



T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

p-AMİNOASETANİLİT VE TÜREVİNİN 1 M HİDROKLORİK ASİT İÇEREN
ORTAMDA YUMUŞAK ÇELİĞİN KOROZYON DAVRANIŞINA ETKİLERİNİN
ELEKTROKİMYASAL VE KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALARLA
BELİRLENMESİ

MAHMUT BAŞ

Haziran 2013

T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

p-AMİNOASETANİLİT VE TÜREVİNİN 1 M HİDROKLORİK ASİT İÇEREN
ORTAMDA YUMUŞAK ÇELİĞİN KOROZYON DAVRANIŞINA ETKİLERİNİN
ELEKTROKİMYASAL VE KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALARLA
BELİRLENMESİ

MAHMUT BAŞ

Yüksek Lisans Tezi

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Emel BAYOL

Haziran 2013

Mahmut BAŞ tarafından Yrd. Doç Dr. Emel BAYOL danışmanlığında hazırlanan “*p*-Aminoasetanilit ve Türevinin 1 M Hidroklorik Asit İçeren Ortamda Yumuşak Çeliğin Korozyon Davranışına Etkilerinin Elektrokimyasal ve Kuantum Kimyasal Hesaplamalarla Belirlenmesi” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : | Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ

Kastamonu Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü |

Üye : | Yrd. Doç. Dr. Emel BAYOL

Niğde Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü |

Üye : | Yrd. Doç. Dr. Demet ÖZKİR

Niğde Üniversitesi, Ulukışla M.Y.O., Çevre Temizlik Hizmetleri Bölümü |

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/...../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Doç. Dr. Osman SİVRİKAYA

MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mahmut BAŞ

ÖZET

p-AMINOASETANİLİT VE TÜREVİNİN 1 M HİDROKLORİK ASİT İÇEREN ORTAMDA YUMUŞAK ÇELİĞİN KOROZYON DAVRANIŞINA ETKİLERİNİN ELEKTROKİMYASAL VE KUANTUM KİMYASAL HESAPLAMALARLA BELİRLENMESİ

BAŞ, Mahmut

Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Emel BAYOL

Haziran 2013, 171 sayfa

p-Aminoasetanilit ve 2-hidroksi-benzaldehitin kondenzasyon tepkimesi ile Metil N-4-((E(-2-Hidroksibenzilitamino)fenilformimit (Mhf) sentezlenmiş ve yapısı FTIR, UV-vis ve ¹H-NMR analizleriyle aydınlatılmıştır. *p*-Aminoasetanilit ve Mhf'nin 1,0 M HCl ortamındaki yumuşak çeliğin korozyon davranışına inhibitör etkileri potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve lineer polarizasyon direnci teknikleri kullanılarak 298–328 K'de araştırılmıştır. Polarizasyon eğrilerinden, inhibitörlerin karma inhibitör olarak davrandıkları belirlenmiştir. İnhibitör molekülleri elektrot yüzeyine Langmuir adsorpsiyon izotermine göre adsorplanmıştır. Termodinamik parametreler inhibitör moleküllerinin, yumuşak çelik yüzeyine fiziksel olarak adsorplandığını göstermiştir. Yumuşak çeliğin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ve atomik güç mikroskobu ile görüntülenmiştir. İnhibitörlerin olası adsorpsiyon bölgelerini belirlemek için kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda, inhibitör moleküllerinin yumuşak çeliğin korozyonunun kontrolünde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar sözcükler: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, Schiff bazı, Taramalı elektron mikroskobu, Atomik kuvvet mikroskobu, Moleküler modelleme

SUMMARY

A COMPARATIVE ELECTROCHEMICAL AND QUANTUM CHEMICAL CALCULATION STUDY OF *P*-AMINOACETANILIDE AND ITS NEWLY SYNTHETIZED SHIFF BASE AS INHIBITORS FOR THE CORROSION OF MILD STEEL IN 1 M HYDROCHLORIC ACID

BAŞ, Mahmut

Nigde University
Institute of Sciences
Department of Chemistry

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Emel BAYOL

June 2013, 171 pages

Newly synthesized Schiff base methyl N-4-((E)-2-hydroxybenzylideneamino) phenylformimidate (Mhf) using *p*-Aminoacetanilide and salicylaldehyde and Mhf has been characterized by FTIR, UV-vis and ¹H-NMR analysis. *p*-Aminoacetanilide and Mhf inhibiting actions on the corrosion of mild steel in 1,0 M HCl were investigated in the temperature range from 298 K to 328 K by means of potentiodynamic polarization, linear polarization and electrochemical impedance techniques. Potentiostatic polarization studies showed that inhibitors are in mixed-type. It was shown that adsorption is consistent with the Langmuir isotherm. Thermodynamic analyses indicate that physisorption probably occur in the adsorption process. The kinetic parameters and the thermodynamic parameters for the mild steel corrosion were calculated and discussed. The surface morphology of the mild steel after 120 h of immersion was examined by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. The quantum chemical calculations were employed to give further insight into the inhibition mechanism of inhibitor molecules. According to the results, examined inhibitor molecules can be used for corrosion control of mild steel.

Keywords: Electrochemical impedance spectroscopy, Schiff base, Scanning electron microscope, Atomic force microscope, Molecular modelling

ÖNSÖZ

Endüstride, demir ve alaşımları en çok kullanılan yapı malzemelerindedir. Bu nedenle, bu tür metallerin kullanımında karşımıza çıkan en büyük sorun korozyondur. Metalleri korozyondan korumanın en pratik yöntemlerinden biri, koroziv bir ortama az miktarda eklendiğinde korozyonu yavaşlatan veya durduran maddeler olan inhibitör kullanımınıdır.

Araştırmamızda, literatürde sentezlenmemiş olan imin grubu içeren ve yapısında azot ve oksijen gibi heteroatomları bulduran Schiff bazı sentezlenmiştir. Schiff bazının başlangıç maddesi olan *p*-Aminoasetanilit ve Mhf'nin, yumuşak çeliğin korozyonu üzerindeki inhibitör etkileri karşılaştırılmıştır. Sıcaklığa ve derişime bağılı deneylerden kinetik parametrelere geçilerek, söz konusu moleküllerin çelik yüzeyindeki adsorpsiyonu incelenmiştir. Ayrıca kuantum kimyasal hesaplamalar kullanılarak inhibitörlerin olası adsorpsiyon bölgeleri belirlemeye çalışılmıştır.

Tez çalışmamı yönlendiren, çalışmalarım boyunca yol gösterici ve destekleyici olan danışmanım Yrd. Doç. Dr. Emel BAYOL'a teşekkür ederim. Çalışmalarımın desteğini gördüğüm Hasan Kalyoncu Üniversitesi öğretim üyesi hocam Prof. Dr. Kadriye KAYAKARILMAZ'a, kuantum kimyasal hesaplamaların yapımında ve yorumlanmasında emeği geçen Kastamonu Üniversitesi öğretim üyesi hocam Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ'ye teşekkür ederim. Çalışmalarımın Laboratuvar olanaklarını kullanmama izin veren Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanı Prof. Dr. Aydın DEMİRCAN'a teşekkür ederim. Ayrıca yardımlarını gördüğüm Kimyager Duygu MALGAÇ ve Yrd. Doç. Dr. Demet ÖZKIR'a, Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden Uzman Kimyager Serkan KARACA'ya teşekkür ederim.

Bu tez süresince ve tüm hayatım boyunca bana desteklerinden dolayı başta aileme ve sevgili dostlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
FOTOĞRAF VB. MALZEMELER DİZİNİ	xviii
SİMGE VE KISALTMALAR	xviii
BÖLÜM I GİRİŞ	1
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER	4
2.1 Korozyonun Tanımı ve Önemi	4
2.2 Korozyon Türleri	5
2.3 Korozyonun Mekanizması	7
2.4 Korozyonun Termodinamiği.....	8
2.5 Potansiyel-pH Diyagramları	9
2.6 Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri.....	11
2.6.1 Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi.....	12
2.6.2 Polarizasyon direnci yöntemi.....	13
2.6.3 Alternatif akım (AC) impedansı yöntemi	14
2.7 Korozyonu Önleme Yöntemleri.....	19
2.7.1 Aktif koruma.....	19
2.7.1.1 Katodik koruma	19
2.7.1.2 Anodik koruma	20
2.7.2 Pasif koruma	21
2.7.2.1 Organik ve inorganik kaplama.....	21
2.7.2.2 İnhibitörlerle koruma	22
2.8 İnhibitör Etkinliklerinin Saptanmasında Dikkat Edilmesi Gereken İlkeler.....	30
2.9 Adsorpsiyon	31
2.9.1 Adsorpsiyon izotermleri	32

2.9.1.1 Freundlich adsorpsiyon izotermi	33
2.9.1.2 Langmuir adsorpsiyon izotermi	33
2.9.2 İnhibitör etkinlikleri ve uygulamaları	35
2.10 Schiff Bazları	39
2.11 Moleküler Modelleme ve Moleküler Orbital Hesaplamaları.....	42
2.12.1 Gaussian 03W Programı	45
2.12.1.1 Gaussian 03W programı hakkında genel bilgi.....	45
2.12.1.2 Moleküler geometrinin programa tanıtılması	46
2.12.1.3 Temel setler.....	47
BÖLÜM III ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	51
BÖLÜM IV MATERYAL VE METOT	70
4.1 Materyal	70
4.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler	70
4.1.2 Elektrotlar	71
4.1.3 Kullanılan cihazlar	71
4.2 Metot.....	74
4.2.1 2,0 M HCl çözeltisinin hazırlanması	74
4.2.2 Stok $5,0 \times 10^{-2}$ M'lık <i>p</i> -aminoasetanilit ve 2×10^{-2} 'lık Schiff bazı çözeltilerinin hazırlanması.....	74
4.2.2.1 Çalışılacak inhibitör çözeltilerinin hazırlanması (seyreltme)	75
4.2.3 Schiff bazının sentezi.....	76
4.2.4 Schiff bazının karakterizasyonu.....	77
4.2.4.1 Schiff bazının erime noktası:	77
4.2.4.2 Schiff bazının FTIR spektrumu	77
4.2.4.3 Schiff bazının UV–vis spektrumu.....	79
4.2.4.4 Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	81
4.2.5 Çalışma elektrotlarının hazırlanması	82
4.2.6 Alternatif akım impedans yöntemiyle polarizasyon direncinin belirlenmesi .	83
4.2.7 Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle polarizasyon direncinin belirlenmesi....	84
4.2.8 Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin belirlenmesi.....	86
4.2.9 Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi	88
4.2.10 Adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi.....	89
4.2.11 Entalpi (ΔH_{ads}°) ve entropi (ΔS_{ads}°) değerlerinin belirlenmesi	94

4.2.12 Yumuşak çelik elektrotların yüzey morfolojilerinin ve yüzey bileşimlerinin belirlenmesi.....	96
4.2.13 <i>p</i> -Aminoasetanilit ve Schiff bazının kuantum kimyasal hesaplamaları.....	96
BÖLÜM V BULGULAR ve TARTIŞMA	98
5.1 Schiff bazının karakterizasyonu.....	98
5.2 EIS Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	99
5.2.1. Bir saat bekleme süresi sonunda elde edilen EIS ve LPR bulgularının değerlendirilmesi	100
5.2.2. Farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulgularının değerlendirilmesi	103
5.2.2.1 <i>p</i> -Aminoasetanilit'in farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulguları	103
5.2.2.2 Mhf içeren asidik ortamlarda farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulguları.....	107
5.2.2.3 <i>p</i> -Aminoasetanilit'in farklı sıcaklıklarda saptanan EIS bulguları.....	111
5.2.2.4 Mhf'nin farklı sıcaklıklarda saptanan EIS bulguları.....	114
5.3 Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri ve Bulgularının Değerlendirilmesi.....	117
5.3.1 <i>p</i> -Aminoasetanilit'in potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi	118
5.3.2 Mhf'nin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi	121
5.4 Aktivasyon Enerjisi Bulguları ve Değerlendirilmesi.....	124
5.5 Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamik parametrelerin (ΔS_{ads}° ve ΔH_{ads}°) değerlendirilmesi	125
5.6 Termodinamik parametrelerin (ΔS_{ads}° ve ΔH_{ads}°) değerlendirilmesi	127
5.7 Yumuşak Çelik Elektrotların SEM, AFM Analiz Bulguları ve Değerlendirilmesi	128
5.7.1 SEM bulguları.....	128
5.7.2 AFM bulguları	130
5.8 <i>p</i> -Aminoasetanilit'in Kuantum Kimyasal Hesaplama Bulguları ve Değerlendirilmesi	133
5.8.1 <i>p</i> -Aminoasetanilit'in B3LYP/6–311 G(d,p) ile hesaplanan optimize yapısı	133
5.8.2 <i>p</i> -Aminoasetanilit'in B3LYP/6–311 G(d,p) temel setiyle hesaplan HOMO ve LUMO yoğunluklarının dağılımı.....	133
5.8.3 <i>p</i> -Aminoasetanilit'in Fukui fonksiyonları ile elde edilen verilerin değerlendirilmesi	136
5.8.4 <i>p</i> -Aminoasetanilit'in Mulliken yüklerinin değerlendirilmesi	138

5.8.5 <i>p</i> -Aminoasetanilit'in hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılarının değerlendirilmesi	139
5.9 Schiff Bazının (Mhf) Kuantum Kimyasal Hesaplama Bulguları ve Değerlendirilmesi	144
5.9.1 Schiff bazının (Mhf) B3LYP/6–311G(d,p) ile hesaplanan optimize yapısı .	144
5.9.2 Schiff bazının 6–311G(d,p) temel setleriyle hesaplan HOMO ve LUMO yoğunluklarının dağılımı	144
5.9.3 Fukui fonksiyonları ile elde edilen verilerin değerlendirilmesi.....	147
5.9.4 Schiff bazının Mulliken yüklerinin değerlendirilmesi.....	149
5.9.5 Schiff bazının hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılarının değerlendirilmesi	150
BÖLÜM VI SONUÇLAR	155
KAYNAKLAR	158
ÖZ GEÇMİŞ	170
TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER (MAKALE, BİLDİRİ, POSTER VB.).....	171

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Üç Schiff bazının dört kuantum metoduyla elde edilen kuantum kimyasal parametreleri	61
Çizelge 4.1. Elektrot olarak kullanılan yumuşak çeliğin kütlece yüzde bileşimi (%) ...	82
Çizelge 5.1. İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda EIS ve LPR ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri (1 saat)	102
Çizelge 5.2. Farklı bekleme sürelerinde inhibitörsüz ve <i>p</i> -aminoasetanilit içeren ortamlarda yumuşak çeliğin impedans parametreleri	105
Çizelge 5.3. Farklı bekleme sürelerinde inhibitörsüz ve Mhf içeren ortamlarda yumuşak çeliğin impedans parametreleri	108
Çizelge 5.4. Farklı sıcaklıklarda inhibitörsüz ve <i>p</i> -aminoasetanilit içeren ortamlarda yumuşak çeliğin impedans parametreleri	112
Çizelge 5.5. Farklı sıcaklıklarda inhibitörsüz ve Schiff Bazı içeren ortamlarda yumuşak çeliğin impedans parametreleri	115
Çizelge 5.6. Değişik sıcaklıklarda <i>p</i> -Aminoasetanilit içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri.....	119
Çizelge 5.7. Değişik sıcaklıklarda Mhf içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri.....	122
Çizelge 5.8. İnhibitör içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan E_a^* değerleri (kJ/mol).....	125
Çizelge 5.9. Langmuir adsorpsiyon izoterminden 298 K'de hesaplanan K_{ads} ve ΔG°_{ads} (kJ/mol) değerlerinin bekleme süresine göre değişimi	126
Çizelge 5.10. Farklı sıcaklıklarda iki inhibitör için hesaplanan termodinamik parametreler	127
Çizelge 5.11. <i>p</i> -Aminoasetanilit için hesaplanan Fukui fonksiyonları.....	137
Çizelge 5.12. <i>p</i> -Aminoasetanilit için hesaplanan Mulliken yükleri.....	138
Çizelge 5.13. Farklı metot ve temel setlerle hesaplanan enerji düzeyleri.....	139
Çizelge 5.14. <i>p</i> -Aminoasetanilitin B3LYP ve MP2 metoduyla farklı temel setlerde... hesaplanan bağ uzunlukarı.....	140

Çizelge 5.15. <i>p</i> -Aminoasetanilitin B3LYP ve MP2 metoduyla farklı temel setlerde hesaplanan bağ açıları	141
Çizelge 5.16. <i>p</i> -Aminoasetanilitin B3LYP ve MP2 metoduyla farklı temel setlerde hesaplanan dihedral açıları.....	142
Çizelge 5.17. Schiff bazı için hesaplanan Fukui fonksiyonları	148
Çizelge 5.18. Schiff bazı molekülü için Gaz Fazında hesaplanan Mulliken atomik yükleri.....	150
Çizelge 5.19 Schiff Bazının Farklı metot ve temel setlerle hesaplanan enerji düzeyleri .	150
Çizelge 5.20. Schiff bazının B3LYP ve MP2 Metoduyla farklı temel setlerde hesaplanan bağ uzunlukarı.....	151
Çizelge 5.21. Schiff bazının B3LYP ve MP2 metoduyla farklı temel setlerde hesaplanan bağ açıları.....	152
Çizelge 5.22. Schiff bazının B3LYP ve MP2 metoduyla farklı temel setlerde hesaplanan dihedral açıları.....	153

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Demirin korozyonundaki elektrokimyasal tepkimeler	6
Şekil 2.2. Demir-su sistemi için potansiyel-pH grafiği	10
Şekil 2.3. Hidratlaşmış pasif filmin şematik görünümü	10
Şekil 2.4. Aktif iyonlar tarafından pasif filmin bozulmasının şematik görünümü	11
Şekil 2.6. Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen bir akım-potansiyel eğrisi	14
Şekil 2.7. (a) Metal/Lügin kapiler arasındaki dirençler, (b) metal/çözelti ara yüzeyi için eşdeğer devre, (c) R_p ve R_t 'nin karşılaştırılması.....	15
Şekil 2.8. Sinüzoidal dalga (sinüs dalgası)	16
Şekil 2.9. Eşdeğer devre modeli	17
Şekil 2.10. Şekil 2.9'da verilen elektrik devresinin impedansının Nyquist diyagramı ..	18
Şekil 2.11. 1,0 M HCl içerisinde yumuşak çelik elektrodun Nyquist diyagramı	19
Şekil 2.12. Korozyon sistemini gösteren Evans diyagramı	19
Şekil 2.13. Evans diyagramlarında korozyon inhibitörlerinin etkilerinin gösterimi	22
Şekil 2.14. Amin klorürün asidik NaCl çözeltilerinde yumuşak demir yüzeyine çökmesinin şematik görünümü	29
Şekil 2.15. (a) Freundlich Adsorpsiyon izotermi ve (b) Van't Hoff grafiği.....	33
Şekil 2.16 Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	34
Şekil 3.1. BA, EBA ve 2-TBA'nın kimyasal yapıları	51
Şekil 3.2 İndol, benzimidazol, benzotiazol ve benzotriazol'in kimyasal yapıları	52
Şekil 3.3. 2-Amino-5-merkaptio-1,3,4-tiyadiazol'ün (2A5MT) kimyasal yapısı.....	54
Şekil 3.4. Aminobifenil (APH) 2-(3-hidroksibenzildenamino)bifenil'in (APH-S).....	55
Şekil 3.5. İnhibitörler (a) DTUr, (b) TUr, (c) Ur ve (d) DHUr için hesaplanmış olan HOMO orbitalleri	57
Şekil 3.6. Schiff bazı bileşiklerinin kimyasal yapısı.....	57
Şekil 3.7. 6-Amino-m-kresol (ACR) ve 2-(hidroksibenzildenamino)-5-metil-fenol'ün (ACR-S) kimyasal yapısı	58
Şekil 3.8. Çalışılan Schiff bazlarının kimyasal yapıları.....	60
Şekil 3.9. Çalışılan Schiff bazlarının B3LYP / 6-31G** metodundan elde edilen HOMO ve LUMO moleküler orbitalleri	61

Şekil 3.10. DAME ve DAMP'ın moleküler yapıları	62
Şekil 3.11. Çözelti içinde enerjetik olarak daha kararlı diprotonlanmış diammin konformasyonları (DAMEH ₂ ²⁺ ve DAMPH ₂ ²⁺)	63
Şekil 3.12. DAMEH ₂ ²⁺ ve DAMPH ₂ ²⁺ sınır moleküler orbital yoğunluğu dağılımı (HOMO ve LUMO).....	63
Şekil 3.13. Çalışılan Schiff bazının kimyasal yapısı	64
Şekil 3.14. 0,5 M HCl çözeltisinde 120 saat bekletilmiş yumuşak çeliğin SEM fotoğrafları (a) 0,5 M HCl (b) 1,0 mM PDDT + 0,5 M HCl.....	64
Şekil 3.15. 0,5 M HCl çözeltisinde 120 saat bekletilmiş yumuşak çeliğin üç boyutlu AFM görüntüleri (a) 0,5 M HCl (b) 1,0 mM PDDT + 0,5 M HCl.....	64
Şekil 3.16. 2-amino-5-bromopirazin (ABP) ve 2-aminopirazin'in (AP) kimyasal yapısı..	66
Şekil 3.17. N,N-pentan-2,4-diilidendipiridin-4-amin sentezi	67
Şekil 3.18. NDSI, NBDS, NMDS ve NCDSI'in sentezi	68
Şekil 3.19. 2-HBP, 3-HBP ve 4-HBP'nin kimyasal yapısı.....	69
Şekil 4.1. <i>p</i> -Aminoasetanilit'in kimyasal yapısı	70
Şekil 4.2. 2-Hidroksi-benzaldehitin kimyasal yapısı	70
Şekil 4.3. Metil N-4-((E(-2-Hidroksibenzilamino)fenilformimit'in sentezi	76
Şekil 4.4. Sentezlenen Schiff bazı'nın FTIR spektrumu	77
Şekil 4.5. <i>p</i> -Aminoasetanilit'in FTIR spektrumu	78
Şekil 4.6. <i>p</i> -Aminoasetanilit ve Schiff bazının karşılaştırılmış FTIR spektrumu.....	78
Şekil 4.7. <i>p</i> -Aminoasetanilit'in UV-Vis spektrumu.....	79
Şekil 4.8. 2-Hidroksi-benzaldehitin UV-Vis spektrumu.....	80
Şekil 4.9. Schiff bazının UV-Vis spektrumu	80
Şekil 4.10. <i>p</i> -aminoasetanilit, 2-Hidroksi-benzaldehit ve Schiff bazının karşılaştırılmış..	81
Şekil 4.11. Yeni sentezlenen Schiff bazının (Mhf) ¹ H-NMR spektrumu	81
Şekil 4.12. Deney düzeneği: a) AC impedans spektrumlarının elde edildiği deney düzeneği b) Çalışma elektrodunun şematik görünümü.....	83
Şekil 4.13. 298 K'de inhibitörsüz 1,0 M HCl çözeltisi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi... 85	85
Şekil 4.14. 298 K'de 1,0 M HCl + 5,0x10 ⁻² M <i>p</i> -aminoasetanilit çözeltisi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi.....	86
Şekil 4.15. 298 K'de 1,0 M HCl + 5,0x10 ⁻² M <i>p</i> -aminoasetanilit çözeltisi ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi.....	87

Şekil 4.16. 1,0 M HCl + 1,0x10 ⁻³ M <i>p</i> -aminoasetanilit çözeltisi için çizilen Arrhenius doğrusu.....	89
Şekil 4.17. 298 K’de <i>p</i> -aminoasetanilit için elde edilen adsorpsiyon izotermi.....	90
Şekil 4.18. 298 K’de Schiff bazı için elde edilen adsorpsiyon izotermi	92
Şekil 4.19. Yumuşak çeliğin 298 K–328 K’de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + <i>p</i> -aminoasetanilit içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	93
Şekil 4.20. Yumuşak çeliğin 298 K–328 K’de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + Schiff bazı içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	93
Şekil 4.21. İki inhibitör için hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjisi değerlerinin sıcaklıkla değişimi	94
Şekil 4.22. İki inhibitör molekülünün ΔS_{ads}° değerlerinin ΔH_{ads}° değerlerine göre değişimi (izokinetik ilişki).....	96
Şekil 5.1. Farklı derişimlerde inhibitör içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri	101
Şekil 5.2. Değişik derişimlerde <i>p</i> -aminoasetanilit içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri	104
Şekil 5.3. Değişik derişimlerde Mhf içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri	107
Şekil 5.4. Değişik bekleme süreleri ve derişimlerde iki inhibitör için Nyquist eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliği değerleri.....	110
Şekil 5.5. Farklı sıcaklıklarda <i>p</i> -aminoasetanilit içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	113
Şekil 5.6. Farklı sıcaklıklarda Mhf içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	116
Şekil 5.7. Farklı sıcaklık ve derişimlerde iki inhibitör için Nyquist eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliği değerleri	117
Şekil 5.8. <i>p</i> -Aminoasetanilit içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K’de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	118
Şekil 5.9. Mhf içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K’de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	121
Şekil 5.10. 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl ile farklı derişimlerde inhibitör içeren ortamlarda elde edilen Arrhenius doğruları	124

Şekil 5.11. 2×10^{-2} M Mhf içeren, 5×10^{-2} M Paa içeren ve inhibitör içermeyen asidik ortamlarda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların 500 kat ve 2000 kat büyütülmüş yüzey mikrografları.....	129
Şekil 5.12. 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun AFM görüntüleri.....	131
Şekil 5.13. $5,0 \times 10^{-2}$ PAA + 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun AFM görüntüleri	131
Şekil 5.14. $2,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı + 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun AFM görüntüleri.....	132
Şekil 5.15. <i>p</i> -Aminoasetanilit'in B3LYP/6–311 G(d,p) ile hesaplanan işaretlenmiş numaraları içeren optimize edilmiş yapısının görünümü (Top ve çubuk modeli).....	133
Şekil 5.16. <i>p</i> -Aminoasetanilit'in yük modeli.....	133
Şekil 5.17. <i>p</i> -Aminoasetanilit'in HOMO ve LUMO orbitalleri:	134
“+ katkılar” kırmızı, “– katkılar” yeşil.....	134
Şekil 5.18. <i>p</i> -Aminoasetanilit'in B3LYP ve MP2 metodu ile gaz fazında hesaplanmış HOMO, HOMO–1, HOMO–2, HOMO–3, HOMO–4, HOMO–5, LUMO, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3, LUMO+4, LUMO+5 (au) enerji değerleri.....	136
Şekil 5.19. <i>p</i> -Aminoasetanilit moleküllerinin HOMO ve LUMO'ya (%) katkıları.....	138
Şekil 5.20. 2,3–Di–ter–bütil–1,3–bütadienin yapısı	143
Şekil 5.21. Schiff bazının B3LYP/6–311G(d,p) ile hesaplanan işaretlenmiş numaraları içeren optimize edilmiş yapısının görünümü (Top ve çubuk modeli)	144
Şekil 5.22. Schiff Bazının yük yapısı	144
Şekil 5.23. Schiff Bazının HOMO ve LUMO orbitalleri	145
Şekil 5.24. Schiff bazının B3LYP ve MP2 metodu ile gaz fazında hesaplanmış HOMO, HOMO–1, HOMO–2, HOMO–3, HOMO–4, HOMO–5, LUMO, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3, LUMO+4, LUMO+5 (au) enerji değerleri.....	146
Şekil 5.25. <i>p</i> -Aminoasetanilit (A) ve Schiff bazının (B) B3LYP metodu ile gaz fazında hesaplanmış HOMO, HOMO–1, HOMO–2, HOMO–3, HOMO–4, HOMO–5, LUMO, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3, LUMO+4, LUMO+5 (au) enerji değerleri.....	147
Şekil 5.26. Schiff Bazının moleküllerinin HOMO ve LUMO'ya (%) katkıları.....	149

FOTOĞRAF VB. MALZEMELER DİZİNİ

Fotoğraf 4.1. Su banyosu (a) ve su ceketinin (b) genel görünümü.....	72
Fotoğraf 4.2. Döner çarklı elektrikli zımpara cihazı	83

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
n	Sabit faz katsayısı
Hz	Hertz
μ	Dipol moment
R_c	Yüksek transfer direnci
R_p	Polarizasyon direnci
R_f	Film direnci
R_{por}	Por (gözeneklerin) direnci
R_a	Birikinti direnci
Kısaltmalar	Açıklama
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
LPR	Lineer polarizasyon direnci
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
CV	Dönüşümlü voltametre
UV-Vis	Ultraviyole spektroskopisi
AO	Atomik Orbital
CPE	Sabit faz elementi
C_{dl}	Çift tabaka kapasitansı
E	Potansiyel
I	Akım
R	Direnç
T	Sıcaklık
K_{ads}	Adsorpsiyon denge sabiti
ΔS_{ads}°	Adsorpsiyon entropisi
ΔG_{ads}°	Adsorpsiyon serbest enerji
ΔH_{ads}°	Adsorpsiyon ısısı
E_a	Aktivasyon enerjisi

DFT	Yoğunluk Fonsiyon Teorisi
NMR	Nükleer manyetik rezonans
CHI	Elektrokimyasal analizör
FTIR	Kırmızı ötesi spektrokospisi
AC	Alternatif akım
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
İE	İnhibisyon etkinliği

BÖLÜM I

GİRİŞ

Metallerin Korozyonu

Metaller, içinde buldukları ortamın elementleri ile tepkimeye girerek önce iyon sonrada bileşik haline geçerler. Korozyon, metalik malzemelerin çevreleri ile etkileşerek doğadaki ilkel ve kararlı hallerine dönmesidir (Erbil, 2012). Korozyon ürünleri koşullara bağlı olarak metal yüzeyinden hemen uzaklaşabilir ya da yüzeyde kalabilir. Korozyon ürünlerinin yüzeyden hemen uzaklaşması, korozyonun sürmesi anlamına gelmektedir. Ürünlerin yüzeyde kalması halinde korozyonun zamanla azalması ya da tamamen durması söz konusudur. Metal yüzeyinde oluşan koruyucu oksitlerin, korozyonu önlemeleri, metaller ile çevresi arasına bir izolatör olarak girmelerinden ileri gelir. Ortam ile ilişkisi kesilen metal tepkimeye giremez. Diğer taraftan yüzeyi tamamen kapatamayan poröz yapıli oksitlerde oluşabilir. Bu durumda, oksitin porozitesine bağlı olarak, korozyon belirli oranda önlense de tamamen durmaz (Erbil, 1984). Korozyonu önlemede değişik yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan birisi de inhibitör kullanımıdır. İnhibitör, ortama az ya da çok eklendiği zaman korozyon hızını azaltan maddelerdir. Bu maddeler çoğu kez ortamda değişmeden kalırlar. İşlevleri, metal yüzeyini kapatarak metal/ortam ara yüzeyinin direncini artırmaktır. Bazı inhibitörler yüzeyi sadece örter, bazıları sadece kapatici bir tabakanın oluşmasına yardımcı olur, bazıları da korozif bileşenlerin yüzeydeki etkinliğini azaltır.

Organik maddelerin inhibitör özelliği gösterebilmeleri için öncelikle metal yüzeyinde adsorplanmaları gerektiğinden, adsorplanabilme özelliklerinin yapıları ile olan ilişkileri ve adsorplanabilme potansiyelleri çok önemlidir. İnhibitör olarak kullanılan azot ve kükürt içerikli başlıca bileşikler; aminler, piridinler, tiyollerdir. Korozyon inhibitörleri birçok sisteme eklenirler: Temizleme banyoları, soğutma sistemleri, çeşitli rafineri birimleri, kimyasal işlemler, buhar jeneratörleri vb. otomobil radyatörlerinde kullanılan antifriz karışımının içine veya ısıtma sisteminde kullanılan suyun içine de inhibitör katılır. İnhibitörler, anodik ya da katodik tepkimeler üzerine etkimesi, yüzeyde adsorlandığında doğrudan ya da dolaylı etkin olması, etkime mekanizması, oksitleyici

olup olmaması, organik ya da inorganik olması ve ortamda yeterli miktarda bulunmadığı zaman tehlikeli olup olmaması gibi etmenler göz önüne alınarak çeşitli şekillerde sınıflandırılmıştır (Üneri, 1984). Korozyon hızı belirlenmesinde elektrokimyasal yöntemler, inhibitör denemelerinde koruma mekanizması hakkında bilgi verir ve ayrıca korozif ortamın iyonik iletken olmasını gerektirir. Kimyasal maddelerin yapısal özellikleri düşünülerek yapılan birçok inhibitör araştırması, inhibitör etkinliklerinin, moleküllerin yapılarına ve molekül üzerinde bulunan polar gruplara bağlı olduğunu göstermiştir (Mernari vd., 1998; Betiss vd., 2002). Geçiş metalleri ve bunların alaşımları teknikte çok kullanıldığı için bunların korozyona karşı korunmaları da önemlidir. Bilindiği gibi geçiş metallerinin d elektron yörüngelerinde çiftlenmemiş elektronlar vardır. Büyük bir olasılıkla, elektronlarından bazılarını bu yörüngelerle ortak kullanabilecek biçimde yüzeye sıkıca bağlanabilen maddeler etkin birer inhibitör olmaktadır. Birçok deney sonucu bunu doğrulamıştır (Solmaz vd., 2008; Sastri ve Perumaraddi, 1997).

İnhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu, moleküllerin elektronik yapısı, sterik etkiler, aromatiklik, donör atomlarının elektron yoğunluğu ve =NH, -N=N-, -CHO, R-OH, C=C, v.b işlevsel grupların varlığından etkilenmektedir. Organik materyaller, işlevsel grupları aracılığıyla metal yüzeyine adsorplanarak korozyon inhibitörü olarak davranırlar. İnhibitör etkinliğinde organik molekülün, molekül kütlesi ve molekül alanı, önemli rol oynamaktadır. Pek çok etkin inhibitörler, yapılarında π bağları olan organik bileşiklerdir. Aldehit ve ketonların karbonil grubu ile primer aminlerin iminleşme reaksiyonu Schiff Bazı sentezinde kullanılmaktadır. Schiff bazları türedikleri aminlerden daha güçlü korozyon inhibisyon etkinliği gösterirler. Çünkü Schiff bazı molekülünde boş π^* orbitalleri bulunmaktadır. π^* orbitalleri, geçiş metallerinin d-orbitallerinden elektronu geri alarak (geri bağlanma) var olan metal-inhibitör bağı stabilize ederler, bu durum aminlerde mümkün değildir. Ayrıca, Schiff bazlarının en önemli özelliklerinden biri de oldukça ucuz malzemelerden kolaylıkla ve yüksek verimle sentezlenebilmeleridir (Hosseinia, 2003a). Günümüzde, yapılan çalışmalar incelendiğinde, Schiff bazı sentezlerinin ciddi boyutlarda çalışıldığı görülmektedir. Literatürde Schiff bazlarının katalitik ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesinin yanında, hem yeni tür bileşikler elde etmeye hem de farklı uygulama alanları bulmaya yönelik çalışmalar devam etmektedir. Azot, kükürt ve fosfor gibi elektronegatif

fonksiyonel atomlar içeren ya da yapısında konjuge çift bağ bulunduran Schiff bazı türündeki organik bileşiklerin asidik ortamdaki birçok metal ve alaşımlarının korozyonu üzerine inhibitör etki gösterdiği bilinmektedir (Cruz, 2004).

Bu bağlamda inhibisyon etkileri incelenmek istenen moleküller için inhibisyon mekanizması ve etkinliği üzerine süstitüentlerin etkisini araştırmak ve inhibitör moleküllerinin olası adsorpsiyon merkezlerini belirlemek amacıyla bazı kuantum kimyasal hesaplamaları da yapılarak çalışmalar daha destekleyici hale gelmektedir. Moleküler modelleme bir molekülün özelliklerinin fizik yasalarından hareketle bilgisayarla hesaplanmasıdır. Bu alanda çalışanlar genellikle bir metot geliştirmezler, daha çok var olan metotları kullanırlar. Moleküler modellemenin geniş bir uygulama alanı vardır; kimya, biyoloji, fizik, ilaç sanayisi, malzeme bilimi gibi. Moleküler modelleme, bir bilgisayar bilimi değildir fakat bilgisayar bir araç olarak kullanılmaktadır (Höltje vd., 2003).

Çalışmanın Amacı

Bu araştırmada; bileşimi bilinen yumuşak çeliğin hidroklorik asit ortamındaki korozyon davranışına, değişik derişimlerdeki ve farklı sıcaklıklardaki *p*-aminoasetanilit ve yeni sentezlediğimiz Metil N-4-((E(-2-Hidroksibenzilitamino)fenilformimitin (Schiff bazı) inhibitör etkilerini, elektrokimyasal yöntemler (elektrokimyasal impedans spektroskopisi, lineer polarizasyon direnci ve potansiyodinamik polarizasyon) uygulanarak incelenmesi ve uygulamaya yönelik inhibitör maddelerin bulunması amaçlanmıştır. Ayrıca, kuantum kimyasal hesaplamalarla *p*-aminoasetnilit ve Schiff bazının elektronik özellikleri araştırılarak korozyon davranışları ve moleküllerin olası adsorpsiyon merkezlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

2.1 Korozyonun Tanımı ve Önemi

Korozyon genel olarak;

- 1) Maddelerin, metal ve alaşımların çevrelerinin çeşitli etkileri ile kimyasal ve elektrokimyasal değişimi ya da fiziksel çözünme sonucu aşınması,
- 2) Bir maddenin etrafı ile verdiği tepkimelerle bozulma ya da parçalanması,
- 3) Doğrudan mekanik olmayan etkenlerle maddenin parçalanması,
- 4) Oksitli minerallerden metal elde edilmesinin ters işlemi olarak tanımlanmaktadır.

Burada 1 ve 2 numaralı tanımlar daha çok tartışılacaktır. Çünkü metal ve alaşımlardan başka, endüstride yapı malzemesi olarak kullanılan; seramik, plastik, kauçuk, emaye ve cam, güneş ışınları ve kimyasal özdeklerle parçalanır, çelik fırınlarının astarları, çeşitli etkenler ile aşınır ve yüksek sıcaklıkta erime yolu ile metallerin elde edilmesinde, bir metal diğeri içinde çözünür (Üneri, 1998). Korozyon çalışmaları üç açıdan önemlidir.

1) Ekonomik açıdan: Korozyonla kaybolan ve işe yaramaz hale gelen metallerin, korozyon önlemleri ile kazanılması, bir başka deyişle kazanılmış malzemenin ömrünü uzatarak daha verimli olarak kullanılması sağlanır.

2) Güvenlik açısından: Çalışmakta olan sistemlerde, korozyon sonucu meydana gelecek dayanım zayıflaması, sistemin çökmesine ve önemli kazalara neden olabilir. Örneğin; nükleer santrallerde, güç merkezinin ve nükleer atıkların depolanması, taşınması vb. konularda güvenlik çok önemlidir. Korozyondan kaynaklanan ve beklenmedik anda ortaya çıkan arızalar, affedilmez niteliktedir.

3) Kaynakların korunması açısından: Dünya rezervlerinin sınırlı olması nedeniyle boşa giden her türlü emek ve enerji dışında, metalik malzemelerin geleceğe ait stokları da verimsizce kullanılmış olacaktır. Bu arada daha iyi bir şekilde değerlendirilebilecek olan insan emeğinin boşa gitmesini de küçümsememek gerekir (Erbil, 1985).

2.2 Korozyon Türleri

Metallerin oksijenle tepkime vermeleri sulu ortamlarda (sulu korozyon, nemli korozyon v.s) ya da susuz ortamlarda (kuru korozyon ya da yüksek sıcaklık korozyonu) yürüyebilir. Kuru korozyon yüksek sıcaklıklarda metalin oksijenle birleşerek doğrudan oksit oluşturmasıdır. Bir metalin oksijenle verdiği tepkime basit olarak şöyledir:



Bu tepkimenin sağa doğru ilerlemesi korozyon olayını, sola doğru ilerlemesi ise metallerin doğadan metalürjik olarak elde edilmelerini gösterir. Ortamda su bulunduğu koşullardaki korozyonda tepkimeye su da katıldığı için korozyon ürünleri ilk aşamada hidroksitlerdir. Koşullara bağlı olarak zamanla oksitlere dönüşebilir.



Aynı ortamda, sıcaklığın değişmesine bağlı olarak sulu ve kuru korozyonu birlikte görmek mümkündür. Örneğin demirin düşük sıcaklıklarda su buharı atmosferindeki korozyonu sulu korozyon iken;



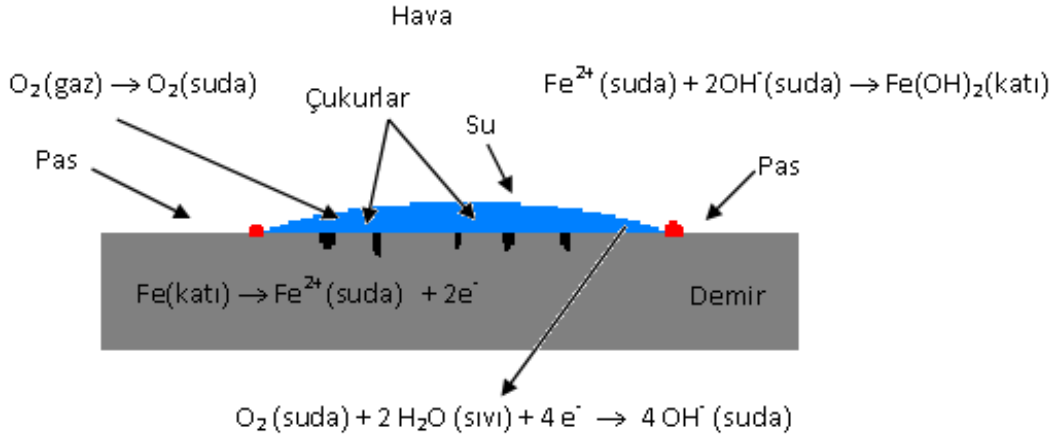
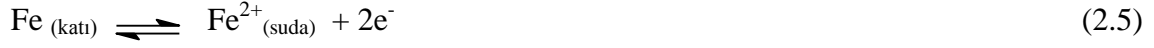
Aynı metalin yüksek sıcaklıkta su buharındaki (kızgın buhar) korozyonu kuru korozyondur.



Metalin ve ortamın doğasına, sıcaklığına, zamana, oluşan ürünlerin kararlılıklarına vb. bağlı olarak, metallerin metalik karakterlerini yitirip doğal kararlı bileşiklerine dönüşmeleri yani korozyonları oldukça karmaşık bir olaydır (Erbil, 1985).

Demirin korozyonunda aşağıdaki elektrokimyasal tepkimeler meydana gelir;

Anodik tepkime:



Şekil 2.1. Demirin korozyonundaki elektrokimyasal tepkimeler

Oksijensiz ortamlarda katodik tepkime:



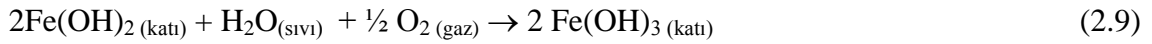
Oksijen içeren nötr veya hafif bazik ortamlarda katodik tepkime:



Tepkime sonucunda oluşan OH⁻ iyonları, Fe²⁺ iyonları ile demir(II) hidroksite dönüşür.



Demir (II) hidroksit,



tepkimesiyle demir (III) hidroksite (hidratlaşmış demir (III) oksit Fe₂O₃ · X H₂O pas olarak bilinir) dönüşür. Ancak uygulamada demirin korozyonu, bu denli basit değildir. Sulu çözeltilerde demirin, korozyonu sonucunda Fe²⁺, HFeO₂⁻, Fe³⁺, FeOH⁺, FeO₄⁻ çözünen iyonlarını ve FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ katı bileşiklerini verdiği bilinmektedir (Fine ve Beall, 1990; Chang, 1994).

Demirin çözünmesinde, metal yüzeyinde adsorplanmış iyonların ve su moleküllerinin önemli rol oynadığı literatürlerde vurgulanmıştır. Hidroksit ve klorür iyonlarının metalin çözünmesinde etkilerini anlamak için aşağıda verilen mekanizma ile açıklanır.

Hidroksit mekanizması;



Klorür mekanizması;



Hidroksit mekanizması, hidratize demir hidroksit oluşumunda, demirin çözünmesini katalizleyen aradaki adsorplanmış hidroksit iyonlarını kapsar. Yüzey aktif klorür iyonları varlığında, klorür ve hidroksit iyonları arasında yarışmalı bir adsorpsiyon söz konusudur. Klorür adsorpsiyonu, yüksek klorür ve düşük hidroksit derişimlerinde hidroksit adsorpsiyonundan daha kolay olmaktadır. Buna göre, demir yüzeyinde oksit tabakası bozulmakta ve korozyon hızlanmaktadır (Sato, 1989).

2.3 Korozyonun Mekanizması

Her türlü sulu ortam korozyonunun mekanizması elektrokimyasal bir pilin mekanizmasıyla aynıdır. Bir korozyon olayının mekanizmasını ayrıntılı olarak inceleyebilmek için aşağıdaki basamakları ele almak gerekir:

1) Elektrokimyasal pil mekanizmasında yürüyen korozyon tepkimesinin anot ve katot tepkimeleri ayrı ayrı ele alınmalıdır. Anotta çözünen metalin çözünme miktarı Faraday yasalarına uygun olarak yürür. Çözünen kütle ile elektrokimyasal pil mekanizmasına göre yürüyen olaylar bağlantılıdır.

2) Pil mekanizmasına göre yürüyen anot ve katot tepkimelerinin enerji ilişkilerinin bilinmesi gerekir. Bir tepkimenin kendiliğinden yürümesi tepkime serbest enerjisinin (ΔG) işaretine bağlıdır. Negatif işaretli olduğu koşullarda mutlak değerinin büyüklüğü oranında, tepkime kendiliğinden yürüme yönünde isteklidir.

3) Termodinamik olarak olanaklı olan korozyon tepkimelerinin son olarak kinetiğini araştırmak gerekir. Termodinamik incelemeler sonucu bir metalin bağımsızlık koşullarında olduğu saptanırsa, korozyon tepkimesi termodinamik olarak olanaklı değildir. Örneğin altın su içine daldırıldığında korozyona karşı bağımsızdır ve korozyona uğramaz. Metalin pasif koşullarda olduğu saptanırsa, korozyon tepkimesi termodinamik olarak olanaklıdır, fakat korozyon hızı o kadar küçüktür ki korozyona uğramadığı varsayılabilir. Kromun oksitleyici bir asit içine daldırılması halindeki durum buna örnektir. Termodinamik incelemeler sonucu metalin aktif koşullarda olduğu saptanırsa korozyon olur ve korozyon hızı da oldukça büyüktür. Asitli ortamda demirin korozyonu bu koşullara örnek olarak gösterilebilir (Erbil, 1985).

2.4 Korozyonun Termodinamiği

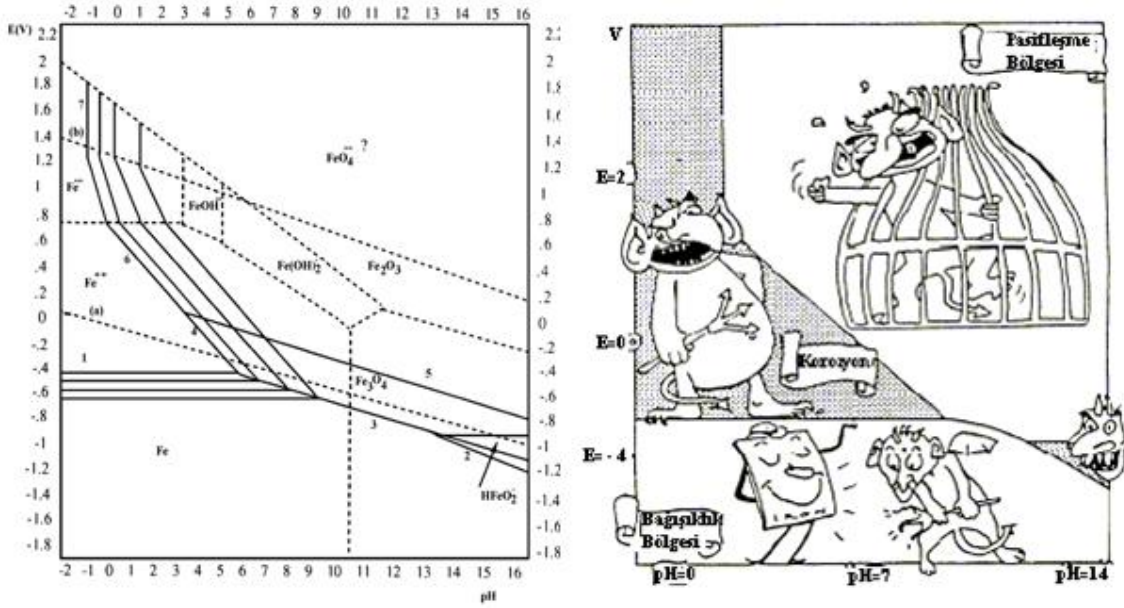
Korozyon olayları, kimyasal olaylar olarak cereyan ettiğinden korozyonun olup olmayacağı termodinamik yoldan bulunabilir. Çünkü tepkimeye giren maddeler ayrı ayrı fazlar şeklinde bir arada bulunabilmektedirler. Söz konusu fazlar ve oluşan tepkimeler üç kısma ayrılır; korozyona giren metalin aktivitesi, korozif ortamın aktivitesi ve faz sınırının spesifik özellikleri. Gerek metalik malzeme ve gerekse sulu korozif ortamın her ikisi de elektriksel bakımdan iletkenlerdir. Bunların arasında meydana gelen kimyasal tepkimeler, elektrik yüklü taneciklerin faz sınırlarındaki transferleri ile gerçekleşir. Bu sebeple sulu ortamdaki metallerin korozyonunu elektrolitik korozyon şeklinde tarif etmek mümkündür. Korozyon olan bir ortamda doğal olarak elektrokimyasal bir tepkime vardır. Her türlü elektrokimyasal tepkimenin “katot” olarak

adlandırılan elektrot üzerinde yürüyen “indirgenme”, “anot” olarak adlandırılan ise “yükseltgenme” tepkimesidir (Erbil, 1985).

2.5 Potansiyel-pH Diyagramları

Elektrokimyasal tepkime için “potansiyel-iyon aktifliği” arasında Nernst bağıntısına göre bir ilişki kurulabilmektedir. İyon aktifliği H^+ iyonlarının aktifliğini belirtiyorsa bu pH türünden ifade edilir. Bu durumda “potansiyel-iyon aktifliği” yerine “potansiyel-pH” ilişkisinden söz edilir. Bir ortamda olması muhtemel birçok tepkime vardır. Hepsini bir arada tasarlayabilmek için bir diyagram üzerinde göstermek gereklidir. İlk kez Pourbaix (1990) tarafından çizilen bu diyagramlara “Pourbaix diyagramları” ya da “potansiyel-pH diyagramları” denir.

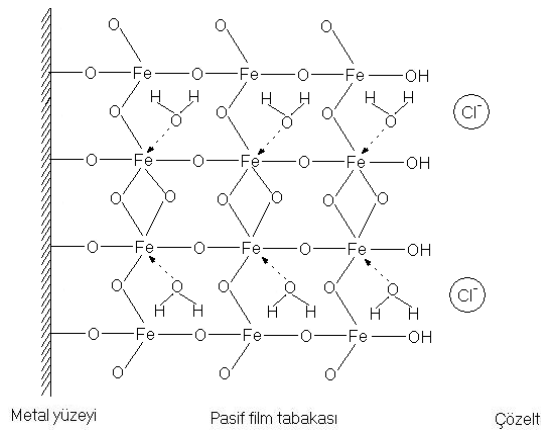
Pourbaix diyagramlarında elektrokimyasal termodinamikten yararlanılmaktadır. Bu diyagramlarda söz konusu korozyon olayında ortamın pH’ı elektrot potansiyellerine karşı grafiğe geçirilmiştir (Pourbaix, 1990). Demirin sulu ortamdaki korozyonu ve sonucunda oluşabilecek katı bileşikler: FeO , Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 tür. Çözünen ürünleri ise Fe^{2+} , Fe^{3+} , $HFeO_2^-$, FeO_2^{2-} , $FeOH^+$, $Fe(OH)_2^+$, FeO^{2+} , FeO_3^{2-} , FeO_2^+ ve FeO_4^{2-} dir. Ancak FeO_4^{2-} kesin olarak kanıtlanmamıştır. Yukarıda oluşması olanaklı ürünlerin oluşma tepkimeleri yazılıp, $\sum \gamma_i \mu_i = 0$ bağıntısı yardımıyla, denge potansiyelinin pH ve çözünen bileşiğin derişimine bağlılığını veren bağıntılar elde edilir. Bu bağıntılardan faydalanarak Pourbaix diyagramları hazırlanır (Erbil, 1984). Demirin potansiyel-pH diyagramı Şekil 2.2.’de gösterildiği gibidir. Potansiyel ve pH’a bağlı olarak değişik iyon ya da oksitler oluşmaktadır. Bu diyagramda demir için bağışıklık, pasiflik ve korozyon bölgeleri olmak üzere üç bölge vardır. Değişik türler arasındaki çizgiler denge eğrileridir. İyonların oluştuğu bölgeler korozyon bölgesi, oksitlerin oluştuğu bölgeler ise pasiflik bölgesidir (Üneri, 1984).



Şekil 2.2. Demir-su sistemi için potansiyel-pH grafiği

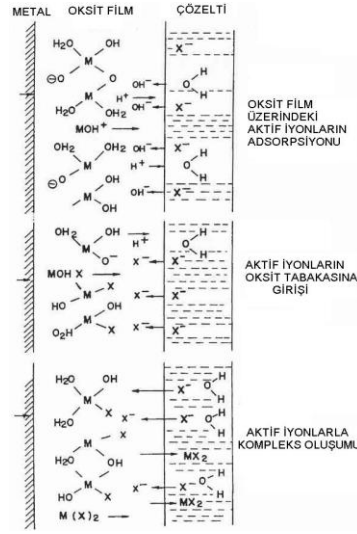
Pourbaix diyagramları metallerin korozyonu hakkında yeterli bilgi vermez. Korozyon potansiyelinin tahminine yardımcı olurlar ve korozyon hızı hakkında hiç bilgi vermezler. Korozyon hızının ölçülmesi kinetik bir sorundur, korozyonun kinetiği bilinmelidir. Değişik yöntemlerle korozyon hızı ölçümleri yapılmalıdır (Bayol, 2005).

Demir üzerinde pasif filmin oluşumunda kristalize oksit olarak bilinen ve pasif filmin iç tabakadaki Fe_3O_4 ve dış tabakadaki $\gamma-Fe_2O_3$ çift tabakası şeklinde bulunur. Bu modelde, temel nokta sadece metal yüzeyine paralel iki boyut değil, aynı zamanda metal yüzeyine dik üçüncü bir boyutta oluşan bir yapı söz konusudur.



Şekil 2.3. Hidratlaşmış pasif filmin şematik görünümü

Hidratlaşmış pasif filmin yapısı ve pasif film $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, şematik olarak Şekil 2.3.'te gösterilmiştir. Çözeltide klorür gibi aktif bir iyonun bulunması halinde pasif film bölgesel olarak bozulur ve aşağıda şematik olarak gösterilen pasif filmin bozulması üç aşamada gerçekleşir (Şekil 2.4.). Önce, aktif iyon, oksit yüzeyine adsorplanır, daha sonra oksit içine girer ve son aşamada aktif iyon ile oksit yapı kompleks oluşturur. Klorür iyonundan kaynaklanan pasifliğin bölgesel olarak bozulmasına kırılma noktası ya da delinme potansiyeli denir.



Şekil 2.4. Aktif iyonlar tarafından pasif filmin bozulmasının şematik görünümü

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

2.6 Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri

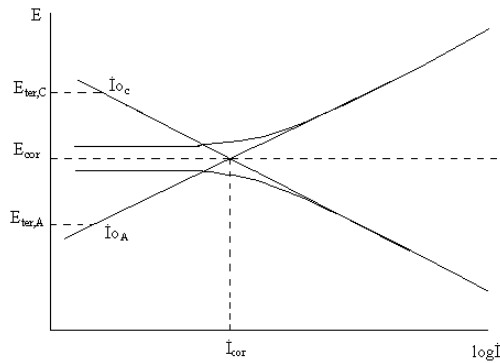
Elektrokimyasal yoldan korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metal üzerindeki anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımın ölçülmesidir. Dolaylı yoldan korozyon hızı ölçülmesinin özü akım-potansiyel ölçmesidir. Akım ya da potansiyelden biri denetimli olarak uygulanarak diğerinin değişimi kaydedilir. Akımın denetimli uygulanması halinde potansiyel değişimi ölçülür ve yöntem genel olarak "Kronopotansiyometrik yöntem" ya da "İntensiyostatik yöntem" olarak adlandırılır.

Akımın değişik hızlarla sürekli değiştirilmesi ve buna karşılık değişen potansiyel değerlerinin sürekli kaydedilmesi de olanaklıdır.

Bu durumda yöntemin adı "intensiyodinamik yöntem" dir (potansiyostatik yöntem). Potansiyelin denetlenerek akım değişiminin ölçülmesi ise "kronoamperometrik yöntem" dir. Bu yöntemin uygulanmasında da uygulanan sabit potansiyel değerlerine karşı kararlı akım değerleri ölçülür. Potansiyelin belirli hızlarda değiştirilerek bunu karşılayan akım şiddetinin ölçülmesi de "potansiyodinamik yöntem" dir ($E=K.t$, $i=f(t)$). Akım-potansiyel eğrisi elde edilirken çalışılacak potansiyel aralığı, korozyon hızının belirleneceği yöntemeye göre seçilir. Bu amaca yönelik başlıca iki elektrokimyasal yöntem bilinmektedir.

2.6.1 Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve/veya da katodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Kuramsal olarak, korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlendiği akım korozyon akımıdır. Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek doğrusal kısmı çok önemlidir ve bu bölgenin güvenli olması için, korozyon potansiyelinden en az 40-50 mV sonra başlaması ve akımın en az 10 kat artmasına kadar sürmelidir (Şekil 2.5). Akımın 10 kat artmasını sağlayacak potansiyel aralığı eğrinin doğruluğu içindir. Korozyon potansiyeli dolayındaki potansiyel aralığı ise; anodik eğrideki katodik akımın ya da katodik eğrideki anodik akımın katkısını en aza indirmek içindir.



Şekil 2.5. Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu

Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemi, aktivasyon denetimli tepkimeler için geçerlidir. Difüzyon denetimli tepkimelerde, korozyon akımı katodik sınır akımı büyüklüğündedir. Metalin pasif olduğu koşullarda ise korozyon akımı pasiflik akımına eşittir. Sözü edilen son iki durumda korozyon hızının ölçülmesi için, sırasıyla katodik sınır akımının ya da pasiflik akımının ölçülmesi yeterlidir.

