

**YUMUŞAK ÇELİĞİN ASİDİK ORTAMDAKİ
KOROZYONUNA BAZI ORGANİK MADDELERİN İNHİBİTÖR
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF INHIBITION EFFECTS OF SOME
ORGANIC SUBSTANCES ON THE CORROSION OF MILD
STEEL IN ACIDIC MEDIUM**

NURGÖL KARADAŞ

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü' ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ahmet Akbaş

Üye (Danışman) : Prof. Dr. Nuran Özçiçek Pekmez

Üye : Prof. Dr. Elmas Gökoğlu

Üye : Prof. Dr. Meral Karakışla Şahin

Üye : Yrd. Doç. Dr. Zeynel Seferoğlu

ONAY

Bu tez/...../..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Erdem Yazgan
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YUMUŞAK ÇELİĞİN ASİDİK ORTAMDAKİ KOROZYONUNA BAZI ORGANİK MADDELERİN İNHİBİTÖR ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Nurgül Karadaş

ÖZ

İndol ve tiyazol grubu içeren 2-Metil-3-(tiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-1) ve bu organik boyarmaddenin inhibitör özellikleri üzerine fenil ve metil sübstitüentlerinin etkilerini incelemek için TAİ-1 in dört farklı türevi HCl korozif ortamında derişime bağılı olarak incelendi. Yumuşak çelik üzerinde bu moleküllerin inhibitör etkinlikleri Tafel ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi yöntemleri kullanılarak belirlendi. Bunların arasında en etkin korumayı sağılayan inhibitörün 1-Metil-2-fenil-3-(5-metiltiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-5) olduğı bulundu. İnhibitör derişimi arttıkça inhibisyon etkinliğı artmakta ve derişim 2×10^{-4} M olduğunda %90.1 maksimum değıerine ulaşmaktadır. Adsorpsiyon serbest enerjisi, aktivasyon enerjisi ve sıfır yük potansiyeli TAİ-5 in yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun fiziksel etkileşimlerle olduğunu, protonlanan inhibitör molekülleri Cl^- iyonu köprüleri üzerinden elektrostatik olarak tutunduğı sonucuna varıldı.

Anahtar Kelimeler: Korozyon inhibitörleri, adsorpsiyon, yumuşak çelik.

Danışman: Prof. Dr. Nuran Özçiçek PEKMEZ, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalı

INVESTIGATION OF INHIBITION EFFECTS OF SOME ORGANIC SUBSTANCES ON THE CORROSION OF MILD STEEL IN ACIDIC MEDIUM

Nurgül Karadaş

ABSTRACT

The inhibition effect of Phenyl and methyl substituents on inhibition properties of 2-Methyl-3-(thiazol-2-ylidiazenyl)-1H-indol (TAİ-1) and its derivatives in 1 M and 3 M HCl solution have been investigated in relation to the concentrations. The inhibition effect of these molecules have been determined by using Tafel and electrochemical impedance spectrochemical methods. The most effective one of inhibitor has been found TAİ-5 which has protect mild steel in maximum value with %90.1 at 2×10^{-4} M concentration. Adsorption free energies, activation energies and potential of zero charges have been indicated that the adsorption of 1-Methyl-2-phenyl-3-(5-methylthiazol-2-ylidiazenyl)-1H-indol (TAİ-5) on mild steel surface with physical interactions of protonated inhibitor molecules on Cl^- bridges.

Key Words: Corrosion inhibitors, adsorption, mild steel.

Advisor: Prof. Dr. Nuran Özçiçek PEKMEZ, Hacettepe University, Department of Chemistry, Analytical Chemistry Section

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren, çalışmamın yürütülmesi ve değerlendirilmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof.Dr. Nuran Özçiçek PEKMEZ' e,

Deneyisel çalışmalarımın yapılması için her türlü desteği esirgemiyen Hitit Üniversitesi Rektör Yardımcısı, Kimya Bölüm Başkanı Prof.Dr. Ahmet Akbaş' a,

Çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerinden istifade ettiğim hocam Prof.Dr. Kadir Pekmez ve çalışmalarımda ilgi ve yardımları ile bana destek olan çalışma grubu arkadaşlarım Mine ve Hıdır'a,

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim boyunca her konuda desteği sağlayan ve her zaman yanımda olan arkadaşlarım Gülsu, Arife, Kübra ve Esra'ya,

Çalışmamızda kullanılan organik maddelerin sentezini gerçekleştiren Yrd.Doç.Dr.Zeynel Seferoğlu'na,

SEM görüntülerinin alınmasında emeği geçen Prof.Dr.Yücel Şahin'e,

Yüksek lisans çalışmamın her aşamasında beni destekleyen, her türlü yardımlarını benden esirgemeyen aileme, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nurgül Karadaş

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

TAİ-1	2-Metil-3-(tiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol
TAİ -2	2-Fenil-3-(tiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol
TAİ -3	1-Metil-2-fenil-3-(tiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol
TAİ -4	2-Fenil-3-(5-metiltiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol
TAİ -5	1-Metil-2-fenil-3-(5-metiltiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol
M	Metal
YÇ	Yumuşak çelik
E_{PZC}	Sıfır Yük Potansiyeli
E_{corr}	Korozyon Potansiyeli
I_{corr}	Korozyon Akımı
SCE	Doygun kalomel elektrot
Z	İmpedans
Z'	Gerçek İmpedans
Z''	Sanal İmpedans
w	Alternatif Akım Frekansı
R_p	Polarizasyon Direnci
R_s	Çözelti Direnci
R_d	Difüz Tabaka Direnci
Q_{dl}	Çift Tabaka Kapasitansı
OHP	Dış Helmholtz Tabakası
ΔG°_{ads}	Adsorbsiyon Serbest Enerjisi
ΔS_{ads}	Adsorbsiyon Entropisi
ΔH_{ads}	Adsorbsiyon Entalpisi
E_a	Aktivasyon Enerjisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	2
GENEL BİLGİ	2
2.1. Korozyon ve Önemi	2
2.2. Korozyon mekanizması	3
2.3. Korozyon çeşitleri	5
2.4. Korozyonu önleme yöntemleri	8
2.4.1. Katodik Koruma	8
2.4.2. Anodik Koruma	9
2.4.3. Organik veya İnorganik Kaplama	9
2.4.4. Uygun Tasarım	10
2.4.5. İletken polimer kaplamalar	10
2.4.6. İnhibitör Kullanımı	11
2.4.6.1 İnhibitörlerin Sınıflandırılması	12
2.4.6.2 İnhibitör Etkinliğinin Saptanması	15
2.4.6.3 İnhibitör Uygulamalarında Dikkat Edilmesi Gereken İlkeler	16
BÖLÜM 3	26
MATERYAL VE METOD	26
3.1. Materyal	26
3.2. Metod	27
3.2.1. Elektrotların hazırlanması	27
3.2.2. Elektrokimyasal ölçümler	27
3.2.2.1. Tafel Ekstrapolasyon yöntemi	28
3.2.2.2. Elektrokimyasal impedans analizleri	28
3.2.2.3. Sıfır yük potansiyelinin belirlenmesi	29
BÖLÜM 4	30
SONUÇ VE TARTIŞMALAR	30
4.1. İnhibitör içermeyen HCl ortamında yumuşak çeliğin tafel eğrisi	31
4.2. TAİ-1 içeren HCl ortamında yumuşak çeliğin tafel eğrisi	32
4.3. TAİ-2 içeren HCl ortamında yumuşak çeliğin tafel eğrisi	33
4.4. TAİ-3 içeren HCl ortamında yumuşak çeliğin tafel eğrisi	33
4.5. TAİ-4 içeren HCl ortamında yumuşak çeliğin tafel eğrisi	34
4.6. TAİ-5 içeren HCl ortamında yumuşak çeliğin tafel eğrisi	35
4.7. HCl derişiminin TAİ-5 inhibitörü üzerine etkisi	36
4.8. inhibitörler içeren HCl ortamında Yumuşak Çeliğin impedans ölçümleri	39
4.8.1. Adsorpsiyon izotermi	48
4.8.2. Sıcaklık etkisi	51

4.9. TAİ-5 içeren 3M HCl çözeltisinde Yumuşak Çeliğin Sıfır Yük Potansiyelinin (PZC) belirlenmesi	59
4.10. TAİ-5 içeren ve içermeyen çözeltilere daldırılan Yumuşak Çelik elektrotların SEM görüntüleri.....	61
BÖLÜM 5.....	62
YORUM	62
KAYNAKLAR.....	65
EKLER.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil.2.1.Demirin Korozyonu	3
Şekil.2.2.Elektrikli ara yüzeyin şematik gösterimi	4
Şekil.3.1. E-log I polarizasyon eğrisi.....	28
Şekil 4.1. 2-Metil-3-(tiyazol -2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-1), 2-Fenil-3-(tiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-2), 2-Fenil-3-(5-metiltiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-3), 1-Metil-2 fenil-3-(tiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-4), 1-Metil-2-fenil-3-(5-metiltiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-5)' ün kimyasal formülü	30
Şekil 4.2. 1.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Tafel eğrisi	31
Şekil 4.3. a) 8.0×10^{-6} M b) 2.0×10^{-5} M c) 2.0×10^{-4} M TAİ-1 içeren 1.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Tafel eğrisi.....	32
Şekil 4.4. a) 8.0×10^{-6} M b) 2.0×10^{-5} M c) 2.0×10^{-4} M TAİ-2 içeren 1.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Tafel eğrisi.....	33
Şekil 4.5. a) 8.0×10^{-6} M b) 2.0×10^{-5} M c) 2.0×10^{-4} M TAİ-3 içeren 1.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Tafel eğrisi.....	34
Şekil 4.6. a) 8.0×10^{-6} M b) 2.0×10^{-5} M c) 2.0×10^{-4} M TAİ-4 içeren 1.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Tafel eğrisi.....	35
Şekil 4.7. a) 8.0×10^{-6} M b) 2.0×10^{-5} M c) 2.0×10^{-4} M TAİ-5 içeren 1.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Tafel eğrisi.....	36
Şekil 4.8. a) 8.0×10^{-6} M b) 2.0×10^{-5} M c) 2.0×10^{-4} M TAİ-5 bulunan 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Tafel eğrisi.....	37
Şekil 4.9. a) inhibitör bulunmayan b) 2.0×10^{-4} M TAİ-5 inhibitörü bulunan 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Tafel eğrisi.....	38
Şekil 4.10. a) İnhibitör bulunmayan b) 2.0×10^{-4} M TAİ-5 inhibitörü bulunan 1.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Tafel eğrisi.....	39
Şekil 4.11. Nyquist diyagramı	40
Şekil 4.12. Metal/çözelti ara yüzeyinin eşdeğeri olarak kabul edilen devre.....	41
Şekil 4.13. a) 2.0×10^{-5} M b) 2.0×10^{-4} M TAİ-3 içeren 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Nyquist spektrumu.....	42
Şekil 4.14. a) 2.0×10^{-5} M b) 2.0×10^{-4} M TAİ-3 içeren 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Bode spektrumu	42
Şekil 4.15. a) 2.0×10^{-5} M b) 2.0×10^{-4} M TAİ-4 içeren 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Nyquist spektrumu.....	43
Şekil 4.16. a) 2.0×10^{-5} M b) 2.0×10^{-4} M TAİ-4 içeren 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Bode spektrumu	43
Şekil 4.17. a) 4.0×10^{-6} M b) 2×10^{-5} M c) 4×10^{-5} M d) 2×10^{-4} M TAİ-5 içeren 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Nyquist spektrumu.....	44
Şekil 4.18. a) 4.0×10^{-6} M b) 8.0×10^{-6} M c) 2×10^{-5} M d) 4×10^{-5} M e) 2×10^{-4} M TAİ-5 içeren 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Bode spektrumu	44
Şekil 4.19. a) İnhibitör bulunmayan b) 2.0×10^{-4} M TAİ-3 c) 2.0×10^{-4} M TAİ-4 d) 2.0×10^{-4} M TAİ-5 içeren 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Nyquist spektrumları.....	45
Şekil 4.20. a) İnhibitör bulunmayan b) 2.0×10^{-4} M TAİ-3 c) 2.0×10^{-4} M TAİ-4 d) 2.0×10^{-4} M TAİ-5 içeren 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Bode spektrumları	45
Şekil 4.21. 3.0 M HCl ortamında farklı derişimlerde TAİ-5 için Frumkin adsorpsiyon izotermi.....	48
Şekil 4.22. 3.0 M HCl ortamında farklı derişimlerde TAİ-5 için Temkin adsorpsiyon izotermi.....	49

Şekil 4.23. 3.0 M HCl ortamında farklı derişimlerde TAİ-5 için Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	49
Şekil 4.24. 298 K de a) İnhibitör bulunmayan ortamda yumuşak çeliğin, b) TAİ-5 bulunan ortamda yumuşak çeliğin 3.0 M HCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrisi	52
Şekil 4.25. 303 K de a) inhibitör bulunmayan ortamda b) TAİ-5 bulunan ortamda yumuşak çeliğin 3.0 M HCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrisi.....	53
Şekil 4.26. 308 K de a) inhibitör bulunmayan ortamda b) TAİ-5 bulunan ortamda yumuşak çeliğin 3.0 M HCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrisi.....	53
Şekil 4.27. 313 K de a) inhibitör bulunmayan ortamda b) TAİ-5 bulunan ortamda yumuşak çeliğin 3.0 M HCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrisi.....	54
Şekil 4.28. 318 K de a) inhibitör bulunmayan ortamda b) TAİ-5 bulunan ortamda yumuşak çeliğin 3.0 M HCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrisi.....	54
Şekil 4.29. 323 K de a) inhibitör bulunmayan ortamda b) TAİ-5 bulunan ortamda yumuşak çeliğin 3.0 M HCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrisi.....	55
Şekil 4.30. 328 K de a) inhibitör bulunmayan ortamda b) TAİ-5 bulunan ortamda yumuşak çeliğin 3.0 M HCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrisi.....	55
Şekil 4.31. a) inhibitör içermeyen b) TAİ-5 inhibitörü içeren 3.0 M HCl ortamında yumuşak çeliğin 298-323 K sıcaklık aralığında çizilen $\ln I_{corr} - 1/T$ grafiği	57
Şekil 4.32. 3.0 M HCl ortamında TAİ-5 için 298-323 K sıcaklık aralığında çizilen $\log (\theta/1-\theta) - 1/T(K^{-1})$ grafiği	58
Şekil 4.33. Yumuşak çelik elektrotun 3 M HCl çözeltisinde elde edilen E-C _s grafiği ..	60
Şekil 4.34. Yumuşak çelik elektrotun 2×10^{-4} M TAİ-5 içeren 3 M HCl çözeltisinde elde edilen E-C _s grafiği.....	61
Şekil 4.35. a) inhibitör bulunmayan b) TAİ-5 bulunan 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin 24 saat bekletme sonucu alınan SEM görüntüleri	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. TAİ-5 inhibitörü için 3.0 M HCl çözeltisinde elde edilen Potansiyodinamik Polarizasyon Parametreleri (YÇ: Yumuşak çelik)	37
Çizelge 4.2. 3.0 M HCl çözeltisi içinde farklı derişimlerde TAİ-5 içeren ve içermeyen ortamlarda yumuşak çelik elektrot ile elde edilen Nyquist diyagramlarından belirlenen polarizasyon dirençleri (R_p), çift tabaka kapasitansı (Q_{dl}) ve yüzde inhibisyon etkinliği (% IE) değerleri (Y.Ç: Yumuşak çelik)	47
Çizelge 4.3. 3.0 M HCl çözeltisi ve 2×10^{-4} M TAİ-5 inhibitörü derişiminde potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle farklı sıcaklıklarda elde edilen verilerden belirlenen θ , %IE, E_a değerleri (YÇ: Yumuşak çelik).....	56

BÖLÜM 1

1.GİRİŞ

Metaller, enerji ve işgücü harcanarak doğadaki filizlerinden elde edilirler. Fakat metaller, çevreleriyle etkileşim koşullarına bağlı olarak, kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla, korozyona uğrarlar ve yeniden bileşikleri haline dönüşürler. Ekonomik, güvenlik ve çevresel etkilerin önemi ele alındığında korozyonun endüstriyel dünyadaki ciddi problemlerden biri olduğu söylenebilir. Korozyon nedeniyle meydana gelen malzeme, enerji ve emek kaybının yıllık değeri, ülkelerin gayri safi milli gelirlerinin yaklaşık % 5' i düzeyindedir. Bu değer ciddi bir ekonomik kayıp demektir. Korozyon maddi kayıplardan başka, çevre kirliliğine de yol açar. Korozyonu önleme yöntemlerini doğru uygulamak suretiyle korozyon kayıpları %20 ile 40 arasında azaltılabilir. Doğal bir olay olan korozyon tamamen önlenemez. Bununla birlikte, sistemin özelliklerine uygun olarak seçildiğinde başarı ile uygulanabilen değişik koruma teknikleri malzemenin ömrünü uzatarak daha verimli kullanılmasını sağlar. Bunlar, katodik koruma, anodik koruma, yüzey işlemleri (boyama, polimer filmi kaplanması v.b.), sistemin tasarımı sırasında alınacak tedbirler, ortam koşullarının değiştirilmesi gibi yöntemlerdir. Yüzeyde kapatıcı bir etki yaparak ortamla etkileşecek alanı dolaylı ya da direkt olarak azaltmak amacıyla yararlanılan tekniklerden birisi de inhibitör kullanılmasıdır.

Yumuşak çelik sanayide yaygın olarak kullanılan bir malzemedir ve kolaylıkla korozyona uğrar. Korozyon ürünlerinin sistemin ısı transferi üzerinde negatif etkileri nedeniyle periyodik olarak asit çözeltileri ile temizlenmeleri (pickling) gerekmektedir. Temizleme işlemi sırasında metal yüzeyinde madde kayıpları olmaktadır. Bu çalışmada, yumuşak çeliğin asitli ortamda korozyonunu önlemek amacıyla, indol ve tiyazol grubu içeren tiyazolilazoindol türevlerinin (2-Metil-3-(tiyazol-2-ildiazetil)-1H-indol (TAİ-1)) inhibisyon etkileri araştırılacaktır. Bu organik boyarmaddenin inhibitif etkisi üzerine fenil ve metil sübstitüentlerinin etkilerini incelemek için TAİ-1 in türevleri (2-Metil-3-(tiyazol-2-ildiazetil)-1H-indol (TAİ-1), 2-Fenil-3-(tiyazol-2-ildiazetil)-1H-indol, 2-Fenil-3-(5-metiltiyazol-2-ildiazetil)-1H-indol, 1-Metil-2-fenil-3-(tiyazol-2-ildiazetil)-1H-indol, 1-Metil-2-fenil-3-(5-metiltiyazol-2-ildiazetil)-1H-indol) çalışılacak ve en etkin korumayı sağlayan inhibitörün özellikleri belirlenecektir.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Korozyon ve Önemi

Metallerin hemen hemen hepsi doğada bileşik halinde bulunurlar. Bu bileşiklerden ilave malzeme, enerji, emek ve bilgi kullanmak suretiyle metal veya alaşım üretilir. Üretilen metal ve alaşımların ise tekrar kararlı durumları olan bileşik haline dönme eğilimleri yüksektir. Bu nedenle, metaller içinde buldukları ortamın elemanları ile reaksiyona girerek önce iyonik duruma, sonra da ortamdaki başka elementlerle birleşerek oksitleri haline dönmeye çalışırlar. Böylece, kimyasal değişime veya bozunuma uğrarlar. Sonuçta, metallerin fiziksel, kimyasal, mekanik ve elektriksel özelliklerinde istenmeyen bazı değişiklikler meydana gelir ve bu değişiklikler bazı zararlara yol açar. Ortamın kimyasal ve elektrokimyasal etkilerinden dolayı metal malzemelerin bozunma reaksiyonuna, hem de bu reaksiyonun neden olduğu zarara korozyon adı verilir. Korozyon ürünleri koşullara bağlı olarak metal yüzeyinde kalabilir veya metal yüzeyinden hemen uzaklaşabilir. Korozyon ürünlerinin yüzeyden hemen uzaklaşması korozyon olayının devam etmesi anlamına gelir. Ürünlerin yüzeyde kalması durumunda ise korozyonun zamanla azalması veya tamamen durması söz konusu olabilir. Metal yüzeyinde kalan ve sıkı bir film oluşturan ürünler, genelde metal oksitleridir. Örneğin Alüminyum üzerinde oluşan ince Al_2O_3 filmi koruyucu nitelikte bir oksittir. Yüzeyi tamamen korumayan poröz yapıli oksitler de oluşabilir. Oluşan oksit poroziteye bağlı olarak korozyonu belirli ölçüde önlese de tamamen durdurmaz. Pas olarak nitelenen demir oksitler bu niteliktedir. Bazı demir oksitler korozyonu belirli ölçüde yavaşlatabilir.

Enerji ve emek sarf edilerek doğadan kazanılan metaller korozyonla tekrar doğaya dönmektedir. Korozyon sonucu kaybedilen metaller sonucunda, elde edilmesi sırasında harcanan enerji, emek, para boşa gitmektedir (Erbil, 1985). Emek sarfederek üretilen metallerin geri dönüşleri ekonomik açıdan olduğu kadar insan sağlığı bakımından da önemlidir. Korozyon sonucu dayanıklılığını yitirmiş yapıtların ani çökmesi iş kazalarına neden olur. Korozyon ürünlerinin besin maddeleri ve ilaçlar içine sızması da insan sağlığı açısından tehlikeli sonuçlar doğurabilir. Özellikle nükleer santrallerde nükleer atıkların depolanması, taşınması v.b konularda korozyondan kaynaklanan ve beklenmedik anda ortaya çıkan arızalar geriye dönüşü olmayan felaketslere neden olabilir. Dünya rezervlerinin sınırlı olması nedeniyle boşa giden her türlü emek ve enerji dışında metalik malzemelerin geleceğe ait stokları da verimsizce kullanılmış olacaktır.

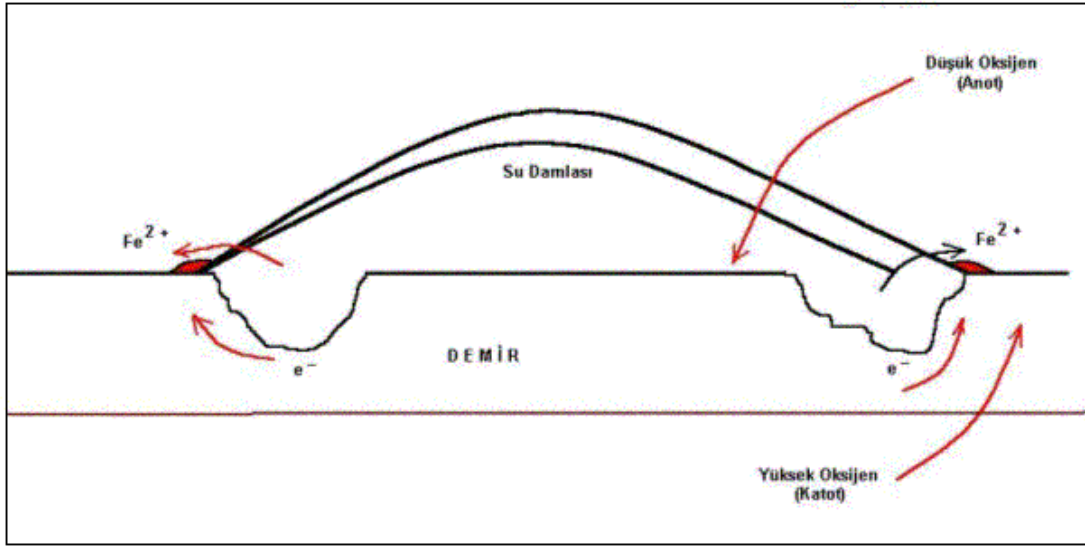
2.2. Korozyon mekanizması

Metallerin korozyonu sulu veya susuz ortamlarda görülebilir. Normal koşullarda gerçekleşen korozyon çok miktarda su içeren ortamlarda ya da nemin yoğunlaşması ile oluşan sıvı tabakaları içinde meydana gelebilir. Korozyon sırasında anodik ve katodik reaksiyonlar birlikte yürür. Demir metalinin bulunduğu ortamdaki anodik ve katodik reaksiyonlar şunlardır:

Anodik Reaksiyon : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e^{-}$ (iyonlaşma)

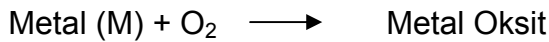
Katodik Reaksiyon : $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 e^{-} \rightarrow 2 \text{OH}^{-}$
 $2 \text{H}^{+} + 2 e^{-} \rightarrow \text{H}_2$ (Asidik Ortamda)

Toplam Reaksiyon : $\text{Fe} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ (Pas)



Şekil 2.1. Demirin Korozyonu

Susuz ortamda korozyon ise yüksek sıcaklıklarda metalin oksijenle birleşerek doğrudan oksit oluşturmasıdır. Bir metalin oksijen ile verdiği tepkime basit olarak şöyledir :



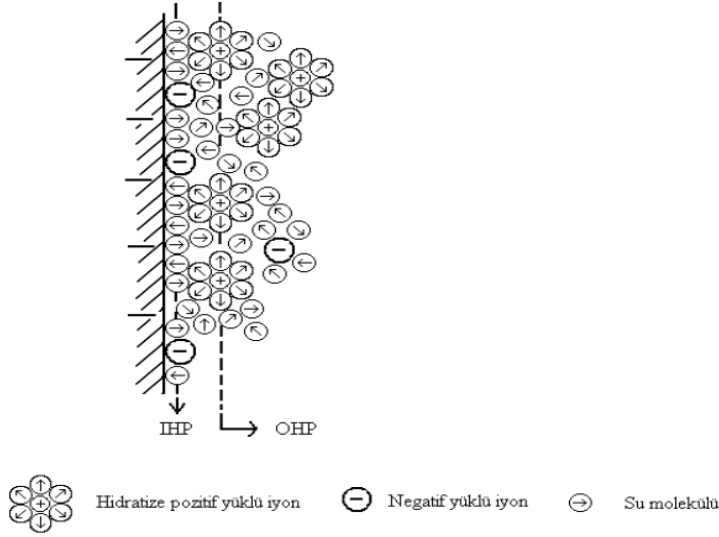
Korozyon birbiri ile elektriksel ve elektrolitik teması olan ve aralarında potansiyel farkı oluşan iki metalik bölge veya nokta arasında meydana gelir. Bu bölge veya noktalardan potansiyel bakımından daha pasif olanın yüzeyinde katodik reaksiyon meydana gelir, daha aktif olan diğer bölge veya nokta ise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

a) Metal veya alaşımın yapısal, kimyasal, mekanik veya ısıl farklılıklar gösteren bölgeleri arasında potansiyel farkı oluşabilir.

b) Farklı iki metal veya alaşımın birbirine temas etmesi nedeniyle potansiyel farkı oluşabilir.

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

Korozyon, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşir. Elektriksel ara yüzey terimi bir elektrolitin sınırında fazlar arasındaki bölgeyi oluşturan iyonlar, gelişmiş yönlendirilmiş dipoller (su molekülleri) ve elektronların sıralanışını anlatmak için kullanılır (Şekil 1.1).



Şekil 2.2. Elektrikli arayüzeyin şematik gösterimi.

Metal yüzeyinin birinci sırası su molekülleri veya bazı özel iyonlarla kaplıdır ve bu elektrotun hidrasyon tabakasıdır. Elektrot yüzeyinde veya daha genel olarak bir metal yüzeyinde yürüyen olaylara yüzeyde özel adsorplanan iyonlar etki eder. Özel adsorpsiyonun büyüklüğü, çözeltideki iyonların doğası ile denetlendiği gibi, metalin doğasına ve uygulanan gerilime de bağlıdır. İkinci sıra hidratlaşma eğilimi daha fazla olan küçük artı yüklü iyonlardan oluşur. Metal yüzeyine adsorplanmış iyonların merkezinden geçirilen düzleme İç Helmholtz Düzlemi (IHP), hidratize iyonların merkezinden geçen düzleme ise Dış Helmholtz Düzlemi (OHP) denir. Elektriksel ara yüzey kendi içinde iki katmandan oluşur:

- 1-) Metal ile dış Helmholtz düzlemi arasında kalan yoğun elektriksel çift tabaka,
- 2-) Dış Helmholtz düzlemi ile çözelti içlerine doğru uzanan ve elektriksel yük yoğunluğu çözelti içine doğru gidildikçe azalan ve sıfıra düşen difüz tabaka.

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

2.3. Korozyon çeşitleri

Değişik ortamlarda oluşan korozyon olayları birbirinden oldukça farklılık göstermektedir. Pratik olarak birbirinden ayırt edilebilen korozyon türleri şunlardır:

Üniform korozyon (Genel korozyon): Metal yüzeyinin her noktasında aynı hızla yürüyen korozyon çeşididir. Normal olarak korozyon olayının bu şekilde yürümesi beklenir Üniform korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı derecede incelir.

Çukur korozyonu: Metal yüzeyinin bazı noktalarında çukur oluşturarak meydana gelen korozyon türüdür. Bu tip korozyon, mikro yapıda tane içlerinde ve metaller arası parçacıklarda oluşmaktadır. Özellikle ısı işlem gören alaşımlarda oksit filmi tamamıyla üniform olmayıp heterojen bir yapıdadır. Hızlı soğutmadan dolayı veya metal üzerinde oluşmuş gerilmelerden dolayı oksit tabakasında mikro çatlaklar oluşur. Bu olay filmin kırılmasına ve çukur korozyonunun oluşmasına öncülük eder. Anot ve katot bölgeleri birbirinden kesin şekilde ayrılmıştır. Anot, yüzeyin herhangi bir noktasında açılan çukurun içindeki dar bir bölge, katot ise çukurun çevresindeki çok geniş bir alandır. Korozyon sonucu çukur gittikçe büyüyerek metalin o noktadan kısa sürede delinmesine neden olur. Bu nedenle çukur tipi korozyon çok tehlikeli bir korozyon türü olarak kabul edilir. Çukur korozyonun seviyesi hem metalurjik yapıya hem de çevresel koşullara bağlıdır

Galvanik korozyon: İki farklı metalin bağlantısından ileri gelen bir korozyon çeşididir. Bu tip korozyona çok rastlanır. Metallerden daha soy olanı katot, daha aktif olanı ise anot olur Böylece bir korozyon hücresi meydana gelir. Bu hücrede yalnız anot olan metal korozyona uğrar ve korozyon hızı genellikle katodik metal tarafından kontrol edilir. Örneğin, galvanik korozyon, gerilmeli korozyon çatlamasına dirençli bir alaşımın direncinin azalmasına sebep olmaz. Bu tip korozyonda, büyük katot ile bağlantılı küçük anot en kötü durumdadır. Böyle durumlarda en uygun koruma yöntemi, kaplama yapmak veya katodik metali anodik malzemedan izole etmektir.

Galvanik korozyonda anot ve katot yüzeylerinin birbirlerine oranla büyüklükleri çok önemlidir. Anot yüzeyinin küçük, katot yüzeyinin büyük olması istenmeyen bir durumdur. Bir hücrede akım geçerken akım yoğunluğu, küçük yüzeyli bir elektrotta büyük yüzeyli bir elektroda oranla daha büyüktür. Anodik bölgede akım yoğunluğu ne

kadar büyükse korozyon o kadar hızlı olur. Örneğin iki çelik levha küçük perçin bakır çivileri ile birleştirilip deniz suyuna daldırılırsa çelik levhalarda hafif bir korozyon olur. Fakat bakır levhalar küçük çelik perçin çiviler ile birleştirilip deniz suyuna daldırılırsa çelik perçin çivilerde şiddetli korozyon gözlenir. Bu nedenle malzeme tasarımında küçük anot büyük katot etkisinden kaçınmak gerekir (Karacif, 2006).

