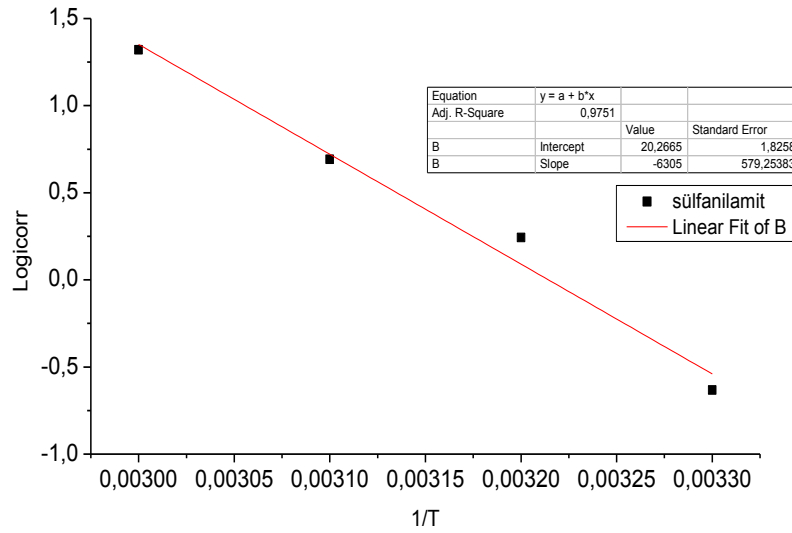
Çeliğin korozyonuna sıcaklığın etkisi Arrhenius eşitliği yardımıyla incelenmiştir.

$$\text{Logicorr} = -\frac{E_a}{2,303RT} + A \quad (3.2)$$

Arrhenius denklemine göre icorr korozyon akım yoğunluğu,  $E_a$  aktivasyon enerjisi,  $R$  ideal gaz sabiti ve  $A$  integral sabitidir. Bu denkleme göre inhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltiler için elde edilen korozyon akım yoğunluğunun  $1/T$ 'ye karşı oluşturulan grafikleri Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.10. 0,1 M NaCl için elde edilen Logicorr-1/T grafiği



Şekil 3.11. SUA için elde edilen Logicorr-1/T grafiği

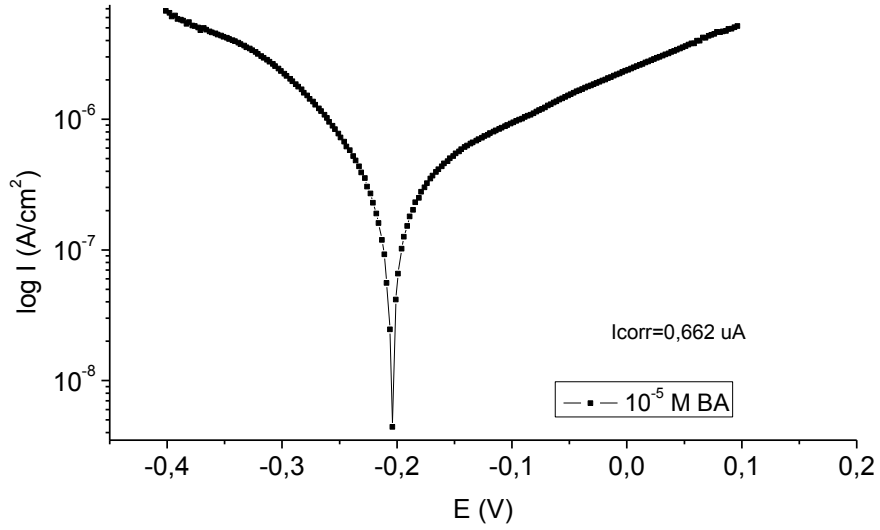
Bu grafiklerin eğiminden yararlanılarak, Arrhenius eşitliği yardımıyla aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) hesaplanmıştır. İnhibitörsüz çözelti için hesaplanan  $E_a$  değeri 60,77 kJ/mol iken, inhibitörlü çözelti (SUA) için bu değer 120,722 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ortama inhibitör eklenmesiyle çelik yüzeyinde gerçekleşmesi

gereken elektrokimyasal reaksiyonlar için aşılması gereken enerji elektrot yüzeyinde bulunan inhibitör molekülleri sayesinde artmaktadır. Bu durum inhibitör moleküllerinin çelik yüzeyine adsorplanarak, metal çözelti ara yüzeyindeki elektron aktarımını engellemesiyle açıklanabilir.

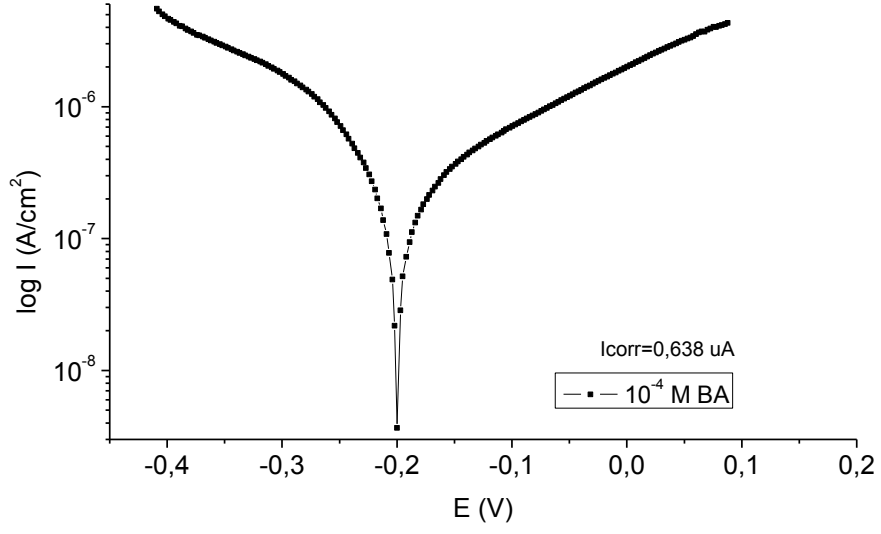
### 3.1.3. 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde benzamit içeren ortamlarda derişime bağı Tafel polarizasyon sonuçları

Aynı şartlar altında  $10^{-5}$  M,  $10^{-4}$  M,  $10^{-3}$  M ve  $10^{-2}$  M derişimlerde benzamit (BA) içeren 0,1 M NaCl çözeltisindeki 316 çelik için Tafel polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil.3.12, Şekil 3.13, Şekil 3.14, Şekil 3.15’de verilmiştir.

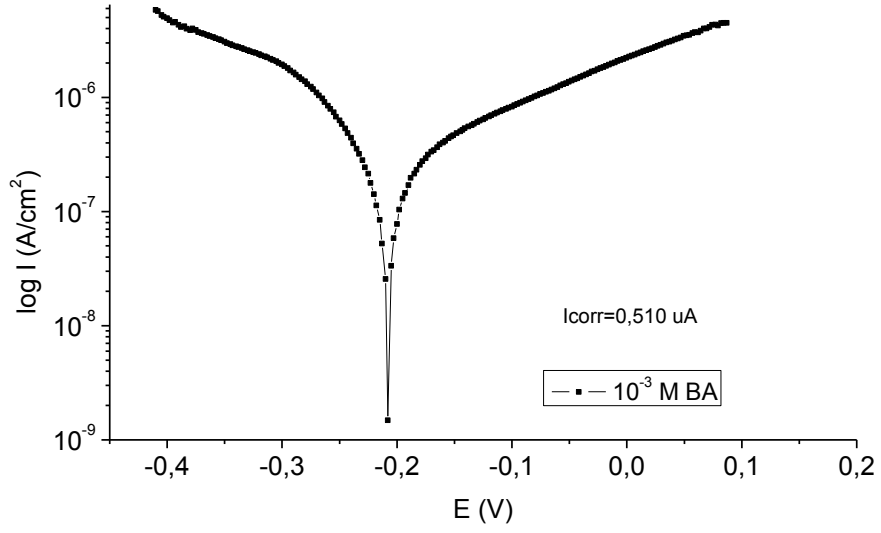
Farklı derişimlerde BA içeren 0,1 M NaCl çözeltisindeki çelik için  $I_{corr}$  değeri, artan derişime göre sırasıyla  $0,662 \mu A$ ,  $0,638 \mu A$ ,  $0,510 \mu A$  ve  $0,119 \mu A$  olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.12.  $10^{-5}$  M BA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel eğrisi

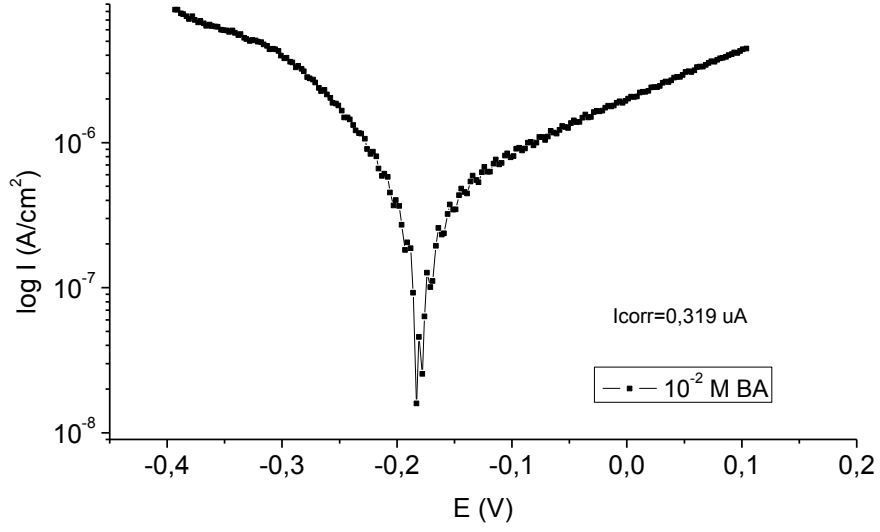


Şekil 3.13. 10<sup>-4</sup> M BA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel eğrisi



Şekil 3.14. 10<sup>-3</sup> M BA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel eğrisi



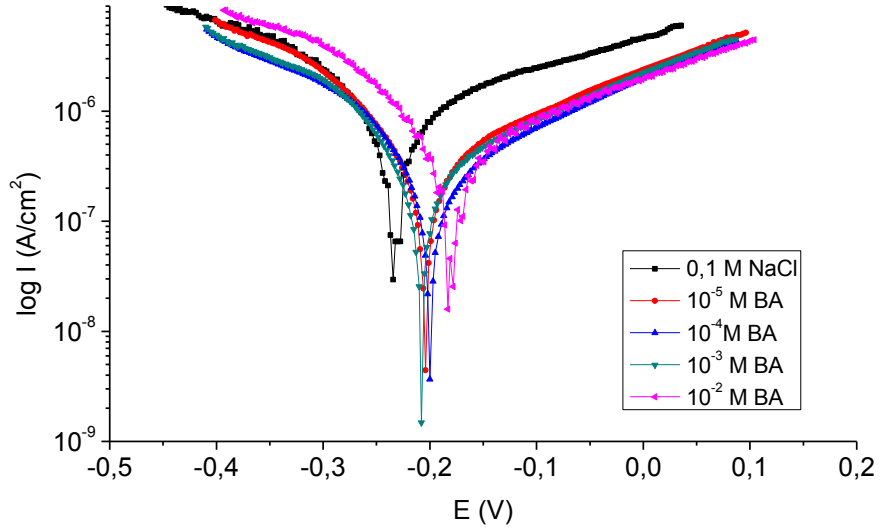


Şekil 3.15. 10<sup>-2</sup> M BA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel eğrisi

Farklı derişimlerde inhibitör içeren 0,1 M NaCl çözeltisinde inhibitör derişimi arttıkça korozyon akım yoğunluğu azalmıştır.

0,1 M NaCl çözeltisinde değişik derişimlerde BA içeren çözeltiler için oluşturulan Tafel polarizasyon eğrileri Şekil 3.16'da verilmiştir. Tafel eğrilerinden de anlaşılacağı gibi, 0,1 M NaCl'ye BA eklendiğinde anodik bölgede akım yoğunluğu inhibitörsüz çözeltiliye göre daha belirgin olarak azalırken, katodik bölge de akım yoğunluğu inhibitörsüz çözeltiliye göre fazla azalmamıştır. Yani BA bu çözeltilde anodik inhibitör olarak davranıp, anodik reaksiyon hızını azaltarak metalin çözünürlüğünü azaltmıştır.

Şekil 3.16 'da verilen Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemiyle elde edilen elektrokimyasal parametreler (E<sub>corr</sub>, I<sub>corr</sub>, Korozyon Hızı, R<sub>p</sub>) Tablo 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.16. Çeliğin 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde BA içeren çözeltilerdeki Tafel eğrileri

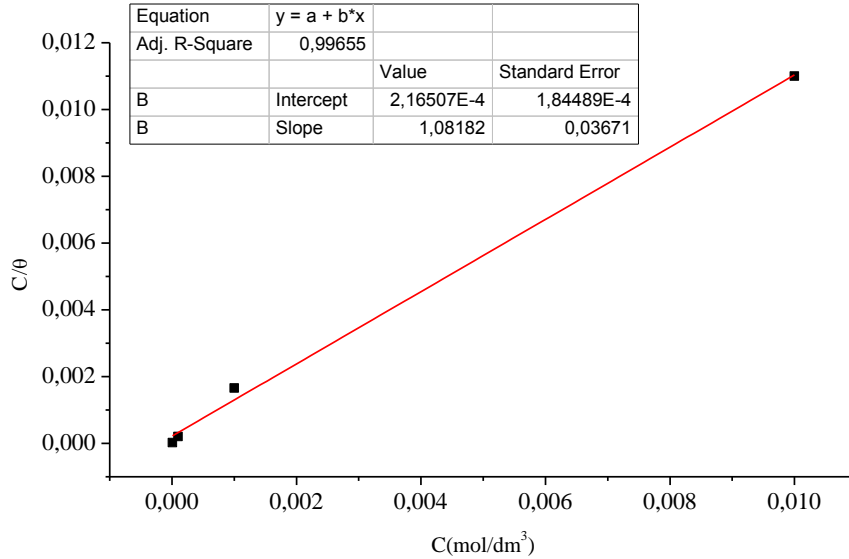
Tablo 3.4. Çeliğin 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde BA içeren çözeltilerdeki Tafel eğrilerinden hesaplanan elektrokimyasal parametreler

Deneyleyler	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (µA)	Korozyon Hızı (mpy)	R <sub>p</sub> (kohms)	%IE
0,1 M NaCl	-234,0	1,260	0,738	90,86	
10 <sup>-5</sup> M BA	-204,0	0,662	0,387	97,03	47,46
10 <sup>-4</sup> M BA	-200,0	0,638	0,373	105,95	49,38
10 <sup>-3</sup> M BA	-208,0	0,510	0,298	128,0	59,52
10 <sup>-2</sup> M BA	-180,0	0,319	0,0693	159,76	74,68

Tablo 3.4. değerleri incelendiğinde inhibitör derişimi arttıkça korozyon akım yoğunluğu ve mpy türünden korozyon hızı azalmıştır. Ayrıca polarizasyon direnci (R<sub>p</sub>) artmıştır. SUA ‘da olduğu gibi BA ‘da da derişim arttıkça korozyon hızı azalmıştır.

İnhibisyon etkisi SUA ‘da olduğu gibi inhibitörsüz çözeltilere göre derişim arttıkça artmıştır. 10<sup>-2</sup> M SUA inhibitöründe inhibisyon etkisi %78,33 iken 10<sup>-2</sup> M BA ‘da inhibisyon etkinliği %74,68 dir. Benzamid molekülleri de SUA moleküllerinde olduğu gibi çelik yüzeyine adsorplanarak, klorür iyonlarının çelik yüzeyiyle etkileşimini, yani elektron alışverişini engelleyerek, çeliğin çözünmesini yavaşlatmıştır.