2.6.2 Polarizasyon direnci yöntemi

Korozyon hızının belirlenmesinde, laboratuvar ve sahada kolayca uygulanabilen, elektrodun yüzey yapısını bozmayan elektrokimyasal bir teknik olan, polarizasyon direnci yöntemi kullanılır. Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının belirlenmesi için Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi, laboratuvar koşullarında kolayca uygulanabildiği halde uygulamada bazı zorlukları vardır. Akım-potansiyel eğrilerinin çizimi için gerekli düzen kurulsun bile, eğrilerin çizimi sırasında büyük akım geçeceğinden işletme koşullarında doğrudan uygulanması sakıncalıdır.

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

$$\Delta E / \Delta i = (1/i_{\text{cor}}) [(b_a \cdot b_c) / 2,3(b_a + b_c)] \quad (2.16)$$

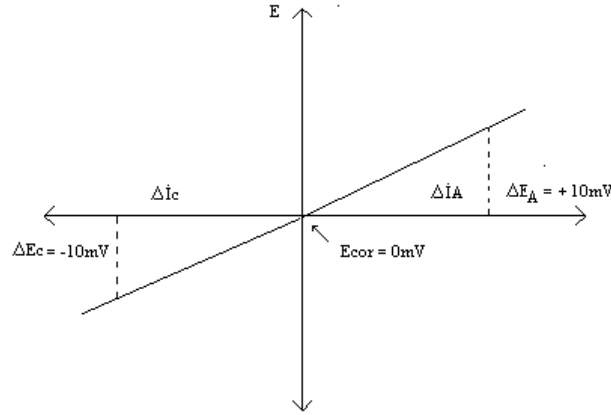
$$B = (b_a \cdot b_c) / 2,3(b_a + b_c) \quad (2.17)$$

$$R_p = (1/i_{\text{cor}}) \cdot B \quad (2.18)$$

$$i_{\text{cor}} = B \cdot R_p^{-1} \quad (2.19)$$

Bu bağıntıda, R_p : Polarizasyon direnci, B ise anodik (b_a) ve katodik (b_c) Tafel eğimlerine bağlı bir sabittir. $\Delta E / \Delta i$ = akım-potansiyel eğrisinin eğimidir ve "polarizasyon direnci: R_p " olarak adlandırılır (x eksenini = i, y eksenini = E). Δi ya da ΔE farkı, sırasıyla korozyon potansiyelinden itibaren uygulanan akım ve potansiyeldir.

Polarizasyon direncini belirlemek üzere çizilen bir eğri örnek olarak Şekil 2.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen bir akım-potansiyel eğrisi

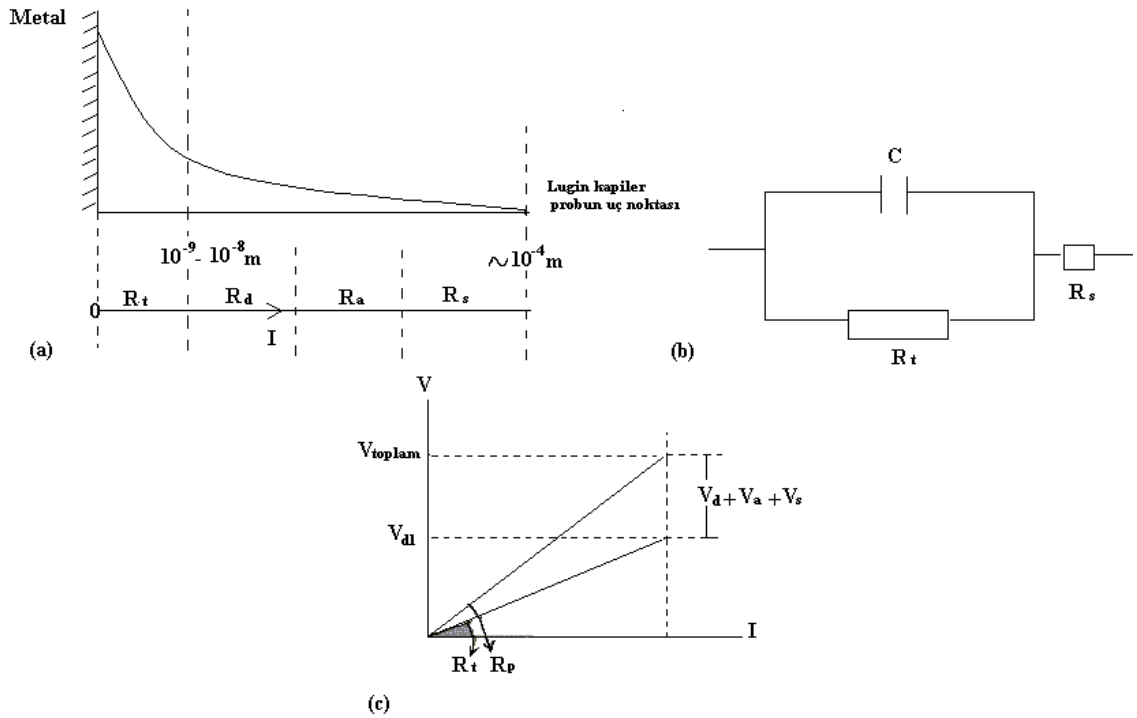
Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi çok kolay ve hızlı bir yöntemdir. Deney elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasında ilk ölçülen potansiyel korozyon potansiyelidir. Bir üreteçten değişken bir direnç yardımıyla, deney elektrodu ile karşı elektrot arasına belirli akımlar uygulanır ve her akım uygulamasından sonra potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan miktarı kaydedilir. Korozyon potansiyeli sıfır noktası kabul edilerek 2 ya da 3 nokta daha belirlenirse (yaklaşık 10mV aralığında) hepsinden geçen ortalama bir doğru çizilerek eğimi hesaplanır. Aynı işlem hem anodik hem de katodik yönde uygulanır. Çizilen eğrinin eğimi polarizasyon direncidir. Bu nedenle iki yönde de aynı potansiyel aralığında çalışma zorunluluğu yoktur (Erbil, 1985; Wheat, 1998; Elleithy vd., 1998).

2.6.3 Alternatif akım (AC) impedansı yöntemi

Korozyon hızı belirleme yöntemlerinden birisi de elektrodun yüzey yapısını bozmayan elektrokimyasal bir teknik olan alternatif akım (AC) impedans tekniğidir. Yüksek dirençli ortamlarda da ölçme yapılabilmesi, diğer yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır. Yöntemin özü, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım impedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Elektrot yüzeyine değişik frekans aralığında küçük genlikli, düşük frekanslı alternatif akım belli sürelerde uygulanmaktadır. AC impedans tekniği ile ölçülen polarizasyon direnci (R_p) toplam dirence eşittir. Polarizasyon direnci; yük transfer direncine ($R_t = R_f$ faradik direnç) ek

olarak çift tabakanın kapasitif direnç (R_c), difüz tabaka boyunca oluşabilecek indüktif direnç (R_d) ve dışa doğru birikintilerin oluşturduğu direnç (R_a) v.b. dirençleri içermektedir (Erbil, 1987; Erbil, 2002). AC yöntemiyle değişik ortamlarda elde edilen kompleks diyagramlar incelendiğinde genel olarak yarım daireden sapan koniklerin elde edildiği görülür.

Sapma daha çok düşey eksen boyunca gösterilen kompleks impedans üzerinde yoğunlaşmaktadır. Yapay elektronik bir eşdeğer devre yardımıyla elde edilen kompleks diyagramlar teoriden beklenen yarım daire biçimine tam uymakta, alüminyum ile elde edilen diyagramlar ise yarım daireye çok yaklaşmaktadır. Yapay hücrelerde gerçek kondansatörler kullanılmakta, alüminyum yüzeyinde oluşan ince oksit filmi de gerçek bir kondansatöre yakın özellik göstermektedir. Alüminyum yüzeyindeki ince oksit filmi dışında kalan poröz oksit ve difüz tabakanın toplam kapasiteye katkısı önemsiz kalmaktadır. Oysa herhangi bir basit sistemde, örneğin Fe/çözelti sisteminde difüz tabakanın etkisi önemli olmakta ve metal/çözelti ara yüzeyinin temsil ettiği kondansatör gerçek bir kondansatörden farklı davranmaktadır.

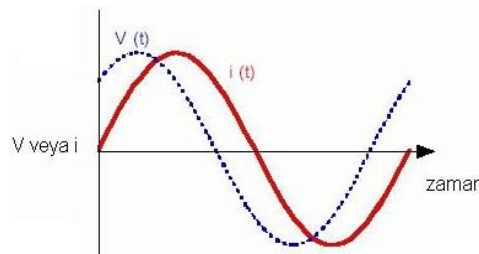


Şekil 2.7. (a) Metal/Lugin kapiler arasındaki dirençler, (b) metal/çözelti ara yüzeyi için eşdeğer devre, (c) R_p ve R_t 'nin karşılaştırılması ($R_p = R_t (R_f) + R_d + R_a + R_s$) (R_s : çözelti direnci)

Gerçek bir kondansatörün plakalarında yükler elektron hareketleri ile denetlenirken metal/çözelti ara yüzeyinde; metal tarafını elektronlar çözelti tarafını ise iyonlar denetlemektedir. Elektron ve iyonların büyüklük ve hareketlilik bakımından farklılıkları, teoriden beklenen değerlerin sapmasına neden olmaktadır. AC impedansı yönteminde küçük alternatif akım frekanslarında gözlenen indüktif lupların oluşması da aynı nedenlere dayanıyor olmalıdır (Erbil, 1987).

Nyquist diyagramlarında düşük ve yüksek frekanslardaki reel impedans farkı R_t , çift tabakanın yapısına göre; iyonik kısımda metal yüzeyine adsorbe olan iyonlar ile metal yüzeyinden çözeltiliye doğru en az $10^{-9} - 10^{-8}$ m uzakta bir OHP (dış Helmholtz tabakası) tasarlanabilir. Lugin kapilerinin metal yüzeyinden en fazla 10^{-4} m uzakta olduğu varsayıldığında, Lugin kapileri ve OHP arasında önemli bir mesafe vardır (OHP'nin kalınlığından $10^4 - 10^5$ kat daha fazla uzağında). Difüz tabakada adsorplanmış türler (herhangi bir molekül ya da iyon varlığı) ve çözelti bölgesine karşılık gelen her bir katkı, ölçülen dirençte hesaba katılmak zorundadır (Şekil 2.7.a). Bu görüşe göre, direnç, metal/OHP arasında R_t 'ye eşit olmak zorundadır. Diğer bütün dirençler akım üzerinde basit (küçük) dirençler olarak düşünülmelidir. Öyleyse ölçülen R_p - R_t ilişkisi Şekil 2.7.c'de verildiği gibidir, burada akıma karşılık gelen toplam potansiyel düşmesi, V_{toplam} ve difüz tabakadaki potansiyel düşmesi, V_{dl} 'dir. Nyquist diyagramlarında düşük ve yüksek frekanslardaki reel impedans farkı, R_p olarak değerlendirilmektedir ve R_p bütün dirençlerin toplamı olarak alınmaktadır (Özcan vd., 2002).

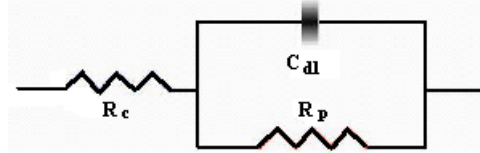
Şekil 2.8.'de, AC impedans spektroskopisi ölçümlerinde, alternatif akımın bir sinüzoidal dalgası görülmektedir.



Şekil 2.8. Sinüzoidal dalga (sinüs dalgası)

AC impedans yönteminin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir “Elektronik eşdeğer devre”

tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenir (Şekil 2.9.). Bu şekil, bir korozyon sisteminde metal/elektrolit ara yüzeyinde oluşan çift tabakayı temsil etmektedir. Çift tabaka kapasitesi C olan bir kondansatöre eşdeğer kabul edilmektedir. İmpedans spektroskopinin temelini oluşturmaktadır.



Şekil 2.9. Eşdeğer devre modeli

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

Bu devrenin impedansı:

$$Z = Z_r + iZ_i = R_c + \frac{R_p}{1 + i\omega R_p C_{dl}} \quad (2.20)$$

$$\omega = 2\pi f, i = \sqrt{-1}$$

Burada;

Eşitlik 2.20'nin son teriminin pay ve paydası $1 - i\omega R_p C_{dl}$ ile çarpımı;

$$Z = R_c + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} - \frac{i\omega R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (2.21)$$

Eşitlik 2.20 ve 2.21 karşılaştırılırsa, Z_r ve Z_i 'nin aşağıdaki eşitliklere eşit olduğu kolayca görülür:

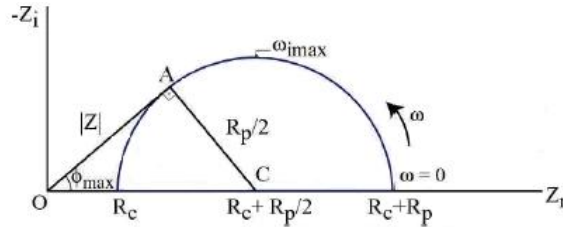
$$Z_r = R_c + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (2.22)$$

$$Z_i = -\frac{\omega R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} \quad (2.23)$$

$$\left[Z_r - \left[R_c + \frac{R_p}{2} \right] \right]^2 + Z_i^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (2.24)$$

Eşitlik 2.24 merkezi $(R_c + R_p/2, 0)$ ve yarıçapı $R_p/2$ olan bir çember denklemdir. Bu eşitliğin grafiği Z_r yatay eksen ve Z_i dikey eksen üzerinde gösterilerek bir grafik çizilirse Şekil 2.10.'da verilen Nyquist diyagramı elde edilir (Not: Araştırma sırasında kullanılan cihazın özelliğinden dolayı Bölüm 5'te verilen diyagramlarda Z_r yerine Z' , Z_i yerine Z'' kullanılmıştır). Şekil 2.10.'da görüldüğü gibi Nyquist diyagramları, iki bölümden oluşmaktadır. Yüksek frekans bölgesinde diyagram yarım daireseldir. $1/2R_p$, $Z_{i\max}$ 'a eşittir (Erbil, 1987; Gabrielli ve Keddan, 1992).

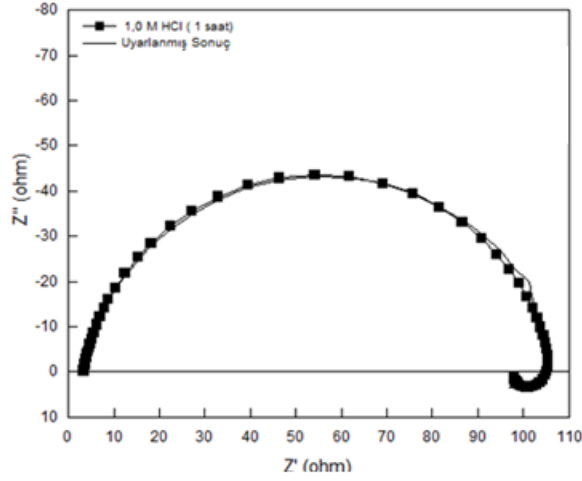
Eşitlik 2.22 ve 2.23'ten, frekans sifıra yaklaştıkça Z_r 'nin $R_c + R_p$ 'ye eşit olduğu, frekans sonsuza yaklaştıkça Z_i 'nin R_c 'ye eşit olduğu kolayca görülür. Polarizasyon direnci belirlendikten sonra eşitlik 2.19 yardımıyla korozyon hızı, i_{cor} belirlenir. Nyquist diyagramında büyük çaplı yarım daireler, polarizasyon direncinin sayısal olarak dairenin çapına eşit olduğunu gösterir. Bu durumda, korozyon hızı küçük olmaktadır. Korozyon arttıkça, yük transfer direnci değerleri azalır, dolayısıyla, Nyquist diyagramlarında yarı dairelerin çapı azalır. Teorik olarak elde edilen eşitlik 2.22 ve 2.23'e göre deneysel bulgular bir yarım dairesel eğriyi vermelidir.



Şekil 2.10. Şekil 2.9.'da verilen elektrik devresinin impedansının Nyquist diyagramı

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

AC impedans tekniği uygulanması kolay olduğundan, kullanımı son yıllarda artmaktadır (Erbil, 1987; Tüken vd., 2000). AC impedans spektroskopisi, laboratuvar koşullarında yaygın bir şekilde, korozyon hızının belirlenmesi yanında, kaplama ve korozyon inhibitörlerinin etkilerinin incelenmesinde (Bayol, 2005; Gürten vd., 2002). sıkça kullanılan bir tekniktir. Yaptığımız bu tez çalışmasında 1 M HCl çözeltisi içerisindeki yumuşak çelik elektrot ile elde edilen Nyquist diyagramı ve ZView2® yazılımıyla uyarlanan diyagram Şekil 2. 13.'te örnek olarak verilmiştir.



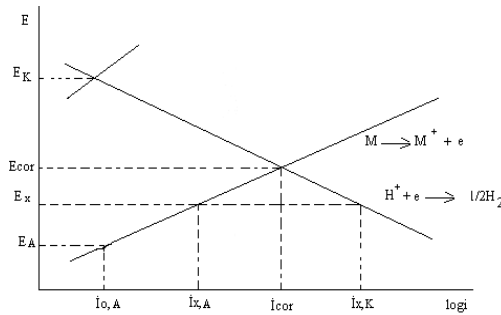
Şekil 2.11. 1,0 M HCl içerisinde yumuşak çelik elektrodun Nyquist diyagramı

2.7 Korozyonu Önleme Yöntemleri

2.7.1 Aktif koruma

2.7.1.1 Katodik koruma

Katodik koruma, metalin potansiyelini katodik yönde değiştirerek çözünmesini önleyen bir uygulamadır. Durumu kısa olarak özetleyebilmek için Şekil 2.12.'de verilen Evans diyagramını ele alalım. Şekil 2.12.'de gösterilen diyagrama göre korozyona uğrayan M metali $M \rightleftharpoons M^+ + e^-$ tepkimesine göre çözünürken, katotta H^+ iyonlarının indirgendiği varsayılmıştır. E_K , katodik tepkimenin, E_A 'da anodik tepkimenin denge potansiyelidir. E_{cor} , korozyon potansiyeli olup, bu potansiyelde metalin korozyon hızı I_{cor} 'dur.



Şekil 2.12. Korozyon sistemini gösteren Evans diyagramı

Korozyon potansiyeli olarak tanımlanan ve sistemin karma potansiyelini temsil eden E_{cor} değeri bir dış etki ile aşağı doğru çekilirse, metalin çözünme hızı da küçülür. Örneğin E_{cor} değeri E_x 'e getirildiğinde, metalin çözünme hızı da $\dot{I}_{X,A}$ olup, bu potansiyelde katodik tepkime hızı $\dot{I}_{X,K}$ büyüklüğündedir. $\dot{I}_{X,A}$ ve $\dot{I}_{X,K}$ arasındaki fark bir dış kaynaktan sağlanır. Metallerin korozyona karşı katodik olarak korunmalarını sağlamak üzere uygulanan “katodik koruma potansiyeli” iki yoldan sağlanır:

1) Bir dış enerji kaynağından potansiyel uygulayarak katodik koruma: Bu amaçla bir elektroliz devresi kurulur. Devrede korunacak metal katot olacak şekilde bağlantı yapılır. Anot olarak dayanıklı bir metal ya da alaşım seçilir. Değişken bir direnç aracılığı ile belirli bir miktar akım uygulayarak potansiyelin koruma potansiyeline gelmesi ve potansiyelin orada kalması sağlanır.

2) Kurban anot ile katodik koruma: Korunacak metalden daha aktif olan bir başka metal ya da alaşım, korunacak metale bağlanır. Aktif metal, çiftin anodu olacağından korunacak metal katot olur ve korozyona karşı korunmuş olur.

2.7.1.2 Anodik koruma

Anodik koruma, metalin potansiyelini korozyon potansiyeline göre daha anodik değerlerde tutarak korozyon hızının azaltılması yöntemidir. Bu yöntemin uygulanabilmesi metalin pasifleşmesi ile bağlantılıdır. Pasiflik bölgesinde uygulanan potansiyel, metalin daha fazla aşınmasını önler. Metal başlangıçta bir miktar çözünerek yüzeyini kapatır ve pasif bir tabaka oluşturur. Uygulanan anodik pasif potansiyelde, oluşan pasif tabakanın sürekliliği sağlanır. Bu yöntemle çalışılırken koşulların çok iyi araştırılması gerekmektedir. Yapılacak bir hata korozyonu daha da hızlandırabilir (Erbil, 1985).

Anodik yükseltgenme sonucu metal yüzeyine kazandırılan özellikten dolayı, pasiflik en önemli elektrokimyasal olaylardan biridir. İyon haline gelen metal yüzeyden uzaklaşp çözelti içine karışmak yerine, daha yüzeyde iken oksijenle birleşerek yüzeyde çökelirse, metal ile ortam arasındaki bağlantıyı keseceğinden korozyonun daha fazla sürmesini önler ve bu olaya "pasiflik" denir. Metal oksitler halinde, yüzeyde oluşan film tabakası

çeşitli kalınlıklarda ve çeşitli porozitelerde olabilir. Poröz yapılı oksitlerin koruyuculuğu çok olmadığından, yüzeyinde poröz oksit oluşan metal pasifleşmiş sayılmaz. Porozitesi en az olan koruyucu ve oldukça kalın oksit tabakaları ya da metal yüzeyinde oksijen adsorpsiyonundan ibaret olan çok ince oksit tabakaları metale büyük korozyon direnci kazandırır. Pasifleşen her metal için, pasiflik her zaman kararlı olmaz. Bu nedenle pasifliği "kararlı" ya da "kararlı olmayan" pasiflik diye düşünmek gerekir. Örneğin alüminyumun pasifliğini sağlayan $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (hidrogillet) kimyasal maddelerde kolay çözülmez ve anodik ya da katodik akım uygulamasıyla indirgenemez. Bu nedenle kararlı bir oksittir. Yüzeyi son derece sıkı kapatarak korozyonu önler ve alüminyumun pasifliği kararlı bir pasifliktir. Bunun yanında, kimyasal maddelerden ve uygulanan dış akımdan kolayca etkilenen oksitlerin oluşturduğu pasiflik hiçbir zaman kararlı olmaz. Demirin derişik HNO_3 'te pasifleşmesi ve seyreltik HNO_3 'te pasifliğin kolayca bozulması buna örnek olabilir (Erbil, 1985).

2.7.2 Pasif koruma

2.7.2.1 Organik ve inorganik kaplama

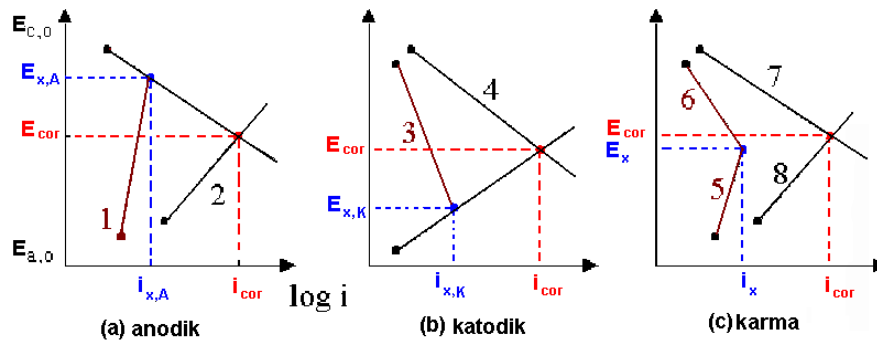
Metalin yüzeyini kaplayarak korozif ortamla bağlantısını kesmek, korozyondan koruma uygulamalarının en yaygın olanlarından biridir. Kaplamalar organik boyalarla veya metalik boyalarla yapılabilir. Kaplamanın iyi yapılabilmesi için kaplama yapılacak metalin yüzeyinin temiz ve kuru olması gerekmektedir. Kaplama iyi yapılmazsa, yani yüzeyde kaplanmamış metal kısımlar bulunursa kaplanmamış yüzeylerde korozyon daha hızlanır ve kaplanmamış halinden daha hızlı korozyon devam eder. Kaplama yapılacak metale uygun bir kaplama maddesi seçilmesi gerekir. Organik kaplamalar metal yüzeyinin kapatılmasında en çok uygulanan kaplamadır. Organik kaplamalar çeşitli boyalar, laklar, polimer maddeler kullanılarak yapılabilir. Organik boyalardan başka metalin yüzeyini kaplamada polivinilklorür (PVC), politetrafloretillen (teflon), epoksi reçineler, polistirenbütadien (Buna S) gibi termoplastik, termoset ve plastikler kullanılmaktadır (Erbil, 1984).

Metalik kaplamalarda, kaplama metali, kaplanacak malzemedenden daha soy ise bu tür kaplama katodik kaplamadır. Kaplamanın çok sıkı olması ve yüzeyinin iyi kapanması

gerekir. Çelik üzerine elektrolitik Ni kaplama katodik kaplamalar için çok iyi bir örnektir. Kaplama metali kaplanacak malzemeden daha az soy ise kaplama anodik kaplamadır. Kaplama metali kurban anot gibi etkir. Bu tür kaplamalarda yüzeyin kapatıcı olması şart değildir. İnorganik metalik olmayan kaplamalarda yüzey camısı maddelerle kaplanabilir veya yüzey uygun bir oksitle kaplanarak korozyona karşı bir koruma sağlanabilir.

2.7.2.2 İnhibitörlerle koruma

Korozif bir ortama az miktarda eklendiğinde korozyonu yavaşlatan veya durduran maddelere inhibitör denir. Etkileri anodik ve/veya katodik tepkimeleri yavaşlatarak korozyon hızını azaltma şeklindedir. İnhibitörler, etkidikleri elektrokimyasal tepkime türüne göre Evans tarafından üç gruba ayrılmıştır (Şekil 2.13.). Toplam korozyon tepkimesinin anodik dalını yavaşlatan inhibitörler “anodik inhibitörler”, katodik dalını yavaşlatanlar “katodik inhibitörler”, her iki dalı birlikte yavaşlatanlar ise “karma inhibitörler” olarak adlandırılmıştır. Bir inhibitör sadece anodik tepkimeyi önlüyorsa ya anot yüzeyine adsorplanan pozitif yüklü iyonlar nedeni ile metal iyonlarının çözeltilmeye geçişi zorlaşmakta ya da elektrodun pasifleşmesi sonucu korozyon tepkimesinin süreceği aktif alan azalmaktadır. Anodik inhibitörlerin tersine katodik inhibitörler metal yüzeyini kısmen pasifleştirme gibi bir özelliğe sahip değildirler.



Şekil 2.13. Evans diyagramlarında korozyon inhibitörlerinin etkilerinin gösterimi

Katodik inhibitörler, oksijen iyonlaşması, oksijenin katoda difüzyonu ve hidrojen iyonlarının indirgenmesi gibi katodik tepkimelerin basamaklarının ilerleme hızını yavaşlatarak korozyon hızını azaltırlar. Bu olaylar ise metal yüzeyinde bölgesel

korozyon oluşturmazlar. Karma inhibitörlerin etkilerini, ölçülen potansiyele göre tahmin etmek zordur. İnhibitörün ortamda bulunmadığı (i_1) ve ortamda bulunduğu (i_2) koşullarda saptanan korozyon akımları arasındaki farktan etkinlikleri saptanır. Çoğu zaman korozyon potansiyelleri fazla değişmez. Sistemin özelliklerine göre, anodik ya da katodik inhibitörlerin de karma inhibitör gibi davranması olanaklıdır. İnhibitörler ayrıca organik inhibitörler ve inorganik inhibitörler olarak da adlandırılabilir ama bu sınıflandırma keyfidir. İnorganik ve organik inhibitörlerin etki mekanizmaları birbirinden oldukça farklıdır. İnorganik inhibitörler çoğunlukla nötr elektrolitler içinde kullanılır ve anodik tepkime üzerine etki ederek metalin pasifleşmesini sağlarlar. Organik inhibitörler çoğunlukla asit elektrolitler içinde kullanılır. Metal yüzeyinde oluşturdukları adsorpsiyon tabakası fazla kararlı olmaz ve etki mekanizmaları moleküler yapıları nedeniyle çok farklıdır.

Anodik inhibitörler:

Genel olarak anodik inhibitörler anyonlardır. Anyonlar, anot bölgelerine doğru göç ederler, çoğu kez oksijenin de etkisiyle metali pasifleştirirler. Anodik inhibitörler genelde ortofosfat, silikat, nitrit ve kromat gibi birçok inorganik inhibitörler ve organik benzoat gibi inorganik bileşiklerdir. Yükseltgeyici olmayan inhibitörler ancak çözülmüş oksijenin katkısıyla etkin olurlar. Anodik inhibitörler çok etkin ve geniş çapta kullanılmakta iseler de, istenmeyen bazı özelliklere sahiptirler. İnhibitör miktarı yeterli olmadığı ya da giderek azaldığı zaman tüm anot yüzeyinin örtülemediği durumla karşılaşılır. Bunun sonucu olarak küçük anot ve büyük katot çifti durumu ortaya çıkar. Bu durum çok tehlikelidir ve çukurcuk korozyonu gözlenir. Bu nedenle anodik inhibitörlere çoğu kez “tehlikeli” inhibitörler denir. Benzoat bu tehlikenin dışındadır, çünkü miktarı yeterli olmadığı zaman genel korozyon olur. Bir inhibitör sadece anodik tepkimeyi önliyorsa ya anot yüzeyine adsorplanan pozitif yüklü iyonlar nedeniyle metal iyonlarının çözeltilmeye geçiş hızı azalmakta ya da metalin pasifleşmesi sonucu korozyon hızı azalmaktadır. Nötr ortamlarda çoğunlukla karşılaşılan ve oldukça etkin olan pasifleşme halinde aktif yüzeyin azalması nedeniyle genel korozyon azalır. Anodik inhibitörler korozyon potansiyelini pozitif değerlere kaydırarak metal yüzeyini pasifleştirdikleri için bu inhibitörlere “pasifleştirici inhibitörler” denilebilir. Anodik inhibitörler katodik inhibitörlerden daha etkindir. Bununla birlikte anodik inhibitörler

ortama az miktarda ilave edildiklerinde korozyon hızını artırarak tehlikeli olabilirler. Bu nedenle anodik inhibitörler yeterince güvenilir değildir.

Katodik inhibitörler:

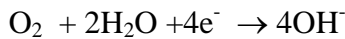
Asitli ortamlarda hidrojen indirgenmesi, nötr ya da yaklaşık nötr ortamlarda oksijen indirgenmesi gibi katodik tepkime üzerine etkiyerek korozyon hızını yavaşlatan inhibitörlere katodik inhibitörler denir. Genel olarak bu inhibitörler katyonlardır. Katot bölgelerine göç ederler, kimyasal ya da elektrokimyasal olarak çökelirler ve yüzeyi yalıtırlar. Bir örnek olarak asitli çözeltide demirin çözünmesini engelleyen As^{3+} ve Sb^{3+} iyonları verilebilir. Ortama eklendiğinde katodik reaksiyonun gidişini değiştiren inhibitörler etkilerini aşağıdaki yollarla gösterebilirler.

Katodik reaksiyon ürünleri metal yüzeyini kapatarak korozyon hızını küçültebilir.

Metal yüzeyine adsorplanan inhibitörün oluşturduğu ince film tabakası depolarizatörün metal yüzeyine girişini önleyebilir.

Eklenen madde depolarizatör ile kimyasal bağ oluşturarak, depolarizatörü etkisiz hale getirebilir.

Çoğu ortamlarda başlıca depolarizatör olan oksijenin katodik reaksiyon ürünü OH^- iyonlarıdır:



Katodik reaksiyonla oluşan OH^- iyonları metal yüzeyinde metal hidroksitler olarak çöker. Kapatılan yüzeyde katodik reaksiyon daha büyük aşırı gerilim gerektirdiğinden geriler. Katodik inhibitörler katodik tepkimelerin ilerleme hızlarını yavaşlatarak korozyon hızını azaltır ve korozyon potansiyelini negatif değerlere kaydırır. Katodik inhibitörlerin korozyon hızını yavaşlatması iki türlü olabilir:

- a) Metal yüzeyinde katot tepkimesinin sürdüğü alan küçüldüğü için hız azalır.
- b) Katodik tepkime basamaklarından biri yavaşlatılarak korozyon hızı azaltılır.

Katodik inhibitörler bölgesel korozyona neden olamadığı için güvenli inhibitörlerdir. Çözelti içinde yeterli miktarda bulunmasalar bile bir tehlike söz konusu değildir. Etkinliği daha az olmakla birlikte pratikte çok kullanılmaktadır.

Karma inhibitörler:

Karma inhibitörler hem anodik hem de katodik tepkimeler üzerine etkirler. Karma inhibitörler korozyon potansiyelini fazla değiştirmez. Korozyon akımını küçültürler (Erbil, 1984). Çeşitli inhibitörlerin etkinliği oksijen ya da kalsiyum iyonları ile daha çok artmaktadır. Araştırmalar iki inhibitörün birlikte eklenmesinin inhibitör etkisini arttırdığını ve küçük inhibitör derişimlerinde çukurcuk korozyonu tehlikesini de giderdiğini göstermiştir. Değişik iyonların metal yüzeyinde adsorplanma dereceleri onların adsorpsiyon enerjileri ile ilişkilidir ve en çok adsorplanabilenin etkinliği gözlenir.

Bu tip karma inhibitörler çoğu kez, kromat ya da nitrit gibi oksitleyici bir özdek ile ortofosfat ya da silikat gibi çöktürücü bir özdekten oluşurlar. Örnek olarak otomobil radyatörlerinde en sık kullanılan nitrit + benzoat karışımı, tuzlu suda etkin olan kromat + ortofosfat karışımı verilebilir. Birçok durumlarda anodik ve katodik inhibitörler birlikte kullanılırlar, polifosfat + kromat gibi.

Asitli ortamda kullanılan inhibitörler:

Asitler, endüstrinin farklı alanlarında ve birçok teknolojik proste kullanılırlar. Bu nedenle asitler içinde metal korozyonu ve böylece asitli ortamlarda inhibisyon çok önemlidir. Endüstride asit çözeltilerinin kullanıldığı alanlar; makine konstrüksiyonlarında ve metalürjide, yüzey tabakalarının uzaklaştırılması için yapılan pikling işlemleri, güç santrallerinde ve ısı mühendisliğinde ısı transfer düzeneklerinde yüzey filmleri ya da değişik tortular, bu arada korozyon ürünlerinin uzaklaştırılmasında, atom santrallerinin aktiviteyi sızdırmaması için kurulan izolasyon düzeneklerinin

temizlenmesinde, petrol ve gaz endüstrisinde yüzeyde oluşan çeşitli birikintilerin giderilmesinde, roket teknolojisinde, birçok kimyasal ve petro kimyasal üretimi yapan endüstri dallarında, asit endüstrisinde v.b. olarak sıralanabilir. Asitli ortamlarda metal korozyonu birçok madde tarafından önlenir. Bunlar klorür, bromür, iyodür iyonları, karbon monoksit, periyodik sistemin 5. ve 6. grubundaki azot, fosfor, arsenik, oksijen, sülfür, selenyum gibi elementleri yapısında bulunduran birçok organik maddelerdir. Organik moleküller yapılarında hetero atom grupları dışında ikili ya da üçlü bağlar bulundurlarsa daha etkin inhibitör özelliği gösterirler. Proteinler ve polisakkaritler gibi büyük molekül ağırlığına sahip organik moleküller de inhibitör özelliğine sahiptirler. Asitli ortamlarda metal korozyonuna karşı kullanılan inhibitörler çok çeşitli olmakla birlikte genel olarak kullanılanlar organik bileşiklerdir. Asitler içinde metal yüzeyi çiplaktır ve inhibitör etkisi söz konusu maddenin metal yüzeyine adsorpsiyonu ile başlar. İnhibitörün yüzeyde adsorplanması ile aktif yüzeyi küçülttüğü ve bunun sonucunda korozyon hızının yavaşladığı ileri sürülmektedir. Durum böyle ise yüzeyin kapatılması oranında korozyon hızı azalmalıdır. İnhibitörün yüzey kaplama kesri $\theta = 1$ olduğu zaman korozyon hızı sıfır olmalıdır. Oysa deneysel bulgulara göre $\theta \ll 1$ olduğu koşullarda bile korozyon hızı büyük oranda azalmaktadır. Bu davranış, inhibitörün metal yüzeyinde sadece aktif noktaları kapatması ile açıklanabilmektedir.

Son yıllarda yapılan araştırmalar, inhibitörün sadece yüzeyi kapatma etkisi göstermediği, metal yüzeyindeki yük dağılımını ve buna bağlı olarak da korozyon potansiyelini değiştirdiği fikrini desteklemektedir. Yüzey potansiyelinin değişmesi sonucu, sadece anodik reaksiyon değil katodik reaksiyon da etkilenmekte ve asitli ortamlarda katodik olayı üstlenen hidrojen redüksiyonu daha çok aşırı gerilim istemektedir. Katodik reaksiyonun yavaşlaması da dolaylı olarak korozyon hızını azaltmaktadır.

Adsorpsiyon inhibitörleri (iki yanlı etkiyen organik inhibitörler):

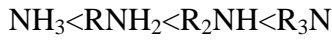
Bu inhibitörler en geniş sınıfı oluştururlar. Genel olarak bu inhibitörler organik bileşiklerdir, metal yüzeyinde adsorplanarak metalin çözünme ve metal yüzeyinde indirgenme tepkimelerini azaltırlar. Bu tip inhibitörler metalin bütün yüzeyinde

adsorplandıklarından genel olarak çift etkiye sahiptirler, yani hem anodik hem de katodik olayları engellerler. Ama etkileri çoğu kez birbirinin aynı değildir.

Bu inhibitörler üç grupta toplanabilirler:

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

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



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

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

Metil < Etil < Propil < Bütül < Amil

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

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

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

Organik moleküllerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların etkisi tam olarak bilinmemekle birlikte, deneysel sonuçlar bu grupların inhibitör etkinliğini artırdığını göstermektedir. Organik moleküllerde, -OH, -CHO, -COOH, -CN, -SN gibi gruplar ya da çift bağ, üçlü bağ, çiftleşmiş elektronlar varsa, madde ile metalin kolayca etkileşeceği ve sıfır yük potansiyelini değiştirerek etkin inhibisyon sağlayacağı ileri sürülmektedir. Organik moleküllerde bulunan fonksiyonel grupların etkisi, elektron yoğunluğunun bu gruplar üzerinde daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Birçok organik molekül azot, sülfür, oksijen, selenyum ya da fosfor gibi atomlar içeren en az bir fonksiyonel gruba sahiptir. Sözü edilen atomlar, oldukça elektronegatif olup, aromatik hidrokarbonlar ya da siklik bileşikler gibi üzerinde elektron dağılımının sürekli değiştiği moleküllerde bile polarlaşmayı kolaylaştırmaktadır. Fonksiyonel gruplarda bulunan bazı elementlerin adsorpsiyona katkılarının aşağıdaki sıraya göre değiştiği ileri sürülmektedir:

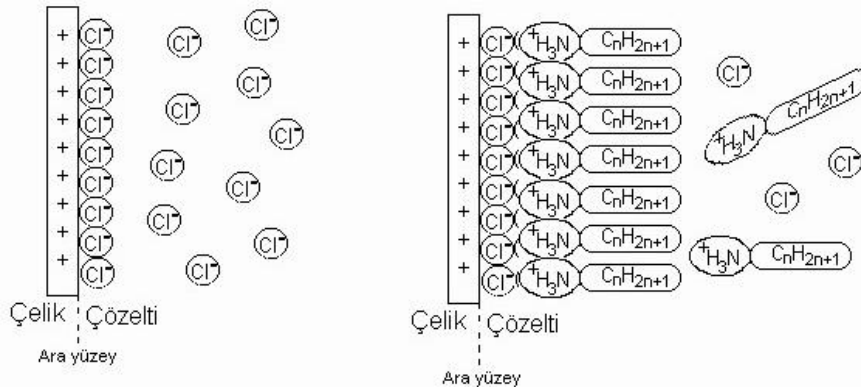
Selenyum > sülfür > azot > oksijen

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

moleküllerin metal yüzeyine kimyasal olarak tutunmaları sağlanır. Ayrıca, çökme, kompleks oluşumu, fiziksel tutunma vb. mekanizmalarla da inhibitör molekülleri metal yüzeyine tutunurlar (Luo vd., 1998a; Luo vd., 1998b).

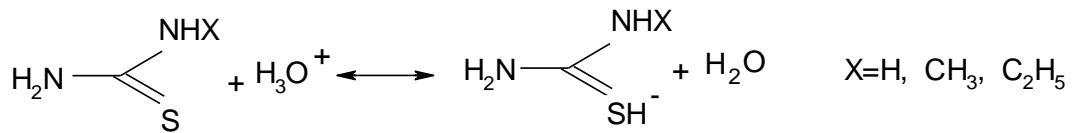
Asidik ortamda alkil aminler (R-NH₂) protonlanarak, R-NH₃⁺ oluştururlar. Pozitif yüklü çelik yüzeyine tutunamazlar, dolayısıyla alkil aminler, H₂SO₄ ortamında iyi bir inhibitör etkisi göstermezler. Klorürlü ortamda, negatif yüklü Cl⁻ iyonları pozitif yüklü çelik yüzeyine tutunurlar. Şekil 2.14.'te görüldüğü gibi çift tabaka içinde;

R-NH₃Cl \rightleftharpoons R-NH₃⁺ + Cl⁻ye ayrışır ($K_{çç} = [R-NH_3^+] [Cl^-]$). Çift tabakadaki (ara yüzeydeki) [R-NH₃⁺] ve [Cl⁻] çarpımı, çözünürlük çarpımına ulaştığında çift tabakada alkilaminyum klorür çökerek, koruyucu bir film tabakası oluşturur (Luo vd., 1998b).



Şekil 2.14. Amin klorürün asidik NaCl çözeltilerinde yumuşak demir yüzeyine çökmesinin şematik görünümü

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



Metal yüzeyine adsorpsiyon ile moleküllerin, korozyon süreci sırasında anodik ve/veya katodik tepkimeleri kontrol ettikleri ve inhibisyon etkinliğinin doğrudan doğruya

adsorplamış inhibitörlerin miktarıyla orantılıdır. Adsorpsiyon prosesi süresince, inhibitör molekülünün işlevsel grubu ve yapısı önemli rol oynamakta ve metal yüzeyine nötral organik bileşiklerin adsorpsiyonu sırasında bir elektron transferi gerçekleşmektedir. Nötral türlere ek olarak protonlanmış inhibitör molekülleri katyonik formlarıyla negatif yüklenmiş metal yüzeyine, elektrostatik olarak da adsorplanırlar.

Kullanılan inhibitörlerde; azot, kükürt gibi heteroatomları taşıyan bir fonksiyonel grup bulunmaktadır. İnhibitör etkide bu fonksiyonel grupların etkisinin yanı sıra molekülün geri kalan kısmı, elektron salarak fonksiyonel grup üzerindeki elektron yoğunluğunu artırarak adsorpsiyonu arttırmaktadır. Fonksiyonel grup üzerindeki elektron yoğunluğu arttıkça inhibisyon etkinliği de artmaktadır. Tiyoamitler ile yapılan bir çalışmada amino grubunun bir hidrojen atomunun elektron salıcı metil ve fenil gruplarıyla süstitüsyonunda koruma etkinliğinin arttığı bulunmuştur. İnhibitörlerin geometrik ve elektronik yapıları, bağ uzunlukları ve bağ açıları yardımıyla hesaplanmaktadır. E_{HOMO} (en yüksek enerjili dolu moleküler orbital), molekülün elektron verme eğilimini göstermektedir. E_{HOMO} 'nun yüksek değerleri, uygun alıcı moleküllerin boş moleküler orbitallerine düşük enerji ile elektron verme eğilimini belirlemektedir. E_{LUMO} (en düşük enerjili boş moleküler orbital), molekülün elektron alma eğilimini belirlemektedir. E_{LUMO} ne kadar küçükse molekülün elektron alma eğilimi o kadar fazladır. Tiyoamitler ile yapılan çalışmada PTU'nun E_{LUMO} değeri en küçük (0,13078) eV değeri en yüksek (97,2) bulunmuştur. Molekülün HOMO enerjileri yüksekse veya daha az negatif ise inhibisyon etkinliği değeri artmaktadır. LUMO-HOMO enerji farkı (ΔE) küçüldükçe % İE değeri artmaktadır. Tiyoamitler ile yapılan çalışmada PTU için hesaplanan ΔE en küçük 0,13078 eV değeri en yüksek 97,2 eV olmuştur. Molekülün hacmi de elektrot yüzeyine adsorpsiyonunda önemli rol oynamaktadır. Molekül hacmi arttıkça inhibisyon etkinliği de artmaktadır. Tiyoamitler ile yapılan çalışmada; en küçük molekül olan TU'nun hacmi 83,470 Å³, en büyük molekül olan PTU'nunki 168,57 Å³ hesaplanmış, % İE değerleri TU için % 92,9, PTU için % 97,2 bulunmuştur (Özcan vd., 2002).

2.8 İnhibitör Etkinliklerinin Saptanmasında Dikkat Edilmesi Gereken İlkeler

Metal korozyonuna etkiyen faktörler çok çeşitli olduğundan inhibitör uygulamalarının etkin olabilmesi için bazı faktörlere dikkat edilmesi gerekmektedir. Metalin türü,

ortamın bileşimi, çözeltinin pH'sı, çözelti sıcaklığı, ortamın havaya açık olmaması, malzemenin dizaynı vb. etkin faktörlerdir. Metalin türü, inhibitör etkinliğini etkilemektedir. İnhibitörlerin etkinliği metalden metale farklıdır. Her hangi bir inhibitör bazı metaller için tamamen inhibitör etkisi gösterirken bir başka metal için aşındırıcı, tehlikeli bir iyon olabilmektedir. İnhibitörlerin her metal için ayrı etki göstermeleri nedeniyle birden fazla metalin bir arada kullanıldığı sistemlerde sorun çıkabilir. Bu durumda tüm metalleri birlikte koruyabilecek karışımlar hazırlamak gerekir. İnhibitör kullanırken inhibitörün kullanılacağı ortama uygun seçilmesi gerekir. Asitli ortamlarda inhibitör etkinliği olan bir madde nötr veya bazik bir ortamda etkin olmayabilir. Bütün inhibitörlerin etkin olduğu bir pH aralığı vardır. İnhibitör seçilirken kullanılacak sistemin pH'sı göz önüne alınmalıdır.

Sıcaklığın etkisi inhibitörleri olumsuz yönde etkiler. Sıcaklık arttıkça birçok inhibitörün etkinliği azalır. İnhibitörlerin yeterince etkin olabilmeleri için ortamda belirli derişimde bulunmaları gerekmektedir. Bazı inhibitörlerin az kullanılmaları bazen çok tehlikeli olmakta ve korozyonu hızlandırmaktadır (anodik inhibitörler). İnhibitörün etkin olduğu en düşük derişimde kullanılması da ekonomik açıdan gereklidir.

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

2.9 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olarak tarif edilebilir. Derişimin artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalması halinde de negatif adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon; atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması şeklinde de ifade edilebilir. Tutunan

taneciklerin, yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya, adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması eşitlik 2.25'e göre adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.25)$$

Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısının -20 kJmol^{-1} civarında olduğu tutunmalara, fiziksel adsorpsiyon, -200 kJmol^{-1} civarında olan tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında, adsorplanan tanecikler (atom, molekül ya da iyon) ile katı yüzeyi arasında zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir (Sarıkaya, 2000).

2.9.1 Adsorpsiyon izotermi

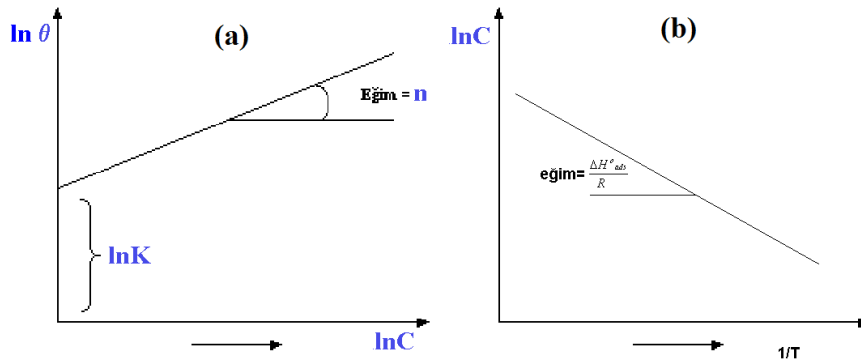
Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir (Sarıkaya, 2000).

2.9.1.1 Freundlich adsorpsiyon izotermi

Deneysel verilere dayanarak Freundlich izoterminde C ; inhibitör derişimi, K ; adsorpsiyon-desorpsiyon denge sabiti ve “ n ”de bir sabiti göstermektedir. Yukarıdaki bağıntı;

$$\ln \theta = \ln K + n \ln C \quad (2.26)$$

şeklinde gösterilir ve $\ln \theta$ ile $\ln C$ arasında grafik çizilirse Şekil 2.15.’te görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan $\ln K$, doğrunun eğiminden de “ n ” sabiti bulunur (Martinez vd., 2002).



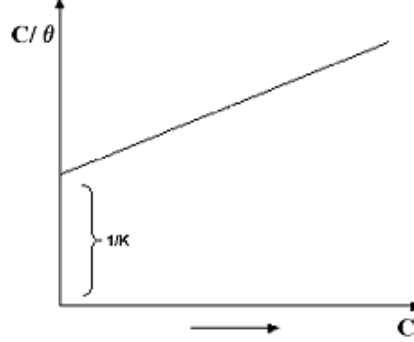
Şekil 2.15. (a) Freundlich Adsorpsiyon izotermi ve (b) Van't Hoff grafiği

2.9.1.2 Langmuir adsorpsiyon izotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel Ödülü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881–1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemleri türetilmiştir. Langmuir, adsorpsiyonun tek moleküllü, adsorpsiyon dengesinin dinamik ve adsorpsiyon hızının madde derişimi ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile orantılı olduğu varsayımına dayanarak adsorpsiyon için kendi adı ile bilinen aşağıdaki bağıntıyı önermiştir (Sarıkaya, 2000).

$$(C / \theta) = (1/K) + C \quad (2.27)$$

Burada θ : Kaplama kesri, C: İnhibitör derişimi, K: Adsorpsiyon denge sabitidir. C/ θ ile C arasında grafik çizilirse Şekil 2.16.'da görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan 1/K bulunur (Emregül ve Hayvalı, 2003a).



Şekil 2.16. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Bazı yayınlarda:

$$\log [\theta/(1-\theta)] = \log K + \log C \quad (2.28)$$

eşitliği kullanılarak $\log [\theta/(1-\theta)]$ karşı $\log C$ grafiği çizilerek kayma değerinden $\log K$ bulunmaktadır. Bu denklem, El-Awady termodinamik kinetik-model izotermi olarak; $\log [\theta/(1-\theta)] = \log K + y \log C$ şeklinde düzeltilerek kullanılmaktadır. Burada “1/y” bir inhibitör molekülünün, yüzeyde kapattığı aktif bölge sayısını göstermektedir. Bir başka deyişle bir inhibitör molekülünün elektrot yüzeyinden ayırarak yerine geçtiği su molekülü sayısıdır (Bouklah vd., 2005).

Adsorpsiyon hızı çıplak yüzey kesri ve bu yüzeye çarpan moleküllerin bulunduğu gazın basıncı ile doğru orantılıdır. Bir başka deyişle, çıplak yüzeye çarpan moleküllerin, aktivasyon enerjisi (E_a) ya da daha fazlasına sahip olanlarından, yüzeyde tutunabilenlerin sayısı, adsorpsiyon hızını vermektedir. Desorpsiyon hızı ise örtülü yüzey kesri ile doğru orantılıdır. Birinci dereceden bir kimyasal tepkime gibi ilerleyen desorpsiyon sırasında, yüzeyde titreşen adsorplanan-adsorplayıcı bağlarının, aktivasyon enerjisi (E_d) ya da daha fazlasına sahip olanlarından kopabilenlerin sayısı desorpsiyon hızını vermektedir.

Langmuir'in teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayandırılmıştır.

- Katı yüzeyi belli sayıda adsorpsiyon merkezi içerir. Herhangi bir sıcaklık ve basınçta dengede bu adsorpsiyon bölgelerinin θ gibi bir kesri adsorplanan moleküller tarafından işgal edilmiştir, $1-\theta$ gibi bir kesri ise işgal edilmemiş durumdadır. Buna göre yüzeyin örtülü kesri θ ve örtülü olmayan kesri ise $1-\theta$ olarak gösterilebilir.
- Her bir adsorpsiyon merkezine bir molekül tutunabilir.
- Adsorpsiyon ısısı bütün adsorpsiyon merkezleri için aynıdır ve yüzeyin örtülü kesrine, θ , bağlı değildir.
- Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiç bir etkileşme yoktur. Bir molekülün işgal edilmemiş bir merkeze bağlanması veya işgal ettiği bir noktayı terk etme şansı komşu adsorpsiyon merkezlerinin dolu olup olmamasına bağlı değildir (Sarıkaya, 2000).

2.9.2 İnhibitör etkinlikleri ve uygulamaları

İnhibitör etkinlikleri, saptanırken koşullardaki en küçük değişimler dahi dikkate alınmalıdır. Çözelti bileşimi, çözeltideki yüzey aktif iyon derişimi, metal ya da alaşımın doğası, inhibitörün doğası ile ilgili en küçük farklılıklar ve derişim farklılıkları, çözeltinin pH'sı, sıcaklık, mekanik faktörler vb. korozyon hızı ve inhibitör etkinliği üzerine etkileyen önemli faktörlerdir. Her bir koşul için inhibitör etkinliğinin saptanması uzun ve yorucu çalışmalar gerektirir. Diğer taraftan, sistematik çalışmalarla saptanan inhibitör etkinliklerinin koşullara bağlı değişimlerini formüle etmek olanaklıdır. Uygulama alanı çok geniş olmasa bile, belirli sınırlar içinde bazı kolaylıklar ve zaman tasarrufu sağlar. İnhibitör etkinliklerinin formüle edilmesi için, etki mekanizmaları ile ilgili birçok faktörün bilinmesi gerekir. Örneğin, inhibitörün yüzeyde fiziksel mi yoksa kimyasal mı adsorplandığı, adsorpsiyon izotermi, metalin çözünme kinetiği, inhibitörün çözünme mekanizması üzerine etkisi vb. Yüzey kaplama kesri ile çözünme mekanizması arasında bir ilişki kurabilmek için öncelikle adsorpsiyon izotermi doğru olarak saptanmalıdır. Adsorpsiyon enerjisi ile ilişki oranına göre geliştirilmiş birçok adsorpsiyon izotermi vardır ve bu izotermi yardımıyla, uygulanan inhibitörün hangi tür bir adsorpsiyonla yüzeyi kapattığını saptamak olanaklıdır. Örnekleme gerekirse, fiziksel bir adsorpsiyonu belirten Langmuir adsorpsiyon izotermine göre yüzey kaplama kesri ile inhibitör derişimi arasındaki bağıntı şöyledir.

$$\log \frac{\theta}{(1-\theta)} = \log a + K \quad (2.29)$$

Burada θ , yüzey kaplama kesri; a , inhibitör aktifliği ve K , bir sabittir. Görüldüğü gibi $\log (\theta/1-\theta)$ - $\log a$ değişimi doğrusaldır. Deneysel sonuçların, bu değişimi doğrulaması adsorpsiyonun; fiziksel ya da kimyasal olduğunu ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Kaplama kesrinin çok küçük ($\theta \ll 1$) veya çok büyük ($\theta \sim 1$) olduğu koşullarda adsorpsiyonun bu izoterme uyduğu kabul edilmektedir. Langmuir izotermine uyan adsorpsiyonun enerji gereksinimi olmadığı belirtilmektedir. Diğer birçok izoterm, bu izotermle benzer biçimde olup, deneysel sonuçlara duyarlılığı sağlamak için bazı yeni terimler ve katsayılar eklenerek türetilmişlerdir ve türeten araştırmacıların adı ile anılırlar. İnhibitör etkinliklerinin adsorpsiyon izotermiyle belirlenebilmeleri için, adsorpsiyon izotermi ile korozyon tepkimelerinin kinetik hız bağıntıları birlikte düşünülür. Birçok sınırlamalara gidilmesi de gerekebilir. Zaten sistematik değişimlerin yakalanabildiği koşullarda ancak formülasyon söz konusudur. Bu, her zaman doğru olmamakla birlikte metal yüzeyinin inhibitörlerle kapatılan kesimlerinde korozyonun durduğu kabul edilerek ilk yaklaşım yapılırsa, yüzey kaplanma kesri doğrudan inhibitör etkinliği olarak alınabilir ve aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanır.

$$\theta = 1 - \frac{I_{inh}}{I_o} \quad (2.30)$$

Eşitlik 2.30, eşitlik 2.31'e dönüşür.

$$\theta = 1 - \frac{1}{\gamma} \quad (2.31)$$

Daha önce açıklandığı üzere I_{inh} inhibitörlü koşullardaki I_o 'da inhibitörsüz koşullardaki korozyon hızı olduğundan θ inhibitör etkinliğidir. Tepkime hızı yüzeyin kaplanma kesrine, kaplanma kesri de inhibitör derişimine bağlıdır. Varsayma göre yüzeyin kaplanma kesri büyüdükçe, dolayısıyla inhibitör derişimi arttıkça, korozyon tepkimelerinin hızı küçülecektir.

Değişik inhibitör derişimleri için, inhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda saptanan korozyon hızlarını hesaplayarak eşitlik 2.30 yardımıyla yüzey kaplama kesri ile inhibitör aktifliği arasındaki ilişki yani adsorpsiyon izotermi de saptandıktan sonra, elektrokimyasal kinetik bağıntılar yardımıyla inhibitör etkinliğinin sistematik değişim düzeni belirlenir. Örneğin, demirin korozyonu için anodik tepkime kısaca, eşitlik 2.32 ve 2.33'teki gibi yürümektedir.