Çatlak korozyonu: Metal yüzeyinde bulunan çatlak, aralık veya cep gibi çözeltilerin durgun halde kaldığı bölgelere oksijen transferi güçleşir. Bunun sonucu olarak bu bölgeler anot, çatlağın çevresindeki metal yüzeyleri katot olur. Çatlak korozyonu yalnız metal yüzeyinde bulunan bir çatlakta değil, metal olmayan bir malzeme ile metal yüzeyi arasında da meydana gelebilir. Metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama tabakası altında yürüyen bir korozyon türüne de filiform korozyonu denir. Bu korozyon tipi, çatlak korozyonunun bir türü olarak kabul edilebilir.

Kabuk altı korozyonu: Metal yüzeyinde korozyon ürünlerinin oluşturduğu veya başka bir nedenle oluşan bir kabuk (birikinti) altında meydana gelen korozyona kabuk altı korozyonu denir. Bu korozyon kabuk altının rutubetli olmasından ve yeteri kadar oksijen alamamasından kaynaklanır. Çünkü kabuk altında sıvı hareketi yoktur. Bu durum çatlak korozyonuna benzer bir ortam yaratır. Kabuğun altı anot, kabuk çevresi ise katot olur. Örneğin, boru yüzeylerini izole etmek amacı ile sarılan cam pamuğu yağış nedeniyle ıslanırsa, bu bölgelerde şiddetli bir kabuk altı korozyonu başlar.

Seçimli korozyon: Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır. Bu tip korozyona en iyi örnek, pirinç alaşımı içinde bulunan çinkonun bakırdan önce korozyona uğraması verilebilir.

Taneler arası korozyon: ; Bir metalin kristal yapısında tanelerin sınır çizgisi boyunca veya tane sınırlarının hemen bitişiğindeki bölgelerde meydana gelen korozyona taneler arası korozyon denir. Taneler arası korozyonun en tipik örneği paslanmaz çeliklerde görülür. Eğer bir alaşıma kötü ısıl işlem uygulanmış ise bu tip korozyon ile karşılaşılır. Örneğin alümiyum alaşımı tane sınırı korozyonuna hassastır. Alümiyum-bakır alaşımlarında çözeltili ısıl işleminde alaşımın yeterli hızda soğutulmaması $CuAl_2$ fazının tane sınırları yakınında çökmesine yol açar. $CuAl_2$ nin ayrışması, tane sınırları yakınındaki bölgelerin bakır kaybetmesine neden olur. Tane sınırları

bitişğinde oluşan bakırca zayıf bölgeler, tane içlerine ve $CuAl_2$ fazına ait bölgelere göre anodik rol oynar ve bu bölgeler hızla çözünürler. Korozyon, direkt tane sınırları bölgesinde sınırlıdır ve çıplak gözle görülmeyebilir. Bu tip korozyon çukur korozyonuna göre daha hızlı yayılır (Karacif, 2006).

Erozyonlu korozyon: Korozif çözeltilerin metal yüzeyinden hızla akması halinde, korozyon olayı yanında erozyon da meydana gelir. Bu durum korozyon hızının da artmasına neden olur. Bunun nedeni, oluşan korozyon ürünlerinin akışkan tarafından sürüklenerek götürülmesidir Erozyonlu korozyon olayı daha çok hareketli akışkanların bulunduğu ekipmanlarda, (borular, dirsekler, valfler, pompalar, santrifüjler, pervaneler, karıştırıcılar, ısı değiştiriciler vb.) söz konusu olabilir.

Aşınmalı korozyon: Birbiri üzerinde kayan iki yüzeyin aşınması ile birlikte yürüyen korozyon olaylarına aşınmalı korozyon denir. Aşınmalı korozyon daha çok metallerin yığın halinde uzun mesafelere taşınmaları sırasında ve yumuşak bağlantı yapılmış elemanlar arasında görülür. Aşınmalı korozyonun oluşması için ortamda suyun bulunmasına gerek yoktur.

Stres korozyonu: Korozif ortamda bulunan bir metal aynı zamanda statik bir gerilme altında ise, metalin çatlayarak kırılması, korozyonun başlaması için uygun bir ortam yaratır. Normal halde korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir kabuk oluşturduğu halde, stres altında iken kabuk oluşturamaz. Bunun sonucu olarak korozyon hızla devam ederek metalin o bölgede çatlamasına neden olur._Periyodik olarak yükleme - boşaltma şeklinde etkiyen dinamik bir stres altında bulunan bir metal zamanla yorulur. Yorulmuş halde bulunan metal, normalden daha küçük gerilmelerin etkisi ile çatlayabilir. Bununla birlikte korozyon daha hızlı bir şekilde ilerler. Bu tip korozyona yorulmalı korozyon denir.

Kaçak akım korozyonu: Doğru akım ile çalışan raylı taşıt araçları, doğru akım taşıyan yüksek voltajlı elektrik hatları ve kaynak makinaları zemin içine kaçak akım yayarlar. Bu kaçak akımlar çevrede bulunan metalik yapılara girerek korozyona neden olurlar. Örneğin bir yeraltı tren hattına paralel giden boru hattında kaçak akım korozyonu meydana gelebilir.

Mikrobiyolojik korozyon: MIC (mikrobiyolojik etkidenden kaynaklanan korozyon veya mikrobiyolojik korozyon), mikroplar, bakteriler ve mantarlar tarafından başlatılan veya hızlandırılan korozyon türüdür. MIC, genellikle, normal korozyon olaylarından farklı yapıda olmayıp, bazı mikro canlıların korozyonun reaksiyon hızını artırması şeklinde kendini gösterir. Normal korozyon olayının mevcut olmadığı ortamlarda MIC olayına nadiren rastlanır. Başka sebeplerle meydana gelen korozyon olaylarına ayrıca MIC olayları da katılarak korozyon hızını artırıcı etki yapar. 100 yılı aşkın bir süre önce ortaya çıkarılan MIC'un, modern endüstriyel sistemler için ciddi bir problem olduğunun farkına son 30 yılda varılmıştır. MIC, özellikle enerji ve petrol sanayiinde, mikrobiyolojik korozyondan kaynaklanan yangın problemleri gibi zaman zaman ciddi hasarlarla sonuçlanan birçok soruna yol açmaktadır. MIC, metal ve yapı malzemelerine olan korozyon zararlarının yaklaşık % 20'sini oluşturmaktadır. Dünya genelinde MIC'in direkt olarak sebep olduğu zararın yıllık 30–50 Milyar \$ mertebesinde olduğu tahmin edilmektedir. Örneğin, boru hatlarında meydana gelen korozyonun % 15-30'unu oluşturan MIC ile mücadele etmek amacıyla, sadece doğal gaz endüstrisinde yılda 1.2 Milyar \$ harcama yapılmaktadır.

2.4. Korozyonu Önleme Yöntemleri

2.4.1. Katodik Koruma

Katodik koruma pratikte çelik, bakır, kurşun ve pirinç gibi metallere, her türlü korozyon ortamında toprakta veya sulu ortamlarda uygulanır. Paslanmaz çelik, alüminyum gibi pasifleşen metaller de bu yöntem ile çukur korozyonundan korunur (Uhlig & Revie, 1985). Katodik koruma ilk defa Sir Humphry Davy tarafından 1824'te uygulanmış ve gemi tekneleri çinko anotlarla korunmuştur (Fontana & Green, 1967; Uhlig & Revie, 1985). Yöntemin etkin olarak uygulanmaya başlaması yaklaşık 100 yıl sonra Amerika'da yeraltı petrol borularının korunmasıyla başlar. Günümüzde binlerce yıllık gömülü borular ve kablolar katodik koruma yöntemi ile etkin şekilde korunmaktadır. Katodik koruma iki ayrı yöntem ile uygulanır: Dıştan doğru akım vererek yapılan katodik korumada yapıt elektriksel olarak eksi yapılır ve katot gibi davranır. İkinci elektrot elektriksel olarak artı yapılır ve anot olarak devreyi tamamlar. Akım anottan elektrolite (toprağa ya da deniz suyuna) elektrolitten, katodik olarak korunan yapıta akmaktadır. İkinci yöntem, kurban anot ile katodik korumadır. Bu yolla yapılan katodik korumalarda dış enerji kaynağı kullanılmaz. Korunacak metalden daha aktif olan başka bir metal veya alaşım metale bağlanır. Aktif metal, çiftin anodu

olacağından korunacak metal katot olur ve metal korozyona karşı korunmuş olur. Sonuç olarak aktif metal, anotun çözünmesi sonucu salınan elektronlar korunacak yapıya pompalanacak olan elektron akışını sağlamış olacaktır. (Üneri, 1985).

Genel olarak katodik koruma uygulaması yapılacak metalik malzemenin su ya da toprak içinde gömülü olması gerekir. Gemi gövdeleri ve yeraltı boruları için kurban anot kullanılır. Köprü ayakları, dalga kırıcılar, gömülü petrol tankları v.b için uygulanacak katodik korumada kurban anodun yetersiz kalması halinde dıştan akım ya da potansiyel uygulaması yapılarak koruma gerçekleştirilir.

2.4.2. Anodik Koruma

Anodik koruma, metalin anodik yönde polarize edilerek pasif hale getirilmesi ilkesine dayanır. Başka bir deyişle, metalin potansiyelini korozyon potansiyeline göre daha anodik değerlerde tutarak korozyon hızının azaltılması yöntemidir. Metal başlangıçta bir miktar çözünerek yüzeyinde pasif bir tabaka oluşturulur ve düzenli olarak uygulanan anodik pasif potansiyel ile oluşan pasif tabakanın sürekliliği sağlanır. Pasiflik bölgesinde uygulanan potansiyel, metalin daha aşırı aşınmasını önler. Bu yöntem pasifleşmeyen metallerde uygulanmadığı gibi, bilinçsizce yapılacak bir anodik koruma uygulaması da çok büyük zararlara neden olabilir Bu nedenle, metalin akım-potansiyel karakteristikleri iyi bilinmelidir (Erbil, 1985).

2.4.3. Organik veya İnorganik Kaplama

Metal yüzeyini kaplayarak iletken ortamla bağlantısını kesmek, korozyondan koruma uygulamalarının en yaygın olanlarından biridir. Kaplamalar organik boyalarla veya metalik boyalarla yapılabilir. (Erbil, 1985)

a) Organik boyalarla yapılan kaplamalarda, boyanın koşullara uygun seçilmesi zorunludur. Yüzeyin sıkı kapatılması gerekir. Ters durumda, kabuk altı ve çukur korozyonuna neden olabileceği için, boyanmamış koşullardan daha da zararlı olabilir.

b) Metalik boyalarla yapılan kaplamalarda, boyanın koşullara uygunluğundan başka, boya içindeki metalin, korunması istenen metale göre, potansiyeli çok önemlidir. Daha soy bir metalle yapılacak kaplamada yüzeyin çok sıkı kapatılması sağlanmalıdır. Yüzeyde kalacak en küçük bir açıklık, büyük katot etkisiyle, metalin hızla delinmesine yol açar. Yapıta göre daha soy olan bir metalle yapılan kaplamada böyle bir sorun olmaz.

c) Hem çalışma koşullarında korozyona karşı dayanıklı olması, hem de ekonomik olması için, birçok uygulamada, metallerin yüzeyi daha soy ve dayanıklı metallere ince bir tabaka halinde kaplanır.

2.4.4. Uygun Tasarım

Parçanın korozyon ortamıyla temasını en aza indirmek için uygun tasarım yapılmalıdır. Birden fazla malzemenin kullanılması kaçınılmaz olan sistemlerde hemen yanındaki diğer malzeme için tehlikeli olmamalıdır. Yani galvanik seride birbirine uzak olan metaller arasında temastan kaçınılmalıdır. Eğer bu başarılamazsa, galvanik korozyonu önlemek için plastik veya kauçuk kullanılarak metal malzemelerin teması önlenmelidir. Çelik levhaları birleştirmek için alüminyum perçinler kullanıldığında, perçinler korozyona uğrar. Eğer alüminyum levhaları birleştirmek için çelik perçinler kullanılırsa, alüminyum levhada oluşan galvanik korozyon, perçinlerin gevşemesine veya işlevini yapamaz hale gelmesine neden olabilir. Bu durumlarda, bağlantıları izole contalarla ayırmak ya da galvanik davranışları birbirine çok yakın malzemeleri yan yana kullanmak gerekir. Gerek bağlantılar ve gerekse sistemin genel geometrisi, sistem üzerinde her türlü birikintinin oluşmasına olanak tanımamalıdır. Üst kısımda su birikintisi oluşması, dipte (özellikle kazanlarda) tam boşalmanın sağlanmaması ve elektriksel koruma uygulanacak sistemlerde potansiyelin homojen dağılmaması korozyon için risk faktörleridir ve dizayn aşamasında bunlar göz önünde bulundurulmalıdır.

2.4.5. İletken polimer kaplamalar

İletken polimerler, konjuge Π bağı sistemine sahiptirler ve bu nedenle katkılama işlemi ile oldukça yüksek iletkenlik değerlerine ulaşabilir. Konjuge polimerlerin Π sistemleri kimyasal veya elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenmeye karşı oldukça duyarlıdır. Bu şekilde bu polimerlerin optik ve elektriksel özellikleri değiştirilebilir. İletken polimerlerin iki ana uygulaması vardır. Birinci grupta bu polimerlerin iletkenliğinden faydalanılır. İkinci grupta ise elektroaktivitesinden faydalanılır. Elektriksel iletken polimerlerin; doldurulabilen piller, foto-elektrokimyasal hücreler, güneş pilleri, katı hal devreleri, elektro-optik devreler, sensörler, elektrokataliz ve kaplama malzemeleri gibi birçok uygulama alanı vardır. Elektroaktif polimer kaplamaların yükseltgenebilen metallerin korozyonunu önleyici madde olarak kullanılması elektrokimyada kullanılan diğer ilgi çekici bir uygulama alanıdır. İletken

polimer kaplamalar, geleneksel kaplama yöntemlerinden farklıdır. İletken polimer kaplamaların metalleri korozyondan koruma mekanizması, hem koroziv maddelere karşı fiziksel bariyer oluşturması hemde koruyucu pasif oksit filminin metal yüzeyinde oluşumuna yardımcı olmasına dayanmaktadır. İkinci mekanizma, iletken polimerlere ait önemli bir anti korozyon özelliğidir. Çözünmüş oksijen ile kendi kendini tekrar oksitler. Böylece hasar görmüş yüzey tekrar pasiflenir (Karacif 2006).

2.4.6. İnhibitör Kullanımı

İnhibitörler, koroziv etkiyi azaltmak veya önlemek için korozyon ortamına katılan maddelerdir. Korozyon önleyici inhibitörler birçok sisteme eklenebilir: temizleme banyoları, soğutma sistemleri, çeşitli rafineri birimleri, kimyasal işlemler, buhar jeneratörleri vb. (Üneri, 1984). Otomobil radyatörlerinde kullanılan antifriz karışımının içine veya ısıtma sisteminde kullanılan suyun içine de inhibitör katılır. İnhibitörlerin etkin olarak kullanılabilmesi için kullanılacağı ortama uygun ve ekonomik olmaları gerekir.

Korozyon olayı metalin kimyasal ya da elektrokimyasal olarak çözünmesi olduğuna göre, inhibitörün görevi metal yüzeyini bloke edip açık yüzey kalmasını önleyerek ya da metalin potansiyelini denetimli olarak değiştirerek çözünme koşullarına ulaşmasını önlemek ve korozyon hızının azalmasını sağlamaktır. İnhibitörler yüzeyde adsorplanan, kompleks oluşturan veya polimerleşebilen maddeler olabilir. Bu maddelerin temel işlevi metal yüzeyini kapatarak metal/ortam ara yüzeyinin direncini arttırmaktır. Bununla birlikte metal yüzeyinde adsorplanan her madde inhibitör değildir. Metal yüzeyindeki etkilerine göre, değişik oranlarda etkin olan inhibitörler veya katalizörler olabilir. Yüzeyi kapatarak korozyon tepkimelerinin olacağı aktif yüzeyi küçültür. Bunun sonucu korozyon hızı yavaşlar. Böyle bir kapatma etkisi de iki ayrı biçimde düşünülebilir.

a) Adsorplanan maddenin kapatma kesri (Q) $\rightarrow 1$ 'e yaklaştığında yüzeyin tamamına yakın bir kısmı kapatıldığı için, yüzeyde olması beklenen tepkimelerin hızı yavaşlar.

b) Yüzeyin çok küçük bir kesri kapatılabilir ($Q \ll 1$). Ancak kapatılan yüzey, yüzeyin özellikle aktif noktaları olduğu için korozyon yavaşlar.

Metal yüzeyinde adsorlandıkları zaman inhibitör etkisi gösterebilen maddelerin etki mekanizmaları ve etkin olma koşulları adsorplanan maddenin türüne, pH'a ve ortamda bulunan değişik iyonlara bağlıdır. Örneğin asitli ortamlarda metal yüzeyine

adsorplanabilen birçok organik molekül nötür ya da bazik ortamlarda yerini, çoğunlukla, OH⁻ iyonlarına bırakır. OH⁻ iyonlarının yüzeyde adsorpsiyonu ise diğerlerine göre çok farklı etki gösterir.

2.4.6.1 İnhibitörlerin Sınıflandırılması

İnhibitörler, anodik ya da katodik tepkimeler üzerine etkimesi, yüzeyde adsorblandığında doğrudan ya da dolaylı etkin olması, etkime mekanizması, oksitleyici olup olmaması, organik ya da inorganik olması ve ortamda yeterli miktarda bulunmadığı zaman tehlikeli olup olmaması gibi etmenler göz önüne alınarak çeşitli Őekillerde sınıflandırılmıştır. Bunlar, Anodik İnhibitörler, Katodik İnhibitörler, Yağda znen İnhibitörler, Koroziif inhibitörler , Buhar Fazı İnhibitörler, Karma İnhibitörler, Adsorpsiyon İnhibitrleridir.

Anodik İnhibitörler

Bir inhibitör sadece anodik reaksiyonu önlüyorsa ya anot yüzeyine adsorplanan pozitif yüklü iyonlar nedeniyle metal iyonlarının çözeltiyeye geçiş hızı azalmakta ya da metalin pasifleşmesi sonucu korozyon hızı azalmaktadır. Ntr ortamlarda çoğunlukla karşılaşılan ve oldukça etkin olan pasifleşme halinde aktif yüzeyin azalması nedeniyle genel korozyon azalır. Anodik inhibitörler korozyon potansiyelini pozitif değerlere kaydırarak metal yüzeyini pasifleştirdikleri için bu inhibitörler pasifleştirici inhibitörler olarak da adlandırılırlar. Anodik inhibitörler genel olarak katodik inhibitörlerden daha fazla etkindirler. Bununla beraber anodik inhibitörler ortama az miktarda eklendiklerinde korozyon hızını arttırarak tehlikeli olabilirler.

Katodik İnhibitörler

Katodik inhibitörler, genelde katyonik türlerdir ve katot yüzeyinde adsorplanarak elektrokimyasal izolasyonu sağlarlar. Örneğin, CaCO₃ ve Zn(OH)₂ çökelmesi ile katot yüzeyinin bloke edilmesi de katodik inhibisyon olarak ele alınabilir. Katodik inhibitörler, metal yüzeyini kısmen pasifleştirme gibi bir özelliğe sahip değildirler.

Katodik inhibitörün korozyon hızını yavaşlatması iki türlü olabilir:

a) Katodik inhibitörler, oksijen iyonlaşması, oksijenin katoda difüzyonu ve hidrojen iyonlarının indirgenmesi gibi katodik reaksiyonların basamaklarından biri yavaşlatılarak korozyon hızını azaltırlar.

b) Metal yüzeyinde katot reaksiyonunun sürdüğü alan küçüldüğü için hız azalır.

Katodik reaksiyon basamaklarından bir veya bir kaçının yavaşlatılması halinde elektrodun polarizlenebilirliği de değişir. Bu değişim dolaylı olarak korozyon hızının azalmasına neden olur. Katodik inhibitörler bölgesel korozyona neden olmadığı ve böylece korozyon yoğunluğunu artırmadığı için tamamen güvenli inhibitörlerdir.

Yağda Çözünen İnhibitörler

Yağla korunan bazı metal yapılar etkin inhibitörlere ihtiyaç duyarlar. Yağlar içinde kullanılan inhibitörler oksitleyici ya da adsorpsiyon inhibitörleri olabilir veya ikisi birlikte kullanılabilir. Yağlar içinde kullanılacak oksitleyici inhibitörlere örnek olarak sodyum nitrit ve lityum nitrit verilebilir. Yağ içinde kullanılacak inhibitörlerin çoğu organik azot ve kükürt içeren adsorpsiyon inhibitörleridir. Bu nedenle yağda çözünen inhibitörlerin önemli bir kısmını aminler oluşturmakla birlikte en çok kullanılan inhibitörler sülfonatlardır.

Korozif inhibitörler

Korozif tüketiciler çözeltilerdeki Korozif etkeni harcarlar bu tip inhibitörler sulu çözeltilerde oksijeni, indirgenme tepkimesiyle harcarlar. Örnek olarak sodyum sülfid ve hidrazini verebiliriz. Bunlar katodik tepkimeyi oksijenin indirgenmesinin denetlediği ortamlarda daha çok kullanılmaktadır.

Buhar Fazı İnhibitörleri

Bu inhibitörler, metallerin atmosferik korozyonunu önlemek için kullanılırlar. Çok yüksek buhar basıncına sahip olan bu tip inhibitörlere örnek olarak alifatik, siklik amin ve nitritleri verilebilir. Bunlar korunacak metale değmeyecek şekilde yakın yerleştirilirler ve metal yüzeyine kondenzasyonla geçtiklerinden kapalı ortamlarda daha etkindirler.

Karma İnhibitörler

Bu tür inhibitörler hem anodik hem de katodik reaksiyonlar üzerine etki ederler ve korozyon potansiyelini fazla değiştirmeden sadece korozyon akımını azaltırlar. (Erbil, 1984) Yapılan araştırmalarda her iki inhibitörün birlikte kullanılmasının inhibitör etkisini arttırdığı ve çukur korozyonu tehlikesini azalttığı belirlenmiştir. Bu tip karma inhibitörlere örnek olarak otomobil radyatörlerinde kullanılan nitrit + benzoat karışımı verilebilir.

Adsorpsiyon İnhibitörleri

Adsorpsiyon inhibitörleri çoğunlukla organik bileşiklerdir ve aynı zamanda organik inhibitörler olarak da bilinmektedirler. Organik bileşikler genellikle asitli ortamlardaki korozyonu önlemek için kullanılan inhibitörlerdir. Bunlar; klorür, bromür, iyodür

iyonları, azot, fosfor, arsenik, oksijen, sülfür, selenyum gibi elementleri yapısında bulunduran birçok organik maddelerdir. Organik moleküller yapılarında hetero atom gurupları dışında ikili veya üçlü bağlar bulundurlarsa daha etkin inhibitör özelliği gösterirler. Büyük molekül ağırlığına sahip organik maddeler de inhibitör özelliğine sahiptirler (polisakkaritler, proteinler gibi). Asitli ortamlarda inhibitörün metal yüzeyde adsorplanması ile inhibitör etkisi başlar; aktif yüzey küçülür ve korozyon hızı yavaşlar. İnhibitörün yüzey kaplama kesri $Q = 1$ olduğu zaman korozyon hızı sıfırdır. Bazı durumlarda $Q \ll 1$ olduğu halde korozyon hızı sıfırdır. Bu gibi durumlarda inhibitör aktif bölgede adsorplanmıştır. Asitli ortamlarda organik inhibitörler sadece yüzeyi kaplama etkisi göstermez yük dağılımını da değiştirerek yüzey potansiyelinin değişmesine neden olurlar. Böylelikle hem anodik hem de katodik reaksiyona etki etmektedirler ve katodik olayı üslenen proton indirgenmesi azalmakta ve korozyon hızı yavaşlamaktadır. Organik katyonlarda da aynı durum söz konusudur. Organik anyonlarda bunun tersi gerçekleşmektedir. Yalnız Cl^- , Br^- , I^- gibi anyonların bulunduğu çözeltilerde civa çözünürken aynı çözeltilerde demirin çözünmesi yavaşlamıştır. Bu anyonlar yüzeyde bağlanarak hem anodik hem katodik reaksiyona etki ederek korozyon hızını düşürmüştür. Buna sinerjistik etki denilmektedir. Bu durum organik katyon adsorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır. Bu iyonlar ya proton kopararak ya da katyon oluşturarak etkin olmaktadır. Bu nedenle organik inhibitörlerin katodik proton indirgenmesini yavaşlatarak korozyon hızını azalttıkları kabul edilmiştir. Organik moleküllerin yapısında bulunan fonksiyonel gurupların inhibitör etkinliğini arttırdığı gözlenmiştir. Organik moleküllerin fonksiyonel guruplarının etkisi bunlar üzerindeki elektron yoğunluğunun büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Birçok organik molekül N, S, O, Se, P gibi atomları içeren fonksiyonel gurupları yapılarında bulundurmaktadırlar. Bu atomlar oldukça elektronegatiftirler bu nedenle adsorpsiyona katkıları aşağıdaki sıraya göre;

$Se > S > N > O$ şeklindedir (M.Erbil,1984).

Bununla birlikte organik inhibitörlerin kimyasal formunun pH'ya bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Organik bir madde metal yüzeyinde adsorplandığında moleküldeki polar bir atomdan metale kısmi bir elektron transferi gerçekleşir ve böylelikle koordine bir bağ meydana gelir. Öte yandan kuantum kimyasal hesaplamalar yardımıyla inhibitör etkinliği ile maddenin elektronik yapısı arasında ilişki kurulmuş ve inhibitör

etkinliğinin HOMO ve LUMO (en düşük enerjili dolu moleküler orbital ve en yüksek enerjili boş moleküler orbital) enerjilerinin toplamı ile artmakta olduğu saptanmıştır. Organik iletken polimerlerin de oksitlenebilen metallerin korozyona karşı korunmasında, kaplama amaçlı olarak uzun zamandır kullanılmakta olduğu bilinmektedir. Organik inhibitörler içerisinde azot esaslı maddeler en çok kullanılan maddelerdirler. Özellikle amin grubu içeren halkalı yapılar yada halkada bir N grubu içeren yapıların yüzeyde çoğu zaman etkin bir polimerik film oluştururlar yada halojenlerle etkileşerek yüzeyde etkili bir koruyucu film oluşturarak etkili bir koruma sağlarlar. Aminler ve anilinlerin klorürlü ortamlarda çelik üzerine etkileri araştırıldığında çoğu kez ortamda bulunan halojenlerin etkinliği arttırdığı belirlenmiştir. İnhibisyon mekanizmasının çoğu kez ikisi arasındaki sinerjistik etkileşimden kaynaklandığı belirlenmiştir. Genellikle sülfat iyonlarının elektrot kinetiği üzerine etki etmediği ancak halojenür iyonlarının özellikle Cl⁻ iyonları depasifleştirici özelliğe sahiptirler. Cl⁻ iyonları yoğun, koruyucu oksit tabakasından metal yüzeyine difüzlenerken yüzeyde spesifik adsorplanması ve metalin çözünmesini hızlandırması ile bilinir. Ancak asitli ortamlarda halojen iyonları metallerin aşınmasını inhibe ederler. Halojenür iyonları yüzeyde konsantrasyon, pH ve sıcaklığa bağlı olarak değişik oranlarda adsorplanırlar. Yüzeyde adsorbe olan iyonun dipolleri negatif ucu dışı doğru dönük olacak şekilde yeniden düzenlenirler. Katyonik karakterli bir organik maddenin de gelip bu negatif uca elektrostatik kuvvetler yardımıyla bağlanır. Oluşan bu filmin etkinliği aynı koşullarda aynı metal için, ayrı ayrı halojenürün ve organik bileşiğin sahip oldukları etkinliklerin toplamından çok daha fazladır. Asidik çözeltilerde halojen iyonlarının inhibisyon etkileri sırasıyla I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > F⁻ şeklinde gerçekleşir. Katyonik karakterli organik kimyasalların (amin, piridinyum bileşikleri vb.) çeliğin korozyonu üzerine inhibisyon etkileri, ortama halojenür iyonlarının eklenmesi ile az çözünen tuzları şeklinde metal yüzeyinde birikerek yüzeyi kapatırlar. Genellikle birçok inhibitör özellikle N grubu içerenler asitli ortamlarda protonlanarak katyonik karakterli hale geçerler.

2.4.6.2 İnhibitör Etkinliğinin Saptanması

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

azaltma oranı olarak tanımlanır. Öyleyse, bir inhibitörün etkinliği herhangi bir ortamda söz konusu inhibitörün bulunduğu ve bulunmadığı iki ayrı koşulda ölçülecek korozyon hızlarının karşılaştırılmasıyla elde edilir. Bir metalin herhangi bir ortamda, ortama inhibitör eklenmediği koşullardaki korozyon akımı I_o ve ortamda inhibitör var iken saptanan korozyon akımı I_{inh} olarak işaretlenirse, inhibitör etkinlikleri genel olarak aşağıdaki bağıntılarla hesaplanmaktadır.

$$\%IE = \frac{I_o - I_i}{I_o} \times 100$$

2.4.6.3 İnhibitör Uygulamalarında Dikkat Edilmesi Gereken İlkeler

Metal korozyonunu etkileyen faktörler çok çeşitli olduğundan inhibitör uygulamalarında başarılı olmak için bazı ilkelere dikkat etmek gerekmektedir. Bunlar: Metalin türü, ortamın bileşimi, çözeltinin pH'sı, çözeltinin havalandırılıp havalandırılmaması, ortamda bulunan mikroorganizmalar, çözelti sıcaklığı, sistemin dizaynı, inhibitör konsantrasyonu, mekanik etkiler, sistemdeki çatlaklar ve ölü noktaların bulunması, uygulamadaki çevre sorunları gibi etkilere dikkat edilmelidir. İçinde inhibitör bulunan çok miktarda sınının nehir, göl, ya da denizlere bırakıldığı düşünülürse, zehirli ya da kirletici maddeler kullanılarak yapılan bir inhibitör uygulamasının çevreye vereceği zarar göz önünde tutulmalıdır. Gerekli arıtma işlemleri yapılmasının yanında, mümkünse biyolojik olarak bozunabilecek inhibitörler tercih edilmelidir. Bu nedenle son yıllarda yapılan çalışmalarda etkinliğin yanında, ekolojiye zarar vermeyecek özellikte maddeler araştırılmaktadır. Bakırın sülfürik asitli ortamda korozyonuna karşı toksik olmayan inhibitörlerin araştırıldığı bir çalışmada imidazol ve bileşikleri kullanılmıştır (Stupnisek ve ark., 2002). Yumuşak çeliğin hidroklorik asitli ortamda korozyonuna karşı inhibitör olarak bitki ekstraktının kullanıldığı bir başka çalışmada ise, 80°C de dahi bitki ekstraktının %70'e yakın koruma sağladığı bildirilmiştir (Chauhan ve ark., 2007).

2. 5. Yumuşak çeliğin korozyonu ile ilgili yapılan çalışmalar

Lowmunkhong, P., (2010), yumuşak çeliğin korozyonu üzerinde Triptamin' in inhibitör etkisi 30 °C de 0.5 M HCl çözeltisinde lineer polarizasyon, potansiyodinmik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri ile araştırılmıştır. Triptaminin derişimi ile inhibisyon etkinliğinin artmakta olduğu bulunmuştur. 500 ppm

Triptamin bulunan asidik çözeltilerde inhibisyon etkinliği 97% olarak hesaplanmıştır. 30 °C de farklı derişimlerde inhibitör içeren HCl çözeltilerinde alınan anodik ve katodik polarizasyon eğrileri inhibitörün karma tipte olduğunu göstermiştir. Triptamin inhibitörü bulunan ortamın adsorpsiyon serbest enerjisi, ($\Delta G^{\circ}_{(ads)}$) -35.07 kJ /mol olarak bulunmuş ve yüzeye adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğunu göstermiştir.

