

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**304 L ÇELİĞİNİN BAZI ORTAMDAKİ ELEKTROKİMYASAL  
ÖZELLİKLERİNE BAZI BOR BİLEŞİKLERİNİN ETKİSİ**

**Gül Seda ÖZ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2011**

**Her hakkı saklıdır**

## TEZ ONAYI

Gül Seda ÖZ tarafından hazırlanan “304 L Çeliğinin Bazık Ortamdaki Elektrokimyasal Özelliklerine Bazı Bor Bileşiklerinin Etkisi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Semra BİLGİÇ  
Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

### **Jüri Üyeleri :**

**Başkan** :Prof. Dr. Semra BİLGİÇ  
Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

**Üye** :Doç. Dr. Osman GÜREL  
Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

**Üye** :Yrd. Doç. Dr. Aylin AYTAÇ  
Gazi Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Prof. Dr. Özer KOLSARICI**  
**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### 304 L ÇELİĞİNİN BAZIK ORTAMDAKİ ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNE BAZI BOR BİLEŞİKLERİNİN ETKİSİ

Gül Seda ÖZ

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Semra BİLGİÇ

Bu çalışmada 304 L çeliğinin % 3 ve % 5 lik KOH ortamlarında korozyonuna borik asit ( $H_3BO_3$ ), sodyum metaborat ( $NaBO_2$ ) ve sodyum tetraboratın ( $Na_2B_4O_7$ ) inhibisyon etkisi incelenmiştir. İncelenen bu bileşiklerden  $Na_2B_4O_7$  nin etkisi diğerlerine göre daha iyi olduğundan yapılan deneyler bu bileşikle sürdürülmüştür. Çalışmada Tafel ekstrapolasyon ve impedans spektroskopisi yöntemleri yardımıyla her iki derişimdeki KOH ortamına % 1–% 7'lik  $Na_2B_4O_7$  eklenecek korozyon parametreleri belirlenmiştir. Her bir deney  $25^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $55^\circ$  ve  $70^\circ C$  olmak üzere dört ayrı sıcaklıkta yapılarak sıcaklığın çeliğin korozyon hızı  $Na_2B_4O_7$  derişiminin inhibisyon etkinliğine etkisi de incelenmiştir.

Çalışmada gerek % 3'lük ve gerekse % 5'lik KOH ortamlarında korozyon hızlarının sıcaklığa ve KOH derişimine bağlı olarak arttığı bulunmuştur. Her iki KOH ortamında çalışılan bütün sıcaklıklarda  $Na_2B_4O_7$ 'nin inhibisyon etkinliğinin % 1–% 4 derişim aralığında artarken % 5–% 7 derişim aralığında azaldığı belirlenmiştir.

Çalışmada % 3 ve % 5'lik KOH ortamlarında  $H_2$  çıkışı gasometrik ölçümle  $Na_2B_4O_7$  derişimine bağlı olarak bir akışölçer ile incelenmiş ve  $H_2$  çıkış hızının % 1–% 4 derişim aralığında azalırken % 5–% 7 derişim aralığında bir miktar arttıktan sonra sabit kaldığı gözlenmiştir.

**Şubat 2011, 68 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** 304 L çeliği, KOH, korozyon, inhibitör, sodyum tetraborat.

## ABSTRACT

Master Thesis

### THE EFFECTS OF SOME BOR'S COMPOUNDS ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF 304 L STEEL IN BASIC MEDIA

Gül Seda ÖZ

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Semra BİLGİÇ

In this study, the inhibition effect of boric acid ( $H_3BO_3$ ), sodium metaborate ( $NaBO_2$ ) and sodium tetraborate ( $Na_2B_4O_7$ ) on corrosion of 304 L steel has been investigated in 3% and 5% KOH media. The experiments have been carried out using  $Na_2B_4O_7$  since it has better inhibition efficiency than the other compounds investigated. Corrosion parameters have been determined using Tafel extrapolation and impedance spectroscopy methods by the addition of 1% - 7%  $Na_2B_4O_7$  into both two concentrations of KOH solutions. The effect of temperature on corrosion rate of steel and the inhibition effect of  $Na_2B_4O_7$  concentration have also been investigated by carrying out each experiment in four different temperatures, i.e., 25°, 40°, 55° and 70°C.

In the study, corrosion rates have been found to increase with temperature and KOH concentration both in 3% and 5% KOH media. It has been found that the inhibition efficiency of  $Na_2B_4O_7$  in both KOH media increases in 1% – 4% concentration range whereas it decreases in 5% – 7% concentration range.

In the study,  $H_2$  flow in 3% and 5% KOH media has been investigated using gasometric measurement depending on the concentration of  $Na_2B_4O_7$  by a flowmeter and it has been observed that  $H_2$  flow rate decreases in 1% – 4% concentration range whereas it increases slightly and then remains fixed in % 5–% 7 concentration range.

**February 2011, 68 pages**

**Key Words:** 304 L steel, KOH, corrosion, inhibitor, sodium tetraborate.

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının hazırlanmasında engin bilgi birikimiyle beni yıllardır her konuda desteklediği için sevgili hocam sayın Prof. Dr. Semra BİLGİÇ'e (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı), deneylerim sırasındaki yardımları için Doç. Dr. Kezban ADA ve Yrd. Doç. Dr. Aylin AYTAÇ'a, her ihtiyacım olduğunda yanıbaşımdaya bulunduğu için Dr. Mükerrrem ŞAHİN'e, teknik destekleri için Melda İŞCEN ve Mehmet SARIYILDIZ'a, sevgi ve yardımlarını bir an bile esirgemedikleri için canım ağabeylerim Metin Sinan ÖZ, Serhat ÖZ ve eşine, sabır ve fedakarlıkları için anne ve babama ve emeği geçen herkese en derin şükranlarımı sunuyorum.

Gül Seda ÖZ

Ankara, Şubat 2011

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ix
1.1 Günümüzdeki Enerji Kaynakları.....	2
1.2 Hidrojen Enerjisi ve Önemi .....	3
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ .....	6
2.1 Korozyon Kavramı .....	6
2.2 Korozyon Hızını Ölçme Yöntemleri.....	7
2.2.1 Korozyon hızı.....	7
2.2.2 Kimyasal yöntemler .....	8
2.2.3 Tafel ekstrapolasyonu yöntemi .....	9
2.2.4 Polarizasyon direnci (Lineer polarizasyon) yöntemi .....	11
2.2.5 Alternatif akım empedans yöntemi .....	12
2.3 Korozyona Karşı Korunma Yöntemleri .....	13
2.3.1 Anodik koruma .....	13
2.3.2 Katodik koruma .....	14
2.3.3 İnhibitörler .....	14
2.3.3.1 İnhibitörlerin sınıflandırılması .....	16
2.3.3.2 İnhibitör etkinliği .....	18
2.3.3.3 İnhibitör etkinliklerinin saptanmasında dikkat edilecek hususlar .....	20
2.3.3.4 İnhibitör olarak borun kullanımı .....	21
2.4 Organik İnhibitörlerle Yapılan Kaynak Araştırmaları .....	21
2.5 İnorganik İnhibitörlerle Yapılan Kaynak Araştırmaları.....	29
2.6 Hidrojen Eldesi ile İlgili Kaynak Araştırmaları .....	32
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	35
3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler .....	35
3.2 Kullanılan Cihazlar.....	36
3.2.1 İVIUMSTAT / Potansiyostat / Galvonostat.....	36

<b>4. BULGULAR</b> .....	<b>39</b>
<b>4.1 Tafel Ekstrapolasyon Yöntemiyle Elde Edilen Eğriler</b> .....	<b>39</b>
<b>4.2 Log i – 1/T Grafikleri</b> .....	<b>48</b>
<b>4.3 Adsorpsiyon İzotermi</b> .....	<b>50</b>
<b>4.4 Empedans Eğrileri</b> .....	<b>52</b>
<b>4.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri</b> .....	<b>53</b>
<b>4.6 H<sub>2</sub> Ölçüm Değerleri</b> .....	<b>57</b>
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR</b> .....	<b>60</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>63</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>69</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	H <sub>2</sub> – O <sub>2</sub> yakıt pili şeması .....	4
Şekil 2.1	Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri [3] yardımıyla E <sub>kor</sub> ve i <sub>kor</sub> değerlerinin belirlenmesi .....	10
Şekil 2.2	Katodik bölge için çizilen Tafel eğrisi yardımıyla E <sub>kor</sub> ve i <sub>kor</sub> değerlerinin belirlenmesi .....	10
Şekil 2.3	Polarizasyon direnci yöntemine göre korozyon akım yoğunluklarının belirlenmesi .....	12
Şekil 2.4	Metal/çözelti ara yüzeyinin eşdeğer devresi .....	12
Şekil 2.5	Evans diyagramına göre inhibitör etkinliklerinin belirlenmesi.....	19
Şekil 3.1	Deney Hücresi .....	36
Şekil 3.2	IVIUMSTAT / Potansiyostat / Galvonostat cihazına ait program, ekran görüntüsü.....	37
Şekil 3.3	Gaz ölçüm sisteminin basit bir şekli .....	38
Şekil 4.1.a.	25°C sıcaklıkta çeliğin % 3'lük KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 1, % 2, % 3, % 4) Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O'ın eklenmesiyle elde edilen akım–potansiyel eğrileri, b. 25°C sıcaklıkta çeliğin % 3'lük KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 5, % 6, % 7) Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O'ın eklenmesiyle elde edilen akım–potansiyel eğrileri.....	39
Şekil 4.2.a.	40°C sıcaklıkta çeliğin % 3'lük KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 1, % 2, % 3, % 4) Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O'ın eklenmesiyle elde edilen akım–potansiyel eğrileri, b. 40°C sıcaklıkta çeliğin % 3'lük KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 5, % 6, % 7) Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O'ın eklenmesiyle elde edilen akım–potansiyel eğrileri.....	40
Şekil 4.3.a.	55°C sıcaklıkta çeliğin % 3'lük KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 1, % 2, % 3, % 4) Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O'ın eklenmesiyle elde edilen akım–potansiyel eğrileri, b. 55°C sıcaklıkta çeliğin % 3'lük KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 5, % 6, % 7) Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O'ın eklenmesiyle elde edilen akım–potansiyel eğrileri.....	40



- Şekil 4.4.a. 70°C sıcaklıkta çeliğin % 3'lük KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 1, % 2, % 3, % 4)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım–potansiyel eğrileri, b. 70°C sıcaklıkta çeliğin % 3'lük KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 5, % 6, % 7)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım–potansiyel eğrileri..... 41
- Şekil 4.5.a. 25°C sıcaklıkta çeliğin % 5'lik KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 1, % 2, % 3, % 4)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım–potansiyel eğrileri, b. 25°C sıcaklıkta çeliğin % 5'lik KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 5, % 6, % 7)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım–potansiyel eğrileri..... 41
- Şekil 4.6.a. 40°C sıcaklıkta çeliğin % 5'lik KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 1, % 2, % 3, % 4)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım–potansiyel eğrileri, b. 40°C sıcaklıkta çeliğin % 5'lik KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 5, % 6, % 7)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım–potansiyel eğrileri..... 42
- Şekil 4.7.a. 55°C sıcaklıkta çeliğin % 5'lik KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 1, % 2, % 3, % 4)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım–potansiyel eğrileri, b. 55°C sıcaklıkta çeliğin % 5'lik KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 5, % 6, % 7)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım–potansiyel eğrileri..... 42
- Şekil 4.8.a. 70°C sıcaklıkta çeliğin % 5'lik KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 1, % 2, % 3, % 4)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım–potansiyel eğrileri, b. 70°C sıcaklıkta çeliğin % 5'lik KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 5, % 6, % 7)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım–potansiyel eğrileri..... 43
- Şekil 4.9 Çeliğin % 3'lük KOH ortamında  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  derişimine bağı olarak farklı sıcaklıklar için elde edilen  $\log i - 1/T$  grafikleri ..... 49
- Şekil 4.10 Çeliğin % 5'lik KOH ortamında  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  derişimine bağı olarak farklı sıcaklıklar için elde edilen  $\log i - 1/T$  grafikleri ..... 49
- Şekil 4.11 Çeliğin % 3'lük KOH ortamında  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  derişimine bağı olarak farklı sıcaklıklar için elde edilen  $\theta - \ln C$  grafikleri ..... 51

Şekil 4.12	Çeliğin % 5'lik KOH ortamında $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ derişimine bağlı olarak farklı sıcaklıklar için elde edilen $\theta - \ln C$ grafikleri .....	51
Şekil 4.13	304 L çeliğinin $25^\circ\text{C}$ sıcaklıkta % 3'lük KOH çözeltilisinde ve bu çözeltiliye farklı yüzdelerde eklenen $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ortamında elde edilen Nyquist eğrileri.....	52
Şekil 4.14	304 L çeliğinin $25^\circ\text{C}$ sıcaklıkta % 5'lik KOH çözeltilisinde ve bu çözeltiliye farklı yüzdelerde eklenen $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ortamında elde edilen Nyquist eğrileri.....	53
Şekil 4.15	304 L çeliğinin çıplak halde elde edilen SEM görüntüsü .....	54
Şekil 4.16	304 L çeliğinin % 3'lük KOH ortamında bekletilmesiyle elde edilen SEM görüntüsü.....	54
Şekil 4.17	304 L çeliğinin % 3'lük KOH ortamına % 1 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ eklenip beklenilmesiyle elde edilen SEM görüntüsü.....	55
Şekil 4.18	304 L çeliğinin % 3'lük KOH ortamına % 4 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ eklenip beklenilmesiyle elde edilen SEM görüntüsü.....	55
Şekil 4.19	304 L çeliğinin % 5'lük KOH ortamında bekletilmesiyle elde edilen SEM görüntüsü.....	56
Şekil 4.20	304 L çeliğinin % 5'lik KOH ortamına % 1 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ eklenip beklenilmesiyle elde edilen SEM görüntüsü.....	56
Şekil 4.21	304 L çeliğinin % 5'lik KOH ortamına % 4 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ eklenip beklenilmesiyle elde edilen SEM görüntüsü.....	57
Şekil 4.22	304 L çeliğinin elektrot olarak kullanıldığı elektroliz hücresinde % 3 KOH çözeltilisine belirli derişimlerde inhibitör katılması ile elde edilen $\text{H}_2$ ve $\text{O}_2$ gaz çıkış miktarı eğrileri .....	58
Şekil 4.23	304 L çeliğinin elektrot olarak kullanıldığı elektroliz hücresinde % 5 KOH çözeltilisine belirli derişimlerde inhibitör katılması ile elde edilen $\text{H}_2$ ve $\text{O}_2$ gaz çıkış miktarı eğrileri .....	59
Şekil 5.1	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'nin sulu ortamdaki yapısı.....	61

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1	Çeliğin Bileşimi (%).....	35
Çizelge 4.1	304 L çeliğinin % 3'lük KOH çözeltisinde 25°C'da % 1 – % 7 Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> eklenmesiyle elde edilen korozyon parametreleri .....	43
Çizelge 4.2	304 L çeliğinin % 3'lük KOH çözeltisi içerisinde 40°C % 1'den % 7'ye kadar Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> çözeltisi ilavesi ile elde edilen korozyon parametreleri.....	44
Çizelge 4.3	304 L çeliğinin % 3'lük KOH çözeltisi içerisinde 55°C % 1'den % 7'ye kadar Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> çözeltisi ilavesi ile elde edilen korozyon parametreleri ..	44
Çizelge 4.4	304 L çeliğinin % 3'lük KOH çözeltisi içerisinde 70°C % 1'den % 7'ye kadar Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> çözeltisi ilavesi ile elde edilen korozyon parametreleri ..	45
Çizelge 4.5	304 L çeliğinin % 5'lik KOH çözeltisinde 25°C'da % 1 – % 7 Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> eklenmesiyle elde edilen korozyon parametreleri .....	46
Çizelge 4.6	304 L çeliğinin % 5'lik KOH çözeltisi içerisinde 40°C % 1'den % 7'ye kadar Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> çözeltisi ilavesi ile elde edilen korozyon parametreleri ..	46
Çizelge 4.7	304 L çeliğinin % 5'lik KOH çözeltisi içerisinde 55°C % 1'den % 7'ye kadar Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> çözeltisi ilavesi ile elde edilen korozyon parametreleri ..	47
Çizelge 4.8	304 L çeliğinin % 5'lik KOH çözeltisi içerisinde 70°C % 1'den % 7'ye kadar Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> çözeltisi ilavesi ile elde edilen korozyon parametreleri ..	47
Çizelge 4.9	Çeliğin % 3 KOH ortamında empedans spektroskopisi yöntemiyle belirlenen inhibisyon etkinlikleri.....	53
Çizelge 4.10	304 L çeliğinin elektrot olarak kullanıldığı elektroliz hücresinde % 3 KOH çözeltisine belirli derişimlerde inhibitör katılması ile hesaplanan H <sub>2</sub> ve O <sub>2</sub> gaz oluşum hızı ve hücreden geçen akım değerleri .....	57
Çizelge 4.11	304 L çeliğinin elektrot olarak kullanıldığı elektroliz hücresinde % 5 KOH çözeltisine belirli derişimlerde inhibitör katılması ile hesaplanan H <sub>2</sub> ve O <sub>2</sub> gaz oluşum hızı ve hücreden geçen akım değerleri .....	58

## 1. GİRİŞ

Korozyon genel olarak maddelerin, özel olarak da metal ve alaşımların çevrenin çeşitli etkileriyle kimyasal ve elektrokimyasal değişmeye uğrayarak bozunmasıdır (Üneri 1998). Ancak korozyon terimi daha çok metal ve alaşımların buldukları ortam ile tepkimeye girerek metallerin özelliklerini kaybetmesi anlamında kullanılır. Tüm dünyada ortak bir sorun olan korozyon, ülkeler için ciddi maddi kayıplara neden olmaktadır. Korozyon nedeniyle oluşan kayıplar ülkelerin gayri safi milli gelirlerinin (GSMG) %3-%5'i düzeyindedir (Yokoshima vd. 2003). Bu durum her yıl yaklaşık 60 milyar doların üzerinde bir servetin boşa gitmesi anlamına gelir. Enerji ve emek sarfedilerek doğadan kazanılan metaller korozyonla tekrar doğaya dönmektedir. Bu, en basit deyimle korozyon sonucu kaybedilen metalin elde edilmesi sırasında harcanan enerjinin, emeğin, paranın boşa gitmesi demektir (Erbil 1985).

Korozyonun bir diğer tanımı da metal ve alaşımların kimyasal ya da elektrokimyasal olarak termodinamik bakımdan doğada kararlı olduğu bileşiklerine dönüşümüdür. Metallerin korozyona uğrama eğilimi doğrudan serbest enerji değişimlerine bağlıdır. Metaller üretimleri sırasında enerji alırlar, Bu enerjiyi geri dönüşüm sırasında vererek serbest enerji azalması gösterirler. Serbest enerji azalması ne kadar çok ise korozyon o kadar fazladır.

Günlük yaşantımızda önemli yeri olan otomobil, uçak, gemi gibi ulaşım araçlarının yanı sıra depolama tankları, köprüler ve boru hatları gibi altyapı tesisatları korozyondan etkilenir. Korozyon sonucu metalin mekanik dayanıklılığını kaybetmesiyle çeşitli kazalar olur, fabrikalarda üretimin durması büyük ölçüde ekonomik kayıplarla sonuçlanır. Metalik korozyon ve korozyona karşı savaş harcamalarının ileri derecede endüstrileşmiş ülkelerde yılda kişi başına 50-100 dolar olduğu belirtilmektedir. Ülkemizde bu konuda geniş kapsamlı bir araştırma yoktur, ancak korozyon kayıplarının gayri safi milli gelirimizin %4,5'ğini oluşturduğu tahmin edilmektedir (Çakır 1993, 1994). Bu ise yılda yaklaşık 2,5 milyar dolarlık bir kayıp demektir (Türkiye Korozyon Derneği verileri 2004). Korozyon, ekonomik kalkınmayı engellemesi ve milli gelirden önemli kayıplara neden olmasının yanı sıra zaman, doğal kaynak, insan ve ekipman kayıplarına da neden olan ekonomik bir olaydır.

Tüm bunlar düşünülduğünde, korozyonu önleme yönündeki çalışmaların çeşitlendirilmesi ve geliştirilmesi kaçınılmazdır.

Bu çalışmada 304 L çeliğinin %3 ve %5'lik KOH ortamlarındaki korozyonuna sodyum tetraboratın inhibitör etkisi derişime ve sıcaklığa bağılı olarak incelenmiş ve korozyon parametreleri belirlenmiştir. Aynı zamanda günümüzde önemli bir enerji kaynağı olan hidrojenin gaz çıkış hızları her bir koşulda ölçülerek veriler elde edilmiştir.

Her ne kadar inorganik inhibitörlerin ekonomik açıdan organik inhibitörlerden daha ucuz olmaları bir üstünlük ise de pek çoğunun; kromat, civa, nitrit, arsenat gibi toksik etki göstermesi kullanımlarını sınırlamaktadır.

### **1.1 Günümüzdeki Enerji Kaynakları**

Günümüzde teknoloji hızla gelişmekte buna bağılı olarak da enerji ihtiyacı artmaktadır. Bunun yanı sıra nüfusun ve kişi başı enerji tüketiminin fazlaşması akıllara gelecekte enerji ihtiyacının karşılanması ile ilgili sorular getirmektedir.

Bugünkü koşullarda dünyanın enerji ihtiyacının büyük bir miktarı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır.

Fosil yakıtlar insanlığın enerji ihtiyacını büyük oranda sağlasalar da beraberlerinde iki büyük problem getirmişlerdir. Bunlardan ilki kaynakların sınırlı olması ve rezervlerin hızlı tüketim sonucunda önümüzdeki 30 yıl içerisinde tükenme tehlikesidir. İkincisi ise fosil yakıtların tüketimleri sonucunda ortaya çıkan atık maddelerin çevreye zarar vererek ekolojik dengeyi bozmalarıdır.

Bu nedenlerden dolayı fosil yakıtlara alternatif olarak nükleer enerji geliştirilmiş, enerji problemlerinin nükleer enerjiyle tamamen çözülebileceğı düşünölmüştür. Ancak nükleer enerjinin riskleri, onun da cazibesini yitirmesine neden olmuştur.

Tüm bunlar düşünöldüğünde yenilenebilir enerjilere yönelmek kaçınılmaz hale gelmiştir.

Hidrojen, bir enerji taşıyıcısı olarak bu sorunların çözümü için bir potansiyel oluşturmaktadır (Momirlan ve Veziroğlu 2004).

## **1.2 Hidrojen Enerjisi ve Önemi**

Hidrojen dünyada oldukça fazla bulunan bir elementtir. Su, hidrojen ve oksijenden oluşur. Akarsu ve denizlerde çok miktarda su dolayısı ile de hidrojen bulunmaktadır.

Doğada saf halde bulunmasına karşın çeşitli yöntemlerle elde edilebilen hidrojen yakıtlar içerisinde çevresel açıdan en temizidir.

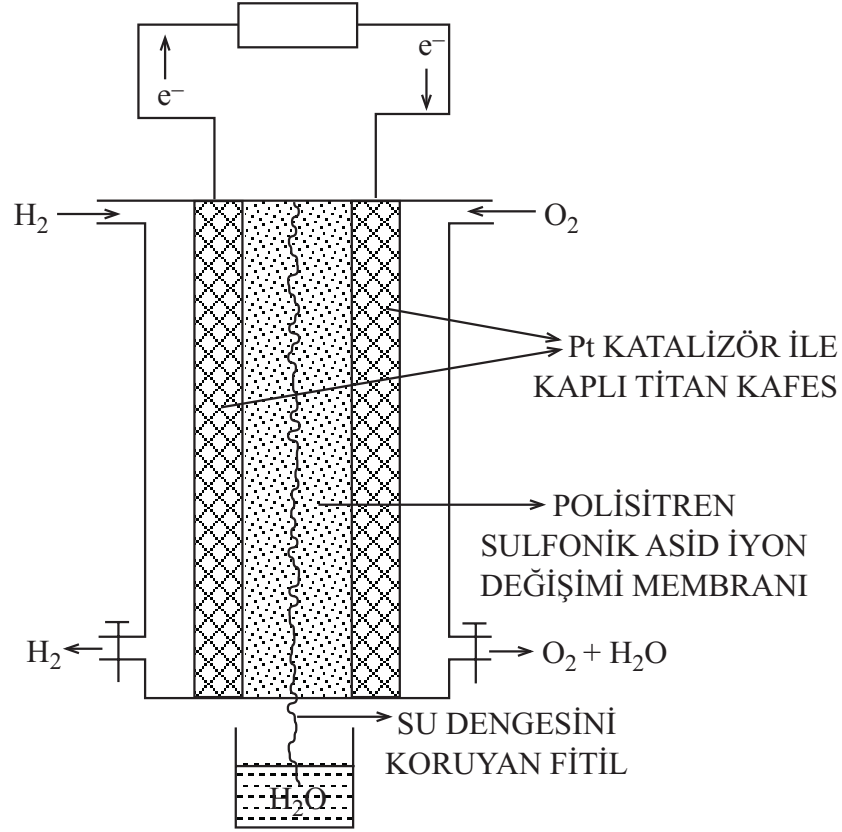
Hidrojen yakıtının en önemli kullanım alanı ulaşım sektörü (otomobil, otobüs, uçak, tren ve diğer taşıtlar) dır. Hidrojen bir yakıt olarak uzay mekiği ve roketlerde kullanılmaktadır. Hidrojenin kullanılması düşünülen diğer alanlar ise mobil uygulamalar (cep telefonu, bilgisayar, vs) ve yerleşik uygulamalar (yedek güç üniteleri, uzak mekanlarda güç gereksinimi vs) dır.