Katodik tepkimenin de,



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

$$i_A = K_A (1 - \theta) \exp\left(\frac{\alpha \cdot FE}{RT}\right) \quad (2.34)$$

$$i_C = K_C (1 - \theta) \exp\left(\frac{-(1 - \alpha) \cdot FE}{RT}\right) \quad (2.35)$$

Yüzeyde adsorplanan maddenin aktifleştirici bir film oluşturması durumunda eşitlik 2.34 ve 2.35'e sırasıyla;

$$K_A \theta \exp\left(\frac{\alpha_t \cdot FE}{RT}\right) \quad (2.36)$$

$$K_C \theta_{\text{H}^+} \exp\left(\frac{-\alpha_t \cdot FE}{RT}\right) \quad (2.37)$$

terimlerini eklemek gerekir. Burada; α , aktifleştirici olmayan koşullardaki; α_t aktifleştirici kaplama koşullarındaki ortalama yük transfer katsayılarıdır. Verilen hız

bağıntıları yüzeyin kaplama kesrine bağlıdır. Bir yaklaşım olarak adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu varsayalım. Langmuir adsorpsiyon izoterminden (2.29) bağıntısından aşağıdaki bağıntı yazılabilir.

$$\left[\frac{(1-\theta)}{\theta}\right] = \left(\frac{K_{des}}{K_{ads}}\right) \cdot \frac{1}{a} = Ka^{-1} \quad (2.38)$$

Burada, K_{des} ve K_{ads} sırasıyla, desorpsiyon ve adsorpsiyon hız sabitleri; “ θ ”, yüzey kaplama kesri ve “ a ”, inhibitör aktifliğidir. Eşitlik 2.34, 2.35 ve 2.38’de Langmuir adsorpsiyon izotermine sınır koşulları göz önüne alınırsa, $\theta < 1$ yani $1-\theta \approx 1$ olduğunda, eşitlik 2.34 ve 2.35 hız bağıntıları yüzey kaplanma kesrinden, dolayısı ile inhibitör aktifliğinden bağımsızdır ve inhibitör derişimine bağlı elektrokimyasal tepkime derecesi sıfırdır:

$$\left(\frac{\partial \log \dot{I}}{\partial \log a}\right)_E = 0 \quad (2.39)$$

$\theta \approx 1$ olduğu koşullarda ise eşitlik 2.38’e göre eşitlik 2.40 yazılabileceğinden eşitlik 2.34 ve 2.35’e göre, inhibitör derişimine bağlı elektrokimyasal tepkime derecesinin -1 olacağı kolayca hesaplanabilir.

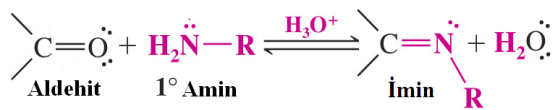
$$1-\theta = k \cdot a^{-1} \quad (2.40)$$

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

İnhibitör etkililiğinin formüle edilmesi yolları oldukça kapsamlı kuramsal analiz ve çok sayıda deneysel sonuç gerektirir. Bu nedenle daha çok araştırmacıların üzerinde durduğu bir konudur. İşletmeci ya da uygulamacının bu tür bilgiler için literatürden yararlanması yerinde olur. Ancak, literatür bilgilerini kendi sistemine uyarlayabilmesi için bazı denemeler yapması önerilmektedir (Erbil, 1984).

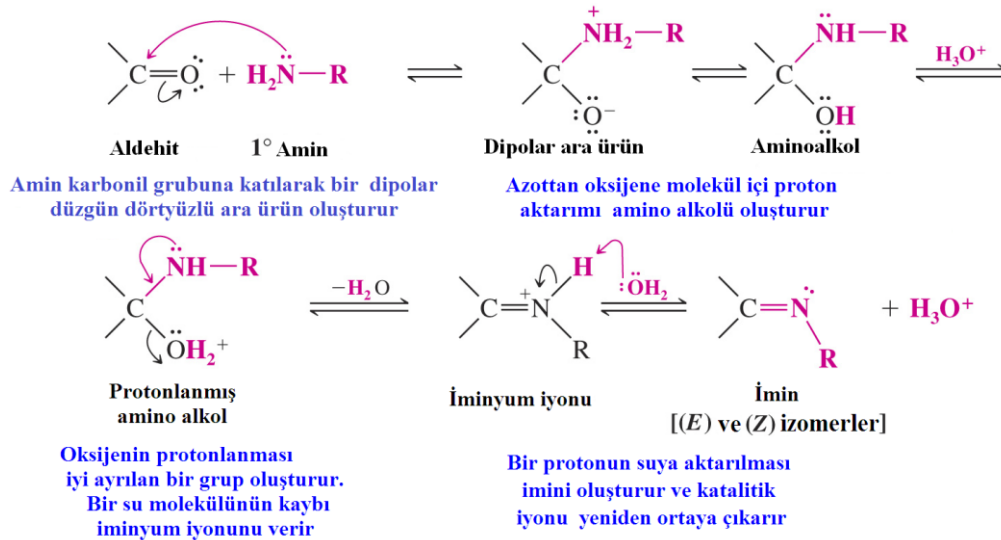
2.10 Schiff Bazları

İlk defa 1864 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan sentezlenen (Chemie, 1869) ve azometin grubu içeren ligandlara “Schiff Bazları” denir. Bu bileşiklerin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı incelenmiştir. Aldehit ve ketonlar; primer (birincil R-NH₂) aminlerle tepkime vererek iminleri (RCH=NR veya R₂C=NR) oluştururlar. Ürün (E) ve (Z) izomerlerinin bir karışımıdır.



Schiff bazı oluşum tepkimesi karbonil bileşiklerinin kondenzasyon (nükleofil katılma-ayrılma) tepkimesidir. Tepkime için bir mekanizma: *p*-Aminoasetanilit molekülünü R-NH₂, 2-hidroksi benzaldehiti $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\ddot{\text{O}} \\ \diagdown \end{array}$ olarak kısaltalım. İmin oluşumu; çok düşük ve çok yüksek pH’de yavaştır. Genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Asit, aminoalkolün, alkol grubunu protonlayarak, zayıf bir ayrılan grubu (hidroksil grubu –OH), iyi bir ayrılan gruba (su–OH₂⁺) çevirir.

İmin oluşum mekanizması



Schiff bazları aminotiyoller, o-aminofenoller, α-amino asitler ve aminoalkollere asetil aseton veya salisilaldehit katılmasından türetilir. Schiff bazları iyi azot donör ligandı

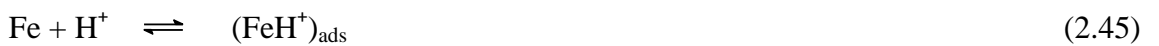
(-C=N) olarak da bilinmektedir. Ligand olarak 1930’larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır (Pfeiffer vd., 1931). Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Kompleks bileşiğin oluşumunda kullanılan Schiff bazı ligandlarında iki ya da daha fazla koordinasyona giren grup var ise “şelat” denilen halkalı kompleks bileşikler meydana gelir. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir (Erdemir, 2007).

Korozyon çalışmalarında Schiff bazı, sentez tepkimesi sırasında yan ürün oluşumunun az olması, yüksek saflıkla elde edilebilmesi, π orbitalleri içermesi, ucuz ve kolay elde edilebilmesi gibi nedenlerden dolayı tercih edilmektedir. Bundan yola çıkarak bu çalışmamızda *p*-aminoasetanilit ve 2-hidroksi-benzaldehitin literatürde verilen metotlara göre gerçekleştirilen kondenzasyon tepkimesinden yeni bir Schiff bazı sentezlenmiştir (Emregül ve Atakol., 2003b; Emregül vd., 2005; Behpour vd., 2008).

Schiff bazlarının adsorpsiyon yoluyla korozyon inhibisyon mekanizmasını öngörmek için metalin korozyon mekanizmasının bilinmesi gerekmektedir. Hidroklorik asitte demirin ve çeliğin korozyonu için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir. Bu mekanizmaya göre demirin anodik çözünmesi aşağıdaki basamakları izlemektedir (Yurt vd., 2010).



Katodik hidrojen çıkışı aşağıdaki basamakları izlemektedir:





Asidik ortamda Schiff bazı molekülleri protonlanmış türler halinde bulunurlar (Ahamad vd., 2010). Protonlanmış Schiff bazı moleküllerinin inhibitör performansı üç adsorpsiyon mekanizmasıyla açıklanmaktadır:

(1) Adsorpsiyon, metalin yüzeyine adsorplanmış anyonlar $[(\text{FeCl})_{\text{ads}}]$ türleri] dolayısıyla negatif yüklenmiş yüzey ile inhibitörün pozitif yükü arasındaki elektrostatik etkileşimle meydana gelir. Protonlanmış haldeki molekülün pozitif yüklü kısmı, negatif yüklü yüzeye yönelmektedir (fiziksel adsorpsiyon).

(2) Protonlanmış moleküller, hidrojen iyonlarıyla yarış halinde çeliğin katodik bölgelerinde adsorplanırlar. Böylece, katodik tepkimenin polarizasyon aktivasyonu artar (fiziksel adsorpsiyon).

(3) Schiff bazlarının kimyasal adsorpsiyonu, Schiff bazlarının π orbitalleri ve/veya Schiff bazlarının protonlanarak fiziksel olarak adsorplanmış hallerinin deprotonlanmasıyla oluşan azot ve oksijen atomlarının üzerindeki ortaklaşılmamış elektron çiftlerinin metal yüzeyi ile etkileşiminden meydana gelmektedir (kimyasal adsorpsiyon).

(4) İnhibitörlerin benzen halkasındaki Br veya Cl gibi elektron-salıcı grupların süstitüsüyonu, metal yüzeyindeki anodik bölgelerde moleküllerin adsorpsiyonunu önlemektedir. Çünkü halojen atomları karbondan daha elektronegatif oldukları için halkadan indüktif olarak elektron çekerler. Halojenler bağ yapmamış elektron çiftleri ile rezonans etki göstermelerine rağmen indüktif etki rezonans etkiden daha baskındır. Azot ve oksijen atomlarının rezonans etkileri indüktif etkiden daha baskındır (Solomons ve Fryhle, 2002). Bu nedenle benzen halkalarındaki halojen varlığı, söz konusu indüktif etkiden dolayı, adsorpsiyondan sorumlu azot ve oksijen atomlarının yük yoğunluğunu azaltmaktadır. Ayrıca, inhibitör moleküllerin yapılarındaki negatif yüklü halojen atomlarının varlığı Schiff bazları ile metalin anodik bölgelerindeki $(\text{FeCl})_{\text{ads}}$ türleri arasındaki elektrostatik çekim olasılığını azaltmaktadır (Yurt vd., 2010).

2.11 Moleküler Modelleme ve Moleküler Orbital Hesaplamaları

Korozyon ve korozyonu önleme yöntemleri konusunda bilim adamları uzun zamandır araştırmalarını kolaylaştıracak çalışmalar yapmaktadırlar. Son zamanlarda bilgisayarların hayatımıza girmesiyle, zaman ve güvenilirlik açısından üstünlükleri de göz önüne alınarak, çalışmaların bilgisayar ile yapılmasına hız verilmiştir. Moleküler modelleme tekniğiyle bileşiklerin elektronik özellikleri araştırılarak inhibitör moleküllerinin olası adsorpsiyon merkezleri belirlenmektedir. Bu sebeple kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmaktadır. Teorik kimya, bilgisayar kullanımı ile birlikte kimyanın hızla gelişen bir alanı olmuştur. Bu nedenle, son yıllarda korozyon inhibitörlerini seçmede ve test etmede teorik hesaplama yöntemlerinden yararlanılmaya önem verilmekte ve bu tür çalışmaların sayısında artış gözlenmektedir (Özcan vd., 2005).

Moleküler modelleme bir molekülün özelliklerinin fiziksel yasalarından hareketle bilgisayarla hesaplanmasıdır. Bu alanda çalışanlar genellikle bir metot geliştirmezler, daha çok var olan metotları kullanırlar. Moleküler modellemenin kimyada geniş bir uygulama alanı vardır. Moleküler modelleme, bir bilgisayar bilimi değildir fakat bilgisayar bir araç olarak kullanılmaktadır. Bilimde iki çeşit moleküler modelleme mevcuttur. Bunlar moleküler mekanik metotlar ve elektronik yapı metotlarıdır (kuantum mekaniği).

a) Moleküler mekanik metotlar: Bir molekülü elastik bağlarla birbirine tutunmuş bir atomlar grubu şeklinde temsil eden bir klasik mekaniksel modeldir. Moleküler mekanik bağlara, bağ açılarından çekilebilen, sıkıştırılabilen, bükülebilen ve bükülme açılarında ileri geri hareket edebilen yaylar şeklinde bakar. Bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşimler de ayrıca dikkate alınır. Bütün bu kuvvetlerin toplamı molekülün kuvvet alanı olarak adlandırılır. Bir moleküler mekanik hesaplaması yapmak için, bir kuvvet alanı seçilmeli ve uygun moleküler yapı değerleri (doğal bağ uzunlukları, açıları vb.) ayarlanmalıdır. Sonra bu yapı, gerilim enerjisini düşürmek ve enerjiyi tüm moleküle dağıtmak için azar azar yapısı değiştirilerek optimize edilir. Bu azaltma işlemi benzer bir molekül üzerinde yapılan kuantum mekaniksel bir hesaplamadan daha hızlıdır. Bu metotta; molekülün toplam potansiyel enerjisini minimum yapan molekül yapısı

bulunur. Moleküler mekanik hesaplamalarında elektronlar dikkate alınmaz. Moleküler mekanik modellerde molekülü oluşturan atomlar birer küre ve aralarındaki bağlar ise yay olarak düşünülür, yani kütle-yay sistemi olarak kabul edilir.

Atomlar arasındaki etkileşmeler iki kısma ayrılır:

1) Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşmeler

- ⊕ Bağ Gerilmesi
- ⊕ Açık Bükümü
- ⊕ Burulma
- ⊕ Düzlem dışı açı bükülmesi

2) Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşmeler

- ⊕ Van der Waals etkileşmeleri
- ⊕ Elektrostatik etkileşmeler olarak sınıflandırılabilir.

Atomlar arası etkileşmelerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi bu etkileşmelere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamıdır. Moleküler mekanik metotta moleküler enerji;

$$E_{FF} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{el} + E_{cross} \quad (2.54)$$

ile verilir. Burada E_{str} : gerilme enerjisi, E_{bend} : bükülme enerjisi, E_{tors} : burulma (torsiyon) enerjisi, E_{vdw} : Van der Waals enerjisi, E_{el} : elektrostatik enerjisi, E_{cross} : etkileşme enerjisidir.

Moleküler mekanik modeli molekülleri bir yaylar grubu olarak ele aldığından, moleküllerin dipol momentleri ve spektroskop gibi elektronik özelliklerinin tahmin edilmesinde kullanılamazlar.

b) Elektronik yapı metotları (Kuantum mekaniği): Bir molekülün elektronik özellikleri hakkında tahminler yapmak için, kuantum mekaniksel modeller kullanılmalıdır. Kuantum mekaniği bir molekülün enerjisini ve diğer büyüklüklerini Schrödinger denkleminin çözümü ile mümkün kılmaktadır (Hohenberg ve Kohn, 1964).

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.55)$$

Hamilton operatörü; \hat{H} , atomdaki ya da moleküldeki çekirdeklerin ve elektronların kinetik ve potansiyel enerjilerine bağlıdır. Dalga fonksiyonu; Ψ , moleküldeki farklı yerlerdeki elektronları bulma olasılığı hakkında bize bilgi sağlar. Enerji; E , elektronik spektroskopiyi yorumlamaya yardım için kullanılacak elektronların enerjileriyle ilişkilidir. Schrödinger denklemi yalnızca hidrojen atomu için tam olarak çözülebilmektedir. Birden fazla elektrona sahip sistemler için Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle farklı yaklaşım metotları kullanılması gerekmektedir. Moleküler orbital hesaplamalarında, ab initio ve yarı-deneysel moleküler orbital yöntemleri kullanılır. Schrödinger denklemini çözmek çok zor bir sorundur ve yaklaşımlar yapılmadan çözülemez. Born-Oppenheimer yaklaşımı ile bağımsız elektron yaklaşımı olmak üzere iki çeşit yaklaşım yapılabilir.

1) Born-Oppenheimer Yaklaşımı: Born-Oppenheimer yaklaşımında, çekirdeklerin pozisyonları, çekirdekler arası uzaklıkların değişmez kalması için, sabit olacak şekilde alınır. Bu anlamlı bir yaklaşımdır. Çünkü hafif elektronlara kıyasla ağır çekirdekler temelde hareketsizdirler. İlk önce bir molekül için bir geometri (sabit çekirdekler arası uzaklıklarla) seçilir ve o geometri için Schrödinger denklemi çözülür. Sonra geometri biraz değiştirilir ve denklem tekrar çözülür. Bu işlem, en düşük enerjili uygun bir geometri bulunana kadar sürdürülür.

2) Moleküler Orbital Teorisi: Bağımsız elektron yaklaşımında dalga fonksiyonu, Ψ , tek-elektronlu fonksiyonların çarpımı şeklinde yazılabilir. Tek-elektronlu dalga fonksiyonları moleküler orbitaller olarak adlandırılır. Her moleküler orbital, molekülü oluşturan atomların atomik orbitallerinin bir kombinasyonu şeklinde ifade edilir. Örneğin, H_2 molekülü için en basit moleküler orbital fonksiyonu $c_11s_1 + c_21s_2$ şeklinde yazılır. Burada $1s_1$; bir hidrojen, $1s$; atomik orbital fonksiyonudur ve c_1 ; bir parametredir.

Bu yöntem, Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu-Moleküler Orbital Teorisi (LCAO-MO) olarak adlandırılır.

Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan GAUSSIAN 03W, GAUSSIAN 09W, GAMESS, HONDO, HYPERCHEM, Q-CHEM gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılmaktadır.

2.12.1 Gaussian 03W Programı

2.12.1.1 Gaussian 03W programı hakkında genel bilgi

Gaussian03W, GaussianXY serisinin son versiyonudur. (XY, programın oluşturulma tarihidir). Programın önceki versiyonları sadece büyük moleküller için kullanılırken, sonraları küçük sistemler üzerinde çalışan araştırmacıların da dikkatini çekmiş ve günümüzde tüm sistemler için yaygın olarak kullanılan bir paket program haline gelmiştir.

Gaussian03W programı içinde pek çok farklı model bulunmaktadır. Modeller, teori düzeyi veya metodu ile temel kümelerinin bir kombinasyonudur. Gaussian programı ile yapılan her hesaplama için model oluşturulurken, seçilen modelin incelenen moleküler sistemi iyi bir şekilde tanımlamasına dikkat edilmelidir.

Gaussian03W paket programı moleküler geometri, kuvvet alanları gibi değerleri hesaplama yöntemleri içermektedir. *Ab initio* metodlar dışında, programla deneysel ve yarı-deneysel hesaplamalar da yapılabilmektedir. Grafik açısından oldukça zayıf olan programın bu açığı Gaussian'98 View ek programı ile kapatılmıştır (Frisch vd., 1998). Program kullanılırken, *ab initio* hesap yöntemi ile hesap yapılacaksa, öncelikle bir teori düzeyi belirlemek gerekmektedir (HF veya DFT gibi). Bir sonraki adım ise bir baz kümesi belirlemek olmalıdır (Foresman ve Frisch, 1996; Montgomery vd., 1999; Montgomery vd., 2000).

2.12.1.2 Moleküler geometrinin programa tanıtılması

Moleküler yapı hesaplarının çoğu Born-Oppenheimer yaklaşımı altında yapıldığından, öncelikle moleküler geometrinin tam olarak programa tanıtılması gerekir. Geometri tanıtımı Z-matriks yöntemiyle yapılmaktadır. Z-matriks yöntemi aslında geometriyi, bağ uzunlukları ve çeşitli bağ ve düzlem açıları (yani iç koordinatlar) cinsinden tanımlamadır (Hinchliffe vd., 1997). Z-matriks oluşturma tekniğini geometrisi en basit moleküllerden biri olan su molekülü üzerinde tartışılırsa; su molekülünün Z-matriks tekniği ile bilgisayara tanıtılması aşağıda gösterildiği gibidir:

```
O
H1  O   ROH
H2  O   ROH H1 AÇI
ROH 0,956
AÇI 104,5
```

Öncelikle hangi atomla Z-matriks oluşturmaya başlanacağı tamamıyla serbesttir. Birinci satırdaki O, tanımlanan ilk atomun Oksijen olduğunu göstermektedir. Bir sonraki satır, H1'in (Hidrojen atomlarından birincisi) Oksijene ROH bağ uzunluğuyla bağlı olduğunu göstermektedir. Üçüncü satır, H2'nin (Hidrojen atomlarından ikincisi; Oksijen atomuna ROH bağ uzunluğu ile bağlı olduğunu ve H2OH1 açısının da AÇI değerinde olduğunu göstermektedir. Son iki satırda ise ROH ve AÇI'nın değerlerinin, neler olduğu belirtilmektedir.

Eğer çalışılan molekülün 3'ten fazla atomu bulunuyorsa, Z-matriksinin ek satırlara ihtiyacı olacaktır:

```
E N1 U N2 A N3 D
```

genel formatında olacak bu satırlarda E; yeni tanımlanacak atomun sembolünü, N1; daha önce tanımlanmış bir atomu, U; ikisi arasındaki bağın uzunluğunu, N2 ve N3-; tanımlı başka atomları, A; E, N1 ve N2 arasındaki açıyı, D; EN1N2 ve N1N2N3 düzlemleri arasındaki dihedral açıyı tanımlamaktadırlar.

2.12.1.3 Temel setler

Moleküler orbitallerin yaklaşık olarak oluşturulabilmesi için moleküldeki her atoma bir grup temel fonksiyonu karşılık getirilerek temel kümeleri oluşturulur. Teorik bir hesaplama, bir teorik model ve bir temel set kombinasyonundan oluşur. Kullanılan her bir model ve temel set çifti Schrödinger eşitliğine farklı bir yaklaşımı temsil eder (Montgomery vd., 2000). Elektronik yapı hesaplamalarında temel setler bir moleküldeki moleküler orbitalleri oluşturmak için gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonlarını kullanır. Gaussian programı, içerdikleri fonksiyonların tipi ve sayısına göre sınıflandırılabilen temel setlerin geniş bir yelpazesini sunar. Temel setler, bir molekül içindeki her bir atom için bir grup temel fonksiyonu tanımlar. Bu temel fonksiyonlar, gaussian fonksiyonlarının lineer kombinasyonundan oluşmuşlardır ve sıkıştırılmış (contracted) fonksiyonlar, bileşen gaussian fonksiyonları ise ilkel (primitiv) fonksiyonlar olarak adlandırılır.

Minimal temel setler

Her bir atomik orbital için gerekli olan temel fonksiyon tanedir. Minimal temel setler sabit büyüklükte atomik tipi orbitaller kullanır. STO-3G temel seti minimal bir temel settir. Temel fonksiyon başına üç gaussian primitif fonksiyonu kullanır. Onun için adında "3G" bulunur. "STO" ise slater tipi orbital demektir. STO-3G temel seti her bir slater orbitalinin 3 gaussian fonksiyonunun lineer kombinasyonundan oluştuğunu belirtir. Slater tipi orbitaller moleküler orbital hesaplamalarında kullanmak için matematiksel olarak uygun olmadıklarından daha fazla sayıda fonksiyon gerektirse de gaussian tipi fonksiyonlar tercih edilir.

Minimal temel setlerin pek çok eksiklikleri vardır. Minimal temel setlerin kullanımı özellikle oksijen ve flor gibi periyodun sonundaki atomları içeren bileşikler için problemler yaratır. Böyle atomlar daha çok elektron taşıdıkları halde periyodun başlarındaki atomlarla aynı sayıda temel fonksiyonları ile tanımlanırlar. Minimal temel setlerin diğer bir dezavantajı da elektron dağılımının küresel olmayan yönlerini tanımlayamamasıdır. Minimal bir temel sette karbon gibi ikinci sıra bir element için $2p_x$, $2p_y$ ve $2p_z$ fonksiyonlarının eşdeğer olması zorunludur. Fakat pek çok bileşik için

bu doğru değildir. Minimal bir temel setteki fonksiyonlarını sayısının iki katı alan bir temel set double zeta temel set olarak tanımlanır. Basit gaussian fonksiyonlarının genel formu aşağıda verilmiştir:

$$\theta_{ijk}(r_1 - r_c) = (x_1 - x_c)^i (y_1 - y_c)^j (z_1 - z_c)^k e^{-\alpha(r_1 - r_c)} \quad (2.56)$$

Burada, i, j, k birer pozitif tamsayı ve α pozitif bir katsayıdır. (x_c, y_c, z_c) kullanılan koordinat sisteminin merkezinin koordinatlarıdır ve (x_1, y_1, z_1) ise elektronun kartezyen koordinatlarıdır. Eğer $i+j+k = 0$ ise kullanılan gaussian fonksiyonu s-tipi, $i+j+k = 1$ ise p-tipi, $i+j+k = 2$ ise d-tipi ve $i+j+k = 3$ ise f-tipi olarak adlandırılır.

Split valans temel setler

Çift zeta temel yaklaşımına bir alternatif, iç kabuk orbitallerini tek bir fonksiyon ile valans orbitallerini ise fonksiyon sayısının iki katı ile tanımlamaktır. Bu yaklaşımın temel mantığı, iç orbitallerin bir molekülden diğerine pek az değişmesi ve kimyasal özelliklere etki etmemesidir. Böyle temel setlere split valance double zeta temel setler (3-21G ve 6-31G gibi) denir. Örneğin 3-21G temel seti, iç kabuk orbitallerinin üç ilkel gaussian fonksiyonunun kombinasyonundan oluştuğunu, valans orbitallerinin her biri için iki temel fonksiyonunun ve bu temel fonksiyonlarından birinin 2 diğerinin 1 ilkel gaussian fonksiyonundan oluştuğunu ifade eder.

Benzer şekilde triple split valance temel setler (6-311G gibi) de valans orbitallerinin her biri için üç temel fonksiyonun tanımlandığını ifade eder. Böyle temel setler elektron korelasyon metotlarında, elektronlar arasındaki etkileşimlerin tanımlanmasında yararlıdır. Bu temel setlere Hartree-Fock hesaplamalarında genellikle gerek duyulmaz. Bazı büyük temel setler de atomların periyodik çizelgede buldukları yerlere bağlı olarak farklı polarizasyon fonksiyonları kullanır. Örneğin 6-311G (3df,2df,p) temel seti, periyodik çizelgede ikinci ve daha yüksek sıradaki ağır atomlara 3d fonksiyonu ve 1f fonksiyonu, ilk sıradaki ağır atomlara 1f ve 2d fonksiyonları, hidrojen atomlarına ise 1p fonksiyonu ekler (periyodik çizelgenin sıralarını numaralarken, kuantum kimyacılar H ve He atomlarını göz ardı ederler).

Polarize temel setler

Polarizasyon fonksiyonları baz kümelerine katılarak molekül orbitalleri, atom orbitallerinin melezleşmesinden elde edilen melez orbitallerden oluşturulabilir. Polarizasyon fonksiyonları, karbon atomları için "d", hidrojen atomları için "p" ve geçiş metalleri için "f" isimlerini alırlar. Örnek olarak 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) temel kümelerini gösterebiliriz. Bu temel set ağır atomlara "d" fonksiyonlarını hidrojen atomlarına "p" fonksiyonlarını ekler. Çoklu polarizasyon fonksiyonları içeren temel setler (High annular momentum temel setler) de vardır. Örneğin 6-31G(2d) temel seti her bir ağır atom başına bir yerine iki "d" fonksiyonu ekler. 6-311++G(3df, 3pd) temel seti valans bölge fonksiyonlarının üç setini, hidrojen ve ağır atomlar üzerine diffuse fonksiyonlarını ve çoklu polarizasyon fonksiyonlarını (ağır atomlara 3d, 1f fonksiyonu ve hidrojen atomlarına 1d, 3p fonksiyonu) ekler.

Diffuse fonksiyonlar

6-31+G(d) temel seti, 6-31G(d) temel setinin ağır atomlarına diffuse fonksiyonların eklenmiş halidir. 6-31++G(d) ise hidrojen atomlarına da diffuse fonksiyonların eklendiğini gösterir. Hidrojen atomlarına diffuse fonksiyonların eklenmesi sonuçlarda önemli bir fark oluşturmaz. Farklı temel fonksiyonların kullanılması ile farklı enerji değerlerinin bulunacağı açıktır. Örneğin bir minimal temel seti kullanılarak E_1 toplam elektronik olsun. Eğer çift zeta temel seti ile SCF (Self Consistent Field) hesaplaması tekrarlanırsa bulunan E_2 enerjisi, E_1 den daha düşük olacaktır. Çift-zeta temel setine polarizasyon fonksiyonları eklenerek SCF (Self Consistent Field) tekrarlanırsa E_2 den daha düşük bir enerji bulunur. Bu enerji elde edilmiş şekilde temel setleri büyütür her defasında toplam elektronik enerji daha da iyileştirilebilir.

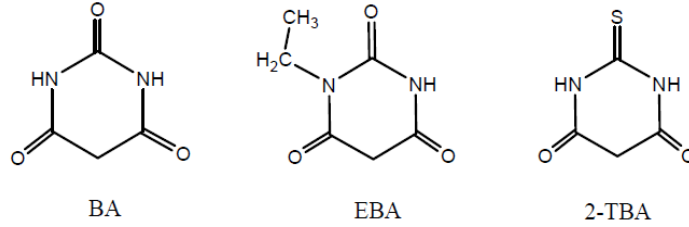
Temel fonksiyonları matematik tamlığa ulaştınca ardışık iki temel set için hesaplanan enerji değerleri birbirinin aynısı olur. Temel setin daha fazla iyileştirilmesi enerjiyi değiştirmez. Moleküler bağa iştirak etmemiş elektron çiftleri içeren moleküller, anyonlar, uyarılmış seviyedeki sistemler gibi durumlarda diffuse fonksiyonların dahil edilmesi, yörüngelerin uzayda daha geniş bir bölge işgal etmelerini sağlar. Baz kümelerine "diffuse" fonksiyonların dahil edilmesi "+" veya "++" işaretleriyle temsil

edilir. "+" işareti hidrojen atomu dışında kalan ağır atomlar için diffuse fonksiyonlarının kümeye dâhil edildiğini, "++" işareti ise hem ağır atomlar için hem de hidrojen atomu için diffuse fonksiyonlarının kümeye dâhil edildiğini gösterir. Örnek olarak 6-31+G ve 6-31++G temel kümelerini verebiliriz (Atkins ve Friedman, 1997; Jensen vd., 1999). Atomik yörüngelerin oluşturulmasında hem diffuse hem de polarizasyon fonksiyonlarının yer alması istendiğinde çeşitlilik oldukça artar (6-31+G(d), 6-31++G(d,p) vb. gibi).

BÖLÜM III

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kardaş ve Solmaz (2006), barbitürik asit (BA), etil barbitürik asit (EBA) ve 2-tiyobarbitürik asit (2-TBA)'in (Şekil 3.1.) 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonuna karşı inhibitör etkisini 1, 5 ve 10 mM'lık derişimlerde araştırılmışlardır. Elektrokimyasal çalışmalar; elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve lineer polarizasyon direnci yöntemleriyle yapılmıştır. İnhibisyon etkinlikleri derişim ve inhibitörün yapısıyla ilişkilendirilmiş, impedans ölçümleri ile elde edilen sonuçlardan etkinlik sırasınının 2-TBA >BA > EBA şeklinde olduğu belirlenmiştir. 2-TBA'nın en etkin inhibitör olarak belirlenmesi sonucunda adsorpsiyon izotermi ve uzun dönem testleri bu inhibitör için yapılmıştır. 2-TBA inhibitörünün Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu ve 168 saat daldırma süresi sonunda yumuşak çeliği %97,7 oranında koruduğu belirlenmiştir. Farklı daldırma sürelerinde alınan impedans ölçümlerine göre iki farklı eşdeğer devre modeli önerilmiştir. Kısa daldırma sürelerinde (120 saatten düşük) gözlenen tek lup polarizasyon direnci R_p adı altında yük transfer R_{ct} ve difüz tabaka direnci R_d 'nin toplamından oluştuğu belirtilmiştir.

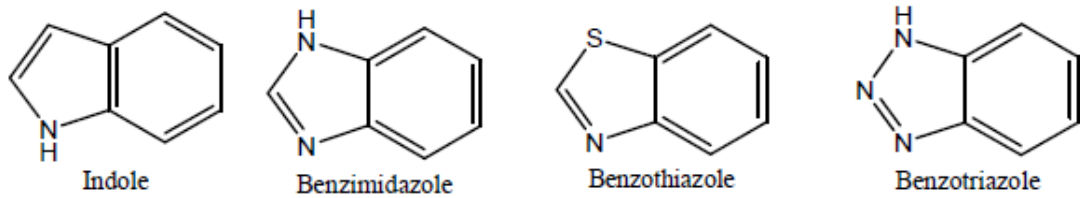


Şekil 3.1. BA, EBA ve 2-TBA'nın kimyasal yapıları

Uzun daldırma süreleri (120 saat ve üzeri) için film direnci R_f ve gözenek direnci R_{por} 'un toplamından oluşan polarizasyon direnci tanımlanmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesinde EIS yöntemi kullanılarak yumuşak çeliğin sıfır yük potansiyeli (PZC) belirlenmiştir. Çalışılan ortamda yumuşak çeliğin yüzeyinin pozitif olduğu bulunmuş, pozitif yüklü inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonunun Cl^- iyonu üzerinden elektrostatik etkileşimlerle olduğu ileri sürülmüştür.

Tebbj vd. (2007), 308 K'de 1 M HCl'de kütle kaybı ölçümleri, potansiyodinamik polarizasyon ve impedans spektroskopisi (EIS) metodlarından faydalanılarak 308 K'de, 1 M HCl içinde farklı konsantrasyonlardaki üç laktonun (dihidrofuran-2(3H)-bir (L1), tetrahidro-2H-piran-2-bir(L2) ve oksapan-2- bir (L3), yumuşak çeliğin korozyonuna inhibitör olarak etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar karşılaştırıldığında L-3'ün en iyi inhibitör olduğu ve derişiminin artmasıyla inhibisyon etkisinin arttığı ve 10^{-2} M'da % 85'lik bir inhibisyon değerine ulaştığı görülmüştür. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları, bu laktonların katodik tip inhibitörler olarak davrandığını göstermiştir. Farklı metodlardan elde edilen % İE değerlerinin birbirine uyumlu olduğu görülmüştür. 1 M HCl'de L3'ün yumuşak çelik yüzeyindeki adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu saptanmıştır.

Popova vd. (2007), İndol (I), benzimidazol (BI), benzotriazol (BTA) ve benzotiyazol (BNS)'ün (Şekil 3.2.) 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ çözeltilerinde yumuşak çeliğin korozyonuna karşı inhibisyon etkileri araştırılmıştır. İnhibitör olarak seçilen bileşiklerin seçiminde aynı moleküler alana; ancak farklı fonksiyonel gruplara sahip organik maddeler olmasına dikkat edilmiştir. 20-60 °C sıcaklık aralığında impedans spektroskopisi, lineer polarizasyon direnci ve kütle kaybı yöntemleri kullanılarak her inhibitörün inhibisyon yüzdeleri belirlenmiş ve sıcaklıkla değişimine bakılmıştır. Sıcaklık arttıkça benzimidazol dışındaki inhibitörler inhibisyon etkinliği korumuş hatta benzotriazol ve benzotiyazol sıcaklık artışı ile inhibisyon etkinliğinde artış gözlenmiştir. Etkinlik sırası 20°C de I > BTA > BNS > BI iken 60°C de BTA > BNS > I > BI şeklinde olmuştur. Farklı sıcaklıklardaki I_{kor} değerleri inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlar için hesaplanarak aktivasyon enerjileri belirlenmiştir.



Şekil 3.2. İndol, benzimidazol, benzotriazol ve benzotriazol'in kimyasal yapıları

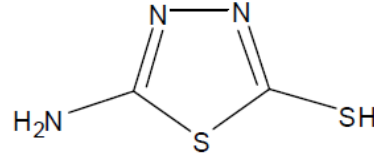
Aktivasyon enerjisi ile yüzde inhibisyon değerleri kıyaslanarak her inhibitör ortamı için adsorpsiyonun karakteri ortaya konmaya çalışılmıştır. 1 M HCl içinde inhibitörsüz ortamda demirin çözünmesine ait aktivasyon enerjisi, BTA ve BNS inhibitörlerinin

bulunduğu ortamda demirin çözünmesine ait aktivasyon enerjilerinden yüksek çıkmıştır. Bu durum BNS ve BTA'nın kimyasal adsorpsiyonu olarak açıklanmıştır. Deneyler 1 M H₂SO₄ içinde de yapılarak asit anyonunun inhibitörün adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Sülfat iyonunun BTA ve BNS'nin inhibisyon yüzdesinde değişiklik yaratmamasına karşın, I ve BI'nin inhibisyon yüzdesinde önemli azalmalara neden olduğu görülmüştür. Böylece BNS ve BTA inhibitörlerinin kimyasal adsorplandığı diğer BI ve I'nin ise elektrostatik etkileşimlerle fiziksel adsorplandığı tekrar doğrulanmıştır.

Chauhan ve Gunasekaran (2007), Zenthoxylum alatum bitki ekstraktının % 5 ve % 15'lik sulu hidroklorik asit çözeltisi içindeki yumuşak çelik korozyonuna etkisi, kütle kaybı ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemleriyle araştırılmıştır. Bitki ekstraktının konsantrasyonunun 2400 ppm'e kadar artırılmasıyla inhibisyon etkisinin arttığı gözlenmiştir. 50 - 80 °C sıcaklık dereceleri arasında yapılan bu çalışmada yüzey analizleri (SEM, XPS, ve FT-IR), HCl çözeltisi içindeki bitki ekstraktının inhibisyon özelliğini doğrulamıştır. Bu bitki ekstraktının % 5 lik HCl ortamında 80 °C ye kadar inhibitör etkisi gösterdiği gözlenmiştir. Tobacco, black pepper, castor seed ve soya bean bitkilerinin ekstraktlarına göre Zenthoxylum alatum bitki ekstraktının daha iyi bir inhibisyon etkisi gösterdiği tespit edilmiştir. Yumuşak çelik üzerindeki inhibitör molekülünün (bitki ekstraktının) adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu tespit edilmiştir. % 5 ve %15 lik HCl ortamına bu bitki ekstraktının ilave edilmesiyle metalin çözünme reaksiyonunun aktivasyon enerjisinin arttığı gözlenmiştir.

Solmaz vd. (2007), 2-amino-5-merkaptio-1,3,4-tiyadiazol'ün (2A5MT) (Şekil 3.3.) yumuşak çelik üzerine 0,5 M HCl çözeltisinde adsorpsiyonu ve korozyonuna inhibitör olarak etkisi uzun ve kısa bekletme sürelerinde araştırılmıştır. Bu amaçla, potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), lineer polarizasyon (LPR), termogravimetrik analiz (TGA) teknikleri uygulanmıştır. Ayrıca hidrojen çıkış miktarları belirlenmiş, bekletme süreleri ile açık devre potansiyeli takip edilerek yüzey fotoğrafları çekilmiştir. 2A5MT'nin 0,5 M HCl çözeltisinde hem anodik hem de katodik reaksiyonları yavaşlattığı için karma inhibitör olduğu belirlenmiştir.

Sonuçlar 2A5MT nin $1,0 \times 10^{-2}$ M derişimde 120 saat sonunda % 99'dan fazla etkinliğe sahip olduğunu göstermiştir.



2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol

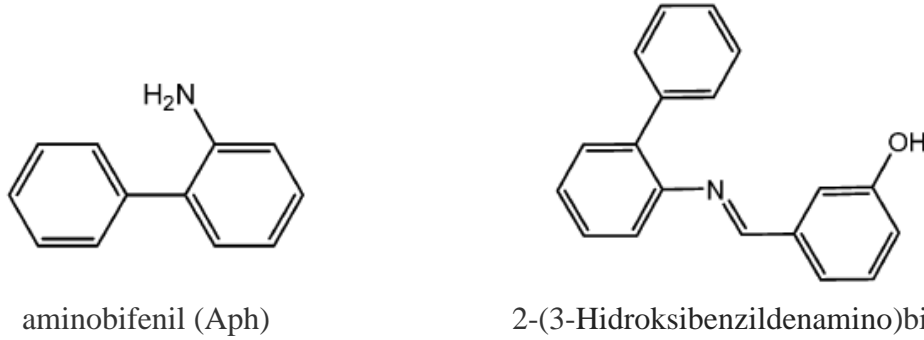
Şekil 3.3. 2-Amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol'ün (2A5MT) kimyasal yapısı

Uzun dönem testlerinin impedans diyagramlarında iki lup gözlenmiş; yüksek frekans bölgesindeki ilk lupun yük transfer direnci (R_{ct}) ile difüz tabaka direnci (R_d) toplamına, düşük frekans bölgesindeki ikinci lupun ise film direnci (R_f) ile diğer biriken tüm türlerle (R_a) ait olduğu bildirilmiştir. Korozyon reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisi inhibitörsüz ortamda 57,40 kJ/mol, inhibitör içeren ortamda ise 85,57 kJ/mol olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon denge sabiti (K_{ads}), adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG_{ads}), adsorpsiyon ısısı (ΔH_{ads}) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS_{ads}) gibi termodinamik parametreler hesaplanarak tartışılmıştır. EIS yöntemi kullanılarak uzun ve kısa daldırma sürelerinde inhibitörlü ortamda metalin sfır yük potansiyeli (PZC) belirlenerek adsorpsiyon mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır. 1 saatlik daldırma süresi sonunda metal yüzeyinin pozitif, 24 ve 120 saatlik daldırma sürelerinde ise yüzeyin negatif olduğu bulunmuştur. PZC sonuçlarına göre adsorpsiyon, daldırmanın ilk zamanlarında Cl^- iyonlarının üzerinden gerçekleşmektedir. 24 saatten sonra ise adsorpsiyonun değiştiği ve organik katyonların doğrudan metale tutunduğu farklı bir mekanizma önerilmiştir. EIS ve LPR yöntemleriyle elde edilen sonuçlardan belirlenen adsorpsiyon denge sabiti ve serbest enerjileri de bu mekanizmayı desteklemiştir. 24 saatten sonra K_{ads} değerleri daha büyük, ΔG_{ads} değerleri ise daha negatif bulunmuştur.

El Ashry vd. (2008), asidik ortamda çeliğin korozyon davranışına benzimidazollerin inhibitör etkisini incelemişlerdir. Araştırmacılar, kuantum kimyasal hesaplamalar sonucu elde edilen inhibisyon etkinliği değerleri ile deneysel olarak elde edilenler arasında önemli korelasyonlar saptamışlardır. Aynı çalışmada, moleküler yapılar, moleküldeki toplam negatif yük (TNC), E_{HOMO} , E_{LUMO} , dipol moment (μ) ve lineer

solvasyon enerji süreleri, moleküler hacim (V_i) ve dipolar-polarizasyonun (π^*) da korozyon inhibisyon etkinliği ile ilişkili olduğu bulunmuştur. Deneysel inhibisyon etkinliği ve AM1 hesaplama yöntemiyle elde edilmiş olan kuantum parametreleri arasındaki ilişki, teorinin daha yüksek seviyesi olan B3LYP/6-31G* kullanılarak onaylanmıştır. Korozyon inhibisyon etkinliğini hesaplamak için, lineer regresyon analizini kullanarak bazı eşitlikler önermişlerdir. E_{HOMO} değeri arttıkça, benzimidazollerin inhibitör etkisinin de arttığı rapor edilmiştir.

Keleş vd. (2008a), aminobifenil (APH) ve ondan sentezlenen 2-(3-hidroksibenzildenamino)bifenil (APH-S)'nin (Şekil 3.4), 0,5 M HCl ortamında yumuşak çelik üzerindeki adsorpsiyonu ve korozyon davranışları elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir.

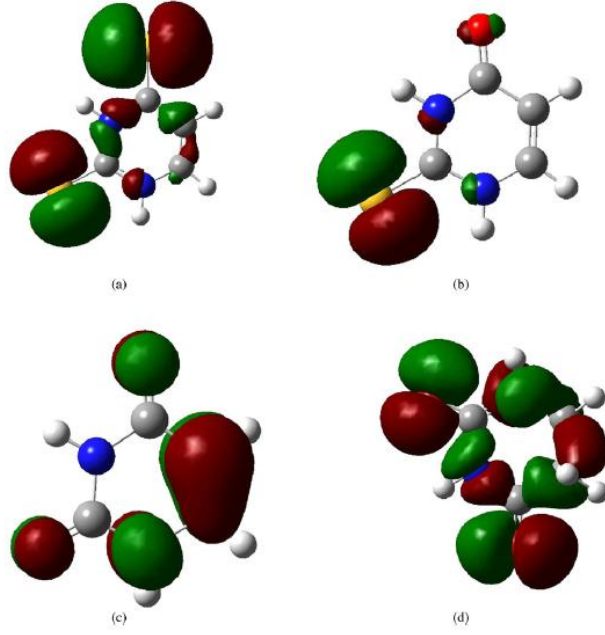


Şekil 3.4. Aminobifenil (APH) 2-(3-hidroksibenzildenamino)bifenil'in (APH-S)

Potansiyodinamik polarizasyon, lineer polarizasyon direnci (LPR) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleriyle HCl ortamında Aph ve Aph-S inhibitörlerinin varlığında ve yokluğunda yumuşak çelik üzerindeki korozyon davranışları incelenmiştir. 168 saat sonuna kadar Aph ve Aph-S'in farklı deşimlerinde yumuşak çelik üzerindeki korozyon davranışı incelenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri sonucu Aph'nin katodik tip Aph-S'nin ise karma tip inhibitör olarak davrandığı görülmüştür. Inhibisyon etkinliği (% IE) inhibitörlerin artan konsantrasyonlarıyla birlikte artmıştır ve 5×10^{-3} M Aph ve Aph-S için sırasıyla % 92.6 ve % 97.2 değerlerine ulaşmıştır. Her iki inhibitörde metal yüzeyine Langmuir adsorpsiyon izotermine göre adsorlanmıştır.

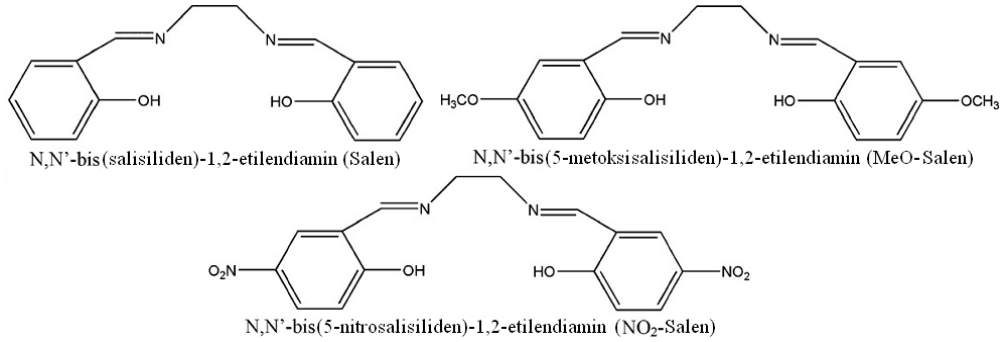
Khaled ve Al-Qahtani (2008), farklı konsantrasyonlarda tetrazol türevi olan 1-fenil-1H-tetrazol-5-tiyol (A), 1-fenil-1H-tetrazol (B), 1H-tetrazol-5-amin (C) ve 1H-tetrazol (D) bileşiklerin 1.0 M HCl içinde alüminyumun korozyon davranışına etkilerini kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniklerini kullanarak araştırmışlardır. İmpedans ölçümleri, inhibitör konsantrasyonunun artışıyla çift tabaka kapasitansının azaldığını ve yük transfer direncinin arttığını göstermiştir. Potansiyodinamik polarizasyon sonuçları inhibitörlerin katodik-tip inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlar, A bileşiğinin en iyi inhibitör olduğunu ve inhibisyon etkinliğinin $A > B > C > D$ sıralamasını takip ettiğini ortaya koymuştur. HOMO enerjisi, LUMO enerjisi, $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ enerji farkı ve elektronik yoğunluk gibi bazı kuantum kimyasal parametrelerle inhibisyon etkinlikleri arasında önemli ilişkiler bulunmuştur. Hesaplanan sonuçlar, bu bileşikler arasında inhibisyon etkinliği farkının sınır moleküler orbital teorisine dayandırılarak açıklanabileceğini net bir şekilde göstermiştir. Araştırmacılar, inhibitör performansının esasen tetrazol halkası üzerindeki süstitüe olmuş fonksiyonel grupların tipine bağlı olduğunu ifade etmişlerdir. Alüminyum yüzeyindeki bu bileşiklerin adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu ileri sürmüşlerdir. Ayrıca, adsorpsiyon mekanizmasının karışık bir fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon mekanizmasına sahip olduğunu da açıklamışlardır.

Issa vd. (2008), urasil (Ur) ve süstitüe olmuş bazı urasil bileşiklerinin [ditiyoursil (DTUr), tiyoursil (TUr) ve dihidrourasil (DHUr)], bakırın korozyon davranışına karşı inhibitör etkilerini, yoğunluk fonksiyonu teorisinin B3LYP/6-31G hesaplama yöntemini kullanarak çalışmışlardır. Çalışılan inhibitörler içerisinde en yüksek inhibisyon etkinliğini DTUr'nin gösterdiği bulunmuştur. HOMO, LUMO, ayrılma enerjisi (ΔE), dipol moment (μ), inhibitörden metal yüzeyine taşınan elektronların fraksiyonu (ΔN), toplam negatif yük (TNC), moleküler hacim (v_i) ve toplam enerji (TE) gibi hesaplanan kuantum kimyasal parametreler inhibisyon etkinlikleriyle ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, araştırmacılar inhibitörlerin bakır yüzeyine adsorpsiyonunun tiyokarbonil (C-S) fonksiyonel grubu vasıtasıyla gerçekleştiğini ve deneysel gözlemlerle de gayet uyumlu olduğu sonucuna varmışlardır. İnhibitörler (a) DTUr, (b) TUR, (c) Ur ve (d) DHUr için hesaplanmış olan HOMO orbitalleri Şekil 3.5.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. İnhibitörler (a) DTUr, (b) TUR, (c) Ur ve (d) DHUr için hesaplanmış olan HOMO orbitalleri

Bayol vd. (2008) bu çalışmada; 1,0 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyonuna N,N'-bis(salisiliden)-1,2-etilendiamin (Salen), N,N'-bis(5-metoksisalisiliden)-1,2-etilendiamin (MeO-Salen) ve N,N'-bis(5-nitrosalisiliden)-1,2-etilendiamin (NO₂-Salen) Schiff bazlarının (Şekil 3.6.) inhibisyon etkisini; EIS, LPR ve Tafel polarizasyon ölçümleri ile incelenmiştir.

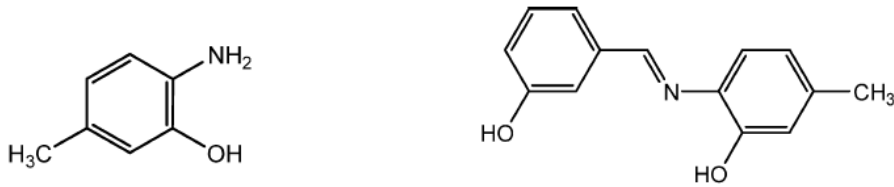


Şekil 3.6. Schiff bazı bileşiklerinin kimyasal yapısı

MeO-Salen için maksimum inhibisyon elde edildiği bildirilmiştir. Sonuçlar, Schiff bazlarının derişiminin arttığında, inhibisyon etkinliğinin de arttığını göstermiştir. Polarizasyon eğrileri, Schiff bazlarının anodik inhibitörler gibi davrandığını ortaya koymuştur. Schiff bazlarının yüzey adsorpsiyonunun, çift tabaka kapasitansında azalmaya ve polarizasyon direncinde artışa yol açtığı belirtilmiştir. İnhibitör etkisinin, benzen halkasına bağlı fonksiyonel gruplarının türüne kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu

ifade edilmiştir. Adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden oluştuğu ve Langmuir adsorpsiyon izotermi modeline uyduğu bildirilmiştir. SEM tekniğinin, Schiff bazı moleküllerinin hem yokluğunda hem de varlığında yumuşak çeliğin yüzey morfolojilerini belirlemek için uygulandığı ifade edilmiştir. Yüzeyin; inhibitörsüz ortamda çok bozuk olduğu, Salen ve MeO-Salen içeren ortamlarda daha az bozulduğu, bunun Salen ve MeO-Salen moleküllerinin elektrot yüzeyine adsorpsiyonundan kaynaklandığı belirtilmiştir. NO₂-Salen içeren ortamda ilk bakışta yüzeyin çok bozulduğu, inhibitörsüz ortama göre yüzeyin daha düzgün olduğu, ancak bu Schiff bazının korozyon inhibitöründen çok korozyon stimülatörü olarak davrandığı öne sürülmüştür.

Keleş vd. (2008b), 6-Amino-m-kresol (ACR) ve salisilaldehit kullanılarak ondan yeni sentezlenen 2-(hidroksibenzildenamino)-5-metil-fenol (ACR-S) Schiff bazının (Şekil 3.7) 0,5 M HCl ortamında yumuşak çeliğin (MS) korozyonu üzerindeki davranışları incelenmiştir. Bu amaçla; polarizasyon eğrileri ölçümleri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve lineer polarizasyon direnci (LPR) teknikleri kullanılmıştır. Polarizasyon eğrileri her iki bileşiğin karma-tip inhibitör olarak davrandığı görülmüş ve inhibisyon etkinliği (% IE) bileşiklerin artan konsantrasyonuyla artmıştır.



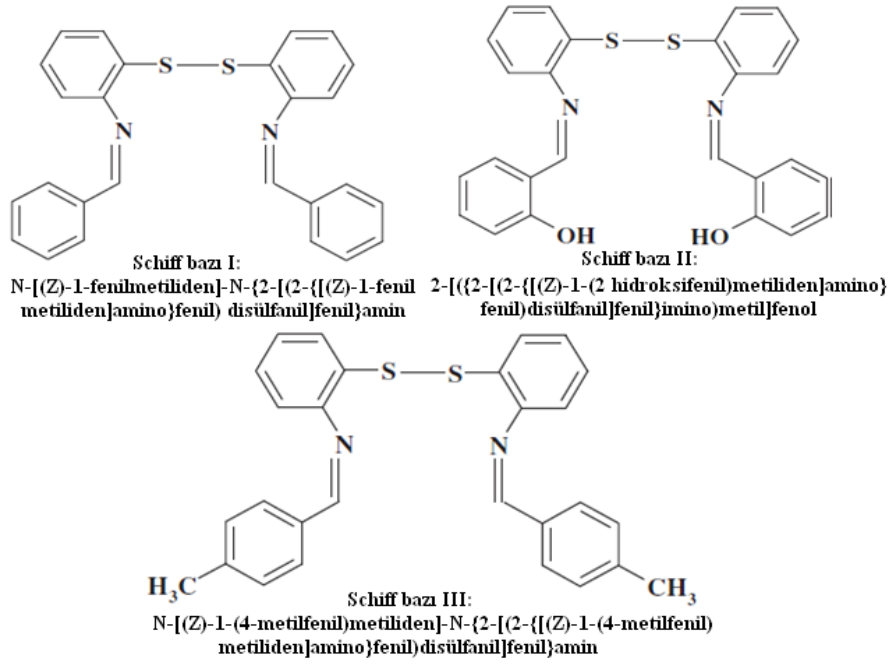
6-Amino-m-kresol (ACR) 2-(hidroksibenzildenamino)-5-metil-fenol (ACR-S)
Şekil 3.7. 6-Amino-m-kresol (ACR) ve 2-(hidroksibenzildenamino)-5-metil-fenol'ün
 (ACR-S) kimyasal yapısı

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

Pongsak vd. (2009), yaptığı çalışmada, 30 °C’de 0,5 M HCl’de yumuşak çeliğin korozyonuna triptaminin inhibitör olarak etkisi lineer polarizasyon, potansiyodinamik polarizasyon ve EIS tekniklerinden yararlanılarak araştırılmıştır. Triptaminin konsantrasyonu arttıkça triptaminin inhibisyon veriminin arttığı görülmüştür. 500 ppm’de triptaminin inhibisyon verimi bu teknikler kullanılarak % 97 civarında bulunmuştur. 30 °C’de farklı derişimlerde triptamin içeren yumuşak çeliğin katodik ve anodik polarizasyon eğrileri, triptaminin bir karma inhibitör olduğunu göstermiştir. Triptaminin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu ve serbest enerjisinin -35,07 kJ/mol olduğu bulunmuştur.

Zhang vd. (2009), 1 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğe bazı yeni triazol türevlerinin inhibitör etkisini kütle kaybı, elektrokimyasal ölçümler, taramalı elektron mikroskop analizi ve kuantum kimyasal hesaplamalar kullanılarak araştırmışlardır. Sonuçlar; bu bileşiklerin karma tip inhibitör olarak rol oynadığını, anodik ve katodik korozyon reaksiyonlarını yavaşlattığını ve yumuşak çeliğin çözünmesini ya da hidrojen oluşumu reaksiyon mekanizmasını değiştirmedini göstermiştir. Bileşiklerin konsantrasyonu arttıkça inhibisyon etkinlikleri de artmıştır. Çalışılan bileşiklerin metal yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Termodinamik parametreler belirlenerek tartışılmıştır. İnhibisyon etkinliği üzerine moleküler yapının etkisi, ab initio kuantum kimyasal hesaplamaları kullanılarak incelenmiştir. Araştırmacılar, iki yöntem arasında önemli bir korelasyon olduğunu ifade etmişlerdir.

Behpour vd. (2010), 2,0 M HCl çözeltisindeki yumuşak çelik için korozyon inhibitörü olarak disülfür bağı içeren üç Schiff bazı sentezlemişler ve yapılarını ¹H-NMR, IR spektroskopi ve elementel analiz ile karakterize etmişlerdir (Şekil 3.8.). Schiff bazlarının inhibitör etkilerini; kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve EIS yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır. Potansiyodinamik polarizasyon çalışması, tüm inhibitörlerin karma-tip inhibitör olduklarını göstermiştir. Araştırmacılar tarafından, yumuşak çelik yüzeyine inhibitörlerin adsorpsiyonunun, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuş ve adsorpsiyon izotermi parametreleri (K_{ads} , ΔG_{ads}) belirlenmiştir. Deney sonuçlarını ve adsorpsiyon yapısını daha iyi açıklamak için, kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır (Şekil 3.9.). Yumuşak çeliğin yüzeyi SEM tekniği ile incelenmiştir.