Aljourani, J., (2009), Benzimidazol ve türevlerinin 1M HCl çözeltilerinde yumuşak çeliğin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliği çalışılmıştır. 50-250 ppm derişim aralığında impedans ölçümleri alınmıştır. Termodinamik adsorpsiyon parametreleri inhibitörlerin katodik ve anodik proseslerde etkin olduklarını ve fiziksel etkileşim ile tutunmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Metal yüzeyine adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu ve inhibisyon etkinliğinin derişim ile arttığı sonucu elde edilmiştir.

Alvarez, R., (2009), 2-Merkaptoimidazol'ün (2MI) farklı derişimleri kullanılarak 1 H₂SO₄ içerisindeki çeliğin korozyonunu önleme performansı elektrokimyasal metotlarla, polarizasyon direnci ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile belirlenmiştir. 25 ppm 2MI kullanıldığında inhibisyon etkinliği %98.5 olarak bulunmuştur. Bu derişimde zamanla yüzde inhibisyon etkinliği ölçülerek bu bileşiğin anodik ve katodik proseste etkin olması nedeniyle karma tip inhibitör olduğu belirlenmiştir. 2MI' nın adsorpsiyon mekanizması Langmuir izotermine uymakta ve serbest adsorpsiyon enerjisi -26.8 kJ/mol olmaktadır.

Solmaz, R., (2008), 0.5 M HCl çözeltilerinde 2-Merkaptotiyazolin' in inhibisyon etkisini incelemek amacıyla kısa ve uzun süreli bekletme sonunda potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektrokimyası ve lineer polarizasyon teknikleri kullanıldı. Hidrojen gazı oluşumu ve açık devre potansiyelindeki değişim çalışılmıştır. Yüzey morfolojisini incelemek amacıyla, farklı sürelerde, inhibitörlü ve inhibitörsüz 0.5 M HCl çözeltilerinde SEM ve AFM görüntüleri alınmıştır. TGA yöntemi ile de inhibitör filmin termal kararlılığı incelenmiştir. Aktivasyon enerjisi, adsorpsiyon denge sabiti, serbest adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyon ısı ve adsorpsiyon entropisi gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Yumuşak çeliğin sıfır yük potansiyeli

EIS yöntemiyle çalışılmış ve adsorpsiyon prosesinin mekanizması belirlenmiştir. Sonuçlar, 2MT nin çok iyi inhibisyon etkinliğine sahip olduğunu göstermiştir.

Khaled, K.F., (2008), 1 M HCl de yumuşak çeliğin korozyonun inhibisyonu için 3 triazol türevi kullanılmıştır. Ağırlık kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak demirin inhibisyon performansı test edildi. Moleküler dinamik simülasyon metodu ve kuantum kimyası hesaplamaları ile demir yüzeyindeki moleküllerin adsorpsiyon davranışı incelenmiştir. Sonuçta 1M HCl içerisinde bulunan bileşiklerin yumuşak çeliğin korozyonunu önemli derecede azaltmıştır. Triazol, aminotriazol ve benzotriazol içerisinde en iyi inhibitör aminotriazol olarak bulunmuştur. İnhibitör moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uygun olarak gerçekleşmektedir.

Popova, A., ve ark., (2007), indol (I), benzimidazol (BI), benzotriazol (BTA) ve benzotiyazolün (BNS) 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ çözeltilerinde yumuşak çeliğin korozyonuna karşı inhibisyon etkileri araştırılmıştır. İnhibitör olarak seçilen bileşiklerin seçiminde aynı moleküler alana; ancak farklı fonksiyonel gruplara sahip organik maddeler olmasına dikkat edilmiştir. 20-60 °C sıcaklık aralığında impedans spektroskopisi, lineer polarizasyon direnci ve kütle kaybı yöntemleri kullanılarak her inhibitörün inhibisyon yüzdeleri belirlenmiş ve sıcaklıkla değişimine bakılmıştır. Sıcaklık arttıkça benzimidazol dışındaki inhibitörler inhibisyon etkinliği korumuş hatta benzotriazol ve benzotiyazol sıcaklık artışı ile inhibisyon etkinliğinde artış gözlenmiştir. Etkinlik sırası 20°C de I > BTA > BNS > BI iken 60°C de BTA > BNS > I > BI şeklinde olmuştur. Farklı sıcaklıklardaki I_{Kor} değerleri inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlar için hesaplanarak aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi ile yüzde inhibisyon değerleri kıyaslanarak her inhibitör ortamı için adsorpsiyonun karakteri ortaya konmaya çalışılmıştır. 1 M HCl içinde inhibitörsüz ortamda demirin çözünmesine ait aktivasyon enerjisi, BTA ve BNS inhibitörlerinin bulunduğu ortamda demirin çözünmesine ait aktivasyon enerjilerinden yüksek çıkmıştır. Bu durum BNS ve BTA nın kimyasal adsorpsiyonu olarak açıklanmıştır. Deneyler 1 M H₂SO₄ içinde de yapılarak asit anyonunun inhibitörün adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Sülfat iyonunun BTA ve BNS nin inhibisyon yüzdesinde değişiklik yaratmamasına karşın, I ve BI nin inhibisyon yüzdelerinde önemli azalmalara neden olduğu görülmüştür.

Böylece BNS ve BTA inhibitörlerinin kimyasal adsorplandığı diğer BI ve I nin ise elektrostatik etkileşimlerle fiziksel adsorplandığı tekrar doğrulanmıştır.

Oguzie, E.E. ve ark., (2007), metilen mavisi (MB) boyasının 2M H₂SO₄ içinde yumuşak çelik için korozyon inhibitörü olarak araştırılmıştır. MB' nin inhibisyon etkinliğinin, sıcaklıkla ve halojenür iyonlarının varlığında nasıl değiştiği de incelenmeye çalışılmıştır. Deneyler 30-60°C sıcaklık aralığında ve MB nin farklı derişimlerinde 0.1 mM KCl , KBr ve KI içeren çözeltileri kullanılarak elektrokimyasal ve kütle kaybı yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. İnhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla değişiminden inhibitör moleküllerinin, düşük konsantrasyonlarda (0.01-0.5 mM) metal yüzeyine fiziksel adsorplandığı ve yüksek derişimlerde ise (1.0-5.0 mM) kimyasal olarak adsorplandığı bulunmuştur. Bu sonuçlar daha sonra korozyon ve adsorpsiyon proseslerinin deneysel sonuçlarından elde edilen kinetik ve aktivasyon parametreleriyle de desteklenmiştir. MB nin 2 M H₂SO₄ içinde Langmuir ve Frumkin adsorpsiyon izotermine uyduğu belirlenmiştir. Halojenür eklenmesi, metal-çözelti arayüzeyinde inhibitörün metale tutunmasına kulomb etkileşimleriyle katkıda bulunarak MB' nin adsorpsiyonunu güçlendirmiş böylece MB' nin etkinliğinin artmasına yol açmıştır.

Kardaş, G. ve ark, (2006), barbitürik asit (BA), etil barbitürik asit (EBA) ve 2-tiyobarbitürik asit (2-TBA) in 0.5 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonuna karşı inhibitör etkisi 1, 5 ve 10 mM lık derişimlerde araştırılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar; elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve lineer polarizasyon direnci yöntemleriyle yapılmıştır. İnhibisyon etkinlikleri derişim ve inhibitörün yapısıyla ilişkilendirilmiş, impedans ölçümleri ile elde edilen sonuçlardan etkinlik sırasının 2-TBA >BA > EBA şeklinde olduğu belirlenmiştir. 2-TBA nın en etkin inhibitör olarak belirlenmesi sonucunda adsorpsiyon izotermi ve uzun dönem testleri bu inhibitör için yapılmıştır. 2-TBA inhibitörünün Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu ve 168 saat daldırma süresi sonunda yumuşak çeliği %97.7 oranında koruduğu belirlenmiştir. Farklı daldırma sürelerinde alınan impedans ölçümlerine göre iki farklı eşdeğer devre modeli önerilmiştir. Kısa daldırma sürelerinde (120 saatten düşük) gözlenen tek lup polarizasyon direnci R_p adı altında yük transfer R_{ct} ve difüz tabaka direnci R_d nin toplamından oluştuğu belirtilmiştir. Uzun daldırma süreleri (120 saat ve üzeri) için film direnci R_f ve gözenek direnci R_{por} nin toplamından oluşan

polarizasyon direnci tanımlanmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesinde EIS yöntemi kullanılarak yumuşak çeliğin sıfır yük potansiyeli (PZC) belirlenmiştir. Çalışılan ortamda yumuşak çeliğin yüzeyinin pozitif olduğu bulunmuş, pozitif yüklü inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonunun Cl^- iyonu üzerinden elektrostatik etkileşimlerle olduğu ileri sürülmüştür.

Dehri, İ. ve ark., (2006), metiltiyöre (MTU), feniltiyöre (PTU) ve tiyobenzamit (TBA) in 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonuna karşı etkisi 30° , $40^\circ C$ ve $50^\circ C$ sıcaklıklarda çalışılmıştır. Deneysel veriler EIS, polarizasyon direnci ve polarizasyon eğrileri ölçümleriyle elde edilmiştir. Nyquist eğrilerinden elde edilen bulgularda her sıcaklıkta MTU en düşük inhibisyon etkinliği göstermiştir. MTU nun sıcaklık artışıyla yüzde etkinliğinin azalması ve inhibitör varlığında daha büyük aktivasyon enerjisine sahip olması fiziksel adsorpsiyonla metale tutunduğu şeklinde yorumlanmıştır. İmpedans bulgularında MTU tek lup içeren eğriler verirken; PTU ve TBA moleküllerinin Nyquist diyagramlarında iki lup ve düşük frekans bölgesinde uzamalar gözlenmiştir. Nyquist eğrilerinde gözlenen uzamaların nedeni olarak; moleküllerin büyüklerinin farklı olması ve yüzeye tam olarak ulaşamaması gösterilmiştir. Özellikle düşük sıcaklıklarda, organik moleküller arayüzeyin çözelti tarafında birikerek difüz tabaka direncinde artışa neden olmakta ve yarım daireden sapmaya neden olmaktadır.

Fuchs-Godec, R., (2006), N-alkil kuaterner amonyum tuzu tipi katyonik sürfaktanların X_4Cr_{13} ferritik paslanmaz çeliğin 2 M H_2SO_4 içinde korozyonuna karşı inhibitör olarak etkinlikleri elektrokimyasal ölçümlerle araştırılmıştır. Miristil amonyum klorür (MTACl), setildimetilbenzil amonyum klorür (CDBACl) ve trioktilmetil amonyum klorür (TOMACl) kullanılarak yapılan potansiyodinamik ölçümler bu maddelerin karma inhibitör olduklarını göstermiştir. N-alkil amonyum iyonunun 2 M H_2SO_4 içinde adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. Yüzeyin pozitif yüklü olduğu koşullarda SO_4^{2-} anyonunun önce adsorplandığı, böylece katyonik türlerin adsorpsiyonunun yüzeydeki anyon konsantrasyonuyla sınırlandığı belirtilmiştir. ΔG_{ads} değerlerinin, metal yüzeyinin PZC' ye göre negatif olduğu koşullarda oldukça yüksek olduğu ve kimyasal adsorplandığı bildirilmiştir.

Kardaş, G., (2005), 2-Tiyobarbitürük asit (2-TBA) in inhibisyon etkisi düşük karbon çeliğinin 0.5 M HCl içinde korozyonuna karşı potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans ve uzun dönem korozyon testlerinde H₂ çıkış miktarının tayini yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Korozyon olayına ait aktivasyon enerjisinin belirlenmesi amacıyla; 298-328 K aralığında inhibitörsüz ve 5 ile 10 mM inhibitör içeren çözeltilerde potansiyodinamik ölçümler gerçekleştirilmiştir. İnhibitörsüz ortama ait aktivasyon enerjisi 57 kJ/mol bulunurken, 5 ve 10 mM 2-TBA içeren ortamlara ait aktivasyon enerjileri sırasıyla 67 ve 75 kJ/mol olarak bulunmuştur. İnhibitör derişiminin artmasıyla aktivasyon enerjisinin artması, 2-TBA nın yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun fiziksel olduğu öne sürülmüştür. Açık devre potansiyelinin takibi ile inhibitör içermeyen ortamda açık devre potansiyeli pozitif değerlere kayarken inhibitör içeren ortamda negatif değerlere kayma gözlenmiştir. Polarizasyon eğrilerinden 2-TBA nın karma inhibitör olduğu belirlenmiştir.

Solmaz, R. ve ark., (2005), rodanin' in yumuşak çelik üzerine korozyon performansı 0,5 M HCl çözeltisi içinde araştırılmıştır. Bu amaçla potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile hidrojen çıkış miktarının belirlenmesi ve açık devre potansiyelinin takibini içeren uzun dönem testleri uygulanmıştır. Korozyon testleri 298 K de 0.05, 0.5 ve 5 mM rodanin derişimlerinde bir hafta süreyle 24 saatlik periyotlarla yapılmış takip edilen H₂ çıkış miktarları kıyaslanmıştır. Polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon hızları I_{kor} kullanılarak, Arrhenius eşitliğinden belirlenen korozyon prosesine ait E_a aktivasyon enerjisi inhibitör içermeyen ortam için 57 kJ/mol, 5 mM rodanin içeren ortam için 65 kJ/mol olarak belirlenmiştir. İnhibitör varlığında aktivasyon enerjisinde gözlenen artış yumuşak çelik yüzeyinde rodaninin adsorpsiyonundan dolayı koruyucu film oluştuğu ve metalin çözünmesini zorlaştırdığı şeklinde yorumlanmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen veriler rodaninin hem anodik hem de katodik reaksiyonları inhibe ederek karma inhibitör olduğunu göstermiştir.

Gunasekaran, G. ve ark., (2004), Zenthoxylum alatun bitkisinden elde edilen ekstraktın hacimce %20, %50 ve %88' lik ortofosforik asit çözeltisi içinde, yumuşak çeliğin korozyonuna karşı inhibisyon etkisi, kütle kaybı ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Metanol kullanılarak elde edilen bitki ekstraktının her 1 ml' sinde 80 mg bileşik olduğu ve sıvının bileşiminin

%48.24 C, %5.56 H, %16.5 N, % 1.58 S, %8.5 metal ve geri kalanının oksijen olduğu belirlenmiştir. Bitki ekstraktının %88 lik H₃PO₄ içinde %20 den daha fazla çeliğin korozyonunu önlediği bulunmuştur. Sıcaklığın yumuşak çeliğin korozyonuna etkisi yine %20, %50 ve %88 lik H₃PO₄ çözeltilerinde 800-3200 ppm bitki ekstraktı kullanılarak 50-80°C sıcaklık aralığında araştırılmıştır. Sonuçlar, ekstraktın %88 lik H₃PO₄ içinde 70°C de en yüksek etkinliğe ulaştığını göstermektedir. Korozyon mekanizmasının aydınlatılması için XPS ve FT-IR yöntemleri kullanılarak yüzey analizi yapılmış ve yüzeyde demir fosfat, demir-ekstrakt kompleksi ve demir oksit bulunduğu belirlenmiştir. Yüzeyde oluşan demir fosfat oluşumunun organo metalik kompleks (Fe-PE) oluşumuyla katalizlendiği bildirilmiştir.

Bereket, G. ve ark., (2003), bazı 2-merkaptopyrimidin türevlerinin termodinamik parametreleri yarı-ampirik kuantum kimyasal hesaplama yöntemleriyle belirlenmiştir. Sulu faz için moleküllerin geometri optimizasyonları yapılmış ve deneysel verilerle olası korelasyonlar araştırılmıştır. Hem tautomerizm hem de korozyon prosesi için gözlenen korelasyonların güven sınırları tatmin edici bulunmuştur.

Tang, L., Mu, G. ve ark., (2003), 1M HCl içinde çeliğin korozyonu üzerine neutral red' in inhibisyon etkisi kütle kaybı ve potansiyodinamik polarizasyon metodları kullanılarak ölçülmüştür. Sonuçlar, neutral red' in inhibitör etkinliği gösterdiğini doğrulamaktadır. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları neutral red in 1M HCl içinde çelik için karma inhibitör olarak etkide bulunduğunu göstermektedir. İnhibitör etkinliğinin sıcaklık düştükçe arttığı gözlenmiştir. Düşük konsantrasyonlarda bile (10 mg/L) neutral red 1M HCl içinde çeliğe %45 koruma sağladığı ve 150 mg/L konsantrasyonunda %90 koruma sağladığı gözlenmiştir. En uygun inhibitör konsantrasyonu 1M HCl içinde 150 mg/L dir. Çelik yüzeyine neutral red' in adsorpsiyonu entropi azalışının eşlik ettiği ekzotermik bir işlemdir. Adsorpsiyon işlemi hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon şeklinde meydana gelebilmektedir.

Azhar, M. ve ark., (2002), perklorik asit (1M HClO₄) çözeltilerinde yumuşak çeliğin korozyonuna 2,5-bis(n-piridil)-1,3,4-tiyadiazol (n-PTH) izomerlerinin etkisi kütle kaybı, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon direnci yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. İnhibisyon etkinliğinin, tiyadiazolün yapısına bağlı olduğu ve 3-PTH' nin 2-PTH' den daha iyi bir inhibitör olduğu belirlenmiştir.

Düşük konsantrasyonlarda 2-PTH' nin yumuşak çeliğin korozyonunu hızlandırdığı gözlenmiştir. Polarizasyon eğrilerinden 3-PTH' nin anodik 2-PTH' nin ise katodik bir inhibitör olduğu görülmüştür. Asidik çözeltide yumuşak çeliğin korozyonunun 3-PTH tarafından inhibisyonu ve 2-PTH tarafından hızlandırılma mekanizmaları ile aydınlatılmak için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır. 1 M HClO₄ içinde yumuşak çelik yüzeyine 3-PTH' nin adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Lagrenée, M. ve ark., (2002), adı 3,5-bis(4-metiltiyofenil)-4H-1,2,4-triazol (4-MTHT) olan yeni bir triazol türevinin etkinliği, 1M hidroklorik asit (1M HCl) ve 0.5 M sülfürik asit (0.5M H₂SO₄) içinde yumuşak çeliğin korozyon inhibisyonu için araştırılmıştır. Korozyon inhibisyonu, elektrokimyasal yöntemler ve kütle kaybı ölçümleri kullanılarak çalışılmıştır. Bu çalışmalar, 4-MTHT' nin iyi bir inhibitör olduğunu göstermiştir. 4-MTHT' nin 1M HCl içinde 0.5M H₂SO₄' tekinden daha etkili bir inhibitör olduğu ve sırasıyla 1M HCl ve 0,5M H₂SO₄ içinde %99 ve %80' e varan inhibitör etkinlikleri gösterebildikleri belirlenmiştir. Aktivasyon enerjileri (E_a), 4-MTHT' nin varlığında ve yokluğunda korozyon akımının sıcaklıkla ilişkisi incelenerek belirlenmiştir. Yumuşak çeliğin sıfır yük potansiyeli a.c impedans yöntemiyle çalışılmıştır ve 4-MTHT' nin adsorpsiyon mekanizması tartışılmıştır. Her iki asitte de yumuşak çelik yüzeyine 4-MTHT' nin adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Martinez ve ark., (2002), H₂SO₄ içinde düşük karbon çeliğinin korozyonu mimosa tannin varlığında ve yokluğunda 20° C'den 60° C'ye kadar olan sıcaklık aralığından pH=1 ve pH=3 için kütle kaybı yöntemi ile ölçüldü. Deneysel veriler Temkin, Frumkin ve Freundlich izotermi ile karşılaştırılmıştır. Adsorpsiyon işlemi için serbest enerjisi, entalpi ve çözünme işlemi için aktivasyon enerjisi, entalpisi ve entropisi hesaplanmıştır. Temel termodinamik fonksiyonları mimosa taninin inhibitör davranışları hakkında önemli bilgiler toplamak için kullanılmıştır. Adsorpsiyon serbest enerjisinin negatif değerde olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Temkin ve Frumkin izotermi en iyi etkinliğin pH=1'de olduğunu gösterir.

EI-Etre, (2000), 5 M HCl çözeltisinde alüminyum korozyonuna vanilin'in inhibisyon etkisi, kütle kaybı, sıcaklık ve potansiyodinamik polarizasyon teknikleri kullanılarak ölçülmüştür. Farklı tekniklerle çizilen grafikler benzer ve küçük farklıklar göstermiştir.

Vanilin' in 5 M HCl çözeltisi içinde alüminyumun korozyonu için iyi bir inhibitör olarak davrandığı bulunmuştur. Vanilin' in konsantrasyonu arttıkça inhibisyon etkinliği artmıştır. Alüminyum yüzeyine Vanilin' in adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermi takip edilerek bulunmuştur.

Bentiss, F. ve ark., (2000), 30 °C da yumuşak çeliğin korozyonuna 3,5-difenil-4H-1,2,4-triazolün (DHT) inhibitör etkisi, elektrokimyasal teknikler ve kütle kaybı ölçümleri kullanılarak araştırılmıştır. Polarizasyon eğrilerinden, bu organik bileşiğin karma bir inhibitör olduğu ve %98' e varan inhibitör etkinliği gösterebildiği belirlenmiştir. Farklı yöntemlerle belirlenen inhibisyon etkinliklerinin uyum içinde olduğu görülmüştür. DHT moleküllerini içeren 1M HCl çözeltisi içinde, yumuşak çelik yüzeyinin X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) spektrumlarından bu moleküllerin yüzeye adsorpsiyonları belirlenmiştir. DHT nin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Bentiss, F. ve ark., (1999), 3,5-bis(n-hidroksifenil)-4-amino-1,2,4-triazol (n-HPAT) ve 3,5-bis(n-aminofenil)-4-amino-1,2,4-triazol (n-APAT) korozyon inhibitörleri sentezlenmiştir. 1M HCl asit içinde yumuşak çeliğin korozyonuna aminotriazolün etkisi kütle kaybı ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar bu bileşiklerin çok iyi anodik inhibitör olduklarını göstermiştir. Aminotriazolün yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonlarının, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Ita, B. I., Offiong, O. E., (1999), 4-fenilsemikarbazid (4PSC) ve semikarbazidlerin(SC) hidroklorik asitte yumuşak çelik üzerine inhibisyon etkileri, kütle kaybı ve hidrojen gazı değişim ölçümleri ile belirlenmiştir. (4PSC)'nin inhibisyon verimi %82, SC'nin ise %66 olarak bulunmuştur. İnhibisyonun, yarı ömür ve inhibitör konsantrasyonunun artırılması ile arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığın azalmasıyla inhibisyonun azaldığı gözlenmiştir. Adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon mekanizması, inhibisyon davranışlarındaki farklılık ile açıklanmış ve bu türlerin Freundlich adsorpsiyon izotermine uydukları bulunmuştur.

Mernari, B. ve ark., (1998), 3-5-bis(n-piyridil)-4-amino-1,2,4-triazol(n-PAT) sentezlenerek yumuşak çelik yüzeyinde inhibisyon davranışı kütle kaybı, EIS gibi

teknikler kullanılarak araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan bu inhibitörün anodik inhibitörler sınıfına girdiği ve yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Stoyonova, E., Sokolova, E.I., Raicheva, S.N., (1997), 1 M HCl' de düz zincirli ve halkalı tiyokarbamid'lerin yumuşak çelik korozyonuna inhibisyon etkisi incelenmiştir. İnhibisyon etkisinin sıcaklığın artmasıyla arttığı belirlenmiştir. Tiyokarbamid'lerin yapısındaki S atomu ile metalin pozitif aktif merkezleri arasındaki etkileşim sonucu adsorpsiyonun gerçekleştiği ileri sürülmektedir.

Erbil, M., (1987), korozyon hızı ölçme yöntemlerinden biri olan alternatif akım impedansı yönteminin teorik temelleri gözden geçirilerek deneysel sapmalar tartışılmıştır. Metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabakanın difüz bölgesi ile ilgili olarak yapılacak düzeltmelerin, belirlenen korozyon hızının daha doğru olmasını sağlayacağı ileri sürülmüş ve gerçek korozyon hızının hesaplanmasında kullanılabilecek olan yük transfer direncinin a.c. impedansı yöntemiyle elde edilen kompleks diyagramdan yararlanılarak hesaplanmasını sağlayacak yeni bir formül önerilmiştir. İnhibitör etkisi olan maddelerin, yüzey yapısına ve buna bağlı olarak kompleks diyagramın şekli üzerine nasıl etkidiğine değinilmiştir. İmpedans ölçümleri sonunda elde edilecek kompleks diyagramların yarım daireye yerine yarı elipse benzemesi gerektiği düşünülmüştür.

Erbil, M., (1984), benzen (1,4) bifosfonik asidin (BBPA), 0.5 Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde demirin korozyonu üzerine inhibitör etkisi, akım potansiyel eğrileri kullanılarak araştırılmıştır. Deneylerde döner disk elektrot sisteminden yararlanılmış, H₂ ve O₂ atmosferlerinde çalışılmıştır. Elde edilen akım potansiyel eğrileri ve kinetik sonuçların karşılaştırılması sonucunda, BBPA'nın hidrojen atmosferi altında ve 4<pH<5 aralığında, zayıf bir yüzey aktif inhibitör olduğu bulunmuştur.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

İnhibitör Etkinlikleri Araştırılan Maddeler:

2-Metil-3-(tiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-1),

2-Fenil-3-(tiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-2),

2-Fenil-3-(5-metiltiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-3),

1-Metil-2-fenil-3-(tiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-4),

1-Metil-2-fenil-3-(5-metiltiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-5).

Bu maddeler; sülfürik asit ortamında 2-metil, 1,2-dimetil, 2-fenil ve 1-metil-2-fenilindol'ün 2-aminotiyazol, 2-amino-5-metiltiyazol ile sülfürik asit varlığında kenetlenmesi sonucu sentezlenmiştir (Seferoğlu, Z., 2009).

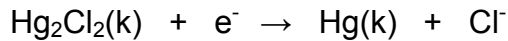
Elektrolit:

Çeşitli derişimlerde HCl çözeltileri hem elektrolit olarak hem de korozif ortam olarak kullanıldı.

Elektrotlar:

Çalışma elektrodu olarak kimyasal bileşimi %0,21 C, %0,36 Si, %1,25 Mn, %0,025 P, %0,046 S, %0,16 Cr, 0,16 Ni, %0,41 Cu, %0,017Mo, %0,017 Sn, %0,003 Al, %0,081 V ve % 97,345 Fe olan yumuşak çelik kullanıldı.

Referans elektrodu olarak doygun kalomel elektrot (SCE) kullanıldı. Kalomel elektrodu, kalomel (Hg₂Cl₂) ve Hg dan oluşturulmuş bir karışım, metalik civa ve KCl çözeltisinden oluşur. Kalomel elektrodun yarı tepkimesi,



olup, bu yarı tepkimenin gerilimi şu eşitlik ile verilir (Yıldız, 1997).

$$E = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-}$$

Karşıit elektrot olarak Platin tel kullanıldı.

Alternatif akım(AC) impedans spektrumları ve potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) eğrilerinin elde edilmesinde Elektrokimyasal Analiz Cihazı (CHI 608B Electrochemical Analyzer) kullanıldı.

Çalışma sıcaklığının ayarlanması için termostat, çözeltileri karıştırmak için magnetik karıştırıcı kullanıldı.

3.2. Metod

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Çalışma elektrodu Teflon ile sarılmış 0.07 cm^2 yüzey alana sahip yumuşak çelik disk elektrotdur. Çalışma elektrotlarının yüzeyleri bütün ölçümlerden önce mekanik parlaticıda değişik tanecik boyutlu (600-1200) zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra sırasıyla saf su ile yıkanmış, asetondan geçirilmiş ve saf su ile tekrar yıkandıktan sonra kurutulup çalışıldı.

3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler

Bu çalışmada aşağıda belirtilen elektrokimyasal ölçüm yöntemleri kullanılmıştır.

Potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) yöntemi

A.C impedans spektroskopisi yöntemi

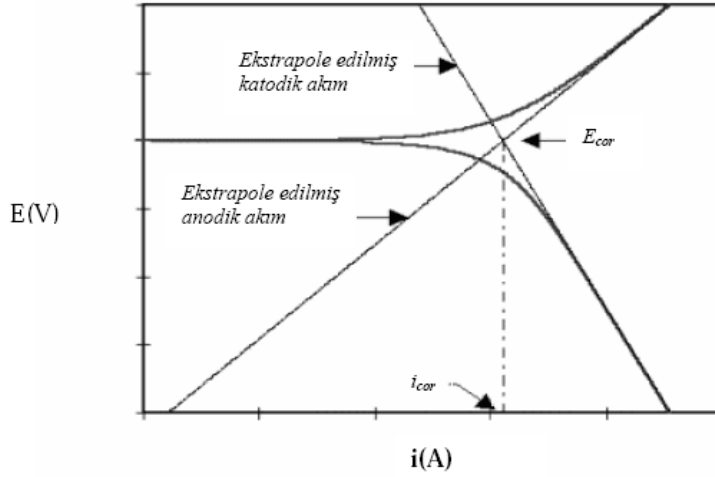
Sıfır Yük Potansiyelinin (E_{PZC}) Belirlenmesi

Korozyon ile ilgili çalışmalarda elektrokimyasal testlerin iki önemli yararı vardır. Bunlar kısa süren ölçüm süresi ve mekanistik bilgiler vermesidir. Elektrokimyasal yöntemlerin bu avantajları yüzünden özellikle son yıllarda sıkça uygulanmaktadır. Korozyon hızı, kütle kaybı yöntemiyle belirlenmesi günler alırken; elektrokimyasal olarak birkaç dakika içerisinde belirlenebilmektedir. Elektrokimyasal metotlar, inhibitör denemelerinde koruma mekanizması hakkında bilgi sağlayabilmektedirler. Elektrokimyasal metotlar, korozif ortamın iyonik iletken olmasını gerektirir. Bu kısıtlama inhibitörlerin iletken olmayan ortamlarda örneğin hidrokarbonlarda veya yüksek saflıktaki sularda kullanımına engel olur.

Elektrokimyasal ölçümler için üç elektrotlu sistem kullanıldı. Sıcaklığa bağlı ölçümler termostatik kontrollü elektrokimyasal hücrede sabit sıcaklıkta gerçekleştirildi. Elektrokimyasal ölçümler, hazırlanan yumuşak çelik elektrotlar değişik derişimlerde inhibitör içeren ve içermeyen HCl çözeltisi içerisinde 1 saat bekletildikten sonra atmosfere açık koşullarda alındı. Potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) eğrileri 1 mV sn^{-1} tarama hızı ile açık devre potansiyelinden 300 mV negatif yönde ve 300 mV pozitif yönde tarama yapılarak alındı.

3.2.2.1. Tafel Extrapolasyon yöntemi

Akım-potansiyel eğrileri, ya akım ya da potansiyelden birinin kontrollü olarak değiştirilmesiyle diğerinin aldığı değerler grafiğe geçirilerek elde edilir. Tafel yöntemi, korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve katodik yönde çizilen logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinin çizgisel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon hızının bulunmasını sağlar(Şekil 3.1)



Şekil 3.1. E-log I polarizasyon eğrisi

Korozyon olayları bir tek çözünme tepkimesinden oluşmaz. Elektrot yüzeyinde birçok indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi birlikte yürür. Özellikle alaşımlar için bu tepkimeler daha çok karmaşıktır. Tek bir elektrokimyasal olayda, yükseltgenme akımının indirgenme akımına eşit olduğu potansiyele denge potansiyeli (E_d), iki veya daha fazla indirgenme ve yükseltgenme tepkimesinin birlikte yürüdüğü bir ortamda toplam indirgenme akımının toplam yükseltgenme akımına eşit olduğu potansiyele ise korozyon potansiyeli (E_{corr}) denir. Korozyon potansiyelinde net bir akım vardır. Anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin Tafel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon akımı belirlenir.