Hidrojen enerjisi önümüzdeki yüzyılın en önemli enerji kaynaklarından biri olarak kabul edilmektedir. Bu enerji, sudan elde edilebilmekte ve yüksek verimlilikle, çevre üzerinde hiçbir olumsuz etki yaratmadan yararlı bir enerjiye dönüştürülebilmektedir. Dünyanın enerji sorununu çözmek için kullanılacak hidrojen ile milyarlarca yıl yetecek enerji devamlı olarak üretililebilecektir.

Hidrojen eldesi, hidrojen son yıllarda üzerinde pek çok araştırma yapılan yakıt pillerinde kullanıldığı için önemlidir.

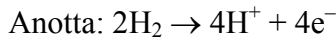
Hidrojen, kömür, doğalgaz, benzin gibi fosil yakıtlardan termokimyasal yöntemlerle, fotokimyasal yöntemle güneş enerjisinden, fotobiyolojik yöntemle yeşil yosunlardan doğal fotosentez ile ve çeşitli hibrit bileşiklerden kimyasal yöntemlerle (en önemlisi sodyum borohidrit) ve suyun elektroliziyle elde edilir. Elektroliz işlemi sırasında hidrojen aşırı gerilimi yüksek ve ekonomik metaller tercih edilir. Bunların başlıcaları; Ni ve Zn-Ni, Cr-Ni alaşımı çeliklerdir (Solmaz ve Kardaş 2006).

Elektrolizde dıştan bir gerilim uygulayarak elektrik enerjisinden kimyasal enerji elde edilir. Oysa korozyon kendiliğinden cereyan eder. Kendiliğinden cereyan eden olaylarda serbest enerji değişimi eksidir ( $\Delta G < 0$ ).



Şekil 1.1 H<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> yakıt pili şeması

Şekil 1.1’de H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> yakıt pili şeması görülmektedir.



Bu tür sistemin önemli niteliği uzayda içme için kendi suyunu sağlamasıdır (hücre reaksiyonunun yan ürünü).

Özellikle bazik ortam elektrolizinde, Ni içeren 304 ve 316 çelikleri tercih edilmektedir. Bu çalışmada da bazik ortamda hidrojen çıkışını katalizleyen 304 L çeliği kullanılmıştır. Çünkü 304 kalite çok geniş bir alanda mükemmel bir korozyon dayanımına sahiptir.

Birçok mimari inşaat uygulamalarında paslanma yapmaz. Ayrıca, birçok gıda üretimi ve prosesi yapılan çevrelerde, kolayca temizlenip, organik kimyasallara, çok geniş bir alanda inorganik kimyasallara ve renkli boya maddelerine karşı dayanıklıdır.

304 Kalite, orta sıcaklıktaki klorürlü ortamlarda, ancak 50°C üzerindeki sıcaklıklarda çekme kuvvetinin uygulandığı gerilim çatlama korozyonuna maruz kalır. Bunun yanında, kısa süreli aralıklarla ve temizliğin düzenli yapılıp, uygulandığı (örneğin tencerelerde ve bazı yat bağlantılarında) yerlerdeki klorlu ortamlarda başarıyla kullanılabilir. Yüksek akım altında çalışan elektroliz devrelerinde metallerin yüzeyleri aynı zamanda korozyona uğramaktadır. Bu tip endüstriyel uygulamalarda korozyon istenmeyen bir durum olup malzemenin ömrünü kısaltır ve sistemlerin maliyetlerini artırır (Rihan ve Nesic 2006). Bu nedenle elektroliz devrelerinde metallerin korozyonunu azaltmak son derece önemlidir. Bu çalışmada bazik ortamda 304 çeliğinin korozyonuna ekonomik olarak kolay temin edilebilen bor bileşiğinin etkisi incelenmiştir. Ortama farklı derişimlerde eklenen sodyum tetraboratın hidrojen çıkış hızına etkileri de belirlenmiştir.



## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1 Korozyon Kavramı

Korozyon, kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere ikiye ayrılarak incelenebilir. Kimyasal korozyon metal ve alaşımların gaz ortamlar içindeki oksitlenmesidir (kuru korozyon). Ancak çevremizi dolduran nemli havanın etkisi ile oluşan korozyon bu tanımın dışındadır. Metal ve alaşımların sulu ortamlar içinde bozunmaları ise elektrokimyasal korozyon olarak adlandırılır (ıslak korozyon). Gerçekte her iki korozyon türünün de elektrokimyasal mekanizma ile oluştuğu bilinmektedir.

Bir tepkimenin elektrokimyasal yolla yürüyebilmesi için ; bir potansiyel farkı olmalı, elektrolitik ve elektronik iletkenler arasında yük transfer tepkimesi gerçekleşmeli, sürekli bir akım iletim ağı bulunmalıdır.

Bazı durumlarda yükseltgenme tepkimeleri yüzeyin her yerinde aynı biçimde yürür. Buna karşın bazılarında özel bir bölgede gerçekleşir. Aslında metal yüzeyinde bu tepkimelerin birbirleriyle aynı yerlerde mi, yoksa farklı noktalarda mı yürüdükleri yüklerin korunumu ilkesini etkilemez. (Rihan ve Nesic, 2005)

Kısmi yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri açısından incelendiğinde bütün korozyon tepkimeleri genelleştirilebilen birkaç grupta toplanabilir. Her bir korozyon tepkimesinde anodik tepkime metalin kendi iyonlarına yükseltgenmesidir. Bu durum genel olarak şu şekilde gösterilebilir.

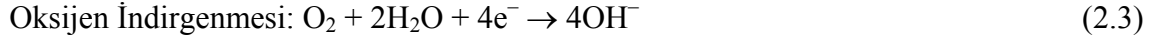


Burada verilen elektron sayısı metalin değerliğine eşittir.

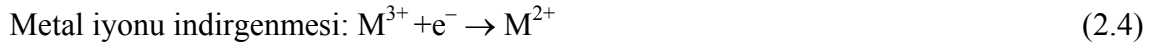
Metalik korozyonda yürüten çeşitli katodik tepkimelerin önde gelenleri aşağıda gösterilmiştir.



(Asitli çözeltilerde)



(Bazlı ya da nötr)



Asitler ve asitli ortamlar arasında en genel yürüyen tepkime hidrojen çıkışı tepkimesidir. Oksijen indirgenmesi ise çok genel bir tepkimedir çünkü havayla temas etmekte olan herhangi bir çözelti içinde yürüyebilir. Oksijenin indirgenmesi basitçe elektron harcanması için yeni bir durum oluşturur.

Metallerin oksijenle tepkime vermeleri sulu veya susuz ortamlarda görülebilir. Normal koşullarda yürüyen sulu korozyon çok miktarda su içeren ortamlarda (doğal su, deniz suyu, çeşitli kimyasal maddeler içeren çözeltiler v.s.) ya da nemin yoğunlaşması ile oluşan sıvı tabakaları içinde yürüyebilir. Olayın mekanizması hepsinde de aynıdır. Susuz ortamdaki korozyon ise yüksek sıcaklıklarda metalin oksijenle birleşerek doğrudan oksit oluşturmasıdır. Bir metalin oksijen ile verdiği tepkime basit olarak şöyledir:



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

## 2.2 Korozyon Hızını Ölçme Yöntemleri

### 2.2.1 Korozyon hızı

Metal ve alaşımların korozyona karşı dirençlerini birbirleriyle karşılaştırabilmek için her birinin korozyon hızı nicel olarak verilebilmelidir. Korozyon hızı kısaca bir

maddenin birim zamandaki çözünebilme hızı olarak verilebilir. Yerel korozyonun olduğu sistemlerde ise korozyon hızı oluşan çukurun derinliği olarak verilebilir.

Korozyon potansiyelini ( $E_{kor}$ ) ölçmek için kullanılan en kolay yöntem elektrokimyasal deneylerdir.  $E_{kor}$ 'u tayin etmek için, kararlı referans elektrot ve multimetre gerekir. Yalnız  $E_{kor}$ 'la ilgili elde edilen bilgilere göre korozyon hızının arttığını veya azaldığını bulmak mümkün değildir. Bundan dolayı  $E_{kor}$ 'la birlikte  $R_p$  polarizasyon direncinin bilinmesi de şarttır. Korozyon ortamında bulunan bir malzemenin korozyon hızının bilinmesi, korozyona karşı alınabilecek önlemler bakımından önemlidir. Korozyon hızı belirleme yöntemlerini kimyasal yöntemler ve elektrokimyasal yöntemler olmak üzere başlıca iki grup altında toplayabiliriz.

### 2.2.2 Kimyasal yöntemler

Kimyasal yöntemler, kütle kaybı yöntemi olarak da bilinir. Bu yöntemde, kütle kaybı testleri için hazırlanmış ve yüzeyi temizlenmiş numune tartıldıktan sonra, korozyon ortamında belirli bir süre bekletilir. Korozyon ürünleri temizlendikten sonra yeniden tartılan numunenin kütle azalmasının gram, miligram veya yüzde kütle kaybı olarak ifadesi korozyon hızını verir. Kütle kaybı, numunenin korozyon ortamında kalma süresine bağlıdır. Numunenin şekli de korozyon hızını etkiler.

Kütle azalması, birim zamanda birim yüzey başına kütle kaybı olarak verilir. Genel olarak desimetre kare için günde miligram kütle azalması en çok kullanılan birimdir. Diğer anlatım şekilleri yılda inç, yılda mm ve yılda mildir (mpy). İncelme hızı ifadelerinden yılda mil pratikte çok kullanılan bir birimdir.

Kütle kaybı yönteminin basit ve uygulamada bazı kolaylıklara sahip olmasına karşın, birçok sakıncaları da vardır. Deney süreleri genellikle uzundur ve korozyon hızının yüksek olduğu durumlarda güvenilir sonuçlara ulaşmak zordur. Çünkü korozyon hızı değerleri o andaki korozyon hızını değil, başlangıçtan itibaren geçen uzun bir zaman diliminin ortalamasını vermektedir.

Son zamanlarda elektrokimyasal tekniklerin gelişmesi ile birlikte korozyon hızı tayininde polarizasyon eğrileri kullanılmaya başlanmıştır. Galvanostatik veya potasyostatik ölçümlerle elde edilen polarizasyon eğrileri değerlendirilerek Tafel ekstrapolasyonu veya lineer polarizasyon yöntemleri kullanılarak korozyon hızları çok kısa sürede tayin edilebilmektedir.

Kütle azalması yöntemiyle korozyon hızı aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$\text{mpy} = \frac{\text{DAT}}{534W} \quad (2.7)$$

olarak hesaplanır. Burada;

W = kütle kaybı, mg

D = numune yoğunluğu, g/cm<sup>3</sup>

A = numune yüzeyi, (inç)<sup>2</sup>

T = süre, saat

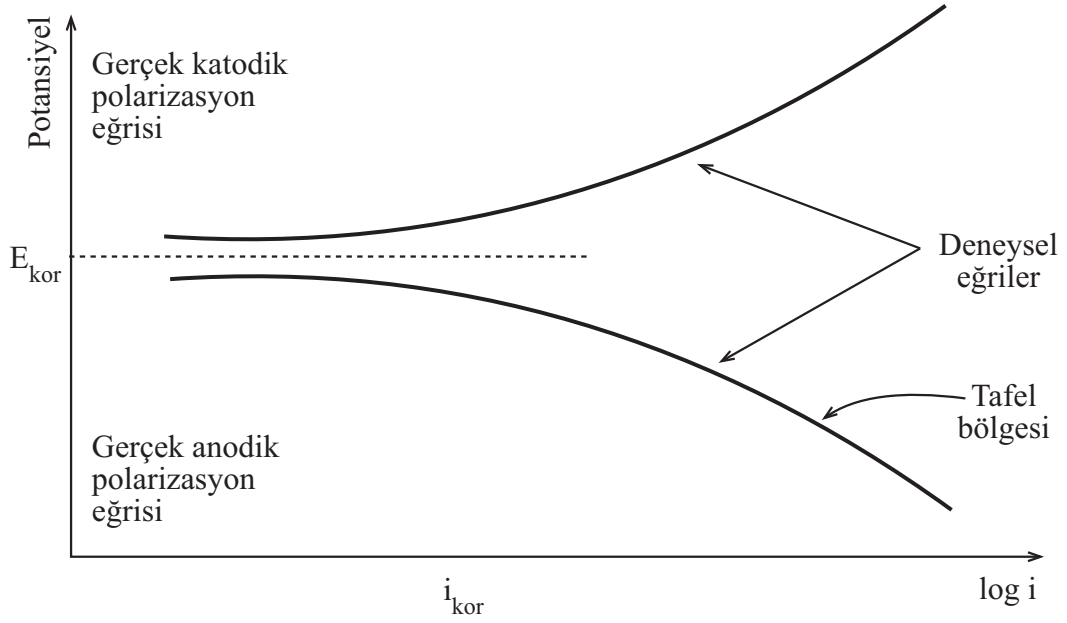
1 mpy = 0,0254 mm/yıl

Kütle kaybı yöntemi ile korozyon hızı belirlenirken, çözünmenin homojen olması, korozyon sonucu oluşan ürünün ya tamamen çözünmesi ya da uygun bir çözücüde çözülerek metal yüzeyinden uzaklaştırılması gerekir. Ancak bu yöntemle yapılan ölçümlerin süreleri çok uzundur ve düşük korozyon hızlarında güvenilir sonuçlara ulaşmak oldukça zordur.

### 2.2.3 Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

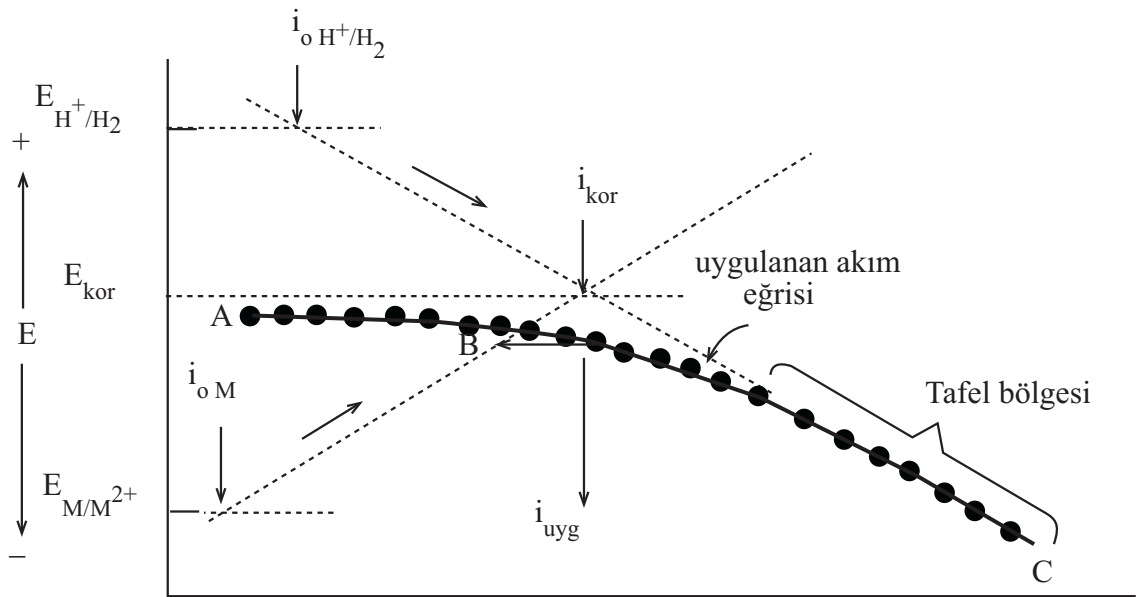
Korozyon potansiyelinden başlanarak, anodik ve katodik yönde elde edilen yarı logaritmik akım–potansiyel eğrilerinin lineer bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesi ile korozyon akımı bulunur (Poorqasemi vd. 2009), (Şekil 2.1).

Bu yöntemle E<sub>kor</sub> ve i<sub>kor</sub> değerleri şekil 2.1’de görülmektedir.



Şekil 2.1 Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri [3] yardımıyla  $E_{kor}$  ve  $i_{kor}$  değerlerinin belirlenmesi

Birden fazla indirgenme tepkimesi içeren sistemlere bu yöntem uygulanmaz. Bu yöntem hızlı sonuç verir. Anodik ve katodik Tafel eğrileri birlikte elde edilmediğinde, yalnız birinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile de korozyon hızı veya akımı belirlenebilir. Yalnızca katodik bölge için çizilen Tafel eğrisi yardımıyla belirlenen  $E_{kor}$  ve  $i_{kor}$  değerleri Şekil 2.2’de görülmektedir.



Şekil 2.2 Katodik bölge için çizilen Tafel eğrisi yardımıyla  $E_{kor}$  ve  $i_{kor}$  değerlerinin belirlenmesi

#### 2.2.4 Polarizasyon direnci (Lineer polarizasyon) yöntemi

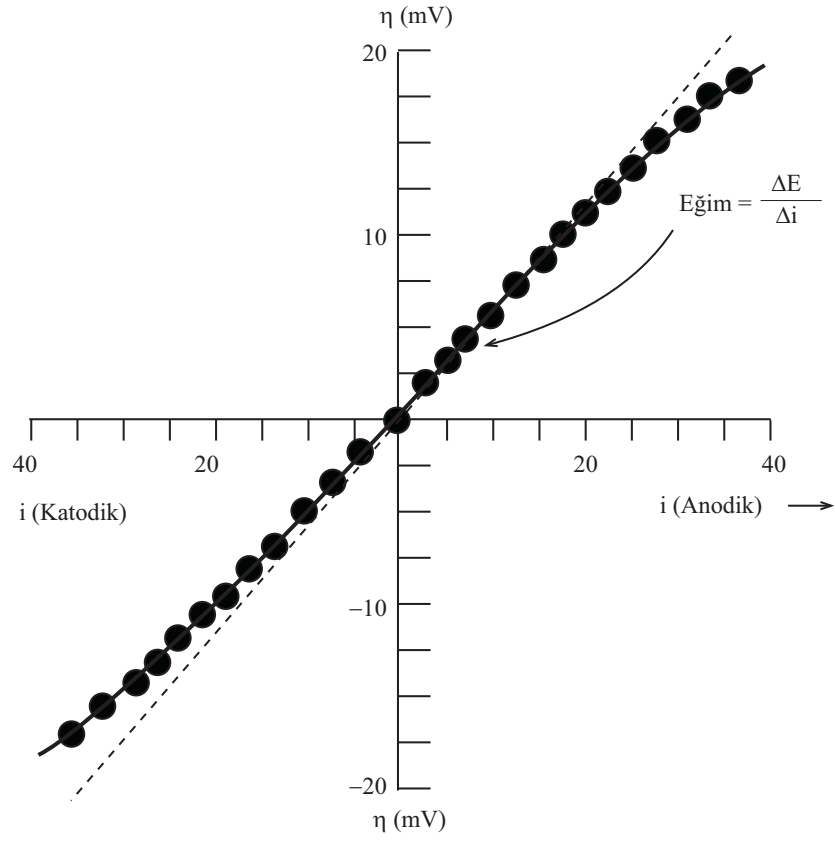
Aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen sistemde, korozyon potansiyeli dolaylarında uygulanan  $\Delta i$  akımı etkisi ile oluşan  $\Delta E$  potansiyel farkı arasında aşağıdaki bağıntı vardır (Stern ve Geary 1957).

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \times \beta_k}{2.303 I_{kor} (\beta_a + \beta_k)} \quad (2.8)$$

$$I_{kor} = \frac{\beta_a \times \beta_k}{2.303 (\beta_a + \beta_k)} \times \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (2.9)$$

Burada;  $\Delta i/\Delta E$  şekil 2.3’de verilen grafikteki doğrunun eğiminden elde edilir. “ $R_p = \Delta E/\Delta i$ ” polarizasyon direnci olarak tanımlanmaktadır.  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  anodik ve katodik Tafel eğimleridir. Denkleme göre polarizasyon direncinin tersi korozyon hızı ile orantılıdır. Eğer eğimler şekil 2.3’deki gibi deneysel olarak belirlenebilirse, korozyon akım değeri yukarıdaki ifade kullanılarak hesaplanabilir.

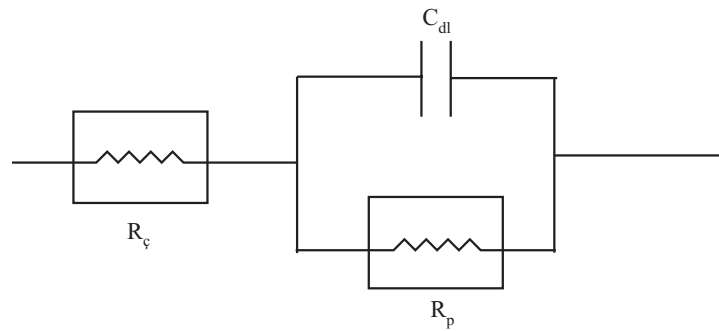
Verilen doğrusal bağıntı en çok 10 mV’ a kadar uygulanabilmektedir. Genel olarak 7 mV’ dan sonra doğrusallıktan sapmalar görülür.



Şekil 2.3 Polarizasyon direnci yöntemine göre korozyon akım yoğunluklarının belirlenmesi

### 2.2.5 Alternatif akım empedans yöntemi

Bu yöntem metal/çözelti ara yüzeyinin elektriksel eşdeğer devresinden yararlanarak  $R_p$  polarizasyon direncinin belirlenmesine dayanır. Metal/çözelti ara yüzeyinin elektriksel eşdeğer devresi şekil 2.4’de görülmektedir.



Şekil 2.4 Metal/çözelti ara yüzeyinin eşdeğer devresi

Burada  $R_{\zeta}$  çözelti direncini,  $R_p$  elektrokimyasal korozyon tepkimesindeki yük transfer direncini,  $C_{dl}$  kapasitesini göstermektedir.

$$Z = R_{\zeta} + \frac{R_p}{1 + (J.W.C.R_p)} \quad (2.10)$$

veya

$$Z = R_{\zeta} + \frac{R_p}{1 + (W.C.R_p)^2} - \frac{J.W.C.R_p^2}{1 + (W.C.R_p)^2} = Z' + Z'' \quad (2.11)$$

yazılabilir. Bağlıdaki  $W$  alternatif akım frekansını ( $2Hf$ ),  $C$  kapasiteyi,  $J = \sqrt{-1}$  göstermektedir. Bağlıdaki  $Z'$  gerçek,  $Z''$  ise sanal empedanstır. Bu değerlerden yararlanılarak  $R_p$  değeri bulunur ve Stern –Geary eşitliğinde yerine konarak korozyon hızı hesaplanır.

### 2.3 Korozyona Karşı Korunma Yöntemleri

Korozyonu önlemede veya en azından yavaşlatmada çeşitli faktör ve yöntemler etkindir. Bunlar; malzeme seçimi, ortamın değiştirilmesi, dizayn, metal yüzeylerinin ön işlemi, kaplamalar gibi yöntemlerdir. Malzeme seçiminde temel kullanıldığı yere uygun bir başka deyişle en az korozyon oluşacak şekilde metal ve alaşımların seçilmesidir. Ortamın değiştirilmesi korozyonu azaltır. Ortamdaki değişimler sıcaklığın değişimi, hızın azaltılması, oksijenin ya da yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması ve derişimin değiştirilmesi olarak sıralanabilir. Dizayn çoğu kez yapım için seçilen gereç ölçüsünde önemlidir. Dizaynda mekanik direnç gereksinimi yanında korozyona karşı direnç de düşünölmelidir. Metal yüzeylerinin yağ ve tuz gibi kirlere, oksit katmanları ve pas gibi oksitlerden özenle temizlenmesi işleminden sonra çeşitli tipte kaplamalar yapılır.