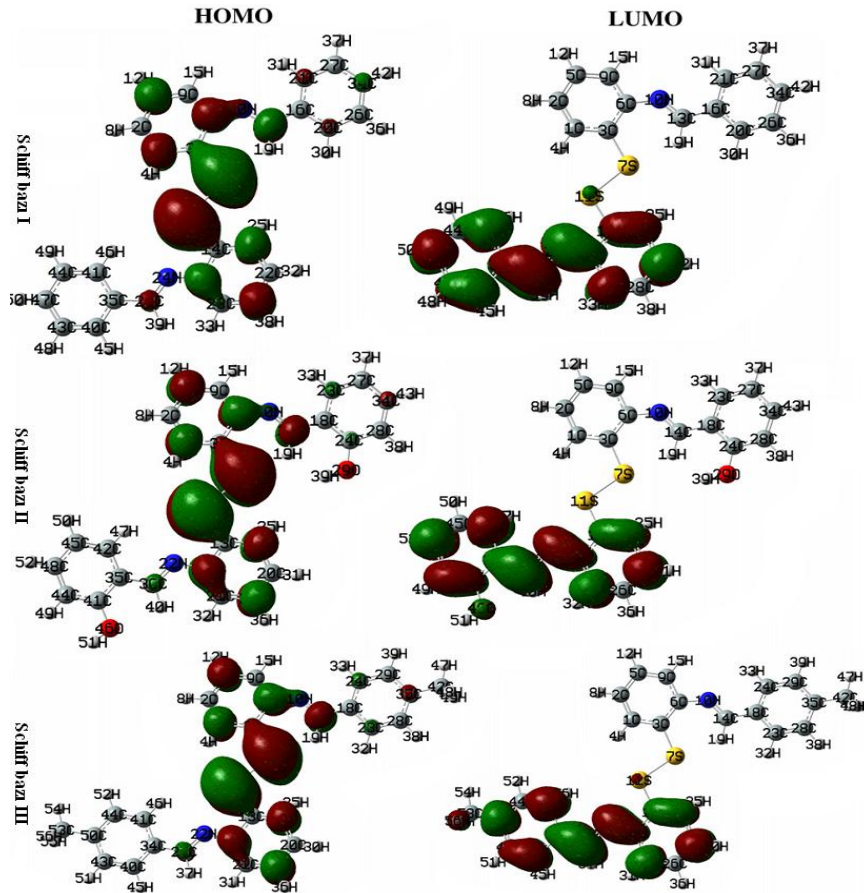
Şekil 3.8. Çalışılan Schiff bazlarının kimyasal yapıları

Araştırmacıların rapor ettikleri temel IR ve $^1\text{H-NMR}$ sonuçları: Schiff bazı I: Temel IR (KBr, cm^{-1}): 1618 ($\text{C}=\text{N}$). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) kimyasal kayma (δ ppm); δ 9,0 (2H, s, $\text{CH}=\text{N}$); 6,43–7,53 (m, 18H, H-aromatik). Verim % 80, erime noktası: 110–115 °C. Schiff bazı II: Temel IR (KBr, cm^{-1}): 1613 ($\text{C}=\text{N}$). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) kimyasal kayma (δ ppm); 14,80 (s, 2H, O-H); 9,08 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$); 6,55–7,67 (m, 16H, H-aromatik). Verim % 78, erime noktası: 168–170 °C. Schiff bazı III: Temel IR (KBr, cm^{-1}): 1618 ($\text{C}=\text{N}$). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) kimyasal kayma (δ ppm); 14,53 (s, 2H, O-H); 8,95 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$); 6,50–7,60 (m, 16H, H-aromatik); 2,2 (s, 6H). Verim % 70, erime noktası: 162–165 °C.

Schiff bazı moleküllerinin inhibitör etkinlikleriyle muhtemel ilişkilerini saptamak için moleküler orbitallerin enerjileri; E_{HOMO} ve E_{LUMO} , $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ (enerji boşluğu), μ (dipol moment) gibi bazı kuantum kimyasal parametreleri hesaplanmış ve Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Hesaplamalarda; AM1, PM3, RHF/6-31G^{**} ve B3LYP/6-31G^{**} metotları kullanılmıştır. E_{HOMO} , bir molekülün elektron verme eğilimi ile ilişkilidir. E_{HOMO} ne kadar büyükse molekülün elektron verme eğiliminin o kadar büyük olduğu belirtilmektedir.

Çizelge 3.1. Üç Schiff bazının dört kuantum metoduyla elde edilen kuantum kimyasal parametreleri

Metot	Parametreler	İnhibitör		
		Schiff bazı I	Schiff bazı II	Schiff bazı III
AM ₁	E _{HOMO} (eV)	-0.29142	-0.29205	-0.27483
	E _{LUMO} (eV)	-0.06526	-0.0674	-0.05953
	ΔE (eV)	0.22616	0.22465	0.2153
	μ (D)	0.890828	1.38167	0.235024
PM3	E _{HOMO} (eV)	-0.30365	-0.30481	-0.30231
	E _{LUMO} (eV)	-0.07809	-0.08124	-0.07693
	ΔE (eV)	0.22556	0.22357	0.22538
	μ (D)	0.924752	1.390246	0.945071
RHF/6-31G ^{**}	E _{HOMO} (eV)	-0.27563	-0.27591	-0.27247
	E _{LUMO} (eV)	0.06642	0.06769	0.06931
	ΔE (eV)	0.34205	0.3436	0.34178
	μ (D)	3.4553	5.6975	3.3952
B3LYP/6-31G ^{**}	E _{HOMO} (eV)	-0.20364	-0.20397	-0.20068
	E _{LUMO} (eV)	-0.0828	-0.08179	-0.07921
	ΔE (eV)	0.12084	0.12218	0.12147
	μ (D)	3.4402	6.0344	3.4000

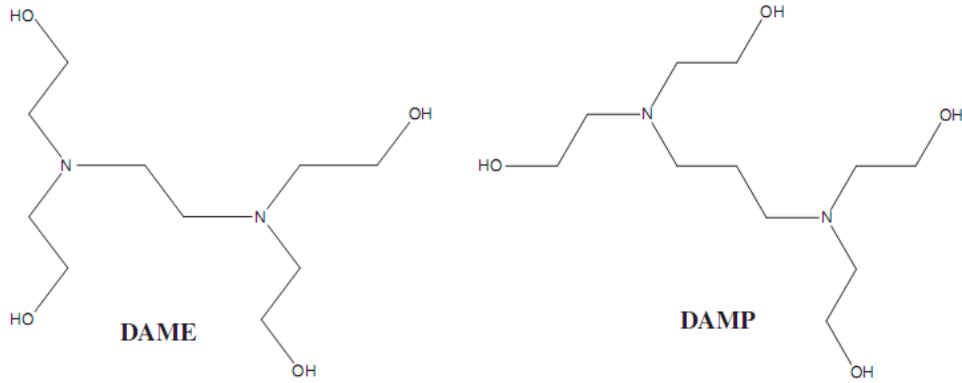


Şekil 3.9. Çalışılan Schiff bazlarının B3LYP / 6-31G^{**} metodundan elde edilen HOMO ve LUMO moleküler orbitalleri

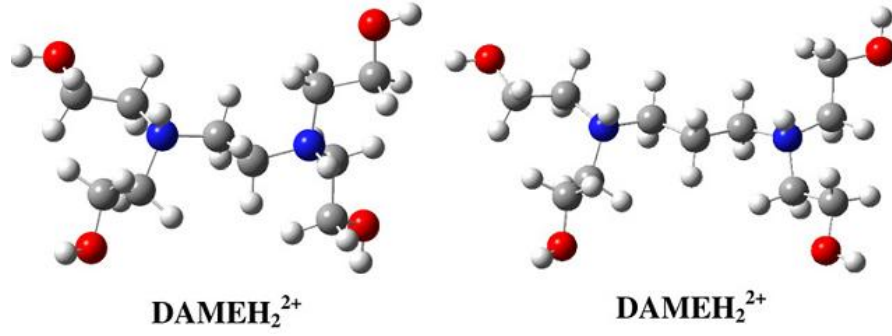
E_{LUMO}, molekülün elektron alma eğilimini belirtmektedir. E_{LUMO} ne kadar küçükse molekülün o kadar kolay elektron aldığı belirtilmektedir. Kullanılan inhibitör derişimleri 0,05–1,00 mM olmuştur. EIS bulgularına göre en yüksek inhibitör

derişiminde saptanan % İE değerleri Schiff bazı I'de % 96,1, Schiff bazı III'te % 94,1 ve Schiff bazı II'de % 93,5 olmuştur. Araştırmacılar, bu çalışmadaki hesaplamalarda kullanılan yöntemler içerisinde B3LYP/6-31G** metoduyla elde edilen ΔE değerleri ile deneysel inhibisyon etkinlikleri arasında önemli bir korelasyon olduğunu rapor etmişlerdir. B3LYP/6-31G** metoduyla hesaplanan ΔE değerleri Schiff bazı I için 0,12084 eV, Schiff bazı III için 0,12147 eV ve Schiff bazı II için 0,12218 eV'tur. ΔE değeri küçüldükçe inhibisyon etkinliğinin arttığı belirtilmektedir. Bu örnekte de görüldüğü gibi en düşük ΔE değeri Schiff bazı ile elde edilmiştir.

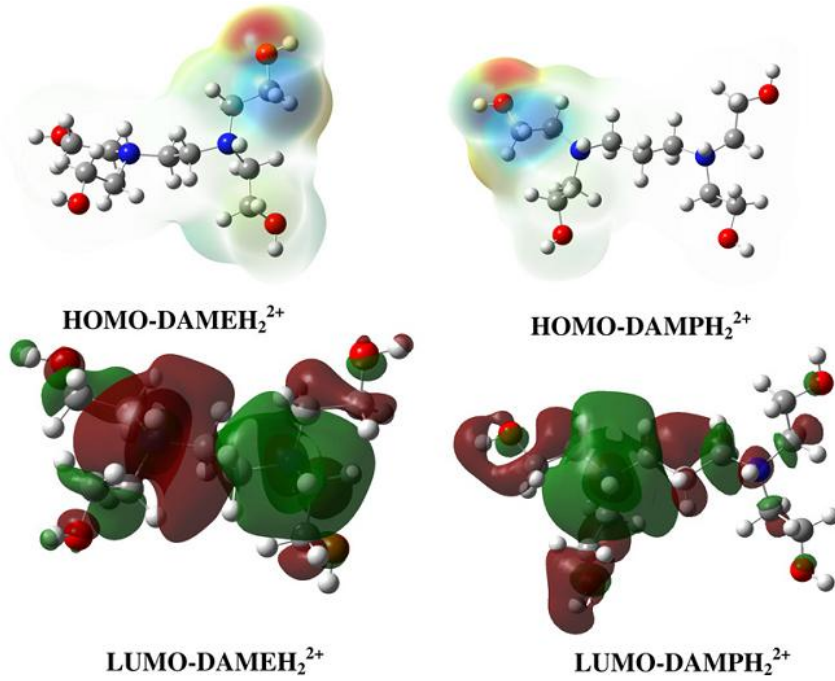
Herrag vd. (2010), iki yeni diammin türevi sentezleyerek HCl'li ortamda yumuşak çeliğin korozyon inhibisyonunu incelemişlerdir. Sentezledikleri aminler: 2-[[2-[bis-(2-hidroksietil)amino]etil](2-2-hidroksietil)amino]etanol (DAME) ve 2-[[2-[bis-(2-2-hidroksietil) amino]etil](2-hidroksietil)amino]propanol (DAMP)'tır (Şekil 3.10.). Araştırmacılar, bu aminleri, korozyon inhibitörü olarak seçmelerinin sebeplerini: Söz konusu moleküllerin kolay sentezlendikleri, aktif merkez olarak oksijen ve azot içerdikleri, asidik ortamda iyi çözüldükleri, pahalı olmadıkları için seçtiklerini belirtmişlerdir. DAME ayrıntılı bir şekilde gravimetrik ve polarizasyon metodlarıyla incelenmiştir.



Şekil 3.10. DAME ve DAMP'ın moleküler yapıları



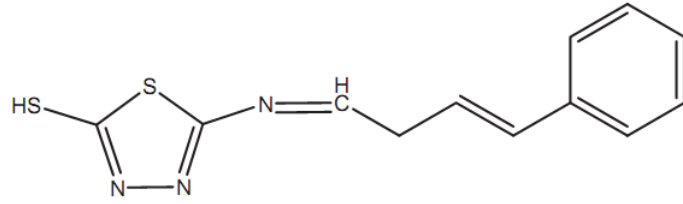
Şekil 3.11. Çözelti içinde enerjetik olarak daha kararlı diprotonlanmış diamin konformasyonları (DAMEH₂²⁺ ve DAMPH₂²⁺)



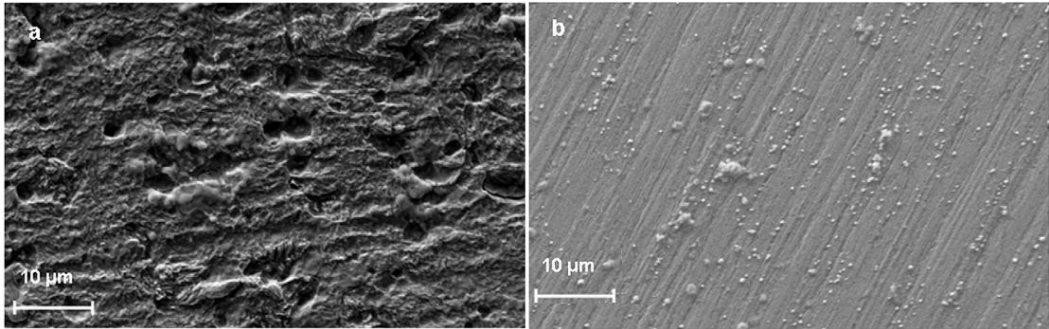
Şekil 3.12. DAMEH₂²⁺ ve DAMPH₂²⁺ sınır moleküler orbital yoğunluğu dağılımı (HOMO ve LUMO)

Burada derişimin ve sıcaklığın inhibisyon etkinliği üzerine etkileri araştırılmıştır. Aktivasyon ve adsorpsiyon süreçlerinin termodinamik parametreler hesaplanmış ve tartışılmıştır. DAME ve DAMP için karşılaştırmalı incelemeler, kütle kaybı ölçümleri ile yapılmıştır. İnhibisyon etkinliği ve moleküler yapı arasındaki ilişkiyi göstermek için DAME ve DAMP için DFT (Density Functional Theory) metodu ve QSAR (Quantitative Structure–Activity Relationship) kullanarak kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır (Şekil 3.11. ve Şekil 3.12.).

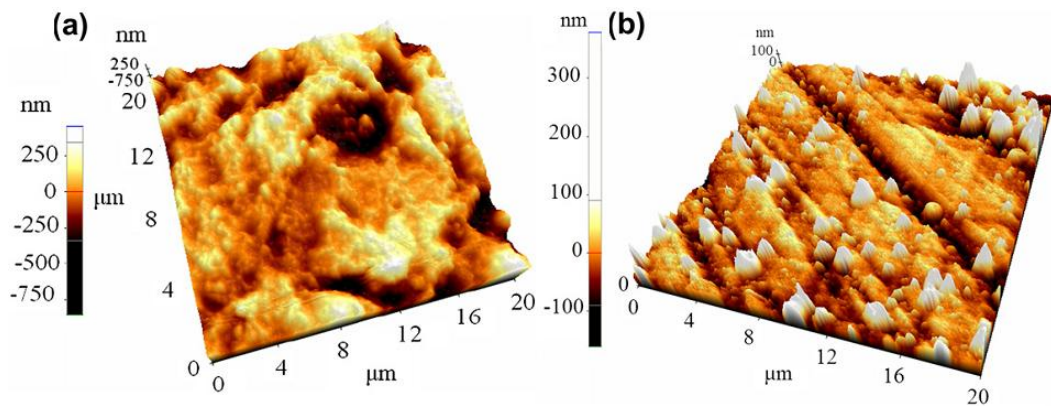
Solmaz, (2010) 0,5 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyonuna 5-[(E)-4-fenilbüta-1,3-dienilidenamino]-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol (PDTT) Schiff bazının (Şekil 3.13.) inhibisyon etkisini, hem kısa hem de uzun bekleme sürelerinde çalışmıştır. Bu amaçla, potansiyodinamik polarizasyon, EIS, LPR, hidrojen gazı oluşumu, bekleme süresinin bir fonksiyonu olarak açık devre potansiyelinin değişimi, SEM ve AFM (Şekil 3.13. ve Şekil 3.14.) teknikleri kullanılmıştır. PDTT Schiff bazı, 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonunu önemli derecede önlemiştir. Yüksek inhibisyon etkinliği, çelik yüzeyine inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonuyla aktif bölgelerin engellenmesine bağlanmıştır.



Şekil 3.13. Çalışılan Schiff bazının kimyasal yapısı



Şekil 3.14. 0,5 M HCl çözeltisinde 120 saat bekletilmiş yumuşak çeliğin SEM fotoğrafları (a) 0,5 M HCl (b) 1,0 mM PDTT + 0,5 M HCl

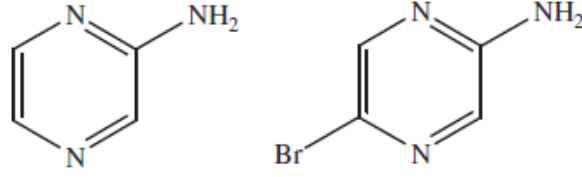


Şekil 3.15. 0,5 M HCl çözeltisinde 120 saat bekletilmiş yumuşak çeliğin üç boyutlu AFM görüntüleri (a) 0,5 M HCl (b) 1,0 mM PDTT + 0,5 M HCl

Şekil 3.15.'te açıkça görüldüğü gibi inhibitörsüz ortamda, agresif ortamda metalin çözünmesine bağlı olarak yüzey çok fazla bozunmuştur. Yüzeyin her tarafında büyük boyutlu derin çukurcuklar görülmektedir. Agresif çözeltiliye Schiff bazı katıldığında çukurcuklar ve yarıklar görülmemektedir. Yüzey morfolojisinde nano-mikro düzeydeki değişiklikleri incelemek için AFM güçlü bir tekniktir. Metal/çözelti ara yüzeyinde korozyonun oluşumu ve gelişiminde, inhibitörlerin etkisini incelemek için yeni bir seçenektir. AFM sonuçları SEM sonuçlarıyla çok uyumlu olmuştur. Şekil 3.15.a.'da görüldüğü gibi inhibitörsüz ortamda yumuşak çelik çok pürüzlü bir yapı sergilemektedir. Yüzey, çukurcuk korozyonunun temel karakteristiği olan geniş ve derin çukurcuklar içermektedir. İnhibitörlü ortamda yüzey, muhtemelen zımpara ile parlatmadan kaynaklanan çizgiler dışında, inhibitörsüz ortama göre daha düzgündür (üniform). Araştırmacı, inhibitör moleküllerinin aktif bölgelerde adsorplanarak metali korozyona karşı koruduğunu ifade etmiştir.

Kosari vd. (2011), 0,1 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyon davranışı üzerine bazı sentezlenmiş tiyofenol türevlerinin inhibitör etkilerini; elektrokimyasal teknikler, kuantum kimyasal ve optik mikroskop yöntemleriyle incelemiştir. İnhibitör derişimindeki ve bekleme süresindeki artış, inhibisyon etkinliği üzerine olumlu bir etki gösterirken, sıcaklık negatif bir etki göstermiştir. Yüzeyde doğrudan adsorplanan inhibitör moleküllerinin; benzen, kükürt ve azot atomlarının π -elektronları ile demir atomlarının boş d-orbitalleri arasında donör (elektron verici) – akseptör (elektron alıcı) etkileşimlerinin temeline dayandığı iddia edilmiştir. Termodinamik parametrelere göre, çalışılan inhibitörlerin yumuşak çelik yüzeyine fiziksel olarak adsorlandıkları öne sürülmüştür. Optik mikroskop incelemelerinin, inhibitörlerin varlığında korozyon oluşumunda bir azalma gösterdiği bildirilmiştir.

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



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

Şekil 3.16. 2-amino-5-bromopirazin (ABP) ve 2-aminopirazin'in (AP) kimyasal yapısı

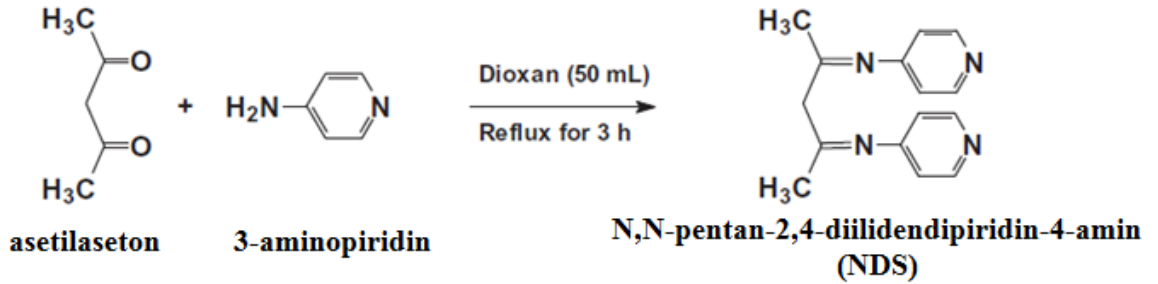
İki inhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri iki inhibitörün karma-tip inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. $-ΔG_{ads}$ değerleri; AP ve ABP için sırasıyla 36,1 ve 37,5 kJ/mol bulunmuş ve iki inhibitörün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

Keleş (2011), bu çalışmada, bir Schiff bazının {2-[(4-fenoksi-fenilimino)metil]-fenol} 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonunun inhibisyonuna, farklı sıcaklıklarda (25–55 °C) etkisini, elektrokimyasal ölçümler kullanarak incelemiştir. Araştırmacı, potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin APS'nin, çalışılan tüm sıcaklıklarda anodik ve katodik tepkimelerin her ikisini de inhibe ettiğini gösterdiğinden APS'nin karma-tip inhibitör olduğu sonucuna ulaşmıştır. APS derişiminin ve sıcaklığın artmasıyla inhibisyon etkinliği artmıştır. Çalışılan tüm sıcaklıklarda yumuşak çelik yüzeyine APS'nin adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Termodinamik adsorpsiyon parametreleri ($ΔH_{ads}$, $ΔS_{ads}$ and $ΔG_{ads}$) her bir çalışma sıcaklıklarında hesaplanmış ve $ΔG_{ads}$ değerleri negatif bulunmuştur. Bu özelliğin, yumuşak çelik yüzeyinde APS moleküllerinin kendiliğinden adsorplandığının kanıtı olarak ileri sürülmüştür. $ΔG_{ads}$ değerleri, sıcaklığın artışıyla artmıştır, bu da adsorpsiyonun sıcaklık artmasıyla arttığının bir göstergesi olarak verilmiştir. $ΔS_{ads}$ değerleri artan sıcaklıkla azalmıştır. Bunun da, APS moleküllerinin adsorpsiyonuyla artan düzenliliğin, sıcaklık etkisiyle oluşan düzensizlik nedeniyle geçersiz kılındığını ifade ettiği belirtilmiştir. APS varken ve yokken 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonunu zamana bağlılığı da incelenmiştir. APS'nin inhibisyon etkisi 24. saatin sonunda % 99,0 120. saatin sonunda % 96,0 olmuştur. APS'nin yüksek inhibisyon etkinliği, uzun süreli bekleme süresi sonunda da hala APS moleküllerinin korozyon etkinliğini koruduğunu kanıtlamıştır. Yumuşak çeliğin yüzey morfolojisi SEM analizi ile incelenmiş, SEM görüntüleri agresif ortama APS eklenmesiyle 1,0 M

HCl'de yumuşak çeliğin 120 saat bekleme süresi boyunca korozyonunun azalmış olduğunu ortaya çıkarmıştır. 1,0 M HCl çözeltisindeki yüzeyle karşılaştırıldığında, inhibitörlü ortamda daha pürüzsüz yüzey gözlemlenmiştir.

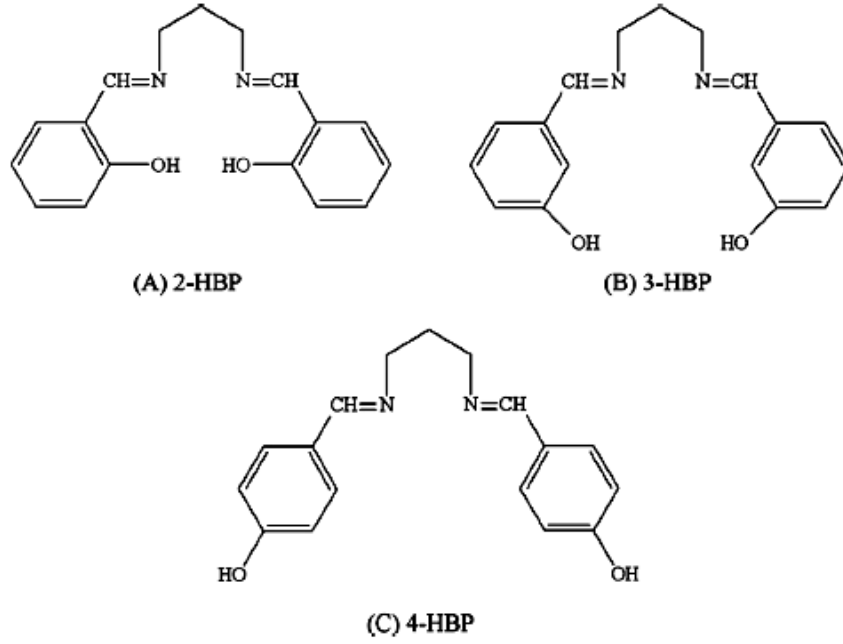
Özkır vd. (2012) Azür A'nın inhibisyon etkisini; EIS, LPR, potansiyodinamik polarizasyon ve SEM ile incelemiştir. İncelemeler çeşitli derişimlerde, sıcaklıklarda ve bekleme sürelerinde gerçekleştirilmiştir. İnhibitör moleküllerinin elektrot yüzeyine kimyasal olarak adsorplandıkları bildirilmiştir. Kuantum kimyasal hesaplamalar Azür A'nın inhibisyon mekanizmasını daha iyi anlamak için kullanılmıştır.

Negm vd. (2012) 3-aminopiridin ve asetilaseton kullanılarak sentezlenen (Şekil 3.17.) N,N-pentan-2,4-diilidendipiridin-4-amin'den (NDS) sentezlenen dört adet dikuartern yapıdaki aminlerin; (NDSI, NBDS, NMDS, NCDSI) (Şekil 3.18.) 1 M HCl ortamında karbon çeliğine karşı korozyon davranışları incelenmiştir. Gravimetrik ölçümleri, polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılmıştır.



Şekil 3.17. N,N-pentan-2,4-diilidendipiridin-4-amin sentezi

p) ve B3LYP/3-21G temel set düzeyleri, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve ab initio kuantum kimyasal hesaplamaları yapılmıştır.



Şekil 3.19. 2-HBP, 3-HBP ve 4-HBP'nin kimyasal yapısı

Schiff bazılarının hidroksil gruplarının etkilerini incelenerek orto, meta ve para-pozisyonunda, en iyi inhibitör olarak -OH grubunun meta-pozisyonunda olduğu Schiff bazı (3-HBP) bulunmuştur. Elde edilen inhibisyon verimliliği sırası hesaplanan kuantum kimyasal parametreleriyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

BÖLÜM IV

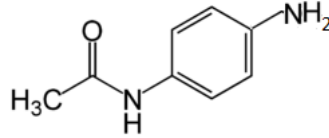
MATERYAL VE METOT

4.1 Materyal

4.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

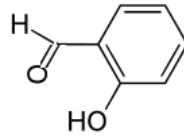
Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Tüm kimyasal maddeler tekrar saflaştırılmadan kullanıldı.

p-Aminoasetanilit, Merck (Schuchart, Germany) firmasından temin edildi [(Ant.800262): 150,18 g/mol E.N: 163-166 °C], (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. p-Aminoasetanilit'in kimyasal yapısı

2-Hidroksi-benzaldehit, Merck firmasından temin edildi [(S4166940 537): 122,12 g/mol, 1,17 kg/L] Schiff bazı sentezinde kullanıldı (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. 2-Hidroksi-benzaldehitin kimyasal yapısı

HCl, Merck (Darmstad, Germany) firmasından temin edildi. Elektrokimyasal testlerde kullanılmak amacıyla analitik saflıktaki HCl [Merck (1.00317.2500): 36,461 g/mol, % 37-38, 1,19 kg/L yaklaşık 12,07 M {[(1,19 kg/L x 1000 g.kg⁻¹) x (37/100)] / 36,461 g.mol⁻¹=12,07 M} kullanıldı.

Metanol: Carlo Erba firmasından temin edildi. Schiff bazı sentezinde analitik saflıktaki CH₃OH [CAS No 67-56-1, 32,042 g/mol, % 99,9, 0,7919 kg/L] kullanıldı.

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

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

4.1.2 Elektrotlar

Çalışma Elektrodu: Alanı $0,5024 \text{ cm}^2$ olan kütlece yüzde bileşimi Çizelge 4.1’de verilen yumuşak çelik (Fe) çalışma elektrodu olarak kullanıldı.

Karşı Elektrot: $1 \times 1 \text{ cm}$ boyutlarında saf platin karşı elektrot olarak kullanıldı.

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

4.1.3 Kullanılan cihazlar

Elektrokimyasal Analizör (CHI): Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, elektrokimya araştırma laboratuvarında bulunan bilgisayar entegreli CHI 660B model analizör elektrokimyasal ölçümlerde kullanıldı.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM): Elektrotların, yüzey morfolojilerini belirlemede Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Leo 440 model taramalı elektron mikroskobu kullanıldı.

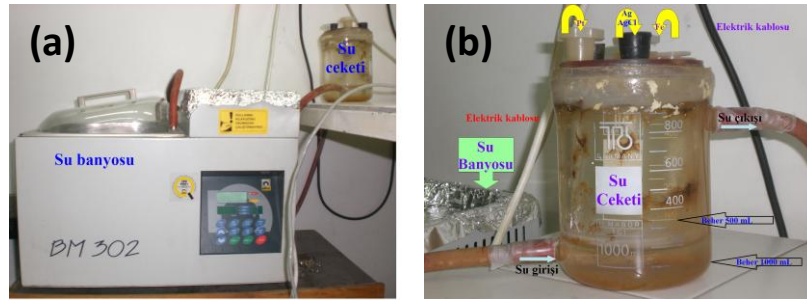
Atomik kuvvet mikroskobu (AFM: VEECO): Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Veeco Multimode 8 Nanoscope 3D model AFM cihazı ile elektrotların ayrıntılı yüzey fotoğrafları çekildi.

Elektrikli mekanik parlaticılı zımpara cihazı: Özel olarak imal ettirildi. Üzerinde çeşitli kalınlıklarda zımpara kâğıdı yerleştirilen dönen bir çark bulunmaktadır. Elektrodun çözeltiyle temas eden yüzeyini parlatmak amacıyla kullanıldı.

Analitik terazi (SCALTEC): Çözelti hazırlamada kimyasal maddelerin tartılması için Scaltec SBA 31 marka 0,1 mg'a duyarlı analitik terazi kullanıldı.

Termostatlı su banyosu (NÜVE): Sıcaklığın korozyona etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde, çözeltilerin sıcaklıklarını sabit tutmak amacıyla NÜVE BM302 marka su banyosu kullanıldı.

Su ceketı: Çözelti sıcaklığını sabit tutmak için özel olarak imal ettirdiğimiz bir cam hücre kullanıldı (Şekil 4.3.a). Bir motor yardımıyla su banyosundan alınan su, bu hücre içinden geçirildikten sonra tekrar su banyosuna geri verildi (Fotoğraf 4.1.).



Fotoğraf 4.1. Su banyosu (a) ve su ceketinin (b) genel görünümü

Dijital termometre (NEL): Çözeltilerin sıcaklıklarını ölçmek amacıyla NEL ET101 marka termometre kullanıldı.

Distile su cihazı (TERMAL): Sentezlerde ve elektrokimyasal çalışmalarda bölümümüz elektrokimya araştırma laboratuvarında bulunan Termal Marka M 113500D model 3 L/saat kapasiteli distile su cihazı kullanıldı.

Isıtıcılı manyetik karıştırıcı (VELP): Çözeltileri ısıtmak ve karıştırmak amacıyla bölümümüz elektrokimya araştırma laboratuvarında bulunan Velp Scientifica ESP Stirrer marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanıldı.

Erime noktası tayin cihazı (ELECTROTHERMAL): Sentezlenen Schiff bazının erime sıcaklığının belirlenmesinde bölümümüzde bulunan Electrothermal marka A9100 model maksimum 400 °C'e kadar ölçüm yapabilen 1 °C'e duyarlı cihaz kullanıldı.

FT-IR cihazı (THERMO SCIENTIFIC NICOLET): Sentezlenen Schiff bazının yapısının aydınlatılmasında Çukurova Üniversitesi laboratuvarında bulunan Thermo Scientific Nicolet marka IS10 model cihaz kullanıldı.

¹H-NMR cihazı (BRUKER): Sentezlenen Schiff bazının yapısının aydınlatılmasında, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Bruker marka 400 MHz'lik NMR cihazı kullanıldı.

Ultraviyole spektrofotometresi (Shimadzu): Sentezlenen Schiff bazının yapı tayini bölümümüzde bulunan Shimadzu marka A 160 model çift ışın yollu UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirildi.

Gaussian bilgisayar paket programı: Tepkime mekanizmasını aydınlatmak ve elektroda tutunacak bölgeleri saptamak için inhibitör etkisi incelenen bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplamaları gaz fazı için bölümümüz teorik kimya laboratuvarında bulunan Gaussian programı kullanıldı. DFT'nin B3LYP (Becke 3 term with Lee, Yang, Parr Exchange) ve MP2 (Møller–Plesset perturbation theory) modelinin 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p), 6-311++G(d,p), 6-311++G(2d,2p) temel setleri kullanıldı. Fukui indisleri AOMix programı kullanılarak hesaplandı (Goresky ve Lever, A.B.P., 2001; Gorelsky, 2013).

4.1.4 Kullanılan cam kaplar ve diğer malzemeler

Payreks cam beher: Elektrokimyasal ölçüm yapmak amacıyla 150 mL'lik beherler kullanıldı.

Payreks cam balon joje: Çözeltilerin hazırlanması ve seyrelmesi için 50- 1000 mL'lik payreks cam balon jöjeler kullanıldı.

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

Otomatik pipetler: Duyarlı bir şekilde seyreltik çözeltilerin hazırlanmasında LABART marka 50µL – 500 µL, 100µL – 1000 µL ve 1000 µL – 5000 µL arasında ayarlanabilir otomatik pipetler kullanıldı.

4.2 Metot

4.2.1 2,0 M HCl çözeltisinin hazırlanması

Yaklaşık 12 M'lık HCl 6 kez (1 mL asit + 5 mL distile su) seyreltildi ve NaHCO₃ ile derişim kontrol edildi (Skoog vd., 1996).

1,0 M HCl çözeltisinin hazırlanması

Çalışma günü bir litrelik balon jøjeye ayarlanmış 2,0 M'lık HCl çözeltisinden 500 mL konulduktan sonra distile su ile bir litreye tamamlandı.

4.2.2 Stok 5,0 x 10⁻² M'lık *p*-aminoasetanilit ve 2 x 10⁻²'lık Schiff bazı çözeltilerinin hazırlanması

p-aminoasetanilit'in mol kütlesi 150,170 g'dır. 1 L çözeltide 150,170 g *p*-aminoasetanilit çözüldürse derişimi 1 M olur.

$$150,170 \text{ g} \times [(1000 \text{ mg}) / 1 \text{ g}] / (1000 \text{ mL} / 1\text{L}) = 150,170 \text{ mg} / \text{mL}$$

$$[150,170 \text{ g} / 150,170 \text{ g/mol}] / 1 \text{ L} = 1 \text{ mol} / 1 \text{ L} = 1 \text{ M'lık çözelti}$$

750,850 mg *p*-aminoasetanilit 100 mL'de çözüldürse çözeltinin derişimi: {[150,170 mg / 150,170 g/mol] x (1g / 1000 mg) } / 0,1 L = 5,0 x 10⁻² M olur. 750,85 mg *p*-aminoasetanilit, tartım kâğıdı ile duyarlı bir şekilde tartıldı. Bir huni yardımıyla kantitatif olarak 100 mL'lik balon jøjeye aktarıldı. Üzerine 1,0 M HCl çözeltisi eklendi ve manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözüldü. Aynı işlemler 254,180 mg Schiff bazı ile tekrarlandı.

Schiff bazı'nın mol kütlesi 254,180 g'dır. 1 L çözeltide 254,18 g Schiff bazı çözüldürse derişimi 1 M olur. 254,180 g x [(1000 mg) / 1 g] / (1000 mL/ 1L) = 254,180 mg/ mL
[254,18 g / 254,18 g/mol] / 1 L = 1 mol / 1 L = 1 M.

508,360 mg Schiff bazı 100 mL'de çözülürse çözeltinin derişimi:

$$\{ [508,360 \text{ mg} / 254,180 \text{ g/mol}] \times (1 \text{ g} / 1000 \text{ mg}) \} / 0,1 \text{ L} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ M olur.}$$

508,360 mg Schiff bazı, tartım kâğıdı ile duyarlı bir şekilde tartıldı. Bir huni yardımıyla kantitatif olarak 100 mL'lik balon jojeye aktarıldı. Üzerine 1,0 M HCl çözeltisi eklendi ve manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözüldü.

4.2.2.1 Çalışılacak inhibitör çözeltilerinin hazırlanması (seyreltme)

$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ formülü kullanılarak $1,0 \times 10^{-2}$, $5,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-3}$ ve $5,0 \times 10^{-4}$ M'lık çözeltiler hazırlanırken $5,0 \times 10^{-2}$ M'lık stok *p*-aminoasetanilit çözeltisinden başlanılıp seyreltilerek hazırlandı. 50 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M çözelti için $5,0 \times 10^{-2}$ M'lık stok çözeltilerden 10 ml alınarak 50 mL'ye 1,0 M HCl çözeltisi ile tamamlandı.

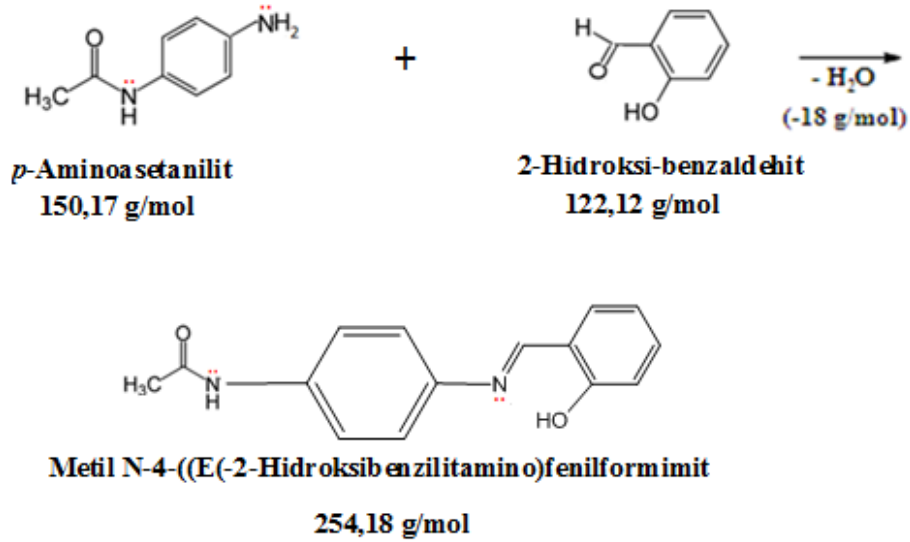
50 mL $5,0 \times 10^{-3}$ M çözelti için $1,0 \times 10^{-2}$ M'lık çözeltiden 25 ml alınarak 50 mL'ye 1,0 M HCl çözeltisi ile tamamlandı. $1,0 \times 10^{-3}$ M çözelti için $5,0 \times 10^{-3}$ M'lık çözeltiden 10 mL alınarak 50 mL'ye 1,0 M HCl çözeltisi ile tamamlandı. $5,0 \times 10^{-4}$ M'lık çözelti için $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık çözeltiden 25 mL alınarak 50 mL'ye 1,0 M HCl çözeltisi ile tamamlandı.

Aynı şekilde $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ formülü kullanılarak $1,0 \times 10^{-2}$, $5,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-3}$ ve $5,0 \times 10^{-4}$ M'lık çözeltiler için $2,0 \times 10^{-2}$ M'lık stok Schiff bazı çözeltisinden başlanılıp seyreltilerek hazırlandı. 50 mL $1,0 \times 10^{-2}$ M çözelti için $2,0 \times 10^{-2}$ M'lık stok çözeltilerden 25 ml alınarak 50 mL'ye 1,0 M HCl çözeltisi ile tamamlandı. 50 mL 5×10^{-3} M çözelti için $1,0 \times 10^{-2}$ M'lık çözeltiden 25 mL alınarak 50 mL'ye 1,0 M HCl çözeltisi ile tamamlandı. $1,0 \times 10^{-3}$ M çözelti için $5,0 \times 10^{-3}$ M'lık çözeltiden 10 mL alınarak 50 mL'ye 1,0 M HCl çözeltisi ile tamamlandı. $5,0 \times 10^{-4}$ M'lık çözelti için $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık çözeltiden 25 mL alınarak 50 mL'ye 1,0 M HCl çözeltisi ile tamamlandı.

4.2.3 Schiff bazının sentezi

Bir aromatik amin olan *p*-aminoasetanilit ile bir aromatik aldehit olan salisaldehitin (2-hidroksi benzaldehit) kondenzasyon tepkimesi ile literatüre göre Metil N-4-((E(-2-Hidroksibenzilitamino)fenilformimit (Mhf) bileşiği sentezlendi (Şekil 4.3.) (Emregül ve Atakol, 2003b; Keleş vd., 2008a).

1,5017 g *p*-aminoasetanilit, tartım kâğıdı ile duyarlı bir şekilde tartıldı. Bir huni yardımıyla kantitatif olarak 100 mL'lik tek boyunlu rodajlı payreks balona aktarıldı. 30 mL metanolün birkaç mL'si ile tartım kâğıdı yıkandı. Balona metanolün geri kalan kısmı ilave edilerek dikkatlice çalkalandı. *p*-aminoasetanilit'in metanolde ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak çözünmesi sağlandı. 1,04 mL (1,22 g) 2-hidroksi-benzaldehitin 50 mL'lik bir behere dikkatlice aktarıldı. Üzerine yavaş yavaş 30 mL metanol eklendi. Bu çözelti yavaşça metanoldeki *p*-aminoasetanilit çözeltisine eklendi. Karışım geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Beyaz Whatman No:43 süzgeç kâğıdıyla süzüldü. Süzülen Schiff bazı metanolle yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırılmış ve 40 °C'de etüvde kurutulmuştur.



Şekil 4.3. Metil N-4-((E(-2-Hidroksibenzilitamino)fenilformimit'in sentezi

Oluşan sarı renkli çökelek metanol ile yıkanarak, havada kurutuldu, sabit tartıma getirildi. Schiff bazının kütlesi 1,4886 g bulundu.

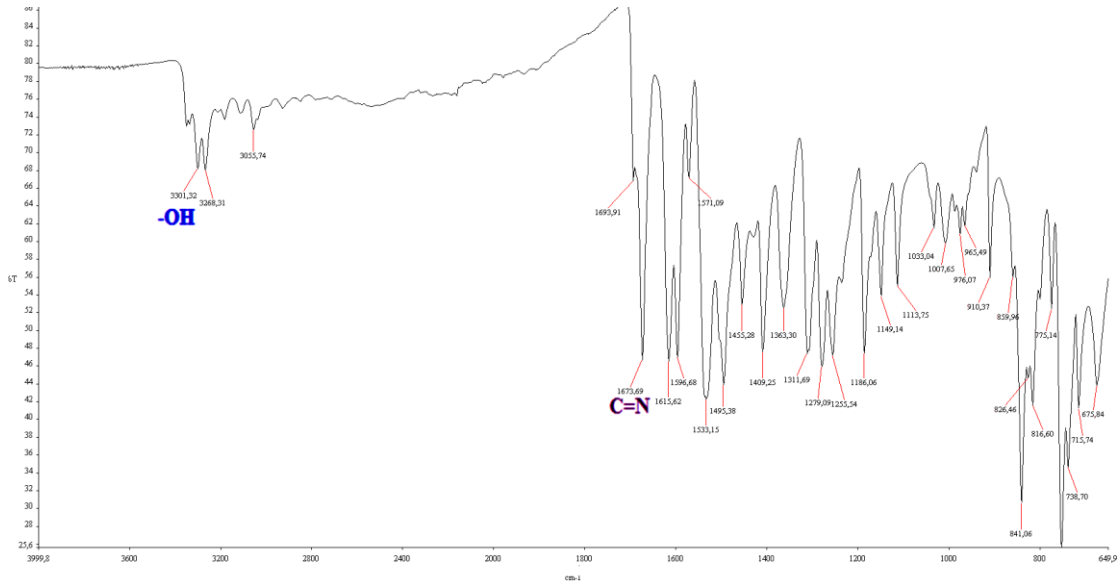
Verimin hesaplanması: Şekil 4.3.'teki denklem gereğince 122,12 g aldehit ile teorik olarak 254,18 g Schiff bazı elde edilmelidir. Bu çalışmada kullanılan aldehit miktarı 1,2212 g'dır. Schiff bazının miktarı $(1,2212 \times 254,18)/122,12 = 2,54$ g olmalıdır. 1,4886 g elde edilmiştir. Verim= $(1,4886/ 2,5418 \text{ g}) \times 100 = 58,56 \cong \% 59$.

4.2.4 Schiff bazının karakterizasyonu

4.2.4.1 Schiff bazının erime noktası: 160,4 °C'de eridi.

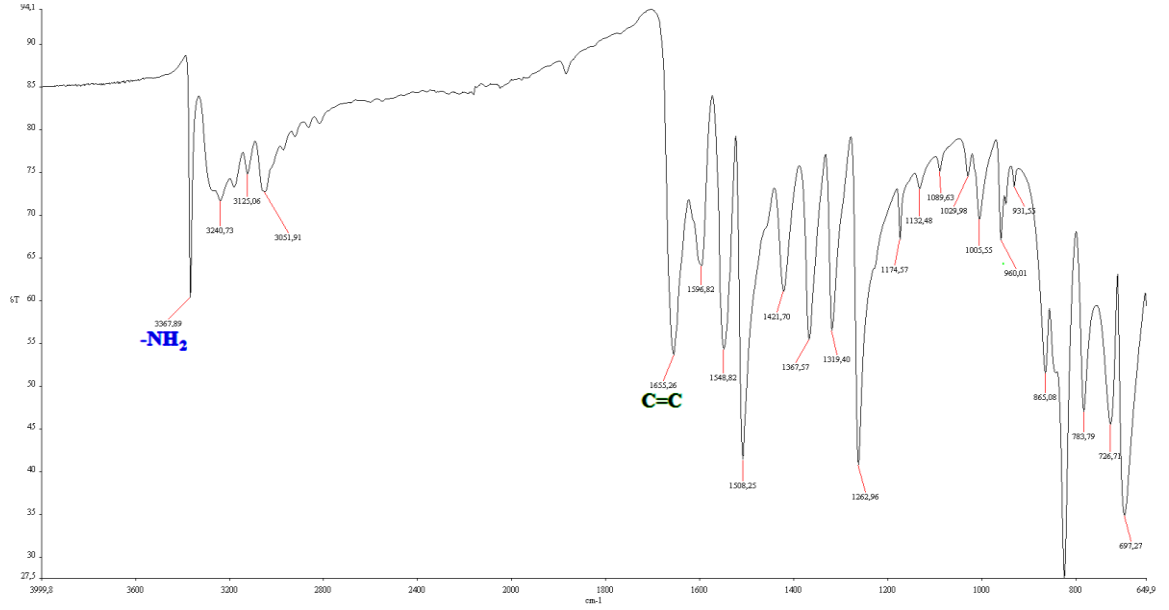
4.2.4.2 Schiff bazının FTIR spektrumu

Sentezlenen Mhf Schiff bazının FTIR spektrumu Şekil 4.5.'te verildi. Schiff bazının FTIR spektrumunda yeni oluşan C=N piki 1673 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aldehitin yapısında bulunan süstitüentlerden 3301 cm^{-1} 'de (Ar-OH) görüldü (Şekil 4.4.). *p*-Aminoasetanilit'in yapısında bulunan -NH gerilmesine ait pik Schiff bazı spektrumunda görülmedi.



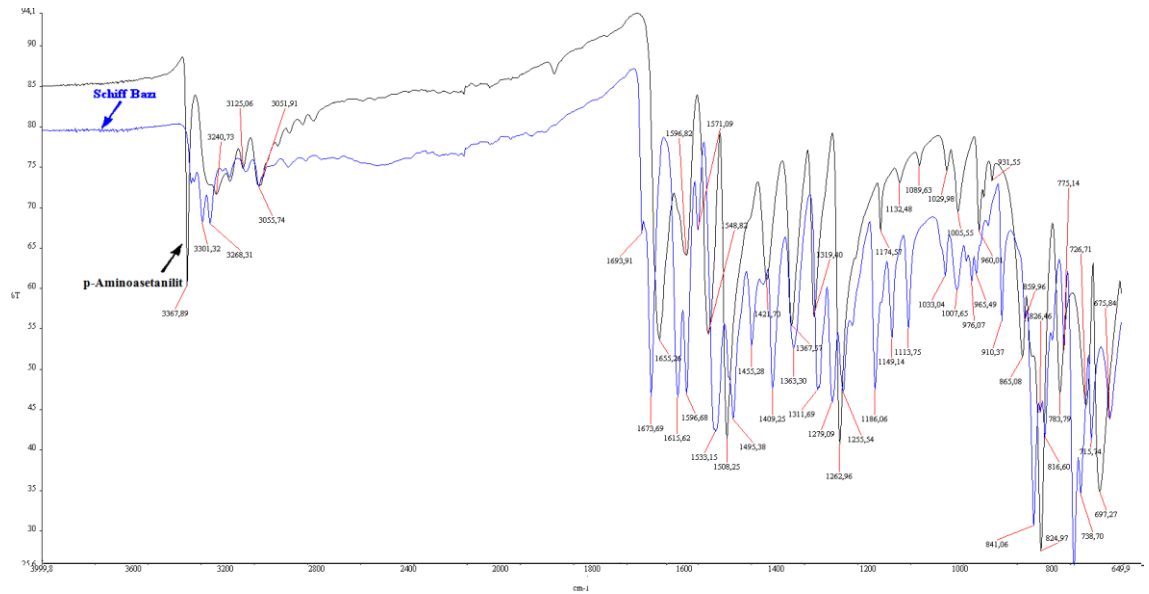
Şekil 4.4. Sentezlenen Schiff bazı'nın FTIR spektrumu

p-aminoasetanilitinde FTIR spektrumu alındı ve Şekil 4.5.'te verildi. *p*-aminoasetanilit'in FTIR spektrumunda 3367 cm^{-1} 'de gözlenen pik -NH gerilmesine aittir. 1655 cm^{-1} 'de gözlenen pik aromatik C=C gerilme bandına ait piktir.



Şekil 4.5. *p*-Aminoasetanilit'in FTIR spektrumu

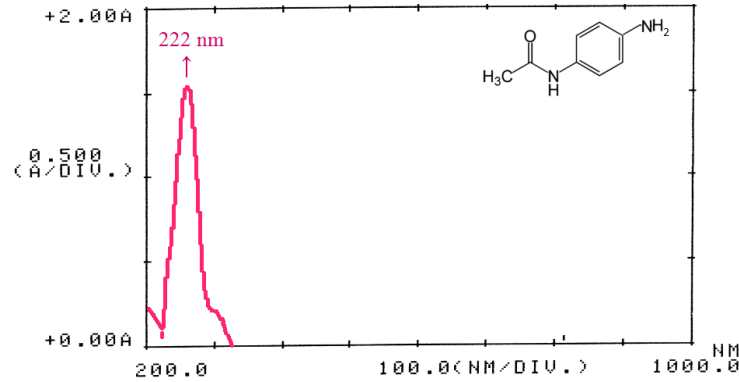
p-Aminoasetanilit'in FTIR spektrumunda -NH gerilmesine ait 3367 cm^{-1} 'de gözlenen pikin sentezlenen Schiff bazının FTIR spektrumunda görülmediği kolayca anlaşılacaktır. Bu bulgu -NH_2 grubunun tepkimeye girdiğinin bir kanıtıdır. Ayrıca Schiff bazının C=N gerilmesine ait 1673 cm^{-1} 'deki pik de *p*-Aminoasetanilit ile 2-Hidroksi-benzaldehit arasında kondenzasyon tepkimesinin gerçekleştiğini ve Schiff bazının oluştuğunu doğrulamaktadır (Şekil 4.6.).



Şekil 4.6. *p*-Aminoasetanilit ve Schiff bazının çakıştırılmış FTIR spektrumu

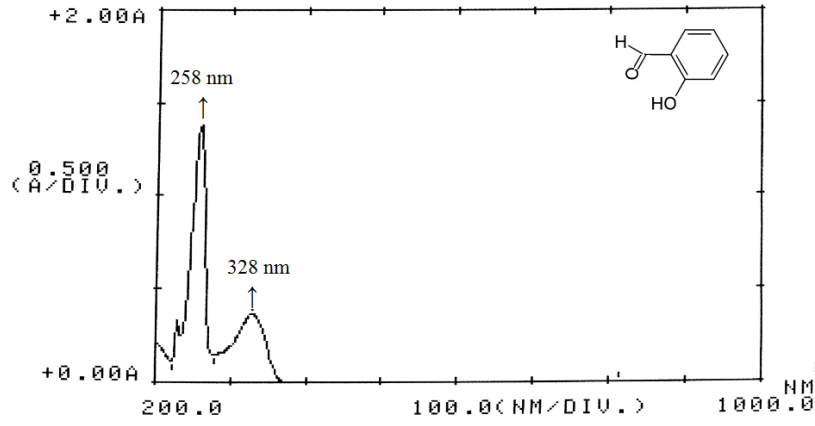
4.2.4.3 Schiff bazının UV–vis spektrumu

Metanolde $1,0 \times 10^{-2}$ M'lık stok *p*-aminoasetanilit çözeltisinin hazırlanması: 150,17 mg *p*-aminoasetanilit tartıldı, 100 mL'lik balon jodede metanolde çözüldü ve hacim metanolle tamamlandı. Aynı işlemler 122,22 mg 2-hidroksi-benzaldehitin ve 254,18 mg Schiff bazı ile tekrarlandı. Metanollü $1,0 \times 10^{-2}$ M'lık stok çözeltilerden *p*-aminoasetanilit ve Schiff bazı 100 kez metanolle seyreltilerek $1,0 \times 10^{-4}$ M'lık çözeltileri hazırlandı. 2-hidroksi-benzaldehit ise 1000 kez metanolle seyreltilerek $1,0 \times 10^{-5}$ M'lık çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler cihazın kuvarz hücreesine aktarıldı ve 200–1000 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrumları elde edildi. Dalga boyuna karşı absorbans değişimini veren spektrumlar Şekil 4.8.–4.9.'da verildi. Bu şekiller üzerinde *p*-aminoasetanilit, 2-hidroksi-benzaldehit ve Schiff bazının yapısal formülleri de bulunmaktadır. Şekil 4.7.'deki *p*-Aminoasetanilit'in UV–Vis spektrumunda; 222 nm'de gözlenen pik benzendeki (konjüge çift bağların) $\pi-\pi^*$ geçişlerini ve yapısında bulunan amin grubundaki $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan absorpsiyon bantlarıdır (Erdik, 1993).



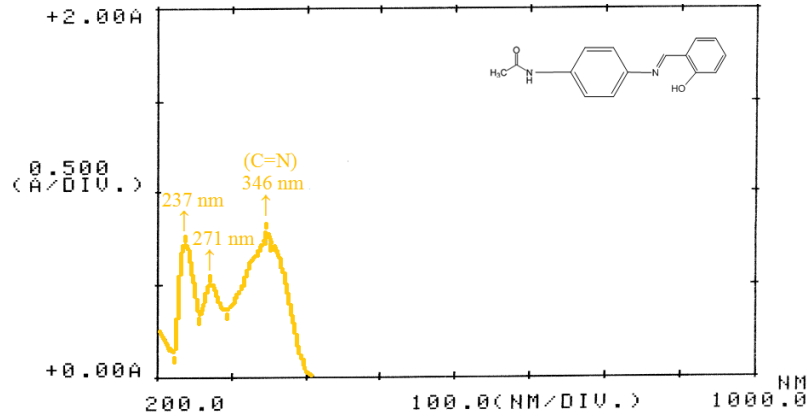
Şekil 4.7. *p*-Aminoasetanilit'in UV–Vis spektrumu

Şekil 4.8.'deki 2-hidroksi-benzaldehitin UV–vis spektrumunda 2-hidroksi-benzaldehite ait 258 nm ve 328 nm'de iki pik gözlenmektedir. Bu pikler ise konjüge çift bağların $\pi-\pi^*$ elektronik geçişine karşılık gelmektedir (Erdik, 1993).



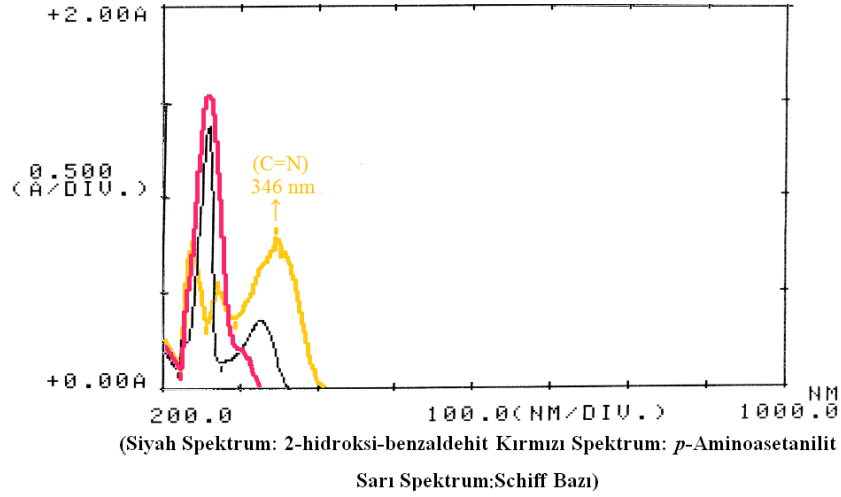
Şekil 4.8. 2-Hidroksi-benzaldehitin UV-Vis spektrumu

Sentezlenen Schiff bazının Şekil 4.9.'daki UV-Vis spektrumunda *p*-aminoasetanilit ve 2-Hidroksi-benzaldehitin karakteristik piklerine ek olarak 346 nm'de C=N bağının $n-\pi^*$ geçişine ait yeni bir pik görülmektedir. Bu yeni oluşan pik, literatürde de belirtildiği gibi Schiff bazının başarılı bir şekilde sentezlendiğinin bir başka kanıtıdır (Issa vd., 2005; Yousry vd., 2010; Szlyk vd, 2002; Ayman ve Aziz, 2010).