3.2.2.2. Elektrokimyasal impedans analizleri

Elektrokimyasal impedans analizlerinde, üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede, çalışma elektrodu ile referans elektrotlar arasına genellikle 10^{-1} Hz ile 10^5 Hz arasında frekanslarda AC gerilimler uygulanır. Bu gerilimin genliği 5 ile 50 mV aralığında veya daha büyük olabilir. Buna karşılık sistemin impedansı ölçülür (Bard 2001). İmpedans (Z) ohm yasasından ($E = I.R$) türetilen bir kavramdır ve onun

genelleştirilmiş bir formudur. Basit olarak bir direnç ve bir kapasitörün üzerinden geçen alternatif akımın gerilim ve frekansı ile ilişkilidir. Bu şekilde ilk eşitlik $E = -jX_c I$ şeklini alır burada X_c değişen A.C frekansına bağlı olarak direncin (R) boyutunu belirleyen bir fonksiyondur. Eğer seri bağlı bir direnç (R) ve kapasitörün (C) üzerinden uygulanan E gerilimi ile belirli frekansda alternatif akım geçirilirse, kapasitör ve direnç ten oluşan devredeki toplam gerilim düşmesi,

$$E = E_R + E_C \quad E = i(R - jX_c) \quad E = iZ \quad (3.1)$$

Bu şekilde akım ve gerilim arasındaki vektörel ilişki, $Z = R - jX_c$ impedans olarak isimlendirilir.

Genel impedans (Z) nin iki bileşeni vardır bunlar Z_{RE} (gerçek veya rezistif bileşen) ve Z_{Im} (hayali veya kapasitif bileşen) dir.

$$Z_{(\omega)} = Z_{RE} - jZ_{Im} \quad (\omega : \text{A.C frekansı}) \quad (3.2)$$

Bazen $|Z|$ veya Z genel impedans şu şekilde iki alt bileşene bağlı olarak verilir.

$$|Z|^2 = R^2 = (Z_{RE})^2 + (Z_{Im})^2 \quad (3.3)$$

Faz açısı ϕ , $\tan \phi = Z_{Im} / Z_{RE}$ eşitliğinden hesaplanabilir. Bu kapasitif (Z_{RE}) ve resistif (Z_{Im}) bileşenler arasındaki faz açısı (ϕ) sadece direnç ten oluşan sistemlerde 0° , sadece kapasitörden oluşan sistemlerde 90° olur. Direnç ve kapasitörün birlikte farklı büyüklükte bulunduğu sistemlerde ise faz açısı bu iki değer arasındaki değerleri alır. İmpedansın değişik şekilleri ilgilenilen kısma bağlı olarak farklı yollarla grafiksel olarak gösterilebilir. Bunlar:

Nyquist Grafiği: $Z_{Im} \text{ --- } Z_{RE}$ ($Z'' - Z'$ şeklinde de gösterilebilir)

Bode Grafikleri: $\log |Z| \text{ --- } (\phi)$ (faz açısı) ile $\log |Z| \text{ --- } (\log \omega)$ (frekans)

İmpedansın en çok bilinen bu sunumları dışında farklı değişkenlerin kombinasyonları da kullanılmaktadır. İmpedans grafiklerindeki verilerle uyumlu olarak ölçüm yapılan sistemlerin eşdeğer devreleri değişik metotlar kullanılarak çizilebilir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, elektrot ara yüzeylerinde çifte tabaka kapasitansı, çözelti direnci, yük aktarım direnci, elektrot malzemesinin polarizasyon direnci, polarize edilebilirliği hakkında bilgiler verebilen önemli bir teknik haline gelmiştir (Bard 2001, Lasia1999).

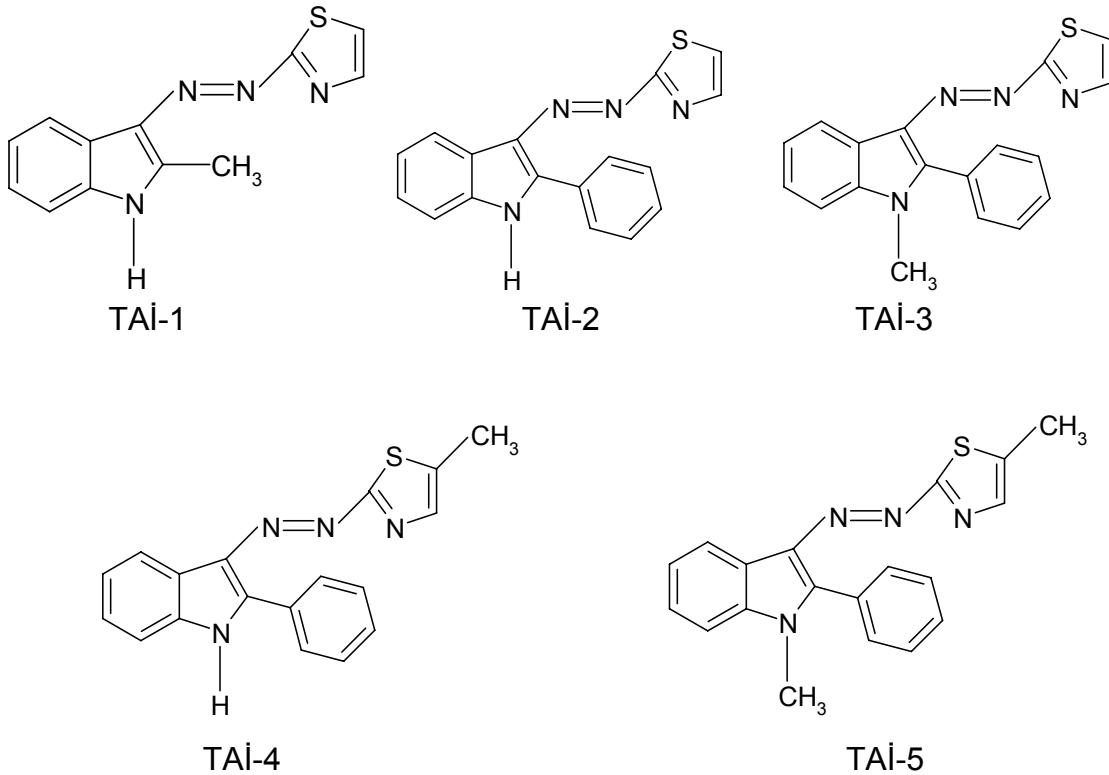
3.2.2.3. Sıfır Yük Potansiyelinin Belirlenmesi

Alternatif akım impedans tekniği ile denge potansiyelinde ve farklı potansiyellerde impedans ölçümü yardımıyla E- C_s grafikleri alındı ve bu grafiğin minimum noktası sıfır yük potansiyeli olarak belirlendi.

BÖLÜM 4

SONUÇ VE TARTIŞMALAR

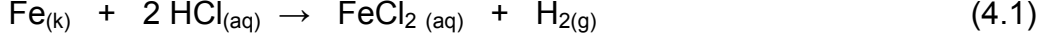
Bu çalışmada endüstride yaygın olarak kullanılan yumuşak çeliğin, asitli ortamda korozyonunu önlemede inhibitör olarak kullanılabilecek indol ve tiyazol grubu içeren beş farklı maddenin özellikleri araştırıldı. 2-Metil-3-(tiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-1), 2-Fenil-3-(tiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-2), 1-Metil-2-fenil-3-(tiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-3), 2-fenil-3-(5-metiltiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-4), 1-Metil-2-fenil-3-(5-metiltiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-5)'nin 1 M ve 3 M HCl içeren ortamda yumuşak çelik üzerine inhibisyon etkisi incelendi (Şekil 4.1). Deneyler atmosfere açık koşullarda, 298 K'de sabit sıcaklıkta tutularak ve $8.0 \times 10^{-6} - 2.0 \times 10^{-4}$ M aralığında değişen inhibitör derişimleri kullanılarak yapıldı. Ayrıca farklı sıcaklıklarda da yumuşak çelik yüzeyindeki adsorbsiyon davranışı incelendi.



Şekil 4.1. 2-Metil-3-(tiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-1), 2-Fenil-3-(tiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-2), 1-Metil-2-fenil-3-(tiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-3), 2-fenil-3-(5-metiltiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-4), 1-Metil-2-fenil-3-(5-metiltiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-5)'ün kimyasal formülü

4.1. İnhibitör içermeyen HCl ortamında yumuşak çeliğin Tafel eğrisi

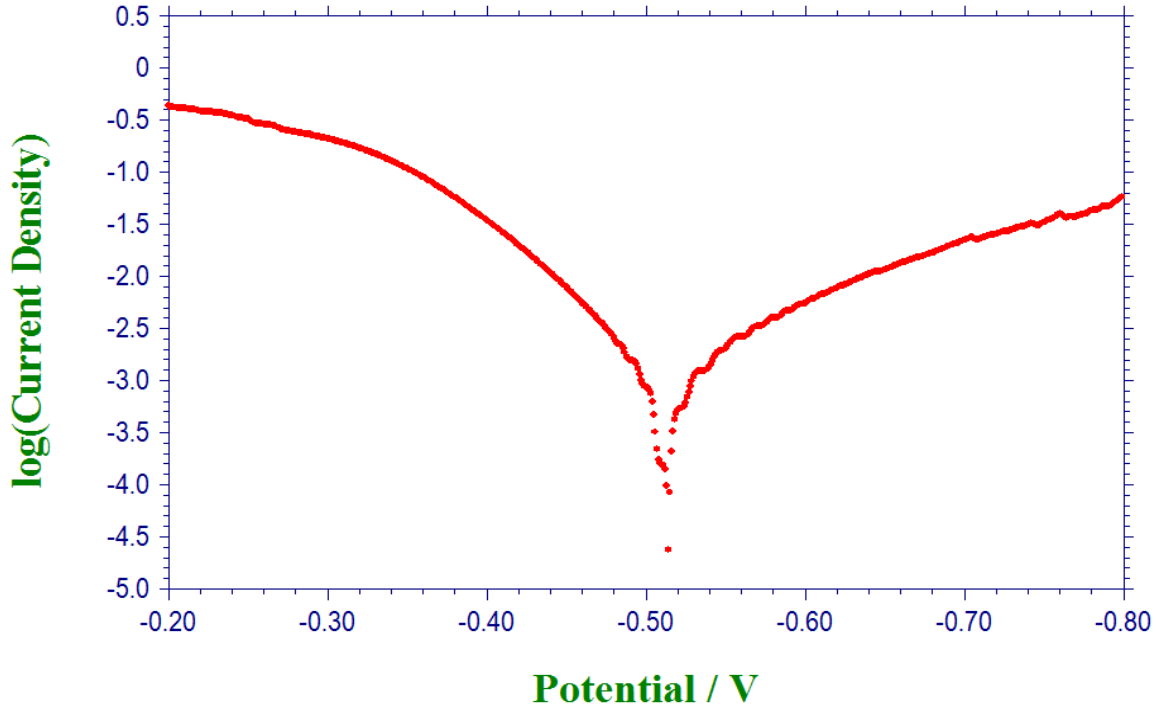
Asidik ortamda yumuşak çelik aşağıdaki reaksiyona göre çözünür:



Yumuşak çeliğin çözünürlüğünün azaltılabilmesi için çalışılan maddelerin inhibitör özelliklerinin incelenmesi, inhibitör kullanmaksızın yumuşak çeliğin davranışı ile karşılaştırılarak yapıldı. Şekil 4.2 inhibitör kullanılmaksızın yumuşak çeliğin 1.0 M HCl içerisinde potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) eğrisini göstermektedir. Eğride görüldüğü gibi yumuşak çelik elektrodun bu ortamdaki korozyon potansiyeli -0.515 V, korozyon akımı da $1.48 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$ tür. Korozyon potansiyelinden itibaren katodik yöne doğru gözlenen akım artışı hidrojen indirgenmesine



ve anodik yöne doğru akım artışı ise demirin yükseltgenmesine karşılık gelmektedir.



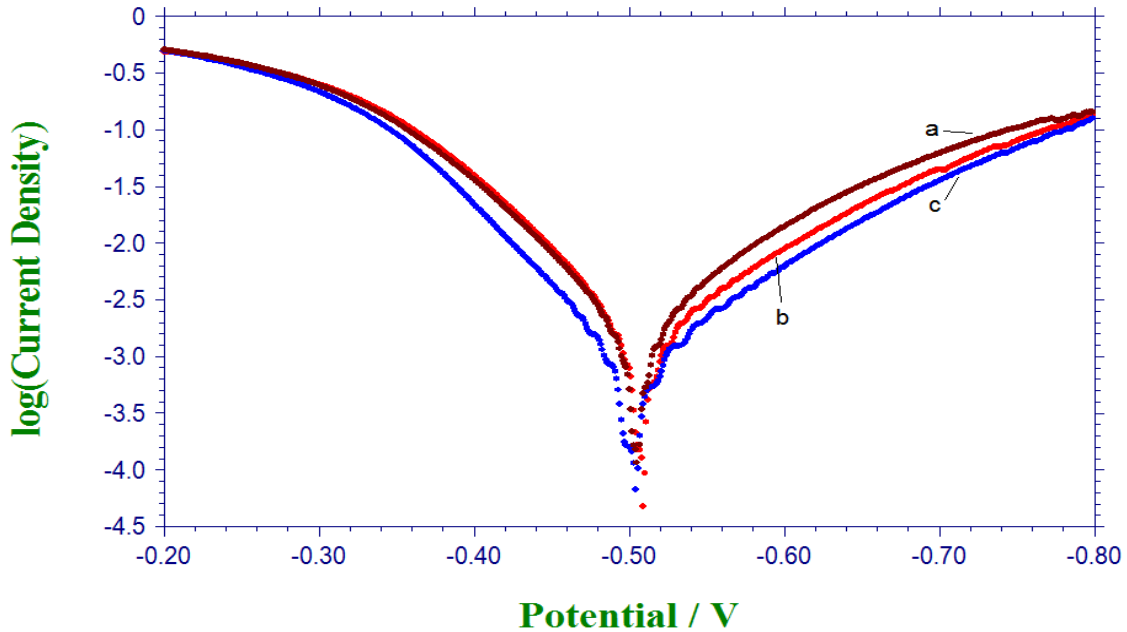
Şekil 4.2. 1.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Tafel eğrisi.

4.2. TAİ-1 içeren HCl ortamında yumuşak çeliğin Tafel eğrisi

Derişimi giderek artan TAİ-1 (2-Metil-3-(tiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol) içeren 1 M HCl çözeltilerinde yumuşak çelik elektrodun Tafel eğrileri alındı (Şekil 4.3). 8.0×10^{-6} , 2.0×10^{-5} , 2.0×10^{-4} M TAİ-1 eklenmesiyle korozyon potansiyelleri ve korozyon akımları sırasıyla -0.504 , -0.505 , -0.506 V ve 2.72×10^{-3} , 1.66×10^{-3} , 1.13×10^{-3} A.cm⁻² olarak bulundu. İnhibitör eklenmesiyle anodik yöndeki akım yoğunluğu değerlerinde düzenli bir azalma gözlenmezken katodik yöndeki akım yoğunluğu değerlerinde derişim artmasıyla düzenli bir azalma gözlemlendi. İnhibitör bulunmayan çözeltideki korozyon akım yoğunluğu ile karşılaştırıldığında 2.0×10^{-5} , 8.0×10^{-6} M inhibitör eklenmesi ile korozif ortamda koruma sağlanamadı, buna karşılık 2×10^{-4} M inhibitör eklenmesiyle %23.6 inhibisyon etkisi bulundu. İnhibisyon etkisi Eşitlik 4.4 kullanılarak hesaplandı.

$$\%IE = \frac{I_o - I_i}{I_o} \times 100 \quad (4.4)$$

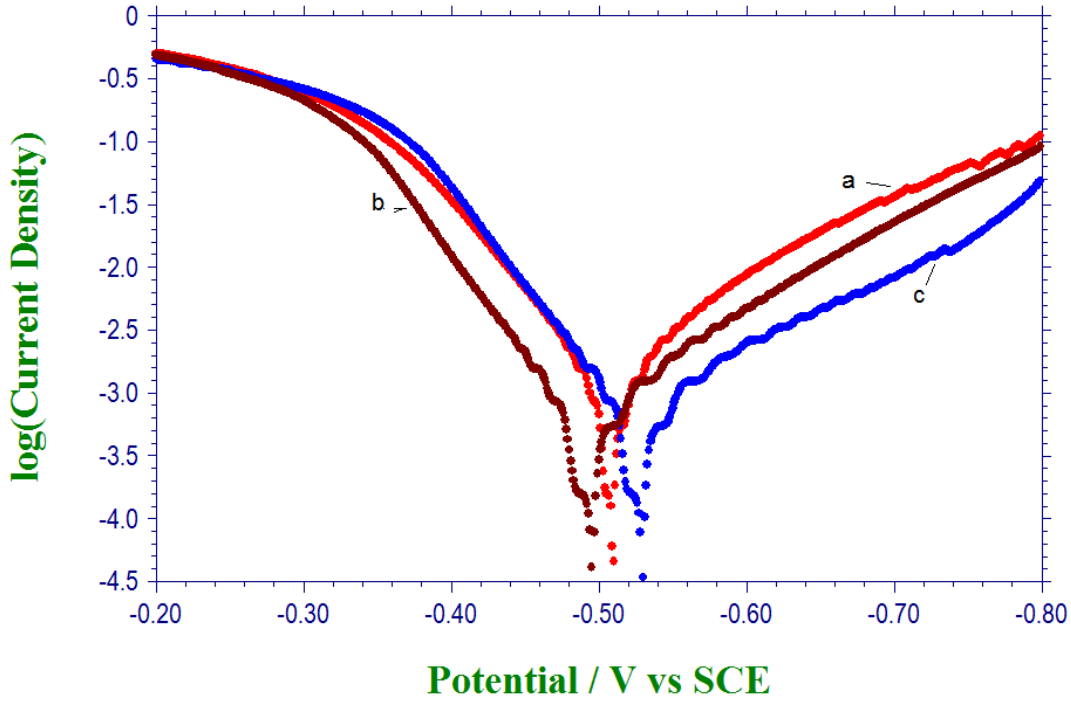
Burada IE: İnhibitörün etkinliği, I_o : İnhibitörün bulunmadığı koşullardaki korozyon akım yoğunluğu, I_i : İnhibitörün bulunduğu koşullardaki korozyon akım yoğunludur.



Şekil 4.3. a) 8.0×10^{-6} M b) 2.0×10^{-5} M c) 2.0×10^{-4} M TAİ-1 içeren 1.0 M HCl çözeltilisinde yumuşak çeliğin Tafel eğrisi

4.3. TAİ-2 içeren HCl ortamında yumuşak çeliğin Tafel eğrisi

8.0×10^{-6} , 2.0×10^{-5} , 2.0×10^{-4} M TAİ-2 (2-Fenil-3-(tiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol) içeren 1.0 M HCl çözeltisinde alınan Tafel eğrilerinden (Şekil 4.4) elde edilen korozyon potansiyelleri ve korozyon akımları sırasıyla -0.508, -0.492, -0.531 V ve 1.97×10^{-3} , 1.08×10^{-3} , 1.06×10^{-3} A.cm⁻² olarak bulundu. Buna göre TAİ-2 derişimi arttırıldıkça, TAİ-1 ye benzer şekilde katodik yöndeki akım yoğunluğu değerlerinde düzenli bir azalma gözlemlendi. 8.0×10^{-6} M inhibitör içeren asidik çözeltide koruma sağlanamazken, 2.0×10^{-4} M inhibitör eklenmesiyle %28.4 ve 2.0×10^{-5} M derişimde %27.0 inhibisyon etkisi bulundu. Bu veriler, TAİ-1 verileri ile karşılaştırıldığında inhibisyon etkisinde artış olduğu görülmektedir. Sonuç olarak bu artışın nedeni indol yapısına bağlı fenil grubu olduğu söylenebilir. Fenil grubunun eklenmesi yapının konjugasyonunu ve elektron yoğunluğunu arttırarak TAİ-2 nin yüzeye daha fazla adsoplanmasını sağlamaktadır.

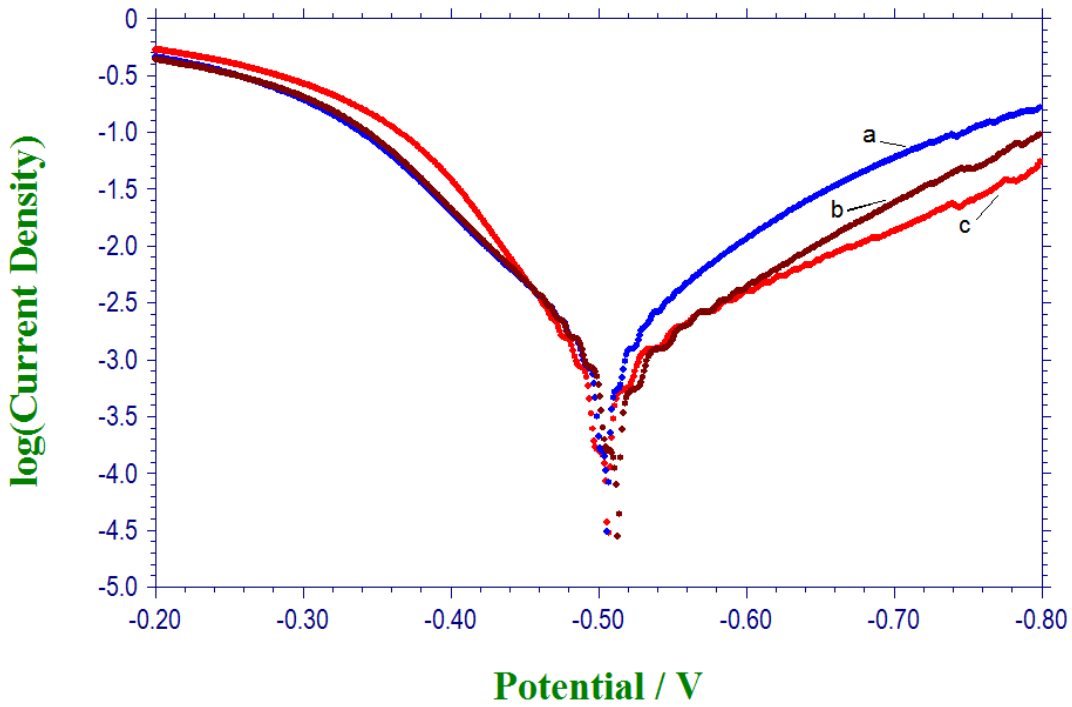


Şekil 4.4 a) 8.0×10^{-6} M b) 2.0×10^{-5} M c) 2.0×10^{-4} M TAİ-2 içeren 1.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Tafel eğrisi.

4.4. TAİ-3 içeren HCl ortamında yumuşak çeliğin Tafel eğrisi

TAİ-3 nin (1-Metil-2-fenil-3-(tiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol) potansiyodinamik polarizasyon davranışı 8.0×10^{-6} , 2.0×10^{-5} ve 2.0×10^{-4} M içeren 1.0 M HCl

çözeltilerinde incelendi ve korozyon potansiyelleri ve korozyon akımları sırasıyla -0.499, -0.509, -0.496 V ve 1.17×10^{-3} , 9.20×10^{-4} , 8.98×10^{-4} A.cm⁻² bulundu (Şekil 4.5). İnhibitör derişimi arttıkça katodik bölgedeki akım yoğunluğunda düzenli bir azalma gözlemlendi ve inhibisyon etkisinde %20.9, %37.8, %39.3 'lik artış elde edildi. Bu veriler, TAİ-1 ve TAİ-2 verileri ile karşılaştırıldığında inhibisyon etkisinde artış olduğu görülmektedir. İndol halkasının 2 konumundaki fenil grubuna ek olarak, azota bağlı metil grubunun da molekülün elektron yoğunluğunu artırarak yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonu için katkıda bulunduğu söylenebilir.

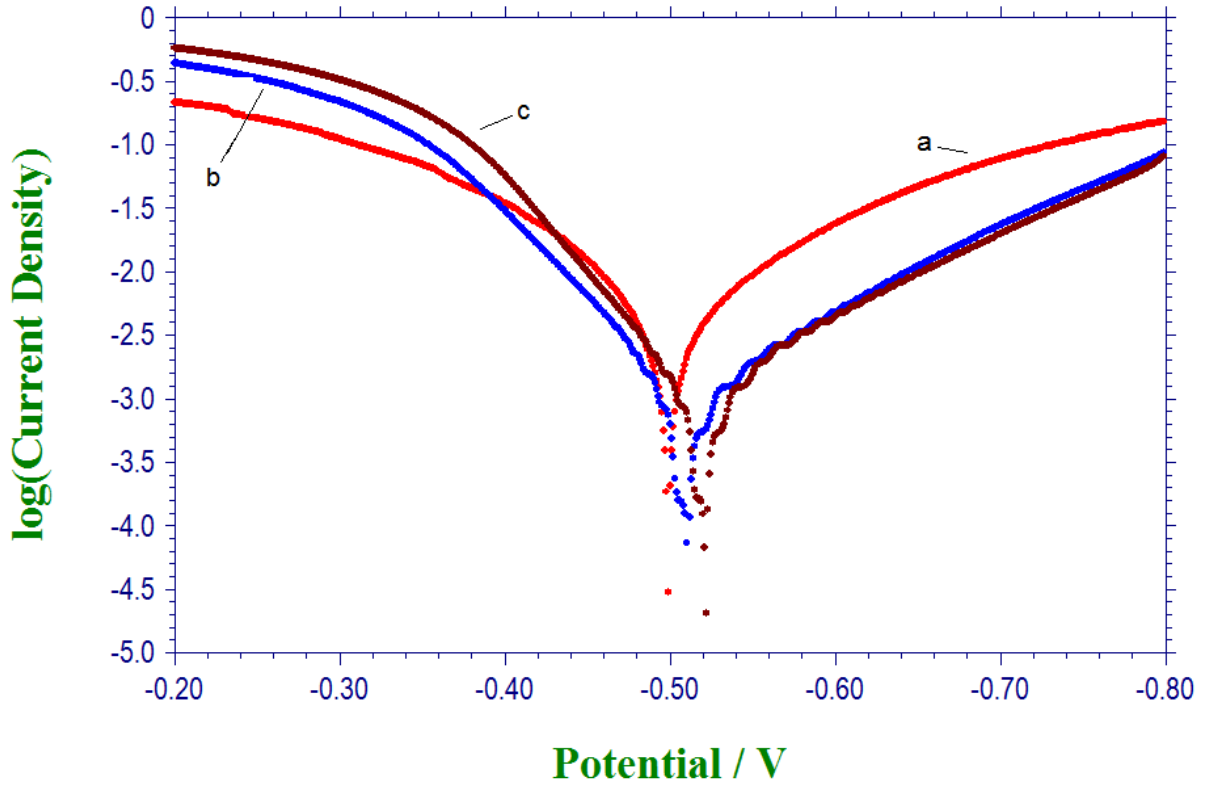


Şekil 4.5 a) 8.0×10^{-6} M b) 2.0×10^{-5} M c) 2.0×10^{-4} M TAİ-3 içeren 1.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Tafel eğrisi.

4.5. TAİ-4 içeren HCl ortamında yumuşak çeliğin Tafel eğrisi

Metil grubu indol halkası yerine tiyazol halkasına bağlandığında molekülün yumuşak çeliğin korozyonuna inhibitif etkisinin incelenmesi amacı ile TAİ-4 ün (2-Fenil-3-(5-metiltiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol) 8.0×10^{-6} , 2.0×10^{-5} ve 2.0×10^{-4} M içeren 1.0 M HCl çözeltisinde Tafel eğrileri alındı (Şekil 4.6). Korozyon potansiyelleri ve korozyon akım yoğunlukları sırasıyla -0.503, -0.518, -0.520 V ve 8.57×10^{-4} , 8.17×10^{-4} , 7.98×10^{-4} A.cm⁻² bulundu. İnhibitör derişimi arttıkça sırasıyla %42.1, %44.8, %46.1' lik koruma sağlandığı tespit edildi. Bu sonuçlar, TAİ-3 nin sonuçları ile karşılaştırıldığında metil

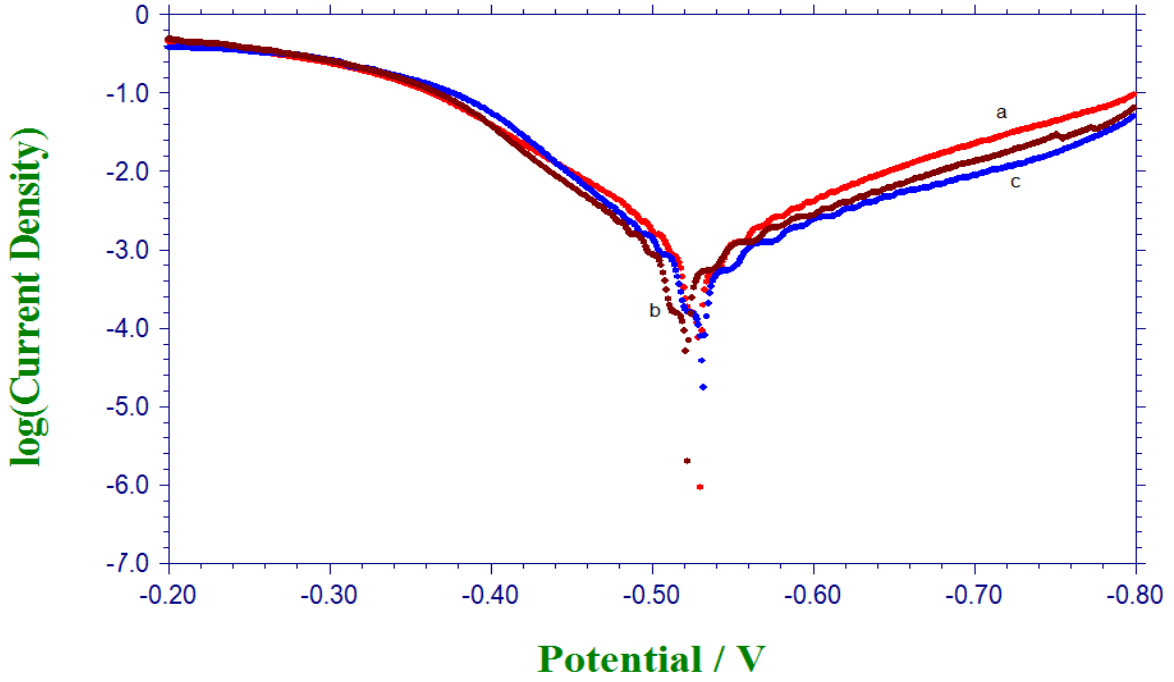
grubunun tiyazol halkasında bulunması, molekülün adsorpsiyonuna daha fazla katkıda bulunduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 4.6 a) 8.0×10^{-6} M b) 2.0×10^{-5} M c) 2.0×10^{-4} M TAİ-4 içeren 1.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Tafel eğrisi.