#### 2.3.1 Anodik koruma

Anodik koruma ve katodik koruma yöntemleri elektrokimyasal ya da aktif koruma yöntemleri olarak bilinir.



Bir metali anodik olarak korumak için potansiyostat kullanılır. Anodik koruma aktif-pasif geçişli metal ve alaşımlar için uygulanan koruma yöntemlerinden biridir. Bu tür bir uygulama ile metalin açık devre potansiyelinin oldukça üstünde bir anodik potansiyel bölgesine çıkmasına rağmen, eğer bu potansiyel pasif bölgede olursa metal yüzeyinde oluşabilen homojen dirençli bir oksit filmi ile korozyon büyük ölçüde engellenebilir. Bu yöntem üç elektrotlu sistemde pasif bölgede seçilen koruma potansiyeli uygulayarak, elektrolitik iletken ortamda korunacak metalin kendinden daha soy bir metalle etkileşmesi sonucunda (galvanik bağlantıyla pasifleşme) veya kimyasal oksitleyicilerle pasiflik sağlanması (kromatlama, fosfatlama, nitritleme vb.) ile gerçekleştirilebilir.

### **2.3.2 Katodik koruma**

Katodik koruma; boru hatları, gemiler, limanlar v.b., toprak ve su gibi elektrolit ortamlarına gömülmüş ya da daldırılmış yapılara uygulanır (Üneri 1998, Yalçın, Koç 1999).

Genel olarak katodik korumanın prensibi, korozyona karşı korunacak metalin,

- a– Kendisine göre daha az soy olan bir metalle temasını sağlamak ve bu şekilde metali oluşacak galvanik çiftin katodu haline getirmek. Bu yöntem, galvanik anot ile katodik koruma olarak isimlendirilir.
- b– Elektroliz devresi oluşturularak ve katodik korunacak olan metale dıştan katodik akım uygulanarak gerçekleştirilir. Böylelikle metal olduğundan daha soy davranış göstermeye zorlanır. Uygulanan katodik akım için optimum koşullar ayarlanarak yüzeydeki filmin bazik çözünmesinin yol açtığı katodik korozyon ve hidrojen kırılabilirliği riskleri minimum düzeyde tutulur.

### **2.3.3 İnhibitörler**

İnhibitörler, bir ortama az miktarda eklendiği zaman metalin bulunduğu ortam ile tepkimesini etkin olarak denetleyen, azaltan veya önleyen kimyasal madde veya

karışımlardır. Karışımlar içinde korozif ortamın türüne göre seçilmiş etkin maddeler bulunmaktadır. Önemli olan karışım içindeki etkin maddenin türü ve derişimidir. Etkin maddenin derişimi, kullanılan metal ortam koşulları göz önünde bulundurularak ve denenerek seçilir.

İnhibitörlerin temel işlevi metal yüzeyini kapatarak metal/ortam ara yüzeyinin direncini artırmaktır. Bazı inhibitörler yüzeyi sadece örter, bazıları ise yüzeyde kapatıcı bir tabakanın oluşumuna yardım eder. Bazıları da korozif bileşenlerin yüzeydeki etkisini azaltır. Korozyonun şekli yüzey ve ortam koşullarına bağlıdır (Erbil 1996). Asitli ortamlarda metal yüzeyi genel olarak çıplaktır. Herhangi bir oksit ya da hidroksit tabakası bulunmadığından korozif etki gösteren bütün bileşenler kolayca yüzeye ulaşarak metalle etkileşirler. Aynı durum inhibitör olarak kullanılan madde ve bileşikler için de geçerlidir. İnhibitörün yüzeyle daha sıkı etkileşmesi ve yüzeyde ince bir film tabakası oluşturması korozif bileşenlerin yüzeye erişmesini zorlaştırır ve yüzeye ulaşanların da elektrokimyasal tepkimeye girmesinde aktivasyon enerjisini artırarak korozyonu azaltır. Bu tür maddeler genellikle organik kökenlidirler ve organik inhibitör adını alırlar.

Nötr ortamlarda kullanılan inhibitörler, ortam pH'ının gereği bir miktar OH<sup>-</sup> iyonları ile birlikte metal yüzeylerinde adsorplanırlar. Metal hidroksitlerinin çözünürlük çarpımına ulaşıldığında OH<sup>-</sup> iyonları yüzeyde bir çökelti oluşumunu sağlarlar. Bu çökelti yüzeyi kısmen korurlar, bu nedenle de kullanılacak inhibitörler bu çökelti arasında boşlukları doldurucu ve gözenekleri tıkayıcı bir işlevle hidroksit çökeltilerinin koruyuculuğunu artırır. Bu tür inhibitörlere oksit fazı inhibitörleri denir. Bazen inhibitör çökeltiye katılmaz ancak çökeltinin daha çok ve koruyucu olmasını sağlar. Örneğin yapısında NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ve CrO<sub>4</sub><sup>-</sup> bulunan inhibitörler yüzeyde koruyucu oksit tabakası oluşumunda aracıdır. Yapısında PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> olan inhibitörler ise hidroksit çökeltisinde metal, fosfat çökelti oluştururlar.

Bazik ortamlarda kullanılan inhibitörler de nötr ortamda kullanılanlara benzer özellikte maddelerdir. pH arttıkça hidroksit çökelti de artacağından inhibitörün etkisi bu çökelti koruyucu etkisini artırır.

İnhibitörler ya anot tepkimelerini ya katot tepkimelerini ya da her ikisinin hızlarını azaltarak korozyonu yavaşlatırlar.

Herhangi bir maddenin inhibitör etkisi, kendi doğası dışında, metalin türüne ve ortamdaki konsantrasyonuna bağlı olmaktadır. İnhibitörler farklı şekilde sınıflandırılabilir.

### 2.3.3.1 İnhibitörlerin sınıflandırılması

Etki ettikleri tepkimeye göre:

**Anodik İnhibitörler:** İnhibitörler, metalin anodik çözünme tepkimesini yavaşlatıyorsa “anodik inhibitör” olarak adlandırılır. Genel olarak anodik inhibitörler anyonlardır. Anyonlar anot yüzeyine doğru göç eder ve çoğu zaman oksijenin de etkisiyle metali pasifleştirirler. Anodik inhibitörler, oksitleyiciler ve çözünmeyen film oluşturanlar olarak iki grupta incelenebilir.

Oksitleyiciler metal yüzeyini süratle okside ederek ince ve çok sağlam bir tabaka meydana getirirler. Çözünmeyen film oluşturanlar ise, korozyon ürünleri ile tepkimeye girerek suda çözünmeyen tuzlar veya kompleksler oluşturur ve anot yüzeyini inert bir tabaka olarak kaplar. Anodik inhibitörler, özellikle oksitleyici türde olanlar tehlikeli türde olanlardır. Anodik bölgede korunmamış küçük bir alan kalırsa yüksek bir hızla korozyona uğrar. Bu nedenle anodik inhibitörlerin sistemde devamlı olarak yeterli miktarda bulunması çok önemlidir.

Anodik inhibitörler sınıfında ortofosfat, silikat, nitrit ve kromat gibi birçok inorganik inhibitör ve benzoat vardır. Anodik inhibitörler konsantrasyon arttıkça korozyon potansiyelini daha pozitif değerlere kaydırırlar.

**Katodik İnhibitörler:** Katodik tepkime üzerine etkiyerek korozyon hızını yavaşlatan inhibitörlere, katodik inhibitörler denir. Genel olarak katodik inhibitörler katyonlardır. Katyonlar katoda göç ederek, elektrokimyasal olarak çökelir ve yüzeyi yalıtarak elektrokimyasal devreyi keserler.

Katodik inhibitörler oksijen tüketiciler, hidrojen gidericiler ve çözünmeyen film oluşturucular olarak 3 grupta incelenebilir. Oksijen tüketiciler (sodyum sülfid, hidrazin vb.), oksijeni ortamdan uzaklaştırarak katot depolarizasyonunu önlerler. Bu tür inhibitörler özellikle nötr ve asidik ortamlarda etkin değildirler.

Hidrojen gidericiler, arsenik, antimon, bizmut gibi bazı ağır metal iyonları hidrojen depolarizasyonu tepkimesini engellerler. Bu inhibitörler düşük pH'lı çözeltilerde etkindirler. Çözünmeyen film oluşturanlar katot üzerinde çözünmez bir film oluştururlar.

Katodik inhibitörler anodik inhibitörler gibi tehlikeli değildir fakat anodik inhibitörlerden daha az etkilidirler.

Katodik inhibitörler konsantrasyon arttıkça korozyon potansiyelini daha negatif değerlere kaydırırlar.

**Karma İnhibitörler:** Bu inhibitörler hem anodik, hem de katodik tepkime üzerine etki ederek, korozyon hızını yavaşlatırlar. Bu nedenle etkileri ölçülen korozyon potansiyeline göre belirlenemez. Karma inhibitörler, asidik ortamlarda kullanılırlar.

#### **Yapılarına göre:**

**Organik İnhibitörler:** Organik inhibitörler, genel olarak yüzeyde adsorblanarak etkili olurlar. Organik inhibitörlerin etkinlikleri başlıca dört yolla meydana gelmektedir.

- Metal yüzeyinde adsorblanarak,
- Metal ile organo – metalik kompleks oluşturarak,
- Aktif maddelerin etkisini gidererek,
- Aktif maddeleri adsorblayarak.

Organik inhibitörlerin etkinliğinde, yapılarında bulunan fonksiyonel grupların etkili olduğu tahmin edilmektedir. Organik moleküllerde bulunan –OH, –CHO, –COOH, –SN, –CO gibi gruplar, ikili ve üçlü bağlar ve eşlenmemiş elektronlar madde ile metalin

kolayca etkileşmesini sağlayarak etkin bir inhibisyon meydana getirebilirler. Organik inhibitör seçiminde, organik bileşiğin hacmi, aromatikliği, karbon zinciri uzunluğu ve dallanmışlığı göz önünde bulundurulmalıdır

**İnorganik İnhibitörler:** İnorganik inhibitörler, çoğunlukla nötr elektrolitler içinde kullanılırlar ve anodik tepkime üzerine etki ederek metalin pasifleşmesini sağlarlar.

**Etkime biçimlerine göre:**

– **Pasifleştirme yoluyla inhibisyon:** Bu inhibitörler metali pasifleştirerek korozyon hızının düşmesine neden olurlar.

– **Çöktürme yoluyla inhibisyon:** Nötral çözeltiler içinde korozyon sonucu oluşan metal iyonları yüzeyde bir oksit veya hidroksit bileşiği halinde çökebilirler. Bazı inhibitörler bu çökeltilerin metal yüzeyine olan oksijen difüzyonunu önler. Bu tip inhibitörler katodik inhibitör olarak kabul edilir.

– **Adsorpsiyon yoluyla inhibisyon:** Bu inhibitörler en geniş sınıfı oluşturur. Genel olarak bu inhibitörler organik bileşiklerdir, metal yüzeyinde adsorplanarak metalin çözünme ve metal yüzeyinde indirgenme tepkimelerini azaltırlar. Bu tip inhibitörler metalin bütün yüzeyinde adsorplandıklarından genel olarak çift etkiye sahiptirler yani hem anodik hem katodik olayları engellerler. Ama etkileri çoğu kez birbirinin aynı değildir. Adsorpsiyon olayı, organik bileşiklerde bulunan ve elektronegatif özellikte olan bazı atomların metal tarafından elektron ortaklığı yapılarak yüzeyde tutulması ile meydana gelir. Böylece metal yüzeyini organik bir film kaplamış olur.

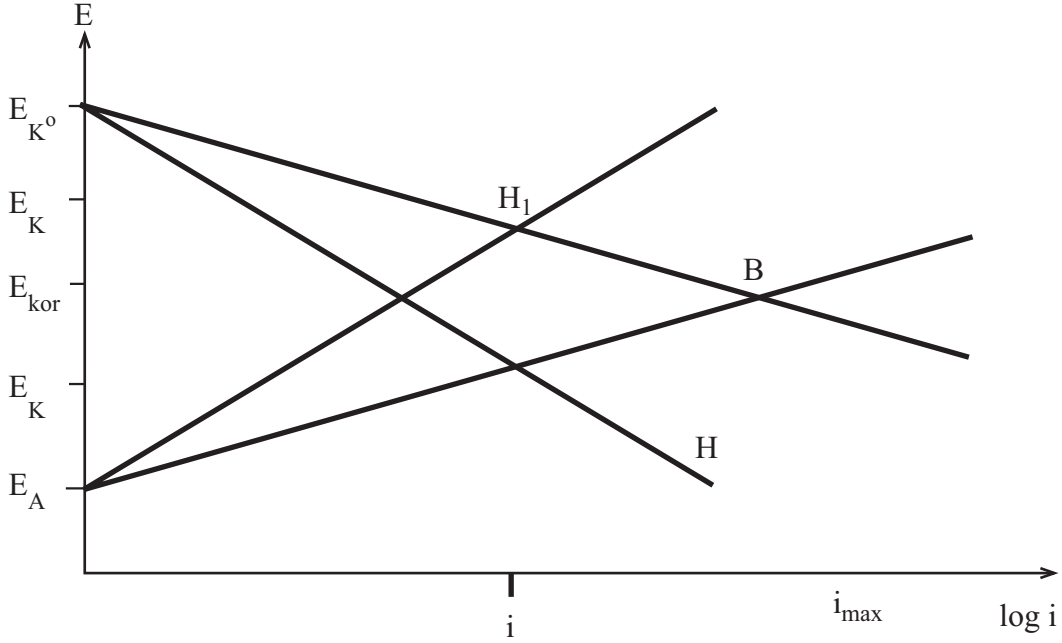
### 2.3.3.2 İnhibitör etkinliği

Bir inhibitörün etkinliği, inhibitörün korozyon hızını azaltma derecesini gösteren bir ifadedir. İnhibitör etkinliği, inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamda belirlenen korozyon hızlarının (2.12) no'lu bağıntıda kullanılması ile hesaplanır.

$$\% \text{ inhibitör etkinliği} = \left[ \frac{i_0 - i_{\text{inh}}}{i_0} \right] \times 100 \quad (2.12)$$

Bu bağıntıda  $i_0$ ,  $i_{inh}$ , sırası ile inhibitörsüz ve inhibitörlü koşullarda belirlenen korozyon akım yoğunluklarıdır.

İnhibitör etkinliklerini Tafel denklemleri yardımı ile çizilen Evans diyagramlarını şekil 2.5 üzerinde izlemek olanaklıdır.



Şekil 2.5 Evans diyagramına göre inhibitör etkinliklerinin belirlenmesi

Evans diyagramına göre:

- 1) Anodik Tafel eğrisinin eğimini değiştirerek ( $AB$  konumundan  $AH_1$  konumuna getirerek) korozyon hızını yavaşlatan maddelere anodik inhibitörler denilmektedir.
- 2) Katodik Tafel eğrisinin eğimini değiştirerek ( $CB$  konumundan  $CH$  konumuna getirerek) korozyon hızını yavaşlatan maddelere katodik inhibitörler denilmektedir.
- 3) Belirtilen bu etkinlikleri birlikte gösteren maddelere ise karma inhibitörler denir.

### 2.3.3.3 İnhibitör etkinliklerinin saptanmasında dikkat edilecek hususlar

Metal korozyonuna etki eden bir çok faktör mevcuttur. Dolayısıyla inihbitör uygulamalarının etkin olabilmesi için bazı faktörlere dikkat edilmesi gerekmektedir. Metalin türü, ortamın bileşimi, çözeltinin bileşimi, çözeltinin pH'ı, çözelti sıcaklığı, ortamın havaya açık olup olmaması, malzeme dizaynı v. b. etkin faktörlerdir. Metalin türü inihbitör etkinliğine etki eder. İnhibitörün etkinliği metalden metale farklılık gösterir. Herhangi bir inihbitör bazı metaller için tamamen inihbitör etkisi gösterirken bir başka metal için aşındırıcı, tehlikeli bir iyon haline gelebilir.

İnhibitörlerin her metal için ayrı etki göstermeleri nedeniyle birden fazla metalin bir arada kullanıldığı sistemlerde sorun çıkabilir. Bu durumda tüm metalleri koruyabilecek karışımlar hazırlamak gerekir. İnhibitör kullanılırken inihbitörün kullanılacağı ortama uygun seçilmesi gerekir. Asitli ortamda inihbitör etkinliği olan bir madde nötr ya da bazik bir ortamda etkin olmayabilir. Bütün inihbitörlerin en yüksek düzeyde etkin olduğu bir pH aralığı vardır. İnhibitör seçilirken kullanılacak sistemin pH'ı göz önünde bulundurulmalıdır.

Sıcaklığın etkisi inihbitörleri olumsuz yönde etkiler. Sıcaklık arttıkça bir çok inihbitörün etkinliği azalır (Erbil 1984). İnhibitörlerin yeterince etkin olabilmeleri için ortamda belirli derişimde bulunmaları bazen çok tehlikeli olmakta ve korozyonu hızlandırmaktadır (Anodik inihbitörler). İnhibitörün etkin olduğu en düşük derişimde kullanılması da ekonomik açıdan gereklidir.

İnhibitör seçimi çevre sorunları açısından da önemlidir. Endüstrideki gelişmelere paralel olarak çevre sorunları önem kazanmıştır. Kullanılan inihbitörün kullanıldığı koşullarda zehirli olmaları üretilen maddeye bağlı olarak önemli veya önemsiz olabilir. Ancak inihbitör kullanımı sırasında kaçaklar ve belirli bir kullanım devresinden sonra dışarı atılmaları çevre sorunlarını da beraberinde getirir. Bunun için inihbitör seçimi yaparken çok titiz davranmak gerekir.

Şimdiye kadar korozyon konusunda yapılan inihbitör çalışmaları genellikle organik malzemeler seçilerek gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle bu çalışmada bir inorganik

malzeme olan bor bileşikleri tercih edilmiştir. Ülkemizdeki bor madeni rezervlerinin çokluğu da seçim konusunda yönlendirici etkenlerden biri olmuştur.

#### **2.3.3.4 İnhibitör olarak borun kullanımı**

Bor madeni bir çok bilim adamının “21. Yüzyılın petrolü” olarak tanımlanmış ve uzay teknolojisinden, bilisim sektörüne, nükleer teknolojiye kadar pek çok alanın vazgeçilmez hammadde haline gelmiştir. Uzay, havacılık, otomotiv, demiryolu, betonarme onarım ve takviyesi, nükleer reaktör, gaz türbini, ısı degistiriciler, roket nozülü vb. alanlarda yüksek dayanım, hafiflik, ısıl dayanım gibi mekanik islevler sağlamak amacıyla bor kullanılmaktadır. Ülkemizde yüksek kaliteli bor rezervleri bulunmakta, bu durum borun Türkiye için olan önemini kat kat artırmaktadır.

Bor mineralleri yapılarında bulunan Ca, Na ve Mg elementlerine göre sınıflandırılır, içlerindeki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranına göre değerlendirilirler. İçerisinde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı yüksek olan bor mineralinin ticari değeri de yüksektir. Türkiye, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazında, dünyadaki toplam rezervin yaklaşık % 63'üne sahiptir. Bu çalışmada sodyum tetraboratın inhibitör olarak seçilmesinin temel nedeni budur. Ayrıca bu bileşiğin toksik etki göstermemesi ve bu bileşikle yapılan inhibisyon etkinliği çalışmalarının literatürde oldukça az olması inhibisyon etkinliğinin incelenmesini önemli kılmaktadır. Bu bileşiklerden en ekonomisi olan sodyum tetra boratın (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O) inhibitör olarak etkiğini gösteren bir çalışma da mevcuttur (El-Sherbini vd. 2006).

#### **2.4 Organik İnhibitörlerle Yapılan Kaynak Araştırmaları**

Bentiss vd. (2000) 3,5-diphenil-4H-1,2,4-triazole (DHT) nin hidroklorik asit ortamında çeliğin korozyonuna etkisinin 30°C sıcaklıkta kütle kaybı ve elektrokimyasal yöntemlerle incelemişler ve bu bileşiğin karma inhibitör etkisi gösterdiğini, inhibisyon etkinliğini % 98'e kadar ulaştığını belirlemişlerdir. Çalışmada X-ışınları fotoelektron spektroskopisi yardımıyla DHT'nin çelik yüzeyinde adsorplandığı gösterilmiştir. Adsorpsiyon Langmuir izotermine göre gerçekleştirilmektedir.



Elkadi vd. (2000) çeliğin 1 M HCl ve 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamlarındaki korozyonuna 3,6-(biomethoxy phenyl) 1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazinin inhibisyon etkisini kütle kaybı ve elektrokimyasal yöntemlerle incelemişler ve inhibitörün korozyondan koruma etkisinin 1 M HCl ortamında daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. Polarizasyon deney sonuçlarına göre bileşik 1 M HCl ortamında karma inhibitör özelliği gösterirken 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında katodik inhibitör olarak etki etmektedir. Çalışmada inhibisyon etkinliğinin sıcaklıktan bağımsız olduğu ve artan adsorpsiyon katsayısı ile arttığı belirlenmiştir.

Ameer vd. (2002) çeliğini % 35 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> / % 6 butanol ortamındaki korozyonuna tiyosemikarbazit ve türevlerinin koruma etkisini spektrofotometri, kütle kaybı, potansiyodinamik ve empedans teknikleriyle 303–333 K sıcaklık arasında incelemişlerdir. Çalışılan bütün sıcaklıklarda, korozyon hızının inhibitör derişimiyle arttığı ve özellikle artan sıcaklıkla koruma etkisinin azaldığı  $2,5 \times 10^{-4}$  M'lık derişimde artan sıcaklıkla koruma etkisinin azaldığı gösterilmiştir. Çalışmada potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri çalışılan inhibitörlerin karma inhibitör olarak davrandığı ve derişimlerinin artmasıyla aktivasyon enerjilerinin arttığı, deneysel sonuçların kinetik termodinamik modele uyduğu gösterilmiştir.

Quraishi vd. (2003) çeşitli triazol türevleri sentezlemişler ve çeliğin % 20 formik asit, % 20'lik asetik asit ortamlarındaki korozyonuna bu bileşiklerin inhibisyon etkisini potansiyodinamik polarizasyon eğrileri yardımıyla belirlemişlerdir. Araştırmacılar inhibisyon etkinlik sırasının 4-Amino-3-butyl-5-mercapto-1,2,4-triazole > 4-Amino-3-propyl-5-mercapto-1,2,4-triazole > 4-Amino-3-ethyl-5-mercapto-1,2,4-triazol > 4-Amino-3-methyl-5-mercapto-1,2,4-triazol sırasında değiştiğini göstermişlerdir.

Bentiss vd. (2004) 2,5-Bis (4-dimethyl aminophenyl)-1,3,4-oxadiazole (DAPO) ve 2,5-bio (4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole (DAPT) ın inhibisyon etkisini çeliğin 1 M HCl ve 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamlarındaki korozyonunda incelemişlerdir.

Çalışılan her iki bileşiğin derişimlerinin artmasıyla inhibitör etkinliklerinin arttığı, DAPT'nin 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 1 M HCl ortamından daha etkin iken, DAPO bileşiğinin 1 M HCl ortamında daha etkin olduğu gösterilmiştir. Potansiyostatik

polarizasyon ölçümleri her iki bileşiğin 1 M HCl ortamında karma inhibitör etkisi gösterirken 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında katodik inhibitör olarak davrandığını ortaya koymuştur. Çalışılan bileşikler her iki asitte Langmuir adsorpsiyon izotermine göre çelik yüzeyinde adsorplanmaktadır. AM1 yarı-deneysel kuantum kimyasal hesaplama yöntemine göre DAPO ve DAPT'nin elektronik özellikleri linear polarizasyon direnci yöntemine göre belirlenen deneysel sonuçlarla uygunluktur.

Lebrini vd. (2005) 3,5-bio (n-pyridyl)-1,3,4-diazole'ün (n-POX, n = 1,2,3) çeliğin 1 M perklorik asit (HClO<sub>4</sub>) ortamındaki korozyonundaki etkisini kütle kaybı ve elektrokimyasal olarak incelemiştir. Bu bileşiklerin çok düşük derişimlerinde bile iyi bir korozyon koruma etkisi olduğunu gösterilen çalışmada 3-POX'in en iyi inhibitör olduğu bulunmuştur. 1 M HClO<sub>4</sub> ortamında n-pyridyl substituted-1,3,4-oxadiazoller karma inhibitör etkisi göstermekte ve Langmuir izoterm modeline göre çelik yüzeyinde adsorplanmaktadırlar. Çalışmada ayrıca yarı deneysel kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmış ve sonuçların lineer polarizasyon yöntemi ile elde edilen sonuçlarla uygunluğu gösterilmiştir.