Şekil 4.9. Schiff bazının UV-Vis spektrumu

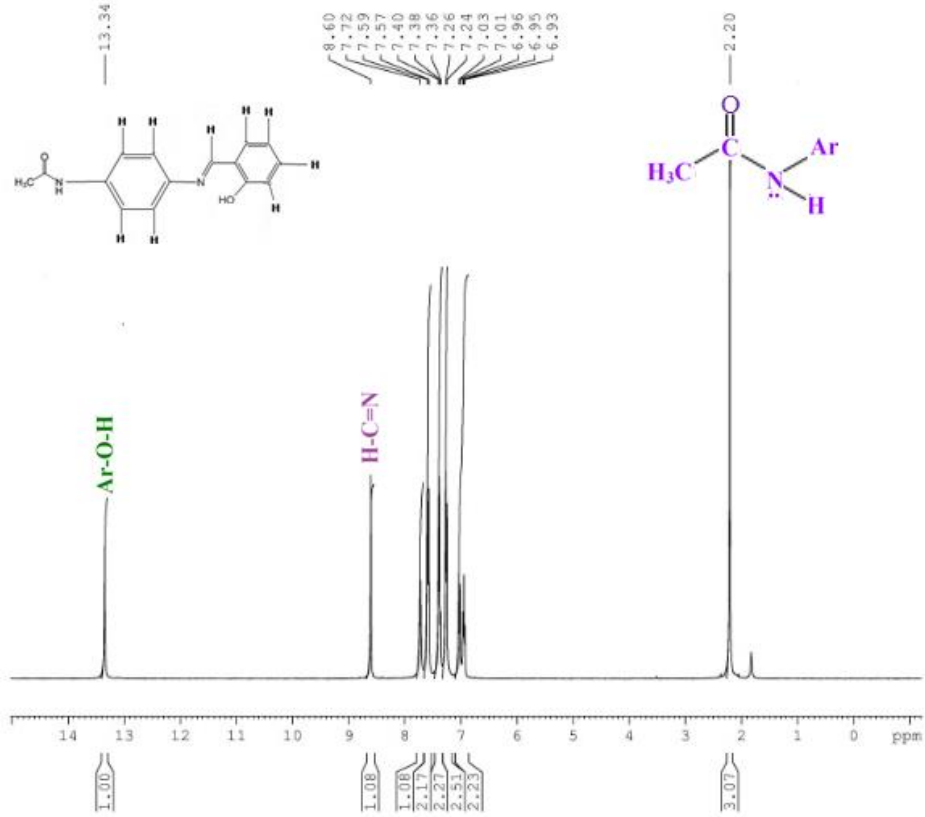
UV-vis spektrumları arasındaki farkı kolayca görebilmek için Şekil 4.10.'da *p*-aminoasetanilit, 2-hidroksi-benzaldehit ve schiff bazının karşılaştırılmış spektrumları verildi. *p*-aminoasetanilit (kırmızı) ve 2-hidroksi-benzaldehit (siyah) spektrumlarında görülmeyen 346 nm'deki C=N piki Schiff bazının spektrumunda (sarı) görülmektedir.



Şekil 4.10. *p*-Aminoasetanilit, 2-Hidroksi-benzaldehit ve Schiff bazının çakıştırılmış UV-vis spektrumları

4.2.4.4 Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Saflaştırılmış Schiff bazı CDCl_3 'te çözülerek $^1\text{H-NMR}$ analizi yapıldı. Şekil 4.11.'de $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ve Schiff bazının molekül yapısı verildi.



Şekil 4.11. Yeni sentezlenen Schiff bazının (Mhf) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Schiff bazının ¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm) spektrumunda saptanan önemli pikleri: 2,20 [s, CH₃ CONH, CH₃ CONHAr]; 6,93–7,72 (m, Ar-8H); 8,60 (s, 1H, HC=N); 13,34 (s, 1 Ar-O-H) Aromatik halkaya bağlı olan asetamido grubunun yüksek alanda 2,20 ppm’de singlet (s) pik olarak görülmektedir. Aromatik halkaya bağlı 8 H’nin multipler (m) pikleri 6,93–7,72 ppm’de izlenmektedir. Yeni sentezlenen Schiff bazının imin grubuna bağlı hidrojen 8,60 ppm’de singlet pik halinde görülmektedir. Aromatik halkaya bağlı OH grubunun hidrojeni en düşük alanda 13,34 ppm’de singlet pik şeklinde görülmektedir.

4.2.5 Çalışma elektrotlarının hazırlanması

Çalışmada kullanılan kütlece bileşimi Çizelge 4.1.’de verilen 0,8 cm çapında, 5,0 cm boyunda bir silindirik demir çubuk, matkapla 0,5 cm üst kısımdan delindi. Bir ucuna iletkenliği sağlamak için 2,5 mm çapında 20 cm’lik bakır telle bağlantı yapıldıktan sonra sadece ölçüm yapılacak diğer ucu açıkta kalacak şekilde elektrodun yüzeyi bir spatül yardımıyla epoksi ile kapatıldı. Elektrot bir kalıba yerleştirildi. Üzerine, hızlandırıcı ve sertleştirici ile karıştırılmış polyester döküldü ve kurutuldu. Böylece elektrot polyestere gömülmüş oldu. Elektrodun bir yüzü, özel olarak imal ettirdiğimiz dönen çarklı elektrikli zımpara cihazı ile zımparalandı. Elektrodun açığa çıkarılan yüzeyi önce 60, sonra 150, daha sonra 600 numara zımpara kâğıdı ile zımparalanarak parlatıldı (Fotoğraf 4.2.). Elektrot aseton ile silindi, distile sudan geçirildi, açıkta kurutuldu. Her ölçümden önce ince zımpara ile bu işlem tekrarlandı, yıkandı, kurutuldu. Bu şekilde hazırlanan elektrotların çözelti ile temas eden yüzey alanı 0,5024 cm²’dir [$S=\pi r^2 = 3,14 \times (0,4^2) = 0,5024 \text{ cm}^2$].

Çizelge 4.1. Elektrot olarak kullanılan yumuşak çeliğin kütlece yüzde bileşimi (%)

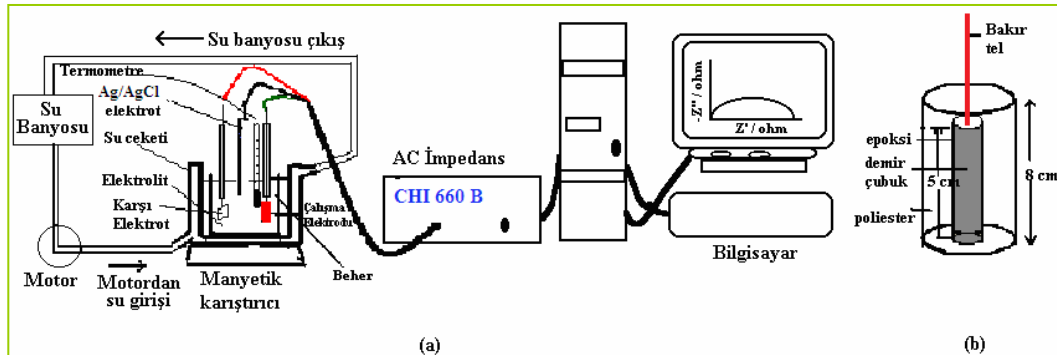
Element	%	Element	%	Element	%
Karbon (C)	0,17300	Silisyum (Si)	0,04600	Mangan (Mn)	0,43500
Fosfor (P)	0,02600	Kükürt (S)	0,02300	Alüminyum (Al)	0,00900
Molibden (Mo)	0,02300	Nikel (Ni)	0,09100	Krom (Cr)	0,06400
Kobalt (Co)	0,04000	Bakır (Cu)	0,39700	Niobyum (Nb)	0,03300
Titanyum (Ti)	0,00900	Vanadyum (V)	0,02400	Fosfor (P)	0,02600
Demir (Fe)	Kalan	Kalay (Sn)	0,00200		



Fotoğraf 4.2. Döner çarklı elektrikli zımpara cihazı

4.2.6 Alternatif akım impedans yöntemiyle polarizasyon direncinin belirlenmesi

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı, üç elektrot tekniği ile 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K’de 1,0 M HCl çözeltisine ve 1,0 M HCl içerisine inhibitör olarak $5,0 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-3}$ M, $5,0 \times 10^{-3}$ M, $1,0 \times 10^{-2}$ M ve $5,0 \times 10^{-2}$ M *p*-aminoasetanilit katılarak AC impedans yöntemiyle belirlendi. Aynı işlemler $5,0 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-3}$ M, $5,0 \times 10^{-3}$ M, $1,0 \times 10^{-2}$ M ve $2,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı içinde tekrarlandı. Bu amaçla, Şekil 4.19.’da şematik olarak gösterilen deney düzeneği kullanıldı. Bunun için, 150 mL’lik behere hazırlanışı Bölüm 4.2.2 ve 4.2.2.1’de anlatılan çözeltilerden 50 mL 1,0 M HCl içeren inhibitörsüz veya inhibitörlü çözelti konuldu. Çözeltiye; karşı elektrot olarak platin (Pt), çalışma elektrodu olarak yumuşak çelik (Fe) (Şekil 4.12.b), referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot daldırıldı (Şekil 4.12.). Aynı işlemler Schiff bazı ile tekrarlandı. Schiff bazında en yüksek $2,0 \times 10^{-2}$ M derişimde çalışıldı.



Şekil 4.12. Deney düzeneği: a) AC impedans spektrumlarının elde edildiği deney düzeneği b) Çalışma elektrodunun şematik görünümü

Bir saat bekleme süresi sonunda yumuşak çeliğin referans elektroda karşı açık devre potansiyeli belirlendi. 5 mV genlikte ve 10^5 Hz ile 5×10^{-3} Hz frekans aralığında tarama yapılarak impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edildi. EIS verilerini açıklamak ve “fitlemek: Deneysel verileri uyarlamak” için iki çeşit eşdeğer devre modeli önerildi. Önerilen elektriksel eşdeğer devre modelleri Bölüm 5’te Şekil 5.1.’de bu eğrilerden elde edilen impedans parametreleri; çözelti direnci (R_s), polarizasyon direnci (R_p), indüktif direnç (R_L), indüktans (L), sabit faz elementi (CPE) ve inhibisyon etkinliği değerleri (% İE) Bölüm 5’te Şekil 5.1. ve Çizelge 5.1.’de verildi. Aynı çalışma; bekleme süreleri bir, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat olan çözeltilerle de yapıldı ve bulgular Bölüm 5’te Şekil 5.2.–5.3. ve Çizelge 5.2.–5.3.’de verildi. Ayrıca sıcaklıkları 308 K, 318 K, 328 K’de bir saat olan çözeltilerle de yapıldı ve bulgular Bölüm 5’te Şekil 5.5–5.6 ve Çizelge 5.4.–5.5.’de verildi.

4.2.7 Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle polarizasyon direncinin belirlenmesi

Çalışmanın bu bölümünde, yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı üç elektrot tekniği ile 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K’de 1,0 M HCl ortamında, bu ortama inhibitör olarak $5,0 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-3}$ M, $5,0 \times 10^{-3}$ M, $1,0 \times 10^{-2}$ M ve $5,0 \times 10^{-2}$ M *p*-aminoasetanilit katılarak ve katılmadan, bir başka teknik olan, polarizasyon direnci yöntemiyle belirlendi. Aynı işlemler $5,0 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-3}$ M, $5,0 \times 10^{-3}$ M, $1,0 \times 10^{-2}$ M ve $2,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı içinde tekrarlandı. Bunun için, 100 mL’lik behere hazırlanışı Bölüm 4.2.2 ve 4.2.2.1’de anlatılan çözeltilerden 50 mL 1,0 M HCl içeren inhibitörsüz veya inhibitörlü çözelti konuldu. Çözeltiye; çalışma elektrodu olarak Fe, karşı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl daldırıldı. Bir saat bekleme süresi sonunda, inhibitörsüz ve inhibitörlü her çözeltide, yumuşak çeliğin referans elektroda karşı açık devre potansiyeli belirlendi. 0,1 mV/s tarama hızıyla, ± 10 mV’luk potansiyel değişimi sağlanarak, akım-potansiyel (I-E) grafikleri çizildi. Aynı işlemler Schiff bazı ile tekrarlandı. Schiff bazında en yüksek derişim *p*-aminoasetanilit’den farklı olarak $2,0 \times 10^{-2}$ M da çalışıldı. Örnek olarak inhibitörsüz çözelti için Şekil 4.13. verildi. Şekil 4.13.’te görüldüğü gibi, korozyon potansiyeli dolayında, akım-potansiyel eğrisi, doğrusal olarak değiştiğinden, eğrinin eğiminin tersi R_p ’yi vermektedir.

1,0 M HCl çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisinden R_p değerinin hesaplanması

Şekil 4.13.'te verilen doğru denklemi: $y = 0,005644x + 0,003$ ' dir.

Bu doğrunun eğimi = $0,005644 \text{ V/A} = 0,0056 \Omega$

$$\Delta E / \Delta i = 1 / R_p^*$$

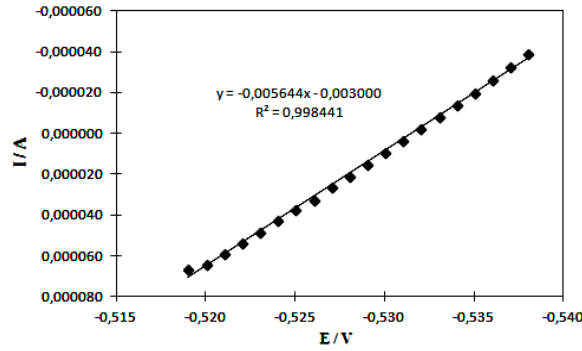
$$R_p^* = 1 / \text{Eğim} = 1 / 0,005644 = 177,18 \Omega$$

Bulunan R_p değeri yumuşak çeliğin yüzey alanı ile çarpılarak;

$$R_p^* = 177,18 \Omega \times 0,5024 \text{ cm}^2$$

$$R_p^* = 89,01 \Omega \cdot \text{cm}^2$$

$R_p = 89 \Omega \cdot \text{cm}^2$ olarak bulundu. Bölüm 5'te Çizelge 5.1.'deki sonuçlar bu şekilde tam sayıya tamamlanarak verildi.



Şekil 4.13. 298 K'de inhibitörsüz 1,0 M HCl çözeltisi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi

İkinci örnek eğri olarak 1,0 M HCl + $5,0 \times 10^{-2}$ M *p*-aminoasetanilit çözeltisi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi verildi (Şekil 4.13.). Bu derişim ve diğer derişimler için çizilen eğrilerin eğiminin tersinden hesaplanan R_p değerleri Bölüm 5'te Çizelge 5.1.'de verildi.

1,0 M HCl + $5,0 \times 10^{-2}$ M *p*-aminoasetanilit çözeltisi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisinden R_p değerinin hesaplanması

Şekil 4.14.'te verilen doğru denklemi: $y = 0,000826x + 0,000416$ ' dır.

Bu doğrunun eğimi = $0,000826 \text{ V/A} = 0,000826 \Omega$

$$\Delta E / \Delta i = 1 / R_p^*$$

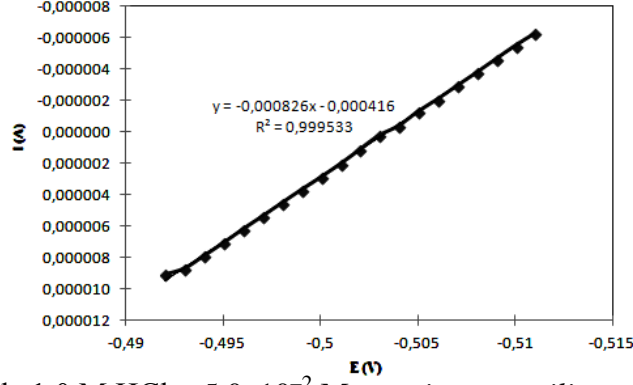
$$R_p^* = 1 / \text{Eğim} = 1 / 0,000826 = 1210,65 \Omega$$

Bulunan R_p değeri yumuşak çeliğin yüzey alanı ile çarpılarak;

$$R_p = 1210,65 \Omega \times 0,5024 \text{ cm}^2$$

$$R_p = 608,23 \Omega \cdot \text{cm}^2$$

$R_p = 608 \Omega \cdot \text{cm}^2$ olarak bulundu.



Şekil 4.14. 298 K'de 1,0 M HCl + 5,0x10⁻² M p-aminoasetanilit çözeltisi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi

İnhibisyon etkinliği (% iE) değerlerinin hesaplanması

Yumuşak çelik elektrodun R_p değeri inhibitörsüz ortamda 89 Ω , 1,0 M HCl + 5,0x10⁻² M p-aminoasetanilit çözeltisinininki 608 Ω bulundu. % iE değeri aşağıdaki eşitlikle hesaplanmaktadır:

$$\% iE = [(R_p \text{ inhibitörlü} - R_p \text{ inhibitörsüz}) / R_p \text{ inhibitörlü}] \times 100$$

$$\% iE = [(608 \Omega - 89 \Omega) / 608 \Omega] \times 100$$

$\% iE = \% 85$ ' dir.

Diğer p-aminoasetanilit derişimleri ve Schiff bazının tüm derişimleri için de hesaplamalar yapıldı ve bulgular Bölüm 5 'te Çizelge 5.1.' de verildi.

4.2.8 Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin belirlenmesi

298 K, 308 K, 318 K ve 328 K'de 1,0 M HCl ve bu ortamlara 5,0x10⁻⁴ M – 5,0x10⁻² M p-aminoasetanilit ilave edilmiş çözeltilerde, yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı incelendi. Aynı işlemler 5,0x10⁻⁴ M – 2,0x10⁻² M Schiff bazı için de tekrarlanmıştır. Yumuşak çelik elektrodun referans elektrota karşı açık devre potansiyeli ölçüldükten sonra, 1 mV/s tarama hızıyla önce

katodik yöne doğru (-250 mV), daha sonra anodik yöne doğru (+250 mV) tarama yapıldı. Cihazdan elde edilen log i değerleri elektrodun yüzey alanına (0,5024 cm²) bölünerek yarı logaritmik [log i (A.cm⁻²)] akım yoğunluğu değerleri belirlendi. Dört farklı sıcaklıkta elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri Bölüm 5'te Şekil 5.7.-5.8.' de verildi. Korozyon potansiyelleri (E_{kor}) doğrudan cihazdan okundu. Bu eğrilerden, E_{kor}, Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile akım yoğunluğu (i_{kor}), katodik Tafel sabiti (-β_c) değerleri belirlendi, akım yoğunluğu değerlerinden % İE değerleri hesaplanarak elde edilen bulgular Bölüm 5'te Çizelge 5.6.-5.7.'de verildi. Akım yoğunluğu ve katodik Tafel sabitlerinin hesaplanmasına ilişkin örnekler, aşağıda verildi.

Akım yoğunluğu değerlerinin hesaplanması (i_{kor}):

Şekil 4.15.'teki doğrunun denklemi: $y = -9,9698x - 9,7584$

E_{kor} = -0,504 V doğrudan cihazdan okundu. Bu değer denklemdeki "x" yerine konulursa

$$(\log i_{kor}) = [(-9,9698) (-0,504)] - 9,7584$$

$$\log i_{kor} = -4,73362$$

Akım yoğunluğu değerinin anti logaritması alınırsa

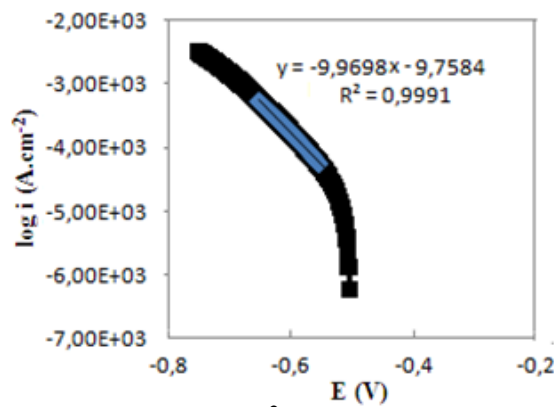
$$\text{Antilog} (-4,43767) = 1,8466 \times 10^{-5}$$

i_{kor} = 1,8466 × 10⁻⁵ A bu değer 10⁶ ile çarpılarak,

Akım yoğunluğu değeri = 1,8466 × 10⁻⁴ A × 10⁶ μA/A = 18,5 μA olarak hesaplanmış ve

yüzey alanına (0,5024 cm²) bölünerek

i_{kor} = 18,5 μA/0,5024 cm² = 37 μA.cm⁻² olarak hesaplandı. Bölüm 5'te Çizelge 5.6.-5.7.'de ve metin içinde i_{kor} değerleri μA.cm⁻² olarak tartışıldı.



Şekil 4.15. 298 K'de 1,0 M HCl + 5,0 × 10⁻² M *p*-aminoasetanilit çözeltisi ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi

Katodik Tafel sabitinin hesaplanması ($-\beta_c$):

298 K'de 1,0 M HCl + $5,0 \times 10^{-2}$ M *p*-aminoasetanilit çözeltisi ile elde edilen katodik Tafel sabiti Şekil 4.17.'de verilen eğrinin denkleminde, eğimin tersi alınarak bulundu.

Doğrunun denklemi: $y = -9,9698 x - 9,7584$

$$\text{Eğim} = -9,9698 \text{ A.cm}^{-2}\text{V}^{-1}$$

$$\text{Katodik Tafel eğimi} = \beta_c = 1 / -9,9698 \text{ A.cm}^{-2}\text{V}^{-1} = -0,10030 \text{ V.dec}^{-1}$$

$$\beta_c = -0,10030 \text{ V dec}^{-1} \times 1000 \text{ mV} / 1 \text{ V} = -100 \text{ mV dec}^{-1}$$

Aynı işlemler 308 K, 318 K ve 328 K'de; 1 M HCl ve bu ortamlara 5×10^{-2} M, 1×10^{-2} M, 5×10^{-3} M, 1×10^{-3} M ve 5×10^{-4} M *p*-aminoasetanilit ve 2×10^{-2} M, 1×10^{-2} M, 5×10^{-3} M, 1×10^{-3} M ve 5×10^{-4} M Schiff bazı ilave edilmiş çözeltiler ile aynı şekilde çalışıldı. Tüm bulgular Çizelge 5.6.–5.7.'de verildi.

4.2.9 Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

Arrhenius denklemi aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

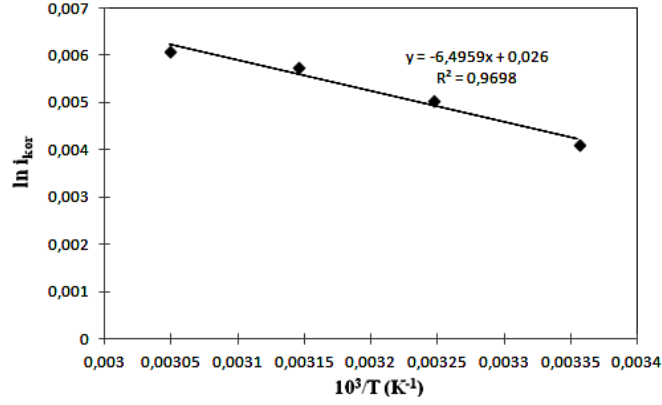
$$k = A.e^{(-E_a^*/RT)}$$

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

Korozyonun aktivasyon enerjisinin (E_a^*) hesaplanmasına örnek:

E_a^* 'ları belirlemek için 1,0 M HCl ortamında ve bu ortama inhibitör olarak $5,0 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-3}$ M, $5,0 \times 10^{-3}$ M, $1,0 \times 10^{-2}$ M ve $5,0 \times 10^{-2}$ M *p*-aminoasetanilit katılmış çözeltilerin 298 K–328 K aralığındaki i_{kor} değerleri kullanıldı. E_a^* 'yı hesaplamak için $\ln i_{kor}$ 'a karşı $1/T$ grafiği çizilerek Arrhenius doğruları elde edildi. Aynı işlemler Schiff bazı ile tekrarlandı. *p*-aminoasetanilit'ten farklı olarak en derişik Schiff bazı çözeltisi $2,0 \times 10^{-2}$ M olarak hazırlandı. Elde edilen 11 Arrhenius doğrusunun tümü Bölüm 5'te Şekil 5.9.'da verildi.

Örnek E_a^ hesabı:* 1,0 M HCl + $1,0 \times 10^{-3}$ M *p*-aminoasetanilit çözeltisi için elde edilen doğrunun eğiminden E_a^* değeri aşağıda gösterildiği gibi hesaplandı (Şekil 4.16.).



Şekil 4.16. 1,0 M HCl + 1,0x10⁻³ M *p*-aminoasetanilit çözeltisi için çizilen Arrhenius doğrusu

Şekil 4.16.'da verilen doğru denklemi: $y = -6,4959x + 0,026$ 'dır. Bu doğrunun eğiminden E_a^* bulunur.

$$\text{Eğim} = -6,4959 \times 10^3 \text{ 1/K}^{-1} = -E_a^*/R$$

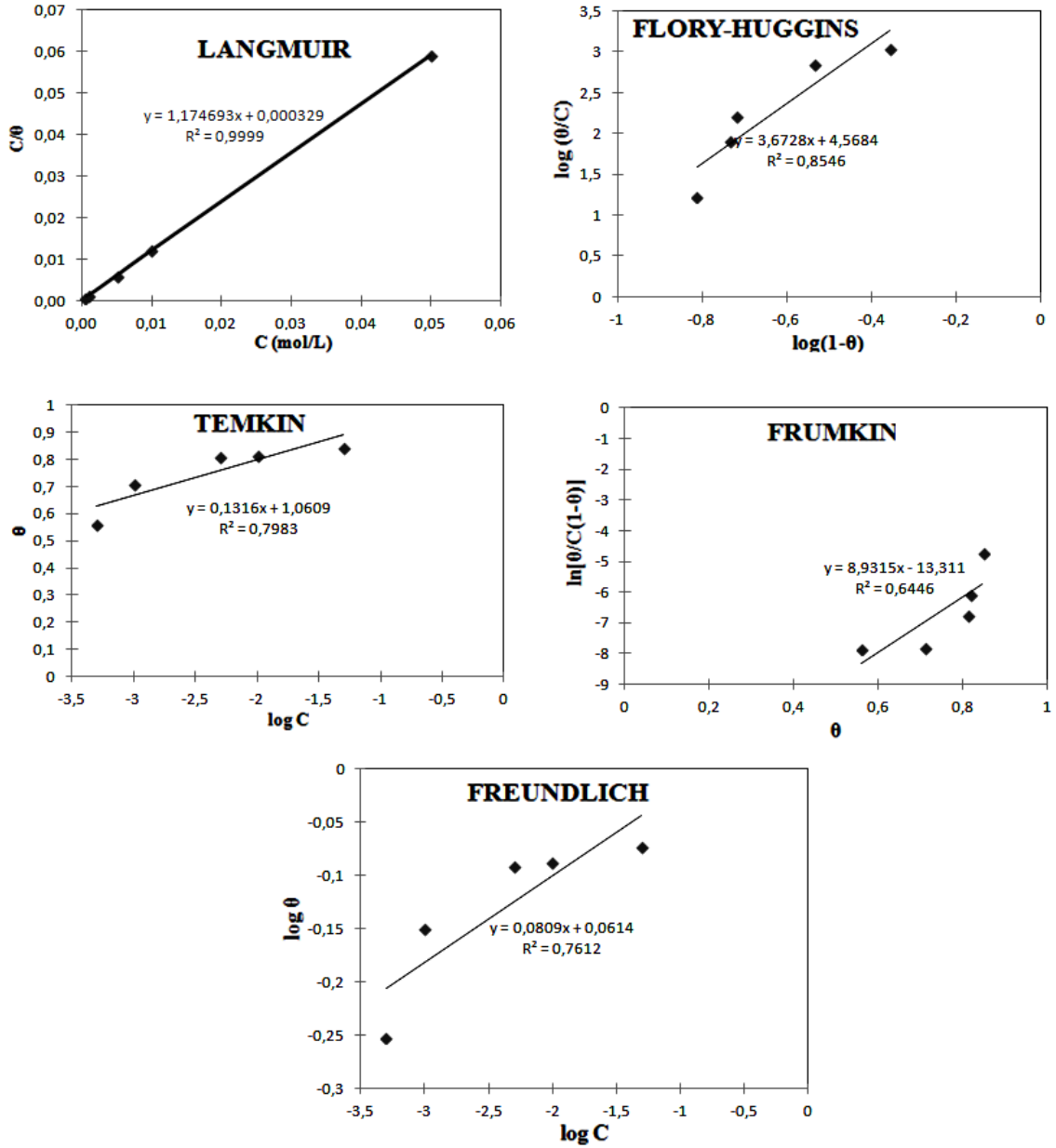
$$E_a^* = -(-6,4959 \times 10^3 \text{ 1/K}^{-1} \times 8,314 \text{ J/mol.K}) = 54007 \text{ J/mol}$$

$$E_a^* = 54007 \text{ J/mol} \times (1\text{kJ}/1000 \text{ J}) = 54,007 \text{ kJ/mol'dür.}$$

Diğer 11 doğrunun eğimlerinden E_a^* değerleri aynı şekilde hesaplandı ve bulgular Bölüm 5'te Çizelge 5.8.'de verildi.

4.2.10 Adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi

İnhibitör ve metal yüzeyi arasındaki ilişkiyi saptamak için adsorpsiyon izotermeleri kullanılmaktadır. Adsorpsiyonun, hangi izoterme uyduğunun belirlenmesi için beş farklı (Langmuir, Flory-Huggins, Temkin, Frumkin ve Freundlich) adsorpsiyon izotermi çizildi ve bu izotermeler aşağıda Şekil 4.17.-4.18.'de gösterildi.



Şekil 4.17. 298 K'de *p*-aminoasetanilit için elde edilen adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi belirlenirken bir saat denge sonunda EIS yönteminden saptanan yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanıldı. Çizilen grafikler içerisinde en yüksek R^2 değeri, Langmuir adsorpsiyon izotermi ile elde edildiğinden tüm moleküllerin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğuna karar verildi (Şekil 4.17–4.18).

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

Şekil 4.17.'deki Langmuir adsorpsiyon izotermine ait denklem: $y = 1,1747x + 3,29 \times 10^{-4}$ ($R^2 = 0,9999$)'dir.

Bu doğrunun “y” eksenini kestiği noktadan (kayma değerinden) $1/K$ hesaplanır.

$1/K = 3,29 \times 10^{-4}$ buradan $K = 3039,51$ bulundu. K_{ads} yardımıyla ΔG°_{ads} hesaplanır. K_{ads} ve ΔG°_{ads} arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle verilir:

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

$$3039,51 = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{8,314 \text{ J/K.mol} \cdot 298 \text{ K}}\right)$$

$$168693,01 = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{2477,572 \text{ J.mol}^{-1}}\right)$$

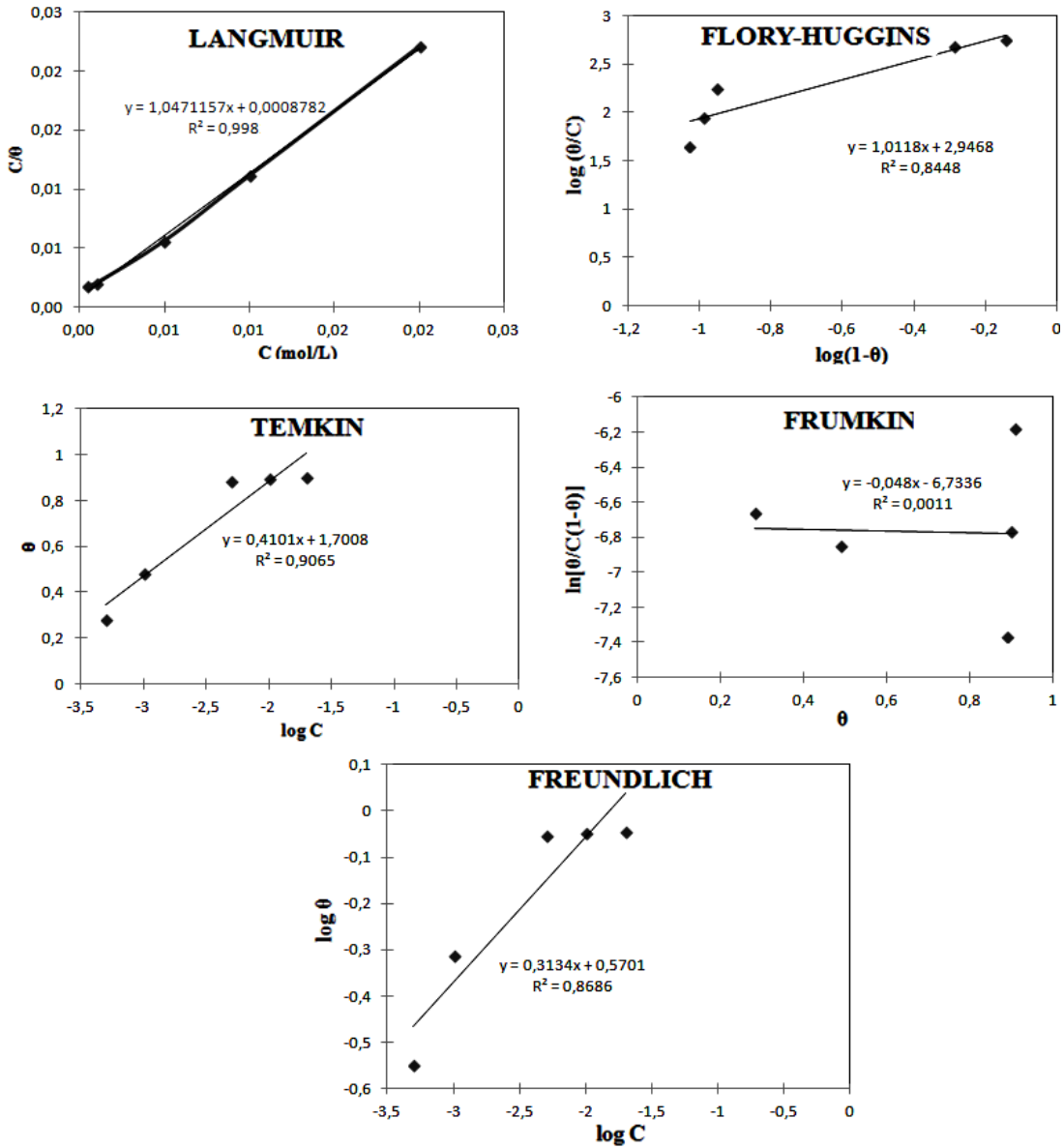
$$\ln 168693,01 = \ln \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{2477,572 \text{ J.mol}^{-1}}\right)$$

$$12,04 = -\Delta G^{\circ}_{ads} / 2477,572 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$-\Delta G^{\circ}_{ads} = 29819,65 \text{ J.mol}^{-1} \times (1 \text{ kJ}/1000 \text{ J})$$

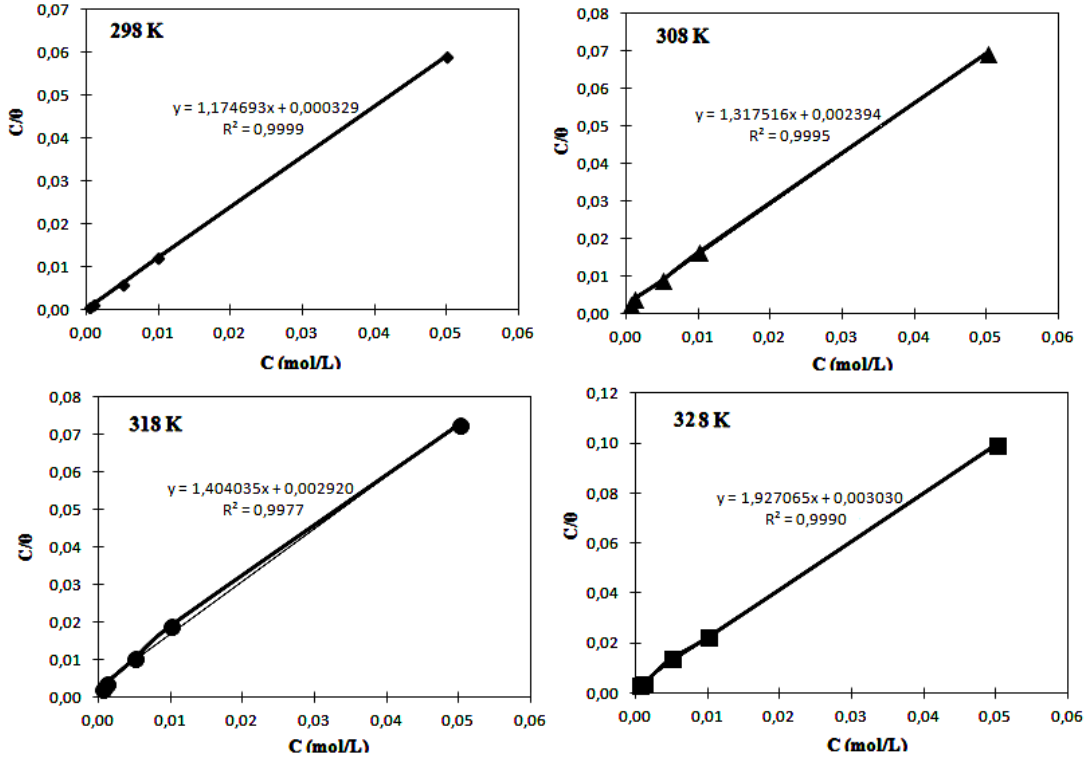
$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -29,82 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Hesaplanan K_{ads} ve ΔG°_{ads} değerlerinin elektrotların farklı çözeltilerde, farklı bekletilme sürelerine göre değişimini saptamak için aynı işlemler 24, 48, 72, 96 ve 120 saat bekleme süresi sonunda tekrarlandı. Bu izotermilerden saptanan ΔG°_{ads} ve K_{ads} değerleri Bölüm 5'te Çizelge 5.9.'da verildi.

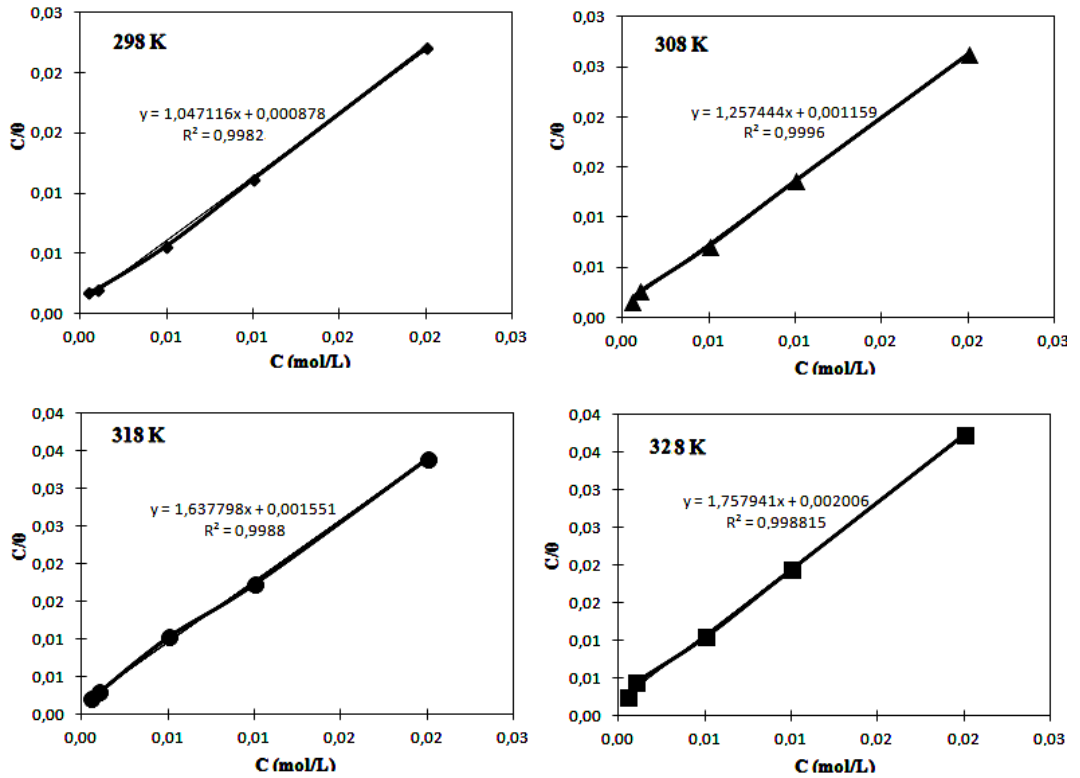


Şekil 4.18. 298 K’de Schiff bazı için elde edilen adsorpsiyon izotermi

Sıcaklığın ΔG°_{ads} değerine etkisini belirlemek amacıyla dört farklı sıcaklıkta (298 K–328 K) bir saat denge sonunda EIS yönteminden saptanan *p*-aminoasetanilit’in beş derişimi için saptanan yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanılarak her dört sıcaklıkta Langmuir adsorpsiyon izotermi çizildi. Aynı işlemler Schiff bazı ile tekrarlandı. *p*-aminoasetanilit’ten farklı olarak en derişik Schiff bazı çözeltisi $2,0 \times 10^{-2}$ M olarak hazırlandı. Farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 4.19.-4.20.’de verildi. Bu izotermilerden saptanan ΔG°_{ads} ve K_{ads} değerleri Bölüm 5’te Çizelge 5.10.’da verildi.



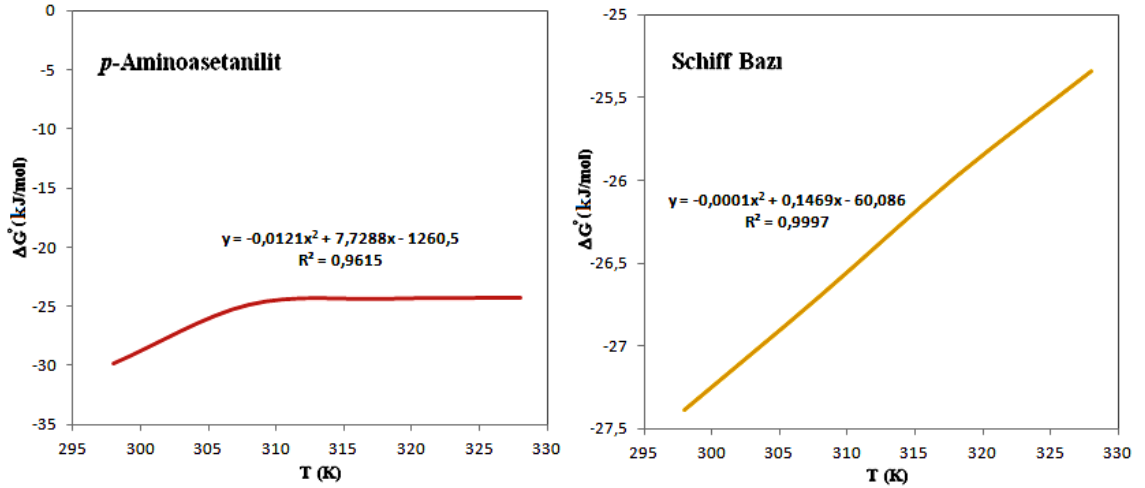
Şekil 4.19. Yumuşak çeliğin 298 K–328 K’de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + *p*-aminoasetanilit içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.20. Yumuşak çeliğin 298 K–328 K’de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + Schiff bazı içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi

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

İki inhibitörün Langmuir adsorpsiyon izotermelerinden saptanan ΔG_{ads}° değerlerinin mutlak sıcaklığa karşı değişimi grafiğe geçirildi ve Şekil 4.21. elde edildi. Saptanan 2°den polinom denklemi aynı şekil üzerinde verildi. Adsorpsiyon entropisi ve adsorpsiyon ısı gibi termodinamik adsorpsiyon parametreleri, farklı matematiksel metotlar kullanılarak hesaplanabilmektedir. Tüm sıcaklıklardaki entropi değerleri, Gibbs-Helmholtz denkleminin 2°den polinom denklemi ile hesaplandı (Şekil 4.21.). Çizilen grafikler içerisinde en yüksek R^2 değeri ($R^2=0,999$), 2°den polinom denklemi ile elde edildiğinden adsorpsiyon entropisinin hesaplanmasında bu denklemin kullanılmasına karar verildi.



Şekil 4.21. Adsorpsiyon serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.21.'deki 2°den *p*-aminoasetanilit'nin denkleminin sabit basınçta türevi alınarak ΔS_{ads}° hesaplandı.

$$(dG/dT)_p = -\Delta S_{ads}^{\circ}$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (\text{sabit basınç})$$

$$dG = -SdT \quad \text{eşitliği elde edilir.}$$

$$y = -0,0121x^2 + 7,7288x - 1260,5$$

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -0,0121x^2 + 7,7288x - 1260,5$$

$$(dG/dT)_p = -0,0121T^2 + 7,7288T - 1260,5$$

$-\Delta S_{ads}^{\circ} = -0,0242T + 7,7288$ denkleminde her bir sıcaklıktaki adsorpsiyon entropisi değerleri hesaplandı.

Örnek: p-aminoasetanilit'in 298 K'de ΔS_{ads}° değerinin hesaplanması

$$\Delta S_{ads}^{\circ} = 0,0242T - 7,7288$$

$$\Delta S_{ads}^{\circ} = 0,0242T \times (298) - 7,7288$$

$$\Delta S_{ads}^{\circ} = 7,2116 - 7,7288$$

$$\Delta S_{ads}^{\circ} = -0,5172 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{ads,298}^{\circ} = -517,2 \text{ J/mol'dür.}$$

Diğer sıcaklıklar için de ΔS_{ads}° değerleri aynı şekilde hesaplandı ve bulgular Bölüm 5'te Çizelge 5.10.'da verildi.

Örnek: p-aminoasetanilit'in 298 K'de adsorpsiyon ısısının (ΔH_{ads}°) hesaplanması

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

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

Bölüm 5'te Çizelge 5.10.'da verilen ΔG_{ads}° ile yukarıda hesaplanan ΔS_{ads}° değerleri yerine konularak ΔH_{ads}° hesaplanır.

$$-29819,65 \text{ J/mol} = \Delta H_{ads}^{\circ} - [298 \text{ K} \times (-517,2 \text{ J/mol})] = \Delta H_{ads}^{\circ} - (-154125,6)$$

$$\Delta H_{ads}^{\circ} = -183945,3 \text{ J/mol}$$

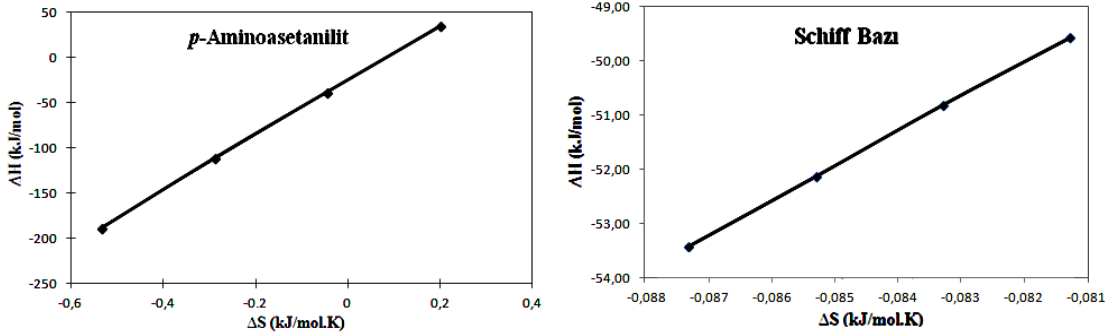
$$\Delta H_{298}^{\circ} = -183945,3 \text{ J/mol} \times (1 \text{ kJ} / 1000 \text{ J})$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -183,945 \text{ kJ/mol olarak bulundu.}$$

Diğer sıcaklıklar için de ΔH_{ads}° değerleri aynı şekilde hesaplandı. İnhibitör olarak kullanılan diğer iki bileşik için de aynı işlemler yapıldı ve bulgular Bölüm 5'te Çizelge 5.10.'da verildi.

İzokinetik ilişkinin belirlenmesi:

ΔS°_{ads} 'nin ΔH°_{ads} 'a göre değişimi çizilerek izokinetik ilişki saptandı. Bunun için Çizelge 5.10.'un verileri kullanıldı. ΔS°_{ads} değerlerinin ΔH°_{ads} değerlerine göre değişimini gösteren grafikler Şekil 4.22.'te verildi. İki değişken arasındaki ilişkiler lineer olduğundan, izokinetik ilişki olarak değerlendirildi.



4.2.12 Yumuşak çelik elektrotların yüzey morfolojilerinin belirlenmesi

İnhibitör içermeyen ve $5,0 \times 10^{-2}$ M *p*-Aminoasetanilit ve $2,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde 298 K'de 120 saat süreyle bekletilen yumuşak çelik elektrotların yüzey morfolojileri SEM ve AFM ile incelendi. Elde edilen yüzey mikrografları Bölüm 5'te Şekil 5.10.–5.13.'te verildi.

4.2.13 *p*-Aminoasetanilit ve Schiff bazının kuantum kimyasal hesaplamaları

Günümüzde kuantum kimyasal hesaplamalar tepkime mekanizmalarını aydınlatma çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır (Liao vd., 2011). Son zamanlarda yapılan korozyon çalışmaları kuantum kimyasal hesaplamaların inhibisyon mekanizması çalışmaları için ne kadar önemli olduğunu göstermiştir (Hong vd., 2008; - Musa vd., 2010; Kandemirli ve Sagdinc, 2007; Gece, 2008). *p*-Aminoasetanilit'in kuantum kimyasal hesaplamaları yoğunluk fonksiyonel teorisi'nin (Density Functional Theory: DFT) B3LYP (Becke 3 term with Lee, Yang, Parr Exchange) modeli kullanılarak yapıldı. DFT'nin temelinde molekülün enerjisi hesaplanırken dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğu kullanılmaktadır. Bu teori Hoenburg ve Kohn tarafından ortaya

atılmıştır. Temel teori sadece bir molekülün temel haldeki elektronik enerjisini belirlemek için uygulanmıştır. Bu teorinin pratik bir uygulaması Kohn ve Sham tarafından geliştirilmiştir. Geliştirilen metot yapısal olarak Hartree-Fock metoduna benzemektedir (hibrit yoğunluğu ve bölgesel olmayan yoğunluk fonksiyonel modelleri). Hartree-Fock yönteminde temel amaç, sistemin elektronik enerjisinin elde edilmesidir.

Hesaplamalar:

Gaz fazı için B3LYP ve MP2 modeli ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p), 6-311++G(d,p), 6-311++G(2d,2p) temel setleri kullanılarak gerçekleştirildi.

Fukui indislerinin hesaplanması

AOMix (Goresky, Lever, 2001; Gorelsky, 2013) programı kullanılarak Fukui indisleri hesaplandı. Bulgular Bölüm 5'te verildi.

Mulliken yüklerinin hesaplanması

Gaz fazı için B3LYP ve MP2 modeli ile 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p), 6-311++G(d,p), 6-311++G(2d,2p) temel setleri, kullanılarak gerçekleştirildi. Bulgular Bölüm 5'te verildi.

BÖLÜM V

BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmanın birinci aşamasında; *p*-aminoasetanilit ve 2-hidroksi-benzaldehitin kondenzasyon tepkimesi ile metil N-4-((E(-2-hidroksibenzilitamino) fenilformimit (Mhf) Schiff bazı sentezlenmiş ve yapısı FT-IR, UV-vis ve ¹H-NMR ile aydınlatılmıştır. İkinci aşamada; *p*-aminoasetanilit ve metil N-4-((E(-2-hidroksibenzilitamino) fenilformimit (Mhf) yumuşak çeliğin 1,0 M hidroklorik asit ortamındaki korozyon davranışına inhibitör etkileri belirlenmiştir. Bunun için inhibitör içermeyen ve inhibitör olarak $5,0 \times 10^{-4}$ M– $5,0 \times 10^{-2}$ M *p*-aminoasetanilit; $5,0 \times 10^{-4}$ M– $2,0 \times 10^{-2}$ M Mhf (Schiff Bazı) içeren 1,0 M HCl çözeltileri kullanılarak 298 K’de 1, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat sonunda EIS ölçümleri yapılarak inhibitörlerin etkinliklerinin zamanla değişimi incelenmiştir. Ayrıca 298 K’de bir saat sonunda LPR ölçümleri yapılmıştır. İnhibitörlerin sıcaklıkla etkinliğindeki değişme 298-328 K’de EIS ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ile incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlardan kinetik ve termodinamik parametrelere geçilmiştir. Üçüncü aşamada, inhibitörlerin olası adsorpsiyon bölgelerini belirlemek için kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmış ve bulgular aşağıda verilmiştir.

5.1 Schiff bazının karakterizasyonu

Schiff bazının erime noktası belirlendikten sonra (160,4 °C) yapısı FT-IR, UV-vis ve ¹H-NMR ile aydınlatılmış ve ilgili spektrumlar Bölüm 4’te Şekil 4.5., Şekil 4.10. ve Şekil 4.12.’de verilmiştir. Schiff bazının FTIR spektrumunda yeni oluşan C=N piki 1673 cm⁻¹’de gözlemlendi. Aldehitin yapısında bulunan süstitüentlerden 3301 cm⁻¹’de (Ar–OH) görüldü (Şekil 4.5.). *p*-Aminoasetanilit’in yapısında bulunan –NH gerilmesine ait pik Schiff bazı spektrumunda görülmedi. *p*-Aminoasetanilitinde FTIR spektrumu alındı ve Şekil 4.6.’da verildi. *p*-aminoasetanilit’in FTIR spektrumunda 3367 cm⁻¹’de gözlenen pik –NH gerilmesine aittir. 1655 cm⁻¹’de gözlenen pik aromatik C=C gerilme bandına ait piktir. *p*-Aminoasetanilit ve Schiff bazının karşılaştırılmış FTIR spektrumunda (Şekil 4.7.) *p*-aminoasetanilit’in FTIR spektrumunda –NH gerilmesine ait 3367 cm⁻¹’de gözlenen pikin sentezlenen Schiff bazının FTIR spektrumunda görülmediği kolayca

anlaşılabacaktır. Bu bulgu $-NH_2$ grubunun tepkimeye girdiğinin bir kanıtıdır. Ayrıca Schiff bazının $C=N$ gerilmesine ait 1673 cm^{-1} 'deki pik de *p*-aminoasetanilit ile 2-Hidroksi-benzaldehit arasında kondenzasyon tepkimesinin gerçekleştiğini ve Schiff bazının oluştuğunu doğrulamaktadır.

Schiff bazının 1H -NMR ($CDCl_3$, δ ppm) spektrumunda saptanan önemli pikleri: 2,20 [s, CH_3 CONH, CH_3 CONHAr]; 6,93–7,72 (m, Ar-8H); 8,60 (s, 1H, $HC=N$); 13,34 (s, 1 Ar-O-H). $H-C=N-$ işlevsel grubunun protonunun kimyasal kayma değeri literatürde rapor edilen birçok araştırmayla uyumludur (Beyramabadi; Saheb 2011; Przybylski 2006; Behpour vd., 2011).

Sentezlenen Schiff bazının Şekil 4.10.'daki UV-Vis spektrumunda *p*-aminoasetanilit ve 2-Hidroksi-benzaldehitin karakteristik piklerine ek olarak 346 nm 'de $C=N$ bağının $n-\pi^*$ geçişine ait yeni bir pik görülmektedir. Bu yeni oluşan pik, Schiff bazının başarılı bir şekilde sentezlendiğinin bir başka kanıtıdır (Issa vd., 2005; Yousry vd., 2010; Szlyk vd., 2002; Ayman ve Aziz, 2010).

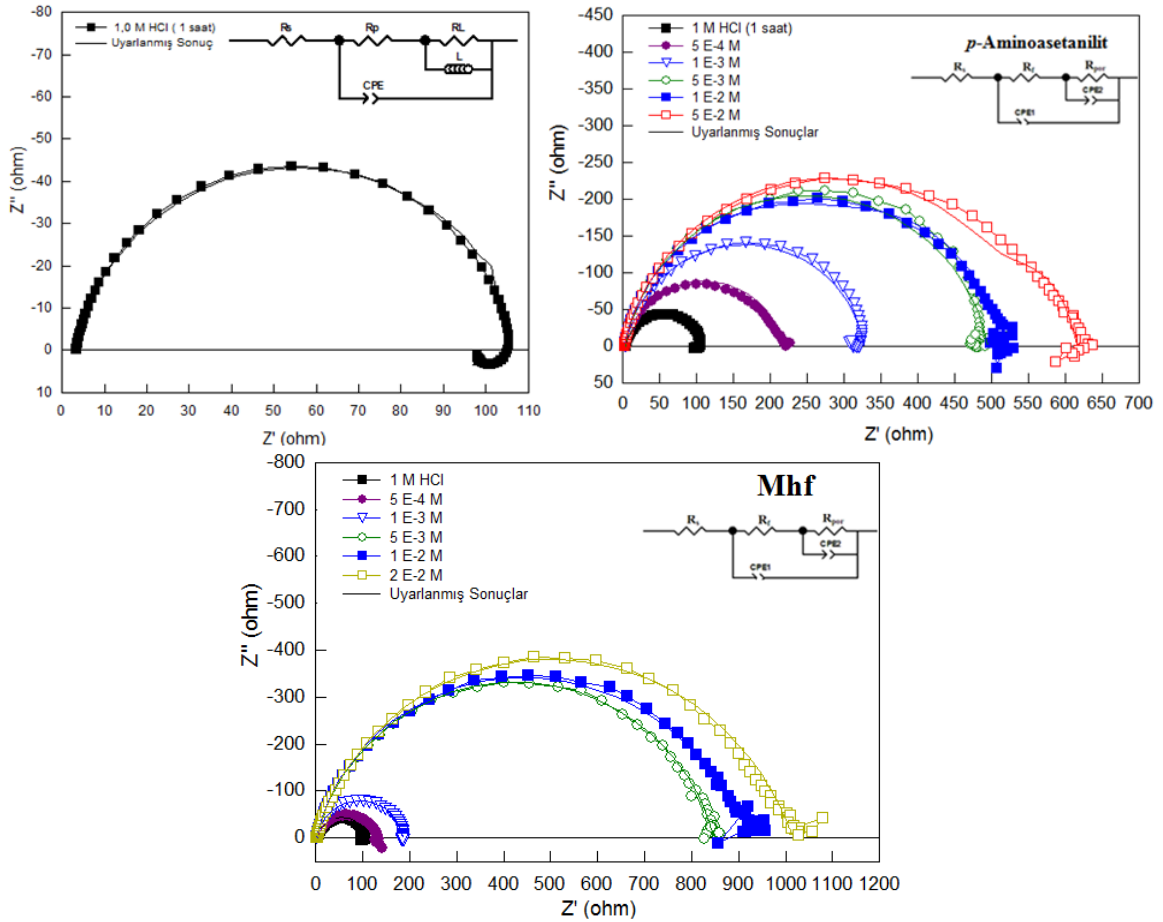
5.2 EIS Bulguları ve Değerlendirilmesi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi metaller üzerinde organik inhibitörlerin koruyucu özelliklerinin araştırılmasında kullanılan hızlı ve kolay bir yöntemdir. Metal/çözelti ara yüzeyini bozmadığı için bu yöntemle daha güvenilir sonuçlar elde edilmektedir (Erbil, 1988). Bu nedenle, yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışını belirlemek için; inhibitörsüz $1,0\text{ M HCl}$ ve $1,0\text{ M HCl} + X\text{ M}$ inhibitörlü ortamlarda bir, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda EIS ölçümlerine ek olarak 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K'de EIS ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri de yapılmış ve değerlendirilmiştir. Ayrıca, bir saat bekleme süresi sonunda LPR ile de ölçümler yapılmış ve bulguları değerlendirilmiştir.