BA molekülü için elde edilen korozyon akım yoğunluğundan yararlanarak bağıntı 1.18'den hesaplanan  $\theta$ 'yı kullanarak elde edilen  $C / \theta - C$  değerlerinin grafiğinden BA'nın çelik yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izoterminde uyduğu belirlenmiştir. BA molekülü için oluşturulan Langmuir adsorpsiyon izoterminin Şekil 3.17'de verilmiştir.



Şekil 3.17. Benzamid için Langmuir Adsorpsiyon İzoterminin Eğrisi

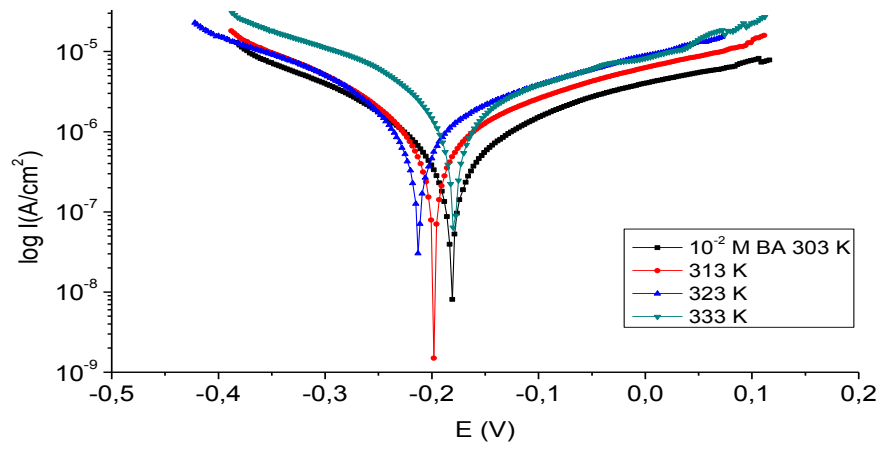
BA için elde edilen Langmuir Adsorpsiyon izoterm eğrisinin kaymasından ve bağıntı 1.19 yardımıyla hesaplanan adsorpsiyon denge sabiti değeri ( $K_{ads}$ )  $4618,78 \text{ M}^{-1}$  'dir.  $\Delta G_{ads}^{\circ}$   $-13,4 \text{ kJ/mol}$  olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon denge sabitinin ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) negatif bir değerde olması termodinamik yasalar gereği inhibitör molekülü ile yüzey arasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların, adsorpsiyonun kendiliğinden oluştuğunu ispatlamaktadır. Adsorpsiyon serbest enerjisinin  $-20 \text{ kJ/mol}$  değerine yakın olması BA inhibitörünün çelik yüzeyine adsorplanmasının fiziksel adsorpsiyon olduğunu açıklamaktadır.  $K_{ads}$  değerinin yüksek olması ise BA ile çelik yüzeyi arasındaki etkileşimin kuvvetli olduğunu göstermektedir.

### 3.1.4. 0,1 M NaCl içerisinde $10^{-2}$ M derişimde benzamit içeren ortamda sıcaklığa bağı Tafel polarizasyon sonuçları

Şekil 3.18’de 0,1 M NaCl +  $10^{-2}$  M Benzamit içeren çözeltide 303 K, 313 K, 323 K ve 333 K’de elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri verilmektedir. Sıcaklık deneyleri sadece en yüksek inhibisyon etkisi gösteren  $10^{-2}$  M BA için yapılmıştır.

Bu eğrilerin Tafel ekstrapolasyonu ile elde edilen parametreler de ( $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$ , Korozyon Hızı,  $R_p$ ) Tablo 3.5’de listelenmiştir.



Şekil 3.18. 0,1 M NaCl +  $10^{-2}$  M BA içeren çözeltide farklı sıcaklıklarda elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri

Tablo 3.5. 0,1 M NaCl+ $10^{-2}$  M BA için farklı sıcaklıklarda elde edilen elektrokimyasal parametreler

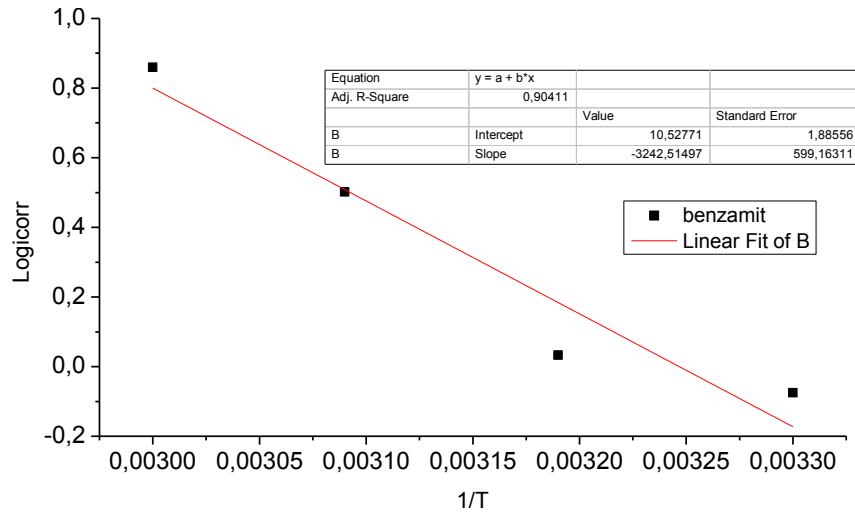
Deneyler	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu$ A)	Korozyon Hızı (mpy)	$R_p$ (kohms)
$10^{-2}$ M BA 303 K	-181,0	0,840	0,491	42,65
$10^{-2}$ M BA 313 K	-198,0	1,080	0,631	31,70
$10^{-2}$ M BA 323 K	-178,0	3,180	1,861	28,68
$10^{-2}$ M BA 333 K	-179,0	7,250	4,235	15,24

Tablo 3. 5’e göre sıcaklık arttıkça korozyon akım yoğunluğunun arttığı ve polarizasyon direncinin azaldığı görülmektedir. Grafikler ve tablo değerleri incelendiğinde yüksek sıcaklıklarda inhibitörlü çözeltideki korozyon akım yoğunluğu

inhibitörsüz çözeltiliye göre daha düşüktür. Bu da sıcaklığa rağmen inhibitörün etkili olduğunu göstermektedir.

Sıcaklık arttıkça anodik ve katodik yöndeki korozyon reaksiyon hızı yani korozyon akım yoğunluğu artmıştır. Ayrıca sıcaklık artışı moleküllerin desorpsiyon hızını da arttırmaktadır.

Çeliğin klorürlü ortamda BA içeren çözeltideki korozyonuna ilişkin sıcaklığın etkisi Arrhenius eşitliği yardımıyla incelenmiştir. Buna göre inhibitörlü çözeltiler için belirlenen korozyon akım yoğunluğunun logaritmasının (Log icorr) 'un 1/T'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen grafik Şekil 3.19'da gösterilmiştir.



Şekil 3.19. BA için elde edilen Logicorr-1/T grafiği

Elde edilen bu grafiğin eğiminden yararlanılarak Arrhenius eşitliği (3.1) yardımıyla hesaplanan aktivasyon enerjisi 62,08 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

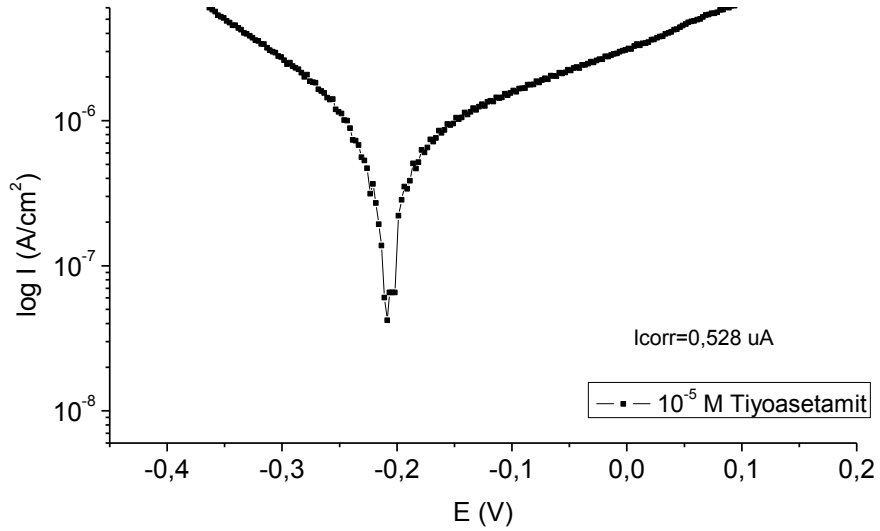
İnhibitörsüz çözeltilerin aktivasyon enerjisi inhibitörlü çözeltilere göre daha düşüktür (Özcan, 2005). Bizim çalışmamızda da, BA inhibitörü içeren ortamda  $E_a$  değeri 62,08 kJ/mol iken, inhibitörsüz ortamda  $E_a$  değeri 60,77 kJ/mol olarak bulunmuştur. Genellikle bu durum yani inhibitörlü ortamdaki  $E_a$  değerinin inhibitörsüz ortamdaki  $E_a$  değerine göre yüksek çıkması fiziksel adsorpsiyon olarak değerlendirilirken, tam tersi bir durum olan inhibitörsüz çözeltinin  $E_a$  değeri inhibitörlü çözeltinin  $E_a$  değerine göre yüksek olması da, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine kimyasal

adsorpsiyonları olarak değerlendirilir. Buna göre benzamid moleküllerinin çelik yüzeyine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyon olarak nitelendirilir.

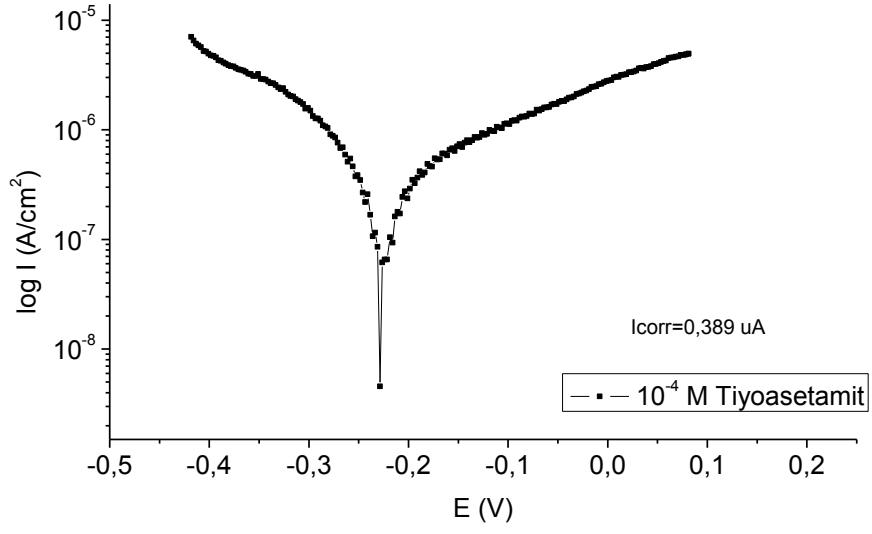
### 3.1.5. 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde tiyoasetamid içeren ortamlarda derişime bağı Tafel polarizasyon sonuçları

Aynı şartlar altında  $10^{-5}$  M,  $10^{-4}$  M,  $10^{-3}$  M ve  $10^{-2}$  M derişimlerde tiyoasetamid (TA) içeren 0,1 M NaCl çözeltisindeki 316 çelik için Tafel polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil.3.20, Şekil 3.21, Şekil 3.22, Şekil 3.23’de verilmiştir.

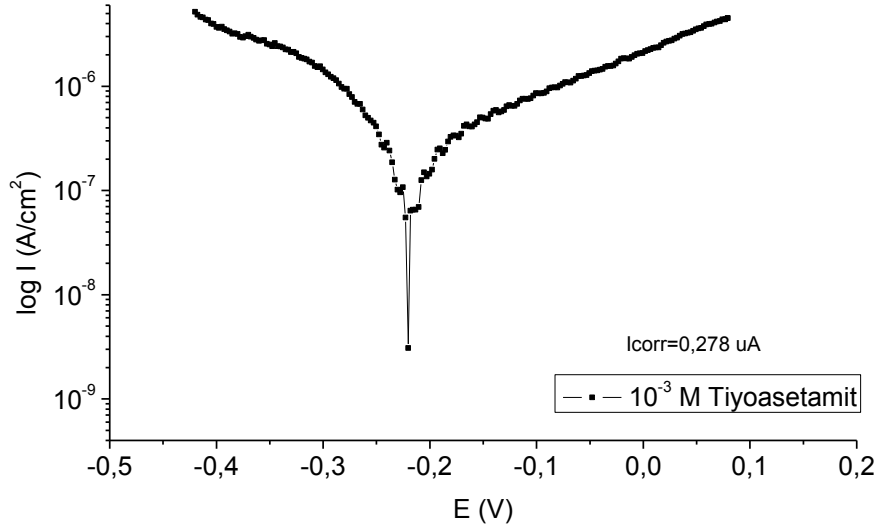
Farklı derişimlerde tiyoasetamid içeren 0,1 M NaCl çözeltisindeki çelik için elde edilen Tafel ekstrapolasyon grafiklerinden elde edilen korozyon akım yoğunlukları artan derişim sırasına göre sırasıyla 0,528  $\mu$ A, 0,389  $\mu$ A, 0,278  $\mu$ A, 0,102  $\mu$ A olarak belirlenmiştir.



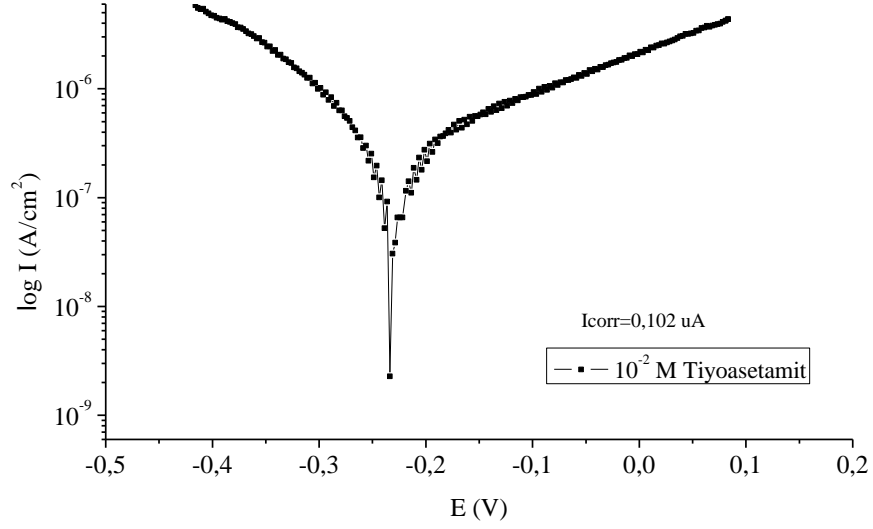
Şekil 3.20.  $10^{-5}$  M TA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel eğrisi



Şekil 3.21. 10<sup>-4</sup> M TA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel eğrisi

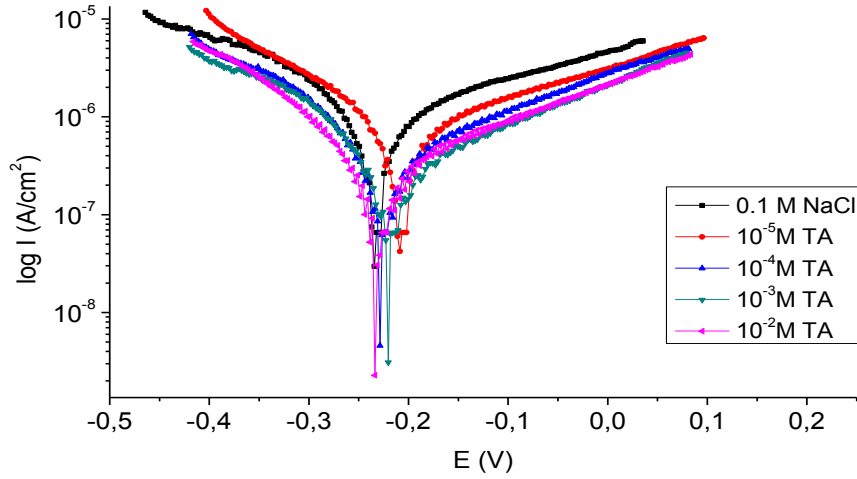


Şekil 3.22. 10<sup>-3</sup> M TA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel eğrisi



Şekil 3.23.  $10^{-2}$  M TA + 0,1 M NaCl içeren çözelti için Tafel eğrisi

0,1 M NaCl ortamına eklenen tiyoasetamit sayesinde korozyon akım yoğunluğu inhibitörsüz çözeltilere göre azalmıştır. İnhibitörsüz çözeltilere çeşitli derişimlerde eklenen tiyoasetamit için oluşturulan tüm Tafel polarizasyon eğrileri Şekil 3.24'te verilmiştir. Tafel polarizasyon eğrilerinin ekstrapolasyonu ile elde edilen elektrokimyasal parametler ( $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$ , Korozyon Hızı,  $R_p$ ) Tablo 3.6'da listelenmiştir.