Çalışmada kullanılan PPI'nın moleküldeki aktif yüzeyler yardımıyla çelik yüzeyinde adsorplandığı ve inhibisyonun çelik yüzeyinde kemisorbe bir film oluşumuyla gerçekleştiği gösterilmiştir.

Lebrini vd. (2005) yeni sentezlenen thiadiazol türevlerinin yumuşak çeliğin 1 M HCl ortamındaki korozyonunda inhibisyon etkisini, kütle kaybı, polarizasyon eğrileri ve alternatif akım empedans yöntemleriyle incelemiştir. Çalışmada inceledikleri thiadiazol türevleri olan 3,5-bio (2-thienyl)-1,3,4-thiadiazol (2-TTH) and 3,5-bio (3-thienyl)-1,3,4-thiadiazole (3-TTH) nin oldukça iyi inhibisyon etkisi gösterdikleri, bu etkinin inhibitör derişimi ve sıcaklığın artmasıyla arttığı, n-TTH adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu ve thienyl üzerindeki sülfür atomunun pozisyonuna bağlı olarak kimyasal olarak adsorplandıkları belirlenmiştir.

2,2'-bis (benzimidazole) ün sentezlenerek yumuşak çeliğin 1 M HCl çözeltisindeki korozyonuna etkisinin incelendiği çalışma Abboud vd. (2006) tarafından kütle kaybı ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemleriyle yapılmıştır. Çalışmada bu bileşiğin

çeliğinin 1 M HCl ortamındaki korozyonunda inhibisyon özelliklerinin iyi olduğu, karma inhibitör olarak davrandığı ve Langmuir adsorpsiyon izotermine göre yüzeyde adsorplandığı belirlenmiştir.

Yeni sentezlenen pyridazin türevi olan 1,4-bis(2-pyridyl)-5H-pyridazino [4,5-b] indole (PPI) nin yumuşak çeliğini 1 M HCl çözeltilerindeki korozyonuna etkisi Bentiss vd. (2006) tarafından kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve empedans spektroskopisi yöntemleriyle incelenmiştir. Deneysel sonuçlar PPI'nin artan derişimiyle inhibisyon etkinliğinin arttığını ve bileşimin iyi bir inhibitör olarak etkidiğini göstermiştir.

Hosseini vd. (2007) çeliğin 0,5 M sülfürik asitteki korozyonuna yeni sentezledikleri iki Schiff bazının inhibisyon etkisinin 298–318 K sıcaklıkları arasında Tafel polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleriyle incelemiştir. Çalıştıkları bileşikler 4-X-2-[[2-(2-pyridin-2-yl-ethyl sulfanyl) ethylimino] methyl} phenol [x = -NO<sub>2</sub>(S<sub>1</sub>) ve -OMe(S<sub>2</sub>)] dir. Çalışmada S<sub>1</sub> ve S<sub>2</sub> nin derişimlerinin artmasıyla inhibisyon etkinliklerinin arttığı inhibisyon etkinliklerinin arttığı ve inhibisyon etkinliğinin benzen halkasındaki fonksiyonel gruba bağlı olduğu gösterilmiştir. S<sub>2</sub> bileşiğindeki metilen grubunun varlığı adsorpsiyonun S<sub>1</sub> bileşiğinkinden daha kolay olmasını sağlamakta olup, her iki bileşimin adsorpsiyonunun Temkin izotermine göre olmaktadır. Tafel polarizasyon ölçümleri bu Schiff bazlarının karma inhibitör olarak etkidiğini göstermektedir.

Lebrini vd. (2007) kütle kaybı Tafel polarizasyon ve empedans spektroskopi teknikleri yardımıyla 2,5-bis(2-thienyl)-1,3,4-thiadiazole(2-TTH) ve 2,5-bis(3-thienyl)-1,3,4-thiadiazole(3-TTH) nin çeliğin 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerindeki korozyonuna karşı koruma etkisini incelemiştir. Belirlenen deneysel sonuçlar bu bileşiklerin asit çözeltilerindeki çeliğin korozyonuna karşı iyi bir etki gösterdiğini, inhibisyon etkinliklerinin derişimin artmasıyla arttığını vermektedir. Her üç yöntemle bulunan inhibisyon etkinlik sonuçları birbirleriyle uygunluktur. Potansiyodinamik polarizasyon sonuçları 2-TTH ve 3-TTH'nin karma inhibitör olarak davrandığını ve bu bileşiklerin çelik yüzeyindeki adsorpsiyonunun Langmuir izotermine göre gerçekleştiğini göstermektedir. X-ışınları foto elektron spektroskopisi ve adsorpsiyon için belirlenen termodinamik veriler

TTH'nin çelik yüzeyinde kemisorbe film oluşumuna bağlı olarak sulphuric acid çözeltisinde adsorplandığını belirtmektedir. Yapılan moleküler modelleme çalışmaları incelenen bileşiklerin inhibisyon etkinlikleri ile yapısal ve elektronik etkileri arasında ilişki olduğunu ortaya koymaktadır.

Behpour vd. (2008) üç ayrı Schiff bazının çeliğin % 15 HCl ortamındaki korozyonuna etkisini kütle kaybı, polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleriyle araştırmıştır. Çalışılan bileşiklerin çeliğin korozyonunda etkin inhibitör oldukları ve karma inhibitör olarak etkidiklerinin gösterildiği bu çalışmada inhibisyon etkinliklerinin incelenen bileşiklerin derişimlerine bağlı olarak arttığı, adsorpsiyonun Langmuir izotermine göre gerçekleştiği ve çalışılan Schiff bazlarının  $K_{ads}$ ,  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  gibi adsorpsiyon parametrelerinin yanı sıra  $E_a$  aktivasyon enerjisi  $\Delta H^*$  aktivasyon entalpisi  $\Delta S^*$  aktivasyon entropisi farklı sıcaklıklarda belirlenmiştir.

Prabhu vd. (2008) 1 M HCl çözeltisinde çeliğin korozyonuna 4-[(1,2)-(2-chloroquinolin-3-yl) methylene] amino} phenol (CAP), N-[(1,2)-(2-chloroquinolin-yl) methylene]-N-(4-methoxy phenylamine (CMPA) ve N-[(1E)-(2-chloroquinolin-3-yl) methylene]-N-[4-nitrophenyl) amine (CNPA)] nın inhibisyon etkisini 300 K sıcaklıkta kütle kaybı, polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleriyle belirlemişlerdir. İnhibisyon etkinliklerinin inhibitör derişimlerinin artmasıyla arttığı ve çalışılan bu üç bileşik içinde CAP ın % 97 gibi en yüksek koruma performansı gösterdiği bulunmuştur. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleriyle sonuçlar desteklenmiş ve bileşiklerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun koşullarda çelik yüzeyinde adsorplandığı gösterilmiştir. Quraishi vd. (2003) çeşitli substitute diamillerin çeliğin 1 M hidroklorik asit ve 0,5 M sulfuric acid ortamlarındaki korozyonuna etkisini kütle kaybı ve elektrokimyasal yöntemlerle incelemişlerdir. Çalıştıkları beş bileşiğin de her iki asitte etkin inhibisyon gösterdikleri ve inhibisyon etkinliklerinin incelenen bileşiklerin derişimleri, yapıları, sıcaklık ve asidin yapısına göre değiştikleri bulunmuştur. Deney sonuçları her iki asit ortamında çalışılan bileşiklerin çelik yüzeyinde Temkin izoterm koşuluna göre adsorplandıkları ve karma inhibitör olarak metal yüzeyindeki aktif yerleri bloke ettiğini göstermektedir.

Alvarez–Bustamante vd. (2009) boru hatlarında kullanılan çeliğin 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamındaki korozyonuna 2–mercaptoimidazde’in farklı derişimlerdeki inhibisyon etkisini polarizasyon direnci ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleriyle incelemişler ve 25 ppm’lik inhibitör derişiminde % 98,5’luk bir koruma etkisi olduğunu belirlemişlerdir. Çalışmada 2–mercaptoimidazol’un hem anodik hem katodik reaksiyonlara etki ettiğini ve karma inhibitör olarak davrandığı bulunmuş; çelik yüzeyindeki adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu ve adsorpsiyon standart serbest enerjisi  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  için  $-26,8 \text{ kJmol}^{-1}$ ’lik bir değer verdiği bulunmuştur.

Badr (2009) C–çeliğinin 2 M HCl asit ortamındaki korozyonuna üç farklı tiyosemikarbazit türevinin inhibisyon etkinliğinin kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve empedans spektroskopisi yöntemleriyle incelenmiştir. Bileşikler sırasıyla 1–ethyl–4 (2,4–dinitrophenyl) thiosemicarbazide (I), 1,4 diphenyl thiosemicarbazide (II) ve 1–ethyl–4–phenylthiosemicarbazide (III) dir. İnhibitör derişimlerinin artmasıyla çift tabaka kapasiteleri azalmakta yük transfer dirençleri artmaktadır; bu nedenle de inhibisyon etkinliklerinde artış görülmektedir. İnhibisyon etkinliği (I > II > III) sırasında değişmektedir.

Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları ise inhibisyon etkileri incelenen bileşiklerin karma inhibitör olarak davrandıklarını, Temkin adsorpsiyonuna göre çelik yüzeyinde adsorplandıkları ve adsorpsiyonun kimyasal olduğu göstermektedir.

304 L paslanmaz çeliğinin 3 M HCl çözeltisindeki korozyonuna 4–phenylthiazole türevlerinin inhibitör etkisi Fouda ve Ellithy (2009) tarafından kütle kaybı ve galvanostatik yöntemle incelenmiştir. Çalışmada inhibitör olarak 5 adet 4–phenylthiazol kullanılmış; bu bileşiklerin derişimlerinin artmasıyla 304 L çeliğinin korozyon hızının azaldığı bu bileşiklerin Temkin izotermine göre çelik yüzeyinde adsorplandıkları gösterilmiştir. Çalışma kuantum kimyasal hesaplamalarla teorik olarak doğrulanmıştır.

Çeliğin 1 M HCl çözeltisindeki korozyonuna 4–amino–antipyrine (AAP) ve Schiff bazı 4–[(benzylidene)–amino] antipyrine (BAAP), 4–[(4–hydroxy benzylidene)–amino]–antipyrine (SAAP) ve 4–[4–methoxy benzylidene)–amino] antipyrine (AAAP) bileşiklerinin inhibisyon etkisi Govindaraju vd. (2009) tarafından incelenmiştir.

Çalışmada kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans ve FT-IR spektroskopik teknikler kullanmışlardır. AAP çeliğin korozyonunu bir miktar azaltırken sentezlenen Schiff bazı bileşiklerinin korozyon hızını büyük ölçüde azalttıkları ve inhibisyon etkinliklerinin AAAP > SAAP > BAAP > AAP sırasında olduğu gösterilmiştir.

Asidik ortamda çeliğin korozyonuna tris-hydroxymethyl-(2-hydroxybenzyliden amino)-methane'in inhibitör etkisini inceleyen çalışmada Qing vd. (2009) 1 M HCl ortamında Tafel polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Artan inhibitör derişimiyle inhibisyon etkinliğinin arttığı gösterildiği bu çalışmada atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yardımıyla inhibe edilen örnek üzerinde koruyucu bir film oluştuğu gösterilmiştir. İnhibitör kimyasal olarak adsorplanmakta ve adsorpsiyon Langmuir izotermine göre gerçekleşmektedir.

Singh (2010) çalışmasında çeliğin hydrochloric acid ortamındaki korozyonunda thiosemikarbazit temelli çeşitli organik bileşiklerin inhibisyon etkinliğinin kütle kaybı, polarizasyon direnci, Tafel polarizasyonu, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve atomik kuvvet mikroskobu yöntemleriyle incelemiştir. Çalışmada kullanılan bileşikler kendisi tarafından sentezlenmiş olup FT-IR tekniğiyle de karakterize edilmiştir.

İncelenen bileşikler sırasıyla 2-[1-(morpholinomethyl)-2-oxoindolin-3-ylidene] hydrazinecarbothioamide (MOH), 2-[1-(morpholinomethyl)-5-nitro-2-oxoindolin-3-ylidene] hydrazinecarbothioamide (5-NMOH) ve 2-[5-bromo-1-(morpholinomethyl)-2-oxoindolin-3-ylidene] hydrazinecarbothioamide (5-BMOH) dir. Bu bileşiklerin thiosemikarbazit türevi olan bileşiklerin 50-250 ppm'lik derişim aralığında derişimlerinin artmasıyla inhibisyon etkinliklerinin arttığı gösterilmiştir. Çalışılan bütün bileşiklerin 20 ppm derişimin de maksimum inhibisyon etkinliği göstermekte olduğu bu değerden daha büyük derişimlerde ise etkinliğin önemli derecede olmadığı belirlenmiştir. İncelenen bileşiklerin daldırma süreleri 3-24 saat arasında ise inhibisyon etkinliklerinin arttığı, ancak 3-9 saat arasında bu etkinlik büyük ölçüde artarken daha sonra hemen hemen sabit kaldığı gösterilmiştir. Çalışılan bütün bileşiklerde asit derişiminin 1,0'den 1,25 M'a yükselmesiyle inhibisyon etkinliği değerlerinin azaldığı, MOH ve 5-BMOH için gözlenen inhibisyon etkinliklerinin 308-338 K sıcaklık

aralığında hemen hemen sabit olduğu, 5-NMOH için sıcaklık arttıkça inhibisyon etkinliğinin azaldığı belirlenmiştir. 5N-MOH için sıcaklıkla inhibisyon etkinliğinin azalması yüzeyde kararlı olmayan bir film oluşumuyla açıklanmıştır.

Bahrami vd. (2010) çeliğin sülfürik asit ortamındaki korozyonuna azot, oksijen ve aromatik halka içeren üç organik bileşiğin inhibisyon etkisini potansiyostatik polarizasyon, FTIR spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) teknikleriyle incelemiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemede kuantum kimyasal parametreler ve çalışılan üç bileşiğin de özellikle 8–10 ppm derişim aralığında iyi bir inhibisyon gösterdikleri belirlenmiştir.

İnhibitörler Langmuir izotermine göre çelik yüzeyinde adsorplanmaktadır. Adsorpsiyon serbest enerjisi  $DG^{\circ}_{ads}$  değeri ise fiziksel adsorpsiyonun varlığını gösterir.

Fekry ve Ameer (2010) çeliğin  $H_2SO_4$  ortamındaki korozyonuna inhibitör olarak etkiyen dört heterosiklik organik molekülü sentezlemişler ve bu bileşiklerin varlığında hidrojen çıkış reaksiyonunu çeşitli elektrokimyasal tekniklerle incelemiştir. Hidrojen çıkış reaksiyonuna farklı şekillerde etki eden bu bileşiklerin derişimlerinin artmasıyla korozyon hızlarının azaldığı belirlenmiştir. Polarizasyon ölçümleri elektrokimyasal empedans spektroskopi yöntemiyle de doğrulanmıştır. Çalışmada sıcaklığa bağlı yapılan deneylerle sıcaklığın artmasıyla korozyon ve hidrojen çıkış hızlarının arttığı da belirlenmiştir.

Yeni sentezlenen glisin türevinin çeliğin derişik  $H_2SO_4$  çözeltisindeki korozyonuna inhibitör etkisi Mohammed ve İbrahim (2011) tarafından incelenmiştir. Araştırmacılar çalışmada 4 M  $H_2SO_4$  ortamında 278–338 K aralığında 2-(4-dimethylamino) benzylamino) asetik asit hydrochloric asitin etkisini Tafel ekstrapolasyon, lineer polarizasyon direnci ve empedans yöntemleriyle incelemiştir. Çalışmada inhibitör derişiminin artmasıyla inhibisyon etkinliği artarken sıcaklığın artmasıyla bu etkinliği azaldığı gösterilmiştir. Bileşik çeliğin yüzeyinde fiziksel olarak adsorplanmakta ve Temkin izotermine uymaktadır. İncelenen bileşiğin inhibisyon performansı gliserininkinden daha yüksektir.

## 2.5 İnorganik İnhibitörlerle Yapılan Kaynak Araştırmaları

Kromat ve molibdat iyonlarının paslanmaz çeliğin çukur korozyonu için inhibisyon etkisi G.O. İlevbara, G.T. Burstein (2003) tarafından araştırılmıştır. Bu amaçla hidroklorik asit çözeltilerinde AISI 304 ve AISI 316 paslanmaz çeliklerle potansiyostatik ve potansiyodinamik deneyler yapılmıştır. Çalışmada kromat ve molibdatın çukur oluşumunu deaktive ettikleri, oluşan çukurların azaldığı,  $\text{CrO}_4^{2-}$  için daha düşük pasiflik akım yoğunluğu belirlendiğini ve çeliğe  $\text{MoO}_4^{2-}$  ye göre daha kararlı bir pasiflik sağladığı gösterilmiştir.

Saremi vd. (2006) çalışmalarında soğutma suyu ortamında çeliğin korozyonuna molibdatın etkisini potansiyodinamik polarizasyon deneyleri ve empedans spektroskopisi ölçümleriyle incelemişlerdir. Bu amaçla St 37 çeliği kullanılmış ve pH değeri  $8,2 \pm 0,1$ 'e ayarlanmış havasız soğutma suyunda çalışılmıştır. Çalışmada bu ortamda molibdatın çeliğin korozyonunu azalttığı ve molibdatın etkinliğinin çelik elektrodun yüksek dönme hızlarında arttığı bulunmuştur.

Alkali çözeltilerde klorür ve nitrit iyonlarının karbon çeliğinin pasifliğine etkisi Valcarce ve Vázquez (2008) tarafından farklı nitrit/klorür oranlarında kütle kaybı ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleriyle incelenmiştir. Bu çalışmaya göre karbon çeliği  $\text{Cl}^-$  içeren alkali çözeltilerde kararlı pasif halde bulunur. Ortamda  $\text{NO}_2^-$  iyonlarının bulunması halinde de pasif tabakanın kalınlığı, yoğunluğu ve bileşiminde bir değişim gözlenmez.  $(0,2-0,8 \text{ mol l}^{-1})$  derişimde  $\text{NO}_2^-$  iyonlarının varlığı pasif tabakanın bozulması ve çukur büyümesini önler. Araştırmacılar ölçülen pasiflik akımının derişime bağlı olarak önemli farklar göstermediğini, çukurların  $0,60 \text{ V}$ 'tan daha yüksek potansiyellerde gözlendiğini ve  $[\text{NO}_2^-] / [\text{Cl}^-]$  değerinden bağımsız olduğunu ancak  $[\text{NO}_2^-] / [\text{Cl}^-] = 0,25$  olduğunda çelik yüzeyinin yeniden pasifleştiğini ve yüksek alkali çözeltilerinde klorür içeren ortamlarda bile pasifliğin sürdüğünü belirlemişlerdir.



1018 karbon çeliğinin LiBr + etilen glikol + H<sub>2</sub>O karışımına inorganik inhibitörlerin etkisinin incelenmesi Samienta–Bustos vd. (2008) tarafından yapılmıştır. Elektrokimyasal akım–potansiyel eğrileri (Tafel) yardımıyla korozyon parametreleri belirlenmiştir.

İnhibitör derişimleri 5, 20 ve 50 ppm olarak alınmıştır. LiNO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ve Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> inorganik inhibitör olarak seçildiği bu çalışmada kromat dışındaki diğer iki inhibitörde 20 ppm’lik derişimde en yüksek etkinliğe erişildiği, inhibitör ortamlarında pasiflik akım yoğunluğunun değiştiği gösterilmiştir. LiNO<sub>3</sub> için en yüksek inhibisyon etkinliği 50 ppm’lik derişimde % 95 iken, Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> ve Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>’te bu değer % 90 dolayındadır. 20 ppm Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>’te en yüksek inhibisyon etkinliği görülmektedir.

Samiento–Bustos vd. (2008) 1018 karbon çeliğinin % 55 LiBr + etilen glikol + H<sub>2</sub>O karışımındaki korozyonuna LiNO<sub>3</sub>, LiMoO<sub>4</sub> ve LiCrO<sub>4</sub> bileşiklerinin inhibisyon etkisini potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal gürültü direnci ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleriyle incelemiştir. Ancak LiCrO<sub>4</sub>’ın 20 ppm’lik derişimde en yüksek inhibisyon etkinliğini gösterdiği belirlenmiştir. Çalışmada LiMoO<sub>4</sub> ve LiCrO<sub>4</sub> için belirlenen inhibisyon etkinlikleri % 90 dolayında olup pasifleşme akım yoğunluğunun inhibitör eklenmesiyle iki kat düştüğü ve en küçük değeri 20 ppm’lik Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> için verdiği bulunmuştur.

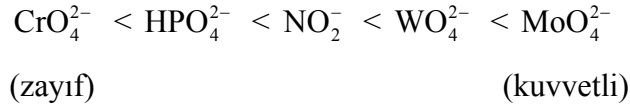
NO<sub>3</sub> varlığında yük transfer kontrollü olan korozyonun molibdat ve kromat varlığında difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir.

Çalışılan ortamda LiCrO<sub>4</sub> çelik yüzeyinde Temkin izotermine göre adsorplanmakta iken, LiMoO<sub>4</sub> adsorpsiyonunun Frumpkin ve LiNO<sub>3</sub> adsorpsiyonunun Flory–Huggins izotermine göre gerçekleştiği gösterilmiştir.

Qing vd. (2009) perasetik asit çözeltisinde çeliğin korozyonuna sodyum tungstatın (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) inhibitör etkisini kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleriyle incelemiştir. Çalışmada Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> derişimi ve bu inhibitöre daldırma süresinin artmasıyla inhibisyon etkinliğinin arttığı bulunmuştur. Bu inhibisyonun politungstat iyonlarıyla gerçekleştiği bu iyonların

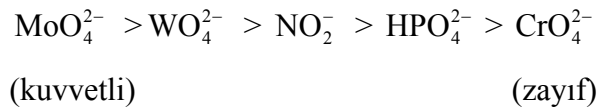
çelik yüzeyinde adsorplandığı, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>'ün çelik yüzeyinde anodik inhibitör olarak etki ettiği, adsorpsiyonun Temkin adsorpsiyon izotermine göre gerçekleştiği ve hesaplanan  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  adsorpsiyon serbest enerjisine göre hem fiziksel hem de kimyasal olduğu belirlenmiştir.

Abd El Haleem vd. (2010) tarafından incelenmiştir. Çelik yüzeyinde Ca(OH)<sub>2</sub> ile oluşan oksit filminin büyüme ve bozunma hızına Cl<sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonlarının etkidiği ve çeliğin açık devre potansiyelleri ile daldırma süreleri arasında logaritmik bir bağıntı olduğu gösterilmiştir. Kromat, fosfat, nitrit, tungstat ve molibdat iyonlarının çeliğin çukur korozyonunu önlediği bu çalışmada çelik yüzeyindeki oksit filminin derişimle arttığı bulunmuştur. Sabit inhibitör derişimlerinde inhibisyon etkinliğinin



sırasında değiştiği belirlenmiştir. Çeliğin Ca(OH)<sub>2</sub> inorganik çözeltilerinde çeliğin korozyonuna çeşitli iyonların etkilerinin incelendiği çalışma Abd El Haleem vd. (2010) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada 1x10<sup>-3</sup> – 1x10<sup>-2</sup> M Ca(OH)<sub>2</sub> çözeltilerinde çeliğin SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NaNO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> ve Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> gibi inorganik tuzların eklenmesiyle, çeliğin NaCl ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'lı ortamlardaki korozyonuna Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NaNO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> gibi anorganik tuzların eklenmesiyle değişen çukurcuk korozyonu incelenmiştir.

1x10<sup>-3</sup> – 1x10<sup>-2</sup> M Ca(OH)<sub>2</sub> ortamında çalışılarak OH<sup>-</sup> derişiminin etkisinin de incelendiği bu çalışmada Cl<sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonlarının demirin korozyonunu önleyen oksit film kalınlıklarını azalttığı ve pasif filmin yapısını bozarak gözle görülür çukurcukların başladığı bulunmuştur. Kromat, fosfat, nitrit, tungstat ve molibdat iyonlarının çelikte Cl<sup>-</sup> iyonlarının neden olduğu korozyonu inhibe ettikleri ve bu etkileşimin inhibitör derişimleriyle değiştiği gösterilmiştir. Çalışma sonucunda anyonların etkinlik sırasının



sırasında değiştiği belirlenmiştir. Çeşitli korozif ortamlarda demirli malzemelerin korozyonunu önlemede organik maddelerin inhibitör olarak kullanımı üzerine pek çok

sayıda çalışma mevcut iken, inorganik maddelerin kullanıldığı çalışmaların sayısı oldukça azdır. Her ne kadar inorganik inhibitörlerin ekonomik açıdan organik inhibitörlerden daha ucuz olmaları bir üstünlük ise de pek çoğunun kromat, civa, nitrit, arsenat gibi toksik etki göstermesi kullanımlarını sınırlamaktadır. Ancak toksik etki göstermeyen bor bileşikleri çeşitli metal ve alaşımların korozyonunda etkin inhibitör özelliği gösterebilirler.