5.2.1 Bir saat bekleme süresi sonunda elde edilen EIS ve LPR bulgularının değerlendirilmesi

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışını belirlemek için; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü çözeltilerde elektrotların bir saat bekletilmesi sonunda 5 mV genlikte ve 10^5 Hz ile 5×10^{-3} Hz frekans aralığında tarama yapılarak impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir. CHI 660B model elektrokimyasal analizör cihazından elde edilen deneysel veriler “txt uzantılı” dosyalar halinde kaydedilerek bu verilerden ZView yazılımı yardımıyla sistemin eşdeğer devresi oluşturulmuş ve Şekil 5.1.’de verilmiştir. Şekil 5.1.’de inhibitörlü ortamlarda önerilen eşdeğer devre modelinin inhibitörsüz ortamda önerilen eşdeğer devre modelinden farklı olduğu görülmektedir. İnhibitörsüz ortamdaki eşdeğer devre modelinde; R_s , R_p , R_L , L ve CPE bulunurken, inhibitörlü ortamlarda; R_s , R_f , R_{por} ($R_p = R_f + R_{por}$, ($R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a$)) CPE1 (film kapasitansı) ve CPE2 (çift tabaka kapasitansı) bulunmaktadır.

İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda bir saat bekleme süresi sonunda elde edilen impedans diyagramları yarım elips şeklinde olmuştur (Şekil 5.1.) (Erbil, 1998). Şekil 5.1.’den net bir şekilde görüldüğü gibi tüm inhibitörlü ortamlarda yüksek frekans bölgesinde oluşan yarım dairelerin yarıçapları, inhibitörsüz ortamlardakinden daha büyük olmuş ve inhibitör derişimi arttıkça yarıçaplar da artmıştır. Literatürde benzer bulgular birçok araştırmada rapor edilmiştir (Yurt vd., 2010; Tebbji vd., 2007; Kosari vd., 2011; Keleş vd., 2011; Hassan vd., 2007; Mert vd., 2011; Yuce vd., 2012). Nyquist eğrilerinden elde edilen impedans parametreleri; çözelti direnci (R_s), polarizasyon direnci (R_p), indüktif direnç (R_L), indüktans (L), sabit faz elementi (CPE: Constant phase element) ve inhibisyon etkinliği değerleri (% İE) Çizelge 5.1.’de verilmiştir.



$$R_p = R_f + R_{por} \quad (R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a)$$

(R_s : Çözelti direnci, R_{ct} : Yük transfer direnci, R_d : Difüz tabaka direnci, R_a : Metal/çözelti ara yüzeyinde birikmiş türlerin direnci, R_f : Film direnci, R_{por} : Por direnci, CPE_1 : Film kapasitansı, CPE_2 : Çift tabaka kapasitansı, L : İndüktans, R_L : indüktif direnç)

Şekil 5.1. Farklı derişimlerde inhibitör içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

İnhibitörsüz çözeltide R_s değeri $3,3 \Omega$ iken inhibitörlü ortamlarda önemli bir değişiklik göstermemiş, yani inhibitör derişiminin R_s değerine önemli bir etkisi olmamıştır. Aynı yazılımdan okunan CPE ve sabit faz katsayısı (n) değerleri de aynı çizelgede verilmiştir. İnhibitörsüz ortamda " n " $0,89$ iken inhibitörlü ortamlarda fazla değişmemiştir. İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde R_p değeri 94Ω olmuştur. Bu ortama inhibitör eklendikçe, R_p değerleri de artmıştır. R_p değerlerinin dağılım aralığı: *p*-aminoasetanilit'te $216\text{--}613 \Omega$ ve Schiff bazında $131\text{--}1015 \Omega$ 'dur. R_p en yüksek değerini $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ 'lık Schiff bazı çözeltilerinde almış ve 1015Ω olmuştur (Çizelge 5.1.).

Çizelge 5.1. İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda EIS ve LPR ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri (1 saat)

C (M)	E_{kor} (V)	CPE ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	n	R_s (Ω)	R_L (Ω)	L (H)	R_p (Ω)	IE (%)	* R_p (Ω)	*IE (%)
<u><i>p</i>-aminoasetanilit</u>										
0	-0,529	251	0,89	3,3	9,1	17,7	94	-	89	-
5×10^{-4}	-0,508	198	0,87	1,9	-	-	216	56	232	62
1×10^{-3}	-0,512	133	0,90	3,0	-	-	324	71	324	73
5×10^{-3}	-0,493	132	0,89	3,1	-	-	491	81	514	83
1×10^{-2}	-0,507	96	0,89	2,0	-	-	511	82	513	83
5×10^{-2}	-0,503	95	0,88	2,2	-	-	613	85	608	85
<u>Mhf</u>										
0	-0,529	251	0,89	3,3	9,1	17,7	94	-	89	-
5×10^{-4}	-0,524	195	0,80	2,4	-	-	131	28	115	23
1×10^{-3}	-0,522	133	0,92	2,2	-	-	183	49	194	54
5×10^{-3}	-0,488	114	0,86	2,5	-	-	840	89	914	90
1×10^{-2}	-0,498	75	0,89	2,8	-	-	950	90	982	90
2×10^{-2}	-0,494	72	0,89	2,5	-	-	1015	91	1112	92

(*): Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle saptanan değerler

Bir saat bekleme süresi sonunda R_p değerlerinden hesaplanan % İE değerleri, ortama inhibitör eklendikçe artmıştır. İnhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı: *p*-aminoasetanilit'te % 56–85 ve Mhf'de % 28–91 olmuştur. İnhibisyon etkinliği en yüksek değerini 2×10^{-2} M'lık Mhf çözeltisinde almış ve % 91 olmuştur (Çizelge 5.1.). Bu değerlere göre seyreltik çözeltilerde (5×10^{-4} M ve 1×10^{-3} M) en etkin inhibitör *p*-aminoasetanilit iken derişik çözeltilerde (5×10^{-3} M - 2×10^{-2} M) Mhf'dir. İnhibitörsüz ortamda CPE değeri $251 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ iken, ortama inhibitör ilave edildiğinde azalmıştır. Bu değerlerin dağılım aralığı: *p*-aminoasetanilit'te $198\text{--}95 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, Schiff bazında $195\text{--}72 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 'dir. En düşük CPE değeri $2,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı içeren çözeltide $72 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ olmuştur (Çizelge 5.1.). Korozyon potansiyeli değeri inhibitörsüz ortamda $-0,529$ V iken *p*-aminoasetanilit ve Schiff bazı derişiminin artmasıyla daha pozitif potansiyellere kaymıştır (Çizelge 5.1.).

Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle saptanan * R_p ve % *İE değerleri Çizelge 5.1.'de verilmiştir. İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde * R_p değeri 89Ω iken ortama inhibitör eklendiğinde artmıştır. Lineer polarizasyon direnci değerlerinin dağılım aralığı: *p*-Aminoasetanilit'te $232\text{--}608 \Omega$ ve Mhf'de $115\text{--}1112 \Omega$ 'dur. En yüksek * R_p değeri 2×10^{-2} M'lık Mhf çözeltisinde 1112Ω olmuştur (Çizelge 5.1.). Bir saat bekleme süresi sonunda LPR verilerinden * R_p değerlerinden hesaplanan % *İE değerleri ortama inhibitör eklendikçe artmış ve dağılım aralığı: *p*-aminoasetanilit'te % 62–85 ve Mhf'de

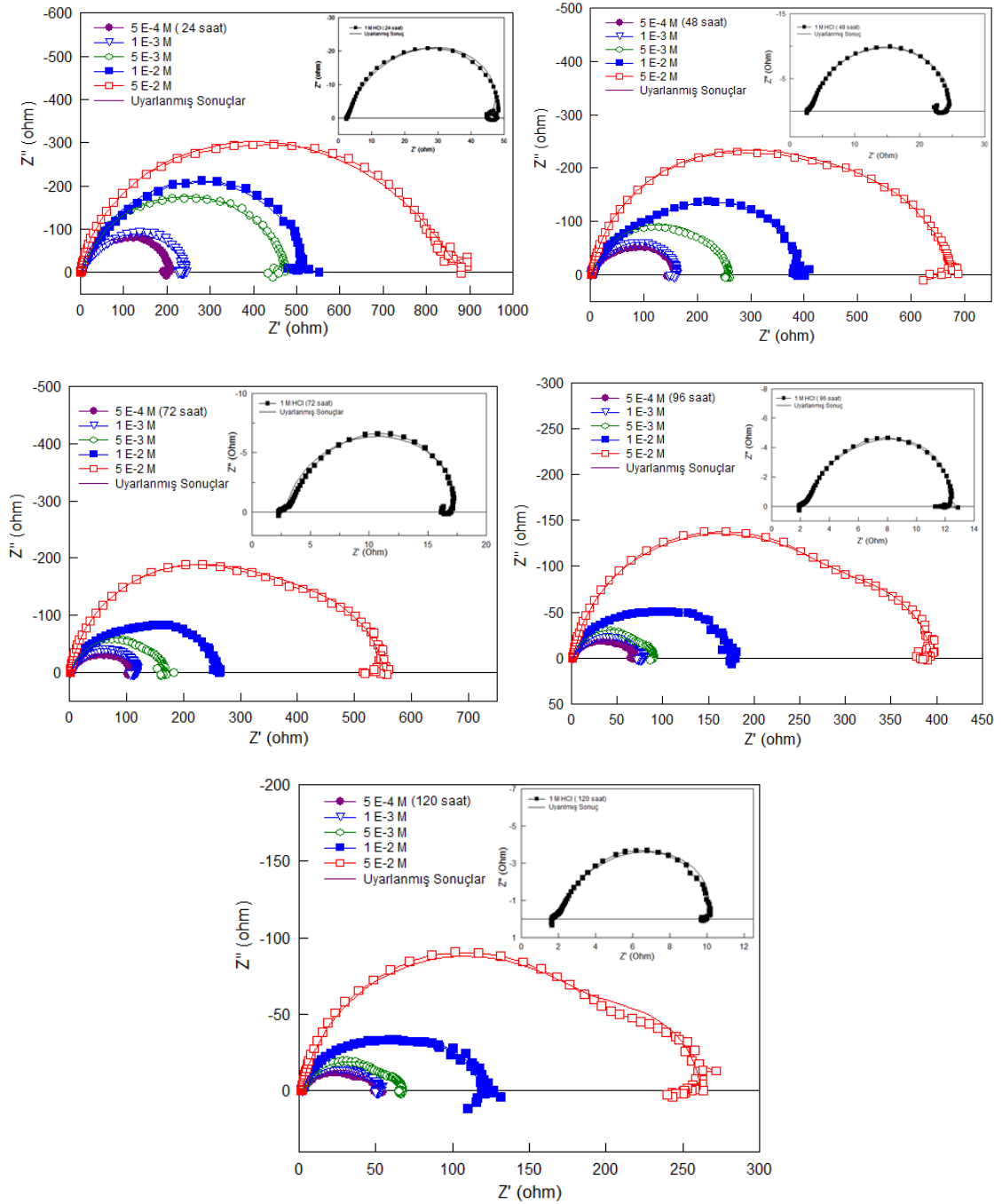
% 23–92 olmuştur. İnhibisyon etkinliği değeri en yüksek 2×10^{-2} M'lık Mhf çözeltisinde % 92 olmuştur (Çizelge 5.1.). Her iki elektrokimyasal yöntemle saptanan inhibitör etkinliği bulgular uyumlu olmuştur. Mhf'nin inhibisyon etkinliği değerlerinin yüksek derişimlerde (5×10^{-3} M, 1×10^{-2} M ve 2×10^{-2} M) *p*-aminoasetanilit'ten daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu etkinin, Schiff bazı molekülünün, *p*-aminoasetanilit'ten daha büyük bir molekül yapısına sahip olduğu için, elektrot yüzeyinde kapatacağı alanın da daha büyük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Adsorpsiyon, hem aromatik sistemin hem de imin grubunun π -elektronlarının elektrot ile etkileşiminin bir sonucudur.

5.2.2 Farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulgularının değerlendirilmesi

Bölüm 5.2.1'de anlatılan çalışma; bekleme süreleri 24, 48, 72, 96 ve 120 saat olan çözeltilerle de yapılmış ve bulgular Şekil 5.2.–Şekil 5.3. ve Çizelge 5.2.–Çizelge 5.3.'te verilmiştir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz altı farklı bekleme süresinde elde edilen impedans diyagramları yarım elips şeklinde olmuştur (Şekil 5.2.–Şekil 5.3.) (Hassan vd., 2007). Şekil 5.2.–Şekil 5.3'ten net bir şekilde görüldüğü gibi tüm inhibitörlü ortamlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin yarıçapları, inhibitörsüz ortamlardakinden daha büyük olmuş ve inhibitör derişimi arttıkça yarıçaplar da artmıştır. Literatürde benzer bulgular birçok araştırmada rapor edilmiştir (Yurt vd., 2010; Tebbji vd., 2007; Kosari vd., 2011; Keleş vd., 2011; Hassan vd., 2007; Mert vd., 2011; Yuce vd., 2012).

5.2.2.1 *p*-Aminoasetanilit'in farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulguları

p-Aminoasetanilit'in farklı bekleme süreleri sonunda saptanan Nyquist diyagramları Şekil 5.2.'de verilmiştir. Her bekleme süresinde *p*-aminoasetanilit içeren çözeltilerde kapasitif lupun çapı, derişimin artmasıyla önemli ölçüde artmıştır (Şekil 5.2.). Her derişimde bekleme süresi arttıkça kapasitif lupun çapı azalmıştır. İmpedans diyagramlarından belirlenen impedans parametreleri ve hesaplanan % İE değerleri Çizelge 5.2.'de verilmiştir.



Şekil 5.2. Değişik derişimlerde *p*-aminoasetanilit içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Şekil 5.2.'den görüldüğü gibi inhibitörlü çözeltide bekleme süresi sonunda Nyquist eğrilerinde, biri yüksek diğeri düşük frekans bölgesinde hafif bozulmuş iki kapasitif lup oluşmaktadır. Yüksek frekans bölgesindeki birinci lup R_{ct} ve R_d , ikinci lup ise R_f ve diğeri birikmiş türleri (korozyon ürünleri, inhibitör molekülleri vb) göstermektedir (Erbil, 1984; Erbil, 1988; Hassan vd., 2007). Çizelge 5.2.'de görüldüğü gibi bekleme süresi uzadıkça polarizasyon direnci azalmıştır.

Çizelge 5.2. Farklı bekleme sürelerinde inhibitörsüz ve *p*-aminoasetanilit içeren ortamlarda yumuşak çeliğin impedans parametreleri

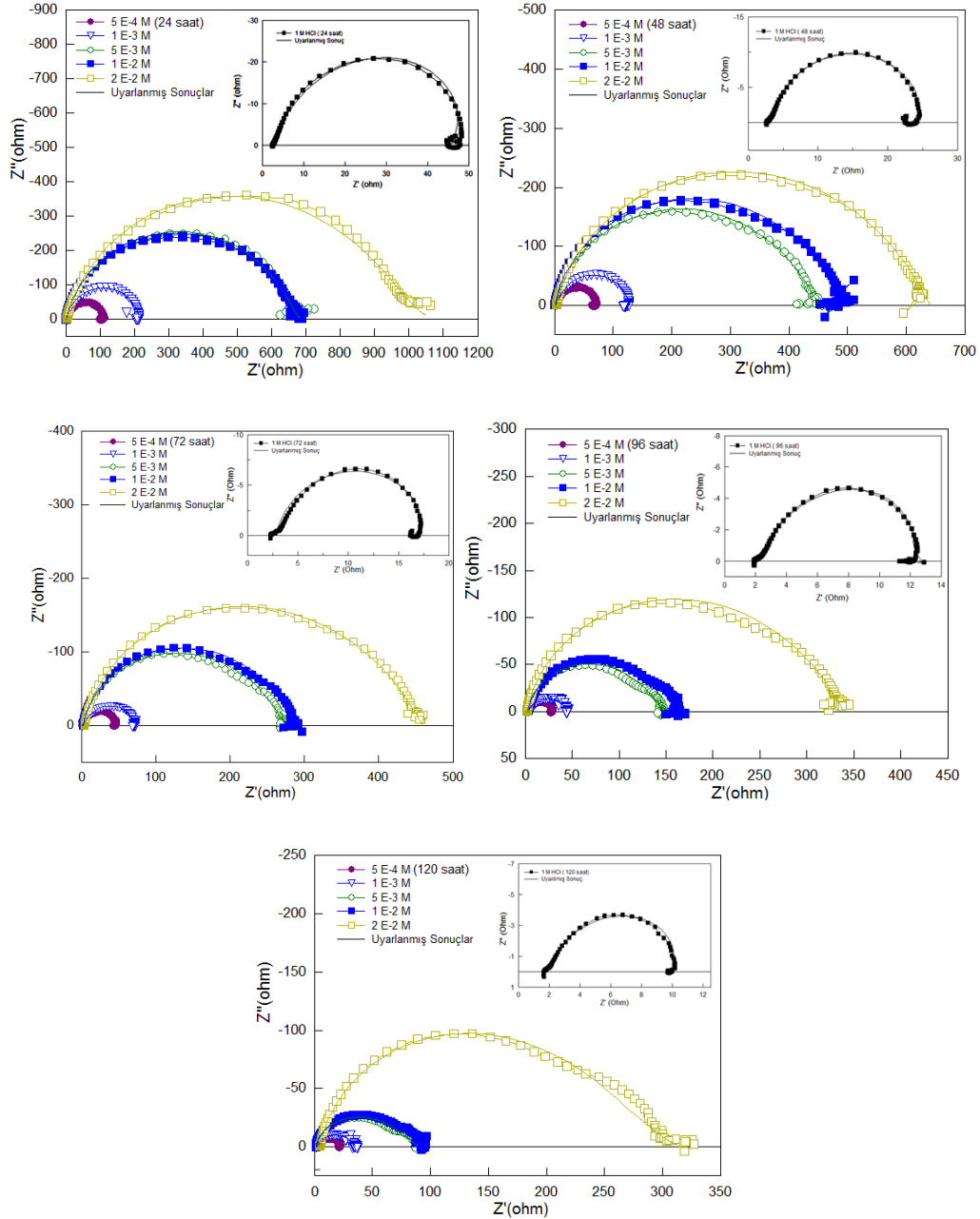
C (M)	R _s (Ω)	R _p (Ω)	CPE (μF/cm ²)	<i>n</i>	R _L (Ω)	L (H)	İE (%)
Zaman							
<u>24 saat</u>							
0	2,8	44	1800	0,90	4,0	3,5	-
5x10 ⁻⁴	2,9	209	490	0,85	-	-	79
1x10 ⁻³	4,0	244	470	0,80	-	-	82
5x10 ⁻³	3,0	482	250	0,81	-	-	91
1x10 ⁻²	1,7	525	249	0,86	-	-	92
5x10 ⁻²	2,3	880	67	0,92	-	-	95
<u>48 saat</u>							
0	3,0	20	6000	0,87	4,0	3	-
5x10 ⁻⁴	2,4	163	545	0,76	-	-	88
1x10 ⁻³	1,6	164	520	0,82	-	-	88
5x10 ⁻³	1,8	260	255	0,80	-	-	92
1x10 ⁻²	5,3	390	252	0,83	-	-	95
5x10 ⁻²	3,6	668	74	0,91	-	-	97
<u>72 saat</u>							
0	2,8	14	11000	0,86	2	2	-
5x10 ⁻⁴	2,9	107	720	0,71	-	-	87
1x10 ⁻³	2,4	120	660	0,78	-	-	88
5x10 ⁻³	2,4	168	265	0,80	-	-	92
1x10 ⁻²	2,5	260	259	0,84	-	-	95
5x10 ⁻²	2,5	549	80	0,91	-	-	97
<u>96 saat</u>							
0	2,2	11	25000	0,77	4,0	1,5	-
5x10 ⁻⁴	2,6	68	783	0,71	-	-	84
1x10 ⁻³	2,2	78	765	0,77	-	-	86
5x10 ⁻³	1,6	91	330	0,71	-	-	88
1x10 ⁻²	1,5	176	264	0,83	-	-	94
5x10 ⁻²	1,9	393	85	0,90	-	-	97
<u>120 saat</u>							
0	1,8	9	35000	0,75	3,0	2,0	-
5x10 ⁻⁴	3,3	49	1309	0,62	-	-	82
1x10 ⁻³	2,1	51	1220	0,68	-	-	82
5x10 ⁻³	3,4	65	750	0,62	-	-	86
1x10 ⁻²	1,9	120	300	0,82	-	-	92
5x10 ⁻²	2,1	252	90	0,89	-	-	96

p-aminoasetanilit'siz ortamda yumuşak çeliğin polarizasyon direnci 24 saat bekleme süresi sonunda 44 Ω iken, 120 saat sonra 9 Ω olmuştur. Direnç değerleri 24 saat sonunda 5,0x10⁻⁴ M, 1,0x10⁻³ M, 5,0x10⁻³ M, 1,0x10⁻² M ve 5,0x10⁻² M *p*-aminoasetanilit içeren çözeltilerde sırasıyla 209 Ω, 244 Ω, 482 Ω, 525 Ω ve 880 Ω olmuştur. Diğer bekleme süreleri için R_p'nin dağılım aralığı: 48 saat için 163-668 Ω, 72 saat için 107-549 Ω, 96 saat için 68-393 Ω, 120 saat için 49-252 Ω olmuştur. Bu sonuç, *p*-aminoasetanilit derişimi arttıkça yüzeyde oluşan koruyucu filmin büyüdüğü ve metal yüzeyinin çok iyi örtüldüğü şeklinde yorumlanabilir. Çalışılan tüm

bekleme süreleri ve derişimlerde saptanan % İE'nin dağılım aralığı: % 79–97 olmuştur. Bekleme süresi arttıkça, her derişimde R_p değerlerinin hızla azalmasına rağmen % İE değerlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Örneğin; $5,0 \times 10^{-2}$ M *p*-aminoasetanilit ile bir, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda hesaplanan % İE değerleri sırasıyla; % 95, 97, 97, 97, 96 olmuştur. Bu bulgulara göre *p*-aminoasetanilit'in, asidik ortamda uzun süre bekletilen yumuşak çelik için bile iyi bir korozyon inhibitörü görevi yaptığı sonucu çıkarılabilir (Çizelge 5.1–Çizelge 5.2). Çizelge 5.2'de görüldüğü gibi hem inhibitörsüz hem de inhibitörlü ortamlarda saptanan CPE değerleri bekleme süresi arttıkça artmış ve *p*-aminoasetanilit derişiminin artmasıyla azalmıştır. *p*-Aminoasetanilit derişiminin artmasına bağlı olarak, bekleme süresi arttıkça “n” değerleri düşme eğilimindedir. *p*-Aminoasetanilit derişiminin artmasıyla; polarizasyon direnci ve inhibisyon etkinliği değerlerindeki artış ve CPE değerlerindeki azalış, bazı araştırmacıların da belirttikleri gibi yumuşak çelik yüzeyine tutunan organik moleküllerin sayısının artışından kaynaklanmaktadır (Tebbjı vd., 2007; Hassan vd., 2007; Mert vd., 2011). Çizelge 5.2'de gösterildiği gibi *p*-aminoasetanilit eklenmesi CPE değerlerini azaltmış ve R_p değerlerini arttırmıştır. CPE'deki azalma, yerel dielektrik sabitindeki azalmadan ve/veya çift tabakanın kalınlığındaki artmadan kaynaklanmaktadır. Bu olayların sebebi; metal yüzeyine inhibitör moleküllerin adsorpsiyonu sonucunda, metal yüzeyinde önceden adsorplanan diğer iyonların ve su moleküllerinin aşamalı olarak yer değiştirmesidir. İyon ve su moleküllerinden daha büyük *p*-aminoasetanilit moleküllerinin adsorpsiyonu, çift tabaka kalınlığındaki artma vasıtasıyla kapasitansı azalmaktadır (Hassan vd., 2007). Metal/çözelti ara yüzeyinde inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu, R_p değerlerini arttırmaktadır. R_p 'nin artması yumuşak çeliğin korozyon hızını azaltmaktadır. HCl içindeki yumuşak çeliğin korozyonuna 3,4–dihidropirimidin–2(1H)–on'ların (DHPM'ler) etkilerinin incelendiği bir çalışmada, ortama DHPM eklenmesi, elektrot yüzeyindeki su moleküllerinin DHPM molekülleri ile yer değiştirmesi sonucunda C_{dl} değerlerinin düşmesine sebep olduğu belirtilmiştir. Sulu fazdaki organik inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonunun, sulu fazdaki organik moleküller ve metal yüzeyindeki su molekülleri arasında, yer-değiştirme süreci gibi kabul edilebileceği öne sürülmüştür. Yumuşak çelik yüzeyine inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu, metal yüzeyinden su moleküllerinin desorpsiyonu (ayrılması) ile dengede olmak zorunda olduğu belirtilmektedir (Herrag vd., 2010).: $Org_{(çözelti)} + nH_2O_{(adsorbe)} \rightleftharpoons Org_{(adsorbe)} + nH_2O_{(çözelti)}$

5.2.2.2 Mhf içeren asidik ortamlarda farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulguları

p-Aminoasetanilit ve 2-hidroksi-benzaldehitin kondenzasyon tepkimesi ile yeni sentezlediğimiz Schiff bazının ¹H-NMR, FTIR ve UV ile karakterizasyonu yapıldıktan sonra inhibitör özelliği aynı elektrokimyasal yöntemlerle araştırılmıştır. Schiff bazının farklı bekleme süreleri sonunda saptanan Nyquist diyagramları Şekil 5.3.'te verilmiştir.



Şekil 5.3. Değişik derişimlerde Mhf içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

p-Aminoasetanilit bileşiginde de anlatıldığı gibi, Şekil 5.3.'teki diyagramlar da yarım elips şeklinde olmuşlardır. Her bekleme süresince Mhf içeren çözeltilerde de kapasitif lupun çapı, derişimin artmasıyla önemli ölçüde artmıştır (Şekil 5.3.). Her derişimde bekleme süresi arttıkça kapasitif lupun çapı azalmıştır. Mhf için impedans diyagramlarından belirlenen impedans parametreleri ve hesaplanan % İE değerleri Çizelge 5.3.'te verilmiştir. Şekil 5.3.'ten görüldüğü gibi inhibitörlü çözeltilerde Nyquist eğrilerinde, biri yüksek diğeri düşük frekans bölgesinde hafif bozulmuş iki kapasitif lup oluşmaktadır.

Çizelge 5.3. Farklı bekleme sürelerinde inhibitörsüz ve Mhf içeren ortamlarda yumuşak çeliğin impedans parametreleri

C (M) Zaman	R _s (Ω)	R _p (Ω)	CPE		R _L (Ω)	L (H)	İE (%)
			(μF/cm ²)	n			
24 Saat							
0	2,8	44	1800	0,90	4,0	3,5	-
5x10 ⁻⁴	2,3	110	488	0,93	-	-	60
1x10 ⁻³	2,0	213	333	0,91	-	-	79
5x10 ⁻³	2,2	687	117	0,87	-	-	94
1x10 ⁻²	1,6	705	80	0,88	-	-	94
2x10 ⁻²	3,6	1066	70	0,87	-	-	96
48 Saat							
0	3	20	6000	0,87	4,0	3,0	-
5x10 ⁻⁴	2,3	71	691	0,89	-	-	72
1x10 ⁻³	2,2	126	497	0,87	-	-	84
5x10 ⁻³	2,6	450	120	0,60	-	-	96
1x10 ⁻²	1,2	498	107	0,60	-	-	96
2x10 ⁻²	3,7	638	101	0,64	-	-	97
72 Saat							
0	2,8	14	11000	0,86	2,0	2	-
5x10 ⁻⁴	1,5	46	970	0,87	-	-	70
1x10 ⁻³	1,3	72	600	0,86	-	-	81
5x10 ⁻³	2,5	273	149	0,60	-	-	95
1x10 ⁻²	2,5	290	141	0,64	-	-	95
2x10 ⁻²	4,4	455	135	0,64	-	-	97
96 Saat							
0	2,2	11	25000	0,77	4,0	1,5	-
5x10 ⁻⁴	2,8	27	1530	0,80	-	-	59
1x10 ⁻³	2,7	42	1516	0,71	-	-	74
5x10 ⁻³	2,3	146	260	0,58	-	-	93
1x10 ⁻²	3,3	163	255	0,60	-	-	93
2x10 ⁻²	2,6	337	155	0,64	-	-	97
120 Saat							
0	1,8	9	35000	0,75	3,0	2,0	-
5x10 ⁻⁴	2,5	21	2000	0,78	-	-	57
1x10 ⁻³	2,0	33	1993	0,63	-	-	73
5x10 ⁻³	2,1	87	676	0,50	-	-	90
1x10 ⁻²	1,5	94	598	0,53	-	-	90
2x10 ⁻²	0,6	313	330	0,36	-	-	97

Çizelge 5.3.'te görüldüğü gibi her Schiff bazı derişiminde bekleme süresi uzadıkça R_p değerleri azalmıştır. Örneğin; $2,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı içeren çözeltilerde dört, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda R_p değerleri sırasıyla 1066, 638, 455, 377 ve 313Ω olmuştur.

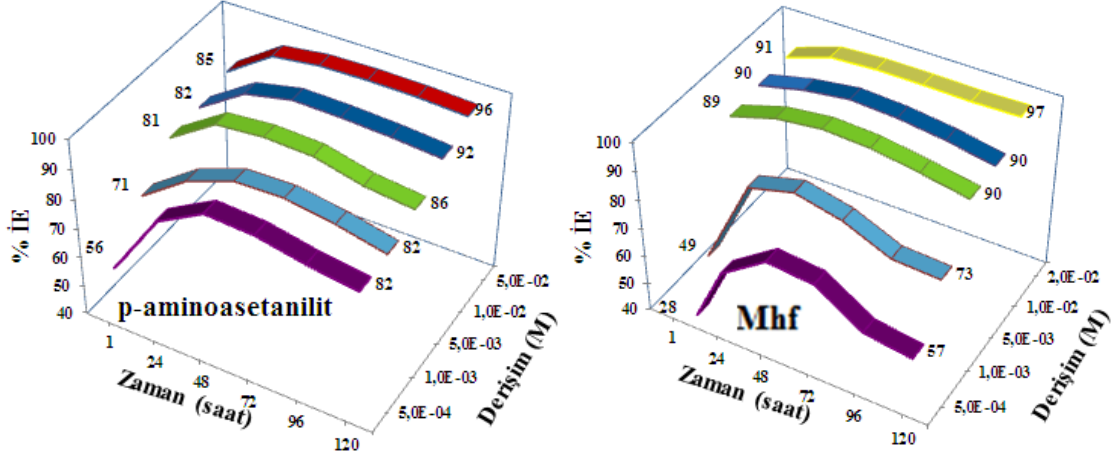
Direnç değerleri 24 saat sonunda $5,0 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-3}$ M, $5,0 \times 10^{-3}$ M, $1,0 \times 10^{-2}$ M ve $2,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı içeren çözeltilerde sırasıyla 110Ω , 213Ω , 687Ω , 705Ω ve 1066Ω olmuştur. Diğer bekleme süreleri için R_p 'nin dağılım aralığı: 48 saat için 71–638 Ω , 72 saat için 46–455 Ω , 96 saat için 27–337 Ω ve 120 saat için 21–313 Ω olmuştur. Bu sonuç da Schiff bazı derişimi arttıkça yüzeyde oluşan filmin büyüdüğü ve metal yüzeyinin çok iyi örtüldüğü şeklinde yorumlanabilir. Aynı derişimlerde saptanan % İE'nin dağılım aralığı: % 57–97 olmuştur.

Bekleme süresi arttıkça, Schiff bazının her derişiminde R_p değerlerinin hızla azalmasına rağmen % İE değerlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır.

Çalışılan tüm ortamlarda örneğin; $2,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı ile bir, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda hesaplanan % İE değerleri sırasıyla; % 91, 96, 97, 97, 97 ve 97 olmuştur.

Çizelge 5.1.-Çizelge 5.3.'te verilen % İE değerleri birbirleriyle kıyaslanarak hangi inhibitörün daha etkin olduğuna karar verilebilir. En yüksek derişimde ($5,0 \times 10^{-2}$ M) *p*-aminoasetanilit ve ($2,0 \times 10^{-2}$ M) Mhf içeren çözeltilerinde saptanan % İE değerleri sırasıyla bir saat bekleme süresi sonunda; % 85 ve 91 olmuştur. 24 saat bekleme süresi sonundaki değerler; % 95 ve 96'dır. 48 saat olduğunda elde edilen % İE değerleri; % 97 ve 97 olmuştur. 72 saatlik bekleme süresi sonunda saptanan değerler; % 97 ve 97'dir. Bekleme süresi 96 saat olduğunda elde edilen % İE değerleri; % 97 ve 97 olmuştur. 120 saat bekleme süresi sonunda saptanan % İE değerleri ise; % 96 ve 97'dir. Bu değerlere göre *p*-aminoasetanilit'in seyreltik çözeltilerde (5×10^{-4} M ve 1×10^{-3} M) daha etkin olduğu saptanmıştır. *p*-Aminoasetanilit'in % İE değerleri 48. saatin sonuna kadar artmış, 72. saatin sonunda değişmemiş ve 96. saatten sonra azalmıştır. Ancak en yüksek derişimde ($5,0 \times 10^{-2}$ M) 120. saatin sonunda bile inhibisyon etkinliği % 96 olmuştur. Mhf'nin % İE değerleri 48. saatin sonuna kadar artmış 120. saatin sonuna

kadar fazla değişmemiştir. Bu kadar çok sayının çizelgelerden izlenmesi zor olacağı düşüncesiyle değişik bekleme süreleri ve derişimlerde iki inhibitör için Nyquist eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliği değerleri üç boyutlu grafikler halinde çizilerek Şekil 5.4.'de verilmiştir.



Şekil 5.4. Değişik bekleme süreleri ve derişimlerde iki inhibitör için Nyquist eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliği değerleri

Bu grafikler; artışın devam ettiği ve azalmanın başladığı inhibisyon etkinliği değerlerini daha kolay anlaşılır bir şekilde ifade etmektedirler. Çizelge 5.1. - Çizelge 5.3. ve Şekil 5.4.'ün verileri karşılaştırılarak iki inhibitör maddenin en yüksek derişimlerinde inhibisyon etkinliği sıralaması aşağıdaki gibidir:

Kısa süreli bekleme süresi (1 saat) sonunda:

Schiff bazı > *p*-aminoasetanilit

Uzun süreli bekleme süresi (24, 48, 72, 96, 120 saat) sonunda:

Schiff bazı ≈ *p*-aminoasetanilit

Her iki durumda da iki inhibitörün en yüksek derişimlerinde inhibisyon etkinliği yaklaşık aynıdır. Ancak düşük derişimlerde ($5,0 \times 10^{-4}$ M– $1,0 \times 10^{-3}$ M) *p*-aminoasetanilit'in inhibisyon etkinliği daha yüksek olmuştur.

İnhibitör etkinliği araştırılan *p*-aminoasetanilit ve Mhf için; R_p değerlerindeki artış, CPE değerlerindeki azalma, dolayısıyla inhibisyon etkinliğindeki artış, inhibitör derişimi arttıkça yumuşak çelik yüzeyine tutunan organik molekül sayısının arttığına bir

kanıtıdır. Bu durum muhtemelen elektrot yüzeyindeki su moleküllerinin inhibitör molekülleriyle yer değiştirmesinin bir sonucudur. Çünkü inhibitör molekülleri Helmholtz modeline uygun olarak çift tabaka kalınlığını artırarak kapasitansı azaltmaktadır ($C_{dl} = (\epsilon\epsilon_0A / \delta)$). Burada ϵ : ortamın dielektrik sabiti, ϵ_0 : vakum geçirgenliği, A : elektrot yüzeyinin alanı, δ : koruyucu tabakanın kalınlığıdır (Tang vd., 2010). Benzer bulgular, birçok araştırmacı tarafından da rapor edilmiştir. Örneğin, İnhibitörün derişimi arttıkça inhibisyon etkinliğinin de arttığı bildirilmiştir. Araştırmacılar, bunun sebebinin inhibitörlerin temel olarak yumuşak çelik yüzeyine adsorplanarak etki gösterdiklerini ortaya koyduğunu iddia etmişlerdir (Hassan vd., 2007; Khaled ve Mohammed, 2009).

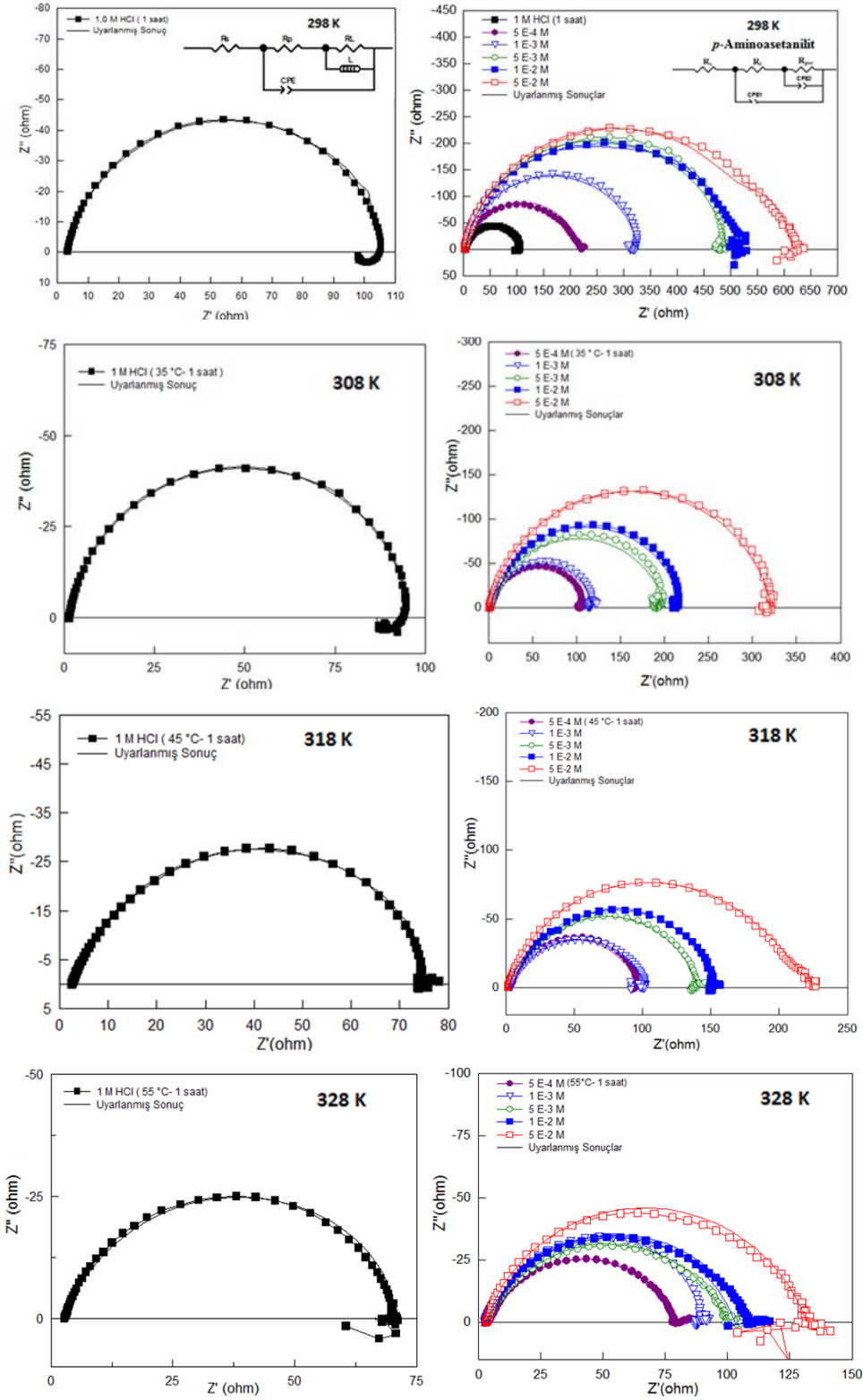
5.2.2.3 *p*-Aminoasetanilit'in farklı sıcaklıklarda saptanan EIS bulguları

p-Aminoasetanilit'in değişik derişimlerde 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K'de elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 5.5.'de verilmiş ve bu eğrilerden hesaplanan korozyon parametreleri; R_s , R_p , n CPE ile %İE değerleri Çizelge 5.4.'de verilmiştir.

İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K sıcaklıklarda R_p değeri sırasıyla 94 Ω , 85 Ω , 72 Ω ve 64 Ω olmuştur. Bu ortama inhibitör eklendiğinde, *p*-aminoasetanilit derişimi arttıkça çalışılan tüm sıcaklıklarda R_p değerleri de artmıştır (Çizelge 5.4.).

Çizelge 5.4. Farklı sıcaklıklarda inhibitörsüz ve *p*-aminoasetanilit içeren ortamlarda yumuşak çeliğin impedans parametreleri

<i>p</i> -Aminoasetanilit Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	R _L (Ω)	L (H)	R _s (Ω)	R _p (Ω)	CPE (μF/cm ²)	n	İE (%)
1,0 M HCl	298	9,1	17,7	3,3	94	251	0,89	-
	308	11,4	1,5	1,5	85	265	0,90	-
	318	5,2	0,9	2,6	72	320	0,79	-
	328	8	1,5	2,7	64	330	0,77	-
5,0x10 ⁻⁴	298	-	-	1,9	216	198	0,87	57
	308	-	-	1,5	107	201	0,89	21
	318	-	-	2,7	94	260	0,82	23
	328	-	-	4,1	75	321	0,75	15
1,0x10 ⁻³	298	-	-	3,0	324	133	0,90	71
	308	-	-	1,3	117	176	0,89	27
	318	-	-	3,9	99	240	0,78	27
	328	-	-	2,6	88	300	0,81	27
5,0x10 ⁻³	298	-	-	3,1	491	132	0,89	87
	308	-	-	2,3	198	145	0,85	57
	318	-	-	2,0	139	166	0,82	48
	328	-	-	3,5	97	298	0,74	34
1,0x10 ⁻²	298	-	-	2,0	511	96	0,89	82
	308	-	-	1,8	217	116	0,89	61
	318	-	-	2,2	151	160	0,84	52
	328	-	-	2,8	116	260	0,75	45
5,0x10 ⁻²	298	-	-	2,0	613	95	0,88	85
	308	-	-	1,4	320	114	0,88	73
	318	-	-	1,8	231	130	0,84	69
	328	-	-	3,3	129	236	0,78	50



Şekil 5.5. Farklı sıcaklıklarda *p*-aminoasetanilid içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Çalışılan tüm sıcaklıklarda en yüksek R_p değeri $5,0 \times 10^{-2}$ M *p*-aminoasetanilit içeren çözeltilerde olmuş, 298 K'de 613 Ω , 308 K'de 320 Ω , 318 K'de 231 Ω ve 328 K'de 129 Ω olmuştur. *p*-aminoasetanilit derişimi arttıkça R_p değerleri artarken, sıcaklık arttıkça R_p değerleri azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkinliği değeri 298 K'de en yüksek *p*-aminoasetanilit içeren ortamda ($5,0 \times 10^{-2}$ M) saptanmıştır (% 85). Ortama ilave edilen *p*-aminoasetanilit derişimi arttıkça çalışılan aynı sıcaklıklarda sabit faz elementi (CPE) değerleri azalmıştır. Sıcaklık arttıkça 5×10^{-2} M *p*-aminoasetanilit içeren ortamlarda 298 K'de 95 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, 308 K'de 114 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, 318 K'de 130 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ve 328 K'de 236 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ olmuştur (Çizelge 5.4.).

Şekil 5.5. incelendiğinde, polarizasyon direnci ve sabit faz elementi değerleri; *p*-aminoasetanilit derişimi arttıkça artmıştır. Sıcaklık artışıyla inhibisyon etkinliği değerleri tüm derişimlerde azalmıştır. Sıcaklığın artmasıyla polarizasyon direncindeki ve çift tabaka kapasitansındaki azalma, sıcaklık artışına bağlı olarak yumuşak çeliğinin yüzeyine tutunan *p*-aminoasetanilit molekül sayısının azaldığının bir kanıtıdır. Sabit faz elementi katsayısı (“n”), inhibitörlü ortamlarda fazla değişmemiştir.

5.2.2.4. Mhf'nin farklı sıcaklıklarda saptanan EIS bulguları

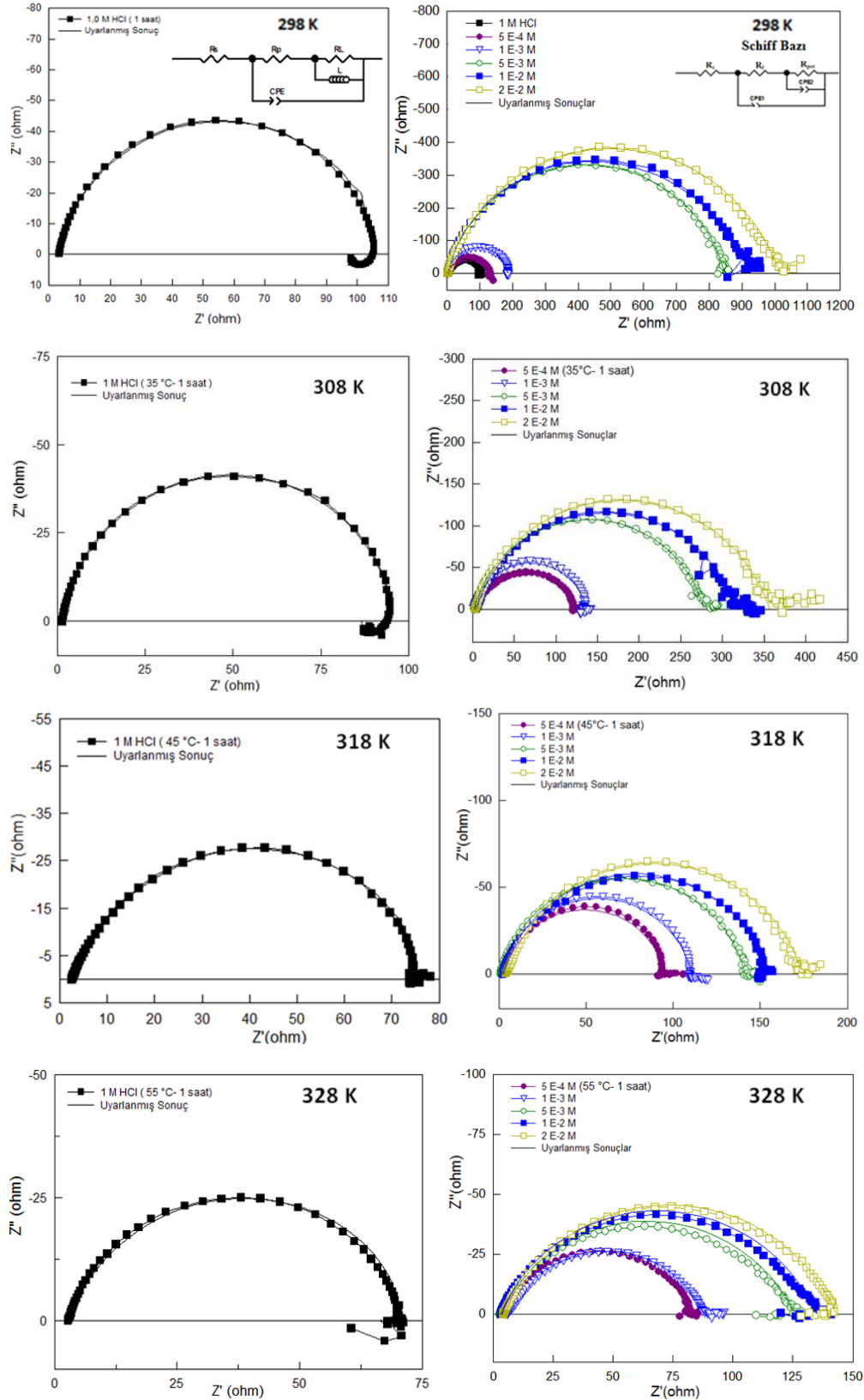
Mhf'nin değişik derişimlerde 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K'de elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 5.6.'da ve korozyon parametreleri; R_s , R_p , n CPE ile %İE değerleri Çizelge 5.5.'de verilmiştir.

İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde Mhf derişimi arttıkça çalışılan tüm sıcaklıklarda R_p değeri de artmıştır (Çizelge 5.5.).

Çizelge 5.5. Farklı sıcaklıklarda inhibitörsüz ve Schiff Bazı içeren ortamlarda yumuşak çeliğin impedans parametreleri

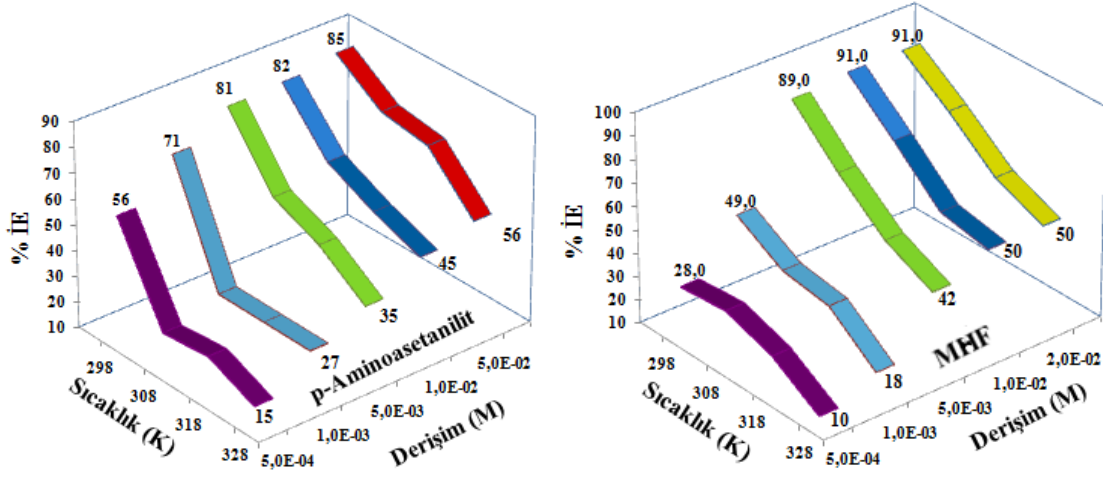
Mhf Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	R _L (Ω)	L (H)	R _s (Ω)	R _p (Ω)	CPE (μF/cm ²)	n	İE (%)
1,0 M HCl	298	9,1	17,7	3,3	94	251	0,89	-
	308	11,4	1,5	1,5	85	265	0,90	-
	318	5,2	0,9	2,6	72	320	0,79	-
	328	8	1,5	2,7	64	330	0,77	-
5,0x10 ⁻⁴	298	-	-	2,4	131	195	0,80	28
	308	-	-	2,2	121	235	0,78	30
	318	-	-	2,7	93	245	0,86	27
	328	-	-	3,7	80	294	0,78	20
1,0x10 ⁻³	298	-	-	2,2	183	133	0,92	49
	308	-	-	1,7	135	135	0,89	37
	318	-	-	1,5	109	200	0,86	34
	328	-	-	6,6	82	291	0,73	22
5,0x10 ⁻³	298	-	-	2,5	840	114	0,86	89
	308	-	-	2,0	276	119	0,83	69
	318	-	-	0,8	149	170	0,85	52
	328	-	-	2,8	123	283	0,72	48
1,0x10 ⁻²	298	-	-	2,8	950	75	0,89	90
	308	-	-	3,8	312	105	0,79	73
	318	-	-	2,6	155	159	0,83	54
	328	-	-	3,5	132	269	0,73	52
2,0x10 ⁻²	298	-	-	2,5	1015	72	0,89	91
	308	-	-	3,3	353	103	0,80	76
	318	-	-	4,6	175	135	0,82	59
	328	-	-	4,9	138	263	0,74	54

Çalışılan tüm sıcaklıklarda en yüksek R_p değeri 2,0x10⁻² M Mhf içeren çözeltilerde olmuş, 298 K'de 1015 Ω, 308 K'de 353 Ω, 318 K'de 175 Ω ve 328 K'de 138 Ω olmuştur. Mhf derişimi arttıkça R_p değerleri artarken, sıcaklık arttıkça R_p değerleri azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkinliği değeri 298 K'de en yüksek Mhf derişiminde (2,0x10⁻² M) saptanmıştır (% 91). Ortama ilave edilen Mhf derişimi arttıkça çalışılan aynı sıcaklıklarda sabit faz elementi (CPE) değerleri azalmıştır. Sıcaklık arttıkça 2x10⁻² M Mhf içeren ortamlarda 298 K'de 72 μF/cm², 308 K'de 103 μF/cm², 318 K'de 135 μF/cm² ve 328 K'de 263 μF/cm² olmuştur (Çizelge 5.5.).



Şekil 5.6. Farklı sıcaklıklarda Mhf içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Şekil 5.6. incelendiğinde, polarizasyon direnci değerleri; Mhf derişimi arttıkça artmış, sabit faz elementi değerleri azalmıştır. Sıcaklık artışıyla inhibisyon etkinliği değerleri tüm derişimlerde azalmıştır. Sıcaklığın artmasıyla polarizasyon direncindeki azalma, çift tabaka kapasitansındaki artma, sıcaklık artışına bağlı olarak yumuşak çeliğinin yüzeyine tutunan Mhf molekül sayısının azaldığının bir kanıtıdır. Sabit faz elementi katsayısı (“n”), inhibitörlü ortamlarda fazla değişmemiştir.



Şekil 5.7. Farklı sıcaklık ve derişimlerde iki inhibitör için Nyquist eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliği değerleri

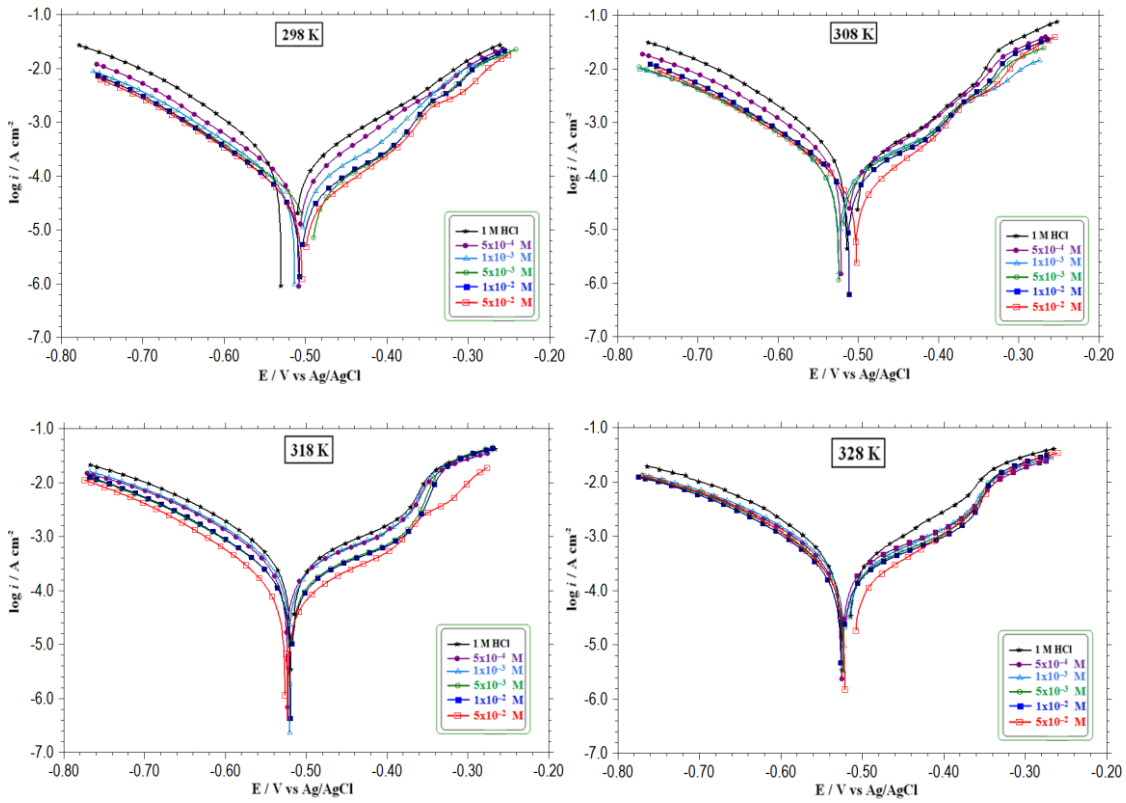
Farklı sıcaklık ve derişimlerde iki inhibitör için Nyquist eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliği değerleri üç boyutlu grafikler halinde çizilerek Şekil 5.7.’de verilmiştir. Bu grafiklerden inhibisyon etkinliği değerlerinin çalışılan her derişimde sıcaklık artışıyla azaldığı net bir şekilde görülmektedir.

5.3 Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri ve Bulgularının Değerlendirilmesi

Bir başka elektrokimyasal yöntem olan potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle, yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü ortamlarda 298 K’de ve sıcaklığın inhibisyona etkisini belirleyebilmek için; 308, 318 ve 328 K’de yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek incelenmiştir. *p*-Aminoasetanilit ve Mhf için elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 5.8. ve Şekil 5.9.’da bu eğrilerden elde edilen potansiyodinamik polarizasyon parametreleri Çizelge 5.6. ve Çizelge 5.7.’de verilmiş ve değerlendirilmiştir.

5.3.1 *p*-Aminoasetanilit'in potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi

Yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden yumuşak çeliğin doğrudan okunan E_{kor} değerleri inhibitörsüz ortamda 298 K'de -0,529 V iken 308 K'de -0,514 V, 318 K'de -0,518 V ve 328 K'de -0,525 V olmuştur (Çizelge 5.6.). Ortama inhibitör olarak *p*-aminoasetanilit eklendiğinde E_{kor} değerleri biraz pozitif potansiyellere kaymıştır.