Şekil 3.24. Çeliğin 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde TA içeren çözeltilerdeki Tafel eğrileri



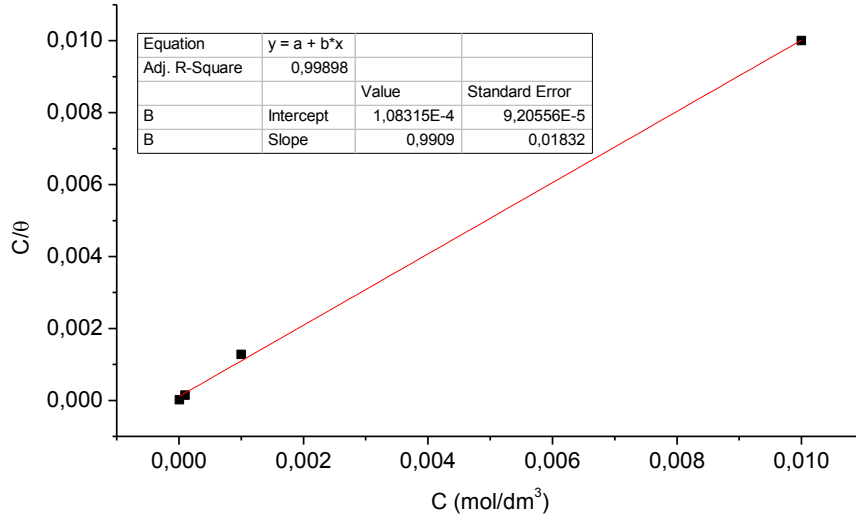
Tablo 3.6. Çeliğin 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde TA içeren çözeltilerdeki Tafel eğrilerinden hesaplanan elektrokimyasal parametreler

Deneyle	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (µA)	Korozyon Hızı (mpy)	R <sub>p</sub> (kohms)	%IE
0,1 M NaCl	-234,0	1,260	0,738	90,86	
10 <sup>-5</sup> M TA	-209,0	0,528	0,309	99,7	58,10
10 <sup>-4</sup> M TA	-229,0	0,389	0,227	105,18	69,12
10 <sup>-3</sup> M TA	-220,0	0,278	0,162	128,82	77,93
10 <sup>-2</sup> M TA	-234,0	0,102	0,60	193,20	91,90

Tablodaki parametreler incelendiğinde çözeltideki inhibitör miktarı arttıkça korozyon akım yoğunluğu, korozyon hızı azalmıştır, polarizasyon direnci ise artmıştır. Yüzde inhibisyon etkisi artmıştır. En yüksek derişimde %91,90 olarak hesaplanmıştır. Diğer inhibitörler olan SUA ve BA'da sırasıyla yüzde inhibisyon etkisi, %78,33 ve %74,68 olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre TA inhibitörünün diğer iki inhibitöre göre daha iyi koruma sağladığı anlaşılmıştır. Tiyoasetamit inhibitörü çelik yüzeyine adsorplanarak, yüzeyin aktif korozyonu hızlandırıcı iyonlarla etkileşimini keserek oluşacak korozyonu azaltmıştır.

Tiyoasetamit inhibitörü yapısındaki amino grubu (H<sub>2</sub>N-) ve tiyokarbamol grubu sayesinde iyi bir inhibitör özelliği göstermektedir. Tiyoasetamit ile yapılan birçok çalışma tiyoasetamitin iyi bir inhibitör olduğunu ispatlamıştır (Fang ve Li, Ebenso ve ark., Özcan ve Dehri).

TA inhibitörünün çelik yüzeyine adsorplanması Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrisi ile açıklanmıştır. Tiyoasetamit inhibitörü için oluşturulan Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrisi Şekil 3.25'te verilmiştir.



Şekil 3.25. Tiyoasetamit için Langmuir Adsorpsiyon İzotermi Eğrisi

Tiyoasetamit için oluşturulan Langmuir Adsorpsiyon izoterm eğrisinin kaymasından ve bağıntı 1.19 yardımıyla hesaplanan adsorpsiyon denge sabiti  $9232,33 \text{ M}^{-1}$ , bağıntı 1.20 yardımıyla hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjisi ise  $-14,145 \text{ kJ/mol}$  olarak hesaplanmıştır.

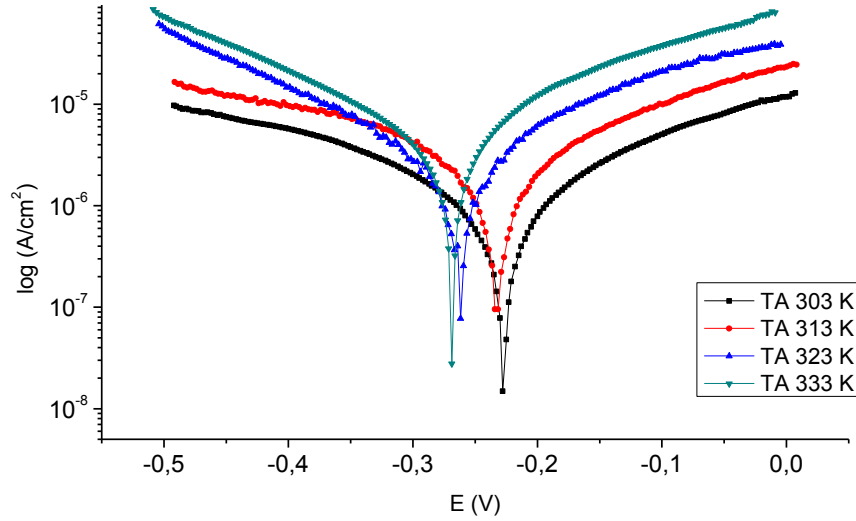
Hesaplanan Kads değerinin yüksek bir değerde olması TA inhibitörünün çelik yüzeyiyle arasındaki ilişkisinin çok güçlü olduğunu göstermektedir. Ayrıca adsorpsiyon serbest enerjisinin negatif bir değerde olması inhibitör adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu gösterir.

TA'nın çelik yüzeyine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyon ile açıklanır. Fiziksel adsorpsiyon yüklü metal yüzeyi ile çözeltideki tanecikler arasındaki elektrostatik çekim sonucu gerçekleşir. Metal yüzeyi pozitifse negatif yüklü taneciklerin adsorpsiyonu kolaylaşır. TA çelik yüzeyine adsorplanır ve çelik yüzeyini korur.

### 3.1.6. 0,1 M NaCl içerisinde $10^{-2}$ M derişimde tiyoasetamit içeren ortamda sıcaklığa bağlı Tafel polarizasyon sonuçları

Şekil 3.26'da 0,1 M NaCl +  $10^{-2}$  M Tiyoasetamit içeren çözeltide 303 K, 313 K, 323 K ve 333 K'de ( $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  ve  $60^\circ\text{C}$ ) elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri verilmektedir.

Bu eğrilerin Tafel ekstrapolasyonu ile elde edilen parametreler de ( $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$ , Korozyon Hızı,  $R_p$ ) Tablo 3.7’de listelenmiştir.



Şekil 3.26. 0,1 M NaCl +  $10^{-2}$  M TA içeren çözeltide farklı sıcaklıklarda elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri

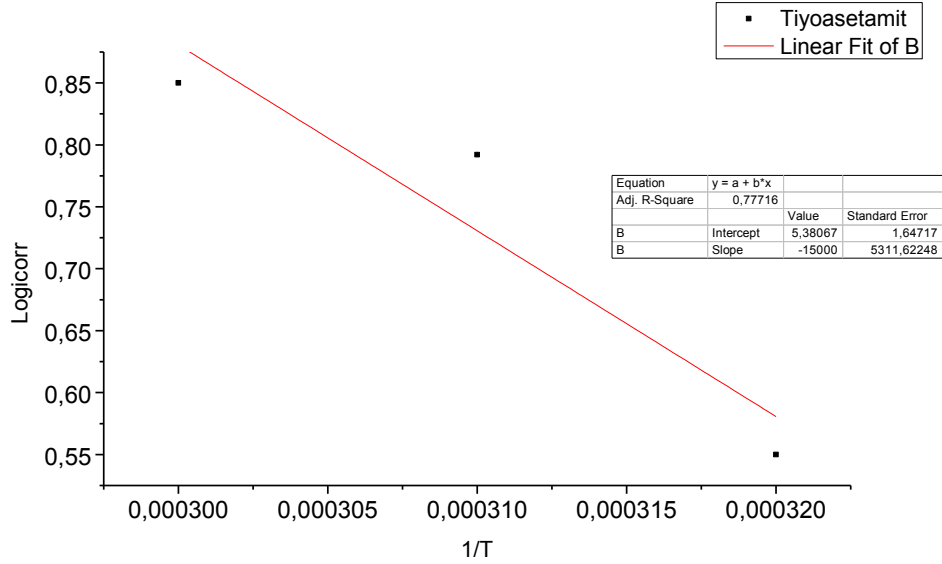
Tablo 3.7. 0,1 M NaCl+ $10^{-2}$  M TA için farklı sıcaklıklarda elde edilen elektrokimyasal parametreler

Deneyleer	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu$ A)	Korozyon Hızı (mpy)	$R_p$ (kohms)
$10^{-2}$ M TA 303 K	-227,0	0,332	0,194	33,45
$10^{-2}$ M TA 313 K	-233,0	3,560	2,084	16,10
$10^{-2}$ M TA 323 K	-261,0	6,200	3,726	12,17
$10^{-2}$ M TA 333 K	-269,0	12,10	7,095	6,913

Tablo değerlerine bakıldığında klorürlü çözeltideki en yüksek inhibitör derişiminde artan sıcaklıkla beraber korozyon akım yoğunluğu artmaktadır. Bununla beraber korozyon hızı da artmaktadır. Aynı zamanda sıcaklıkla ilgili Tafel polarizasyon eğrilerinden de anlaşılacağı gibi düşük derişim ve düşük sıcaklıkta korozyon akım yoğunluğu daha fazladır.

Sıcaklığın artmasıyla korozyon potansiyelleri daha negatife kaymaktadır. Bununla beraber polarizasyon dirençleri de azalmıştır. İnhibitör molekülleri sıcaklık artışıyla çelik yüzeyine daha az adsorbe olmaktadır.

TA için korozyon akımıyla aktivasyon enerjisi arasındaki ilişki Arrhenius eşitliğiyle denklem (3.1) verilmektedir. Buna göre tiyoasetamit içeren çözeltiler için hesaplanan korozyon akım yoğunluğunun  $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek elde edilen grafik Şekil 3.27'de gösterilmiştir.



Şekil 3.27. TA için elde edilen Logicorr-1/T grafiği

Elde edilen bu grafiğin eğiminden yararlanılarak Arrhenius eşitliği yardımıyla TA için aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) 81,87 kJ/mol olarak hesaplanır. Yani inhibitör molekülleri sebebiyle çelik yüzeyi ve klorür iyonları arasında gerçekleşecek tepkime için aşılması gereken enerji artmıştır.

Sıcaklık artışıyla inhibisyon yüzdesi artarken aktivasyon enerjisi değeri inhibitörsüz ortama göre daha yüksektir. Daha önce de belirtildiği gibi, inhibitörsüz ortamdaki  $E_a$  değerinin inhibitörlü ortama göre daha düşük olması inhibitörün metal yüzeyine fiziksel adsorpsiyonuyla ilişkilendirilmiştir.

Şu ana kadar yapılan polarizasyon ölçümlerine göre çalışılan inhibitörlerin hepsinde yüksek derişimlerde etkili olduğu belirlenmiştir. Inhibitör etkinlikleri TA>SUA>BA şeklinde değişmektedir. Tüm inhibitörlerin anodik inhibisyon etkisi göstererek, anodik reaksiyonu baskıladığı ve anodik tepkime olan metal çözünme hızını azalttığı belirlenmiştir.

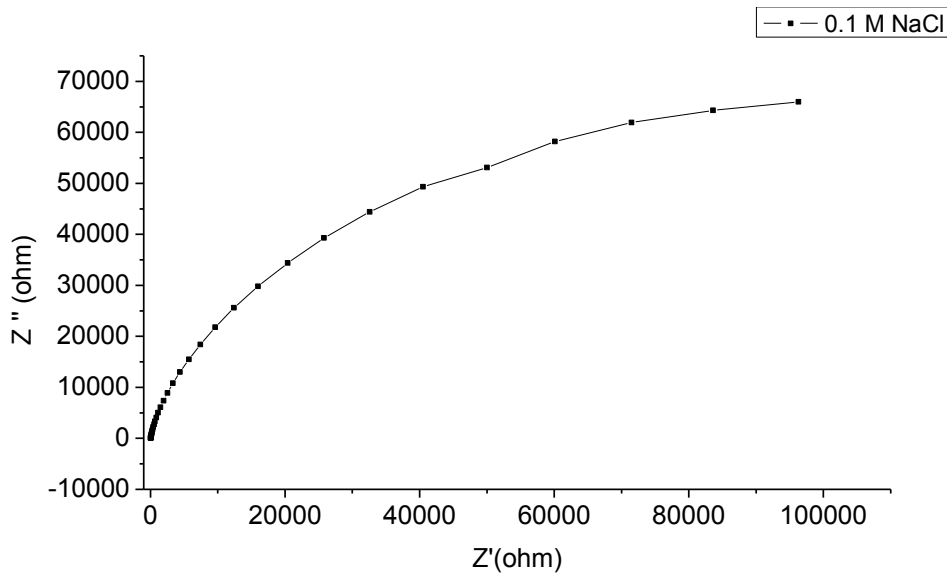
Adsorpsiyon özellikleri incelendiğinde moleküllerin adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğu belirlenmiş ve tüm inhibitörler için belirlenen adsorpsiyon serbest enerjisi negatif olup, adsorpsiyonun kendiliğinden olduğu görülmüştür. Ayrıca Adsorpsiyon serbest enerjisinin değerlerinin  $-20$  kJ/mol den mutlak değer olarak daha küçük olması da adsorpsiyonun fiziksel olduğunu yani, moleküller arasındaki etkileşimin elektrostatik etkileşimler olduğunu göstermiştir.

Korozyon hızı üzerine sıcaklığın etkisi Arrhenius eşitliğinin kullanımıyla incelenmiştir. Buna göre inhibitörlü çözeltilerde belirlenen aktivasyon enerjileri, inhibitörsüz çözeltilere göre daha yüksektir. Ayrıca sıcaklık artışıyla tüm inhibitörlerde korozyon hızının arttığı görülmüştür.