## 2.6 Hidrojen Eldesi ile İlgili Kaynak Araştırmaları

Angelo (2006) hidrojen çıkışı için katot metalinin yüzey modifikasyonlarını ve Ni–MH bataryalarında anot kapasitesini araştırdığı çalışmada mikro–enkapsulasyon yöntemiyle çeşitli elektrot metalleri üzerinde hidrojen çıkışı için elektrokimyasal parametreleri belirlemiş elektrot yüzeyinin modifikasyonunun elektrokatalitik etki üzerine önemini vurgulamıştır.

Özellikle alkali yakıt pillerinde elektrot olarak platinin kullanılması yüksek fiyatı ve düşük denge akım yoğunluğu nedeniyle oldukça sınırlıdır. Bu amaçla platin yerine geçebilecek metal ve alaşımların incelendiği çalışmalar pek çok araştırmanın konusudur. Bu çalışmalardan biri de Chen vd. (2006) tarafından gerçekleştirilen Pt yerine intermetalik bileşiklerin kullanıldığı alkali pillerinde hidrojenin toplanmasının incelendiği çalışmadır. Bu çalışmada araştırmacılar 0,01 M  $\text{KBH}_4$  içeren 6 M KOH çözeltisini  $80^\circ\text{C}$ 'da 3 saat elektrolizinde Pd elektrot yüzeyinde elde ettikleri NCoAlMn intermetalik alaşımının lineer polarizasyon grafikleri ve yüzey modifikasyonlarından sonra hesapladıkları denge akım yoğunluğu  $i_0$  değerinin oldukça yüksek olduğunu  $40^\circ\text{C}$  ve 50 mV'teki maksimum akım yoğunluğunda en iyi elektrokatalitik etkiyi gösterdiğini belirlemişlerdir.

Patel vd. (2008) sodyum borohidritin elektroliziyle hidrojen eldesi için Pd–C tozu ve ince filmin katalizör etkisini incelemişlerdir. Çalışmada çıkan  $\text{H}_2$  hacminin 0,005 M  $\text{NaBH}_4$  ortamında (pH = 13) ve Pd/C katalizörünün etkisinde oda sıcaklığının altında bile önemli miktarda hidrojen çıktığı ve  $28 \text{ kJmol}^{-1}$ 'lik bir aktivasyon enerjisi ile olayın cereyan ettiği gösterilmiştir.

El–Meligi ve Ismail (2009) hidrojen eldesi için yaptıkları çalışmada hidroklorik asit çözeltisinde düşük karbon çeliğinde hidrojen çıkış reaksiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada HCl derişiminin etkisi kütle kaybı yöntemiyle belirlenmiş; HCl derişiminin artmasıyla açık devre potansiyellerinin anodiğe kaydığı ve korozyon akım yoğunluklarının asit derişimiyle doğru orantılı olarak arttığı gösterilmiştir. X–ışını saçılması deneylerinde metalin kristal yapısının kübik olduğu, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri yardımıyla da çelikteki korozyonun homojen (uniform) olduğu gösterilmiştir.

Lugi vd. (2009) ise alkali ortamda hidrojen çıkışı için nikel–kobalt alaşımında farklı sıcaklıklarda çalışmışlardır. % 30'luk KOH çözeltisinde yapılan bu çalışmada hidrojen çıkışına alaşım bileşiminin etkisi de incelenmiştir. Çalışmada hidrojen çıkış pikinin Co miktarıyla değiştiği ve saf Co katodunda en yüksek değerine ulaştığı ancak % 41 – % 44 Co içeriğinde akım yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir.

Paunovic vd. (2009) hidrojen çıkışı için platin yerine kısmen kullanılabilir yeni nano yapıda ve inaktif destekli kompozitlerin elektrokatalitik etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında suyun elektroliziyle hidrojen çıkışı için saf metalik fazlar olan Pt ve Co yerine karma metalik faz olan CoPt kullanılmasıyla elde edilen etkinliğin çok daha iyi olduğu gösterilmiştir.

Solmaz ve Kardaş (2009) çalışmalarında suyun alkali ortamdaki elektrolizinde NiFe kaplamanın elektrokatalitik etkisini incelemişlerdir. 1 M KOH ortamında Cu/Ni, Cu/Fe ve Cu/NiFe elektrotlarla yapılan bu çalışmada Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle anodik ve katodik Tafel sabitleri, denge akım yoğunlukları ve aşırı gerilimler belirlenerek kaplamaların etkisi karşılaştırılmış ve bulunan sonuçlar impedans spektroskopisi (EIS) yöntemiyle de doğrulanmıştır. Cu üzerinde Ni kaplama ve yine Cu üzerinde Fe kaplama koşullarına göre Cu üzerinde Fe ve Ni birlikte bulunduğu 1 M KOH çözeltisinde H<sub>2</sub> çıkışı için kaplamanın elektrokatalitik aktifliğinin arttığı gösterilmiştir.

Solmaz vd. (2009) çalışmalarında alkali çözeltisinin uzun süreli elektrolizinde hidrojen çıkışı için NiCoZn elektrokatalitik etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla 1 M KOH çözeltisinde oda sıcaklığında 100 mAcm<sup>-2</sup>'lik akım yoğunluğunda hidrojen çıkışı için

NiCoZn kaplamanın kararlılığının yanında elektrolizin NiCoZn kaplamanın korozyonuna etkisinin de incelendiği çalışmada % 30'luk NaOH çözeltisinde hidrojen çıkışı için uygun gözenekte (porozitede) elektrokatalitik yüzey hazırlanmıştır. Çözelti ve yüzey bileşiminin kaplamadan önce ve sonra atomik absorpsiyon ve X ışınları dağılımıyla belirlenmiş, taze hazırlanmış ve eskimiş elektrotlar taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiştir. Çalışmada NiCoZn kaplamanın poröz yapıda olduğu 100 mAcm<sup>-2</sup>'lik akım yoğunluğunda uzun süreli elektroliz yapıldığında Cu/NiCoZn elektrodunun elektrokatalitik aktifliğinin artan elektroliz süresiyle az miktarda arttığı ve Cu/NiCoZn elektrodun korozyon direncinin elektrolizden sonra değiştiği belirlenmiştir.

Alkali ortamda uzun süreli elektrolizle NiCu kaplamaların korozyon davranışı ve hidrojen çıkışının incelendiği bir başka çalışmada Solmaz, Döner, Kardeş (2009) yine 1 M KOH çözeltisinde Cu elektrot üzerinde NiCu kompozit kaplamanın etkisini incelemiştir. Katodik akım-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri yardımıyla 1 M KOH çözeltisi 120 saat süreyle elektroliz edilmiş; kaplamanın yüzey bileşimi atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ve X-ışınları (EDX) analizi yardımıyla incelenmiştir. Çalışmada Cu/NiCu elektrodunun korozyon direncinin elektroliz sistemine uygulanan katodik akıma bağlı olarak değiştiği gösterilmiştir. Çalışmada impedans, lineer polarizasyon direnci ve akım-potansiyel ölçümlerinden elektrot yüzeyinde korozyona dirençli pasif filmin oluştuğu, ancak alkali ortamda hidrojen çıkışı için katalitik aktifliğin azaldığı belirlenmiştir.

Muñoz vd. (2010) paslanmaz çelik katodun fosfat çözeltisindeki elektroliziyle hidrojen eldesini incelemiştir. Çalışmalarında 316 L paslanmaz çelik elektrotta ve platin döner disk elektrotta farklı derişimlerde fosfat çözeltileriyle voltametrik deneyler yapmışlardır. Daha sonra hidrojen fosfat çözeltisi kullanılarak elektrolitik olarak elde edilmiş ve sonuçlar 316 L paslanmaz çelik elektrotların fosfat çözeltilerinin elektrolizinde katot olarak kararlı olduklarını ve 1 M fosfat çözeltisi (pH = 4,0/5,0) koşulunda % 25'lik KOH çözeltisindeki aynı değeri verdiğini göstermiştir. Bu çalışmaya göre hidrojen çıkışı için fosfat veya diğer zayıf asitler katalizör olarak kullanılabilir, ancak daha ucuz elektrotlarla bu ve benzeri çalışmalar yapılmalıdır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

Çözeltiler iki kez destillenmiş su kullanılarak hazırlanmıştır. Kullanılan kimyasallar Merck saflığında (% 99. 1) olarak seçilmiş olup sıra ile;

- Potasyum Hidroksit (KOH)
- Sodyum tetraborat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ )

#### Deney Elektrodu

Deneylerde çalışma elektrodu olarak kullanılan çeliğin bileşimi Çizelge 3.1’de görülmektedir.

Çizelge 3.1 Çeliğin bileşimi (%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe
0,03	1,01	2,03	0,042	0,03	18,76	8,58	69,52

2.2 mm çapında kesilmiş çelik çubuk metilmetakrilat çözeltisine gömülerek elektrot hazırlanmıştır. Elektrotun hücreye giren kısmı her defasında 1200 gritlik zımpara kağıdı ile parlatılmış ve çift destile su ile yıkanarak deney çözeltisine daldırılmıştır.

#### Deney Hücresi

Çalışmada üç kollu bir cam hücre kullanılmıştır. Orta bölmede deney elektrodu (çelik elektrot) yer almıştır. Diğer bölmelerde ise sırası ile referans elektrot olarak doymun kalomel elektrot (SCE) ve yardımcı elektrot olarak da levha halinde Pt kullanılmıştır.

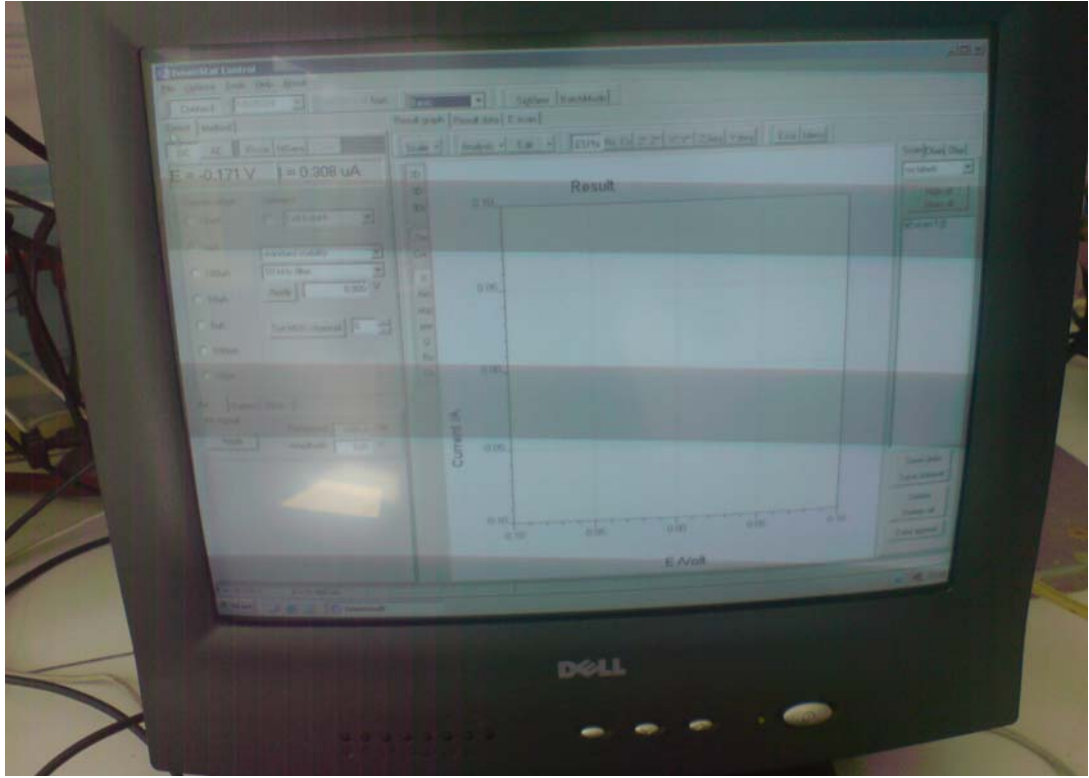


Şekil 3.1 Deney hücresi

### 3.2 Kullanılan Cihazlar

#### 3.2.1 IVIUMSTAT / Potansiyostat / Galvonostat

25 – 70°C sıcaklık aralıklarında, % 3 ve % 5'lik KOH ortamlarında ve bu ortamlara % 1 – % 7 miktarlarında  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  eklenmesiyle elde edilen korozyon parametreleri ve akım – potansiyel eğrileri IVIUMSTAT / Potansiyostat / Galvonostat cihazında özel soft ware kullanılarak bulunmuştur.



Şekil 3.2 IVIUMSTAT / Potansiyostat / Galvonostat cihazına ait program, ekran görüntüsü

Sıcaklık sıcak su banyosu sistemi kullanılarak sabit tutulmuş ve sistemden sürekli azot gazı geçirilmiştir.

Çalışmada korozyon hızları Tafel ekstrapolasyon ve impedans yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Potansiyel tarama hızı  $2.5 \text{ mV s}^{-1}$  olarak seçilmiştir. Güvenilirlik açısından her deney en az dört kez tekrarlanmış ve ortalama değerler alınmıştır.

Çalışmalar 25, 40, 55, 70°C de yapılmış, ortam olarak ise % 3 ve % 5 lik olmak üzere iki farklı derişimde KOH çözeltisi seçilmiştir. İnhibitör olarak seçilen sodyum tetraborat ise % 1 den % 7'ye kadar farklı derişimlerde kullanılmıştır.

Yapılan deneylerde elde edilen bulgulardan inhibitörün yüzeyde kaplanma kesirleri (teta)değerleri yardımıyla adsorpsiyon izotermleri belirlenmiştir. Bulgular empedans ölçümleri ve elektron mikroskobu görüntüleri ile desteklenmiştir.



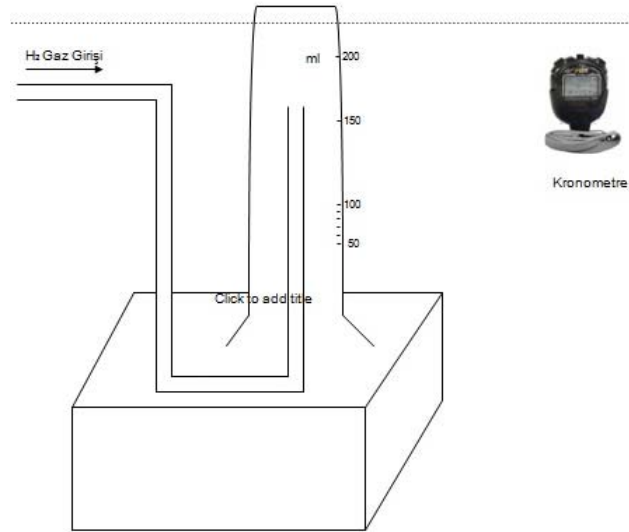
### 3.2.2 Akışölçer

Seçilen ortamlar için elektrot yüzeyinde oluşan hidrojen gazının miktarı klasik bir akışölçer kullanılarak ölçülmüştür.

Deneyle yapılrken; 10 A kapasiteli doğru akım kaynağı, bağlantı kabloları, kronometre ve elektroliz düzeneğı kullanılmıştır.

Düzenek, elektroliz hücresi,çözelti kabı, elektronik kontrol kartı, bağlantı ekipmanları ve selonid valf ekipmanlarından oluşur.

Şekil 3.3'de gaz ölçüm sisteminin basit bir şekli görölmektedir.



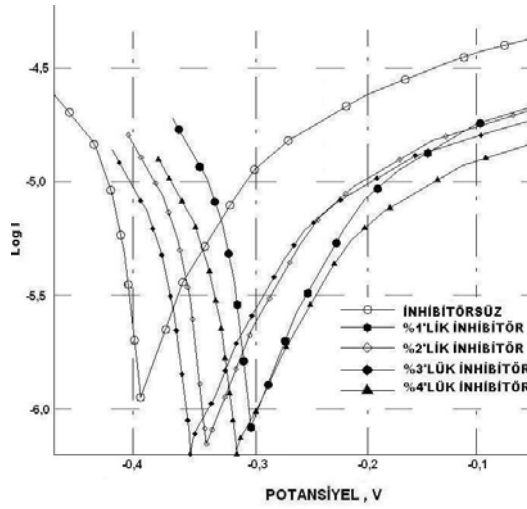
Şekil 3.3 Gaz ölçüm sisteminin basit bir şekli

Herbir çözelti uygun şekilde hazırlandıktan sonra, çözeltiler hücrenin 500 ml'lik elektroliz kabına konulmuş, daha sonra doğru akım kaynağından gelen kablolarla (+) kablo anot, (-) kablo katod olacak şekilde hücreye bağlanmış ve akım beslemesi açılmıştır. Hücre çalışmaya başlayınca, akımlar ayarlanarak 10 dakika beklenilmiştir. 10 dakika sonra oluşan gaz hücreden gelen gaz hortumu bir gaz ölçere bağlanarak ölçüm yapılmıştır. Bu sırada süre tutularak 1 dakikada oluşan gaz miktarı belirlenmiştir. Güvenilirlik açısından ölçümler her ortam için en az üç kez tekrarlanmıştır.

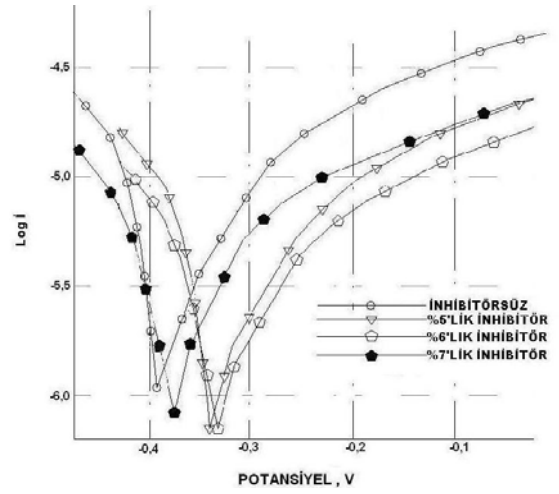
## 4. BULGULAR

### 4.1 Tafel Ekstrapolasyon Yöntemiyle Elde Edilen Eğriler

Şekil 4.1–4.8’de sırasıyla 304 L çeliğinin % 3lük KOH çözeltisinde 25–70°C sıcaklık aralığında %1–%7  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  çözeltisi ilavesi ile oluşan akım–potansiyel eğrileri görülmektedir.

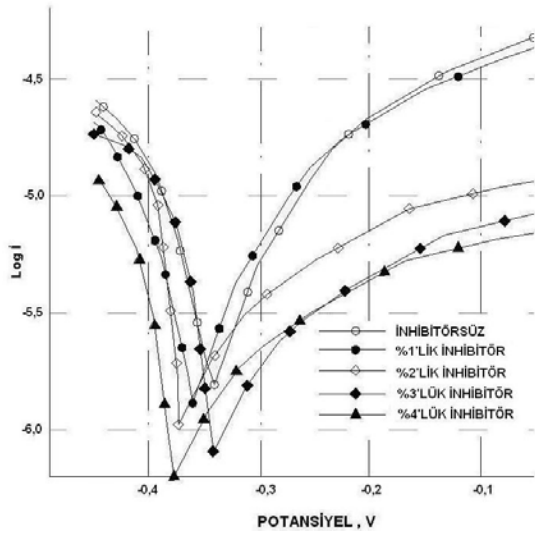


(a)

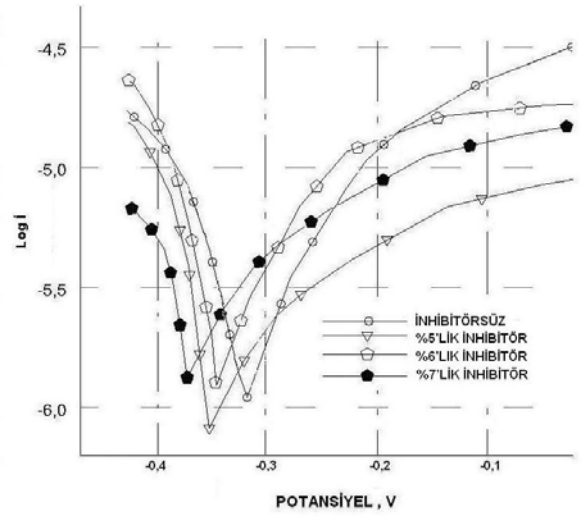


(b)

Şekil 4.1.a. 25°C sıcaklıkta çeliğin % 3’lük KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 1, % 2, % 3, % 4)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ’ın eklenmesiyle elde edilen akım–potansiyel eğrileri, b. 25°C sıcaklıkta çeliğin % 3’lük KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 5, % 6, % 7)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ’ın eklenmesiyle elde edilen akım–potansiyel eğrileri

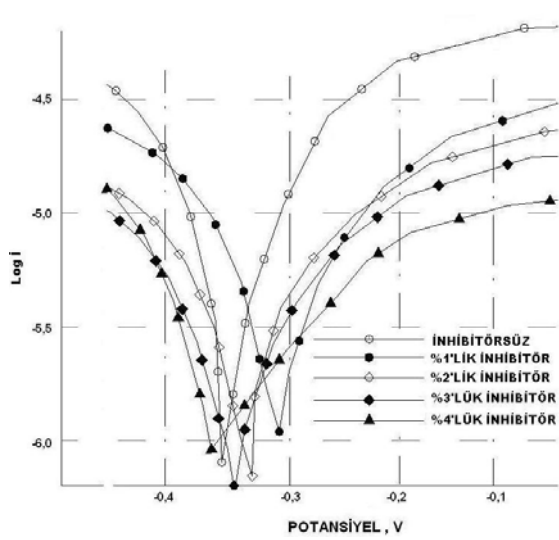


(a)

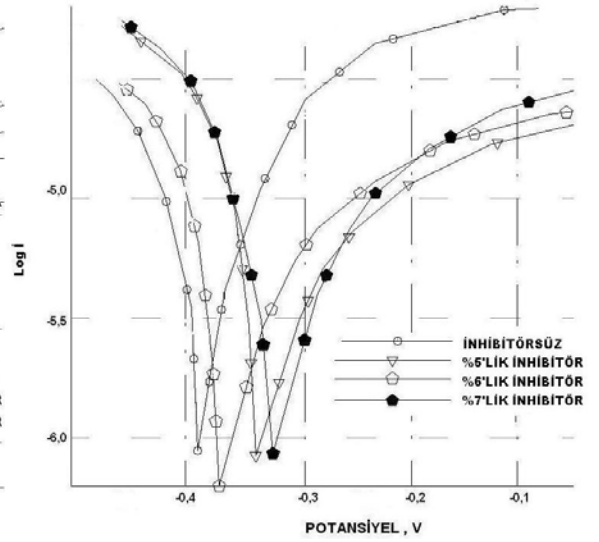


(b)

Şekil 4.2.a. 40°C sıcaklıkta çeliğin % 3'lük KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 1, % 2, % 3, % 4)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrileri, b. 40°C sıcaklıkta çeliğin % 3'lük KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 5, % 6, % 7)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrileri

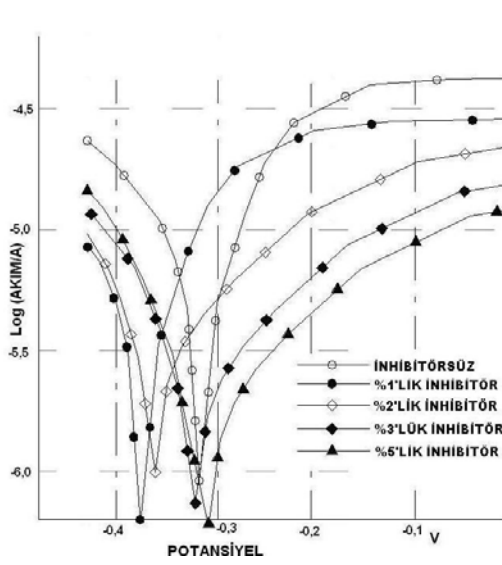


(a)

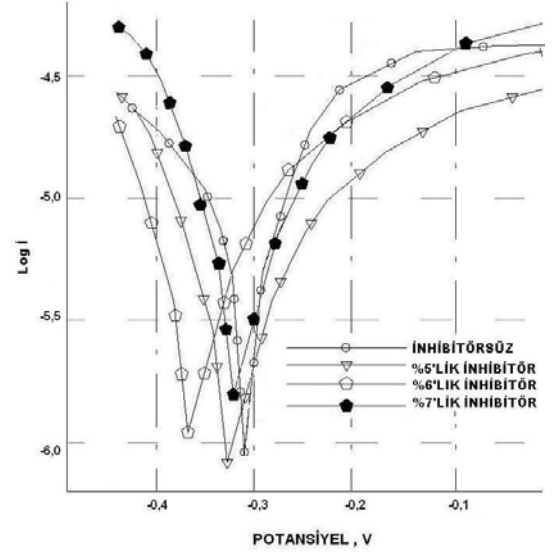


(b)

Şekil 4.3.a. 55°C sıcaklıkta çeliğin % 3'lük KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 1, % 2, % 3, % 4)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrileri, b. 55°C sıcaklıkta çeliğin % 3'lük KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 5, % 6, % 7)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrileri



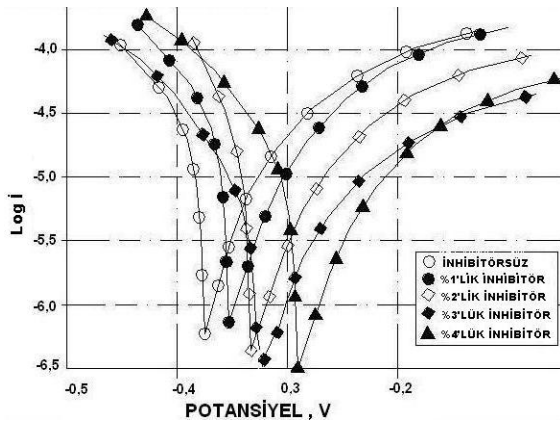
(a)



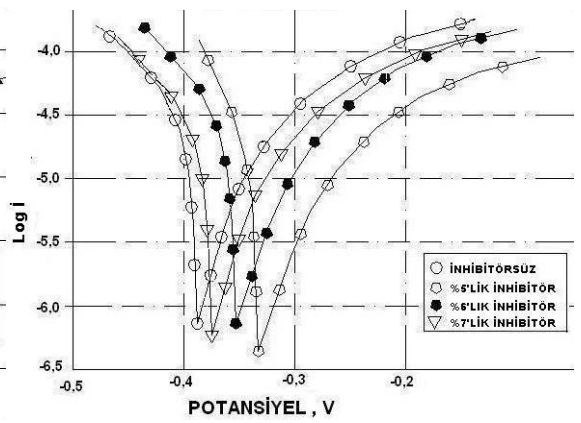
(b)

Şekil 4.4.a. 70°C sıcaklıkta çeliğin % 3'lük KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 1, % 2, % 3, % 4)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrileri, b. 70°C sıcaklıkta çeliğin % 3'lük KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 5, % 6, % 7)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrileri

Şekil 4.5–4.8'de sırasıyla 304 L çeliğinin % 5 lik KOH çözeltisinde 25–70°C sıcaklık aralığında %1–%7  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  çözeltisi ilavesi ile oluşan akım-potansiyel eğrileri görülmektedir.