4.6 TAİ-5 içeren HCl ortamında yumuşak çeliğin Tafel eğrisi

Hem indol hemde tiyazol halkasında metil grubu bulunan TAİ-5 (1-Metil-2-fenil-3-(5-metiltiyazol-2-yl diazenil)-1H-indol) inhibisyon etkisi incelendi. 8.0×10^{-6} , 2.0×10^{-5} ve 2.0×10^{-4} M derişimlerinde TAİ-5 içeren 1.0 M HCl çözeltisinde alınan Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon potansiyelleri ve korozyon akım yoğunlukları sırayla -0.531, -0.518, -0.527 V ve 7.55×10^{-4} , 7.13×10^{-4} , 4.00×10^{-4} A.cm⁻² dir (Şekil 4.7). Buna göre TAİ-5 nin yumuşak çeliğe inhibisyon etkisi derişim arttıkça giderek artmaktadır (%49.0, %51.8, %73.0) Çalışılan diğer maddelerle karşılaştırıldığında TAİ-5' nin inhibisyon etkisindeki artışın sebebini hem indol yapısına bağlı metil ve fenil guruplarından hem de tiyazol'a bağlı metil gurubunun konjugasyonu ile yapıya elektron sağlamasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.7 a) 8.0×10^{-6} M b) 2.0×10^{-5} M c) 2.0×10^{-4} M TAI-5 içeren 1.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Tafel eğrisi.

4.7. HCl derişiminin TAI-5 inhibitörü üzerine etkisi

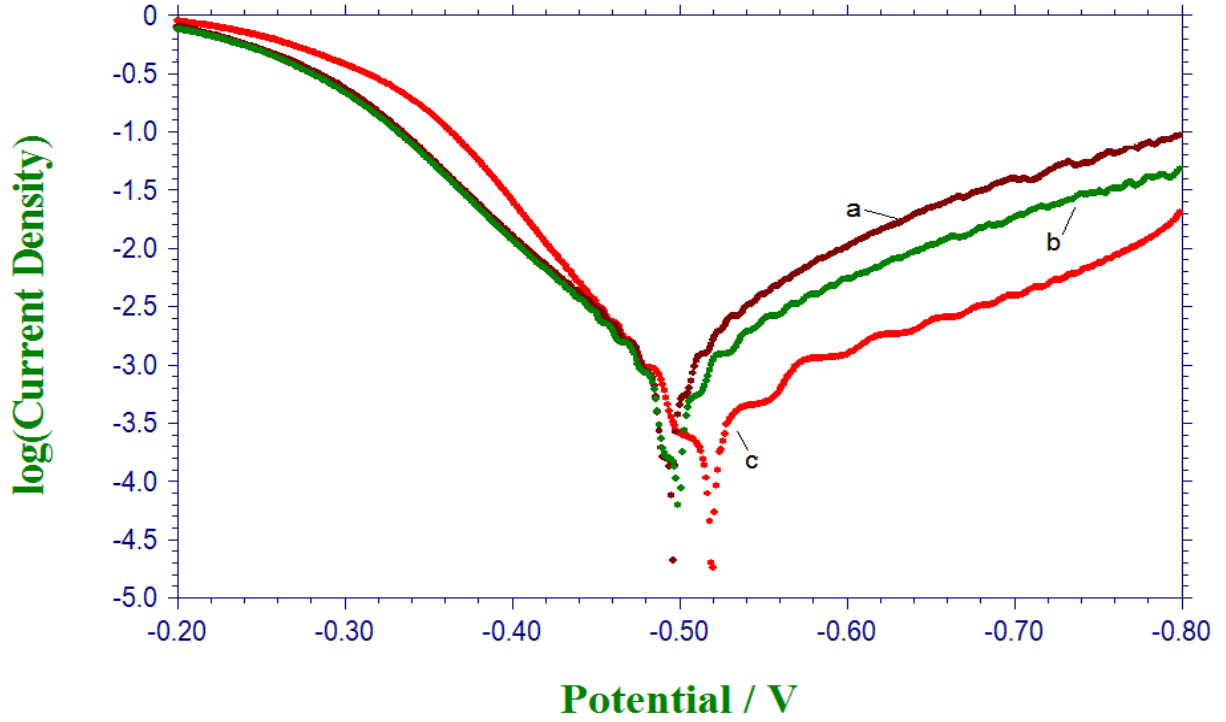
TAI-5 nin yumuşak çeliğin korozyonuna inhibitif etkisi 3.0 M HCl çözeltisinde de araştırıldı. Bu amaçla derişimi giderek artan inhibitör çözeltilerinde yumuşak çeliğin Tafel eğrileri alındı ve elde edilen korozyon potansiyelleri ve korozyon akımları Tablo 4.1 de özeltlendi. Bunlardan 2.0×10^{-4} M, 2.0×10^{-5} M ve 8.0×10^{-6} M derişimlerinde alınan Tafel eğrileri Şekil 4.8 de karşılaştırıldı. Ayrıca korozyon akım yoğunluk değerleri kullanılarak her bir derişimde TAI-5 inhibisyon etkinliği eşitlik 4.4 den ve yüzey kaplanma kesri de aşağıdaki bağıntı (4.5) ile hesaplanarak sonuçlar Tablo 4.1 de verildi.

$$\theta = \frac{i_0 - i_i}{i_0} \quad (4.5)$$

Burada θ : yüzey kaplanma kesri, i_0 : İnhibitörün bulunmadığı koşullardaki korozyon akım yoğunluğu, i_i : İnhibitörün bulunduğu koşullardaki korozyon akım yoğunludur.

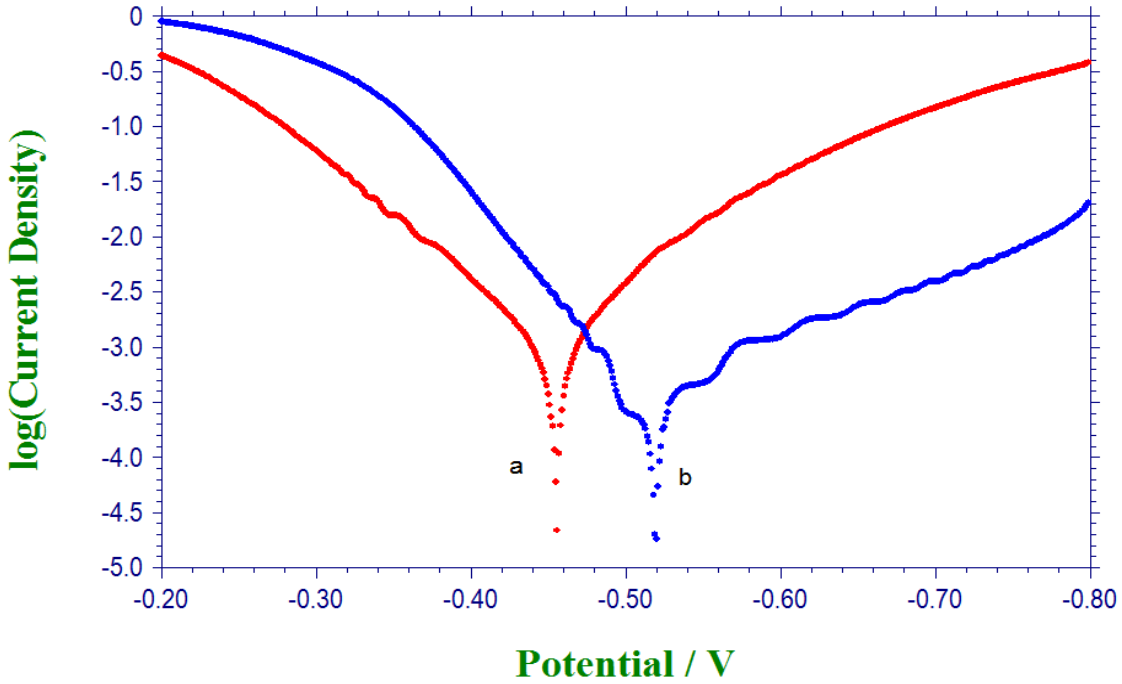
Çizelge 4.1. TAİ-5 inhibitörü için 3.0 M HCl çözeltisinde elde edilen Potansiyodinamik Polarizasyon Parametreleri (YÇ: Yumuşak çelik)

İnhibitör Derişimi / M	E_{corr} / V (vs.SCE)	i_{corr} / mA cm ⁻²	θ	% IE
YÇ	-0.434	2.12	-	-
4.0×10^{-6}	-0.474	0.846	0.601	60.1
8.0×10^{-6}	-0.494	0.761	0.641	64.1
2.0×10^{-5}	-0.490	0.673	0.683	68.3
4.0×10^{-5}	-0.492	0.420	0.802	80.2
2.0×10^{-4}	-0.514	0.210	0.901	90.1

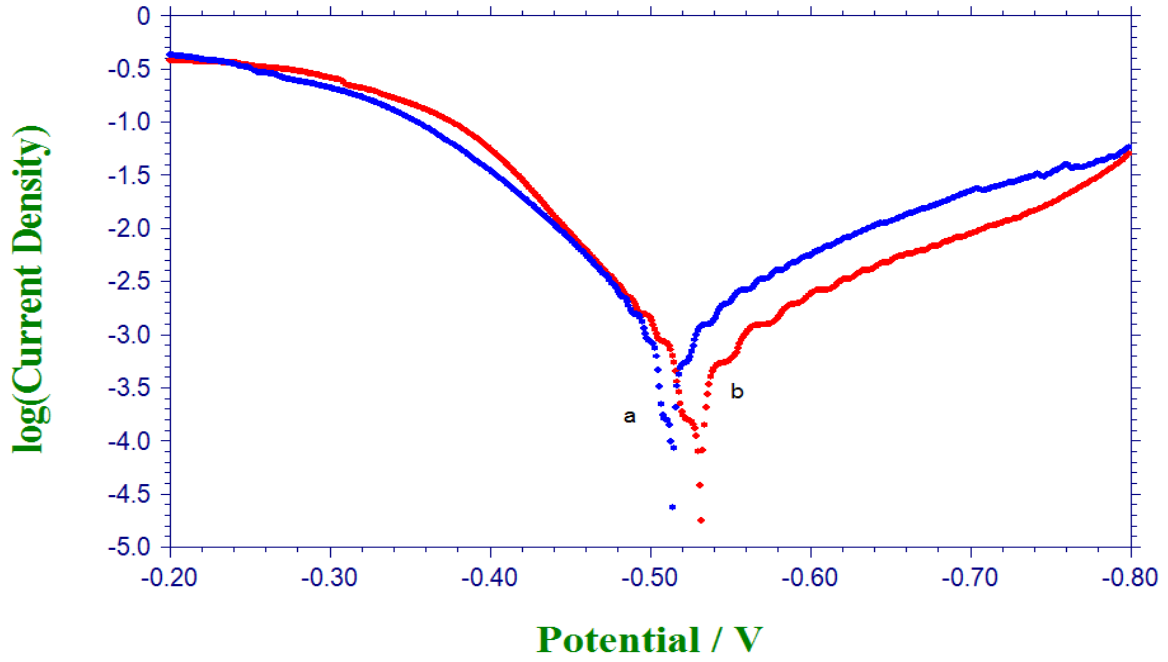


Şekil 4.8 a) 8.0×10^{-6} M b) 2.0×10^{-5} M c) 2.0×10^{-4} M TAİ-5 bulunan 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Tafel eğrisi.

Tablo 4.1 incelendiğinde TAİ-5 in derişimi arttıkça, korozyon akım yoğunlukları azalmakta, yüzey kaplanma kesri ve inhibisyon etkinliği artmaktadır. İnhibitör derişimi 2.0×10^{-4} M olduğunda yüzey kaplanma kesri veya inhibisyon etkinliği maksimum değere ulaşmaktadır. Şekil 4.9 da maksimum inhibitif etki gösteren 2.0×10^{-4} M TAİ-5 bulunan ve inhibitör bulunmayan 3.0 M HCl çözeltisinde alınan yumuşak çeliğin Tafel eğrileri verildi. Bu eğriler karşılaştırıldığında korozyon potansiyeli daha katodik gerilime (-0.434 V dan -0.514 V a) kaydığı ve inhibisyon etkisinin de %90.1 olduğu görüldü. Buna karşılık aynı karşılaştırma 1.0 M HCl çözeltisinde yapıldığında korozyon potansiyelindeki kayma daha az (-0,515 V dan 0.527 V a) ve inhibisyon etkinliğinin de daha düşük değerde (%73.0) olduğu belirlendi (Şekil 4.10). HCl derişimi arttırıldığında inhibitör kullanılmayan ortamda yüzey daha fazla korozyona uğradığından 3.0 M HCl çözeltisinde TAİ-5 in inhibitör etkinliğinin daha fazla olduğu söylenebilir.



Şekil 4.9 a) inhibitör bulunmayan b) 2.0×10^{-4} M TAİ-5 inhibitörü bulunan 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Tafel eğrisi



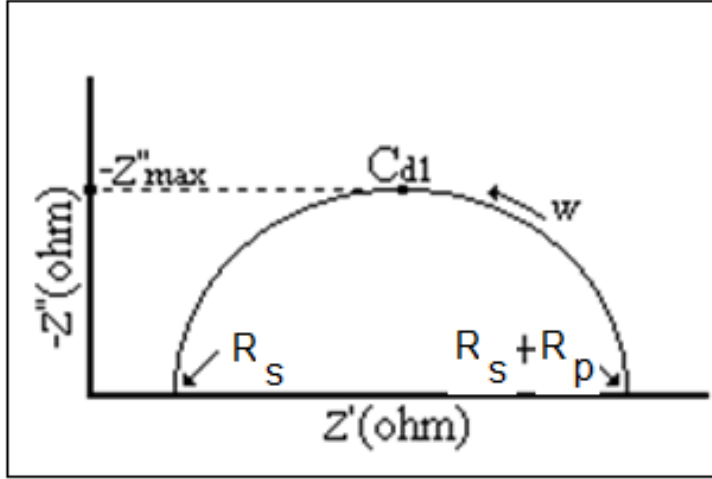
Şekil 4.10 a) İnhibitör bulunmayan b) 2.0×10^{-4} M TAI-5 inhibitörü bulunan 1.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Tafel eğrisi.

Sonuç olarak inhibitör eklenmesiyle yumuşak çeliğin korozyon akımının azalmasının yanında korozyon potansiyelinin de katodik bölgeye kayması, TAI-5 in katodik inhibitör olduğunu göstermektedir.

4.8. İnhibitörler içeren HCl ortamında yumuşak çeliğin impedans ölçümleri

Korozyon, elektriksel ara yüzeyde meydana gelmektedir. Alternatif akım (A.C) impedans spektroskopisi yöntemi ile ara yüzeyin hem direnci hemde kapasitif davranışı hakkında bilgi edinebilir ve metal korozyonuna karşı koruyucu tabaka olarak kullanılan inhibitör performansının araştırılması yapılabilir (Maranhão, 2006). İmpedans ölçümü ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmeden metalin direnci ve yüzey yapısı ile ilgili sonuçlar elde edilebilir.

$Z = Z' - jZ''$ şeklinde gösterilen impedans, Z'' üne karşı Z' kompleks düzlem grafiğinin (Nyquist diyagramı) çizilmesiyle, çapı R_p olan bir yarım daire elde edilir (Şekil 4.11).



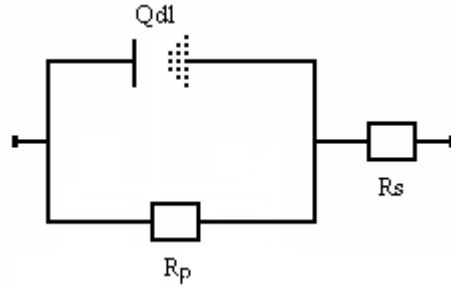
Şekil 4.11. Nyquist diyagramı.(Walter, 1986)

Z':gerçek impedans, Z'':sanal impedans, R_s ve R_p dirençleri yarım dairenin gerçek impedans düzlemini kestiği noktalardan bulunabilir. Çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) ise maksimum frekansta elde edilen R değeri kullanılarak Eşitlik 4.9 yardımıyla bulunabilir.

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_p} \quad (4.9)$$

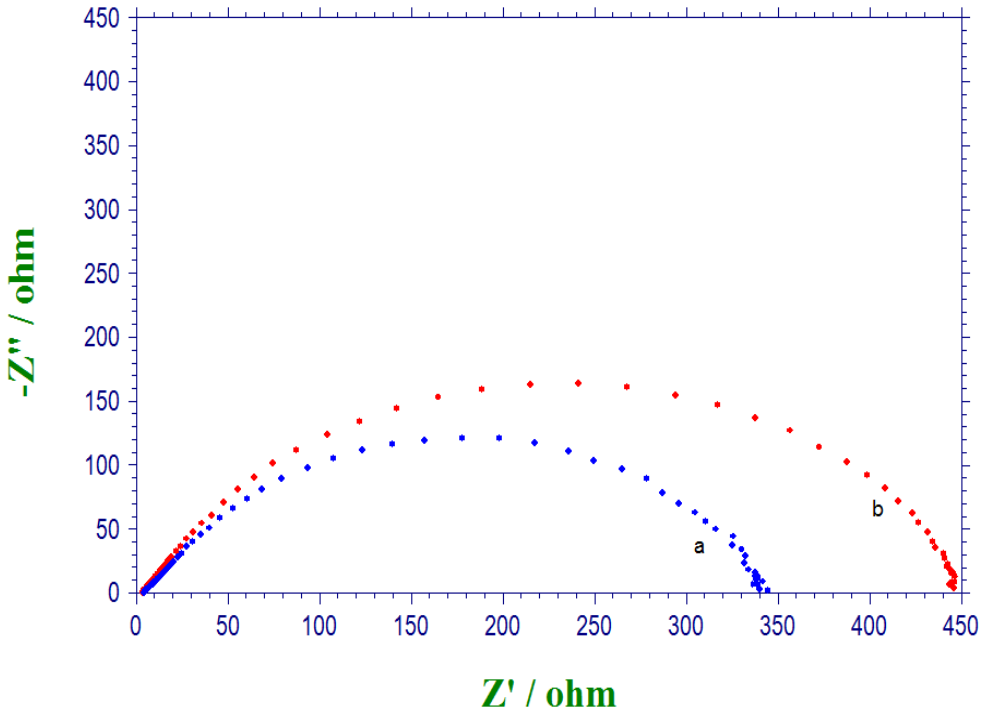
Yapay elektronik eşdeğer devreler kullanılarak elde edilen Nyquist diyagramları alternatif akım impedansı yönteminin teorisinden beklendiği gibi yarım daire şeklindedir. Ancak çoğu zaman Nyquist diyagramları yarım daire şeklinde elde edilememektedir. Çünkü elektrokimyasal ve elektronik (yapay eşdeğer devreler) sistemler arasındaki en büyük fark elektrokimyasal hücrede difüz tabaka bölgesinin oluşumudur. Elektrokimyasal sistemlerde difüz tabakanın etkisi ile metal/çözelti ara yüzeyinin temsil ettiği kondansatör gerçek bir kondansatörden farklı davranmaktadır. Gerçek bir kondansatörün plakalarında yükler elektron hareketleri ile denetlenirken metal/çözelti ara yüzeyinde; metal tarafını elektronlar çözelti tarafını ise iyonlar denetlemektedir. Elektron ve iyonların büyüklük ve hareketlilik bakımından farklılıkları teoriden beklenen değerlerin sapmasına neden olmaktadır (Erbil, 1987). Sonuç olarak yarım daire yerine basık yarım daire şeklinde Nyquist diyagramları elde edilmektedir.

Tümüyle yük transfer kontrolünde olan ve genel korozyonun meydana geldiği homojen yüzeylerde, metal/çözelti arayüzeyi Şekil 4.12 ile gösterilen eşdeğer devre modeliyle açıklanabilir (Mansfeld ve ark., 1993). R_s , çözelti direncini göstermektedir. Eşdeğer devrede çift tabaka kapasitansı olarak C_{dl} yerine Q_{dl} kullanılmıştır. Q_{dl} Nyquist diyagramlarının yarım daire şeklinden sapmalarını temsil etmektedir. Nyquist diyagramları değerlendirilirken düşük ve yüksek frekans bölgelerindeki gerçek impedans değerleri farkı sadece yük transfer direnci (R_{ct}) olarak değil, difüz tabaka (R_d) direncini de içeren polarizasyon direnci (R_p) olarak değerlendirilmiştir.

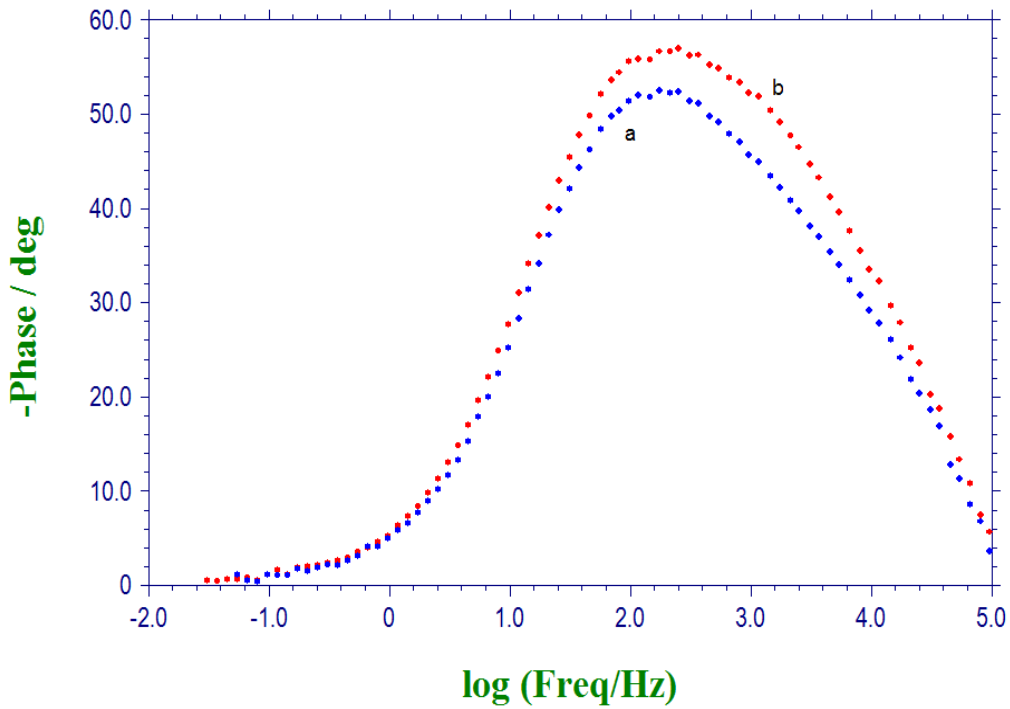


Şekil 4.12. Metal/çözelti ara yüzeyinin eşdeğeri olarak kabul edilen devre. (Walter, 1986)

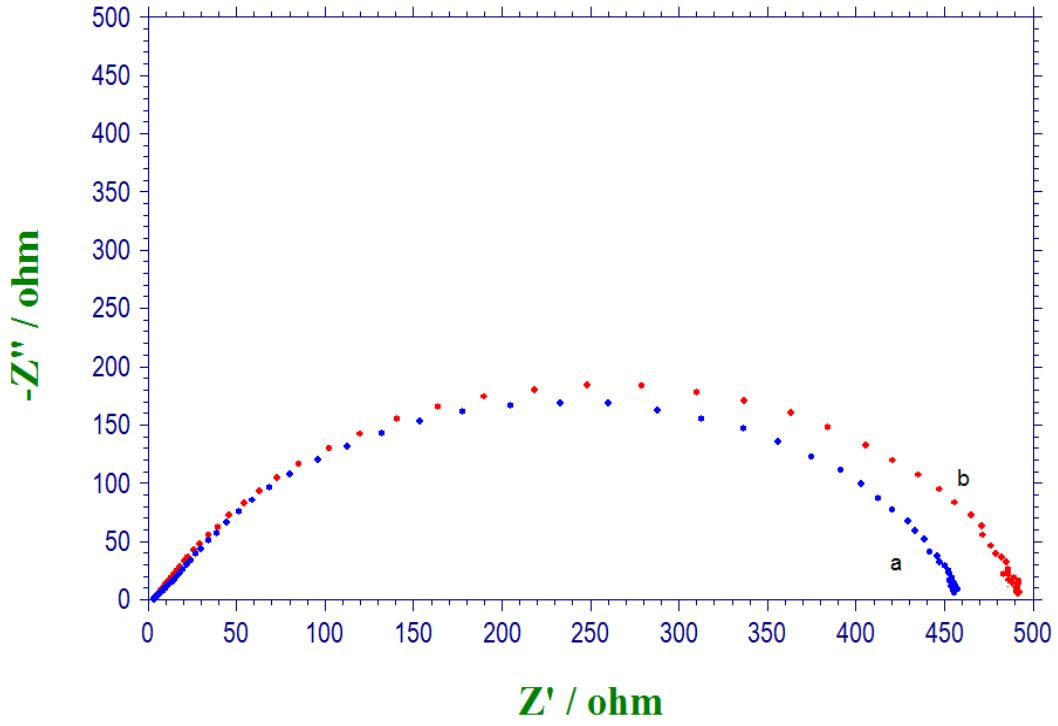
Metil sübsütenti içeren TAİ-3, TAİ-4, TAİ-5 3.0 M HCl çözeltilerinde inhibisyon etkinliklerini incelemek amacı ile yumuşak çelik bu çözeltilerde 1 saat bekletildikten sonra 10^5 - 10^{-2} Hz frekans aralığında 7 mV genlik uygulanarak Nyquist diyagramları alındı. Şekil 4.13 – Şekil 4.18 inhibitör olarak kullanılan bu maddelerin Nyquist ve Bode spektrumlarını göstermektedir.



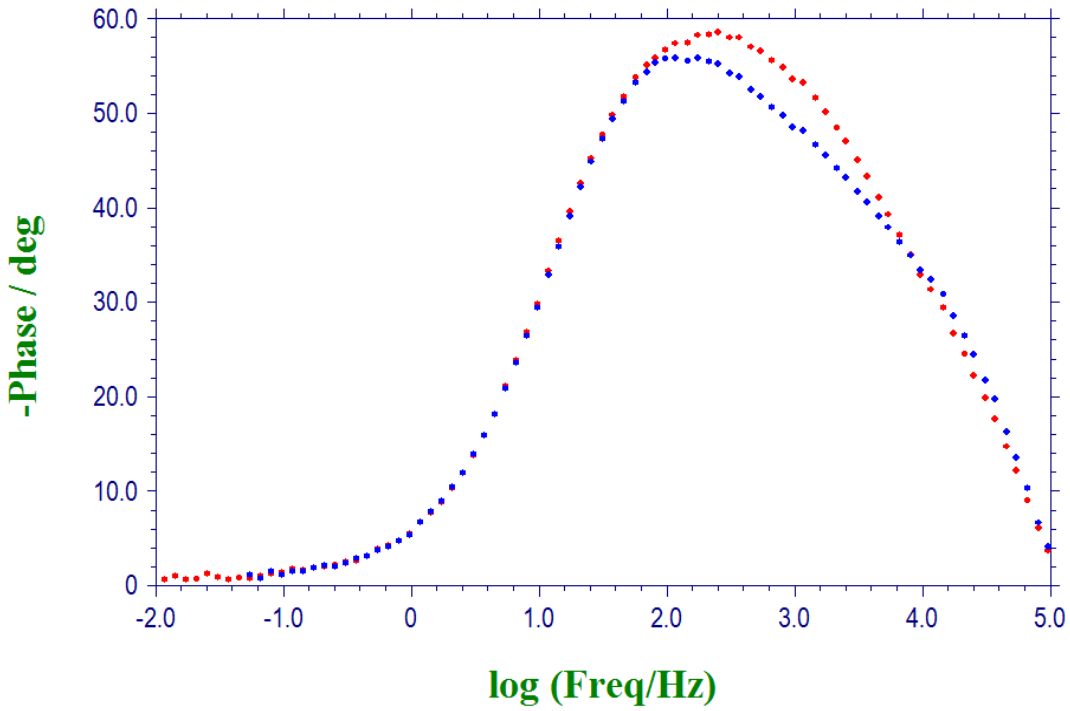
Şekil 4.13 a) 2.0×10^{-5} M b) 2.0×10^{-4} M TAl-3 içeren 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Nyquist spektrumu.



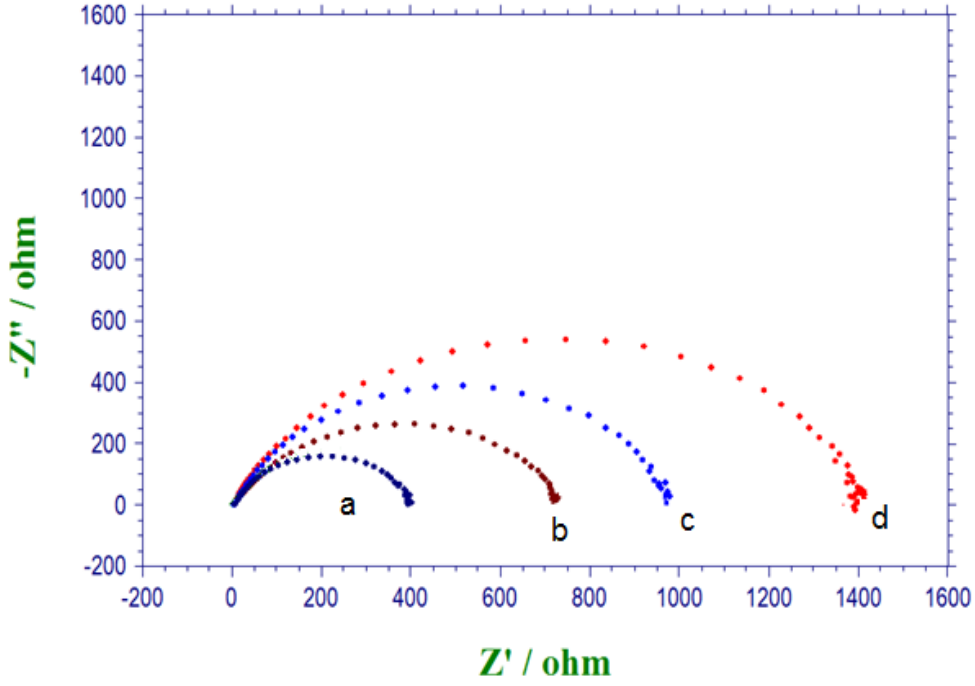
Şekil 4.14. a) 2.0×10^{-5} M b) 2.0×10^{-4} M TAl-3 içeren 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Bode spektrumu.



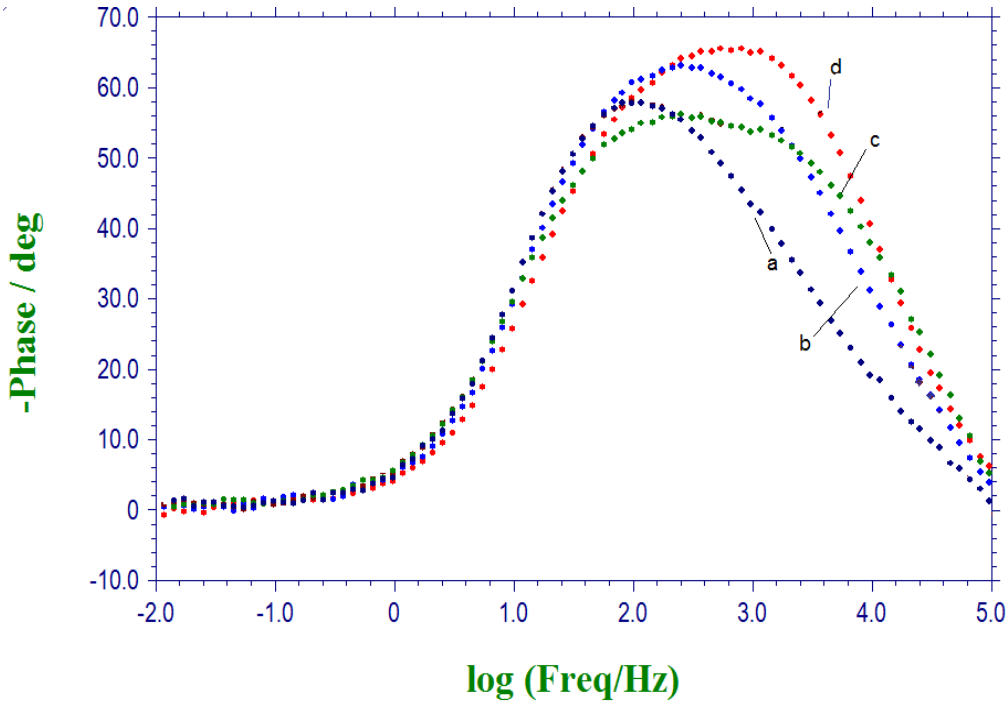
Şekil 4.15 a) 2.0×10^{-5} M b) 2.0×10^{-4} M TAl-4 içeren 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Nyquist spektrumu.