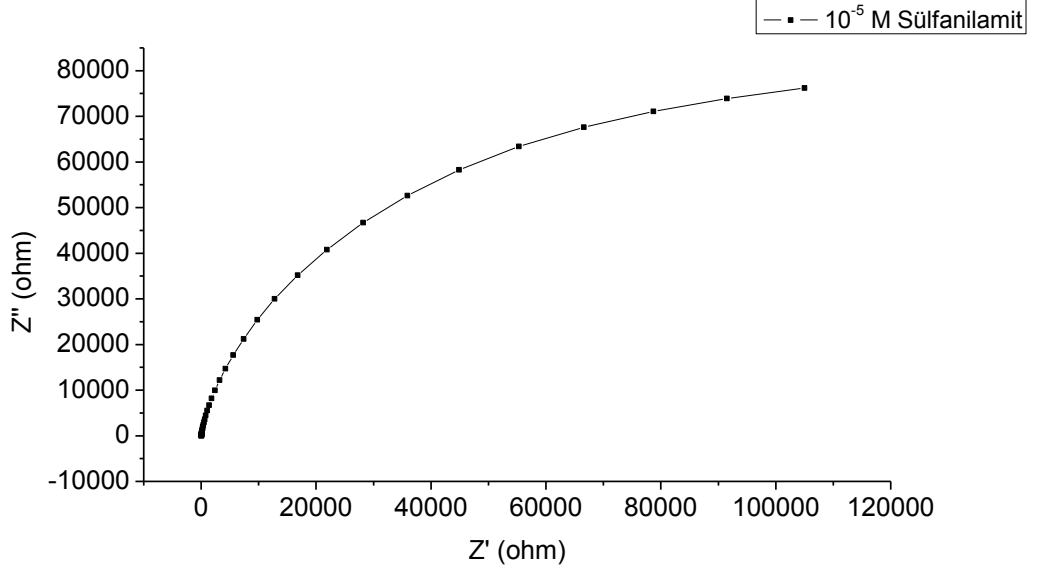
### 3.2. Elektrokimyasal Empedans Ölçümleri

#### 3.2.1. 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde sülfanilamit içeren çözeltiler için oluşturulan empedans eğrileri

0,1 M NaCl içeren çözeltideki çelikle elde edilen Nyquist diyagramı ile aynı ortama  $10^{-5}$  M SA eklenmesiyle oluşturulan Nyquist eğrisi Şekil 3.28 ve Şekil 3.29'da verilmektedir.



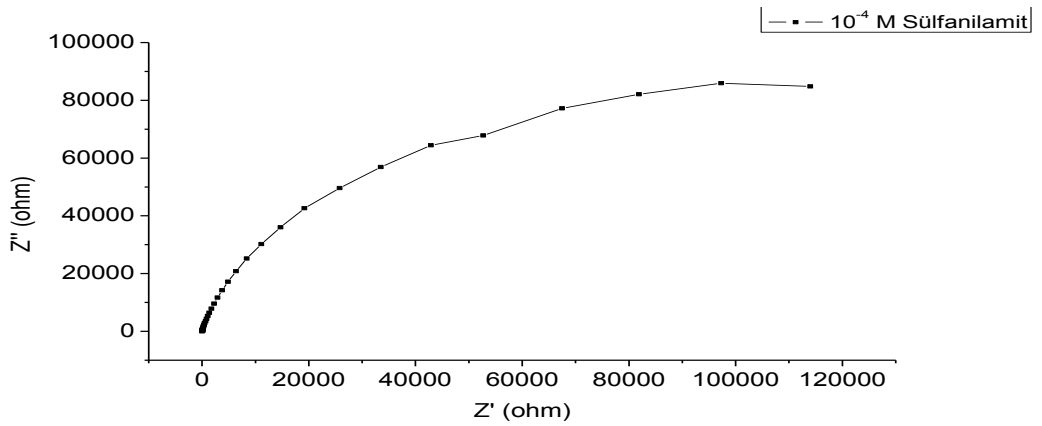
Şekil 3.28. 0,1 M NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı



Şekil 3.29. 0,1 M NaCl+ $10^{-5}$  M SUA çözeltisinden elde edilen Nyquist diyagramı

Bu grafiklere göre inhibitörsüz çözeltiden elde edilen Nyquist diyagramına göre 102,8 kohm'luk direnç 109,5 kohm'a yükselmiştir. Ortama inhibitör eklenmesiyle çözeltinin direnci artmıştır. İnhibitör aktif klorür iyonlarını bloke ederek yüzeyi korozyona karşı korumuştur.

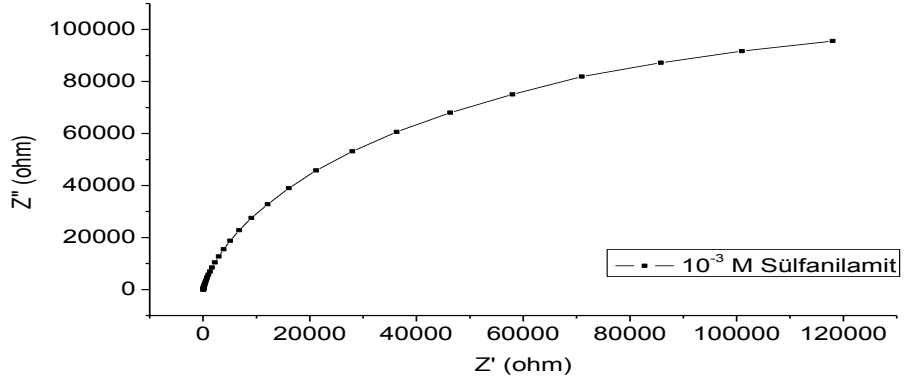
Şekil 3.30'da aynı şartlarda inhibitörsüz çözeltide  $10^{-4}$  M inhibitör içeren çözeltiden elde edilen Nyquist diyagramı verilmektedir.



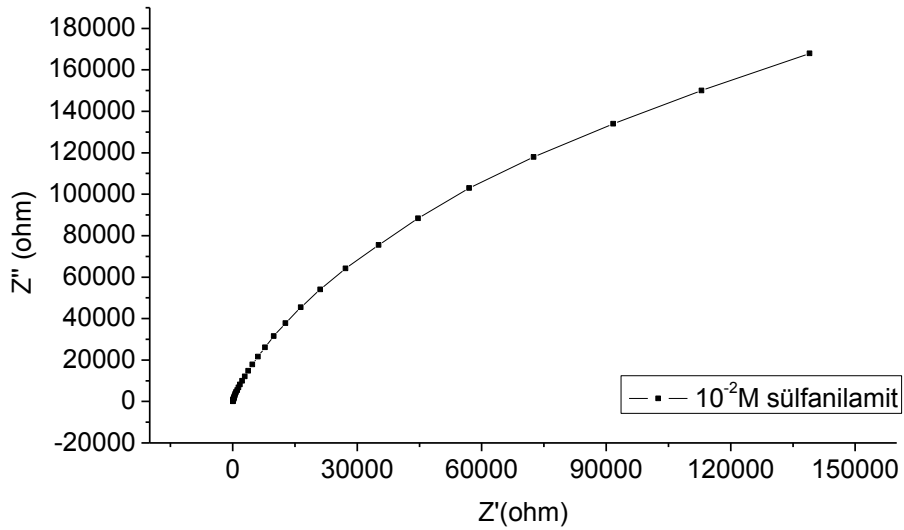
Şekil 3.30. 0,1 M NaCl+ $10^{-4}$  M SUA içeren çözeltiden elde edilen Nyquist diyagramı

Bu grafiğe göre Nyquist diyagramı sayesinde elde edilen direnç 120,1 kohm'dur. Klorürlü çözeltideki inhibitör miktarı arttıkça direnç artmıştır.

Şekil 3.31 ve 3.32’de sırasıyla  $10^{-3}$  M ve  $10^{-2}$  M sülfanilamit içeren 0,1 M NaCl çözeltisi için elde edilen Nyquist diyagramları aşağıda verilmiştir.



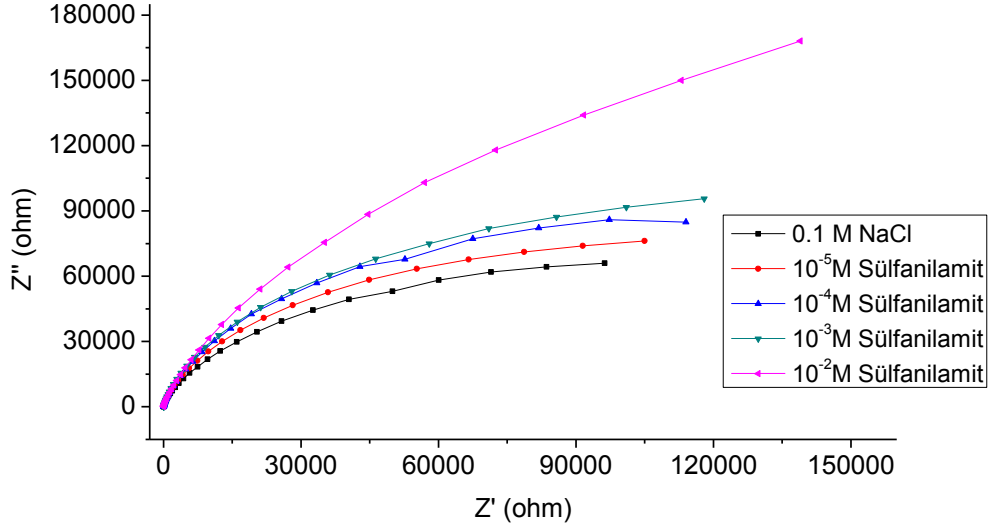
Şekil 3.31. 0,1 M NaCl+ $10^{-3}$  M SUA içeren çözeltiden elde edilen Nyquist diyagramı



Şekil 3.32. 0,1 M NaCl+ $10^{-2}$  M SUA içeren çözeltiden elde edilen Nyquist diyagramı

$10^{-3}$  M ve  $10^{-2}$  M derişimlerdeki çözeltilerden elde edilen Nyquist diyagramına göre dirençler sırasıyla 122,5 kohm ve 138,9 kohm'dur.

Çalışılan tüm derişimler için elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 3.33'de verilmiştir.



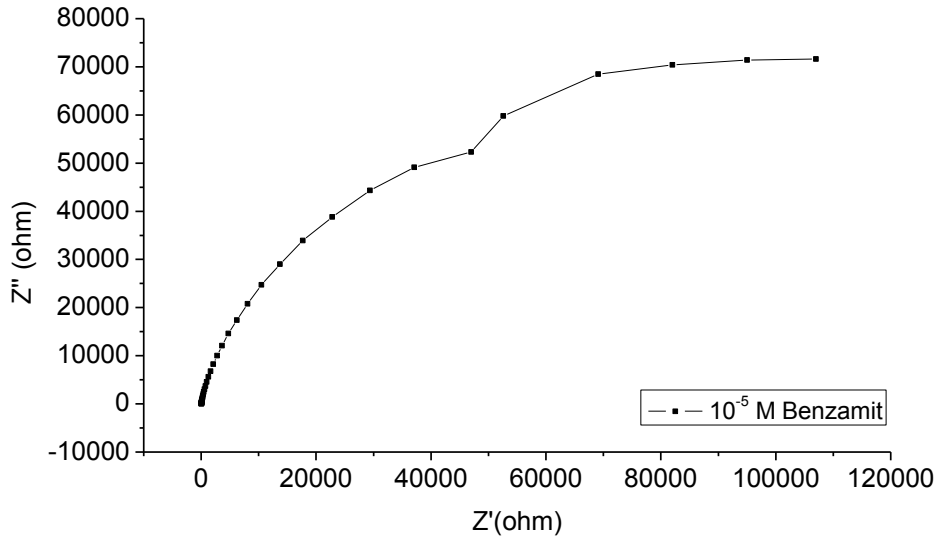
Şekil 3.33. 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde SUA içeren çözelti için oluşturulan Nyquist diyagramı

Elde edilen diyagrama göre klorürlü çözeltide inhibitör miktarı arttıkça polarizasyon direnci artmıştır. Ortama eklenen inhibitör derişiminin artmasıyla metal yüzeyiyle etkileşen SUA moleküllerinin sayısı artarak metal yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturmuştur. Oluşan bu tabaka sayesinde çeliğin çözünmesi engellenmiştir. Özellikle  $10^{-2}$  M derişimde çelik yüzeyinin korozif ortamda korunması daha fazladır. Empedans verileri Tafel sonuçlarıyla uyum içerisinde.

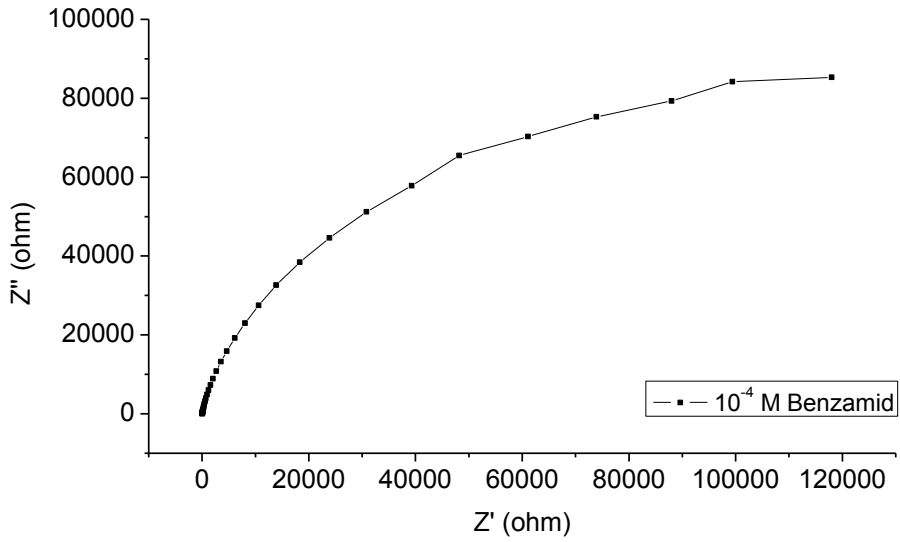
### 3.2.2. 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde benzamit içeren çözeltiler için oluşturulan empedans eğrileri

Şekil 3.34, Şekil 3.35, Şekil 3.36, Şekil 3.37'de 0,1 M NaCl ortamında  $10^{-5}$  M,  $10^{-4}$  M,  $10^{-3}$  M ve  $10^{-2}$  M benzamit içeren çözelti için elde edilen Nyquist diyagramları verilmiştir.