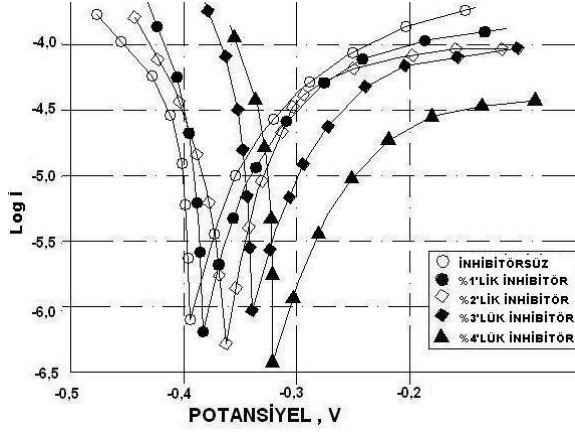


(a)

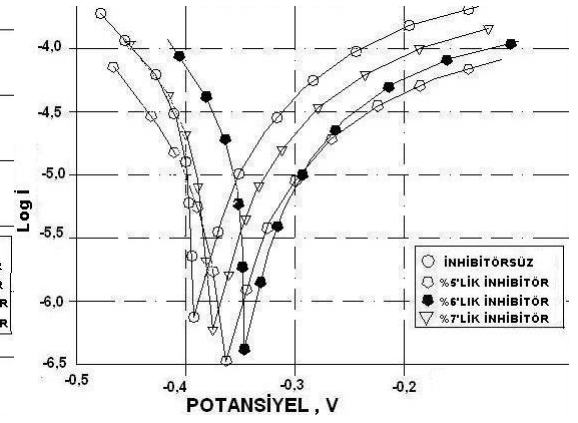


(b)

Şekil 4.5.a. 25°C sıcaklıkta çeliğin % 5'lik KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 1, % 2, % 3, % 4)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrileri, b. 25°C sıcaklıkta çeliğin % 5'lik KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 5, % 6, % 7)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrileri

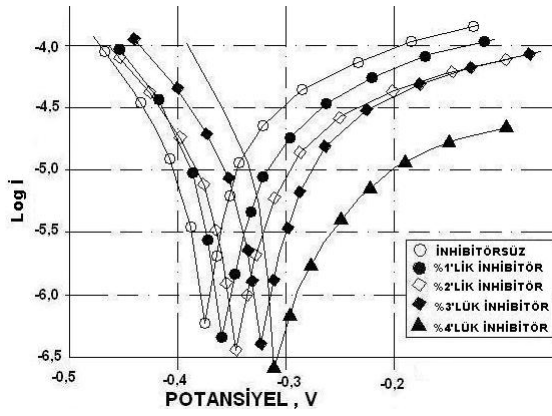


(a)

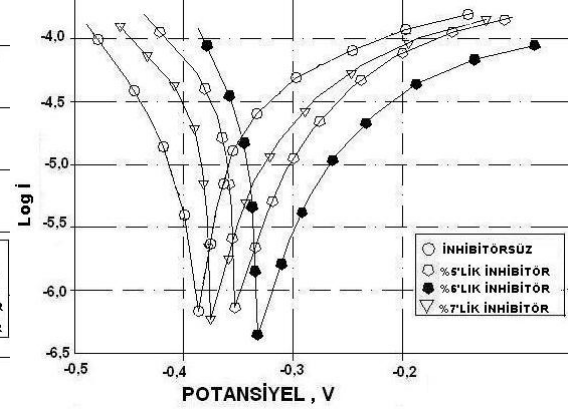


(b)

Şekil 4.6.a. 40°C sıcaklıkta çeliğin % 5'lik KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 1, % 2, % 3, % 4)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrileri, b. 40°C sıcaklıkta çeliğin % 5'lik KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 5, % 6, % 7)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrileri

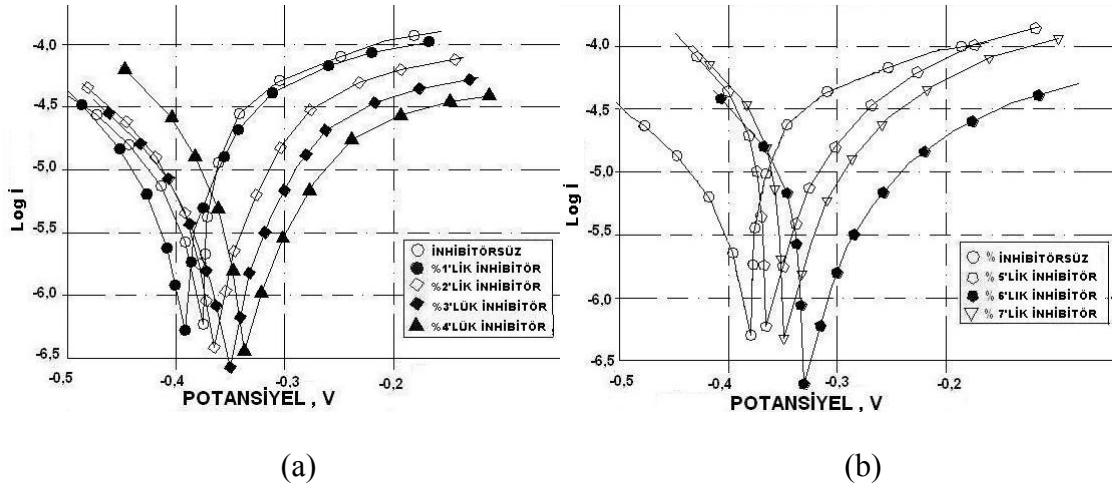


(a)



(b)

Şekil 4.7.a. 55°C sıcaklıkta çeliğin % 5'lik KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 1, % 2, % 3, % 4)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrileri, b. 55°C sıcaklıkta çeliğin % 5'lik KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 5, % 6, % 7)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrileri



Şekil 4.8.a. 70°C sıcaklıkta çeliğin % 5'lik KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 1, % 2, % 3, % 4)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrileri, b. 70°C sıcaklıkta çeliğin % 5'lik KOH ortamında ve bu ortama farklı yüzdelerdeki (% 5, % 6, % 7)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın eklenmesiyle elde edilen akım-potansiyel eğrileri

304 L çeliğinin % 3'lük KOH ortamında 25–70°C sıcaklık aralığında %1–%7  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  eklenmesiyle elde edilen korozyon potansiyelleri ( $E_{kor}$ ), anodik ve katodik Tafel eğimleri ( $\beta_a$  ve  $\beta_k$ ), korozyon akım yoğunlukları ( $i_{kor}$ ), inhibisyon etkinliği (%  $\eta$ ) ve yüzey kaplanma kesirleri ( $\theta$ ) sırasıyla çizelge 4.1–4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 304 L çeliğinin % 3'lük KOH çözeltisinde 25°C'da % 1 – % 7  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  eklenmesiyle elde edilen korozyon parametreleri

% Olarak İnhibitör Derişimi	$-E_{kor}$ (mV)	$i_{kor}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) $\times 10^{-6}$	$\beta_a$	$\beta_k$	% $\eta$	$\theta$
KOH inhibitörsüz	379	2,77	43	110	–	–
1	366	1,99	38	107	28	0,28
2	353	1,79	35	106	35	0,35
3	359	1,58	41	108	43	0,43
4	347	1,35	17	143	51	0,51
5	361	1,44	41	103	48	0,48
6	353	1,80	44	112	35	0,35
7	376	1,94	46	109	30	0,30

Çizelge 4.2 304 L çeliğinin % 3'lük KOH çözeltisi içerisinde 40oC % 1'den % 7'ye kadar Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> çözeltisi ilavesi ile elde edilen korozyon parametreleri

% Olarak İnhibitör Derişimi	-E <sub>kor</sub> (mV)	i <sub>kor</sub> (μA/cm <sup>2</sup> ) ×10 <sup>-6</sup>	β <sub>a</sub>	β <sub>k</sub>	% η	θ
KOH inhibitörsüz	347	3,80	51	118	-	-
1	357	2,29	43	106	40	0,40
2	354	2,09	38	102	45	0,45
3	343	1,66	41	110	56	0,56
4	355	1,41	39	112	63	0,63
5	348	1,87	44	118	50	0,50
6	359	2,20	46	120	42	0,42
7	367	2,29	49	119	39	0,39

Çizelge 4.3 304 L çeliğinin % 3'lük KOH çözeltisi içerisinde 55°C % 1'den % 7'ye kadar Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> çözeltisi ilavesi ile elde edilen korozyon parametreleri

% Olarak İnhibitör Derişimi	-E <sub>kor</sub> (mV)	i <sub>kor</sub> (μA/cm <sup>2</sup> ) ×10 <sup>-6</sup>	β <sub>a</sub>	β <sub>k</sub>	% η	θ
KOH inhibitörsüz	343	5,01	61	119	-	-
1	328	2,95	54	116	41	0,41
2	347	2,29	50	114	54	0,54
3	350	1,82	48	116	64	0,64
4	356	1,48	41	108	70	0,70
5	340	2,88	49	103	42	0,42
6	351	3,31	48	110	33	0,33
7	338	3,54	47	107	29	0,29

Çizelge 4.4 304 L çeliğinin % 3lük KOH çözeltisi içerisinde 70°C % 1'den % 7'ye kadar Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> çözeltisi ilavesi ile elde edilen korozyon parametreleri

% Olarak İnhibitör Derişimi	-E <sub>kor</sub> (mV)	i <sub>kor</sub> (μA/cm <sup>2</sup> ) ×10 <sup>-6</sup>	β <sub>a</sub>	β <sub>k</sub>	% η	θ
KOH inhibitörsüz	353	5,49	64	118	-	-
1	368	3,55	53	120	35	0,35
2	371	2,63	51	116	52	0,52
3	360	1,90	47	109	65	0,65
4	355	1,51	43	108	72	0,72
5	349	3,54	51	117	35	0,35
6	362	4,36	56	118	20	0,20
7	356	4,78	53	106	12	0,12

Yine 304 L çeliğiyle % 5'lik KOH ortamında 25°C için elde edilen akım-potansiyel eğrileri şekil 4.1'de ve aynı sıcaklıkta bu ortama % 1 – % 7 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> eklenerek elde edilen akım-potansiyel eğrileri şekil 4.5'de görülmektedir. Bu eğriler yardımıyla belirlenen korozyon parametreleri ise çizelge 4.1'de verilmiştir. Çalışılan diğer sıcaklıklar için aynı koşullarda belirlenen korozyon parametreleri ise çizelge 4.2–4.4'de görülmektedir.

Bu çizelgelerin incelenmesinden de anlaşılacağı gibi Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>'nin derişiminin % 1'den % 4'lük derişim aralığında korozyon potansiyelleri giderek anodiğe kayarken % 5–% 7'lik derişim aralığında katodik değerlere kaymaktadır.

304 L çeliğinin %5'lik KOH ortamında 25–70°C sıcaklık aralığında % 1 – % 7 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> eklenmesiyle elde edilen korozyon potansiyelleri (E<sub>kor</sub>), anodik ve katodik Tafel eğimleri (β<sub>a</sub> ve β<sub>c</sub>), korozyon akım yoğunlukları (i<sub>kor</sub>), inhibisyon etkinliği (% η) ve yüzey kaplanma kesirleri (θ) sırasıyla çizelge 4.5–4.8'de verilmiştir.



Çizelge 4.5 304 L çeliğinin % 5'lik KOH çözeltisinde 25°C'da % 1 – % 7 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> eklenmesiyle elde edilen korozyon parametreleri

% Olarak İnhibitör Derişimi	-E <sub>kor</sub> (mV)	i <sub>kor</sub> (μA/cm <sup>2</sup> ) ×10 <sup>-6</sup>	β <sub>a</sub>	β <sub>k</sub>	% η	θ
KOH inhibitörsüz	380	3,89	56	109	–	–
1	371	2,51	44	104	35	0,35
2	374	2,24	41	112	42	0,42
3	369	2,14	47	107	45	0,45
4	372	1,38	49	110	64	0,64
5	384	1,47	50	111	62	0,62
6	381	1,66	58	107	57	0,57
7	390	1,90	43	116	51	0,51

Çizelge 4.6 304 L çeliğinin % 5'lik KOH çözeltisi içerisinde 40°C % 1'den % 7'ye kadar Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> çözeltisi ilavesi ile elde edilen korozyon parametreleri

% Olarak İnhibitör Derişimi	-E <sub>kor</sub> (mV)	i <sub>kor</sub> (μA/cm <sup>2</sup> ) ×10 <sup>-6</sup>	β <sub>a</sub>	β <sub>k</sub>	% η	θ
KOH inhibitörsüz	379	4,23	66	116	–	–
1	369	2,41	61	109	43	0,43
2	360	2,19	57	112	48	0,48
3	358	1,77	51	107	58	0,58
4	366	1,69	44	103	60	0,60
5	380	1,81	49	119	57	0,57
6	375	2,32	51	120	45	0,45
7	379	2,45	47	108	42	0,42

Çizelge 4.7 304 L çeliğinin % 5'lik KOH çözeltisi içerisinde 55°C % 1'den % 7'ye kadar Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> çözeltisi ilavesi ile elde edilen korozyon parametreleri

% Olarak İnhibitör Derişimi	-E <sub>kor</sub> (mV)	i <sub>kor</sub> (μA/cm <sup>2</sup> ) ×10 <sup>-6</sup>	β <sub>a</sub>	β <sub>k</sub>	% η	θ
KOH inhibitörsüz	368	5,60	77	121	-	-
1	369	3,24	64	118	42	0,42
2	371	2,46	63	120	56	0,56
3	374	1,96	60	119	65	0,65
4	372	1,62	58	106	71	0,71
5	380	2,91	53	117	48	0,48
6	383	3,47	48	112	38	0,38
7	381	3,64	43	116	35	0,35

Çizelge 4.8 304 L çeliğinin % 5'lik KOH çözeltisi içerisinde 70°C % 1'den % 7'ye kadar Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> çözeltisi ilavesi ile elde edilen korozyon parametreleri

% Olarak İnhibitör Derişimi	-E <sub>kor</sub> (mV)	i <sub>kor</sub> (μA/cm <sup>2</sup> ) ×10 <sup>-6</sup>	β <sub>a</sub>	β <sub>k</sub>	% η	θ
KOH inhibitörsüz	384	5,60	77	121	-	-
1	393	3,72	64	118	33	0,33
2	391	2,51	63	120	55	0,55
3	396	2,137	60	119	61	0,61
4	401	1,512	58	106	73	0,73
5	400	3,08	53	117	45	0,45
6	399	3,584	48	112	36	0,36
7	403	3,808	43	116	32	0,32

Yine 304 L çeliğiyle %5'lik KOH ortamında 25°C için elde edilen akım–potansiyel eğrileri şekil 4.5'de ve aynı sıcaklıkta bu ortama % 1–%7 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> eklenerek elde edilen akım–potansiyel eğrileri şekil 4.5'de görülmektedir. Bu eğriler yardımıyla belirlenen korozyon parametreleri ise çizelge 4.5'de verilmiştir. Çalışılan diğer sıcaklıklar için aynı koşullarda belirlenen korozyon parametreleri ise çizelge 4.6–4.8'de görülmektedir.

Bu çizelgelerin incelenmesinden de anlaşılacağı gibi Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>'nin derişiminin % 1'den % 4'lük derişim aralığında korozyon potansiyelleri giderek anodiğe kayarken % 5 – % 7'lik derişim aralığında katodik değerlere kaymaktadır.

#### 4.2 Log i – 1/T Grafikleri

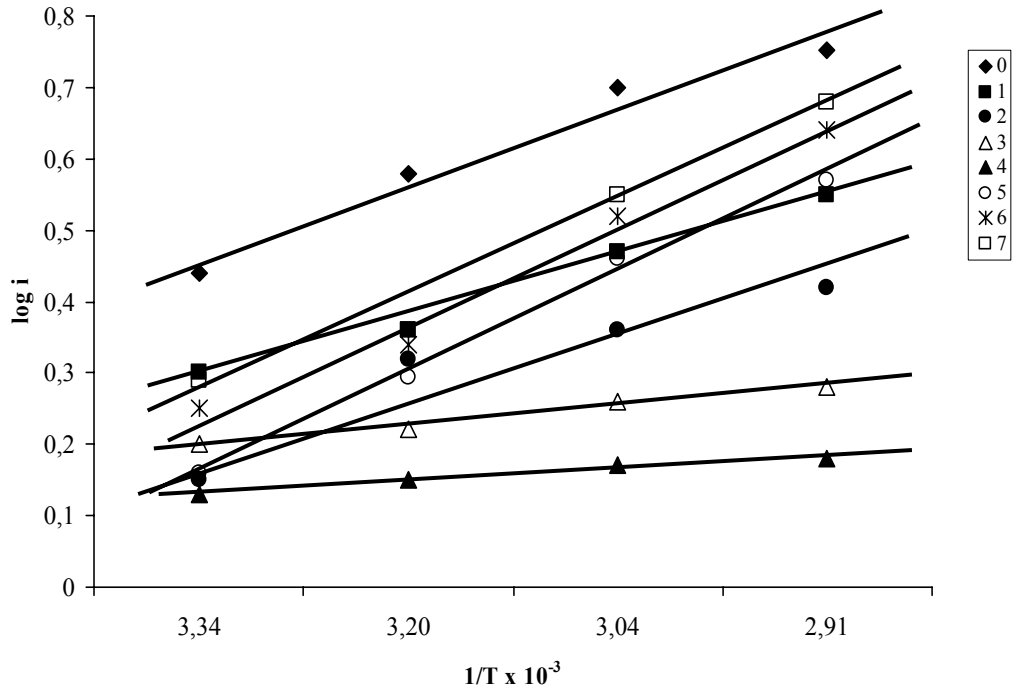
Çalışmada her iki yüzdedeki KOH ortamında aynı bir inhibitör derişimi için sıcaklığın artmasıyla çeliğin korozyonu artmaktadır.

Aktivasyon enerjisi aşağıda verilen Arrhenius eşitliği hesaplanabilir.

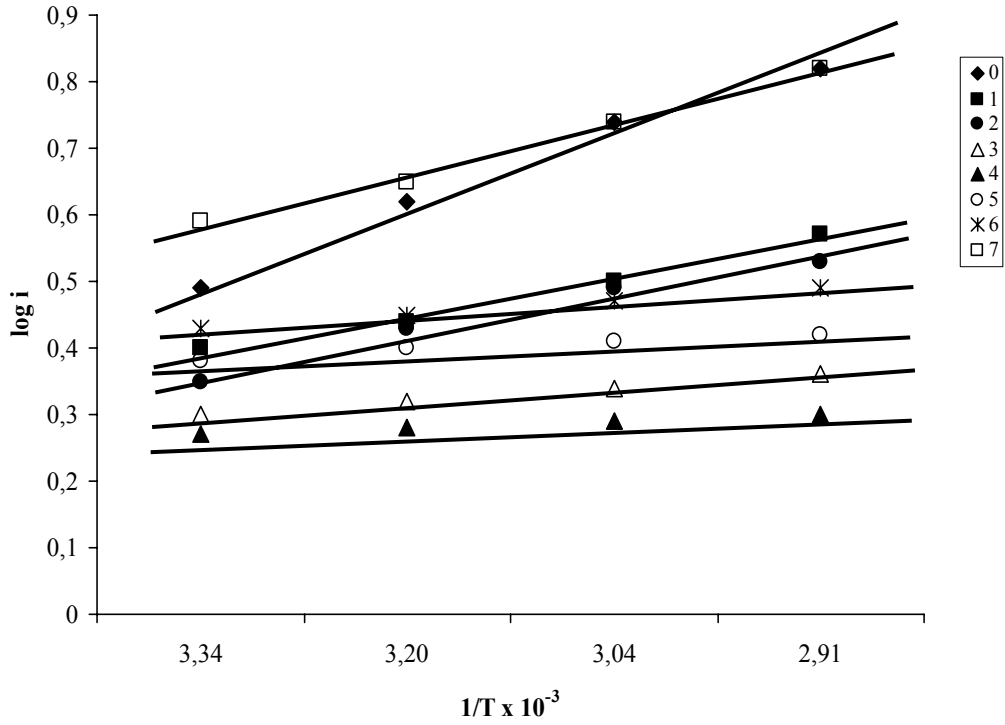
$$i = k \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.1)$$

(4.1) eşitliğinde E<sub>a</sub> aktivasyon enerjisi, k bir sabit, R ve T ise sırasıyla gaz sabiti ve mutlak sıcaklıktır.

Şekil 4.9–4.10 sırasıyla % 3 ve % 5'lik KOH ortamlarında farklı yüzdelerdeki Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>'nin log i değerlerinin sıcaklığın tersine karşı grafiğe geçirilmiş hallerini göstermektedir.



Şekil 4.9 Çeliğin % 3'lük KOH ortamında  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  derişimine bağlı olarak farklı sıcaklıklar için elde edilen  $\log i - 1/T$  grafikleri



Şekil 4.10 Çeliğin % 5'lik KOH ortamında  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  derişimine bağlı olarak farklı sıcaklıklar için elde edilen  $\log i - 1/T$  grafikleri

Şekil 4.9–4.10’da  $1/T - \log i$  derişimlerinden  $i = k \times \exp(-E_a / RT)$  bağıntısına göre aktivasyon enerjileri ( $E_a$ ) hesaplanmıştır. Örneğin, % 3 KOH ortamında  $10770,3 \text{ J.mol}^{-1}$  olan  $E_a$  değeri % 2 inhibitör varlığında  $12765 \text{ J.mol}^{-1}$ , % 5 KOH ortamında ise sırasıyla  $9574$  ve  $10172 \text{ J.mol}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar kullanılan  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  nin potansiyel enerji engelini artırarak korozyonunu azalttığını göstermektedir.