Şekil 5.8. *p*-Aminoasetanilit içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

p-Aminoasetanilit derişimi $5,0 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-3}$ M, $5,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-2}$ M ve $5,0 \times 10^{-2}$ M olan çözeltilerde 298 K'de sırasıyla -0,508 V, -0,513 V, -0,505 V, -0,507 V ve -0,504 V olmuştur. İnhibitörsüz ve en yüksek derişimde inhibitör içeren çözeltideki maksimum potansiyel değişimi 25 mV'tur ($0,529 - 0,504 = 0,025$ V x 1000 mV/ 1 V = 25 mV).

İnhibitörsüz ortamda 298 K'de i_{kor} değeri $216 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ iken, inhibitör derişimi arttıkça azalmış sırasıyla 74, 62, 47, 40 ve $37 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olmuştur. Tüm çözeltilerde, inhibitör derişimi arttıkça korozyon akım yoğunluğu değerleri düşmüş inhibisyon etkinliği

değerleri artmıştır. İnhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı % 66–83 olmuştur. Çizelge 5.6. Değişik sıcaklıklarda *p*-aminoasetanilit içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

Çizelge 5.6. Değişik sıcaklıklarda *p*-Aminoasetanilit içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

<i>p</i> -Aminoasetanilit Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	E_{kor} (V/ Ag/AgCl)	$-\beta_c$ (mV/dec)	I_{kor} ($\mu A/cm^2$)	$\dot{I}E$ (%)
1,0 M HCl	298	-0,529	98	216	-
	308	-0,514	101	282	-
	318	-0,518	123	407	-
	328	-0,525	136	592	-
$5,0 \times 10^{-4}$	298	-0,508	100	74	66
	308	-0,520	110	221	22
	318	-0,523	127	322	21
	328	-0,525	152	460	22
$1,0 \times 10^{-3}$	298	-0,513	100	62	71
	308	-0,524	117	157	44
	318	-0,519	126	320	21
	328	-0,522	144	443	25
$5,0 \times 10^{-3}$	298	-0,505	105	47	78
	308	-0,524	115	137	51
	318	-0,520	119	181	56
	328	-0,523	132	316	47
$1,0 \times 10^{-2}$	298	-0,507	99	40	82
	308	-0,511	105	103	64
	318	-0,519	116	176	57
	328	-0,526	131	294	50
$5,0 \times 10^{-2}$	298	-0,504	100	37	83
	308	-0,502	104	72	75
	318	-0,526	108	119	71
	328	-0,521	120	259	56

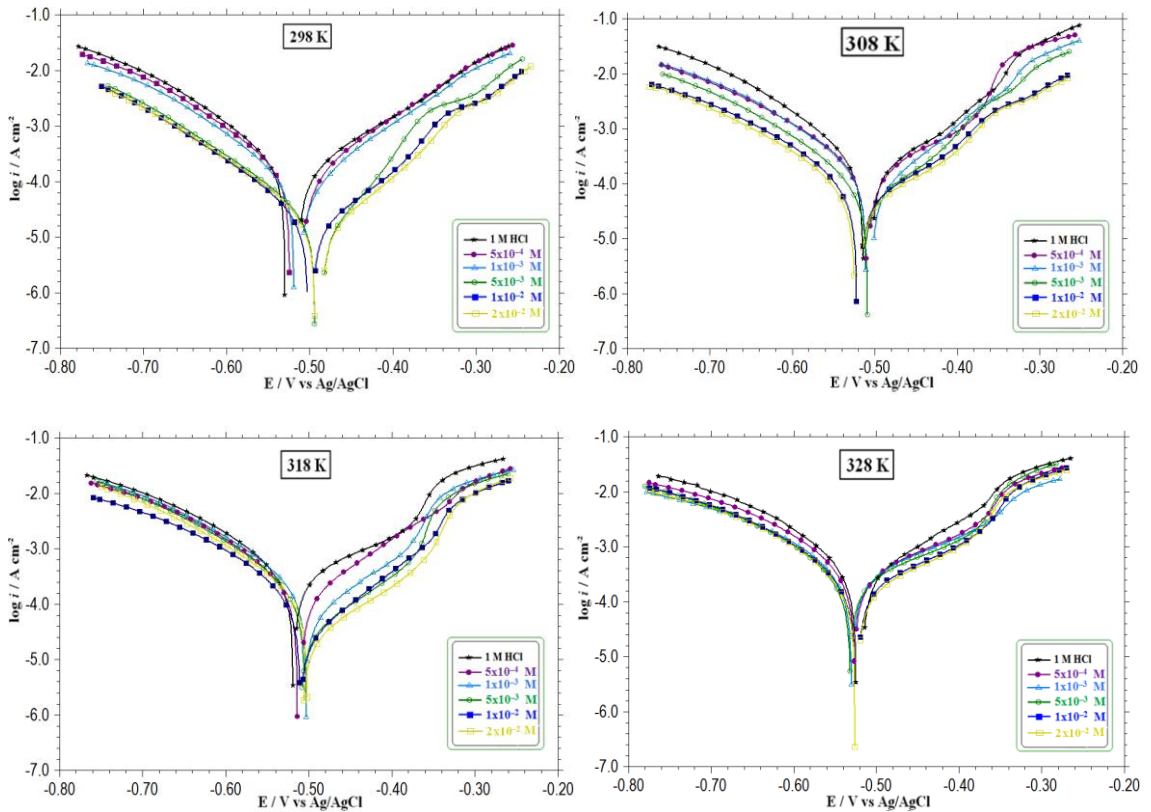
Katodik Tafel sabiti ($-\beta_c$) inhibitörsüz ortamda 98 mV/dec iken inhibitörlü ortamlarda 99 mV/dec – 105 mV/dec aralığında değişmektedir. *p*-Aminoasetanilit içeren ve içermeyen ortamlarda hesaplanan katodik Tafel sabitlerinin çok fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının inhibitörden etkilenmediğini göstermektedir (Zhang vd., 2009). Asidik ortamda *p*-aminoasetanilit'in derişiminin artması hem anodik hem de katodik akım yoğunluğunu azaltmakta (Şekil 5.8.) ve korozyon potansiyelini fazla değiştirmemektedir. Bu nedenlerle *p*-aminoasetanilit'nin HCl'li ortamda karma-tip inhibitör olarak davrandığı düşünülmektedir (Keleş vd., 2008a).

Şekil 5.8.'deki eğrilerden 308–328 K'de hesaplanan korozyon parametreleri Çizelge 5.6.'da verilmiştir. 1,0 M HCl çözeltisinde 308 K, 318 K ve 328 K'de saptanan; E_{kor} değerleri sırasıyla $-0,514$ V, $-0,518$ V ve $-0,525$ V, i_{kor} değerleri de sırasıyla 282, 407 ve $592 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'dir (Çizelge 5.6.). İnhibitörsüz ortamda sıcaklık arttıkça i_{kor} değerleri de artmıştır. Düşük derişimlerde ($5,0 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-3}$ M ve $5,0 \times 10^{-3}$ M) *p*-aminoasetanilit moleküllerini içeren 1,0 M HCl'li ortamda E_{kor} değerlerinin dağılımı $-0,519$ V ile $-0,525$ V arasında değişmektedir. Aynı çözeltilerdeki i_{kor} değerleri ise $460 \mu\text{A}/\text{cm}^2 - 137 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ arasında değişmektedir. Akım yoğunluğu değerlerinden hesaplanan % İE değerlerinin dağılım aralığı % 21 – % 56 arasında olmuştur. Daha yüksek derişimlerde ($1,0 \times 10^{-2}$ M ve $5,0 \times 10^{-2}$ M) *p*-aminoasetanilit içeren ortamlarda ise E_{kor} değerlerinin dağılımı $-0,502$ V ile $-0,526$ V arasında değişmektedir. i_{kor} değerlerinin $294 \mu\text{A}/\text{cm}^2 - 72 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, % İE değerleri de % 50 – % 75 arasında değişmiştir (Çizelge 5.6.). Beklenildiği gibi her derişimde sıcaklık arttıkça i_{kor} değerleri de artmıştır. İnhibitörlü ortamlarda hesaplanan i_{kor} değerleri inhibitörsüz ortamlarda elde edilenlerinkinden daha küçük olmuştur. Sıcaklık 298 K'den 328 K'e kadar arttırıldığında, hem inhibitörsüz hem de inhibitörlü ortamda, iyonik iletkenlik arttığından, i_{kor} değerleri de artmıştır (Çizelge 5.6.).

İnhibitör, korozyon potansiyelini tüm sıcaklıklarda ve derişimlerde fazla değiştirmemiştir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda ortama inhibitör ilavesiyle i_{kor} değerleri azalmıştır. En yüksek derişimde ($5,0 \times 10^{-2}$ M) sıcaklığın 298 K'den 328 K'e arttırıldığında, i_{kor} değerlerinden hesaplanan % İE değerleri, % 83; % 75; % 71 ve % 56 olmuştur. Sıcaklık artışı korozif ortamdaki yumuşak çeliğin korozyonunu artmıştır. Bu durum, inhibitör moleküllerinin, sıcaklık artışıyla elektrot yüzeyinden ayrılmasından (desorpsiyon) kaynaklanmaktadır. İnhibitörlü ortamlarda çalışılan sıcaklık aralığında $-\beta_c$ değerleri, 99 mV/dec – 152 mV/dec olarak hesaplanmıştır. Çalışılan tüm sıcaklıklarda inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda hesaplanan katodik Tafel sabitlerinin, birkaç değer dışında çok fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının sıcaklık ve inhibitörden etkilenmediğini göstermektedir (Zhang vd., 2009).

5.3.2 Mhf'nin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı 298 K'de 1,0 M HCl ve bu ortamlara $5,0 \times 10^{-4}$ M– $2,0 \times 10^{-2}$ M Mhf içeren çözeltilerde incelenmiştir. Yumuşak çeliğin 298 K'de inhibitörsüz ortamdaki E_{kor} değeri -0,529 V iken ortama inhibitör ilave edildikçe daha pozitif değerlere kaymış, $5,0 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-3}$ M, $5,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-2}$ M ve $2,0 \times 10^{-2}$ M Schiff bazı içeren çözeltilerde sırasıyla -0,523 V, -0,519 V, -0,494 V, -0,502 V ve -0,494 V olmuştur (Çizelge 5.7. ve Şekil 5.9.).



Şekil 5.9. Mhf içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

İnhibitörsüz ortamda i_{kor} değeri $216 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ iken, inhibitör derişimi arttıkça azalmış $5,0 \times 10^{-4}$ M, $1,0 \times 10^{-3}$ M, $5,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-2}$ M ve $2,0 \times 10^{-2}$ M Mhf içeren çözeltilerde sırasıyla 151, 107, 24, 22 ve $22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olmuştur. İnhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı % 30–90 olmuştur. Tüm çözeltilerde, inhibitör derişimi arttıkça i_{kor} değerleri düşmüş % İE değerleri artmıştır. İnhibitörsüz ortamda 298 K'de $-\beta_c$ değeri 98 mV/dec iken, Mhf içeren ortamlarda 97 mV/dec–99 mV/dec aralığında değişmiştir. Mhf içeren ve içermeyen ortamlarda hesaplanan β_c değerlerinin, birkaç değer dışında çok

fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının Schiff bazından etkilenmediğini göstermektedir. Şekil 5.9.'da net bir şekilde görüldüğü gibi katodik Tafel eğrileri paraleldir. Bu durum, hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının inhibitör varlığıyla etkilenmediği şeklinde yorumlanmıştır (Zhang vd., 2009).

Asidik ortamda Mhf'nin derişiminin artması hem anodik hem de katodik akım yoğunluğunu azaltmakta ve korozyon potansiyelini fazla değiştirmemektedir (Şekil 5.8). Bu nedenlerle Mhf'nin 1,0 M HCl'li ortamda karma-tip inhibitör olarak davrandığı düşünölmektedir.

Çizelge 5.7. Değişik sıcaklıklarda Mhf içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

Mhf Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	E_{kor} (V/ Ag/AgCl)	$-\beta_c$ (mV/dec)	I_{kor} ($\mu A/cm^2$)	$\dot{I}E$ (%)
1,0 M HCl	298	-0,529	98	216	-
	308	-0,514	101	282	-
	318	-0,518	123	407	-
	328	-0,525	136	592	-
$5,0 \times 10^{-4}$	298	-0,523	99	151	30
	308	-0,510	118	209	26
	318	-0,514	117	263	35
	328	-0,527	149	533	10
$1,0 \times 10^{-3}$	298	-0,519	98	107	51
	308	-0,511	108	179	37
	318	-0,503	113	220	46
	328	-0,530	170	487	18
$5,0 \times 10^{-3}$	298	-0,494	97	24	89
	308	-0,509	106	99	65
	318	-0,506	111	188	54
	328	-0,532	138	341	42
$1,0 \times 10^{-2}$	298	-0,502	97	24	89
	308	-0,521	118	100	65
	318	-0,511	128	182	55
	328	-0,526	132	299	50
$2,0 \times 10^{-2}$	298	-0,494	99	22	90
	308	-0,525	119	90	68
	318	-0,502	113	150	63
	328	-0,526	136	297	50

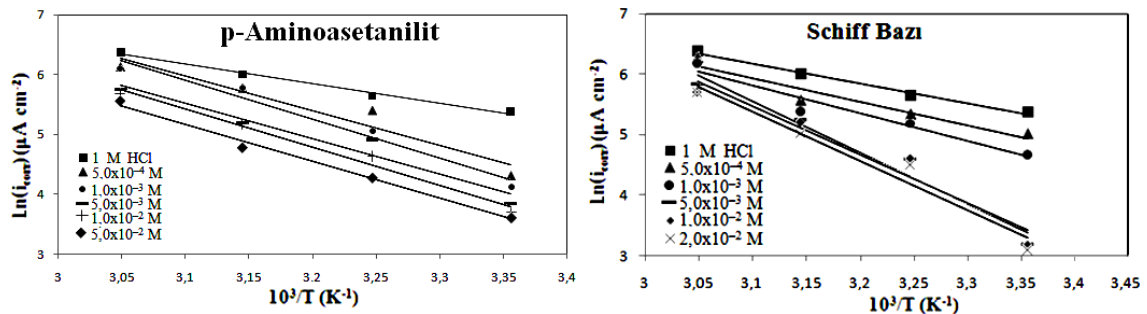
Sıcaklığın inhibisyona etkisini belirleyebilmek için; farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl'li ortamda 298 K'de çalışıldıktan sonra 308 K, 318 K ve 328 K'de aynı çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 5.9.'da verilmiştir. Katodik Tafel eğrileri; 298 K'de olduğu gibi 308 K, 318 K ve 328 K'de de paraleldir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda hesaplanan katodik Tafel sabitlerinin, birkaç değer dışında çok fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının sıcaklık ve inhibitörden etkilenmediğini göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda elde edilen eğrilerden de hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının Schiff bazı varlığıyla etkilenmediği sonucuna varılmıştır. Şekil 5.9.'daki eğrilerden hesaplanan korozyon parametreleri Çizelge 5.7.'de verilmiştir. 1,0 M HCl çözeltisine Schiff bazı ilave edilmesi birkaç değer dışında E_{kor} değerlerini hafifçe daha pozitif potansiyellere kaydırmış ancak önemli bir değişiklik saptanmamıştır. İnhibitörlü ortamlarda E_{kor} 'un dağılım aralığı $-0,494$ V ile $-0,532$ V arasında olmuştur (Çizelge 5.7.). İnhibitörlü tüm ortamlarda ve tüm sıcaklıklarda i_{kor} değerleri inhibitörsüz ortamlardakinden daha düşük olmuştur. Hem inhibitörlü hem inhibitörsüz ortamlarda sıcaklık arttıkça beklenildiği gibi i_{kor} değerleri de artmıştır. En az Schiff bazı ($5,0 \times 10^{-4}$ M) içeren çözeltide en yüksek sıcaklıkta (328 K) i_{kor} en yüksek değerini almış, $533 \mu A/cm^2$, en çok Schiff bazı içeren çözeltide ($2,0 \times 10^{-2}$ M) en düşük sıcaklıkta (298 K) i_{kor} en düşük değerini almış, $22 \mu A/cm^2$ olmuştur.

Sıcaklık 298 K'den 328 K'e kadar arttırıldığında, hem inhibitörsüz hem de inhibitörlü ortamda, iyonik iletkenlik arttığından, akım yoğunluğu değerleri artmıştır (Çizelge 5.7.). i_{kor} değerlerinden hesaplanan inhibisyon etkinliği değerleri; her sıcaklıkta derişim arttıkça artmış ve her derişimde de sıcaklık arttıkça birkaç değer dışında azalmıştır. En az Schiff bazı içeren çözeltide en yüksek sıcaklıkta inhibisyon etkinliği en küçük değerini almış % 10 olmuştur. İnhibisyon etkinliği en yüksek değerini en çok Schiff bazı içeren çözeltide en düşük sıcaklıkta almış % 90 olmuştur (Çizelge 5.7.). İnhibisyon etkinliği değerlerinden anlaşıldığı gibi sıcaklık artışı korozi ortamındaki yumuşak çeliğin çözünmesini arttırmıştır. İnhibisyon etkinliği değerleri; Schiff bazı derişimi arttıkça artmış, sıcaklık arttıkça azalmıştır. Bu durum, inhibitör moleküllerinin sıcaklık artışıyla elektrot yüzeyinden ayrılmasından (desorpsiyon) kaynaklanmaktadır.

İnhibitörsüz ortamda $-\beta_c$ değerleri 98 mV/dec–136 mV/dec arasında değişirken, Schiff bazı içeren ortamlarda 97 mV/dec–170 mV/dec arasında değişmiştir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda Schiff bazı içeren ve içermeyen ortamlarda hesaplanan β_c değerlerinin, birkaç değer dışında çok fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının sıcaklıktan etkilenmediğini göstermektedir (Zhang vd., 2009).

5.4 Aktivasyon Enerjisi Bulguları ve Değerlendirilmesi

İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda beş farklı derişimde; $5,0 \times 10^{-4}$ M– $5,0 \times 10^{-2}$ M *p*-aminoasetanilit ve beş farklı derişimde; $5,0 \times 10^{-2}$ M– $2,0 \times 10^{-2}$ M Mhf, içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde E_a^* değerleri saptanmıştır. Bunun için 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K’de potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen i_{kor} değerlerinin neperien logaritması (\ln) alınarak $\ln i_{kor}$ ’un $1/T$ ’ye göre değişimi çizilerek Şekil 5.10.’daki Arrhenius doğruları elde edilmiştir. E_a^* değerleri hesaplanarak Çizelge 5.8.’de verilmiştir. İnhibitörsüz ortamda E_a^* 27,5 kJ/mol bulunmuştur. *p*-Aminoasetanilit ve Mhf içeren ortamlarda E_a^* değerleri, inhibitörsüz ortama göre daha yüksek değerler almıştır. E_a^* ’nın dağılım aralığı; *p*-aminoasetanilit ve Mhf içeren ortamlarda sırasıyla 48,0–53,2 kJ/mol 32,4–70,3 kJ/mol olmuştur. Buna göre, inhibitör moleküllerinin artan sıcaklıkla metal yüzeyine fiziksel olarak adsorplandıkları sonucuna varılmıştır. Bu bulgu, literatürde, inhibitörlü çözeltilerdeki E_a değerinin inhibitörsüz çözeltiliye göre daha yüksek çıkması, metal yüzeyinde inhibitörün fiziksel olarak adsorplanması yorumuyla uyumludur (Avcı vd., 2008; Negm vd., 2010).



Şekil 5.10. 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl ile farklı derişimlerde inhibitör içeren ortamlarda elde edilen Arrhenius doğruları

Çizelge 5.8. İnhibitör içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan E_a^* değerleri

İnhibitör Derişimi (M)	Aktivasyon Enerjisi (E_a^* , kJ/mol)	
	<i>p</i> -Aminoasetanilit	Mhf
0	27,5	27,5
$5,0 \times 10^{-4}$	48,0	32,4
$1,0 \times 10^{-3}$	54,0	38,5
$5,0 \times 10^{-3}$	49,0	70,3
$1,0 \times 10^{-2}$	53,2	66,8
$2,0 \times 10^{-2}$	-	67,9
$5,0 \times 10^{-2}$	51,4	-

Birçok araştırmacı, E_a 'nın inhibitörlü ortamda inhibitörsüz ortamdakinden daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir (Al-Sabagh vd.,2011; Benali vd., 2006). İnhibitörlü çözeltide E_a 'nın azalması, metal yüzeyinde inhibitörün kimyasal olarak adsorplanması ile açıklanabilir. Ters durumda yani inhibitör molekülleri varlığında, inhibitör içermeyen ortama göre E_a değerlerinin artması fiziksel adsorpsiyon şeklinde açıklanabilir (Avcı vd., 2008; Negm vd., 2010).

5.5 Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamik parametrelerin (ΔS_{ads}° ve ΔH_{ads}°) değerlendirilmesi

Metal/çözelti ara yüzeyindeki moleküler adsorpsiyonun, temel olarak korozyon inhibisyonu şeklindeki bir mekanizmaya dayandığı düşünülerek, metal yüzeyi ile inhibitör arasındaki ilişkiyi tanımlamak ve adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğunu belirlemek amacıyla Bölüm 4.2.10'da tüm inhibitörler için beşer farklı (Langmuir, Flory-Huggins, Temkin, Frumkin ve Freundlich) adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinin çiziminde 298 K'de 1–120 saatlik bekleme süreleri sonunda EIS yönteminden saptanan yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanılmıştır. $R^2= 0,950$ 'nin üzerindeki değerler, güvenilir kabul edilmektedir (Kesici ve KOCABAŞ, 2007). *p*-Aminoasetanilit ve Mhf moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonlarının, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu kabul edilmiştir. Langmuir adsorpsiyon izoterminden farklı bekleme süreleri sonunda hesaplanan K_{ads} ve ΔG_{ads}° değerleri Çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.9. Langmuir adsorpsiyon izoterminden 298 K’de hesaplanan K_{ads} ve ΔG°_{ads} değerlerinin bekleme süresine göre değişimi

Süre (saat)	<i>p</i> -Aminoasetanilit		Schiff Bazı	
	K_{ads}	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	K_{ads} (kJ/mol)	ΔG°_{ads}
1	3042	-29,82	1139	-27,39
24	4320	-30,69	3743	-30,34
48	5935	-31,48	6238	-31,60
72	4951	-31,03	4773	-30,94
96	3429	-30,12	2798	-29,62
120	2941	-29,74	2102	-28,91

Tüm inhibitörlerin K_{ads} değerleri yüksek bulunmuştur. ΔG°_{ads} değerleri tüm bekleme süreleri sonunda negatif bulunmuş, $-\Delta G^{\circ}_{ads}$ dağılım aralıkları *p*-aminoasetanilit içeren çözeltilerde 29,74 – 31,48 kJ/mol ve Schiff bazı içeren çözeltilerde 27,39 – 31,60 kJ/mol olmuştur. 298 K’de 1–120 saatlik bekleme süreleri sonunda K_{ads} değerlerinin büyük olması ve ΔG°_{ads} değerlerinin negatif değerler alması, iki inhibitör molekülünün de yumuşak çelik yüzeyine kendiliğinden etkin bir şekilde adsorplanarak inhibitör etkisi gösterdikleri sonucuna varılmıştır.

Sıcaklığın ΔG°_{ads} değerine etkisini belirlemek amacıyla 298 K–328 K’de farklı derişimlerdeki inhibitörlerin bir saat denge sonunda EIS ölçümlerinden elde edilen yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanılarak her sıcaklıkta Langmuir adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Bu izotermilerden hesaplanan ΔG°_{ads} ve K_{ads} değerleri Çizelge 5.10.’da verilmiştir. Tüm inhibitörler için saptanan K_{ads} tüm sıcaklıklarda çok büyük olmuş, ΔG°_{ads} değerleri sıcaklık arttıkça -20 kJ/mol’den daha negatif değerler almıştır.

Metal/çözelti ara yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon kimyasal ya da fiziksel olabilir. Genellikle ΔG°_{ads} değerinin -40 kJ/mol’den daha negatif değerler aldığı durumlarda, organik molekülden metal yüzeyine koordine tip bağ yapmak için yük transferini gerektiren etkileşimler olduğu adsorpsiyonun güçlü adsorpsiyon olduğu kabul edilir. ΔG°_{ads} değerinin -20 kJ/mol veya daha düşük olduğu durumlarda yüklü metal ile yüklü organik moleküller arasında elektrostatik etkileşimler olduğu ve adsorpsiyonun fiziksel olduğu kabul edilir (Aljourani vd., 2009; Li vd., 2012).

Çizelge 5.10. Farklı sıcaklıklarda iki inhibitör için hesaplanan termodinamik parametreler

Inhibitör/ <i>T</i> (K)	K_{ads}	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	ΔS°_{ads} (J/mol K)	ΔH°_{ads} (kJ/mol)
<u><i>p</i>-aminoasetanilit</u>				
298	3042	-29,822	-517	-184
308	418	-24,903	-275	-107
318	343	-24,410	-33	-34
328	519	-24,319	209	38
<u>Schiff bazı</u>				
298	1139	- 27,387	-87	-53
308	628	- 26,699	-85	-52
318	645	- 25,978	-83	-51
328	499	- 25,341	-81	-50

Çizelge 5.10’da görülen iki inhibitöre ait ΔG°_{ads} değerlerinin -20 kJ/mol dolayında olması, adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir (Aljourani vd., 2009; Li vd., 2012). İnhibitör molekülleri, yapılarında bulunan azot atomlarının ortaklaşmamış elektron çiftleri ile demir atomunun boş d-orbitallerinin elektrostatik etkileşimi sonucu koruyucu bir film tabakası oluşturarak yüzeyde tutunmuştur.

5.6 Termodinamik parametrelerin (ΔS°_{ads} ve ΔH°_{ads}) değerlendirilmesi

Bölüm 5.5’te belirlenen ΔG°_{ads} değerleri, mutlak sıcaklığa karşı grafiğe geçirilerek iki inhibitör için Bölüm 5.5’te verilen ikinci dereceden iki polinom eğrisi elde edilmiş ve bulgular Çizelge 5.10.’da verilmiştir. ΔS°_{ads} ’nin 298 K’deki değerleri *p*-aminoasetanilit bileşiği ve Mhf için negatif bulunmuştur. *p*-Aminoasetanilit bileşiği ve Mhf’nin 308 K, 318 K ve 328 K’deki ΔS°_{ads} değerleri giderek artmıştır. 328 K’de *p*-aminoasetanilit’in ΔS°_{ads} değeri pozitif olmuştur. İnhibitör bileşiklerinde ΔS° değerlerinin sıcaklık artışıyla negatiften pozitive değişmesi çözültide bulunan su moleküllerinin inhibitör molekülleri ile yer değiştirmesi sonucu düzensizliğin artması ile açıklanabilir (Özkır vd., 2012b).

328 K’de *p*-aminoasetanilit ve Mhf’nin ΔS°_{ads} değerleri sırasıyla 209 ve -81 J/mol.K olmuştur. Mhf’nin ΔS°_{ads} değerleri tüm sıcaklıklarda negatif olmuş ve sıcaklık 298 K’den 328 K’e kadar artarken entropi değerleri pozitif yönde çok az artmıştır. Sıcaklık arttıkça ΔS°_{ads} ’nin *p*-Aminoasetanilit’te pozitive gitmesi ve Mhf’de fazla değişmemesi Mhf’nin *p*-Aminoasetanilit’e göre yüzeyde daha kararlı tutunduğunu ve tutunmanın sıcaklık artışından etkilenmediğini göstermiştir.

Termodinamik değerler, su moleküllerinin desorpsiyonu ve organik inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonunun cebirsel toplamı ile elde edilmektedir. Birbirine zıt iki etki bulunmaktadır. Sıcaklık artışıyla iyonların, moleküllerin hareketliliği nedeniyle düzensizlik yani entropi hızla artar, adsorpsiyon arttıkça entropi azalır.

İnhibitör moleküllerinin ekzotermik adsorpsiyonu ($\Delta H_{ads} < 0$) ya fiziksel adsorpsiyonu, ya kimyasal adsorpsiyonu ya da her ikisinin bir karışımını içerebilirken; endotermik adsorpsiyonu ($\Delta H_{ads} > 0$) kimyasal adsorpsiyon olarak nitelendirilmektedir (Özkır vd., 2012b). Saptanan ΔH_{ads}° değerleri; *p*-aminoasetanilit bileşiği için 298 K, 308 K ve 318 K'de, Schiff bazı için tüm sıcaklıklarda negatif olmuştur. ΔH_{ads}° 'nin, negatif değerlerinin inhibitör moleküllerinin adsorpsiyon süreçlerinin bahsedilen sıcaklıklarda ekzotermik olduğunu ortaya koymuştur.

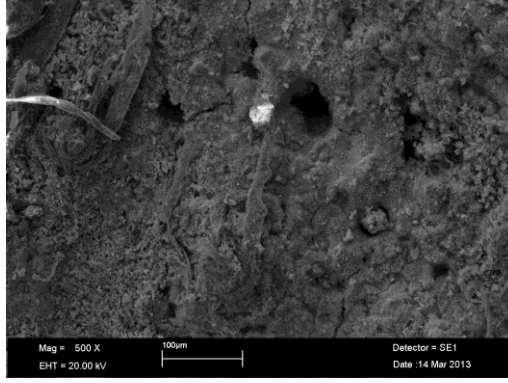
ΔS_{ads}° 'nin ΔH_{ads}° 'a göre değişimi çizilerek iki inhibitör için iki grafik elde edilmiştir. Grafikler lineer olduğu için iki değişken arasındaki ilişkinin izokinetik ilişki (Şekil 4.22.) olduğu ortaya çıkmıştır (Ehteram vd., 2009).

5.7 Yumuşak Çelik Elektrotların SEM ve AFM Analiz Bulguları ve Değerlendirilmesi

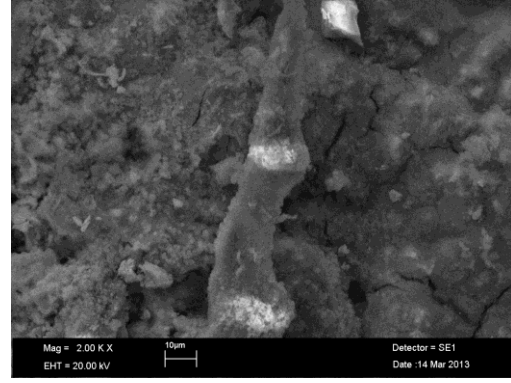
1,0 M HCl ve 2×10^{-2} M Mhf ve 5×10^{-2} M *p*-aminoasetanilit içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde, 298 K'de 120 saat süreyle bekletilmiş olan elektrotların yüzey morfolojilerini belirlemek için ayrıntılı yüzey analizleri SEM ve AFM ile incelenmiştir.

5.7.1 SEM bulguları

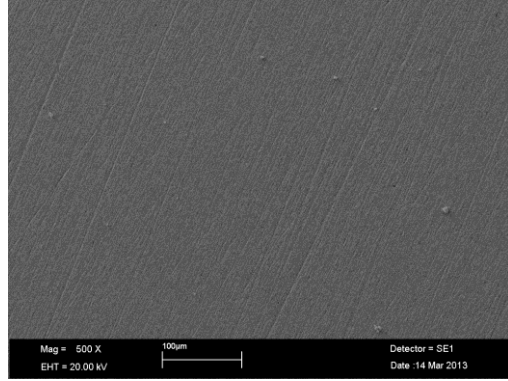
Elektrotların SEM tekniği ile incelenmiş, 500 ve 2000 kat büyütülmüş yüzey mikrografları Şekil 5.11.'de verilmiştir. Bu mikrograflardan kolayca görüldüğü gibi asidik inhibitörsüz ortamda bekletilmiş elektrot yüzeylerinde girintili-çıkıntılı, çukurcuk görünümünde büyük kara lekeler gözlenmektedir.



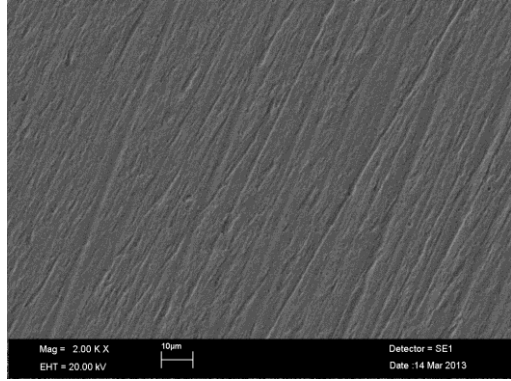
1,0 M HCl



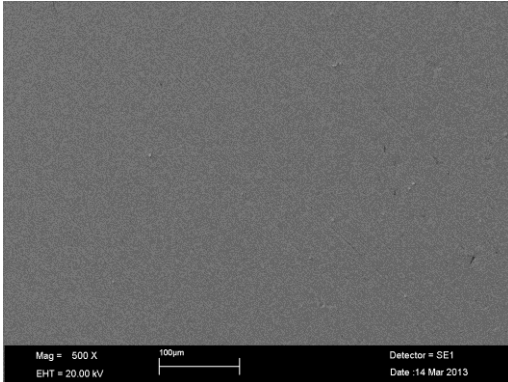
1,0 M HCl



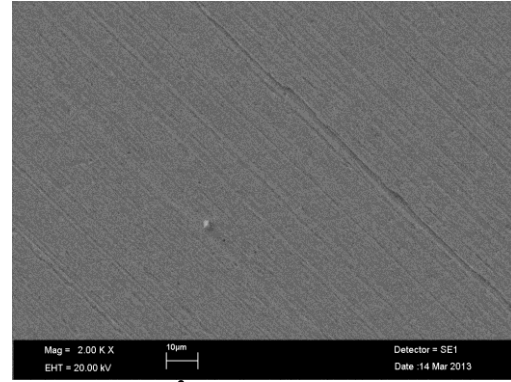
5x10⁻² M *p*-aminoasetanilit +1,0 M HCl



5x10⁻² M *p*-aminoasetanilit +1,0 M HCl



2x10⁻² M Mhf +1,0 M HCl



2x10⁻² M Mhf +1,0 M HCl

Şekil 5.11. 2x10⁻² M Mhf içeren, 5x10⁻² M *p*-aminoasetanilit içeren ve içermeyen asidik ortamlarda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların 500 kat ve 2000 kat büyütülmüş yüzey mikrografları

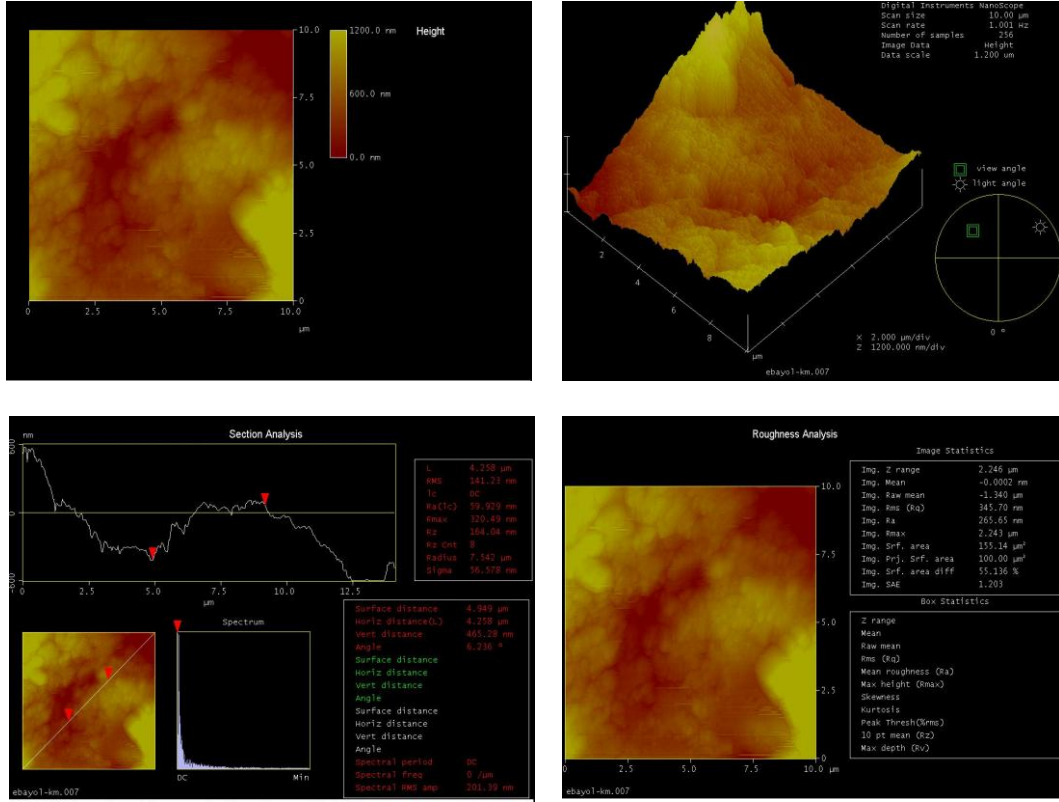
Asidik ortama eklenen inhibitörlerde yüzeylerin düz bir görünüm aldığı, kara lekelerin ve çukurcukların yok olduğu görülmektedir.

5.7.2 AFM bulguları

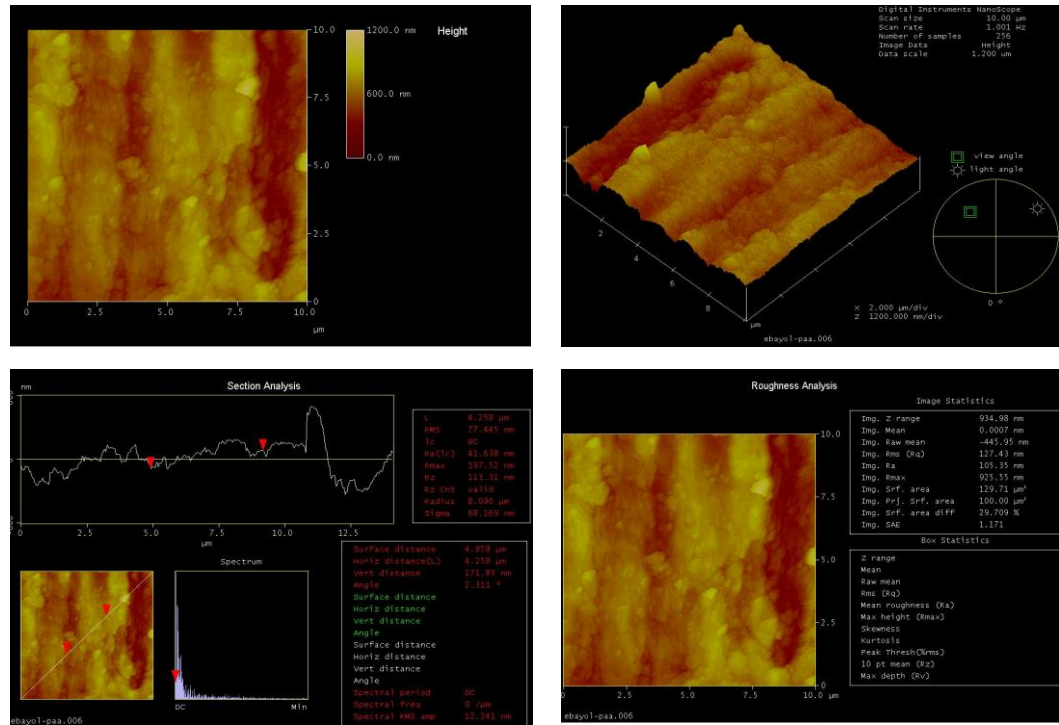
Atomik kuvvet mikroskopisi yeni bir teknolojidir. Hemen bütün alanlarda nano seviyede çalışmak için çok yönlü ve kullanışlı bir tekniktir. Bu teknik, kimyasal ya da mühendislik süreçlerinde kullanımı moleküler seviyede görüntüler elde edilebildiği veya yüzeylerin doğrudan görüntüleri alınabildiği için çok değerlidir. Atomik seviyeye yakın çözünürlüğe sahip üç boyutlu görüntüler elde edilebilmekte ve ayrıca yüzey özellikleri, yüzey morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey esnekliği hakkında önemli bilgiler vermektedir (Muthirulan vd., 2012). Ayrıca son zamanlarda inhibitörlerin metal/çözelti ara yüzeyine etkilerini incelemek amacıyla da kullanılmaya başlanmıştır (Singh vd., 2012).

Yumuşak çelik yüzeyinin 1,0 M HCl çözeltisinde 120 saat bekletildikten sonra elde edilen iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri Şekil 5.11.'de, 1,0 M HCl çözeltisinde içeren $5,0 \times 10^{-2}$ M *p*-aminoasetanilit içeren, 1,0 M HCl çözeltisinde içeren $2,0 \times 10^{-2}$ M Mhf schiff bazı içeren ve 1,0 M HCl içeren çözeltilerde 120 saat bekledikten sonra elde edilen iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri Şekil 5.12.-Şekil 5.14.'de verilmiştir.

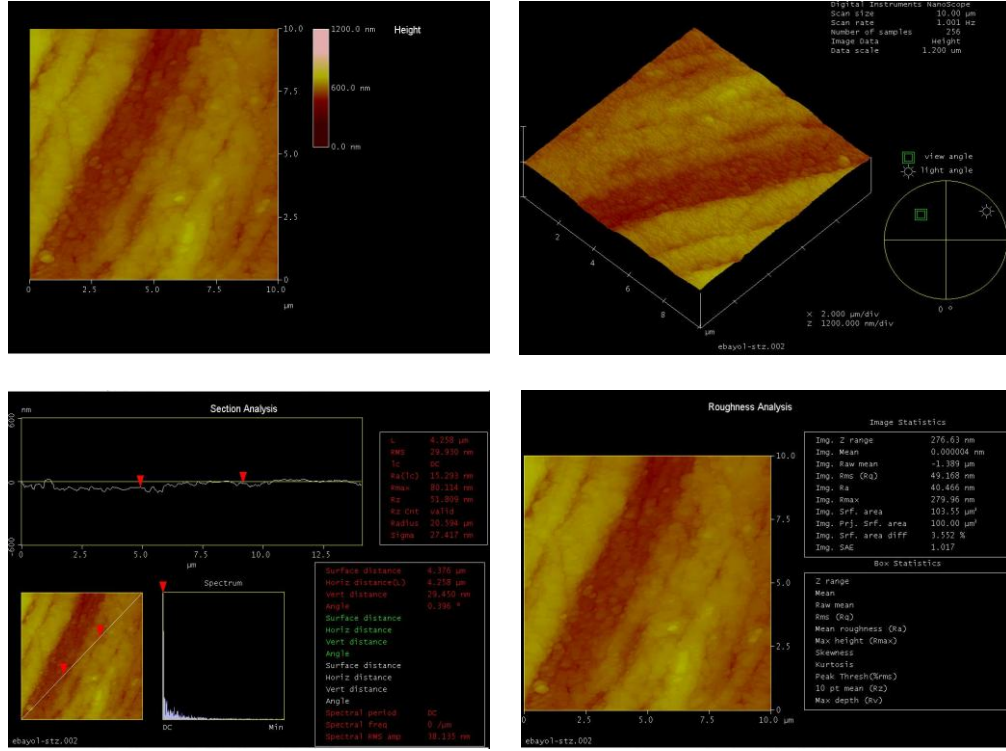
Şekil 5.12.'den görüldüğü gibi yumuşak çelik elektrot yüzeyi korozif çözeltilerden oldukça etkilenerek büyük ve geniş boşluklara sahip pürüzlü bir yüzeye dönüşmüştür. Yüzeyin ortalama pürüzlülüğü 320,49 nm olmuştur.



Şekil 5.12. 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun AFM görüntüleri



Şekil 5.13. $5,0 \times 10^{-2}$ p-aminoasetanilit + 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun AFM görüntüleri



Şekil 5.14. $2,0 \times 10^{-2}$ M Mhf + 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun AFM görüntüleri

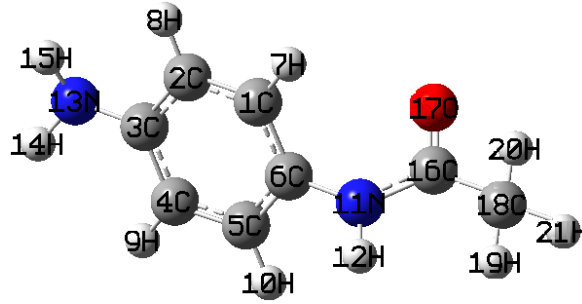
Ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri; *p*-aminoasetanilit ve Mhf Schiff bazı için sırasıyla 197,52 nm ve 80,11 nm olmuştur. İnhibitörlü çözeltilerde bekletilen elektrot yüzeylerinin daha düzgün bir yapıya sahip oldukları AFM tekniğiyle de belirlenmiştir. Bu bulgular inhibitör içeren çözeltilerin korozyona karşı yumuşak çelik yüzeyini koruduğunun bir başka kanıtıdır. En düşük yüzey pürüzlülüğü değeri 80,11 nm ile Mhf içeren ortamda elde edilmiştir. İnhibitör moleküllerinin aktif bölgelerde adsorplanarak metali korozyona karşı koruduğu görülmektedir.

İki inhibitör bileşiğinin en yüksek derişimleri içerisinde Mhf'nin yumuşak çeliği *p*-aminoasetanilit'ten daha iyi koruduğu ortaya çıkmıştır. Ayrıca elde edilen AFM bulguları SEM ve EIS bulguları ile uyumlu olmuştur (Solmaz, 2010).

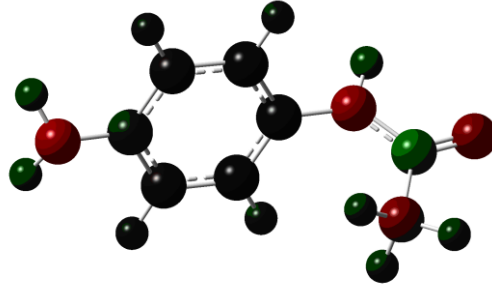
5.8 *p*-Aminoasetanilit'in Kuantum Kimyasal Hesaplama Bulguları ve Değerlendirilmesi

5.8.1 *p*-Aminoasetanilit'in B3LYP/6-311 G(d,p) ile hesaplanan optimize yapısı

p-Aminoasetanilit'in, B3LYP metodu 6-311 G(d,p) temel setiyle hesaplanan ve numaraları atomlar üzerinde işaretlenmiş olan optimize yapısı ve yük modeli Şekil 5.15.-Şekil 5.16.'te gösterilmiştir.



Şekil 5.15. *p*-Aminoasetanilit'in B3LYP/6-311 G(d,p) ile hesaplanan işaretlenmiş numaraları içeren optimize edilmiş yapısının görünümü (Top ve çubuk modeli)

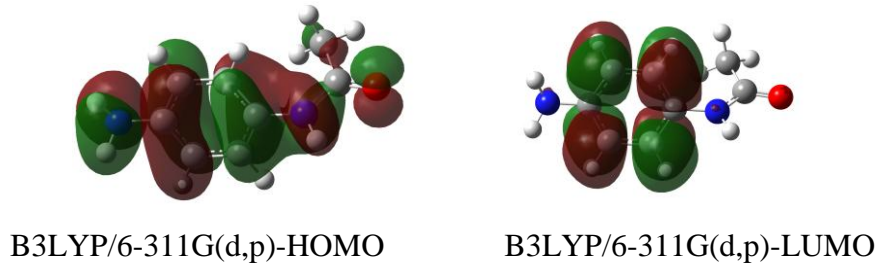


Şekil 5.16. *p*-Aminoasetanilit'in yük modeli

5.8.2 *p*-Aminoasetanilit'in B3LYP/6-311 G(d,p) temel setiyle hesaplan HOMO ve LUMO yoğunluklarının dağılımı

Tepkimelerde, elektronlar bir molekülün en yüksek enerjili dolu moleküler orbitalinden (HOMO) bir başka molekülün en düşük enerjili boş moleküler orbitaline (LUMO) geçerler. Moleküler orbitaller oluşurken, HOMO'nun değerlik elektronlarından biri LUMO'ya geçmektedir (Solomons ve Fryhle, 2002). İki molekül birbirine yaklaştığında, molekülün LUMO'su ile diğer molekülün HOMO'su arasında uygun

etkileşimler oluşmakta ve tepkime gerçekleşmektedir. HOMO ve LUMO arasındaki aralığın dar olması [ΔE : Enerji farkı, (gap)] elektron geçişlerini kolaylaştırır. Konjuge sistemlerde ΔE çok küçüktür, çünkü HOMO ve LUMO birbirine çok yakındır. Konjuge bir moleküldeki HOMO ve LUMO arasındaki aralığın dar olması, π bağlarının konjügasyonundan kaynaklanmaktadır (Pearson, 1993). HOMO-LUMO orbitalleri kimyasal tepkimeleri yönlendirirler. İki molekül birbirine yaklaştığındaki orbital etkileşimleri bilgi vericidir. Bu etkileşimlerde HOMO ve LUMO orbitallerinin baskın rol oynadığı düşünülürse, daha düşük enerjili orbital HOMO, enerji kaybederken LUMO'nun enerjisi artmaktadır. Etkileşim temel olarak bir diğer orbitalin doldurulmasıyla devam etmektedir. Daha sonra HOMO'nun enerjisi artarken çoğunlukla diğer boş orbitallerle karışan LUMO'nun enerjisi azalmaktadır. Enerjideki net etki artma yönündedir ve bu arada HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı azalmaktadır. Bu durum, orbital etkileşimlerinin ya da kovalent bağlanmanın bir sonucudur. İyonik bağlanmada, bir anyon ve bir katyon birbirine yaklaştığında enerjide net bir azalma olmaktadır. Genellikle; HOMO, anyonun bir atomik orbitali, LUMO ise katyonun bir atomik orbitali olabilir. İyonlar birbirine yaklaştıkça katyonun potansiyeli, HOMO'nun orbital enerjisini azaltırken, anyonun potansiyeli, LUMO'nun orbital enerjisini artırmaktadır. HOMO ve LUMO ayrı hareket edeceğinden dolayı kovalent ve iyonik bağlar benzer sonuçlar vermektedir (Pearson, 1993). *p*-Aminoasetanilit'in HOMO ve LUMO orbitalleri Şekil 5.17.'de verilmiştir.



Şekil 5.17. *p*-Aminoasetanilit'in HOMO ve LUMO orbitalleri:
“+ katkılar” kırmızı, “- katkılar” yeşil

a) *p*-Aminoasetanilit molekülünün **B3LYP/6-31G(d,p)** ile hesaplanması sonucunda;

HOMO + % 11,8 (N13)_{2pz} + % 9,9 (C6)_{2pz} + % 7,5 (N13)_{3pz} - % 6,6 (C3)_{2pz} - % 5,9 (N11)_{2pz} + % 5,6 (C6)_{3pz}. atom orbitallerin (AO'ların)'den oluşmuştur

LUMO ise + % 13,1 (C5)_{2pz} + % 11,8 (C2)_{2pz} + % 10,5 (C5)_{3pz} - % 10,4 (C4)_{2pz} + % 10,1 (C2)_{3pz} - % 9,0 (C1)_{2pz} atom orbitallerin (AO'ların)'den oluşmuştur.

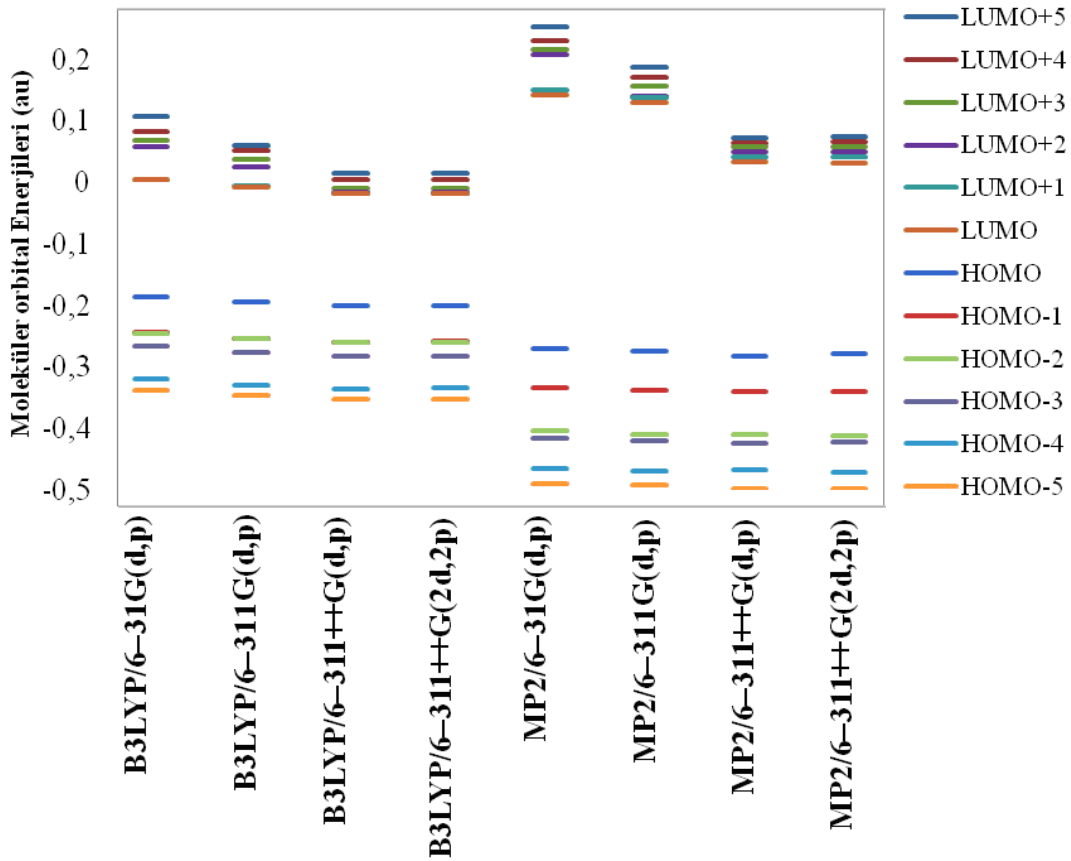
b) *p*-Aminoasetanilit molekülünün **B3LYP/6-311G(d,p)** ile yapılan hesaplamada **HOMO** nun + 8,3% (N13)_{3pz} + 7,7% (N13)_{4pz} + 7,4% (C6)_{3pz} + 5,4% (C6)_{4pz} - 4,6 % (C3)_{3pz} + 4,4% (N13)_{2pz} atom orbitallerin (AO'ların)'den oluştuğu bulunmuştur.

LUMO nun ise + 9,5% (C2)_{4pz} + 9,2% (C5)_{4pz} - 7,8% (C4)_{4pz} + 7,7% (C5)_{3pz} + 7,1% (C2)_{3pz} - 6,9% (C1)_{4pz} atom orbitallerin (AO'ların)'den oluştuğu bulunmuştur

Moleküllerde HOMO; benzen halkasının C2, C3 ve C4 atomları ile bu halkaya bağlı amino grubu ve karbonil grubu üzerinde dağılmıştır (Şekil 5.16.). Bu durum, metalik katyonlar aracılığıyla elektrofilik saldırı için tercih edilen bölgelerin azot atomları ve heterosiklik halka üzerinde yerleşmiş olduğunu işaret etmektedir. Muhtemelen, moleküllerin yüksek HOMO yoğunluklu bölümleri metalik yüzeye doğru yönelirler ve azot atomlarının ortaklanmamış elektron çiftlerinin ve heterosiklik halkanın π -elektronlarının paylaşımıyla moleküllerin adsorpsiyonu gerçekleşmektedir.

c) Sınır orbital enerjileri (E_{HOMO} ve E_{LUMO}) tepkimelerde önemli parametrelerdir. Yüksek HOMO enerjisi, molekülün iyi bir elektron vericisi (good electron donor) olduğunu, LUMO enerjisi ise molekülün iyi bir elektron alıcısı (good electron acceptor) olduğunu göstermektedir.

p-Aminoasetanilit'in B3LYP ve MP2 metodu ile gaz fazında HOMO ve LUMO orbitallerinin hesaplanan enerji değerleri ve sınır orbitallerine en yakın beş moleküler orbitalin hesaplanan enerji değerleri Şekil 5.18.'de verilmiştir.



Şekil 5.18. *p*-Aminoasetanilit'in B3LYP ve MP2 metodu ile gaz fazında hesaplanmış HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3, HOMO-4, HOMO-5, LUMO, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3, LUMO+4, LUMO+5 (au) enerji değerleri

5.8.3 *p*-Aminoasetanilit'in Fukui fonksiyonları ile elde edilen verilerin değerlendirilmesi

Fukui fonksiyonları, bölge etkinliğini (site reactivity) genel bir şekilde tanımladığı bilinen sabit dış potansiyelde $u(r)$, sistemdeki toplam N elektron sayısına göre elektron yoğunluğunun bir türevi olarak bulunmuştur (Fuentealba vd., 2000).

Bu fonksiyonlar, sonlu-fark yaklaşımı (finite-difference approximation) ile aşağıdaki eşitliklerle açıklanmaktadır:

$$f_k^+ = \rho_k(N+1) - \rho_k(N) \quad (\text{nükleofilik saldırı için})$$

$$f_k^- = \rho_k(N) - \rho_k(N-1) \quad (\text{elektrofilik saldırı için})$$

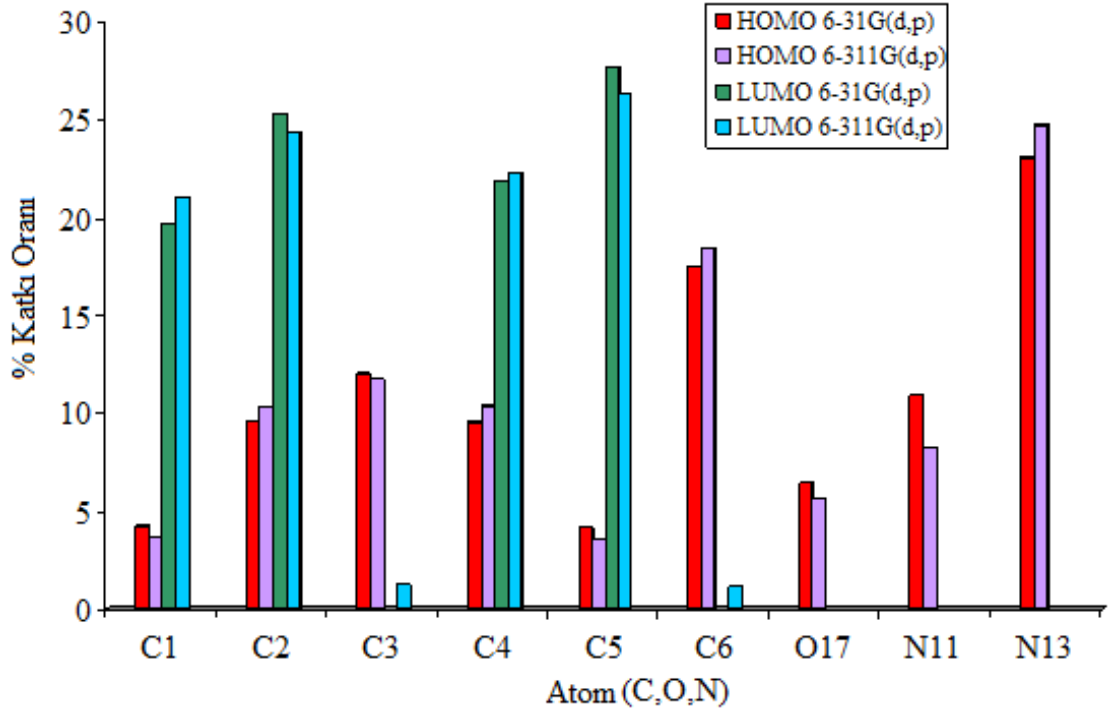
Burada; k nükleofilik, elektrofilik ve radikalik ajanlar için (atomlar/moleküler parçalar) etkin bölgeleri, ρ_k onların brüt elektron topluluğunu (gross electron populations) temsil etmektedir. f_k 'nin yüksek değeri, “ k ” bölgesinin yüksek bir etkinliğini zorunlu kılmaktadır. Fukui fonksiyonları Çizelge 5.11.’de verilmiştir. HOMO ve LUMO’ya katkısı % 1’in altında olan atomların katkı değerleri bu çizelgede verilmemiştir.