Şekil 4.16 a) 2.0×10^{-5} M b) 2.0×10^{-4} M TAl-4 içeren 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Bode spektrumu.

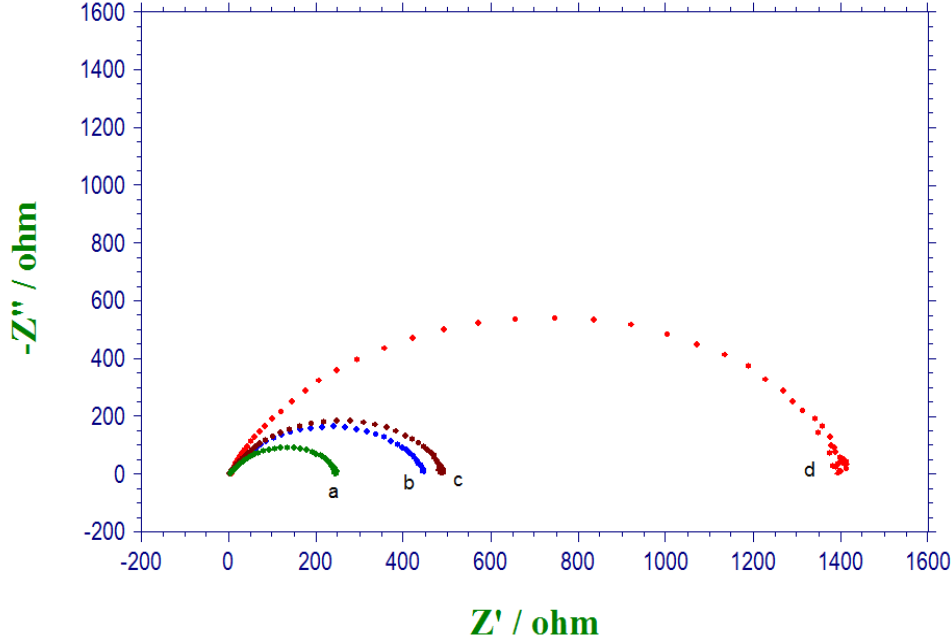


Şekil 4.17 a) 4.0×10^{-6} M b) 2×10^{-5} M c) 4×10^{-5} M d) 2×10^{-4} M TAİ-5 içeren 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Nyquist spektrumu.

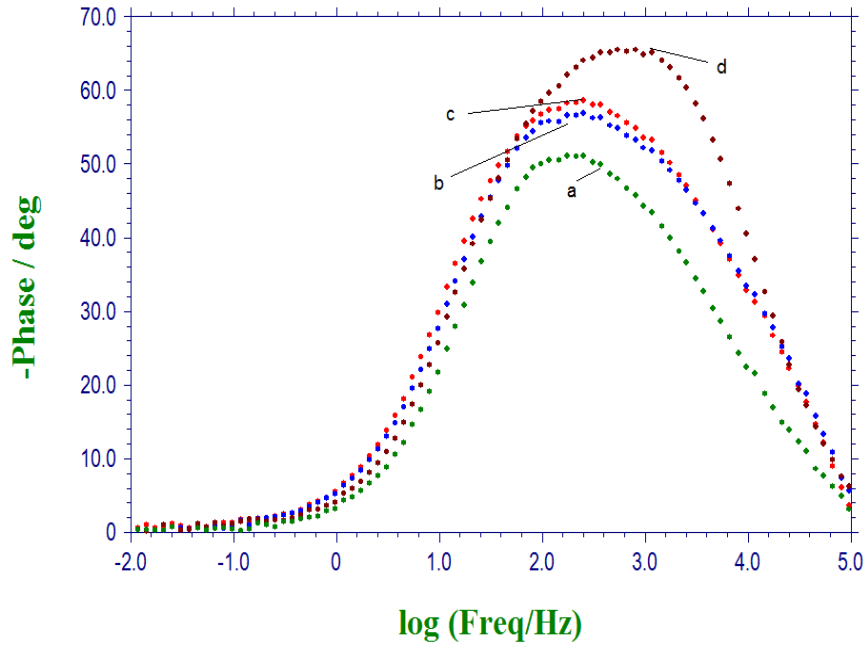


Şekil 4.18 a) 4.0×10^{-6} M b) 8.0×10^{-6} M c) 2×10^{-5} M d) 4×10^{-5} M e) 2×10^{-4} M TAİ-5 içeren 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Bode spektrumu.

Ayrıca çalışılan inhibitörleri birbiriyle karşılaştırmak amacı ile en etkin korumanın olduğu 2.0×10^{-4} M TAİ-3, TAİ-4, TAİ-5 içeren 3.0 M HCl çözeltilerinde alınan Nyquist ve Bode spektrumları ile inhibitör bulunmayan HCl çözeltisinde alınan spektrum Şekil 4.19 ve Şekil 4.20 de birlikte verildi.



Şekil 4.19 a) İnhibitör bulunmayan b) 2.0×10^{-4} M TAİ-3 c) 2.0×10^{-4} M TAİ-4 d) 2.0×10^{-4} M TAİ-5 içeren 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Nyquist spektrumları.



Şekil 4.20 a) İnhibitör bulunmayan b) 2.0×10^{-4} M TAİ-3 c) 2.0×10^{-4} M TAİ-4 d) 2.0×10^{-4} M TAİ-5 içeren 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin Bode spektrumları.

Farklı derişimlerde TAl-3, TAl-4, TAl-5 inhibitörlerini içeren çözeltilerden elde edilen Nyquist spektrumları simule edildiğinde Şekil 4.12 de gösterilen eşdeğer devre modeline uyduğu belirlendi. Deneysel eğriler ile verilen eşdeğer devre modeline göre türetilen teorik eğrilerin çakıştırılmış hallerini gösteren şekiller EKLER kısmında sunuldu. Nyquist spektrumlarından elde edilen polarizasyon direnci (R_p), çift tabaka kapasitansı (Q_{dl}) ve yüzde inhibisyon etkinliği (%İE) parametreleri belirlendi. Yüzde inhibisyon etkinlikleri, Nyquist diyagramlarından elde edilen polarizasyon direnci değerleri kullanılarak aşağıda verilen bağıntıya göre hesaplandı.

$$\%İE = \frac{R_{p(inh)} - R_p}{R_{p(inh)}} \quad (4.10)$$

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

İnhibitörlerin Nyquist ve Bode spektrumları incelendiğinde inhibitör derişimi arttıkça polarizasyon dirençlerinde artma, çift tabaka kapasitanslarında azalma gözlemlendi. 2×10^{-4} M TAl-3, TAl-4, TAl-5 derişimlerinde polarizasyon dirençleri sırasıyla 442, 490, 1408 ohm ve çift tabaka kapasitans değerleri 105, 80.0, 14.5 μ F ve 2×10^{-5} M derişimlerinde ise polarizasyon dirençleri sırasıyla 340, 455, 723 ohm ve çift tabaka kapasitans değerleri 120, 85.0, 30.0 μ F olarak bulundu. İnhibitör bulunmayan 3.0 M HCl çözeltisinde polarizasyon direnci 242 ohm ve çift tabaka kapasitansı 150 μ F ile inhibitör bulunan ortamdaki yumuşak çeliğin impedans değerleri karşılaştırıldığında hepsinde koruma gözlenmiştir. Tafel eğrilerinde olduğu gibi maksimum koruma etkisi yine TAl-5 bileşiminde elde edilmiş ve bu inhibitöre ait impedans parametreleri Tablo 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.2. 3.0 M HCl çözeltisi içinde farklı derişimlerde TAl-5 içeren ve içermeyen ortamlarda yumuşak çelik elektrot ile elde edilen Nyquist diyagramlarından belirlenen polarizasyon dirençleri (R_p), çift tabaka kapasitansı (Q_{dl}) ve yüzde inhibisyon etkinliği (% IE) değerleri (Y.Ç: yumuşak çelik)

İnhibitör Derişimi / M	R_p / ohm	Q_{dl} / μF	% IE
YÇ	242	150	-
8×10^{-6}	470	99.0	48.5
2×10^{-5}	723	30.0	66.5
4×10^{-5}	987	28.4	75.5
2×10^{-4}	1408	14.5	82.8

Tablo 4.2 den görüldüğü gibi TAl-5 için, inhibitör derişiminin artmasıyla polarizasyon direnci ve inhibitör etkinliği değerleri artmıştır. Bu durum artan inhibitör derişimi ile metal yüzeyine daha fazla organik molekülün tutunduğunu ve direncin bu nedenle arttığını göstermektedir. Sonuç olarak büyük bir molekül olan TAl-5 çift tabaka bölgesinde su molekülleriyle yer değiştirir ve bu tabakanın kalınlığı da değişir. Ayrıca inhibitör derişimlerinin artmasıyla çift tabaka kapasitansı değerlerinde azalma görülmektedir. Bunun nedeni elektriksel çift tabaka kalınlığının artması (Bentiss ve ark., 2001; Wang ve ark., 2002), dolayısı ile ortamın dielektrik sabitinin düşmesi gösterilebilir. İnhibitör moleküllerinin su molekülleri ile yer değiştirmeleri inhibitör ile metal arasındaki elektrostatik etkileşime bağlıdır. Bununla birlikte bir inhibitör molekülü ile yer değiştirecek su molekülü sayısı inhibitör molekülünün büyüklüğüne ve metal yüzeyine doğru olan yönelmesine bağlıdır. Quartarone ve ark. (2006) yaptığı bir çalışmada, π -elektron sistemlerine sahip moleküllerin suyun elektriksel çift tabakada hareketliliğini ve sonuç olarak dielektrik sabitini düşürdüğünü ileri sürmüşlerdir.

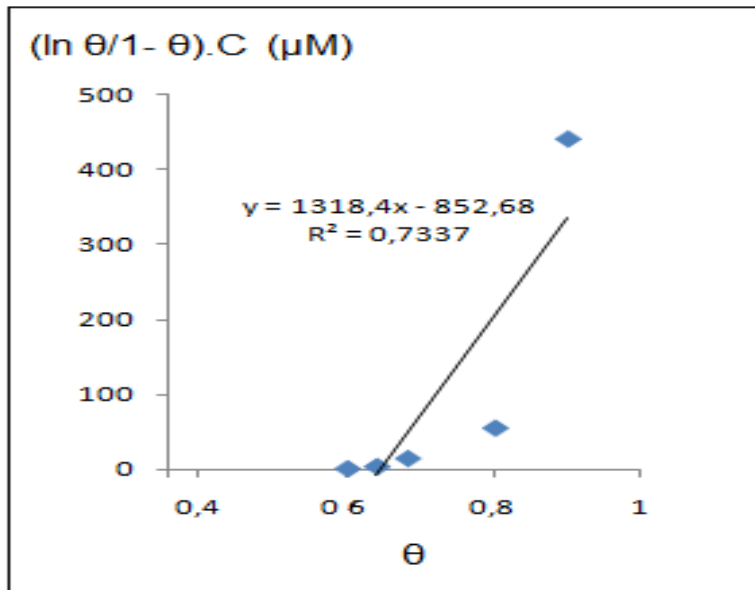
4.8.1 Adsorpsiyon izotermi

Genellikle inhibitör ve metal yüzeyi arasındaki ilişkiyi saptamak için adsorpsiyon izotermi kullanılır (Damaskin, B.B., 1971). En sık kullanılan izotermi Langmuir, Frumkin, Temkin, Freundlich izotermi'dir. Bu izotermi'nin tümü genel olarak,

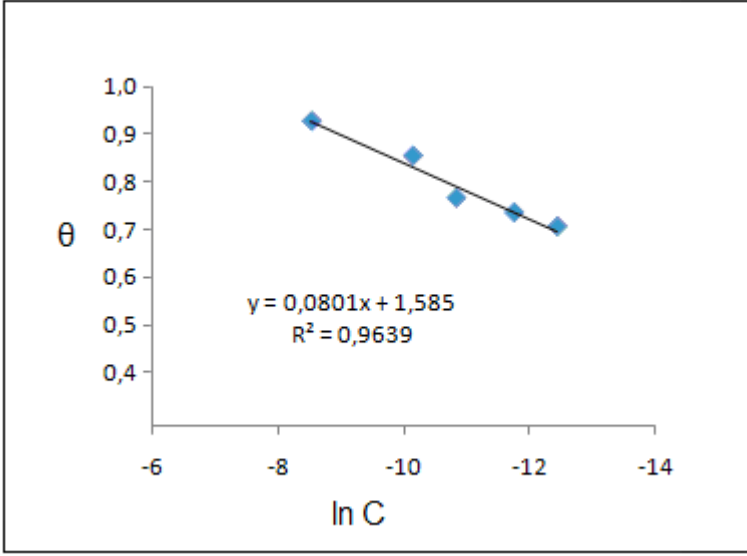
$$f(\theta, x) \exp(-2a\theta) = KC \quad (4.12)$$

şeklinde'dir. Burada $f(\theta, x)$ izotermi'nin türetilmesinde kullanılan fiziksel model ile varsayımlara dayanan konfigürasyonel faktör, θ yüzey kaplanma kesri, C elektrolitteki inhibitör derişimi, x büyüklük faktör oranı, a moleküler etkileşim parametresi ve K ise adsorpsiyon denge sabitidir.

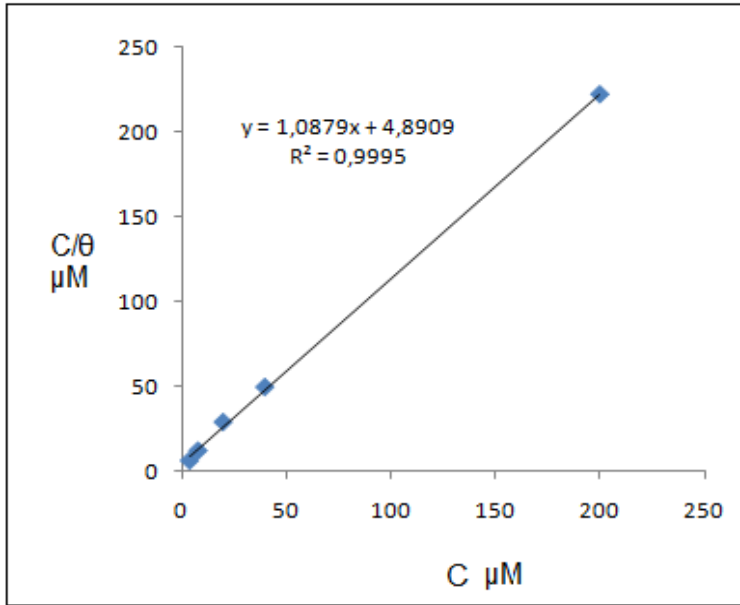
Yumuşak çelik yüzeyine TAİ-5 in adsorpsiyonunun hangi izoterme uyduğunu belirlemek için; θ yüzey kaplanma kesri değerleri kullanılarak Frumkin, Temkin ve Langmuir adsorpsiyon izotermi'leri çizilmiştir (Şekil 4.21 - 4.23)



Şekil 4.21 3.0 M HCl ortamında farklı derişimlerde TAİ-5 için Frumkin adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.22 3.0 M HCl ortamında farklı derişimlerde TAI-5 için Temkin adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.23 3.0 M HCl ortamında farklı derişimlerde TAI-5 için Langmuir adsorpsiyon izotermi

En yüksek R^2 değeri, Langmuir adsorpsiyon izotermi ile elde edildiği için yumuşak çelik yüzeyine TAI-5 inhibitörü adsorpsiyonunun, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğuna karar verildi. Bu sonuca göre TAI-5 inhibitörü yumuşak çelik yüzeyine tek tabaka olarak adsorplandığı söylenebilir. Langmuir izotermi, atom veya moleküllerin adsorplayıcı yüzeyinde aktif merkezler tarafından tutulduğunu ve her aktif noktanın

sadece bir molekül adsorplayabileceğini, böylece yüzeyde meydana gelen adsorban tabakasının bir molekül kalınlığında olduğunu kabul eder (Inglezakis, 2005). Adsorplanmış moleküller arası etkileşim söz konusu değildir ve katı yüzeyinde lokalize olmuşlardır yani yüzey boyunca hareket edemezler.

Langmuir adsorpsiyon izoterminde, inhibitör derişimi ile kaplanma kesri θ arasındaki matematiksel bağıntı 4.28 eşitliği ile verilir.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (4.13)$$

$C/\theta - C$ değişimini gösteren grafikten (Şekil 4.23) y ekseninin kesim noktasındaki değer kullanılarak, TAİ-5 için adsorpsiyon denge sabiti (K_{ads}) 0.204 M^{-1} olarak bulundu.

Adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG°_{ads}) değerleri, deneysel koşullar altında, molekül adsorpsiyonunun kendiliğinden olup olmadığını ve ayrıca fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon olduğunu belirler. Bir tepkimenin kendiliğinden yürümesi tepkime serbest enerjisinin işaretine bağlıdır. Negatif işaretli koşullarda mutlak değerinin büyüklüğü oranında kendiliğinden yürüme yönünde isteklidir. Adsorpsiyon serbest enerjisi değerlerinin büyüklüğü ise fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon çeşidini belirler. Genellikle ΔG°_{ads} değerlerinin; 20 kJ/mol 'den daha küçük değerler alması durumunda, yüklü moleküllerle yüklü metal arasında elektrostatik etkileşim olduğu (fiziksel adsorpsiyon), 40 kJ/mol 'den daha büyük değerler alması durumunda ise, organik molekülden metal yüzeyine koordine tip bağ yapmak için yük transferini gerektiren etkileşimler olduğu sonucuna varılır (Moretti ve ark., 2004). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki sınır çizgisi kesin olmamakla birlikte birçok deneysel ölçütte bu sınırlar kabul görmüştür.

TAİ-5 inhibitörünün ΔG°_{ads} değerini belirlemek için K_{ads} ile ilişkilendirilen Eşitlik 4.14 kullanılmıştır (Benali ve ark, 2007).

$$K_{ads} = \frac{1}{55} \exp(-\Delta G^{\circ}_{ads}/RT) \quad (4.14)$$

Burada $1/55,5$ çözeltildeki suyun konsantrasyonu, R evrensel gaz sabiti ve T termodinamik sıcaklıktır. Bu eşitlik kullanılarak TAİ-5 için ΔG°_{ads} değeri -5.99 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

4.8.2 Sıcaklık Etkisi

İnhibitör varlığında ve yokluğunda korozyon prosesine ait aktivasyon enerjisi ile inhibisyonun sıcaklığa bağlılığının belirlenmesi, inhibisyon olayının mekanizması hakkında önemli bilgiler sağlar ve moleküllerin metal yüzeyine ne şekilde adsorplandıklarının açıklanmasında kullanılabilir. Literatürde bir inhibitörün yüzde inhibisyon etkinliği (%İE) değerinin sıcaklığa bağlılığı ve o inhibitörün varlığında belirlenen aktivasyon enerjisi (E_a) arasındaki ilişkiye göre inhibitörler üç gruba ayrılmıştır (Popova ve ark., 2003, Keleş H. 2008).

a) Sıcaklığın artması ile %İE değerleri azalan inhibitörler. Bu tür inhibitörlerin varlığında belirlenen E_a değerleri, inhibitör içermeyen ortamda belirlenen E_a değerinden daha yüksektir.

b) %İE değerleri sıcaklığın değişmesi ile değişmeyen inhibitörler. E_a değerleri inhibitörün varlığında ya da yokluğunda değişmemektedir.

c) Sıcaklığın artması ile %İE değerleri artan inhibitörler. Bu tür inhibitörlerin varlığında belirlenen E_a değerleri, inhibitör içermeyen ortamda belirlenen E_a değerlerinden daha düşüktür.

Buna göre inhibitör içeren bir ortamda belirlenen E_a değeri inhibitör içermeyen ortamda belirlenen E_a değerine göre daha yüksek ise; bu durum inhibitor moleküllerinin yüzeye fiziksel adsorpsiyonları ile ilişkilendirilirken, tersi bir durum yani inhibitör içeren bir ortamda belirlenen E_a değeri inhibitör içermeyen ortamda belirlenen E_a değerine göre daha düşük ise bu durum da inhibitör moleküllerinin yüzeye kimyasal adsorpsiyonları ile ilişkilendirilmiştir (Popova ve ark., 2003).

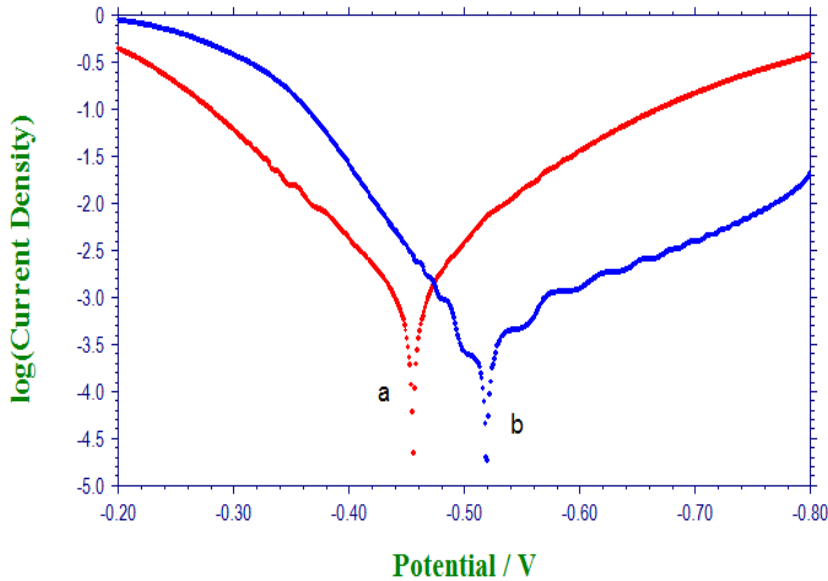
Fiziksel adsorpsiyon, yüklü metal yüzeyi ile çözültideki yüklü tanecikler arasındaki elektrostatik çekim sonucu gerçekleşir. Eğer metal yüzeyi pozitif yüklü ise negatif yüklü taneciklerin adsorpsiyonu gerçekleşir. Pozitif yüklü tanecikler de negatif yüklü diğer taneciklerle, örneğin metal yüzeyine adsorplanmış asit anyonu ile birlikte hareket ederek pozitif yüklü metal yüzeyini koruyabilir. Kimyasal adsorpsiyon ise metal yüzeyi ile inhibitör molekülleri arasındaki yük transferi ile olur. Elektron transferi düşük enerjili ve boş orbitalleri olan geçiş metalleri ile serbest elektronlara sahip atom ya da atomlar içeren organik moleküllerin varlığında gerçekleşebilir.

Aktivasyon enerjisinin (E_a) bulunması için Tafel eğrilerinden belirlenen korozyon akım yoğunlukları kullanılır. Korozyon akımı ile aktivasyon enerjisi arasındaki ilişki Arrhenius eşitliği ile verilir.

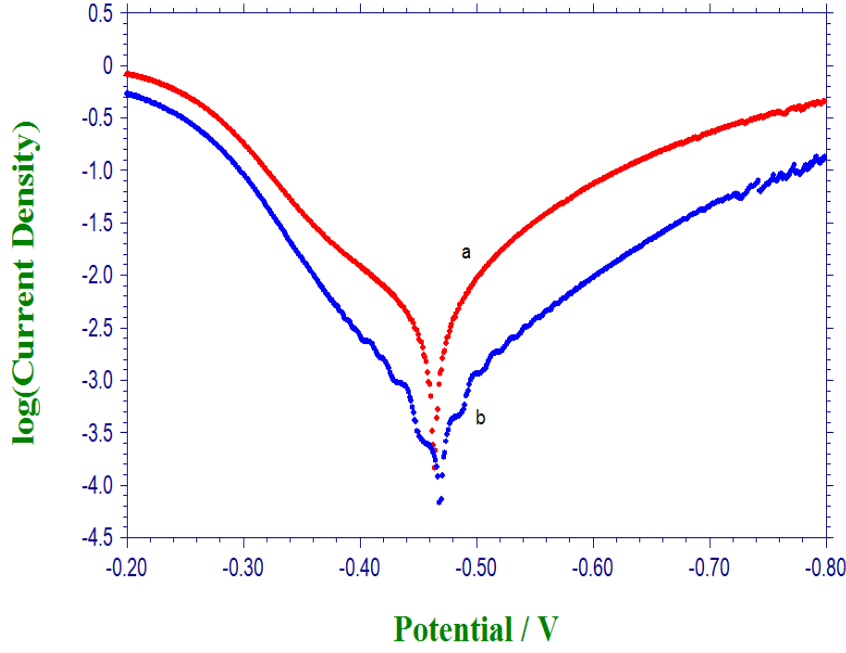
$$I_{Kor} = k \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)} \quad (4.15)$$

burada I_{kor} korozyon akımı (A), k orantı sabiti, E_a aktivasyon enerjisi (kJ/mol), R evrensel gaz sabiti (J/molK) ve T mutlak sıcaklıktır (K). Sonuçta aktivasyon enerjisi (E_a), $\ln I_{kor} - 1/T$ grafiğinin eğiminden hesaplanır.

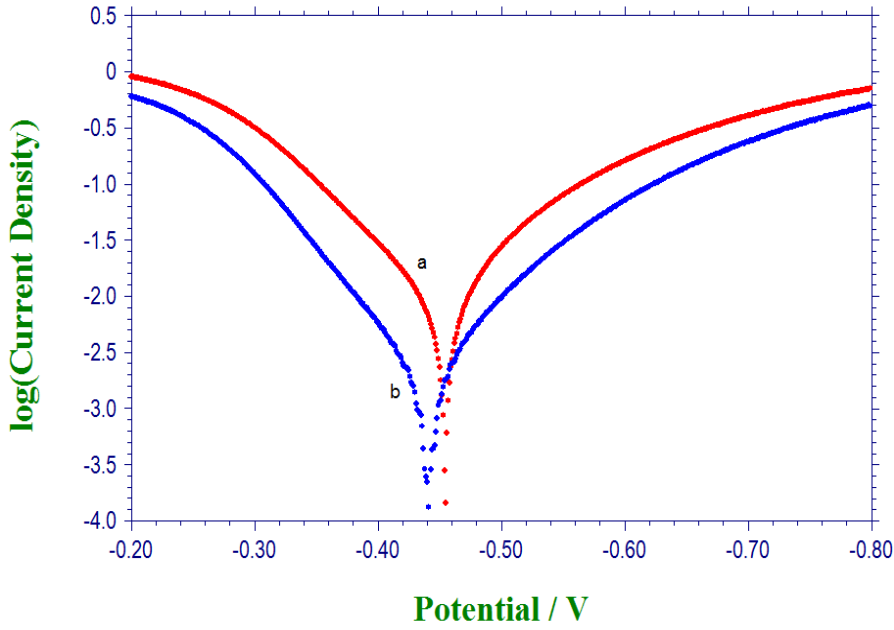
Sıcaklığın inhibisyona etkisini incelemek amacıyla; yumuşak çeliğin inhibitör içermeyen ve 2×10^{-4} M TAI-5 inhibitörü içeren 3.0 M HCl çözeltisinde, 298-328 K aralığında Tafel eğrileri alındı ve her bir Tafel eğrisi inhibitör içermeyen ortamda alınan Tafel eğrisi ile karşılaştırıldı (Şekil 4.24 - 4.30). Buna göre sıcaklık azaldıkça katodik bölgedeki akım yoğunluğu farklarının arttığı ve etkin korumanın 298 K de gerçekleştiği görüldü. Tafel eğrilerden elde edilen I_{corr} değerleri kullanılarak her bir sıcaklıkta inhibitörsüz ve TAI-5 inhibitörlü ortamlar için θ ve %IE değerleri hesaplandı (Tablo 4.3). Tablo 4.3 incelendiğinde de sıcaklık arttıkça bu değerler azalmakta ve sonuç olarak en etkin korumanın (en fazla adsorpsiyonun) 298 K de gerçekleştiği görülmektedir.



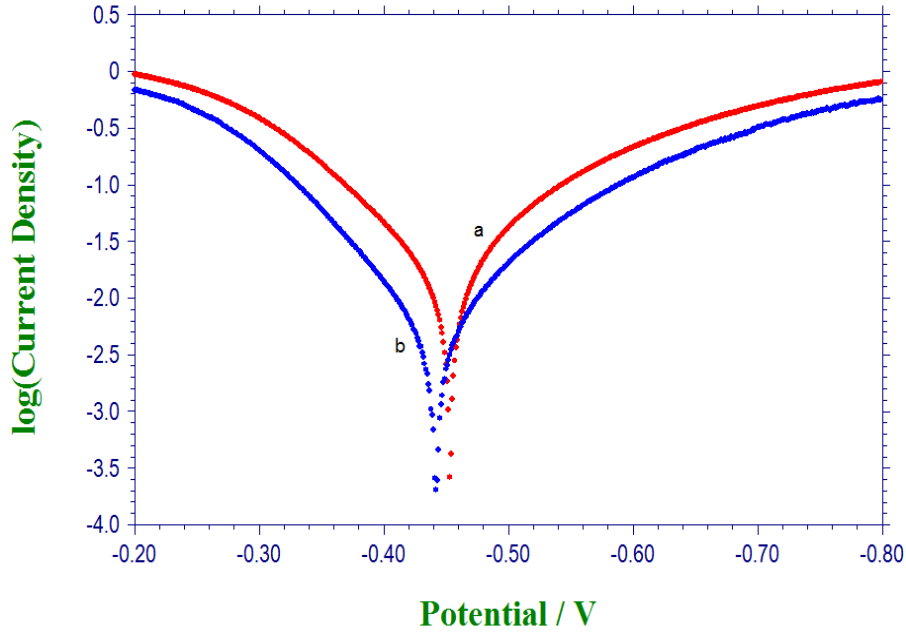
Şekil 4.24. 298 K de **a)** İnhibitör bulunmayan ortamda yumuşak çeliğin, **b)** TAI-5 bulunan ortamda yumuşak çeliğin 3.0 M HCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrisi.