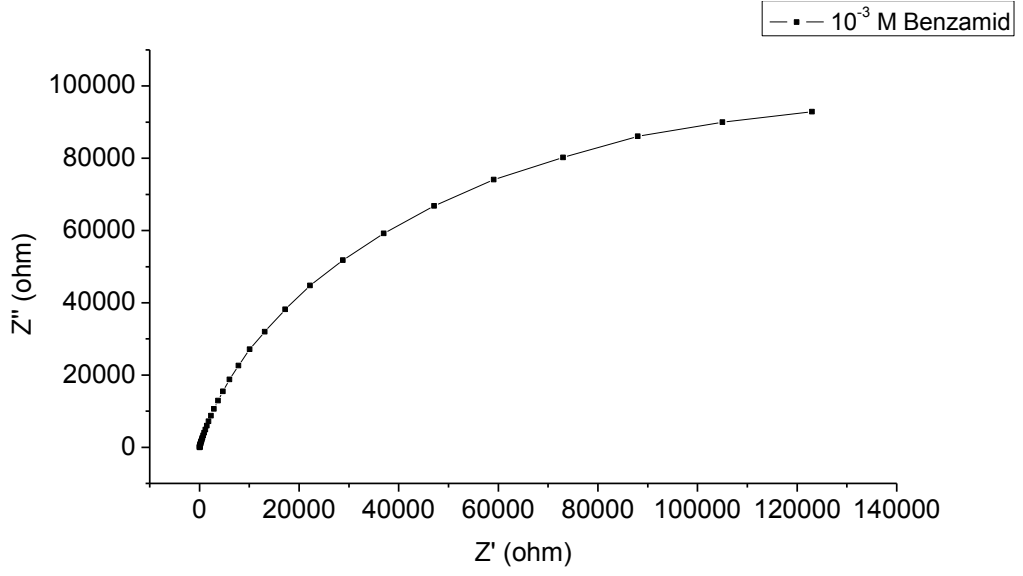




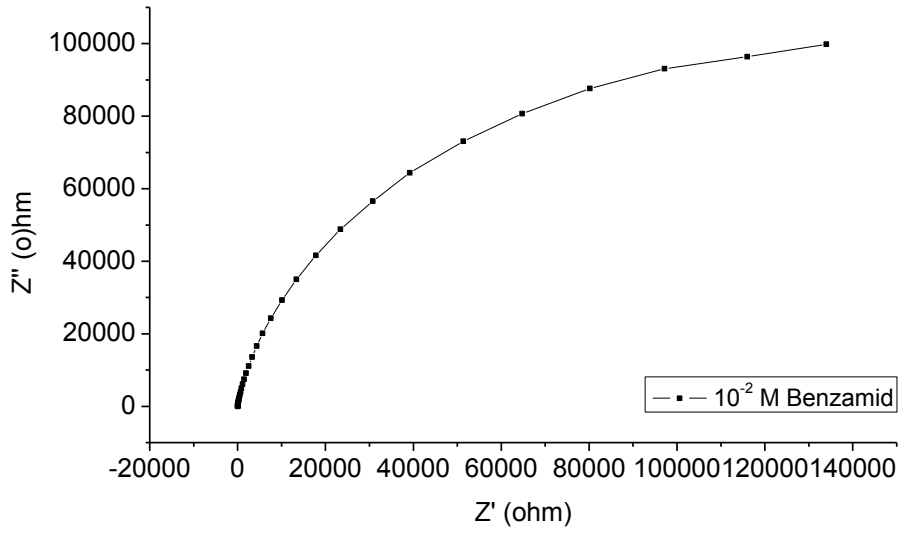
Şekil 3.34. 0,1 M NaCl+10<sup>-5</sup> M BA içeren çözeltilerden elde edilen Nyquist diyagramı



Şekil 3.35. 0,1 M NaCl+10<sup>-4</sup> M BA içeren çözeltilerden elde edilen Nyquist diyagramı

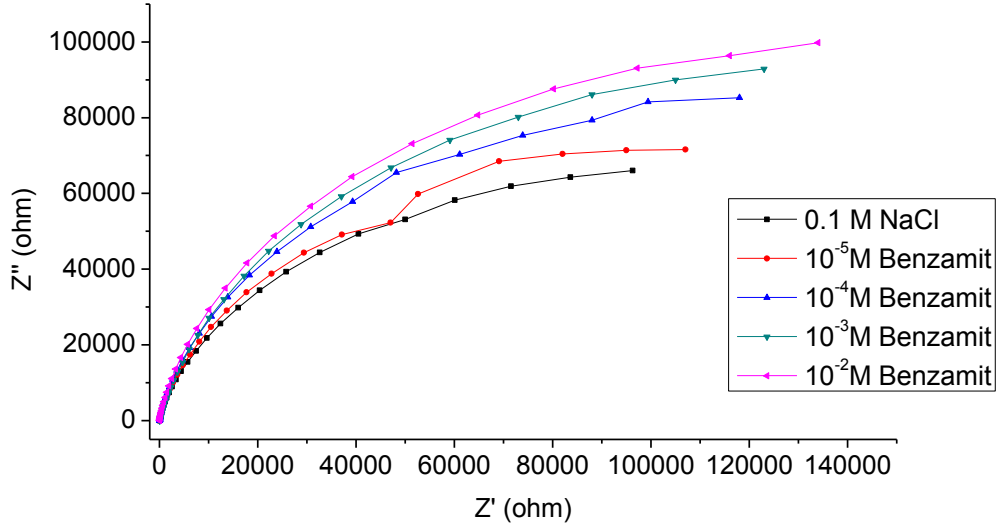


Şekil 3.36. 0,1 M NaCl+ $10^{-3}$  M BA içeren çözültiden elde edilen Nyquist diyagramı



Şekil 3.37. 0,1 M NaCl+ $10^{-2}$  M BA içeren çözültiden elde edilen Nyquist diyagramı

Elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 3.38'da verilmiştir.

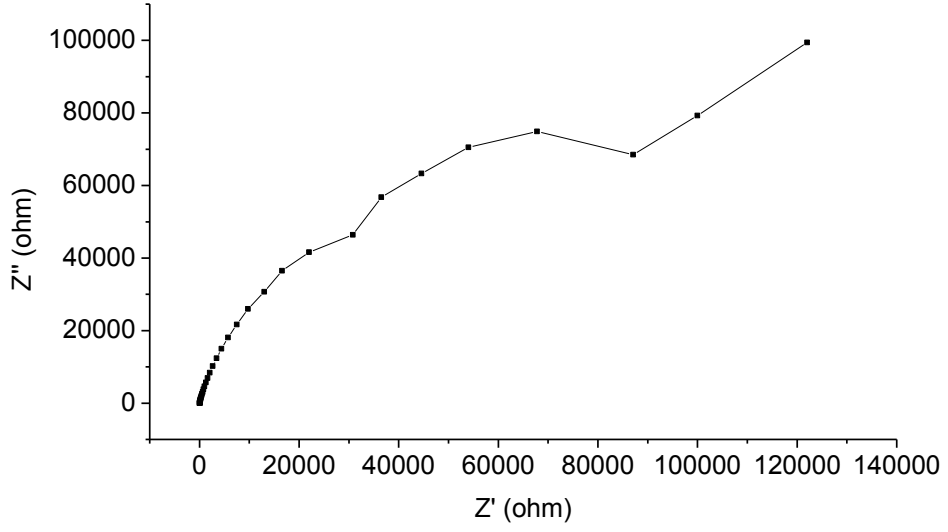


Şekil 3.38. 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde BA içeren çözelti için oluşturulan Nyquist diyagramı

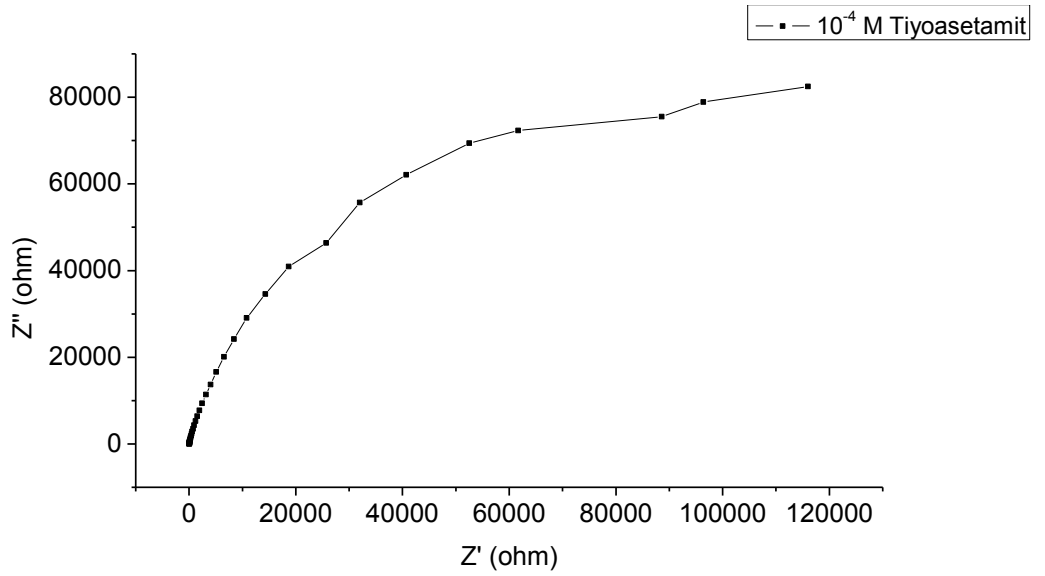
Nyquist diyagramlarına göre artan inhibitör derişimine göre sırasıyla polarizasyon direnci 107 kohm, 118 kohm, 123 kohm, 134 kohm'dur. Bu sonuçlara göre klorürlü çözeltideki inhibitör derişimi arttıkça polarizasyon direnci artmaktadır. BA molekülleri çelik yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturarak çeliği korozyona karşı korumuştur. Diyagramdan da anlaşılacağı gibi çözeltideki inhibitör miktarı arttıkça koruyucu tabakanın koruyuculuğu artmıştır. BA için elde edilen bu veriler Tafel sonuçları ile uyum içerisinde. Empedans sonuçlarına göre derişim arttıkça polarizasyon direnci artmış yani inhibitörün çelik yüzeyine adsorpsiyonu artmıştır.

### 3.2.3. 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde tiyoasetamit içeren çözeltiler için oluşturulan empedans eğrileri

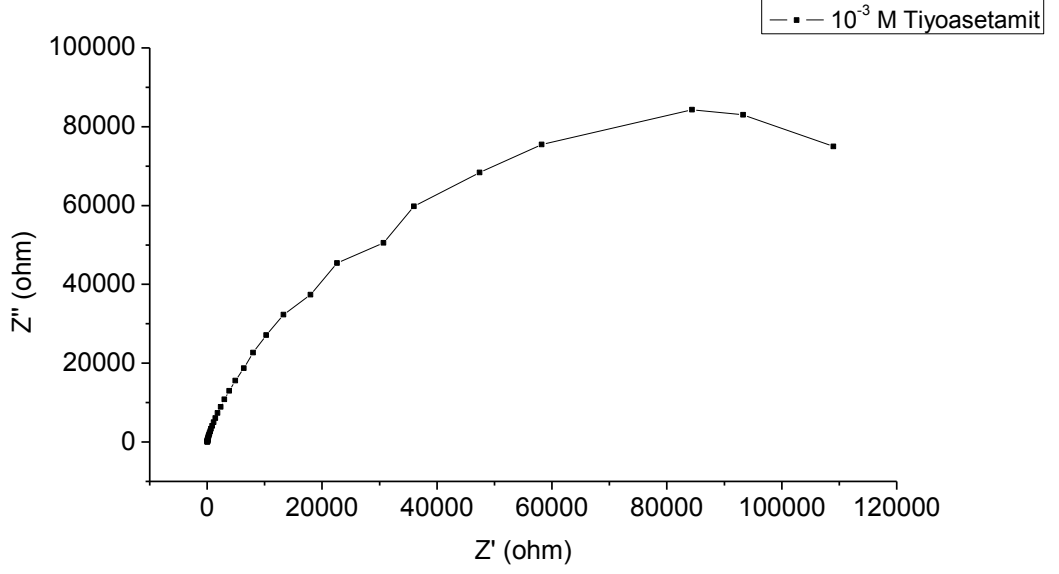
Şekil 3.39, Şekil 3.40, Şekil 3.41, Şekil 3.42'de 0,1 M NaCl ortamında  $10^{-5}$  M,  $10^{-4}$  M,  $10^{-3}$  M ve  $10^{-2}$  M tiyoasetamit içeren çözelti için elde edilen Nyquist diyagramları verilmiştir



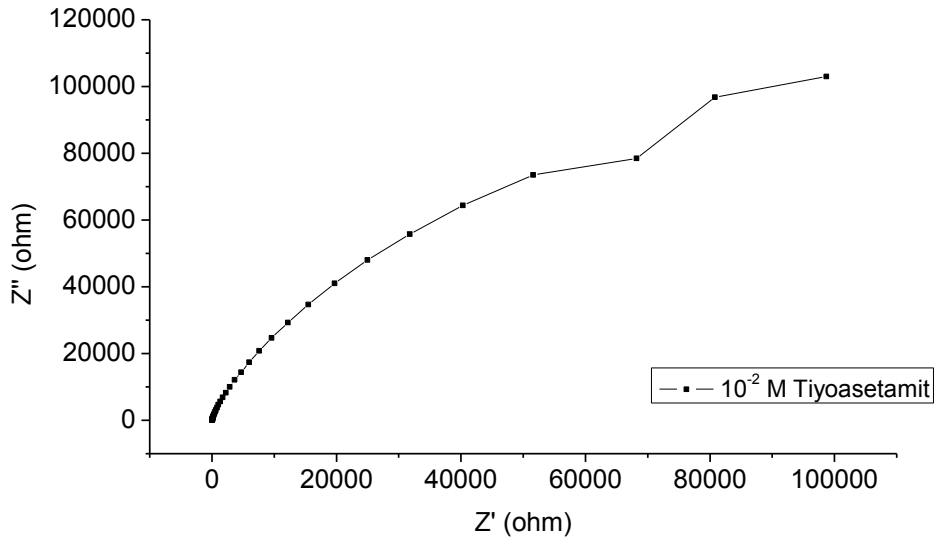
Şekil 3.39. 0,1 M NaCl+ $10^{-5}$  M TA içeren çözültiden elde edilen Nyquist diyagramı



Şekil 3.40. 0,1 M NaCl+ $10^{-4}$  M TA içeren çözültiden elde edilen Nyquist diyagramı

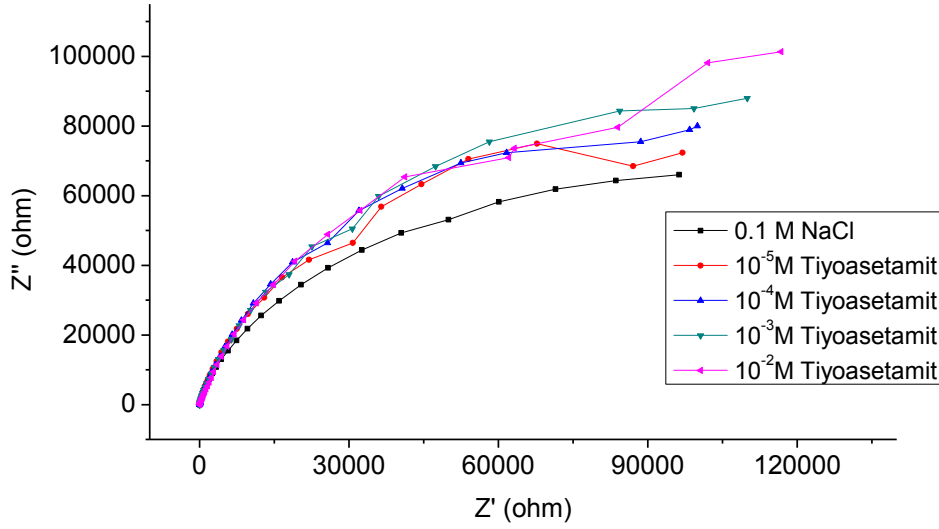


Şekil 3.41. 0,1 M NaCl+ $10^{-3}$  M TA içeren çözeltilerden elde edilen Nyquist diyagramı



Şekil 3.42. 0,1 M NaCl+ $10^{-2}$  M TA içeren çözeltilerden elde edilen Nyquist diyagramı

Tiouretamit için oluşturulan Nyquist diyagramları Şekil 3.43'de verilmektedir.



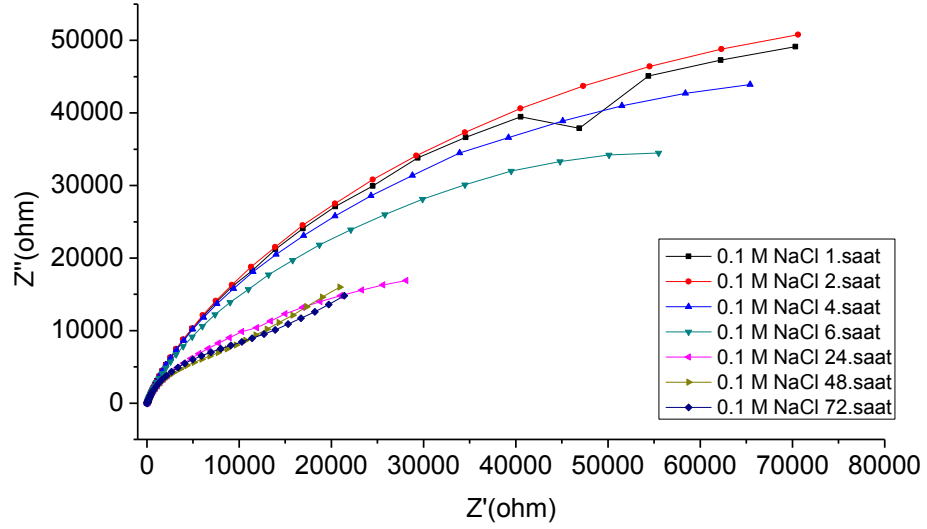
Şekil 3.43. 0,1 M NaCl içerisinde farklı derişimlerde TA içeren çözelti için oluşturulan Nyquist diyagramı

Elde edilen diyagrama göre artan derişim sırasıyla polarizasyon direnci 103,5 kohm, 108,4 kohm, 110,3 kohm ve 118,2 kohm'dur.