İnhibitörlerin varlığında bulunan daha yüksek aktivasyon enerjisi değerleri metal yüzeyinde aktif yerlerin bloke edildiğini gösterir.

### 4.3 Adsorpsiyon İzotermi

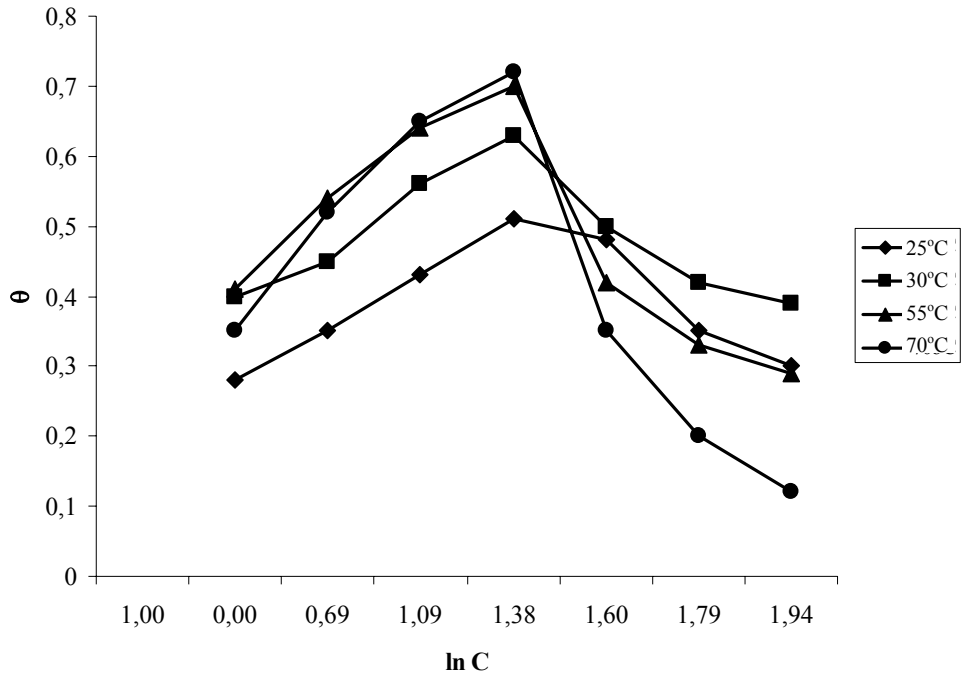
% 3 ve % 5 KOH ortamlarına çeşitli derişimlerde  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  eklenmesiyle belirlenen yüzey kaplanma kesirleri  $\theta$  değerleri yardımıyla tetraborat anyonunun çelik yüzeyindeki adsorpsiyonunun hangi izoterm uduğunu belirlemek için çeşitli adsorpsiyon izoterm modelleri denenmiştir. Adsorpsiyon izotermi elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarının belirlenmesinde çok önemlidir. En çok kullanılan adsorpsiyon izotermi Langmuir, Hill de Boer, Parsons, Temkin, Flory–Huggins ve Dahar–Flory–Huggins and Bockris–Swinkel. Bütün bu izoterm için genel ifade

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

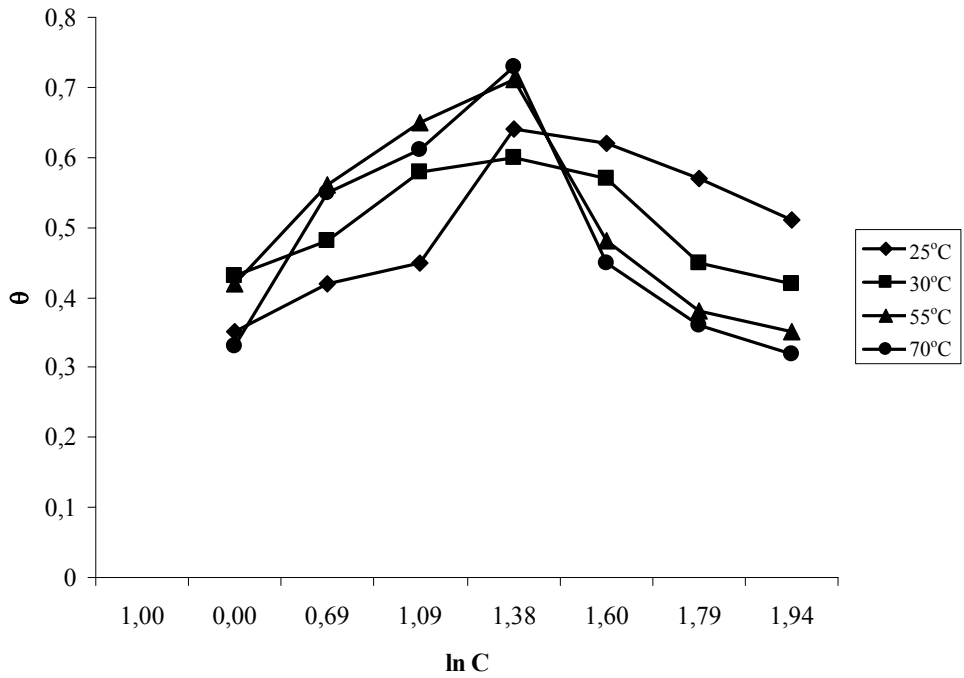
Burada  $f(\theta, x)$  bir faktördür,  $\theta$  yüzeyin kaplanma kesri,  $a$  ise adsorpsiyon tabakası ile yüzey heterojenliği arasındaki moleküler etkileşimi belirten bir terimdir.  $K$  ise adsorpsiyon–desorpsiyon eşitliği için denge sabitini gösterir.

Çalışılan sıcaklık aralığında deneysel sonuçların en iyi uduğu izoterm Temkin adsorpsiyon izotermidir. Şekil 4.11–4.12’de sırasıyla % 3’lük ve % 5’lik KOH ortamlarında farklı inhibitör derişim değerleri için elde edilen  $\ln C - \theta$  grafikleri görülmektedir.

$$\text{Temkin izotermi: } \exp(2a\theta) = KC \quad (4.2)$$



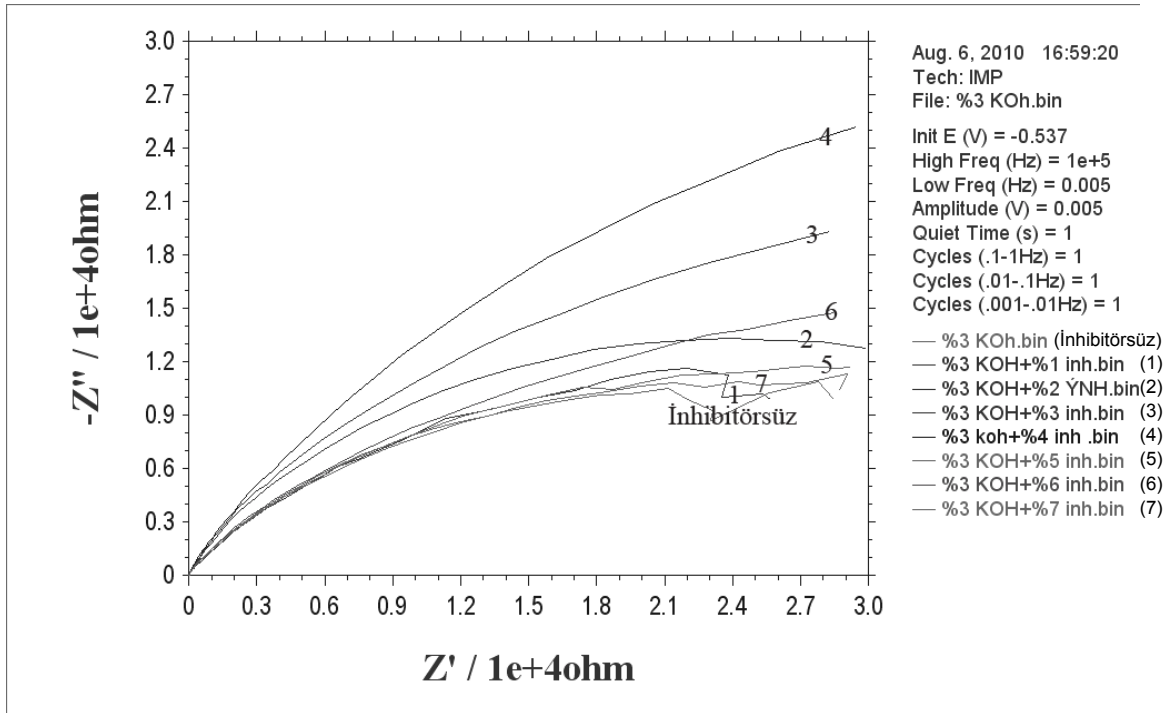
Şekil 4.11 Çeliğin % 3'lük KOH ortamında  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  derişimine bağlı olarak farklı sıcaklıklar için elde edilen  $\theta$  -  $\ln C$  grafikleri



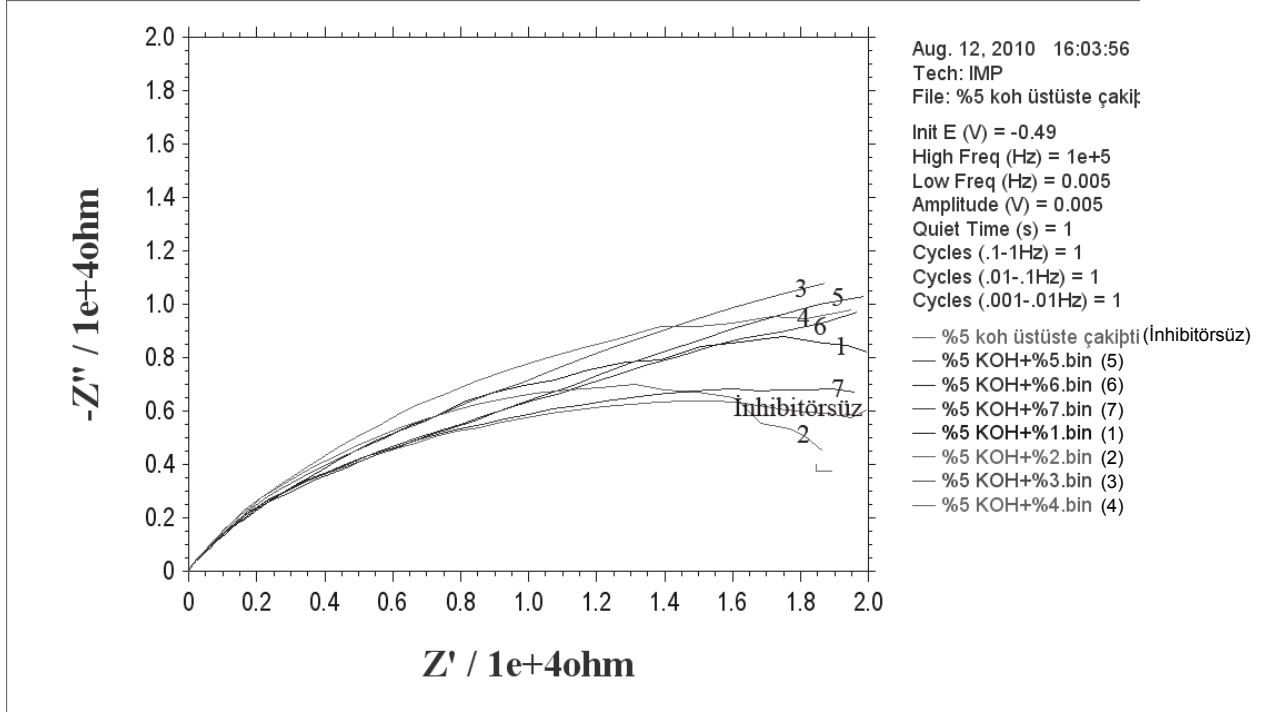
Şekil 4.12 Çeliğin % 5'lik KOH ortamında  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  derişimine bağlı olarak farklı sıcaklıklar için elde edilen  $\theta$  -  $\ln C$  grafikleri

#### 4.4 Empedans Eğrileri

Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle belirlenen verileri alternatif akım empedans yöntemiyle de desteklemek amacıyla da Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Şekil 4.13–4.14’de sırasıyla 304 L çeliğinin 25°C sıcaklıkta % 3’lük ve % 5’lik KOH çözeltilerinde ve bu çözeltilere farklı yüzdelerde eklenen  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ortamında elde edilen Nyquist eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.13 304 L çeliğinin 25°C sıcaklıkta % 3’lük KOH çözeltisinde ve bu çözeltilere farklı yüzdelerde eklenen  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ortamında elde edilen Nyquist eğrileri



Şekil 4.14 304 L çeliğinin 25°C sıcaklıkta % 5'lik KOH çözeltisinde ve bu çözeltiye farklı yüzdelerde eklenen Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ortamında elde edilen Nyquist eğrileri

Bu eğriler yardımıyla belirlenen inhibisyon etkinlikleri çizelge 4.9'da görülmektedir.

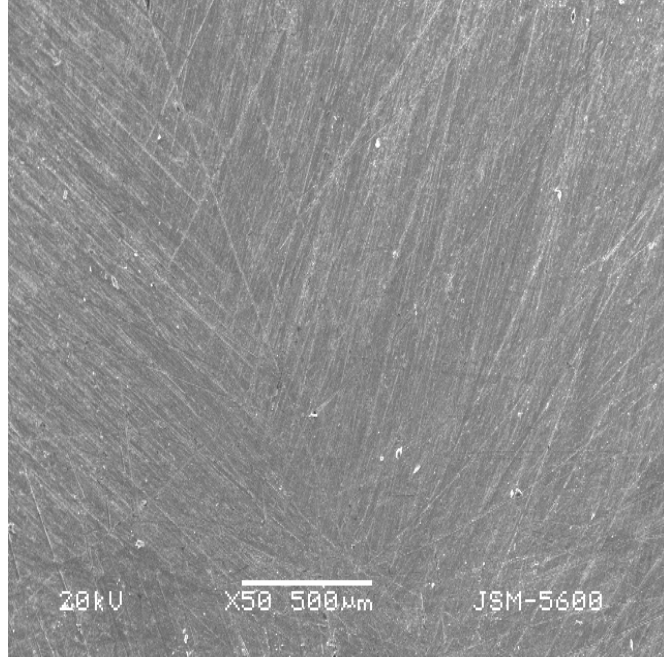
Çizelge 4.9 Çeliğin % 3 KOH ortamında empedans spektroskopisi yöntemiyle belirlenen inhibisyon etkinlikleri

İnhibitör	C <sub>inh</sub> (%)	R <sub>p</sub> (kΩ.cm <sup>2</sup> )	% η
% 3 KOH	—	3,6	—
	1	3,7	27,0
	2	6,0	40,0
	3	8,1	55,6
	4	11,0	67,3
	6	5,5	34,5
	7	4,4	18,2

#### 4.5 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntüleri

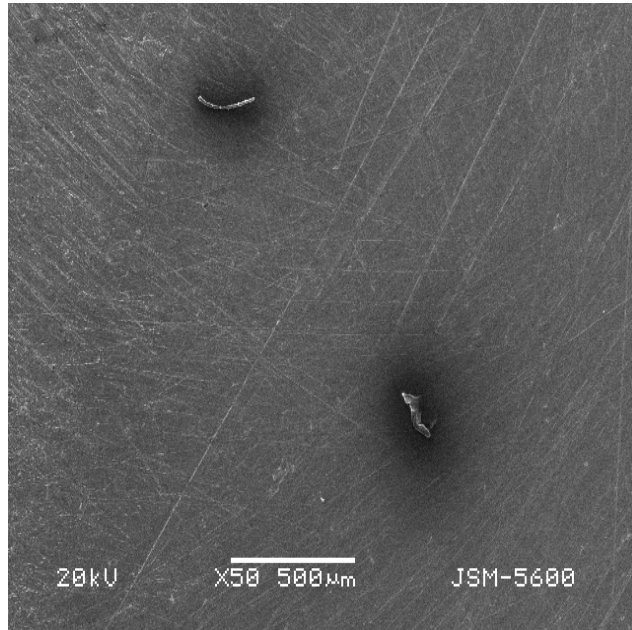
Çalışmada 304 L çeliğinin çıplak halde elde edilen SEM görüntüsü şekil 4.15'de görülmektedir.



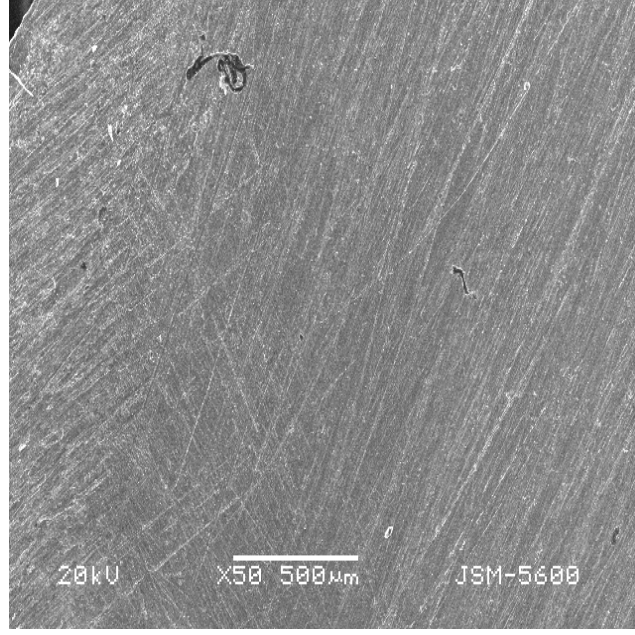


Şekil 4.15 304 L çeliğinin çıplak halde elde edilen SEM görüntüsü

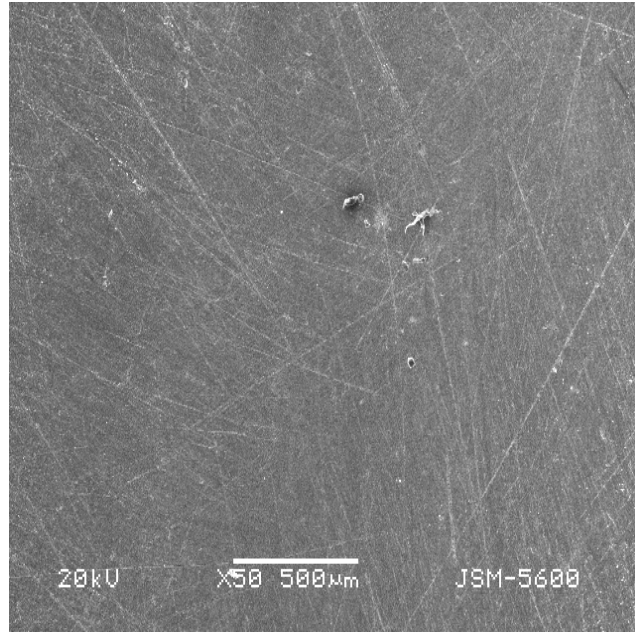
Şekil 4.16–4.18’de sırasıyla aynı çeliğin % 3’lük KOH ortamında ve bu ortama % 1 ve % 4  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  eklenmesiyle belirlenen SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerin incelenmesinden de görüleceği gibi  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  derişiminin artmasıyla yüzey kapanmaktadır.



Şekil 4.16 304 L çeliğinin % 3’lük KOH ortamında bekletilmesiyle elde edilen SEM görüntüsü

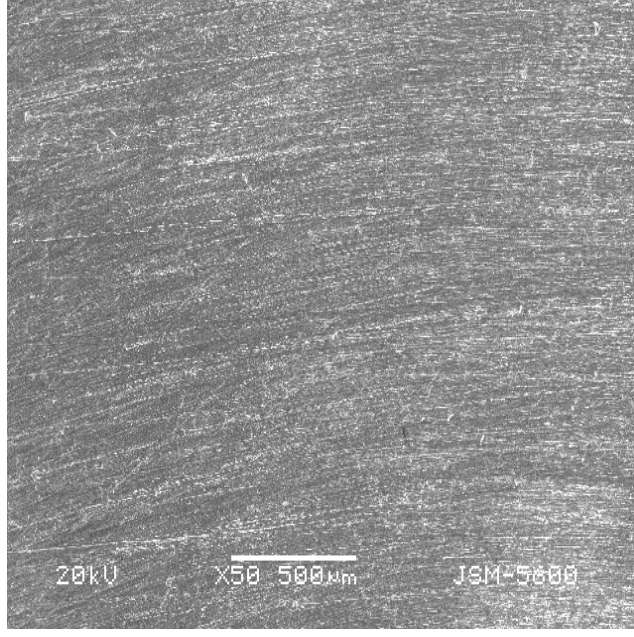


Şekil 4.17 304 L çeliğinin % 3'lük KOH ortamına % 1  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  eklenip beklenilmesiyle elde edilen SEM görüntüsü

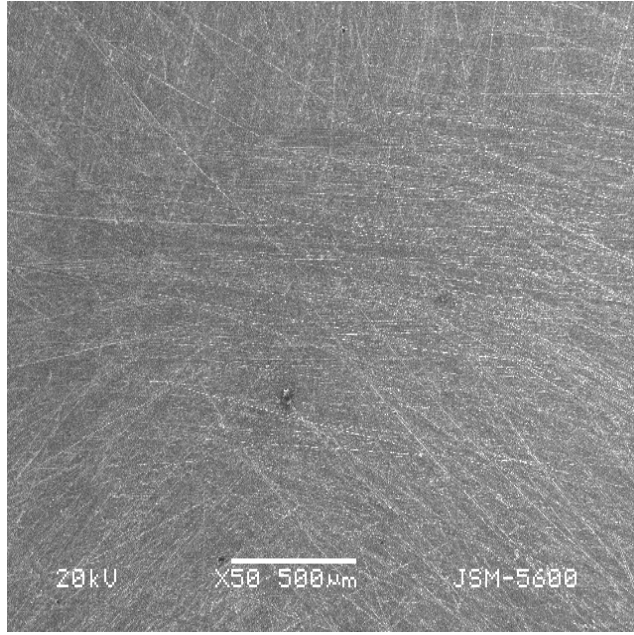


Şekil 4.18 304 L çeliğinin % 3'lük KOH ortamına % 4  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  eklenip beklenilmesiyle elde edilen SEM görüntüsü

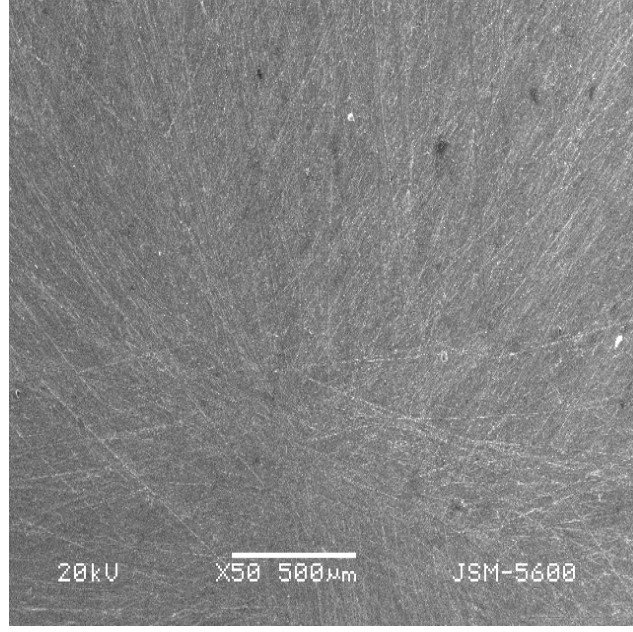
Şekil 4.19–4.21'de sırasıyla aynı çeliğin % 5'lik KOH ortamında ve bu ortama % 1 ve % 4  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  eklenmesiyle belirlenen SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerin incelenmesinden de görüleceği gibi  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  derişiminin artmasıyla yüzey kapanmaktadır.