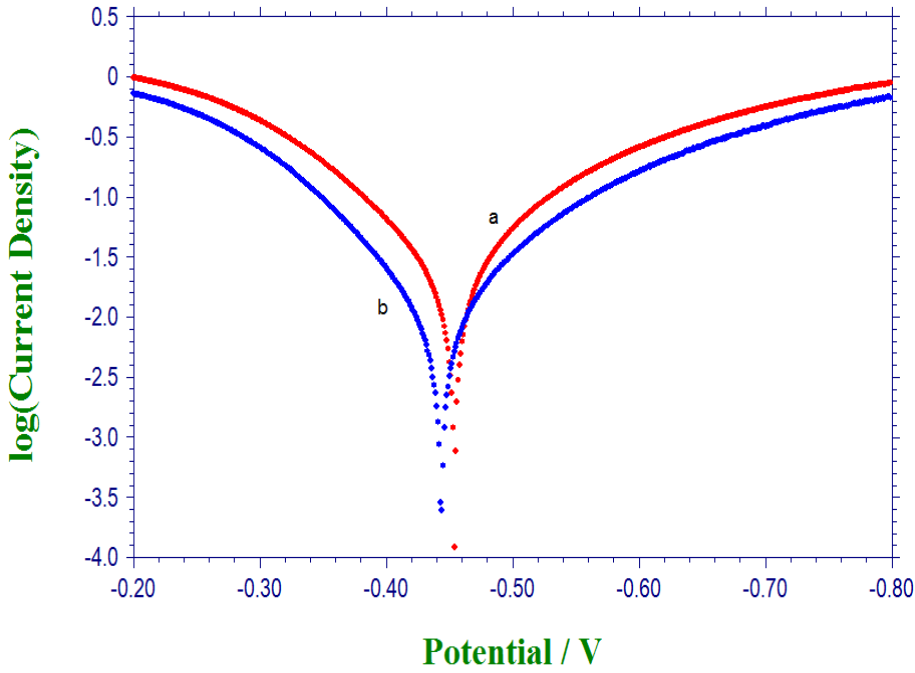
Şekil 4.25 303 K de **a)** inhibitör bulunmayan ortamda **b)** TAI-5 bulunan ortamda yumuşak çeliğin 3.0 M HCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrisi



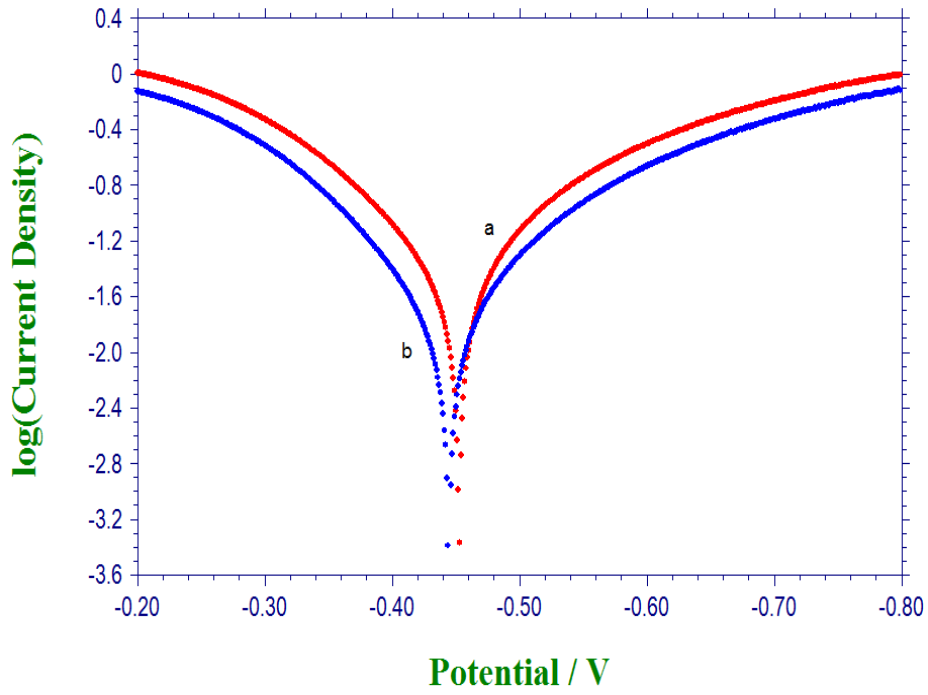
Şekil 4.26 308 K de **a)** inhibitör bulunmayan ortamda **b)** TAI-5 bulunan ortamda yumuşak çeliğin 3.0 M HCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrisi.



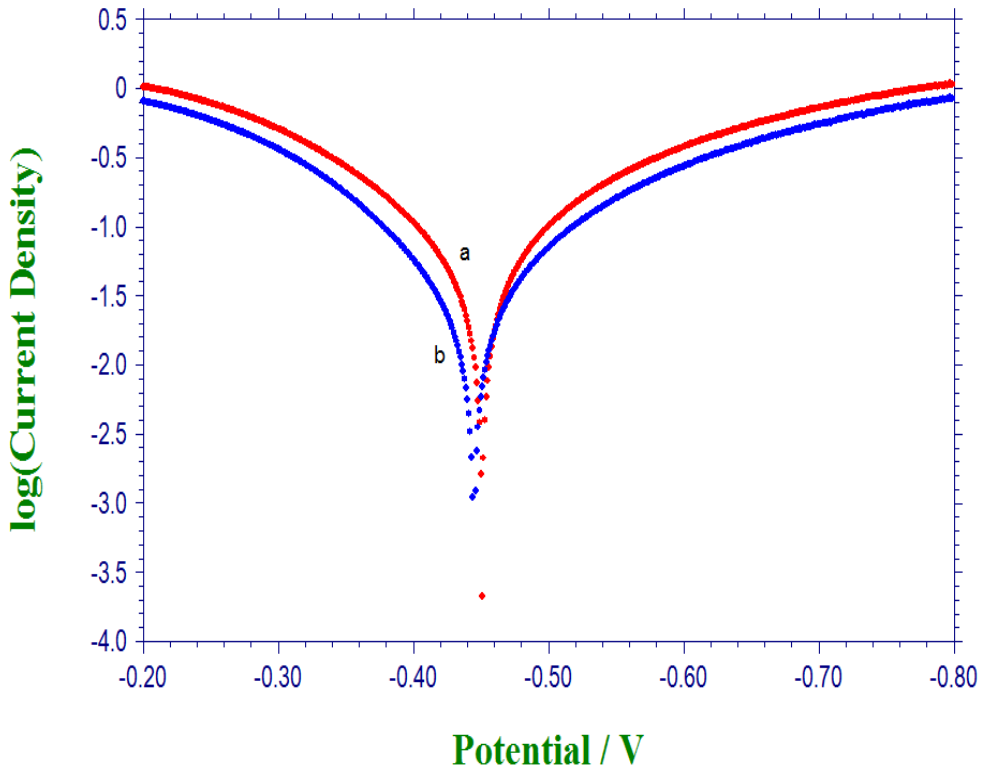
Şekil 4.27 313 K de **a)** inhibitör bulunmayan ortamda **b)** TAİ-5 bulunan ortamda yumuşak çeliğin 3.0 M HCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrisi.



Şekil 4.28 318 K de **a)** inhibitör bulunmayan ortamda **b)** TAİ-5 bulunan ortamda yumuşak çeliğin 3.0 M HCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrisi.



Şekil 4.29 323 K de **a)** inhibitör bulunmayan ortamda **b)** TAI-5 bulunan ortamda yumuşak çeliğin 3.0 M HCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrisi.

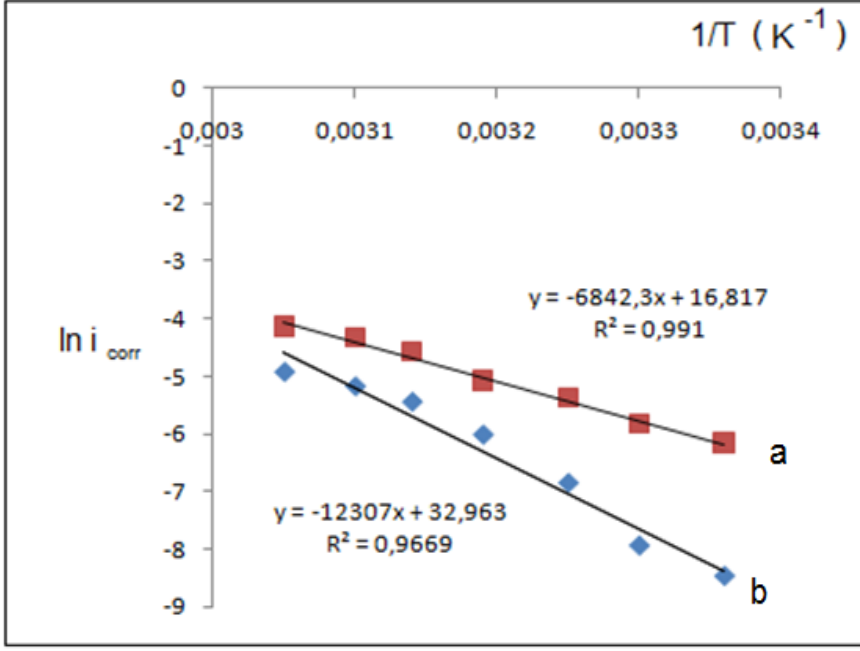


Şekil 4.30. 328 K de **a)** inhibitör bulunmayan ortamda **b)** TAI-5 bulunan ortamda yumuşak çeliğin 3.0 M HCl çözeltisinde elde edilen Tafel eğrisi.

Tablo 4.3 deki veriler kullanılarak inhibitör içeren ve içermeyen ortamda E_a değerlerini belirleyebilmek için $\ln i_{kor} - 1/T$ grafiği çizildi (Şekil 4.31). Bu grafiğin eğimlerinden inhibitörsüz ortamda E_a değeri, 54.85 kJ/mol olarak bulunurken; 2.0×10^{-4} M inhibitör içeren ortamda bu değer 102.3 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak TAİ-5 inhibitörü içeren ortamdaki E_a değeri inhibitör içermeyen ortamdaki E_a değerine göre daha fazla olması ve yüzde inhibisyon etkinliği (%IE) değerlerinin sıcaklığın artmasıyla azalması, inhibitor moleküllerinin yüzeye fiziksel olarak adsorplanması ile açıklanabilir. Buna paralel olarak, adsorpsiyon izotemleri incelendiğinde de Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu ve fiziksel adsorpsiyonun olduğu sonucuna varılmıştı.

Çizelge 4.3. 3.0 M HCl çözeltisi ve 2×10^{-4} M TAİ-5 inhibitörü derişiminde potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle farklı sıcaklıklarda elde edilen verilerden belirlenen θ , %IE, E_a değerleri (YÇ: Yumuşak çelik)

İnhibitör	T(K)	$i_{corr} / \text{mA cm}^{-2}$	θ	%IE	$E_a / \text{kJ/mol}$
YÇ 3 M HCl	298	2.12	-	-	
	303	2.96	-	-	
	308	4.59	-	-	
	313	6.22	-	-	54.85
	318	10.4	-	-	
	323	13.2	-	-	
	328	16.0	-	-	
3 M HCl + 2×10^{-4} M TAİ-5	298	0.210	0.901	90.1	
	303	0.355	0.880	88.0	
	308	1.06	0.769	76.9	
	313	2.45	0.606	60.6	102.3
	318	4.34	0.583	58.3	
	323	5.66	0.571	57.1	
	328	7.31	0.543	54.3	



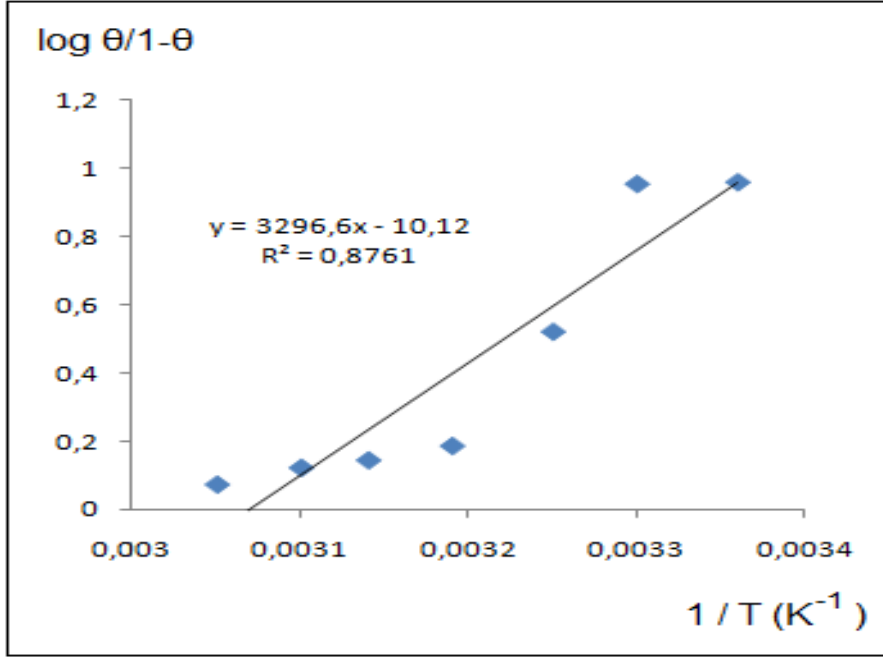
Şekil 4.31 a) inhibitör içermeyen **b)** TAI-5 inhibitörü içeren 3.0 M HCl ortamında yumuşak çeliğin 298-323 K sıcaklık aralığında çizilen $\ln i_{corr} - 1/T$ grafiği.

Adsorpsiyon prosesinin entropisi (ΔS_{ads}) değerleri de yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonun varlığı ile ilgili bir kanıt olduğundan TAI-5 inhibitörünün ΔS_{ads} değeri hesaplandı. Bunun için önce 4.16 bağıntısı kullanılarak, $\log (\theta/1-\theta) - 1/T(K^{-1})$ grafiği çizildi (Şekil 4.32) ve eğimden adsorpsiyon ısısı değeri ve daha sonra adsorpsiyon prosesinin entalpi (ΔH_{ads}) değeri bulundu.

$$\log [\theta/(1-\theta)] = \log A + \log C - Q/2.3RT$$

(4.16)

Bu eşitlikte A bir sabit, Q adsorpsiyon ısıdır ve bulunan adsorpsiyon ısısı, adsorpsiyon entalpisine eşittir (G.K. Gomma, 1993).



Şekil 4.32 3.0 M HCl ortamında TAİ-5 için 298-323 K sıcaklık aralığında çizilen $\log(\theta/1-\theta) - 1/T(K^{-1})$ grafiği

Sonuç olarak TAİ-5 için $\log(\theta/1-\theta) - 1/T(K^{-1})$ grafiğinin eğiminden ΔH_{ads} değeri -63.12 kJ/mol olarak bulundu.

Adsorpsiyon prosesinin entropisi (ΔS_{ads}) ise 298 K de Eşitlik 4.17 deki termodinamik eşitlikten yararlanılarak hesaplandı ve değeri -191.7 J/ mol.K bulundu.

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (4.17)$$

Adsorpsiyon entropi değerinin negatif olması, inhibitor moleküllerinin çelik yüzeyine elektrostatik etkileşimlerle tutunduğunu göstermektedir (B.G. Ateya, 1984).

4.6 TAİ-5 içeren 3 M HCl çözeltisinde Yumuşak Çeliğin Sıfır Yük Potansiyelinin (PZC) Belirlenmesi

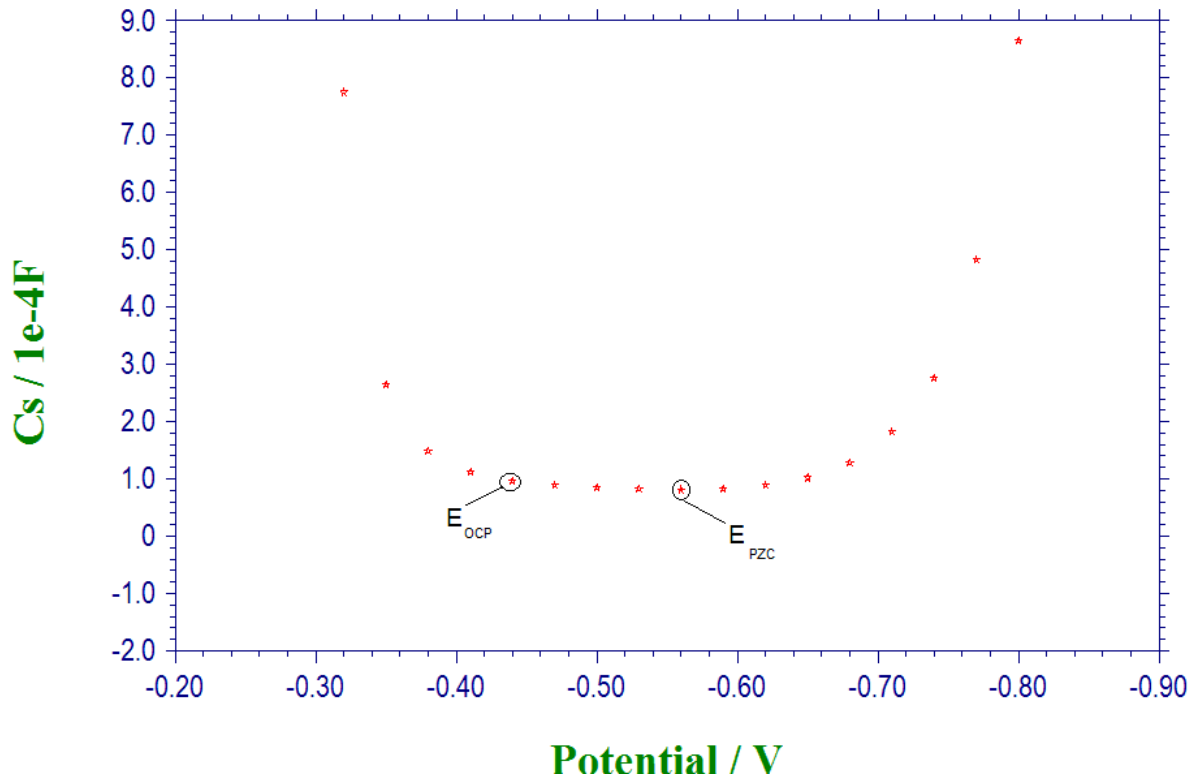
Bir çözelti içinde inhibitörün adsorplanabilirliği metalin sıfır yük potansiyeline bağlıdır. Korozyon koşullarında metallerin farklı yüklerde bulunabilmesi, inhibitörlerin seçici davranışlarında önemli bir etken olmaktadır. Metalin yüzey yükü metal/çözelti arayüzeyinde oluşan elektrik alandan kaynaklanmaktadır ve korozyon potansiyelinin (E_{OCP}) sıfır yük potansiyeline (E_{PZC}) kıyaslanması ile bulunabilir. Antropov tarafından bağlı korozyon potansiyeli olarak tanımlanan E_r ,

$$E_r = E_{OCP} - E_{PZC} \quad (4.18)$$

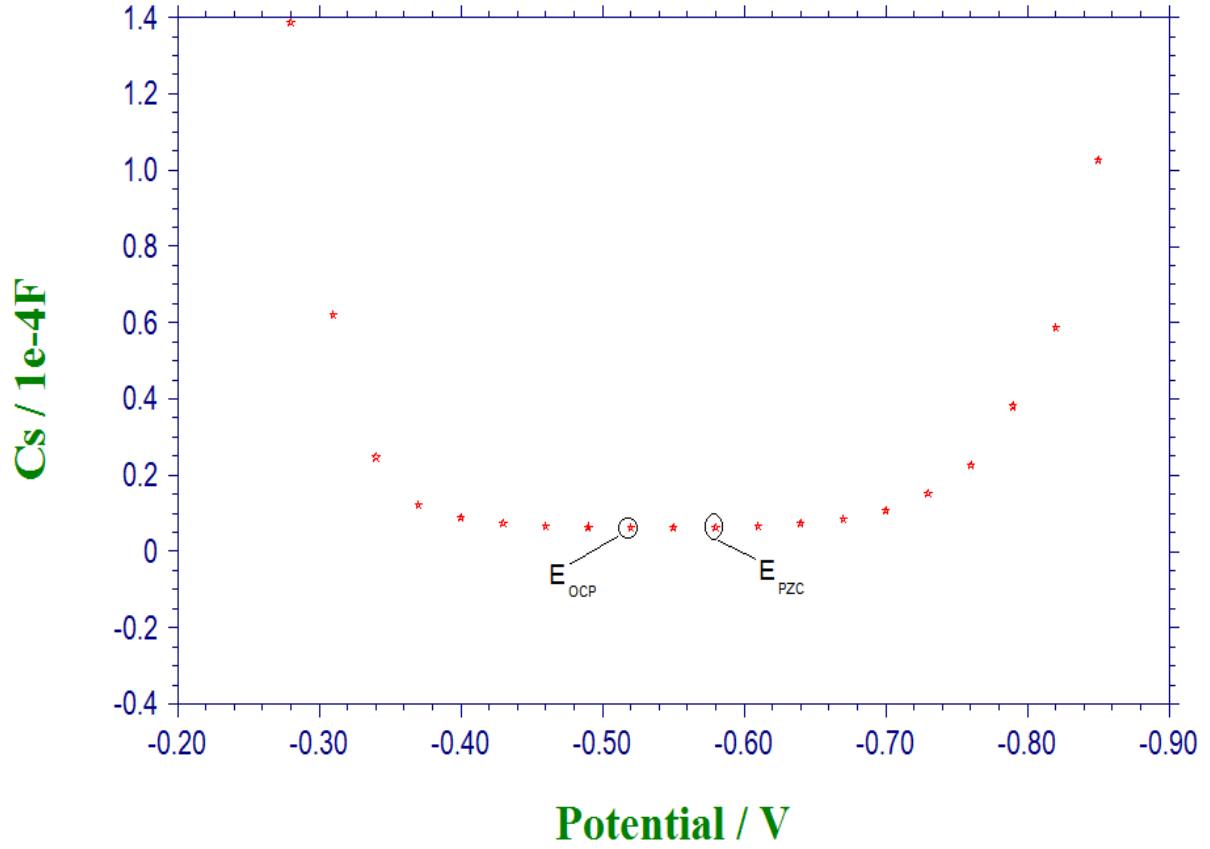
şeklinde hesaplanabilir. Eğer E_r negatif ise elektrot yüzeyi negatif yüklüdür ve kationların adsorpsiyonu tercihlidir. Tersi durumda yani E_r pozitif ise anyonların adsorpsiyonu sözkonusudur (Popova ve ark., 2003; Quartarone ve ark., 2006). Lagrenee ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, yumuşak çeliğin 1 M HCl çözeltisinde korozyonunu önlemek için 3,5-bis(4-dimetiltiyofenil)-4H-1,2,4-tiyazol (4-MTHT) kullanılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için 5.0×10^{-5} M (4-MTHT) içeren 1.0 M HCl çözeltisinde sıfır yük potansiyeli belirlenmiştir. Korozyon potansiyelinin -0.464 V ve sıfır yük potansiyelinin de - 0.487 V olarak bulunmuştur. Sonuç olarak çalışılan ortamda metal yüzeyinin pozitif yüklü olduğu ve Cl^- iyonlarının metal yüzeyine adsorplandığı, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonunun Cl^- iyonu köprüleri üzerinden elektrostatik etkileşimlerle gerçekleştiği bildirilmiştir.

TAİ-5 içeren ve içermeyen 3.0 M HCl çözeltisinde, farklı Potansiyelerde kapasitans ölçümleri alındı (Şekil 4.33 ve 4.34) İnhibitör bulunmayan 3 M HCl çözeltisi içinde yumuşak çeliğin korozyon potansiyeli $E_{OCP} = -0.434$ V, sıfır yük potansiyeli ise $E_{PZC} = -0.560$ V olarak bulundu. E- C_s grafiğinde C_s değerinin minimum olduğu potansiyel, E_{PZC} değeridir (Şekil 4.34). 3 M HCl çözeltisine TAİ-5 eklenmesiyle $E_{OCP} = -0.515$ V ölçülmüş ve $E_{PZC} = -0.580$ V olarak belirlenmiştir (Şekil 4.34). Her iki durumda da E_r değeri pozitif çıkmaktadır; yani yumuşak çeliğin yüzeyi pozitifdir ve metal yüzeyinde anyonlar bulunmaktadır. Bu durumda inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonunun Cl^- iyonu köprüleri üzerinden elektrostatik etkileşimlerle gerçekleştiği söylenebilir. Çünkü TAİ-5 asidik ortamda protonlanacağından pozitif

yüklü olmalıdır. Tiyazolilazaindol türevlerinin HCl içerisindeki mono protonlanması için molekülde 3 farklı protonlanma merkezi bulunmaktadır. Birincisi indol azotu, ikincisi diazenil köprüsü (-N=N-) ve üçüncüsü tiyazol halkasının sahip olduğu azottur. Bu yapıdaki mono protonlanma moleküldeki en bazik karaktere sahip olan konjugasyona katılmayan tiyazol halkasındaki azot üzerinden olduğu düşünülmektedir. Literatüre göre, indol ve türevleri zayıf bazik karaktere sahiptir, pK_b değeri yaklaşık 17.6 dolayındadır. 2- ve 1,2-dialkilsübstitüe indollerin pK_b değeri indolün pK_b değerinden daha düşük bir değerdedir yani indolden daha baziktirler. Bu yüzden indol ve türevlerini protonlamak için oldukça kuvvetli asitlere ihtiyaç duyulmaktadır. 2-amino tiyazol ve türevlerinde ise protonlanma tiyazolün 2-konumundaki amino üzerinden değil halka içindeki azot üzerinden olmaktadır. Çünkü 2-aminotiyazolün ^{13}C ve 1H NMR verileri, amino grubunun %90'lık sülfürik asit içinde bile protonlanmadığını göstermektedir (Toth G. ,1984). 2-amino tiyazolün konjuge asitinin pK_a 'sı 5,32'dir (Forlani, L. De Maria, 1980). Sonuç olarak, 2- aminotiyazol gibi bir adet azot içeren 5 üyeli halkalı heteroaromatik aminlerde, halka azotunun bazlığı, amino grubunun bazlığından çok daha fazladır (Gordon, P. F. 1983, Joule, J. A. 2000).



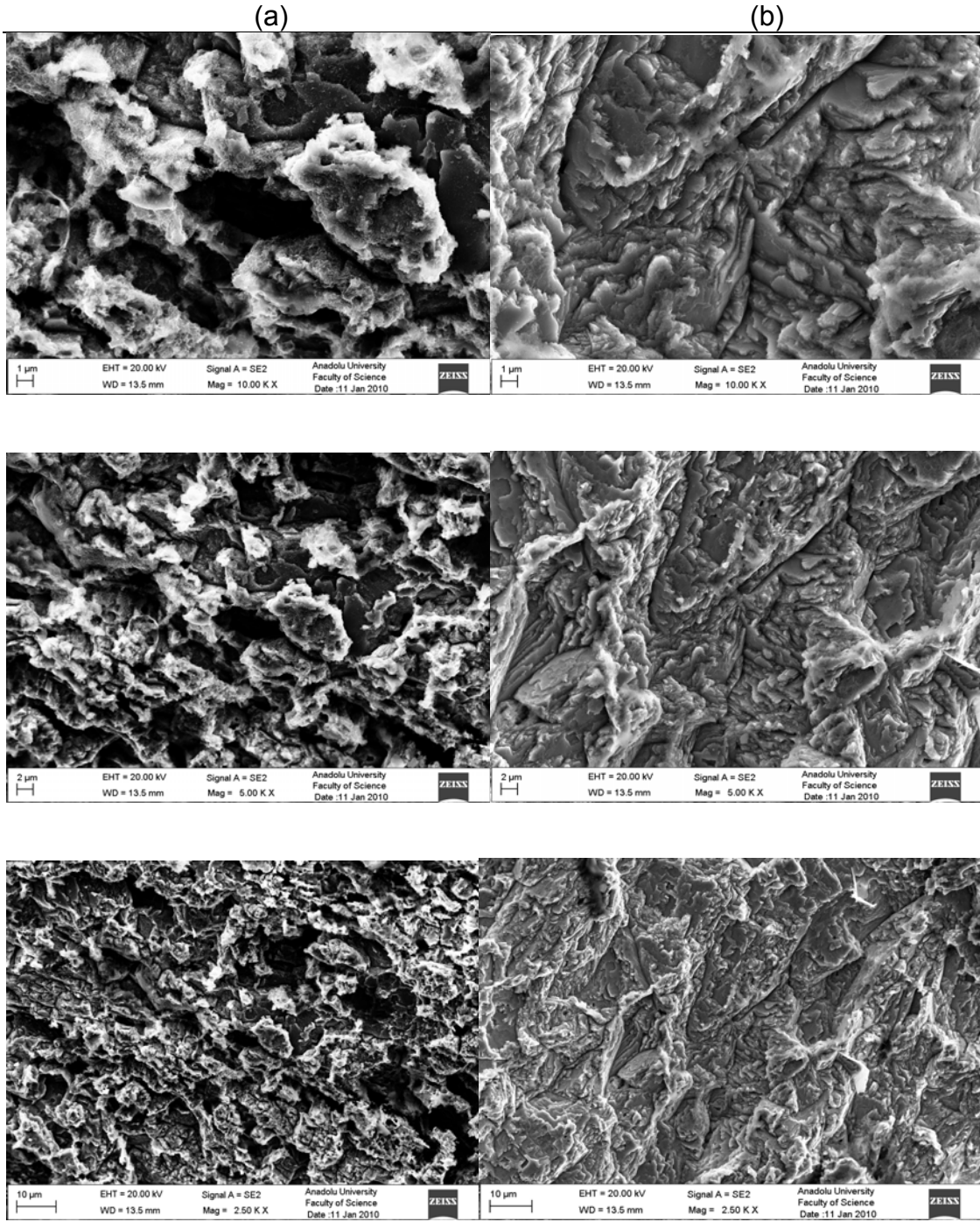
Şekil 4.33 Yumuşak çelik elektrotun 3 M HCl çözeltisinde elde edilen E-C_s grafiği.



Şekil 4.34 Yumuşak çelik elektrotun 2×10^{-4} M TAI-5 içeren 3 M HCl çözeltisinde elde edilen E- C_s grafiği.

4.10. TAI-5 İçeren ve İçermeyen Çözeltilere Daldırılan Yumuşak Çelik Elektrotların SEM görüntüleri

Şekil 4.35.a inhibitor içermeyen, Şekil 4.35.b TAI-5 inhibitörü içeren çözeltilerde 24 saat sonunda çekilen çeşitli büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri verildi. Şekillerden görüldüğü gibi metal yüzeyinde adsorplanan TAI-5 molekülünden dolayı yumuşak çelik, inhibitörsüz ortamdaki elektroda göre daha az korozyona uğramıştır.



Şekil 4.35. a) inhibitör bulunmayan b) TAİ-5 bulunan 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin 24 saat bekletme sonucu alınan SEM görüntüleri

BÖLÜM 5

YORUM

1- İndol ve tiazol grubu içeren 2-Metil-3-(tiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-1) ve bu maddenin inhibitör özellikleri üzerine fenil ve metil sübsütüentlerinin etkilerini incelemek için TAİ-1 in dört farklı türevi yumuşak çelik elektrot kullanılarak 1 M HCl korozif ortamında derişime bağlı olarak incelendi, İnhibitör derişimleri arttıkça Tafel eğrilerindeki katodik akım yoğunluklarının düzenli olarak azaldığı görüldü. Bu bileşikler arasında maksimum koruma sağlayan inhibitörün 2×10^{-4} M derişimde 1-Metil-2-fenil-3-(5-metiltiyazol-2-ildiazenil)-1H-indol (TAİ-5) olduğu belirlendi. TAİ-5 in yumuşak çelik yüzeyindeki inhibisyonu 3M HCl çözeltisinde de çalışıldı ve inhibisyon etkinliğinin %73.0 den %90.1 e çıktığı belirlendi. Ayrıca korozyon potansiyelinin katodik bölgeye kaymasından TAİ-5 in katodik inhibitör olduğu saptandı.

2- Bu azo boyar maddelerin 3M HCl ortamında yumuşak çelik üzerindeki inhibisyon etkinliği EIS yöntemi kullanılarak da araştırıldı. Farklı derişimlerde impedans ölçümleri alındı ve Tafel ölçümlerinde olduğu gibi en etkin korumanın (%82.8 oranında) 2×10^{-4} M TAİ-5 ile sağlandığı belirlendi.