İnhibitör olarak kullanılan BA ve SUA'da olduğu gibi derişim arttıkça polarizasyon direnci artmıştır. Artan derişim sayesinde çözeltideki inhibitör molekölü miktarları artmıştır. Böylece çelik yüzeyinde inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu kolaylaşmıştır. TA inhibitörü koruyucu film oluşturarak çeliği korumuştur. Tüm bu sonuçlar Tafel polarizasyon eğrileriyle ve elde edilen sonuçlarla uyum içerisinde.

### 3.3. 0,1 M NaCl Çözeltisinde Amit Türevleriyle Elde Edilen Zamana Bağlı Empedans Eğrileri

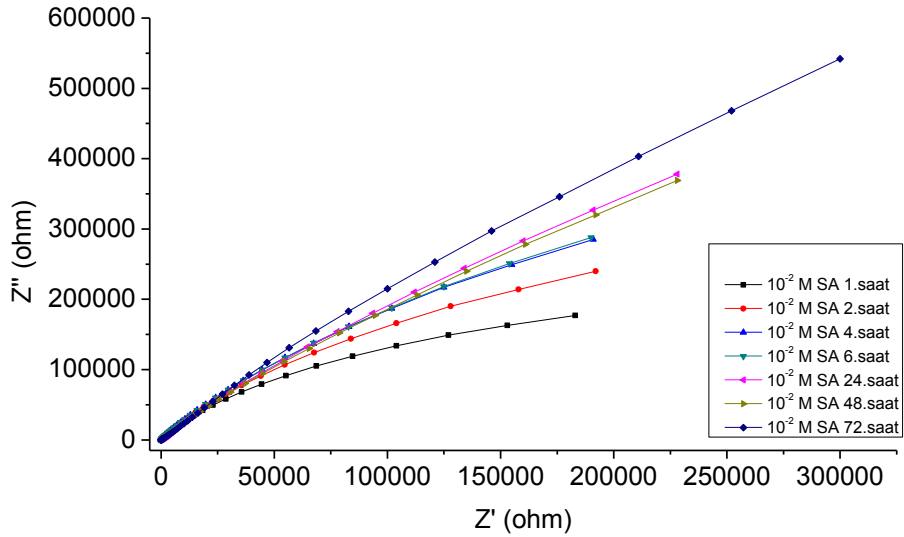
Şekil 3.44'de 0,1 M NaCl çözeltisindeki çelik için 1, 4, 6, 24, 48 ve 72 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir.



Şekil 3.44. 0,1 M NaCl çözeltisindeki çelik için zamana bağlı elde edilen Nyquist eğrileri

Elde edilen bu eğrilere göre inhibitörsüz çözeltideki çelik zamanla aktif klorür iyonları sayesinde korozyona uğramış, korozyon hızı artmış ve bununla beraber artan bekleme süresine göre polarizasyon direnci azalmıştır. Özellikle 72.saat sonunda polarizasyon direnci 21 kohm değerine kadar gerilemiştir.

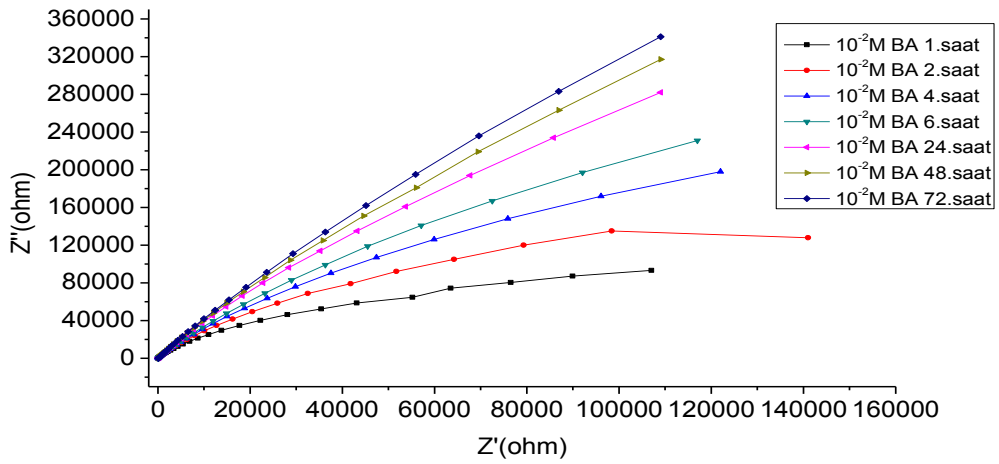
Şekil 3.45'de 0,1 M NaCl içerisinde  $10^{-2}$  M SUA içeren çözeltideki çelik için 1, 4, 6, 24, 48 ve 72 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir.



Şekil 3.45. 0,1 M NaCl+ $10^{-2}$  M SUA çözeltisindeki çelik için zamana bağlı elde edilen Nyquist eğrileri

Şekil 3.45’de görüldüğü gibi SUA çözeltisindeki çelik, inhibitörlü çözeltiyle teması devam ettikçe artan zamanla korozyona karşı korunmuştur. 72.saate kadar polarizasyon direnci artmış, inhibitörün çelik yüzeyindeki koruyucu tabakası devam etmiştir. Böylece SUA inhibitörü geçen süreye rağmen çeliği korozyona karşı korumuştur.

Şekil 3.46’da 0,1 M NaCl içerisinde  $10^{-2}$  M BA içeren çözeltideki çelik için 1, 4, 6, 24, 48 ve 72 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir.

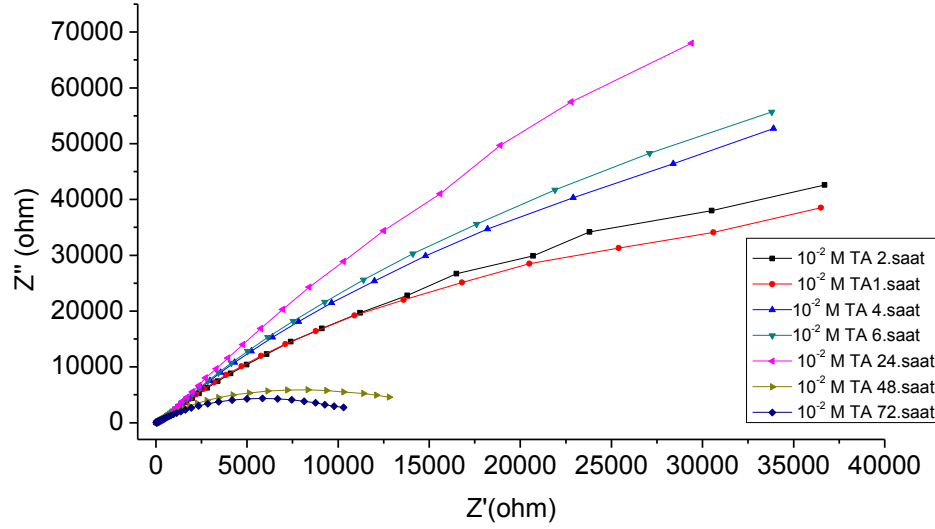


Şekil 3.46.0,1 M NaCl+ $10^{-2}$  M BA çözeltisindeki çelik için zamana bağlı elde edilen Nyquist eğrileri

Elde edilen Nyquist eğrilerinden de anlaşılacağı gibi çelik elektrodun BA içeren çözeltide kalma süresi arttıkça polarizasyon direnci artmıştır. Bu durum 72.saate kadar devam etmiştir. Böylece BA moleküllerinin yüzeyde oluşturduğu koruyucu tabaka aktif klorür iyonlarına karşı geçerliliğini korumaktadır. BA. çözeltisindeki çeliğin artan zamana karşı korozyon hızı azalmıştır.

Şekil 3.47’de 0,1 M NaCl içerisinde  $10^{-2}$  M TA içeren çözeltideki çelik için 1, 4, 6, 24, 48 ve 72 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir





Şekil 3.47.0,1 M NaCl+10<sup>-2</sup> M TA çözeltisindeki çelik için zamana bağlı elde edilen Nyquist eğrileri

TA için elde edilen Nyquist eğrilerine göre TA inhibitörü çözeltideki çeliği bir süre korumaya devam etmiştir. TA çeliği 24.saate kadar koruyona karşı korumuştur. Bu saate kadar polarizasyon direnci artmış, korozyon hızı azalmıştır. 48. ve 72.saatte polarizasyon direnci hızla azalmıştır. Bu da yüzeyde oluşan koruyucu tabakanın zaman içinde klorür iyonları etkisiyle bozularak korozyonun tekrar artmasıyla açıklanabilir. Polarizasyon direnci 72.saat sonunda 10 kohm değerine kadar gerilemiştir.

SUA ve BA çözeltilerindeki çeliğin kalma süresi arttıkça R<sub>p</sub> artmış, korozyon hızı azalmış, ancak TA çözeltisinde aynı etki bir süre sonra gözlenmemiştir.

### 3.4. Teorik Hesaplamalar

Çalışmada kullanılan SUA, BA ve TA molekülleri için inhibisyon mekanizması ve etkinlik üzerine, inhibitörlerin olası adsorpsiyon merkezlerini belirlemek için bazı kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır.

SUA, BA ve TA için hesaplamalar Gaussian 09 Rev A 11.4 ve moleküler modelleme programı ve GaussView Rev 5.0.9 moleküler görüntüleme programı kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital), LUMO (en düşük boş moleküler orbital), enerji aralığı ( $\Delta E$ ), yükler, dipol momentler ( $\mu$ ), sertlik ( $\eta$ ),

yumuşaklık ( $\sigma$ ), moleküler hacim (MV), metalik atoma inhibitor molekülünden transfer edilen elektronların kesri ( $\Delta N$ ) gibi kuantum kimyasal parametreler hesaplanmıştır.

Elektronegativitenin ( $\chi$ ) negatifi olan kimyasal potansiyel ( $\mu$ ) elektronların çekirdekten dolayı hissettiği bir dış potansiyel  $v(\vec{r})$  ve  $N$ -elektron sistemi için toplam elektronik enerjinin ( $E$ )  $N$  ye göre ilk türevi ile

$$\mu = -\chi = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} \quad (3.3)$$

tanımlanır. Sertlik ( $\eta$ ) ise  $E$  nin  $N$  ye göre ikinci türevi olarak

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\vec{r})} \quad (3.4)$$

verilir. Kimyasal potansiyel eşit oluncaya kadar elektronlar düşük elektronegativiteden  $\chi$  (inhibitör)'den yüksek elektronegativiteye  $\chi$  (Fe) ye geçer, transfer olan elektronların kesri  $\Delta N$

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inh}}}{2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{inh}})} \quad (3.5)$$

ile verilir. Burada Fe, HSAB teorisine göre Lewis asitidir

Koopman teorimine göre (Sastri V.S. ve Perumareddi J.R.), inhibitör molekülün HOMO ve LUMO enerjileri, devam eden ilişkilerle sırasıyla iyonizasyon potansiyeli ve elektron afinitesi ile ilgilidir.

$$I = -E_{\text{HOMO}}, \quad (3.6)$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (3.7)$$

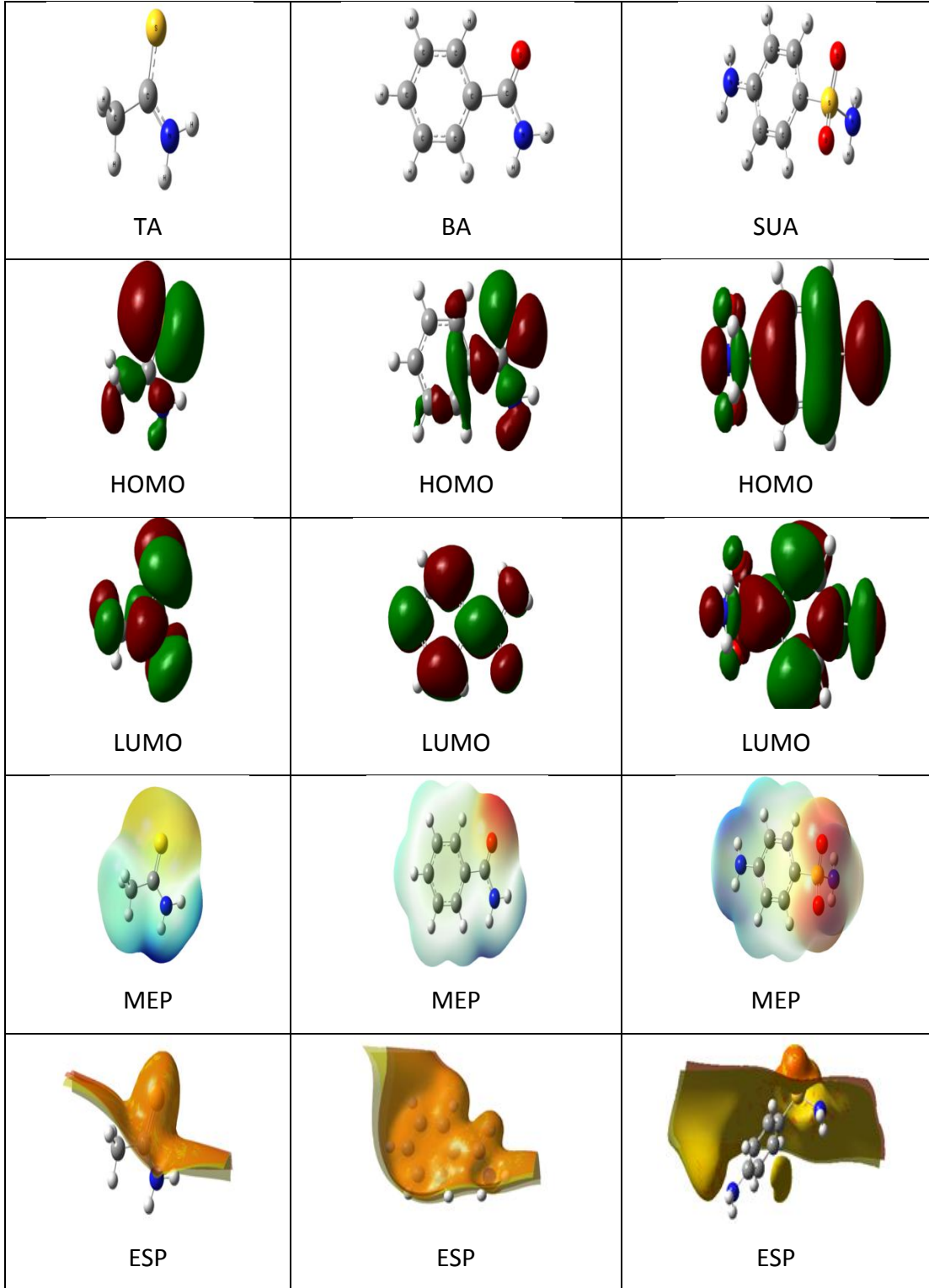
İnhibitör molekülünün yumuşaklığı  $\sigma$ , basitçe sertliğin tersidir (Martinez S. ve Taghjar I.S) Yumuşaklık aşağıdaki denklemlerle ifade edilir.