Şekil 4.19 304 L çeliğinin % 5'lük KOH ortamında bekletilmesiyle elde edilen SEM görüntüsü



Şekil 4.20 304 L çeliğinin % 5'lik KOH ortamına % 1 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> eklenip beklenmesiyle elde edilen SEM görüntüsü



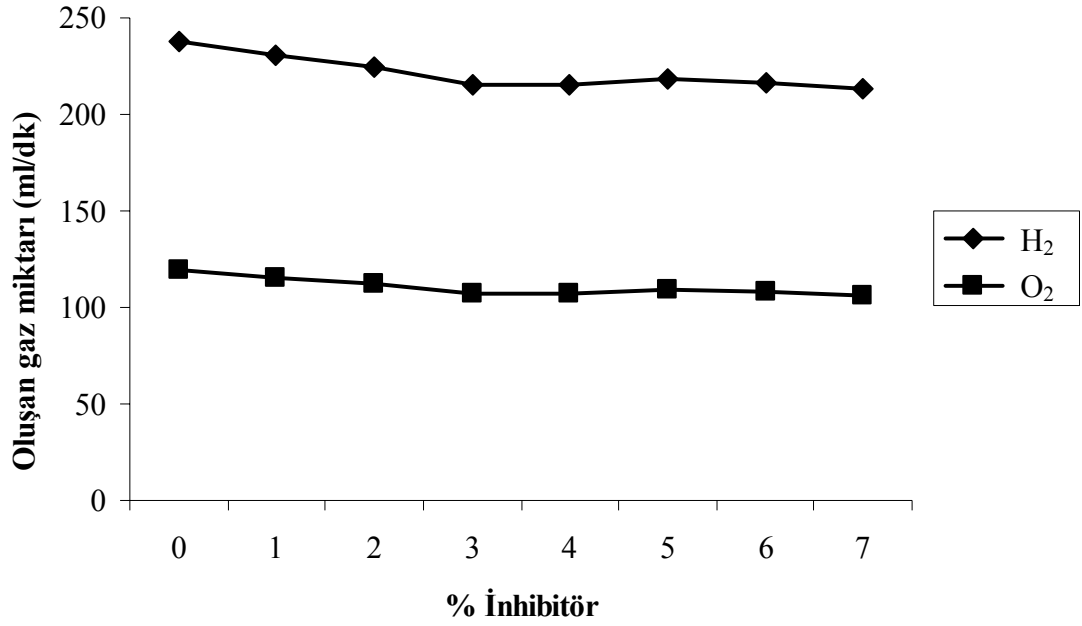
Şekil 4.21 304 L çeliğinin % 5'lik KOH ortamına % 4  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  eklenip beklenilmesiyle elde edilen SEM görüntüsü

#### 4.6 $\text{H}_2$ Ölçüm Değerleri

Şekil 4.9 304 çeliğinin elektrot olarak kullanıldığı imal bipolar 6 hücreli elektroliz ünitesinde % 3'lük KOH ortamında 24V sabit potansiyel altında % 1'den % 7'ye kadar inhibitör ilavesi ile açığa çıkan hidrojen ve oksijen gaz miktarları.

Çizelge 4.10 304 L çeliğinin elektrot olarak kullanıldığı elektroliz hücresinde % 3 KOH çözeltisine belirli derişimlerde inhibitör katılması ile hesaplanan  $\text{H}_2$  ve  $\text{O}_2$  gaz oluşum hızı ve hücreden geçen akım değerleri

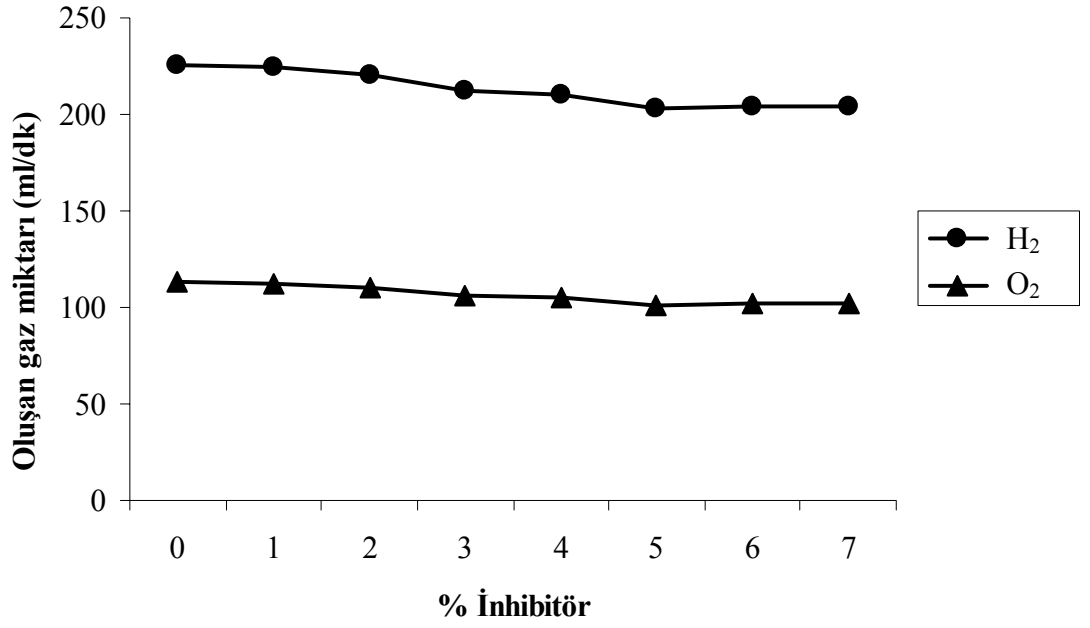
% Olarak İnhibitör Miktarı	Oluşan Gaz Miktarı (ml/ dk.)		Geçen Akım (A)
	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$	
0	238	119	3
1	231	115	3
2	224	112	3
3	215	107	3
4	215	107	3
5	218	109	3
6	216	108	3
7	213	106	3



Şekil 4.22 304 L çeliğinin elektrot olarak kullanıldığı elektroliz hücresinde % 3 KOH çözeltisine belirli derişimlerde inhibitör katılması ile elde edilen H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gaz çıkış miktarı eğrileri

Çizelge 4.11 304 L çeliğinin elektrot olarak kullanıldığı elektroliz hücresinde % 5 KOH çözeltisine belirli derişimlerde inhibitör katılması ile hesaplanan H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gaz oluşum hızı ve hücreden geçen akım değerleri

% Olarak İnhibitör Miktarı	Oluşan Gaz Miktarı (ml/dk.)		Geçen Akım (A)
	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
0	226	113	3
1	225	112	3
2	220	110	3
3	212	106	3
4	210	105	3
5	203	101	3
6	204	102	3
7	204	102	3



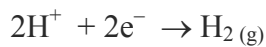
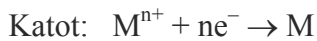
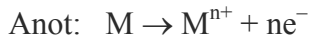
Şekil 4.23 304 L çeliğinin elektrot olarak kullanıldığı elektroliz hücresinde % 5 KOH çözeltisine belirli derişimlerde inhibitör katılması ile elde edilen H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gaz çıkış miktarı eğrileri

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

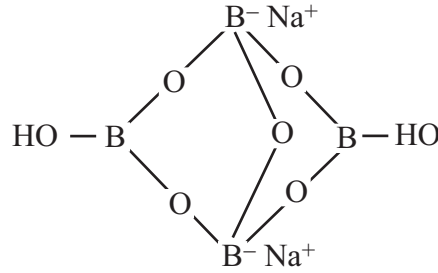
% 3'lük ve % 5'lik KOH ortamlarında elde edilen polarizasyon ölçümleri ve empedans spektroskopi ölçümlerinden belirlenen sonuçlara göre  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  304 L çeliğinin korozyonunda inorganik inhibitör olarak davranmaktadır. Her iki KOH ortamında % 1 – % 5'lik  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  derişiminde korozyon hızları giderek azalmakta ancak % 5–% 7'lik  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  derişimlerinde bir miktar artmaktadır. % 5–% 7 inhibitör derişimlerinde korozyon hızları inhibitörsüz ortamdan daha az olmakla birlikte % 1–% 4 derişim aralığında değerlerden biraz daha fazladır. Bu durum muhtemelen inhibitör derişimlerinin düşük değerlerinde çelik yüzeyinin çıplak olması ve bileşimin yüzeyde adsorpsiyonunun etkin olmasındandır. Yüzey borat  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  anyonlarıyla örtüldükçe etkinlik giderek azalmaktadır.

% 3 ve % 5'lik KOH ortamlarında 304 L çeliğinin korozyon hızları 25°C sıcaklık için sırasıyla 2,77 ve 3,89  $\mu\text{Acm}^{-2}$  değerindedir. Bir diğer deyişle daha bazik ortamda çelik daha fazla korozyona uğramaktadır. Ancak aynı sıcaklıkta % 3'lük KOH ortamında % 1 – % 4 derişimindeki borat iyonu etkinliği sırasıyla 28, 35, 43 ve 51 değerlerinde iken % 5'lik KOH ortamında aynı borat anyonu derişiminde bu değerler 34, 42, 45 ve 64'tür. Buna göre borat % 5'lik KOH ortamında % 3'lük KOH ortamına göre daha fazla koruyucu etkinlik göstermektedir. Bu veriler hem % 3 hem de % 5'lik KOH ortamlarında  $\text{H}_2$  çıkış hızının % 1 – % 4  $\text{B}_2\text{O}_4^-$  derişimine bağlı olarak azalması sonucuyla da uygunluktur.

Bilindiği gibi sulu ortamda korozyona uğrayan bir metal için anotta çözünme (metalın yükseltgenmesi) reaksiyonu ile birlikte katotta metalın indirgenmesi ve  $\text{H}_2$  çıkışı reaksiyonları yürümektedir.



Metalin çözünme yani korozyon hızının büyük olması ölçüsünde H<sub>2</sub> gaz çıkış hızı da fazlalaşır. Deneysel verilerimiz bu durumu destekler niteliktedir. Her iki KOH ortamında % 1 – % 4 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> varlığında çeliğin korozyon hızı azalırken H<sub>2(g)</sub> çıkış hızının da azaldığı gözlenmiştir. % 5 – % 7'lik B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>-2</sup> nın bulunması durumunda ise tetraboratın inhibisyon etkinliği H<sub>2</sub> çıkış hızında da bir miktar artış gözlenmiştir.



Şekil 5.1 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>'nin sulu ortamdaki yapısı

Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>'nin sulu ortamdaki yapısı şekil 5.1'de görülmektedir. Yapıdan da görüldüğü gibi bileşiğin Lewis asidi ve Lewis bazı özelliği vardır. Bu nedenle yapıda kompleks yapıcı özellik görülür. Her iki yuzdedeki KOH ortamında % 1 – % 4 derişim aralığında inhibisyon etkisinin artmasının moleküle bazik özellik veren negatif yüklü borat anyonundan ileri geldiği düşünülebilir. Yukarıda sözü edilen derişim aralığında Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>'nin yüzeyi kapatıcı etkisi belirgin olmaktadır. Ancak % 5 – % 7'lik derişim aralığında bileşik KOH ile birleşmekte ve koruyucu özelliğini kaybetmektedir. Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> derişimi arttıkça Fe<sup>+2</sup> iyonları boraks tarafından tutulmakta ve kompleksteki Na<sup>+</sup> yerine Fe<sup>+2</sup> geçmektedir.

Çelik bazik ortamda demir, oksijen ve OH<sup>-</sup> iyonlarıyla oksit oluşturur. Fe<sup>+2</sup> iyonları



denklemine göre oluşur. Bazik ortam Fe<sup>+2</sup> iyonlarının Fe<sup>+3</sup> iyonlarına dönüşmesine neden olur. B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> iyonları çelik yüzeyinde adsorplanarak Fe-3-oksit koruyucu tabakası oluşturmakta ve yüzeyi bloke ederek kapatmaktadır. Deney sonuçları da bu görüşü doğrulamaktadır. Çünkü inhibitör derişimlerinin artmasıyla korozyon



potansiyellerinin düzenli bir değişim göstermemesi  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  nin karma bir inhibitör olarak yüzeyi kapattığını göstermektedir.

Çalışmada  $\text{H}_2$  çıkış miktarları da belirlenmiştir. Çünkü sulu ortamdaki  $\text{H}_2\text{O}$  moleküllerinin indirgenmesiyle çelik elektrotta  $\text{H}_2$  çıkış reaksiyonu cereyan eder. Korozyon ve hidrojen çıkış hızı inhibitör derişiminin artmasıyla artmaktadır. Katodik reaksiyonla çıkan hidrojen miktarı çeliğin korozyonuyla orantılıdır (Roberge 2008).

Katotta serbest kalan hidrojen atomlarının sayısı, anotta yükseltgenen metal atomlarının sayısına eşittir. Buna göre korozyon ve hidrojen çıkış hızlarında artış demirle reaksiyon veren bazik iyonlar ( $\text{OH}^-$ ) ve oluşan metal hidroksitlerle orantılıdır.

Bu çalışmadan çıkarılan sonuçlar şöyler sıralanabilir.

- 1- 304 L çeliğinin % 3 ve % 5'lik KOH ortamlarındaki korozyonuna  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  inhibitör olarak etkir, ancak % 1 – % 4 derişimlerde inhibisbyon etkinlikleri daha yüksek iken % 5 – % 7'lik derişimler için bu değerler daha düşüktür.
- 2- Her iki bazik ortamda belirlenen aktivasyon enerjileri inhibitör varlığında artmaktadır.
- 3- Tetraborat ( $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ) 304 L çeliği yüzeyinde adsorplanmakta ve bu adsorpsiyon Temkin izotermine göre yürümekte azalış gösterirken  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'nin % 5 – % 7'lik derişimi için daha düzenli bir değişim gösterir.
- 4- Açığa çıkan  $\text{H}_2$  miktarı % 1 – % 4'lük  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  için giderek azalırken bu değişim % 5 – % 7  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  için daha az olup hemen hemen sabit kalmaktadır.

## KAYNAKLAR

- Abboud, Y., Abourriche, A., Saffaj, T., Berrada, M., Charrouf, M., Cherqaoui, M. and Takky, D. 2006. The inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by 2,20-bis(benzimidazole). *App. Surf. Sci.*, 252, 8178–8184.
- Abd El Haleem, S.M., Abd El Wanees, S., Abd El Aal, E.E. and Diab, A. 2010. Electrochemical behaviour of organic and inorganic complexes of Zn(II) as corrosion inhibitors for mild steel: Solution phase study. *Corros. Sci.*, 292–302.
- Akpolat, S. 2005. Çelik elektrodun asidik ortamlardaki korozyonuna polipirol kaplamanın etkisi. Yüksek lisans tezi (basılmamış). Ankara Üniversitesi, 58s, Ankara.
- Alvarez–Bustamante, R., Negron–Silva, G., Abreu–Quizano, M., Herrera–Hernandez, H., Romero–Romo, M., Cuan, A. and Palomar–Pardave, M. 2009. Electrochemical study of 2–mercaptoimidazole as a novel corrosion inhibitor for steels. *Electrochim Acta.*, Vol: 54, Issue 23, 5393–5399.
- Amer, M.A., Khamis, E. and El–Sesani, G. 2002. Effect of temperature on stability of adsorbed inhibitors on steel in phosphoric acid solutions. *J. Appl. Electrochem.*, 32, 149–156.
- Ângelo, A.C.D. 2006. Electrode surface modifications improve cathode hydrogen production and anode capacity in Ni–MH batteries. *Inter. J. Hyd. Ener.*, 31, 301–302.
- Bentiss, F., Gassama, F., Barbry, D., Gengembre, L., Vezin, H., Lagrence, M. and Traisnel, M. 2006. Enhanced corrosion resistance of mild steel in molar hydrochloric acid solution by 1,4–bis (2–pyridyl)–5H–pyridazino [4,5–b] indole: electrochemical, theoretical and xPS studies. *App. Surf. Sci.*, 252, 2684–2691.

- Bentiss, F., Traisnel, M. and Lagrence, M. 2000. The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media. *Corros. Sci.*, 42, 127–146.
- Bentiss, F., Traisnel, M., Vezin, H., Hildebrand, H.F. and Lagrence, M. 2004. 2,5–(Bis(4–dimethylaminophenyl)–1,3,4–oxadiazole and 2,5–bis(4–dimethylaminophenyl)–1,3,4–thiadiazole as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media. *Corros. Sci.*, Vol: 46, 2781–2792.
- Chen, Y., Winhua, W., Chen, L., Chen, C., Wang, Q. and Cesar, A.C. 2006. Electrochemical properties of rare–earth based hydrogen storage alloy for replacing Pt as the anode electrocatalyst in AFC. *Sequeira Journal of Alloys and Compounds*, 421, 223–227.
- Deng, S., Xianghong, L. and Hui, F. 2011. Acid violet 6B as a novel corrosion inhibitor for cold rolled steel in hydrochloric acid solution. *Corros. Sci.*, Vol: 53, Issue 2, 760–768.
- Dubey, P.K., Sinha, A.S.K., Talapatra, S., Koratkar, N., Ajayan, P.M. and Srivastava, O.N. 2010. Hydrogen generation by water electrolysis using carbon nanotube anode. *Inter. J. Hyd. Ener.* 35, 3945–3950.
- Elkadi, L., Mernari, B., Traisnel, M., Bentiss, F. and Lagrence, M. 2000. The inhibition action of 3,6–bis(2–methoxyphenyl)–1,2–dihydro–1,2,4,5–tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media. *Corros. Sci.*, 42, 703–719.
- El-Meligi, A.A. and İsmail, N. 2009. Hydrogen evolution reaction of low carbon steel electrode in hydrochloric acid as a source for hydrogen production. *Int. J. Hyd. Ener.*, 34, 91–97.
- El-Sherbini, S.M., Abd-El-Wahab, M.A., Amin, M., Amin, A. and Deyab, M.A. 2006. Electrochemical behaviour of tin in sodium borate solutions and the effect of halide ions and some inorganic inhibitors. *Corros. Sci.* 48, 1885–1898.

- Fouda, A.S. and Ellithy, A.S. 2009. Inhibition effect of 4-phenylthiazole derivatives on corrosion of 304 L stainless steel in HCl solution. *Corros. Sci.*, Issue: 4, 51, 868–875.
- Govindaraju, K.M., Gopi, D. and Kavitha, L. 2009. Inhibiting effects of 4-amino-antipyrine based Schiff base derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. *J. App. Electrochem.*, 39, 2345–2352.
- Guannon, M., Xianghong, L., Qing, Q. and Jun, Z. 2006. Molybdate and tungstate as corrosion inhibitor of cold rolled steel in peracetic acid solution. *Corros. Sci.*, Issue: 2, Vol: 48, 445–459.
- Hosseini, M.G., Ehteshamzadeh, M. and Shahrabi, T. 2007. Protection of mild steel corrosion with Schiff bases in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Electrochim Acta*, Vol: 52, Issue 11, 3680–3685.
- Ilevbare, G.O. and Burstein, G.T. 2003. The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions. *Corros. Sci.*, 45, 1545–1569.
- Królikowski, A. and Kuziak, J. 2011. Impedance study on calcium nitrite as a penetrating corrosion inhibitor for steel in concrete. *Electrochim Acta.*, DOI: doi: 10.1016/j.electata. 2011.01.069.
- Lebrini, M., Bentiss, F., Vezin, H. and Lagrance, M. 2005. Inhibiting effects of some oxadiazole derivatives on the corrosion of mild steel in perchloric acid solution. *App. Surf. Sci.*, Vol: 252, 950–958.
- Lebrini, M., Lagrance, M., Traisnel, M., Gengembre, L., Verin, H. and Bentiss, F. 2007. Enhanced corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid medium by 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles: Electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies. *Appl. Surf. Sci.* 253, 9267–9276.

- Lebrini, M., Lagrence, M., Vezin, H., Gengembre L. and Bentiss, F. 2005. Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium. *Corros. Sci.*, 47, 485–505.
- Lemaitre, C., Abdel Moneini, A., Djoudjan, R., Baroux, B. and Beranger, G. 1993. A statistical study of the role molybdenum in the pitting resistance of stainless steels. *Corros. Sci.*, Vol: 34, 1913–1922.
- Lugi, C., Dell’Era, A. and Pasquali, M. 2009. Nickel–cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evaluation in alkaline media. *Int. J. Hyd. Ener.* 34, 2101–2106.
- Mohammed, A., Muhammed, A. and Ibrahim, M. 2011. Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by a newly synthesized glycine derivative. *Corros. Sci.*, Vol: 53, Issue: 3, 873–885.
- Muñoz, L., Bergel, A., Féron, D. and Basseguy, R. 2010. Hydrogen production by electrolysis of a phosphate solution on a stainless steel cathode. *Int. J. Hyd. Ener.*, 35, 8561–8568.
- Naderi, R., Mahdavian, M. and Attar, M.M. 2009. Electrochemical behaviour of organic and inorganic complexes of Zn (II) as corrosion inhibitors for mild steel: Solution phase study. *Electrochim. Acta.*, Vol: 54, Issue: 27, 6892–6895.
- Patel, N., Patton, B., Zanchetta, C., Fernandes, R., Guella, G., Kale, A. and Miotello, A. 2008. Pd–C powder and thin film catalyst for hydrogen production by hidrolisis of sodium borohydride. *Int. J. Hyd. Ener.*, 33, 287–292.
- Prabhu, R.A., Venkatesha, T.V., Shanbhag, A.V., Kulkarni, G.M. and Kalkhambkar, R.G. 2008. Inhibition effects of some Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Corros. Sci.*, 50, 3356–3362.

- Qing, Q., Lei, L., Wei, B. Shuan, J., Zhongtao, D. 2009. Sodium tungstate as a corrosion inhibitor of cold rolled steel in peracetic acid solution. *Corros. Sci.*, Vol: 51, Issue: 10, 2423–2428.
- Quraishi, M.A. and Ansari, F.A. 2003. Corrosion inhibition by fatty acid triazoles for mild steel in formic acid. *J. Appl. Electrochem.*, 33, 233–238.
- Quraishi, M.A. and Jamal, D. 2003. Diamils as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in acidic solutions. *Mater. Chem. Phys.*, 78, 608–613.
- Refaey, S.A.M. 2005. Inhibition of steel pitting corrosion in HCl by some inorganic amions. *Applied Surface Science*, Vol: 240, Issue 1–4, 396–404.
- Roberge, P.R. 2008. *Corrosion Engineering. Principles and Practice*. Mc Graw Hill, March 30.
- Samiento, E., Bustos, J., Gonzalez Rodriquez, G., Uruchurtu, J., Domingues–Patino, G. and Salinas–Bravo, V.M. 2008. Effect of inorganic inhibitors on the corrosion behaviour of 1018 carbon steel in the LiBr tethylene glycol+H<sub>2</sub>O mixture. *Corros. Sci.*, Vol: 50, Issue 8, 2296–2303.
- Singh, A.K. 2010. Studies on some heterocyclic compounds as potential corrosion inhibitors. pH degree thesis, Department of Applied Chemistry Institute of Technology, Banaras Hindu University, Varanasi–221005, India.
- Solmaz, R., Döner, A. and Kardaş, G. 2009. The stability of hydrogen evolution activity and corrosion behaviour of NiCu coatings with long–term electrolysis in alkaline solution. *Int. J. Hyd. Enerj.*, 34, 2089–2094.
- Solmaz, R., Döner, G., Şahin, İ., Yüce, A.O. and Kardaş, G. 2009. The stability of NiCoZn electrocatalyst for hydrogen evolution activity in alkaline solution during long–term electrolysis. *Int. J. Hyd. Ener.*, 34, 7910–7918.

- Solmaz, R. and Kardaş, G. 2009. Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis. *Electrochim Acta.*, 54, 3726–3734.
- Şahin, M. 2006. Hidrojen Enerjisi Teknolojileri. Anıl Yayınevi, 137 s., Ankara.
- Topal, E. 2007. Bazı aminoasitlerin sulu çözeltilerde paslanmaz çeliğin korozyonu üzerine inhibitör etkilerinin incelenmesi. Gazi Üniversitesi, 93s., Ankara.
- Üneri, S. 1979. Elektrokimya. Cilt II, 171 s., Ankara.
- Üneri, S. 1998. Korozyon ve Önlenmesi. Korozyon Derneği Yayınları, 413 s., Ankara.
- Ürger, M. and Çakır, A.F. 1991. The effect of molybdate ions on the temperature dependent pitting potential of austenitic stainless steel in neutral chloride solutions. *Corros. Sci.*, Vol: 32, 835–852.
- Valcarce, M.B. and Vázquez, M. 2008. Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions. *Electrochim Acta.*, Vol: 53, 5007–5015.
- Xia, Z.T. and Chan, S.H. 2005. Feasibility study of hydrogen generation from sodium borohydride solution for micro fuel cell applications. *J. Power Sources*, 152, 46–49.
- Yalçın, H. ve Koç, T. 1999. Katodik Koruma. Palme Yayınları, Ankara.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gül Seda ÖZ  
Doğum Yeri : Develi (Kayseri)  
Doğum Tarihi : 26.10.1983  
Medeni Hali : Bekar  
Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Manyas Lisesi (2000)  
Lisans : Gazi Üniversitesi – Gazi Eğitim Fakültesi  
Fen Bilgisi Öğretmenliği (2004)  
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı (Şubat 2011)

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl :

Çankaya Halk Eğitim Merkezi – 2002–2003  
Gün Yayıncılık: 2004–2005  
Yeni Çizgi Yayıncılık: 2005  
Milli Eğitim Bakanlığı: 2005–.....