3- TAİ-5 inhibitörü ve metal yüzeyi arasındaki ilişkiyi saptamak için adsorpsiyon izotermi denendi ve molekülün yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu ve K_{ads} değerinin 0.204 M^{-1} olduğu belirlendi. Buna göre inhibitör metal yüzeyinde tek tabakalı olarak birikmektedir. $\Delta G_{ads}^{\circ} = -5.99 \text{ kJ/mol}$ olduğundan inhibitörün yüzeye adsorpsiyonunun kendiliğinden ve 20 kJ/mol 'den daha küçük olmasından dolayı, moleküllerle metal arasındaki etkileşimin elektrostatik (fiziksel adsorpsiyon) olduğu belirlendi.

4- Sıcaklığın inhibisyona etkisi Tafel yöntemi ile incelendi ve sıcaklık arttıkça TAİ-5 moleküllerine ait yüzde inhibisyon etkinliğinin azaldığı görüldü. İnhibitörsüz ortamda E_a değeri 54.85 kJ/mol ve inhibitör içeren ortamda bu değer 102.3 kJ/mol olduğundan inhibitor moleküllerinin yüzeye fiziksel olarak adsorplandığı belirlendi. ΔS_{ads}° değerinin negatif olması da (-191.7 J/mol.K), inhibitörün çelik yüzeyine elektrostatik etkileşimlerle tutunduğunu desteklemektedir.

5- Sıfır Yük Potansiyelinin belirlenmesi deneyinden, inhibitör bulunan 3 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin pozitif yüklü olduğu belirlendi. Buna göre protonlanan inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonunun Cl^- iyonu köprüleri üzerinden elektrostatik etkileşimlerle gerçekleştiği sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

- ATEYA, B.G., EL-ANADOULI, B.E., EL-NIZAMY, F.M., Corros. Sci. 24 (1984) 509.
- AZHAR, M.E., MERNARİ, B., TRAISNEL, M., BENTISS, F., LAGRENEE, M., 2001. Corrosion Inhibition of Mild Steel by the new Class of Inhibitors [2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles] in Acidic Media. Corrosion Science, 43:2229-2238.
- BENTISS, F., LAGRENEE, M., TRAISNEL, M., 2000. 2,5-bis(n-pyridyl)-1, 3, 4-Oxadiazoles as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Media. Corrosion, 56(7): 733-742.
- BEREKET, G., ÖĞRETİR, C., YAMAN, M., HÜR, E., 2003. Tautomeric Studies on 2-mercapto Pyrimidines and their Significance in Corrosion Process. Journal of Molecular Structure (THEOCHEM), 625: 31-38.
- CHAUHAN, L.R., ve GUNASKARAN, G., (2007). Corrosion Inhibition of Mild Steel by Plant Extract in Dilute HCl Medium. Corrosion Science 49: 1143-1161.
- DAMASKIN, B.B., PETRII, O.A., BATRAKTOV, B., Adsorption of Organic Compounds on Electrodes, Plenum Press, New York, 1971.
- DEHRİ, İ., ERBİL, M., 2000. The Effect of Relative Humidity on the Atmospheric Corrosion of Defective Organic Coating Materials: an EIS Study with a New Approach. Corrosion Science, 42: 969-978.
- EL AZHAR M., MERNARİ B., TRAISNEL M., 2001. Corrosion Inhibition of Mild Steel By The New Class of Inhibitors [2,5-Bis (N-Pyridil-1,3,4tiadiazoles] in Acidic Media, Corrosion Science 43, 2229-2238.
- EL-ETRE, A.Y., 2003. Inhibition of Aluminum Corrosion Using Opuntia Extract. Corrosion Science, 45: 2485-2495
- ELKADI, L., MERNARI, B., TRAISNEL, M., BENTISS, F., LAGRENEE, M., 2000. The Inhibition Action of 3,6-bis(2-metoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5- tetrazine on the Corrosion of Mild Steel in Acidic Media. Corrosion Science, 42: 703-719.
- ERBİL, M., 1980. Demirin Korozyonu Üzerine Bazı Yeni İnhibitörlerin Etkinliklerinin Araştırılması. Ankara Üniversitesi Doçentlik Tezi, Ankara, 117s.
- ERBİL, M., 1984 The Inhibition of Benzene(1,4)Biphosphonic Acid on Cororsion of Iron in Aqueous Solutions. Chimica Acta Turcica, 12: 97-105.
- ERBİL, M., 1987. Alternatif Akım (A.C.) Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi. Doğa, 3: 100-111.
- ETRE, A.Y., ABDALLAH, M., EL, TANTAWY, Z.E., 2005. Corrosion Inhibition of some Metals Using Lawsonia Extract. Corrosion Science, 47: 385-395.

FORLANI, L. De MARIA; P. FINI, A. , "Electrical effects in Substituted thiazoles. pKa values of some 5-substituted 2-aminothiazoles and 5-substituted N,N-dimethylaminothiazoles" Journal of the Chemical Society: Perkin Trans. II, 1156-58, (1980).

FUCHS-GODEC, R., 2006. The Adsorption, CMC Determination and Corrosion Inhibition of Some N-Alkyl Quaternary Ammonium Salts on Carbon Steel Surface in 2 M H₂SO₄. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 280: 130-139.

GOMMA, G. K., 1998. Corrosion Inhibition of Mild Steel By Schiff Base Compounds in Various Aqueous Solutions , Corrosion Science, 2173 – 2186.

GORDON, P. F., GREGORY, P., "Organic Chemistry in Colour", Springer-Verlag, New York, 95, 108-111, (1983).

GUNESAKARAN, G., ve CHAUHAN, L.R., 2004. Eco Friendly Inhibitor For Corrosion Inhibition of Mild Steel in Phosphoric Acid Medium. Electrochimica Acta 49: 4387-4395.

INGLEZAKIS, V., ve POULOPOULOS, S., 2005. Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. Elsevier, 614s.

JOULE, J. A.; MILLS, K., "Heterocyclic Chemistry" Blackwell Science , London, 273-291, (2000).

KARACİF, K., "Doktora Tezi" Gazi Üniv. Fen Fak. Fen Bil. Enst. Metal Eğitimi

KARDAŞ, G., 2005. The Inhibition Effect of 2-Thiobarbituric Acid on The Corrosion Performance of Mild Steel in HCl Solutions. Materials Science 41 (3): 337-343.

KELEŞ H., Doktora tezi 2008

LIBIN, T., GUANNAN, M., GUANGHANG, L., 2003. The Effect of Neutral Red on the Corrosion Inhibition of Cold Rolled Steel in 1 .0 M Hydrochloric Acid. Corrosion Science, 45: 2251-2262.

MARANHÃO S.L.A., GUEDES I.C., ANAISSI F.J., TOMA H.E, AOKI I.V., Electrochimica Acta 52,(2006) 519

MARTINEZ, S., STERN, I., 2002. Thermodynamic Characterization of Metal Dissolution and Inhibitor Adsorption Process in the Low Carbon Steel Mimosa tannin / Sulfuric Acid System. Applied Surface Science 199: 83-89.

MEHDI, B.E., MERNARI, B., TRAISNEL, M., BENTISS, F., ve LAGRENEE, M., 2002. Synthesis and Comparative Study of The Inhibitive Effect of Some New Triazole Derivatives Towards Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. Materials Chemistry and Physics 77: 489-496.

MORETTI, G., GUIDI, F., ve GRION, G., 2004. Tryptamine as a Green Iron Corrosion Inhibitor in 0.5 M Deaerated Sulphuric Acid. *Corrosion Science* 46: 387-403.

POPOVA, A., SOKOLVA, E., RAICHEVA, S., and CHRISTOV, M., *Corros. Sci.* 45, 33, 2003.

QUARTORONE, G., BONALDO, L., ve TORTATO, C., 2006. Inhibitive Action of Indole-5-Carboxylic Acid Towards Corrosion of Mild Steel in Deaerated 0.5 M Sulfuric Acid Solutions. *Applied Surface Science* 252: 8251-8257.

SEFEROĞLU, Z., , ERTAN, N., KICKELBICK, G., HÖKELEK T., 2009. Single crystal X-ray structure analysis for two thiazolylazo indole dyes. *Dyes and Pigments* 82 : 20–25

SOLMAZ, R., KARDAŞ, G., YAZICI, B., ve ERBİL, M., 2005. Inhibition Effect of Rhodanine For Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Protection of Metals* 41 (6): 581-585.

STOYONOVA, A. E., SOKOLOVA, E. I., RAICHEVA , S. N., 1997. The Inhibition of Mild Steel Corrosion In 1M HCl In The Presence of And Cyclic Thiocarbamides – Effect of Concentration And Temperature of The Corrosion Medium on Their Protective Action , *Corrosion Science* , 1595 – 1604.

TANG, L., LI, X., LI, L., Mu, G., ve LIU, G., 2006. The Effect of 1-(2-pyridylazo)- 2-naphthol on The Corrosion of Cold Rolled Steel in Acid Media Part: 2 Inhibitive Action in 0.5 M Sulfuric Acid. *Materials Chemistry and Physics* 97: 301-307.

TOTH, G.; PODANYI, B., “Investigation of N-NO₂-CNO₂ rearrangement of 2-nitroaminothiazoles by C-13 and N-15 nuclear magnetic resonance” *Journal of the Chemical Society: Perkin Trans. II*, 91-95, (1984).

ÜNERİ, S., 1998. *Korozyon ve Önlenmesi* . SEGEM, Ankara

WAHDAN, M.H., 1997. The Synergistic Inhibition Effect and Thermodynamic Properties of 2-Mercaptobenzimidazol and Some Selected Cations as a Mixed Inhibitor For Pickling of Mild Steel in Acid Solution. *Materials Chemistry and Physics* 49: 135-140.

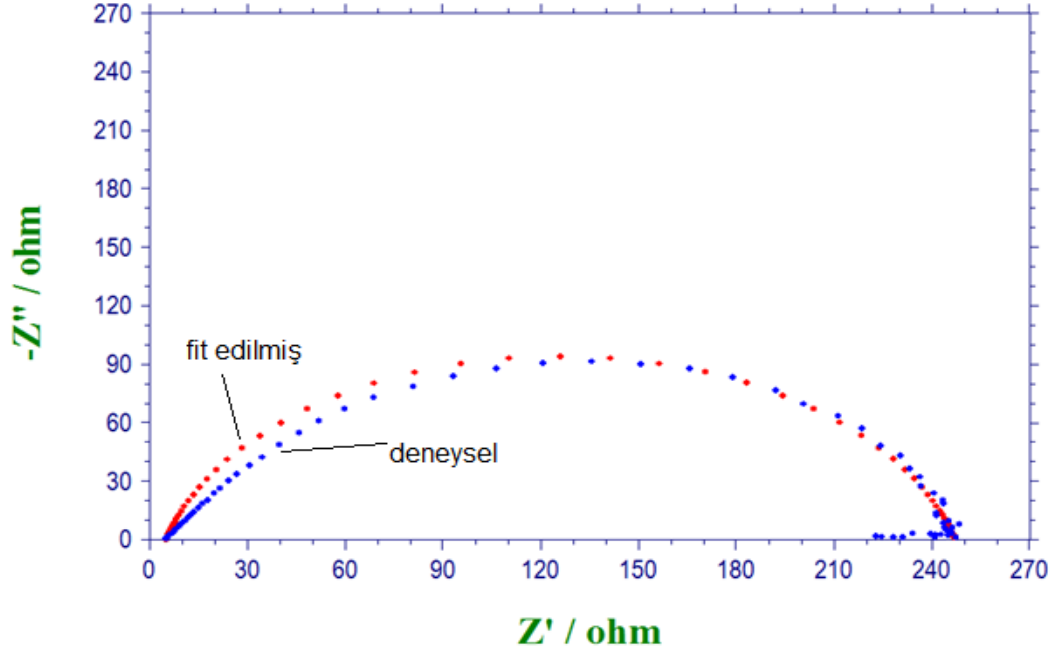
WANG, H.L., FAN, H.B., ve ZHENG, J.S., 2002. Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution by a Mercapto-Triazole Compound. *Materials Chemistry and Physics*, 77 : 655-661.

Yıldız A., Genç Ö., Bektaş S., “ *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*” Hacettepe Üniversitesi yayınları A-64 (1197)

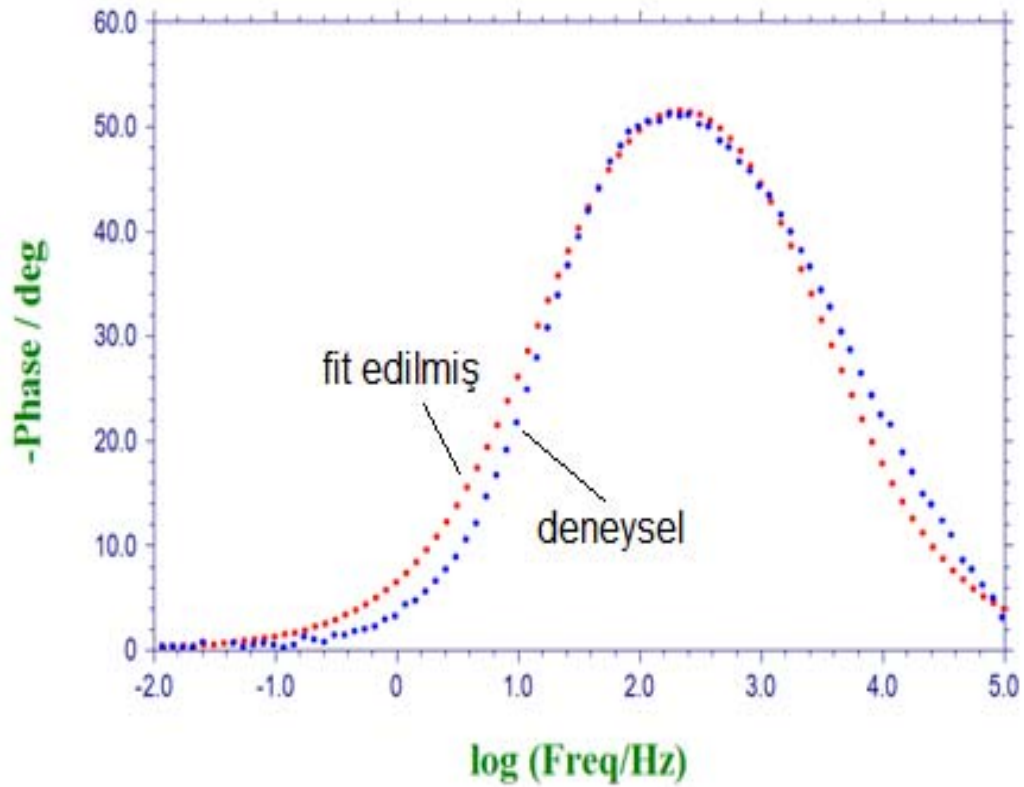
ZOR, S., YAZICI, B., and ERBİL, M., *Corros. Sci.* 47, 2700, 2005

EKLER

- 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin a) Nyquist ve b) Bode spektrumları

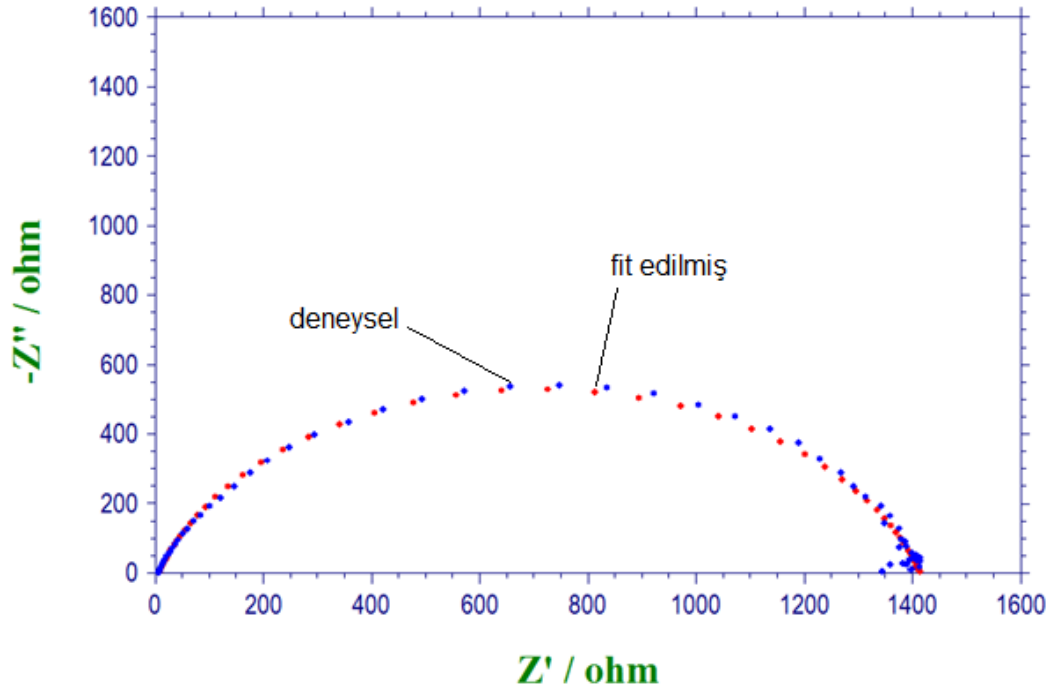


b)

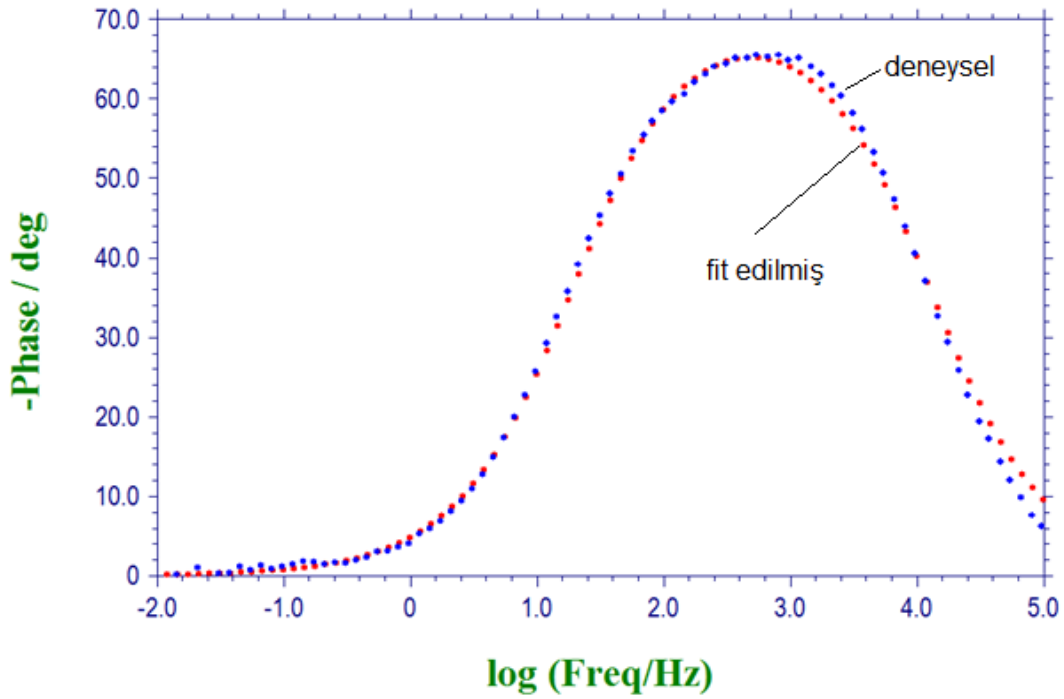


- 2×10^{-4} M TAİ-5 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin **a)** Nyquist ve **b)** Bode spektrumları

a)

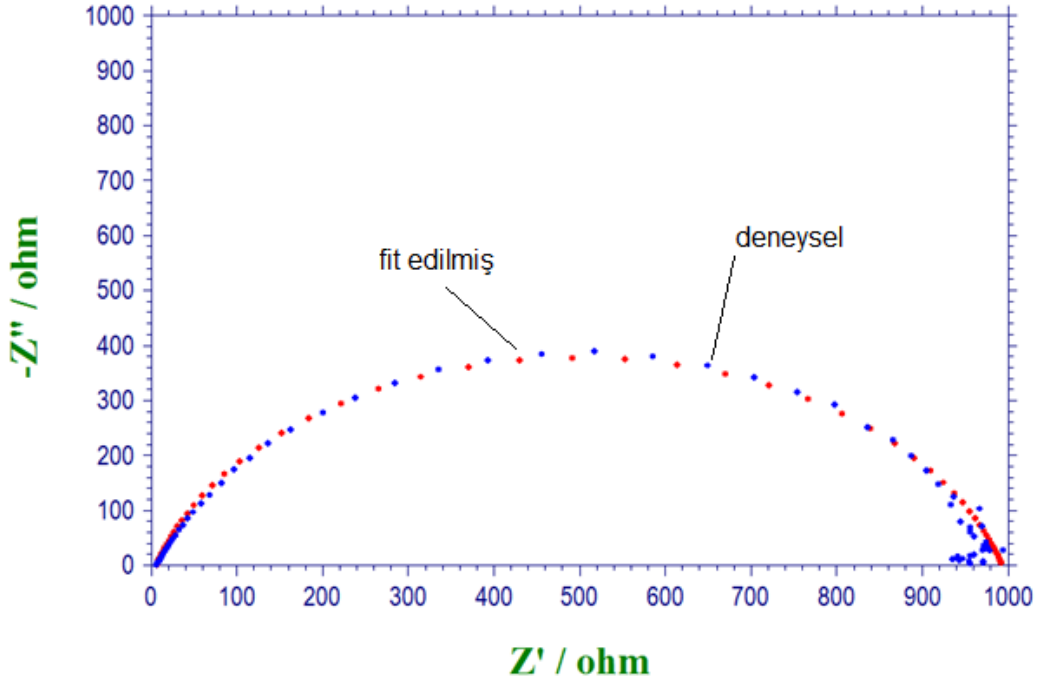


b)

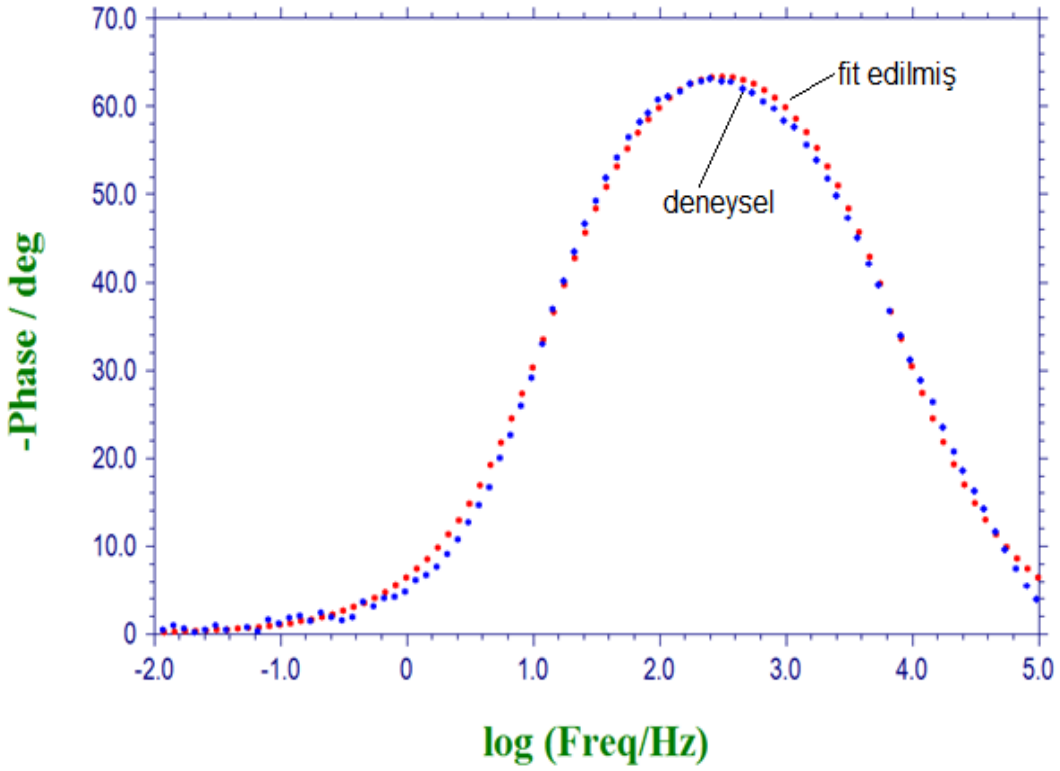


- 4×10^{-4} M TAİ-5 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin **a)** Nyquist ve **b)** Bode spektrumları

a)

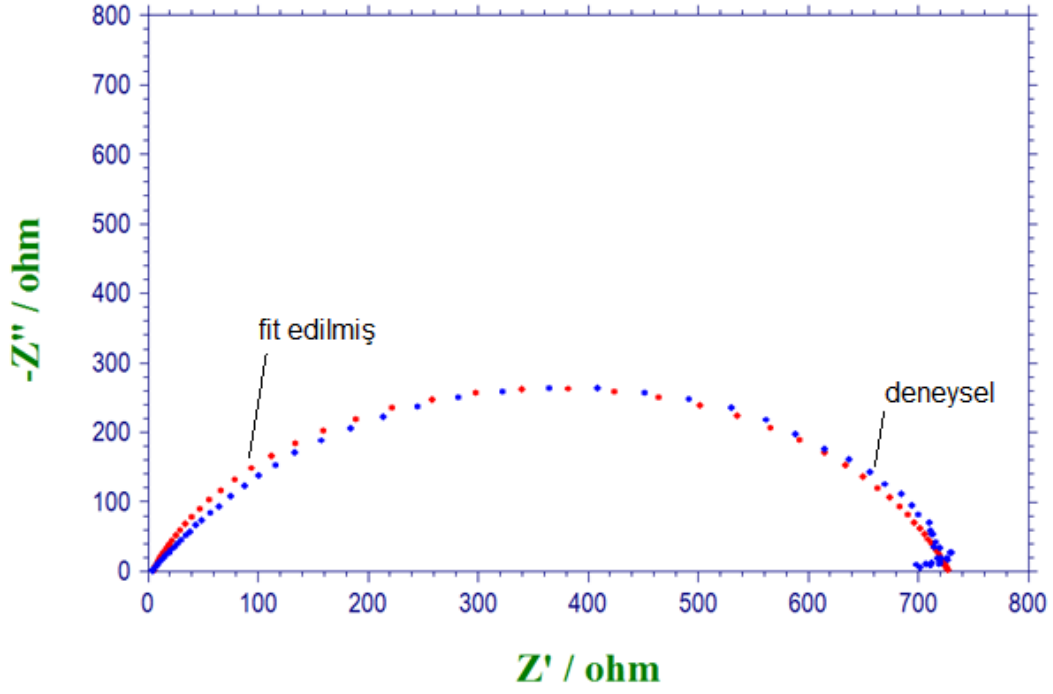


b)

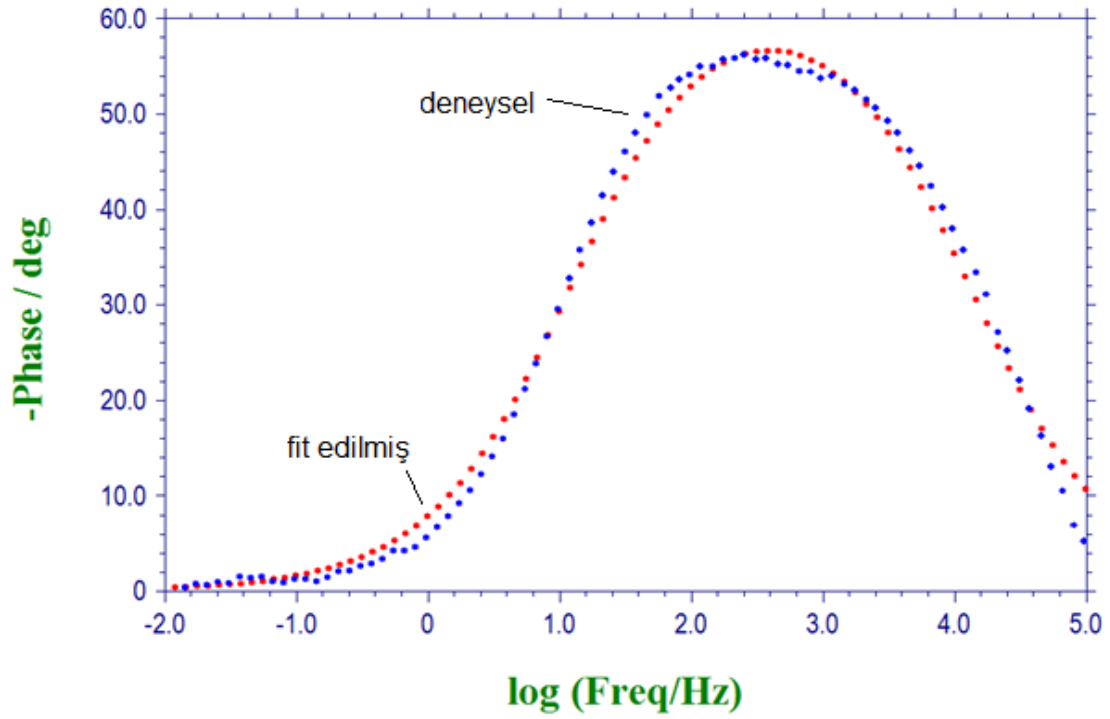


- 2×10^{-5} M TAİ-5 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin **a)** Nyquist ve **b)** Bode spektrumları

a)

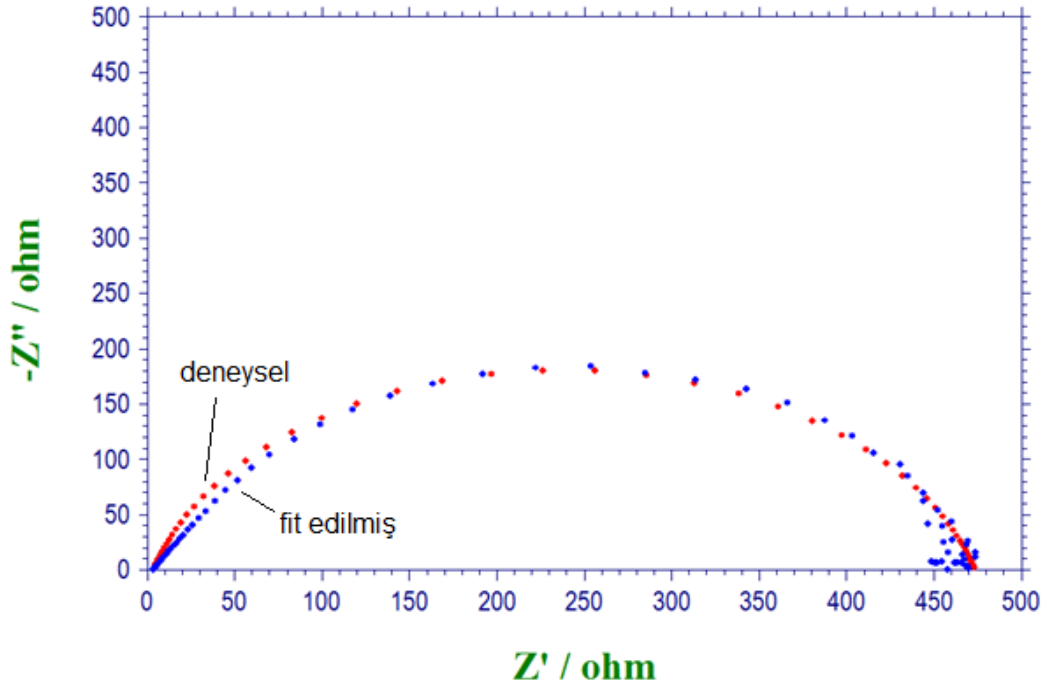


b)



- 8×10^{-6} M TAİ-5 3.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin **a)** Nyquist ve **b)** Bode spektrumları

a)



b)