$$\sigma = 1/\eta \quad (3.8)$$

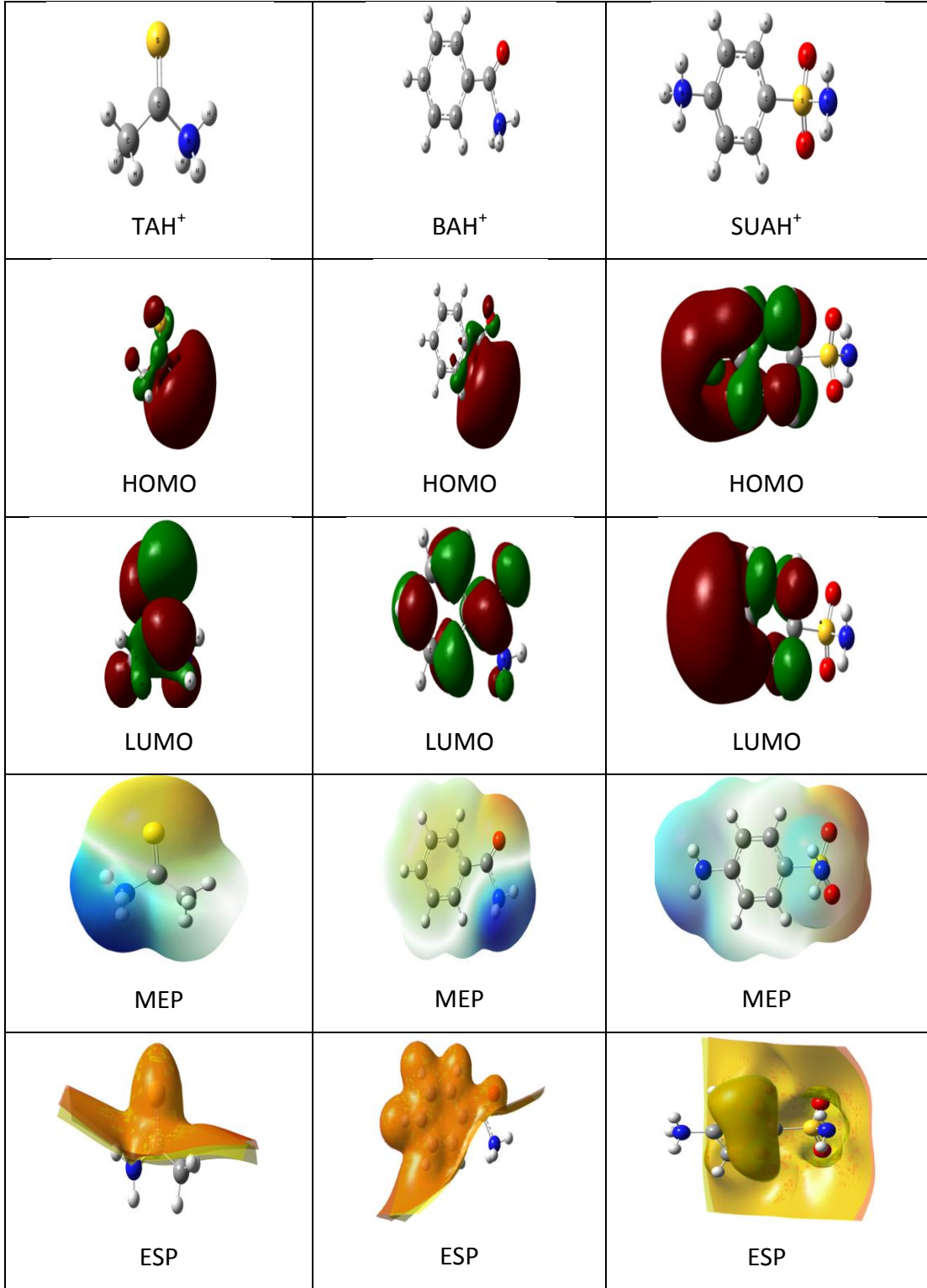
Çalışmada kullanılan inhibitörlerin inhibisyon etkinliklerinin mertebesi TA>SUA>BA şeklindedir. Çalışılan moleküllerin aktif merkezlerinden (N1 den) olası protonlanmaları incelenmiştir. Protonlanma ile hesaplanan kuantum kimyasal parametreler gibi yük dağılımının da değiştiği tespit edilmiştir. Bu amaçla, nötr formdaki TA, SUA ve BA için yapılan kuantum mekaniksel hesaplamalar protonlu formlar içinde yapılmıştır.

En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi ( $E_{\text{HOMO}}$ ) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisi ( $E_{\text{LUMO}}$ ) kuantum kimyasal parametrelerdir. HOMO ve LUMO aynı zamanda frontier moleküler orbitaller olarak da adlandırılırlar ve molekülün diğer türlerle etkileşmesi için bir yol belirlerler. HOMO, en dıştaki elektronları içeren yörünge (en yüksek enerji) olduğu için bir elektron verici gibi (nükleofilik) davranır. LUMO ise, en içteki yörünge (en düşük enerji) olduğu için elektron alıcısı gibi (elektrofilik) davranır.

Şekil 3.48 ve Şekil 3.49 'da inhibitör moleküllerinin optimize edilmiş molekül yapıları verilmiştir.



Şekil 3.48. B3LYP/6-311G(3d, 3p) metodu kullanılarak nötr formda TA, BA ve SUA moleküllerinin optimize yapıları, HOMO, LUMO, ESP ve MEP yüzeylerinin şekilleri.



Şekil 3.49. B3LYP/6-311G(3d, 3p) metodu kullanılarak protonlu formda TA, BA and SUA moleküllerinin optimize yapıları, HOMO, LUMO, ESP ve MEP yüzeylerinin şekilleri.

Benzen halkasının elektronları,  $\pi$ -bağlı elektronlardır, S, O ve N atomları ise bağımsız elektron çiftleridir. Böylece benzene halkası, S, O ve N atomları yüzey üzerine adsorpsiyon için uygun yüzeyler olabilir. TA molekülünde HOMO orbitallerin de en yüksek elektron yoğunluğu S atomunda, BA ve SUA moleküllerinde ise benzen halkası, amit ve sülfonamit gruplarında görülmektedir. Protonlu moleküllerin HOMO orbitalleri ise protonlanan amino grubu bölgesinde yerleşmektedir (Şekil 3.49).

Elektrostatik yüzey potansiyeli (ESP), moleküllerin toplam yoğunluğunu belirtir. TA, BA ve SUA'nın negatif elektrostatik yüzey potansiyelleri (ESP) daha çok TA molekülünde kükürt atomu, BA molekülünde oksijen atomu ve benzene halkasında, SUA molekülünde ise oksijen atomları üzerindedir. Pozitif ESP ler ise moleküllerin kalanı üzerinde delokalize olmaktadır.

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), elektronik yoğunlukla ilgilidir. MEP in negatif (kırmızı renk) bölgeleri elektrofilik reaktiviteyi (elektronca zengin), ve pozitif (mavi renk) bölgeleri nükleofilik reaktivite ilgilidir. Ayrıca MEP yüzeyindeki hafifçe elektron eksik bölgeleri açık mavi, hafifçe elektronca zengin bölgeleri sarı ile nötr bölgeleri ise yeşil renk ile gösterilebilir. Şekil 3.49' da görüldüğü gibi TA da negatif bölge kükürt atomu, BA ve SUA'nın oksijen atomları üzerindedir ve elektrofilik etkileşme yaparlar.

Hesaplanan bütün kimyasal parametreler ( $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ ,  $\Delta E$ ,  $\mu$ ,  $MV$ ) Tablo 3.6 ve Tablo 3.7'de listelenmiştir. Bu parametreler, amitlerin gaz ve sıvı fazda nötral formları için hesaplandı. Nötral formda inhibitörlerin sıvı ve gaz fazında hesaplanan parametreleri arasında herhangi bir fark gözlenmemiştir. Ayrıca, teorik hesaplamalar, inhibitörlerin nötral ve protonlu formlarında yapılmıştır Elektronik özelliklerin inhibisyon etkileri ile ilişkilmesi sonucu nötr haldeki inhibitörlerin protonlu formlarından daha uyumlu olduğu bulunmuştur (Tablo 3.8 ve 3.9).

Tablo 3.8. 6-311G(3d, 3p) temel seti ile B3LYP ve B3PW91 metodları kullanılarak hesaplanan gaz fazında ve suda protonlanmış halde BA, TA ve SUA için hesaplanan  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $\Delta E$ ,  $\mu$  ve MV ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) değerleri.

B3LYP/ 6-311G(3d, 3p)	$E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$	$\Delta E(\text{eV})$	$\mu(\text{D})$	MV ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )
TA	-5.8265	-1.0800	4.7465	4.6227	53.140
TA <sup>(A)</sup>	-6.2311	-1.2278	5.0033	6.8077	69.501
TAH <sup>+</sup>	-3.9046	0.6313	4.5359	6.9220	70.108
TAH <sup>+(A)</sup>	-4.2570	0.2865	4.5435	10.311	68.750
BA	-7.1297	-1.3143	5.8154	3.4984	115.453
BA <sup>(A)</sup>	-7.2627	-1.4060	5.8567	4.9808	96.840
BAH <sup>+</sup>	-3.2332	-0.6408	2.5964	5.9010	102.148
BAH <sup>+(A)</sup>	-3.4441	-0.1809	3.2632	8.7254	83.582
SUA	-6.2910	-0.8670	5.424	7.6474	117.854
SUA <sup>(A)</sup>	-6.1261	-0.8585	5.2676	10.44	114.303
SUAH <sup>+</sup>	-2.2686	-1.3140	0.9546	9.0089	124.869
SUAH <sup>+(A)</sup>	-2.8939	-0.3073	2.5866	21.3971	106.182
B3PW91/ 6-311G(3d, 3p)	$E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$	$\Delta E(\text{eV})$	$\mu(\text{D})$	MV ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )
TA	-5.8510	-1.0498	4.8012	4.6349	56.009
TA <sup>(A)</sup>	-6.2744	-1.2871	4.9873	6.8053	53.149
TAH <sup>+</sup>	-3.8838	0.3317	4.2155	7.0116	52.594
TAH <sup>+(A)</sup>	-4.2703	0.6014	4.8717	10.385	64.247
BA	-7.1340	-1.3350	5.799	3.5	113.788
BA <sup>(A)</sup>	-7.3525	-1.4438	5.9087	4.892	99.572
BAH <sup>+</sup>	-3.2643	-0.3747	2.8896	6.1074	64.247
BAH <sup>+(A)</sup>	-3.5035	-0.2169	3.2866	8.8105	52.594
SUA	-6.3310	-0.8776	5.4534	6.919	112.417
SUA <sup>(A)</sup>	-6.1726	-0.8825	5.2901	9.631	131.417
SUAH <sup>+</sup>	-3.2392	-0.8931	2.3461	11.8912	124.869

Tablo 3.9. 6-311G(3d, 3p) temel seti ile B3LYP ve B3PW91 metotları kullanılarak hesaplanan gaz fazında ve suda nötr ve protonlu halde BA, TA ve SUA için hesaplanan kuantum kimyasal parametreler.

B3LYP/ 6-311G(3d, 3p)	I(eV)	A(eV)	$\chi$ (eV)	$\mu_c$ (eV)	$\eta$ (eV)	$\sigma$ (eV <sup>-1</sup> )	$\omega$ (eV)	$\Delta N$
TA	5.8265	1.0800	3.4533	-3.4533	2.3733	0.4214	2.5123	0.7472
TA <sup>(A)</sup>	6.2311	1.2278	3.7295	-3.7295	2.5017	0.3997	2.7799	0.6537
TAH <sup>+</sup>	3.9046	-0.6313	1.6367	-1.6367	2.2680	0.4409	0.5908	1.1824
TAH <sup>+(A)</sup>	4.2570	-0.2865	0.2865	-0.2865	2.2718	0.4402	0.3818	1.1037
BA	7.1297	1.3143	4.222	-4.2220	2.9077	0.3439	3.0652	0.4777
BA <sup>(A)</sup>	7.2627	1.4060	4.3344	-3.8344	2.9284	0.3415	3.2077	0.4551
BAH <sup>+</sup>	3.2332	0.6408	1.9370	-1.9370	1.2962	0.7715	1.4473	2.0010
BAH <sup>+(A)</sup>	3.4441	-0.1809	3.2632	8.7254	83.582	0.6129	1.0067	1.5897
SUA	6.2910	-0.8670	5.424	7.6474	117.854	0.3687	2.3616	0.6307
SUA <sup>(A)</sup>	6.1261	-0.8585	5.2676	10.44	114.303	0.3797	2.3157	0.6659
SUAH <sup>+</sup>	2.2686	-1.3140	0.9546	9.0089	124.869	1.7721	2.8430	4.6151
SUAH <sup>+(A)</sup>	2.8939	-0.3073	2.5866	21.3971	106.182	0.6247	5.1238	2.0875
B3PW91/ 6-311G(3d, 3p)	I(eV)	A(eV)	$\chi$ (eV)	$\mu_c$ (eV)	$\eta$ (eV)	$\sigma$ (eV <sup>-1</sup> )	$\omega$ (eV)	$\Delta N$
TA	5.8510	1.0498	3.4504	-3.4504	2.4006	0.4165	2.4796	0.7393
TA <sup>(A)</sup>	6.2744	1.2871	3.7808	-3.7808	2.4937	0.4010	2.8661	0.6455
TAH <sup>+</sup>	3.8838	-0.3317	1.7761	-1.7761	2.1078	0.4744	0.7448	1.2392
TAH <sup>+(A)</sup>	4.2703	-0.6014	1.8345	-1.8345	2.4359	0.4105	0.6908	1.0603
BA	7.1340	1.3350	4.2345	-4.2345	2.9077	0.3439	3.0833	0.4755
BA <sup>(A)</sup>	7.3525	1.4438	4.3982	-4.3982	2.9544	0.3385	3.2738	0.4403
BAH <sup>+</sup>	3.2643	0.3747	1.8195	-1.8195	1.4448	0.6921	1.1457	1.7928
BAH <sup>+(A)</sup>	3.5035	0.2169	1.8602	-1.8602	1.6433	0.6085	1.0529	1.5639
SUA	6.3310	0.8776	3.6043	-3.6043	2.7267	0.3667	2.3822	0.6227
SUA <sup>(A)</sup>	6.1726	0.8825	3.5276	-3.5276	2.6451	0.3781	2.3523	0.6564
SUAH <sup>+</sup>	3.2392	0.8931	2.0662	-2.0662	1.1731	0.8525	1.8196	2.1029
SUAH <sup>+(A)</sup>	2.9206	0.3791	1.6499	-1.6499	1.2708	0.7869	1.0701	2.1050

Tablo değerlerine bakıldığında molekülün E<sub>HOMO</sub> değerinin daha yüksek olması, metal yüzeyin boş d-orbitaline inhibitör elektronların daha kolay verilebileceğini ve molekülün korozyon önleme etkisinin daha büyük olacağını gösterir. Bu yüzden, E<sub>HOMO</sub> değerinde bir artış, adsorpsiyonu arttırabilir. E<sub>LUMO</sub> değerinin düşük olması, molekülün elektron alması için daha yetenekli olduğunu gösterir (Kandemirli ve Sağdıncı, 2007, Kara ve ark., 2012).



Tablo 3.8'e bakıldığında, nötr formdaki BA'nın en düşük  $E_{\text{HOMO}}$  değerinde (-7.1297eV) olduğu görülmektedir. Ayrıca, incelenen formların su içindeki  $E_{\text{HOMO}}$  değerleri daha düşüktür.  $E_{\text{LUMO}}$  değerleri ise molekülün nötral yapılarında daha düşük olduğunu ve nötral formların daha iyi elektron alma özelliği olduğunu gösterir.  $\Delta E$  değerinin daha küçük olması bileşiğin daha iyi korozyonu önleme etkisi gösterdiğini belirtir. Nötral halde TA'nın (4.7465 eV) diğer moleküllerle karşılaştırıldığında daha düşük enerji aralığına sahip olduğu Tablo 3.6'dan görülmektedir. Bu, TA molekülünün HOMO dan LUMO seviyesine bir elektronun kolayca transfer olacağını göstermektedir.

Dipol moment ( $\mu$ ), aynı zamanda bir korozyon engelleme sürecinin yönünü tahmin için kullanılan bir parametredir. Yüksek dipol momente sahip polar bileşiklerin genellikle metal yüzey üzerine daha yüksek korozyonu önleme etkileri olduğu bilinmektedir. Tablo 3.8'den görüldüğü gibi, çalışılan moleküllerde dipol moment su içinde gaz fazdakinden daha büyüktür. Deneysel inhibisyon etkinliği ile dipol momentten elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, herhangi bir ilişki bulunamamıştır. Ayrıca, TA hem gaz hem de sıvı fazda en düşük MV değeri gösterir.

Elektronegatiflik ( $\chi$ ), metalle paylaşılan elektron çiftini çekmek için moleküldeki bir atomun eğilimi gösterir. Daha önceki çalışmalar en iyi inhibitörün  $\chi$ 'sının en yüksek olduğu, halbuki diğer inhibitörlerin  $\chi$  değerinin düşük olduğunu göstermiştir. Sertlik ( $\eta$ ) ve yumuşaklık ( $\sigma$ ) kavramları, moleküler kararlılığı ve reaktiviteyi ölçmek için ihtiyaç duyulan önemli parametrelerdir. Sert bir molekül geniş bir enerji aralığına sahiptir, yumuşak bir molekül ise küçük bir enerji aralığına sahiptir. Yumuşak moleküller sert moleküllerden daha reaktiftir, çünkü yumuşak moleküller akseptöre daha kolay bir şekilde elektron verirler. Tablo 3.9'dan görüldüğü gibi, moleküllerin sertlik ve yumuşaklık değerleri, inhibisyon etkinliği azalırken (BA < TA < SUA) sertlik artar ve yumuşaklık azalır. Hesaplanan sonuçlar deneylerle uyumludur.

Mulliken popülasyon analizi (Mulliken, 1955) çoğunlukla molekülde yük dağılımının hesaplaması için kullanılır. Mulliken yük analizi tarafından elde edilen çalışılan moleküllerin atomik yükleri gaz ve sulu ortamda nötr ve protonlu formlarıyla birlikte Tablo 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.10. Nötral ve protonlu şekilde çalışılan inhibitörlerin B3LYP/6-311G(3d, 3p) ve B3PW91/ 6-311G(3d, 3p) metotları ile elde edilen Mulliken yük analizi değerleri.

B3LYP/ 6-311G(3d, 3p)												
	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>
TA	-0.436	-	-0.133	0.092	0.001	-	-	-	-	-	-	-
TA <sup>(A)</sup>	-0.431	-	-0.291	0.157	0.000	-	-	-	-	-	-	-
TAH <sup>†</sup>	-0.516	-	-0.286	0.053	0.045	-	-	-	-	-	-	-
TAH <sup>†(A)</sup>	-0.528	-	-0.493	0.022	0.033	-	-	-	-	-	-	-
BA	-0.413	-	-	0.409	0.150	-0.332	0.130	-0.256	0.015	0.305	-0.361	-
BA <sup>(A)</sup>	-0.412	-	-	0.456	-0.014	-0.295	0.113	-0.299	0.133	0.254	0.373	-
BAH <sup>†</sup>	-0.565	-	-	0.120	-0.081	-0.121	-0.051	-0.081	-0.181	0.120	-0.359	-
BAH <sup>†(A)</sup>	-0.589	-	-	0.561	-0.095	-0.135	-0.075	-0.176	-0.155	0.196	-0.393	-
SUA	-0.515	-0.561	1.233	0.394	-0.226	0.185	0.058	0.185	-0.226	-	-0.646	-0.645
SUA <sup>(A)</sup>	-0.533	-0.554	1.167	0.411	-0.221	0.166	0.069	0.166	-0.21	-	-0.669	-0.669
SUAH <sup>†</sup>	-0.525	-0.627	1.235	0.340	-0.178	0.049	0.498	0.003	-0.164	-	-0.645	-0.645
SUAH <sup>†(A)</sup>	-0.583	-0.644	1.077	0.381	-0.110	-0.064	0.183	-0.064	-0.110	-	-0.695	-0.695
B3PW91/ 6-311G(3d, 3p)												
	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>
TA	-0.478	-	-0.086	0.136	-0.007	-	-	-	-	-	-	-
TA <sup>(A)</sup>	-0.472	-	-0.244	0.207	-0.009	-	-	-	-	-	-	-
TAH <sup>†</sup>	-0.533	-	-0.249	-0.055	0.046	-	-	-	-	-	-	-
TAH <sup>†(A)</sup>	0.542	-	-0.454	0.032	0.034	-	-	-	-	-	-	-
BA	-0.469	-	-	0.428	0.174	-0.376	0.147	-0.208	-0.022	0.491	-0.418	-
BA <sup>(A)</sup>	-0.467	-	-	0.478	0.152	-0.340	0.128	-0.254	-0.045	0.441	-0.428	-
BAH <sup>†</sup>	-0.604	-	-	0.602	-0.049	-0.211	0.044	-0.114	-0.182	0.283	-0.425	-
BAH <sup>†(A)</sup>	-0.589	-	-	0.561	-0.095	-0.175	-0.075	-0.135	-0.155	0.195	-0.393	-
SUA	-0.530	-0.629	1.297	0.403	-0.245	0.213	0.153	0.213	-0.245	-	-0.666	-0.666
SUA <sup>(A)</sup>	-0.545	-0.613	1.231	0.420	-0.234	0.181	0.174	0.181	-0.233	-	-0.687	-0.686
SUAH <sup>†</sup>	-0.553	-0.598	1.273	0.661	-0.250	-0.283	-0.406	0.283	-0.250	-	-0.677	0.677
SUAH <sup>†(A)</sup>	-0.602	-0.694	1.136	0.377	-0.110	-0.077	0.217	-0.027	-0.110	-	-0.711	-0.711

N1 atomu BA ve TA inhibitörleri için en yüksek negatif yüke ve SUA molekülünde ise hem N atomları hemde O atomları moleküldeki diğer atomlara göre daha yüksek yüke sahiptirler. Bu durum protonlu fomlardaki moleküllerde de aynıdır.

#### 4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

A) 316 çeliğin 0,1 M NaCl çözeltisindeki korozyonu üzerine SUA, BA ve TA inhibitörlerinin etkileri araştırılmıştır. Kullanılan inhibitörlerin  $10^{-2}$  M derişimde etkin birer inhibitör oldukları görülmüştür. Derişim arttıkça korozyon hızları azalmış, polarizasyon dirençleri de artmıştır. Bu inhibitörlerin etkinlikleri 1 saat süre içinde TA>SUA>BA olarak değişmektedir. Kullanılan üç inhibitörde anodik yöndeki akım yoğunluğunu azaltmıştır. Bu nedenle anodik inhibitör olarak davranmışlardır.

B) Deneysel verilere göre çizilen  $C/\theta - C$  adsorpsiyon grafiğinin doğrusal olması klorürlü çözeltideki TA, SUA ve BA'nın çelik yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Elde edilen izoterm eğrisinden yapılan hesaplamalara göre üç inhibitör için de Kads değerinin yüksek olması, inhibitörlerin çelik yüzeyiyle etkileşimlerinin yüksek olduğunu göstermektedir.  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  değerinin negatif olması nedeniyle adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir. İnhibitörlerin çelik yüzeyine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur.

C) TA, SUA ve BA çalışılan tüm sıcaklık aralığında etkin birer inhibitör olarak davranmıştır. Sıcaklığın artması ile inhibisyon etkinliği tüm inhibitörler için azalmıştır. Elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyon azalmış, desorpsiyon artmıştır. Yani sıcaklık artmasıyla korozyon hızı artmıştır. Arrhenius eşitliğine göre elde edilen Ea değeri inhibitörlü çözeltilerde inhibitörsüz çözeltilere göre daha yüksektir.

D) Empedans verilerine göre inhibitörlerin derişimi arttıkça polarizasyon dirençlerinin arttığı, bununla beraber korozyon hızlarının azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca zamana bağlı empedans ölçümlerinde BA ve SUA inhibitörü 72.saatin sonuna kadar çeliği korumaya devam etmiştir. Ancak TA inhibitöründe aynı etki gözlenmemiştir. TA inhibitörü çeliği 24.saatin sonuna kadar korumuştur. 48. ve 72.saate sonunda polarizasyon dirençleri azalmıştır.

E) Kullanılan inhibitörlerin olası adsorpsiyon merkezlerini belirlemek ve inhibisyon mekanizmasını araştırmak için kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır.

Elde edilen verilere göre TA molekülünde HOMO orbitallerinde en yüksek elektron yoğunluğu S atomunda, BA ve SUA molekülünde ise benzen halkası, amit ve sülfonamit gruplarındadır.

TA molekülünde diğer inhibitörlere göre daha düşük enerji aralığına sahip olduğu görülmüştür. İnhibisyon etkinliği en fazla TA inhibitöründedir. Kuantum kimyasal hesaplamalar ve elektrokimyasal ölçüm sonuçları birbirlerini desteklemektedir.

## KAYNAKLAR

Alberty R., Silbey R., *Physical Chemistry*, 2nd ed., Wiley, New York, 845, 1997.

Ameer M. A., Fekry A. M., Inhibition effect of newly synthesized heterocyclic organic molecules on corrosion of steel in alkaline medium containing chloride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 11387-11396.

Arslan T., Kandemirli F., Ebenso E. E., Love I., Alemu H., Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium, *Corr.Sci.*, 2009, **51**, 35-47.

Ay C., Alternatif akım (A.A.) empedans tekniği ile bitüm kaplamalara uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1991, 14322.

Awad G. H., Assad A. N., Abdel G. A. M., Massoud S. S., Quantum-Mechanically Interpreting The Role Of Polyamines In Acid Corrosion Inhibition, *Protect. Met.*, 1997, **33**, 565-568.

Barsoukov E., Macdonald J. R., Impedance spectroscopy theory experimental and applications, 2nd ed., Wiley, *Interscience Publications*, 2005.

Bentiss F., Lagrenee M., Trainel M., 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-oxadiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media, *Corrosion*, 1999, **56(7)**, 733-742.

Cruz J., Martinez R., Genesca J., Garcia-Ochoa E., Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media, *Journal of Elec. Chem.*, 2004, **566**, 111-121.

Damaskin B. B., Petrii O. A., Batrakov B., Adsorption of organic compounds on electrodes, *Plenum Press*, New York, 1971.

Düdükcü M., Paslanmaz Çeliğin (316) Korozyon Davranışları Üzerine İletken Polimer Kaplamaların ve Organik İnhibitörlerin Katkılı Etkilerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004, 151748.

Ebenso E. E., Ekpe U. J., Ita B. I., Offiong O. E., Ibok U. J., Effect of molecular structure on the efficiency of amides and thiosemicarbazones used for corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid, *Material Chem. and Physics*, 1999, **60**, 79-90.

Elkadi L., Mernari B., Traisnel B., Bentiss F., Lagrenee M., The inhibition action of 3,6-(bis-2-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media, *Corrosion Science*, 2000, **42**, 703-719.

Ergun Ü., Yüzer D., Emregül K. C., The inhibitory effect of bis-2,6-(3,5-dimethylpyrazoly) pyridine on the corrosion behavior of mild steel in HCl solution, *Material Chem. and Physics*, 2008, **109**, 492.

Fang J., Li J., Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides, *Journal of Molecular Structure*, (THEOCHEM), 2002, **593**, 179-185.

Gad Allah A. G., Moustafa H., J. Quantum Mechanical Calculations of Amino-Pyrazole Derivatives as Corrosion Inhibitors for Zinc, Copper and  $\alpha$ -Brass in Acid Chloride Solutions”, *J. Appl. Electrochem.*, 1992, **22**, 644.

Gece, G., The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, *Corrosion Sci.*, 2008, vol. **50**, 2981.

Gopiraman M., Selvakumaran N., Kesavan D., Karvembu R., Adsorption and corrosion inhibition behaviour of N-(phenylcarbamothioyl)benzamide on mild steel in acidic medium, *Progress in Organic Coatings*, 2012, **73**, 104-111.

Hür E., Polianilin ile Türevlerinin Paslanmaz Çelik Yüzeyinde Elektrokimyasal Sentezi ve Anti-Korozif Özellikleri, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005, 168101

Jones D.A., *Principles and prevention of corrosion*, NJ074458, 40-350, 2004.

Kandemirli F., Sağdıç S., Theoretical study of corrosion inhibition of amides and thiosemicarbazones, *Corrosion Science*, 2007, **49**, 2118-2130.

Kara Y.S., Sağdıç S.G., Esme A., Theoretical Study on the Relationship between the Molecular Structure and Corrosion Inhibition Efficiency of Long Alkyl Side Chain Acetamide and Isoxazolidine Derivatives, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2012, vol. **48**, No. 6, 710-721.

Lgamri A., Abou El Makarim H., Guenbour A., Ben Bachir A., Aries L., El Hajjaji S., Electrochemical study of the corrosion behaviour of iron in presence of new inhibitor in 1M NaCl, *Progress in Organic Coatings*, 2003, **48**, 63-70.

Lin J. C., Chang S. L., Lee S. L., Corrosion inhibition of steel by thiourea and cations under incomplete cathodic protection in a 3,5% NaCl solution and sea water, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999, **29**(8), 911-918.

Martinez, S., Tagljar, I. S., *J. Mol. Struct. Theochem*, 2003, vol. **640**, 167.

Moore H.R., *US Patent*, 2,506, 785, 1950.

Mulliken, R. S. J., Electronic population analysis on LCAO-MO [linear combination of atomic orbital-molecular orbital] molecular wave functions, *Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1833-1846.

Olusegun K. A., James A. O., The effects of Aloe vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution, *Corrosion Science*, 2010, **52**, 661.

Özcan M., Tiyoüre ve Türevlerinin Yumuşak Çeliğin Asidik Ortamda Korozyonuna Sistemik Etkilerinin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005, 169960.

Özcan M., Dehri İ., Electrochemical and quantum chemical studies of some sulphur containing organic compounds as inhibitors for the acid corrosion of mild steel, *Progress in Organic Coatings*, 2004, **51**, 181-187.

Pillai K. C., Narayan R., Inhibition of Corrosion of Iron in Acids by Thiourea and Derivatives, *J.Electrochem. Soc.*, 1978, **125**, 1393.

Pourbaix M., *Atlas of Electrochemical Equilibria*, Pergamon London, 1966.

Quraishi M.A., Sardar R., Jamal D., Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by some aromatic hydrazides, *Materials Chem. and Physics*, 2001, **71**, 309-313.

Ravichandran R., Nanjundan S., Rajendran N., Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion of brass in NaCl solutions, *Applied Surface Science*, 2004, **236**, 241-250.

Sarikaya Y., *Fizikokimya*, 9. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2008.

Sastri V. S., Perumareddi J. R., *Corrosion*, 1996, **53**, 671.

Schwoegler E. J., Hutter C.A., *US Patent*, **2**, 582, 138, 1950.

Şahin M., Bilgiç S., Yılmaz H., The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums, *Applied Surface Science*, 2002, **195**, 1-7.

Taşal S., Bazı Kinolin Türevleri Üzerine Kuantum Kimyasal Çalışmalar, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.

Tebbjı K., Bouabdellah I., Aouniti A., Hammouti B., Oudda H., Benkaddour M., Ramdani A., N-benzyl-N,N-bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl]amine as corrosion inhibitor of steel in 1 M HCl, *Materials Letters*, 2007, **61**, 799-804.

Tüken T., Yazıcı B., Erbil M., The effect of nicotineamide on iron corrosion in chloride solutions, *Turkish Journal of Chemistry*, 2002, **26**, 735-742.

Üneri S., Korozyon ve Önlenmesi, Korozyon Derneği, Ankara, 1998.

Yang G., Ying L., Haichao L., Experimental studies on the local corrosion of low alloy steels in 3.5% NaCl, *Corrosion Science*, 2001, **43**, 397.

Yongming Tang, Fan Zhang, Shengxiang Hu, Ziyi Cao, Zhenglei Wu, Wenheng Jing, Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part I: Gravimetric, electrochemical, SEM and XPS studies, *Corrosion Science*, DOI:10.1016/j.corsci..04.053, 2013.

Zor S., Özkazanç H., The Inhibition Effect of Amides on Aluminium Corrosion in Chloride Solutions, *Protection metals and physical chemistry of surface*, 2010, **46**, 727-733.



## **ÖZGEÇMİŞ**

1988 yılında Elazığ'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Elazığ'da tamamladı. 2006 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2010 yılında mezun oldu. 2010 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'ndaki Yüksek Lisans eğitimine devam etmektedir. 2012 yılından itibaren Stelliferi-Korvella Fındık Fabrikası'nda Üretim Sorumlusu olarak çalışmaktadır.