6-311G(d,p) temel setiyle HOMO için Şekil 5.14.’teki *p*-Aminoasetanilit bileşiğindeki benzen halkasının C1, C2, C3, C4, C5 ve C6 atomlarının katkıları sırasıyla % 6,66; % 4,19; % 9,52; % 11,95; % 9,46; % 4,14; % 17,46 halkaya bağlı N11 ve N13 atomlarının katkıları sırasıyla % 10,88; ve % 23,01 halkanın dışındaki O17 atomunun katkısı ise; % 6,42 olmuştur. Bunun anlamı korozyon sürecinde eğer bir elektrofilik saldırı olursa bu atomlar temel rol oynayacaklardır. Bunun bir diğer anlamı N11 [-NH-(COCH₃)] ve N13 (-NH₂) azot atomlarının bağ yapmamış elektron çiftlerinin korozyon süreci sırasında demir atomlarının boş d orbitallerine verileceğini ifade etmektedir. On bir numaralı azot atomuna bağlı açıl grubu deaktifleştirici grup olduğundan elektron çekme eğilimi daha fazladır. Buna bağlı olarak; N11 [-NH-(COCH₃)]’in 13 numaralı azot atomuna göre daha az etkili olması beklenmektedir. Saptanan % **10,88** ve % **23,01** katkı değerleri de, bu görüşü doğrulamaktadır.

Çizelge 5.11. *p*-Aminoasetanilit için hesaplanan Fukui fonksiyonları

Atomlar	HOMO		LUMO	
	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)
C1	4,19	3,64	19,69	21,00
C2	9,52	10,21	25,25	24,34
C3	11,95	11,71	-	1,26
C4	9,46	10,30	21,80	22,21
C5	4,14	3,53	27,65	26,26
C6	17,46	18,43	-	1,13
O17	6,42	5,59	-	-
N11	10,88	8,17	-	-
N13	23,01	24,66	-	-

f_k^- , molekül elektron kaybettiğinde veya bir elektrofilik saldırıya göre etkinliği belirlemektedir. *p*-Aminoasetanilit molekülü, elektrofilik saldırının adsorpsiyon lehine olması için özellikle azot atomları (N11 ve N13); C3 ve C6 atomları üzerinde yerleşmiş adsorpsiyon merkezine sahiptir. Çizelge 5.11.’de verilen *p*-Aminoasetanilit moleküllerinin HOMO ve LUMO’ya (%) katkıları Şekil 5.19.’daki grafikte verilmiştir.



Şekil 5.19. *p*-Aminoasetanilit atomlarının HOMO ve LUMO'ya (%) katkıları

5.8.4 *p*-Aminoasetanilit'in Mulliken yüklerinin değerlendirilmesi

p-Aminoasetanilit'in atomlarının gaz fazındaki Mulliken yükleri Çizelge 5.12.'de verilmiştir.

Çizelge 5.12. *p*-Aminoasetanilit için hesaplanan Mulliken yükleri

	<i>p</i> -Aminoasetanilit Mulliken Atomik Yükleri (MP2)				<i>p</i> -Aminoasetanilit Mulliken Atomik Yükleri (B3LYP)			
	6-31 G(d,p)	6-311 G(d,p)	6-311++ G(d,p)	6-311++ G(2d,2p)	6-31 G(d,p)	6-311 G(d,p)	6-311++ G(d,p)	6-311++ G(2d,2p)
C1	-0,144	-0,094	0,117	0,197	-0,101	-0,0902	0,475	0,059
C2	-0,184	-0,089	-0,076	-0,135	-0,132	-0,083	-0,082	0,059
C4	-0,177	-0,093	-0,071	-0,054	-0,118	-0,078	-0,102	0,029
C5	-0,173	-0,111	-0,103	-0,039	-0,138	-0,114	-0,304	0,208
C6	0,290	0,204	-0,222	0,010	0,303	0,163	-0,484	-0,393
C16	0,750	0,472	0,416	0,600	0,571	0,316	0,340	0,282
O17	-0,617	-0,506	-0,432	-0,600	-0,502	-0,374	-0,350	-0,550
C18	-0,417	-0,244	-0,649	-0,254	-0,394	-0,305	-0,658	-0,379
N11	-0,816	-0,576	-0,205	-0,206	-0,620	-0,445	-0,069	-0,079
N13	-0,746	-0,538	-0,381	-0,311	-0,659	-0,470	-0,303	-0,276

Çizelge 5.12.'den de görüldüğü gibi N atomlarının tümü ve birçok C atomunun negatif yüke sahiptir.

Negatif yüke sahip atomlar, bağ oluşturmak üzere, yumuşak çelik yüzeyindeki metal atomlarına elektron sağlayan negatif yük merkezleridir.

Çalışmanın bu bölümünde; *p*-Aminoasetanilit molekülündeki etkin bölgeler ve yükleri, kuantum kimyasal hesaplamalarla açıkça ortaya çıkarılmış ve Fukui fonksiyonlarına göre elektrofilik saldırıda N11 ve N13 atomlarının temel rol oynadıkları ortaya konulmuştur.

5.8.5 *p*-Aminoasetanilit'in hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılarının değerlendirilmesi

p-Aminoasetanilit'in farklı metod; MP2, B3LYP ve farklı temel setler; 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p), 6-31G++(2d,2p) ile enerji düzeyleri hesaplanmıştır (Çizelge 5.13.).

B3LYP ve MP2 Metoduyla farklı temel setlerde *p*-aminoasetanilit'in bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları hesaplanmıştır (Çizelge 5.14.-5.16.).

Çizelge 5.13. Farklı metot ve temel setlerle hesaplanan enerji düzeyleri

Temel Set	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)	6-31G++(2d,2p)
Kullanılan Metod	Enerji (a.u)	Enerji (a.u)	Enerji (a.u)	Enerji (a.u)
B3LYP	-495,75493180	-495,63782638	-495,76631784	-495,78386108
MP2	-494,14424031	-493,21555694	-494,34308485	-494,59903380

Saptanan enerji düzeyleri içerisinde en düşük olanı B3LYP/6-31G++(2d,2p) temel setinde; -495,78386108 au bulunmuştur (Çizelge 5.13.). Bu sebeple bu temel setin en kararlı olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 5.14. *p*-Aminoasetanilitin B3LYP ve MP2 metoduyla farklı temel setlerde hesaplanan bağ uzunlukları

<i>p</i> -Aminoasetanilit	Bağ Uzunlukları (Å)							
	B3LYP				MP2			
	6-31 G(d,p)	6-311 G(d,p)	6-311++ G(d,p)	6-311++ G(2d,2p)	6-31 G(d,p)	6-311 G(d,p)	6-311++ G(d,p)	6-311++ G(2d,2p)
C6-C1	1,403	1,400	1,400	1,397	1,401	1,404	1,403	1,400
C2-C1	1,392	1,399	1,391	1,389	1,393	1,397	1,397	1,394
C3-C2	1,403	1,400	1,400	1,397	1,401	1,403	1,403	1,398
C4-C3	1,404	1,402	1,401	1,399	1,401	1,404	1,404	1,400
C5-C4	1,399	1,388	1,388	1,385	1,391	1,393	1,393	1,390
C5-C6	1,402	1,400	1,400	1,397	1,402	1,405	1,405	1,401
C6-N11	1,410	1,416	1,417	1,415	1,412	1,411	1,411	1,411
H7-C1	1,081	1,079	1,079	1,076	1,077	1,081	1,081	1,076
H8-C2	1,087	1,086	1,086	1,083	1,084	1,088	1,088	1,083
N13-C3	1,401	1,400	1,401	1,402	1,407	1,407	1,407	1,406
C4-H9	1,087	1,085	1,085	1,083	1,084	1,088	1,088	1,082
H10-C5	1,088	1,086	1,086	1,084	1,085	1,089	1,089	1,083
N11-H12	1,009	1,008	1,008	1,005	1,008	1,009	1,009	1,005
N11-C16	1,374	1,373	1,374	1,371	1,374	1,376	1,376	1,372
C16-O17	1,225	1,218	1,220	1,220	1,231	1,221	1,221	1,225
C16-C18	1,523	1,522	1,521	1,519	1,517	1,520	1,520	1,515
C18-H20	1,093	1,092	1,092	1,089	1,090	1,093	1,093	1,087
H19-C18	1,094	1,092	1,092	1,089	1,089	1,093	1,093	1,087
H21-C18	1,093	1,092	1,092	1,089	1,086	1,091	1,091	1,085
H7-O17	2,213	2,218	2,229	2,231	2,209	2,217	2,217	2,203
N13-H14	1,011	1,010	1,010	1,008	1,011	1,012	1,012	1,007
N13-H15	1,011	1,010	1,010	1,008	1,011	1,012	1,012	1,007

p-Aminoasetanilit'in tüm atomları arasındaki bağ uzunlukları çalışılan tüm metotlarda ve setlerde birbirine yakın olmuştur (Çizelge 5.14.). B3LYP/6-31G++(2d,2p) temel setinde; C6-N11, N13-C3, N11-H12, N11-C16, N13-H14, N13-H15 bağ uzunlukları sırasıyla; 1,415 Å, 1,402 Å, 1,005 Å, 1,371 Å, 1,008 Å ve 1,008 Å olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bağ uzunlukları literatürde belirtilen değerlerle uyum içerisindedir (Abraham vd., 2008).

Çizelge 5.15. *p*-Aminoasetanilitin B3LYP ve MP2 metoduyla farklı temel setlerde hesaplanan bağ açıları

<i>p</i> -Aminoasetanilit	Bağ açıları (°)							
	B3LYP				MP2			
	6-31 G(d,p)	6-311 G(d,p)	6-311++ G(d,p)	6-311++ G(2d,2p)	6-31 G(d,p)	6-311 G(d,p)	6-311++ G(d,p)	6-311++ G(2d,2p)
C2-C1-C6	119,9	120,0	120,0	120,0	119,5	119,6	119,7	119,6
C3-C2-C1	121,8	121,8	121,7	121,7	121,8	121,9	121,5	121,8
C4-C3-C2	117,8	117,8	117,9	117,9	118,2	118,0	118,3	118,1
C5-C4-C3	120,7	120,7	120,6	120,6	120,5	120,6	120,5	120,6
N11-C6-C1	123,6	123,7	123,8	123,8	123,6	123,7	122,4	123,7
H7-C1-C6	119,3	119,3	119,6	119,5	119,7	119,8	120,0	119,7
H8-C2-C1	118,9	118,8	118,8	118,8	118,9	118,8	119,0	118,8
N13-C3-C2	121,1	121,2	121,1	121,1	120,9	121,0	120,8	121,0
H9-C4-C3	119,8	119,8	119,9	119,9	119,8	119,8	119,8	119,9
H10-C5-C4	119,1	119,1	119,0	119,0	119,3	119,3	119,5	119,3
H12-N11-C6	114,8	114,8	114,8	114,8	115,1	115,2	116,0	115,3
C16-N11-C6	128,9	129,0	129,2	129,3	128,7	128,6	126,5	128,7
O17-C16-N11	124,3	124,3	124,0	124,0	124,3	124,5	123,7	124,0
C18-C16-N11	114,5	114,5	114,7	114,8	113,8	113,8	114,3	114,4
H20-C18-C16	108,6	108,4	108,5	108,5	109,3	108,5	108,4	108,5
H19-C18-C16	114,4	114,5	114,2	114,1	113,0	113,8	113,6	113,6
H21-C18-C16	108,6	108,4	108,5	108,5	108,2	108,1	108,4	108,4
C3-N13-H14	114,6	114,8	115,3	114,8	112,8	112,6	113,4	113,6
C3-N13-H15	114,4	114,6	115,2	114,7	112,7	112,5	113,3	113,4
H14-N13-H15	111,1	111,3	111,7	111,8	109,5	109,4	109,9	110,1

p-Aminoasetanilit'in tüm atomları arasındaki bağ açıları çalışılan tüm metotlarda ve setlerde birbirine yakın olmuştur (Çizelge 5.15.). B3LYP/6-31G++(2d,2p) temel setinde; N11-C6-C1, N13-C3-C2, H12-N11-C6, C16-N11-C6, O17-C16-N11, C18-C16-N11, C3-N13-H14, C3-N13-H15 ve H14-N13-H15'in bağ açıları sırasıyla, 123,8°; 121,1°; 114,8°; 129,3°; 124,0°; 114,8°, 114,8°; 114,7° ve 111,8° olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bağ açıları literatürde belirtilen değerlerle uyum içerisindedir (Abraham vd., 2008).

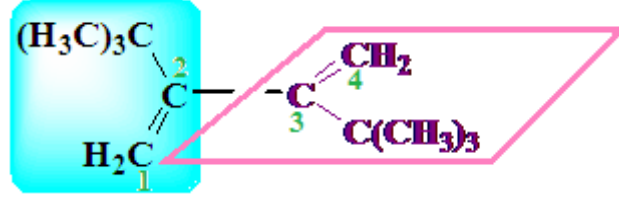
Çizelge 5.16. *p*-Aminoasetanilitin B3LYP ve MP2 metoduyla farklı temel setlerde hesaplanan dihedral açıları

<i>p</i> -Aminoasetanilit	Dihedral açıları (°)							
	B3LYP				MP2			
	6-31 G(d,p)	6-311 G(d,p)	6-311++ G(d,p)	6-311++ G(2d,2p)	6-31 G(d,p)	6-311 G(d,p)	6-311++ G(d,p)	6-311++ G(2d,2p)
C3-C2-C1-C6	0,02	0,1	0,04	0,04	1,9	1,6	0,6	0,002
C4-C3-C2-C1	0,02	-0,1	-0,2	-0,1	-2,5	-2,1	-1,9	-0,2
C5-C4-C3-C2	0,1	0,2	0,2	0,2	2,6	2,3	3,0	0,4
C3-C4-C5-C6	-0,04	-0,1	-0,1	-0,1	-2,2	-2,2	-2,8	-0,2
C4-C5-C6-C1	-0,002	-0,03	-0,01	-0,01	1,6	1,7	1,3	0,0
N11-C6-C5-C4	180,0	-180,0	-179,9	-179,9	-179,5	-179,3	-177,0	-179,8
H7-C1-C6-N11	-0,2	-0,1	-0,1	-0,2	0,9	0,5	-2,1	-0,4
H8-C2-C1-C6	-179,8	-179,7	-179,7	-179,7	-179,7	-179,7	-179,8	-179,8
N13-C3-C2-C1	-177,1	-176,9	-177,1	-177,0	-176,6	-176,6	-176,4	-176,5
H9-C4-C3-C2	-179,7	-179,5	-179,5	-179,5	-179,2	-179,2	-179,2	-179,4
H10-C5-C4-C3	179,8	179,8	179,8	179,9	179,3	179,3	178,2	179,7
H12-N11-C6-C5	1,0	1,0	0,9	0,9	3,1	5,4	2,0	2,0
C16-N11-C6-C1	1,0	0,9	1,1	1,1	1,1	3,3	3,3	2,0
O17-C16-N11-C6	0,1	0,1	0,1	0,1	1,0	0,9	-4,7	0,7
C18-C16-N11-H12	0,1	0,1	0,2	0,2	2,2	0,7	7,9	1,3
H19-C18-C16-N11	-1,0	-0,9	-0,9	-1,0	-28,3	-13,1	-10,3	-11,1
H21-C18-C16-N11	-122,8	-122,8	-122,7	-122,7	-149,6	-134,9	-132,3	-132,9
H20-C18-C16-N11	120,9	120,9	120,9	120,8	92,7	108,4	110,9	110,2
C2-C3-N13-H14	-155,7	-156,1	-156,9	-155,9	-154,1	-153,7	-155,3	-154,0
C2-C3-N13-H15	-25,8	-25,4	-24,4	-25,5	-29,5	-29,6	-29,1	-27,4

Dihedral açı, ilk üç atom tarafından oluşturulan düzlemle, dördüncü, üçüncü ve ikinci atomun oluşturduğu düzlemlerin yaptığı açı olarak tanımlanmaktadır. Kısacası bir bileşiğin yapısının herhangi bir kısmının düzlemde olup olmadığını anlamamızı sağlar. Değeri 0°, 360° veya -180°, +180° arasında değişir. Dihedral açı, 0° ve 180° olduğunda belirtilen bağ ya da gruplar düzlemde, aksi durumda ise düzlemden sapmalar meydana gelecektir. *p*-Aminoasetanilit'in **N13-C3-C2-C1** atomları arasındaki dihedral açı, B3LYP/6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p), 6-311++G(d,p) ve 6-311G++(2d,2p) temel setleriyle yaklaşık olarak -180° olarak saptanmıştır. Bu bulgu, söz konusu grubun düzlemde olduğunu göstermektedir.

p-Aminoasetanilitin tüm atomları arasındaki dihedral açıları çalışılan tüm metotlarda ve setlerde birbirine yakın olmuştur (Çizelge 5.16). B3LYP/6-31G++(2d,2p) temel setinde; N11-N6-C5-C4; H7-C1-C6-N11; N13-C3-C2-C1; H12-N11-C6-C5; C16-N11-C6-C1; O17-C16-N11-C6; C18-C16-N11-H12; H19-C18-C16-N11; H21-C18-C16-N11; H20-C18-C16-N11' in dihedral açıları sırasıyla; -179,9°; -0,2°; -177,0 °; 0,9 °; 1,1°;

0,1°; 0,2°; -1,0°; -122,7° ve -120,8° olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan dihedral açılar literatürde belirtilen değerlerle uyum içerisindedir (Abraham vd., 2008).



Şekil 5.20. 2,3-Di-ter-bütil-1,3-bütadienin yapısı

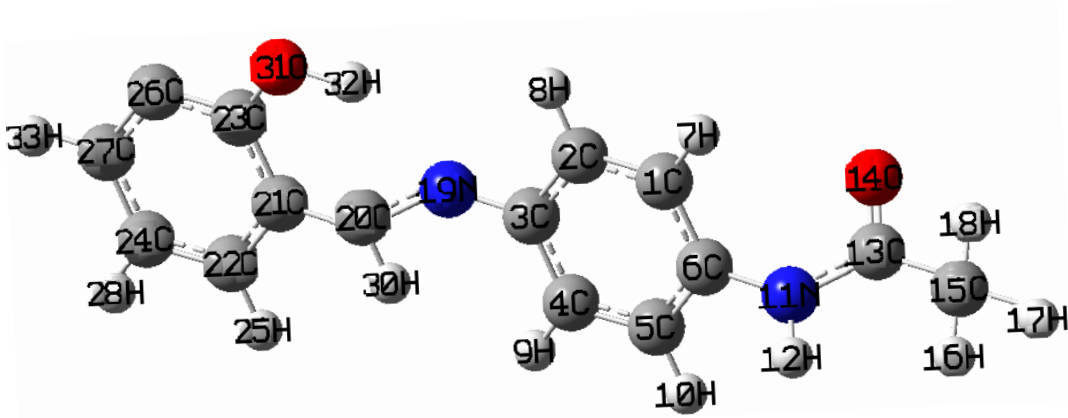
Delokalize olan sistemin tüm atomları aynı düzlemde veya düzlem yapıya çok yakın bir durumda olmak zorundadır. Molekülde konjügasyonun tam olabilmesi için dihedral açılarının 180° veya 180°'ye çok yakın olması gerekmektedir. 2,3-Di-ter-bütil-1,3-bütadien'de ter-bütil grupları çok hacimli gruplar olduğu için yapıyı döndürürler. İkili bağların aynı düzlemde bulunabilmesini engellerler. Bu yüzden bu bileşik Konjüge olmayan bir dien gibi davranır. C2 ve C3'teki p orbitalleri aynı düzlemde bulunmadığı için iyi örtüşemezler ve delokalizasyon dolayısıyla rezonans önlenir (Şekil 5.20.). En iyi (maksimum) örtüşme aynı büyüklükteki paralel orbitaller arasında gerçekleşir (Pearson, 1993). İmin grubunun bulunduğu bölgede **N11-C6-C5-C4** atomları arasındaki dihedral açı 179,9°'dir. Bu değer 180°'ye çok yakın oldukları için bu bölgede konjügasyon olduğu Şekil 5.15.'de açıkça görülmektedir.

Çizelge 5.16.'ya göre N13-C3-C2-C1 H8-C2-C1-C6 H9-C4-C3-C2 ve H10-C5-C4-C3 atom gruplarının dihedral açıları sırasıyla -177,0°, -179,7°, -179,5° ve 179,9°'dir. Bu değerlerin 180°'ye çok yakın oldukları görülmüştür. Bu bulguya göre, söz konusu atom gruplarının düzlemde olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı düzlemde oldukları için bu bölgede konjügasyon olmakta ve bu da Şekil 5.15.'te açıkça görülmektedir.

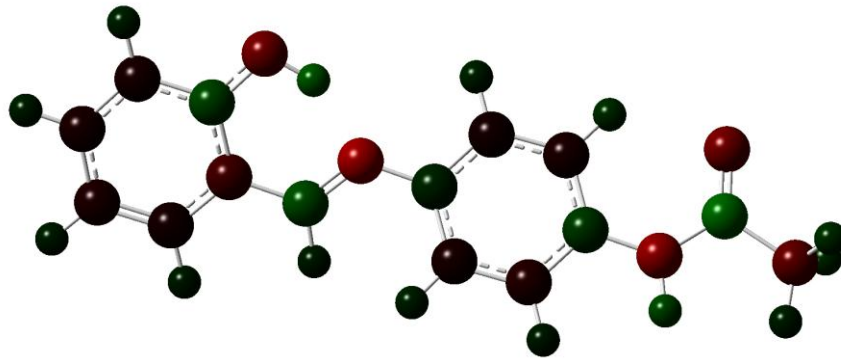
5.9. Schiff Bazının (Mhf) Kuantum Kimyasal Hesaplama Bulguları ve Değerlendirilmesi

5.9.1 Schiff bazının (Mhf) B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan optimize yapısı

6-311G(d,p) temel setiyle hesaplanan ve numaraları atomlar üzerinde işaretlenmiş olan optimize yapısı ve yük modeli Şekil 5.21.- Şekil 5.22.'de gösterilmiştir.



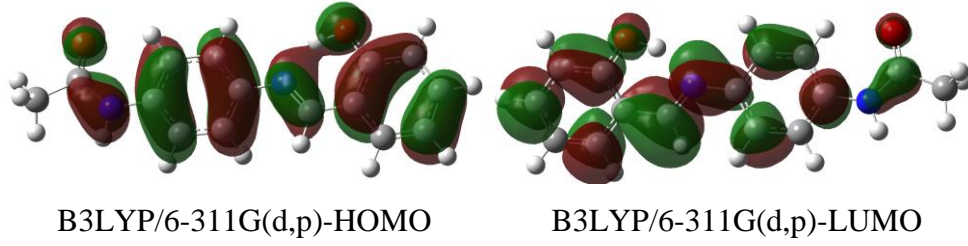
Şekil 5.21. Schiff bazının B3LYP/6-311G(d,p) ile hesaplanan işaretlenmiş numaraları içeren optimize edilmiş yapısının görünümü (Top ve çubuk modeli)



Şekil 5.22. Schiff Bazının yük modeli

5.9.2 Schiff bazının 6-311G(d,p) temel setleriyle hesaplanan HOMO ve LUMO yoğunluklarının dağılımı

Schiff bazının, **B3LYP** metodu ve **6-311G(d,p)** temel setiyle hesaplanan HOMO ve LUMO orbitalleri Şekil 5.23. verilmiştir.



Şekil 5.23. Schiff Bazının HOMO ve LUMO orbitalleri:
“+ katkılar” kırmızı, “- katkılar” yeşil

a) Schiff bazı molekülünün **B3LYP/6-31G(d,p)** ile hesaplanması sonucunda; AO'ların **HOMO**'ya en önemli katkıları sırasıyla + % 5,8 (C3)_{2pz} - % 5,8 (C6)_{2pz} - % 5,0 (N19)_{2pz} + % 4,8 (C21)_{2pz} - % 4,8 (O31)_{2pz} + % 4,6 (N11)_{2pz} olarak bulunmuştur. AO'ların **LUMO**'ya en önemli katkıları sırasıyla + % 12,8 (C20)_{2pz} + % 9,7 (C20)_{3pz} - % 9,0 (N19)_{2pz} + % 6,4 (C27)_{2pz} - % 5,1 (N19)_{3pz} - % 5,0 (C22)_{2pz} olarak bulunmuştur.

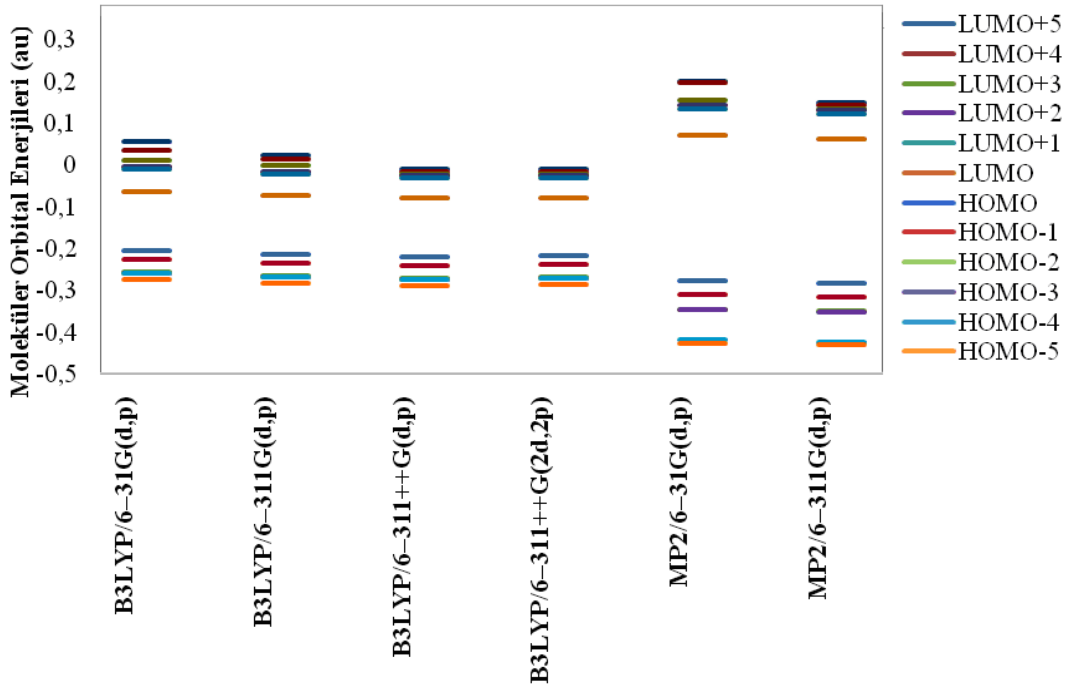
b) Schiff bazı molekülünün **B3LYP/6-311G(d,p)** ile hesaplanması sonucunda; AO'ların **HOMO**'ya en önemli katkıları sırasıyla + % 4,4 (C3)_{3pz} - % 4,3 (C6)_{3pz} + % 3,4 (C3)_{4pz} - % 3,4 (C6)_{4pz} + % 3,3 (C21)_{3pz} - % 3,3 (N19)_{3pz} bulunmuştur. AO'ların **LUMO**'ya en önemli katkıları sırasıyla + % 8,9 (C20)_{4pz} + % 8,6 (C20)_{3pz} - % 5,9 (N19)_{3pz} - % 4,6 (N19)_{4pz} + % 4,6 (C27)_{4pz} + % 4,4 (C27)_{3pz} olarak bulunmuştur.

İki temel setle saptanan değerler karşılaştırıldığında **B3LYP/6-311G(d,p)** ile saptanan değerlerin **B3LYP/6-31G(d,p)** ile saptanankilerden biraz düşük olduğu görülecektir.

Moleküllerde HOMO; benzen halkasının C21, C22, C23, C2, C3, C4 atomları ile C2, C3, C4 atomlarının bulunduğu halkaya bağlı amino grubu ve karbonil grubu üzerinde dağılmıştır (Şekil 5.22.). Bu durum, metalik katyonlar aracılığıyla elektrofilik saldırı için tercih edilen bölgelerin azot atomları ve heterosiklik halka üzerinde yerleşmiş olduğunu işaret etmektedir. Muhtemelen, moleküllerin yüksek HOMO yoğunluklu bölümleri metalik yüzeye doğru yönelirler ve azot atomlarının ortaklanmamış elektron çiftlerinin ve heterosiklik halkanın π -elektronlarının paylaşımıyla moleküllerin adsorpsiyonu gerçekleşmektedir.

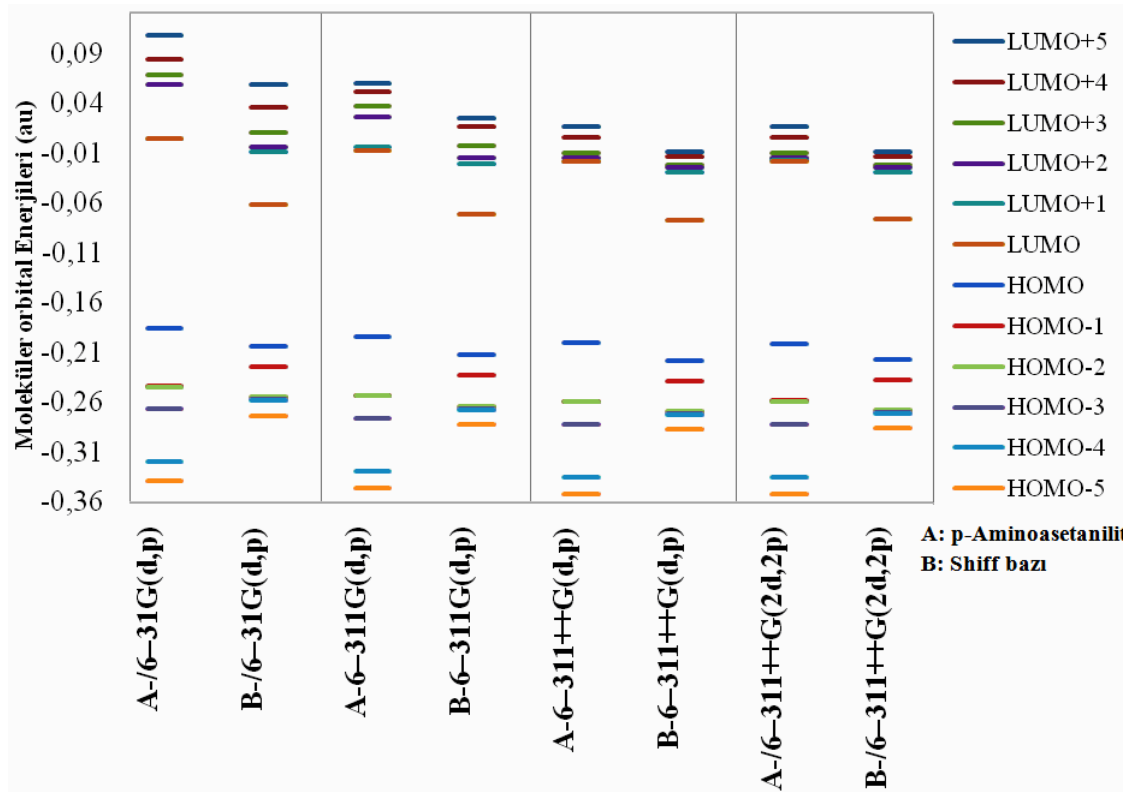
c) Sınır orbital enerjileri (E_{HOMO} ve E_{LUMO}) tepkimelerde önemli parametrelerdir. Yüksek HOMO enerjisi, molekülün iyi bir elektron vericisi (good electron donor) olduğunu, LUMO enerjisi ise molekülün iyi bir elektron alıcısı (good electron acceptor) olduğunu göstermektedir.

Sciff Bazı'nın B3LYP ve MP2 metodu ile gaz fazında HOMO ve LUMO orbitallerinin ve sınır orbitallerine en yakın beş moleküler orbitalin hesaplanan enerji değerleri Şekil 5.24.'te verilmiştir.



Şekil 5.24. Schiff bazının B3LYP ve MP2 metodu ile gaz fazında hesaplanmış HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3, HOMO-4, HOMO-5, LUMO, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3, LUMO+4, LUMO+5 (au) enerji değerleri

p-Aminoasetanilit ve Schiff bazının B3LYP metodu ile gaz fazında mukayese edilmiş HOMO ve LUMO orbitallerinin ve sınır orbitallerine en yakın beş moleküler orbitalin hesaplanan enerji değerleri Şekil 5.24.'te verilmiştir.



Şekil 5.25. *p*-Aminoasetanilit (A) ve Schiff bazının (B) B3LYP metodu ile gaz fazında hesaplanmış HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3, HOMO-4, HOMO-5, LUMO, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3, LUMO+4, LUMO+5 (au) enerji değerleri

Şekil 5.25.'te görüldüğü gibi *p*-aminoasetanilit'in hesaplanan E_{HOMO} ve E_{LUMO} değerleri schiff bazından daha yüksek çıkmıştır.

Hesaplamalarda kullanılan yöntemlerle elde edilen ΔE değerleri ile deneysel inhibisyon etkinlikleri arasında önemli bir korelasyon vardır. Tüm metotlarla hesaplanan ΔE değerleri Mhf'de *p*-aminoasetanilit'ten daha düşüktür. ΔE değeri küçük olan moleküllerin metal yüzeyinde dah iyi adsorplandığı literatürde belirtilmektedir (Behpour vd., 2010).

5.9.3 Fukui fonksiyonları ile elde edilen verilerin değerlendirilmesi

Schiff bazı molekülü için B3LYP/6-31G(d,p) ve 6-311G(d,p) temel setleriyle hesaplanan Fukui fonksiyonları Çizelge 5.17.'de verilmiştir. B3LYP/6-311G(d,p) temel seti daha duyarlı olduğundan bu temel setle saptanan sonuçlar aşağıda tartışılmıştır.

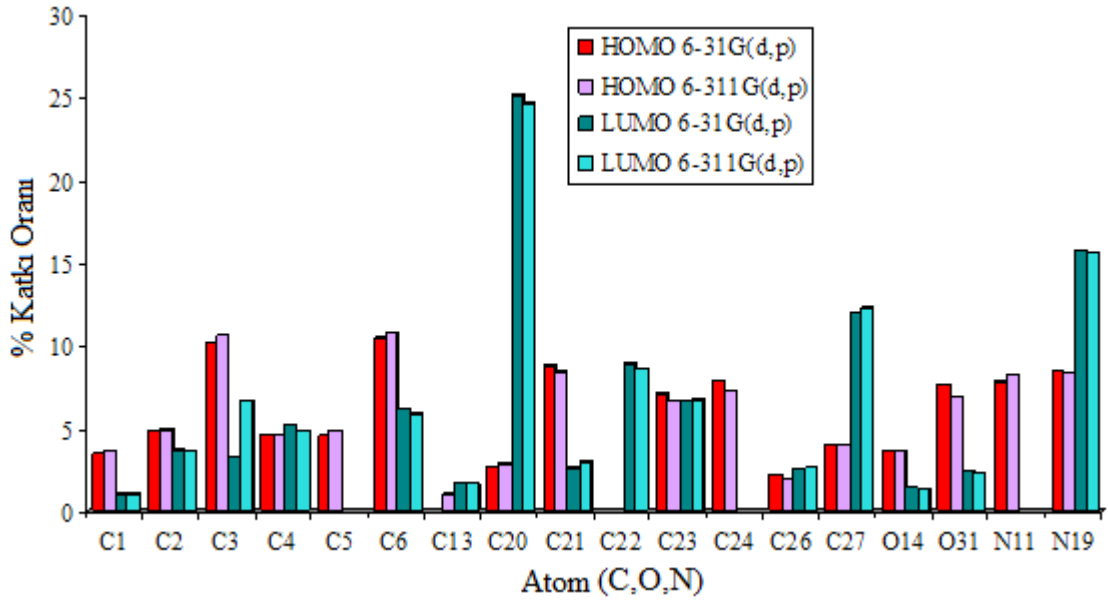
HOMO ve LUMO'ya katkısı % 1'in altında olan atomların katkı değerleri bu çizelgede verilmemiştir.

6-311G(d,p) temel setiyle HOMO için Şekil 5.20.'deki schiff bazı bileşiğindeki C1, C2, C3, C4, C5, C6, C13, C20, C21, C23, C24, C26 ve C27 atomlarının katkıları sırasıyla % 3,67; % 4,92; % 10,63; % 4,65; % 4,82; % 10,81; % 1,01; % 2,85; % 8,36; % 6,60; % 7,22; % 1,93; % 3,96, N11 ve N19 atomlarının katkıları sırasıyla % 8,21 ve % 8,33, O14 ve O31 atomlarının katkıları sırasıyla % 3,60 ve % 6,92 olmuştur. Böylece **13** karbon atomunun HOMO'ya katkısı toplam **% 71,43** olmuştur (Çizelge 5.17.). **N11** atomunun katkısı tek başına **% 8,21**'dir. **N19** atomunun katkısı ise **% 8,33** olmuştur. Bunun anlamı korozyon sürecinde eğer bir elektrofilik saldırı olursa bu atomlar temel rol ($\% 8,21 + \% 8,33 = \% 16,54$) oynayacaklardır. Bunun bir diğer anlamı **N11** ve **N19** azot atomlarının bağ yapmamış elektron çiftlerinin korozyon süreci sırasında demir atomlarının boş d orbitallerine verileceğini ifade etmektedir. On bir numaralı azot atomuna bağlı açıl grubu deaktifleştirici grup olduğundan elektron çekme eğilimi daha fazladır. Buna bağlı olarak; N11 [-NH-(COCH₃)]'in 19 numaralı azot atomuna göre daha az etkili olması beklenmektedir. Saptanan **% 8,21** ve **% 8,33** katkı değerleri de, bu görüşü doğrulamaktadır.

Çizelge 5.17. Schiff bazı için hesaplanan Fukui fonksiyonları

Atomlar	HOMO		LUMO	
	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)
C1	3,47	3,67	1,01	1,03
C2	4,84	4,92	3,73	3,65
C3	10,17	10,63	3,24	6,63
C4	4,61	4,65	5,15	4,86
C5	4,54	4,82	-	-
C6	10,43	10,81	6,13	5,88
C13	-	1,01	1,73	1,65
C20	2,70	2,85	25,09	24,67
C21	8,80	8,36	2,53	2,98
C22	-	-	8,91	8,66
C23	7,06	6,60	6,71	6,76
C24	7,86	7,22	-	-
C26	2,13	1,93	2,48	2,61
C27	4,02	3,96	12,00	12,24
O14	3,58	3,60	1,37	1,26
O31	7,65	6,92	2,36	2,26
N11	7,82	8,21	-	-
N19	8,41	8,33	15,75	15,61

Çizelge 5.17.'de verilen Schiff bazı molekülünün HOMO ve LUMO'ya (%) katkıları Şekil 5.26.'daki grafikte verilmiştir.



Şekil 5.26. Schiff bazı atomlarının HOMO ve LUMO'ya (%) katkıları

f_k^- , molekül elektron kaybettiğinde veya bir elektrofilik saldırıya göre etkinliği belirlemektedir. Mhf Schiff Bazı molekülü, elektrofilik saldırının adsorpsiyon lehine olması için özellikle azot atomları (N11 ve N19); C3 ve C6 atomları üzerinde yerleşmiş adsorpsiyon bölgesine sahiptir.

5.9.4 Schiff bazının Mulliken yüklerinin değerlendirilmesi

Schiff Bazının atomlarının gaz fazındaki Mulliken yükleri Çizelge 5.18.'de verilmiştir.

Çizelge 5.18'den de görüldüğü gibi N atomlarının tümü ve birçok C atomunun negatif yüke sahip olduğu görülmektedir. Negatif yüke sahip atomlar, bağ oluşturmak üzere, yumuşak çelik yüzeyindeki metal atomlarına elektron sağlayan negatif yük merkezleridir.

Çizelge 5.18. Schiff bazı molekülü için Gaz Fazında hesaplanan Mulliken atomik yükleri

	Schiff Bazı Mulliken Atomik Yükler (MP2)		Schiff Bazı Mulliken Atomik Yükler (B3LYP)			
	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)	6-311++G (d,p)	6-311++G (2d,2p)
C1	-0,163	-0,107	-0,103	-0,089	0,333	0,111
C2	-0,145	-0,071	-0,117	-0,073	-0,140	-0,027
C4	-0,155	-0,091	-0,102	-0,083	-0,069	-0,120
C5	-0,194	-0,130	-0,150	-0,116	-0,282	-0,112
C6	0,319	0,234	0,321	0,182	-0,542	-0,044
C13	0,754	0,477	0,574	0,323	0,357	0,442
C15	-0,419	-0,247	-0,396	-0,306	-0,665	-0,374
C20	0,277	0,355	0,172	0,237	-0,156	0,040
C21	-0,177	-0,288	0,048	-0,210	1,115	0,704
C22	-0,116	-0,057	-0,140	-0,071	-0,554	-0,341
C23	0,447	0,329	0,306	0,218	-0,477	-0,166
C24	-0,190	-0,129	-0,094	-0,097	-0,548	-0,445
C26	-0,195	-0,122	-0,100	-0,082	-0,102	-0,045
C27	-0,116	-0,056	-0,085	-0,086	-0,271	-0,092
O14	-0,607	-0,497	-0,489	-0,363	-0,333	-0,469
O31	-0,699	-0,478	-0,567	-0,356	-0,287	-0,498
N11	-0,821	-0,581	-0,624	-0,447	-0,062	-0,125
N19	-0,742	-0,626	-0,603	-0,488	0,047	-0,219

Schiff bazı molekülündeki etkin bölgeler ve yükleri, kuantum kimyasal hesaplamalarla açıkça ortaya çıkarılmış ve Fukui fonksiyonlarına göre elektrofilik saldırıda N11 ve N19 atomlarının temel rol oynadıkları ortaya konulmuştur.

5.9.5 Schiff bazının hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılarının değerlendirilmesi

Schiff bazının farklı metod; MP2, B3LYP ve farklı temel setler; 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p), 6-31G++(2d,2p) ile enerji düzeyleri hesaplanmıştır.

Çizelge 5.19. Schiff Bazının Farklı metod ve temel setlerle hesaplanan enerji düzeyleri

Temel Set	6-31G(d,p)	6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)	6-31G++(2d,2p)
Kullanılan Metod	Enerji (a.u)	Enerji (a.u)	Enerji (a.u)	Enerji (a.u)
B3LYP	-840,30270583	-840,21909243	-840,23358504	-840,26244403
MP2	-837.50784480	-837.80518831	-	-

Saptanan enerji düzeyleri içerisinde en düşük olanı B3LYP/6-31G++(2d,2p) temel setinde -840,26244403 a.u. en düşük bulunmuştur (Çizelge 5.19.).

B3LYP ve MP2 Metoduyla farklı temel setlerde Schiff bazının bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları hesaplanmıştır (Çizelge 5.20.-5.22.).

Schiff bazının tüm atomları arasındaki bağ uzunluğu çalışılan tüm metotlarda ve temel setlerde aynı saptanmıştır. C6-N11, N19-C3, N11-H12, N11-C13, N19-C20 bağ uzunlukları sırasıyla; 1,407 Å, 1,405 Å, 1,009 Å, 1,382 Å, 1,292 Å olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.20. Schiff bazının B3LYP ve MP2 Metoduyla farklı temel setlerde hesaplanan bağ uzunlukları

Schiff bazı	Bağ Uzunlukları (Å)					
	B3LYP				MP2	
	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)	6-311++G (d,p)	6-311++G (2d,2p)	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)
C6-C1	1,405	1,405	1,405	1,405	1,405	1,405
C2-C1	0,390	0,390	0,390	0,390	0,390	0,390
C3-C2	1,403	1,403	1,403	1,403	1,403	1,403
C4-C3	1,406	1,406	1,406	1,406	1,406	1,406
C5-C4	1,387	1,387	1,387	1,387	1,387	1,387
C5-C6	1,406	1,406	1,406	1,406	1,406	1,406
C6-N11	1,407	1,407	1,407	1,407	1,407	1,407
H7-C1	1,080	1,080	1,080	1,080	1,080	1,080
H8-C2	1,085	1,085	1,085	1,085	1,085	1,085
N19-C3	1,405	1,405	1,405	1,405	1,405	1,405
C4-H9	1,085	1,085	1,085	1,085	1,085	1,085
H10-C5	1,088	1,088	1,088	1,088	1,088	1,088
N11-H12	1,009	1,009	1,009	1,009	1,009	1,009
N11-C13	1,382	1,382	1,382	1,382	1,382	1,382
C13-O14	1,221	1,221	1,221	1,221	1,221	1,221
C13-C15	1,521	1,521	1,521	1,521	1,521	1,521
C15-H18	1,093	1,093	1,093	1,093	1,093	1,093
H16-C15	1,093	1,093	1,093	1,093	1,093	1,093
H17-C15	1,093	1,093	1,093	1,093	1,093	1,093
H7-O14	2,197	2,197	2,197	2,197	2,197	2,197
N19-C20	1,292	1,292	1,292	1,292	1,292	1,292
C20-H30	1,097	1,097	1,097	1,097	1,097	1,097
C21-C23	1,426	1,426	1,426	1,426	1,426	1,426
C22-H25	1,087	1,087	1,087	1,087	1,087	1,087
C22-C24	1,385	1,385	1,385	1,385	1,385	1,385
C24-H28	1,081	1,081	1,081	1,081	1,081	1,081
C24-C27	1,399	1,399	1,399	1,399	1,399	1,399
C27-H33	1,070	1,070	1,070	1,070	1,070	1,070
C27-C27	1,386	1,386	1,386	1,386	1,386	1,386
C26-C23	1,402	1,402	1,402	1,402	1,402	1,402
C23-O31	1,336	1,336	1,336	1,336	1,336	1,336
O31-H32	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
C26-H29	1,081	1,081	1,081	1,081	1,081	1,081
C20-C21	1,452	1,452	1,452	1,452	1,452	1,452

Schiff bazının hesaplanan bağ açıları Çizelge 5.21.'de verilmiştir.

Çizelge 5.21. Schiff bazının B3LYP ve MP2 metoduyla farklı temel setlerde hesaplanan bağ açıları

Schiff bazı	Bağ açıları (°)					
	B3LYP				MP2	
	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)	6-311++G (d,p)	6-311++G (2d,2p)	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)
C2-C1-C6	119,5	119,5	119,5	119,5	119,5	119,5
C3-C2-C1	121,7	121,7	121,7	121,7	121,7	121,7
C4-C3-C2	118,4	118,4	118,4	118,4	118,4	118,4
C5-C4-C3	120,3	120,3	120,3	120,3	120,3	120,3
N11-C6-C1	123,5	123,5	123,5	123,5	123,5	123,5
H7-C1-C6	119,4	119,4	119,4	119,4	119,4	119,4
H8-C2-C1	119,8	119,8	119,8	119,8	119,8	119,8
N19-C3-C2	117,7	117,7	117,7	117,7	117,7	117,7
H9-C4-C3	120,4	120,4	120,4	120,4	120,4	120,4
H10-C5-C4	119,4	119,4	119,4	119,4	119,4	119,4
H12-N11-C6	115,0	115,0	115,0	115,0	115,0	115,0
C13-N11-C6	128,8	128,8	128,8	128,8	128,8	128,8
O14-C13-N11	123,9	123,9	123,9	123,9	123,9	123,9
C15-C13-N11	114,5	114,5	114,5	114,5	114,5	114,5
H18-C15-C13	108,5	108,5	108,5	108,5	108,5	108,5
H16-C15-C13	114,4	114,4	114,4	114,4	114,4	114,4
H17-C15-C13	108,5	108,5	108,5	108,5	108,5	108,5
C3-N19-C20	122,2	122,2	122,2	122,2	122,2	122,2
N19-C20-H30	121,7	121,7	121,7	121,7	121,7	121,7
N19-C20-C21	121,7	121,7	121,7	121,7	121,7	121,7
C21-C20-H30	116,6	116,6	116,6	116,6	116,6	116,6
C23-C21-C20	121,1	121,1	121,1	121,1	121,1	121,1
C22-C21-C20	119,8	119,8	119,8	119,8	119,8	119,8
C21-C23-O31	122,0	122,0	122,0	122,0	122,0	122,0
C21-C22-H25	118,6	118,6	118,6	118,6	118,6	118,6
C23-O31-H32	107,1	107,1	107,1	107,1	107,1	107,1
C26-C23-O31	118,5	118,5	118,5	118,5	118,5	118,5
C21-C23-C26	119,5	119,5	119,5	119,5	119,5	119,5
C21-C22-C24	121,7	121,7	121,7	121,7	121,7	121,7
C23-C26-C27	118,9	118,9	118,9	118,9	118,9	118,9
C26-C27-H33	118,3	118,3	118,3	118,3	118,3	118,3
C26-C27-C24	123,2	123,2	123,2	123,2	123,2	123,2
C24-C27-H33	118,5	118,5	118,5	118,5	118,5	118,5
C27-C24-H28	119,9	119,9	119,9	119,9	119,9	119,9
C27-C24-C22	117,6	117,6	117,6	117,6	117,6	117,6
C24-C22-H25	119,6	119,6	119,6	119,6	119,6	119,6

Schiff bazının tüm atomları arasındaki bağ açıları çalışılan tüm metotlarda ve temel setlerde aynı olmuştur. N11-C6-C1, N19-C3-C2, H12-N11-C6, C13-N11-C6, O14-C13-N11, C15-C13-N11, N19-C20-H30, N19-C20-C21'in bağ açıları sırasıyla, 123,5°; 117,7°; 115,0°; 128,8°; 123,9°; 114,5° , 121,7° , 121,7° olarak hesaplanmıştır. Her iki

metod; MP2, B3LYP ile tüm setlerde; 6-31G(d,p); 6-311 G(d,p); 6-311 ++ G(d,p); 6-311 ++ G(2d,2p) açılar birbirleriyle aynı saptanmıştır. Sentezden önce $-NH_2$ grubunun (H–N–H) bağ açısı $\sim 112^\circ$ 'dir (azot atomu sp^3 hibritleşmiş). Sentezden sonra bağ açısı 122° bulunmuştur. Bunun anlamı Schiff bazı sentezlenmiş ve $-C=N$ işlevsel grubu oluşmuştur. Bu programla hesaplanan açılar birbirleriyle uyumlu ve ayrıca beklenen teorik açılara da yakındır.

Schiff bazının hesaplanan dihedral açıları Çizelge 5.22.'de verilmiştir.

Çizelge 5.22. Schiff bazının B3LYP ve MP2 metoduyla farklı temel setlerde hesaplanan dihedral açıları

Schiff bazı	Dihedral açıları ($^\circ$)					
	B3LYP				MP2	
	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)	6-311++G (d,p)	6-311++G (2d,2p)	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)
C3-C2-C1-C6	-1,3	-1,3	-1,3	-1,3	-1,3	-1,3
C4-C3-C2-C1	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
C5-C4-C3-C2	-1,5	-1,5	-1,5	-1,5	-1,5	-1,5
C3-C4-C5-C6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C4-C5-C6-C1	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
N11-C6-C5-C4	-179,9	-179,9	-179,9	-179,9	-179,9	-179,9
H7-C1-C6-N11	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
H8-C2-C1-C6	179,7	179,7	179,7	179,7	179,7	179,7
N19-C3-C2-C1	-179,6	-179,6	-179,6	-179,6	-179,6	-179,6
H9-C4-C3-C2	176,2	176,2	176,2	176,2	176,2	176,2
H10-C5-C4-C3	179,1	179,1	179,1	179,1	179,1	179,1
H12-N11-C6-C5	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
C13-N11-C6-C1	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2
O14-C13-N11-C6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C15-C13-N11-H12	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
H16-C15-C13-N11	-1,3	-1,3	-1,3	-1,3	-1,3	-1,3
H17-C15-C13-N11	120,5	120,5	120,5	120,5	120,5	120,5
H18-C15-C13-N11	-123,2	-123,2	-123,2	-123,2	-123,2	-123,2
N19-C3-C2-C1	-179,6	-179,6	-179,6	-179,6	-179,6	-179,6
C3-N19-C20-C21	177,5	177,5	177,5	177,5	177,5	177,5
O31-C23-C26-C27	179,9	179,9	179,9	179,9	179,9	179,9
C27-C26-C23-C21	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1
C24-C27-C26-C23	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C22-C24-C27-C26	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
C27-C24-C22-C21	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C24-C22-C21-C23	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2	-0,2
H29-C26-C23-C21	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
H25-C22-C24-C27	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
H28-C24-C27-C26	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0
H33-C27-C26-C23	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
H30-C20-C21-C23	-179,4	-179,4	-179,4	-179,4	-179,4	-179,4

Schiff bazının tüm atomları arasındaki dihedral açıları çalışılan tüm metotlarda ve setlerde aynı olmuştur. N11-N6-C5-C4; H7-C1-C6-N11; N19-C3-C2-C1; C3-N19-C20-C21; H12-N11-C6-C5; C13-N11-C6-C1; O14-C13-N11-C6; C15-C13-N11-H12; H16-C15-C13-N11; H17-C15-C13-N11; H18-C15-C13-N11; bağ uzunlukları sırasıyla; -179,9°; 0,1°; -179,6°; 177,5; 0,7°; -0,2°; 0,1°; 0,1°; -1,3°; 121,0°; -123,2° olarak hesaplanmıştır. Her iki metod; MP2, B3LYP ile tüm setlerde; 6-31G(d,p); 6-311 G(d,p); 6-311 ++ G(d,p); 6-311 ++ G(2d,2p) dihedral açıları birbirleriyle aynı olduğu saptanmıştır.

Dihedral açı, ilk üç atom tarafından oluşturulan düzlemlerle, dördüncü, üçüncü ve ikinci atomun oluşturduğu düzlemlerin yaptığı açı olarak tanımlanmaktadır. Kısacası bir bileşiğin yapısının herhangi bir kısmının düzlemde olup olmadığını anlamamızı sağlar. Değeri 0°, 360° veya -180°, +180° arasında değişir. Dihedral açı, 0° ve 180° olduğunda belirtilen bağ ya da gruplar düzlemde, aksi durumda ise düzlemden sapmalar meydana gelecektir. Schiff bazının N19-C3-C2-C1 atomları arasındaki dihedral açı, B3LYP/6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p), 6-311++G(d,p) ve 6-311G++(2d,2p) temel setleriyle yaklaşık olarak 180° olarak saptanmıştır. Bu bulgu, söz konusu grupların düzlemde olduğunu göstermektedir.

İmin grubunun bulunduğu bölgede N11-C6-C5-C4 atomları arasındaki dihedral açı 179,897°'dir. Bu değer 180°'ye çok yakın oldukları için bu bölgede konjügasyon olduğu Şekil 5.20.'de görülmektedir.

Çizelge 5.24. ve Çizelge 5.25.'e göre; O31-C23-C26-C27, H28-C24-C27-C26, H30-C20-C21-C23; atom gruplarının dihedral açıları, yaklaşık olarak; -180°, C3-N19-C20-C21, H29-C26-C23-C21, H25-C22-C24-C27, H33-C27-C26-C23 atom gruplarının ise yaklaşık olarak 180°'dir. Bu bulguya göre, söz konusu atom gruplarının düzlemde olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı düzlemde oldukları için bu bölgede konjügasyon olmakta ve bu da Şekil 5.21.'de görülmektedir.

BÖLÜM VI

SONUÇLAR

Bu çalışma; *p*-aminoasetanilit ve yeni sentezlediğimiz Metil N-4-((E(-2-Hidroksibenzilitamino)fenilformimit (Mhf) 'in 1,0 M HCl ortamındaki yumuşak çeliğin korozyon davranışına, inhibitör etkilerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bunun için inhibitör içermeyen ve inhibitör olarak $5,0 \times 10^{-4}$ M- $5,0 \times 10^{-2}$ M *p*-aminoasetanilit ve $5,0 \times 10^{-4}$ M- $2,0 \times 10^{-2}$ M Mhf içeren 1,0 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltilerle 298 K'de bir saat sonunda EIS ve LPR, 298–328 K'de EIS ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ve 24, 48, 72, 96 ve 120 saat sonunda da EIS ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlardan kinetik ve termodinamik parametrelere geçilmiştir. İnhibitörlerin olası adsorpsiyon bölgelerini belirlemek için kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1) Bir aromatik amin olan *p*-aminoasetanilit ile aromatik aldehit olan 2-Hidroksi-benzaldehitin kondenzasyon tepkimeleri ile literatüre göre yeni olan Metil N-4-((E(-2-Hidroksibenzilitamino)fenilformimit (Mhf) Schiff bazı sentezlenmiş ve yapısı FTIR, UV-vis ve $^1\text{H-NMR}$ analizleriyle aydınlatılmıştır.

2) Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışını belirlemek için; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü ortamlarda bir, dört, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda EIS ile ölçümler yapılmış ve değerlendirilmiştir. Ayrıca, bir saat bekleme süresi sonunda LPR ile de ölçümler yapılmış, EIS ve LPR verilerinden R_p ve *R_p değerlerinden hesaplanan inhibisyon etkinliği değerleri, ortama inhibitör eklendikçe artmıştır. Tüm inhibitörlerde bekleme süresi arttıkça kapasitif lupun çapı azalmıştır. Hem inhibitörsüz hem de inhibitörlü ortamlarda CPE değerleri, bekleme süresi arttıkça artmış ve inhibitör derişiminin artmasıyla azalmıştır.

Kısa süreli bekleme (1 saat) sonunda derişik ortamlarda:

Schiff bazı > *p*-aminoasetanilit

Uzun süreli bekleme (24, 48, 72, 96, 120 saat) sonunda:

Schiff bazı \approx *p*-aminoasetanilit

Her iki durumda da iki inhibitörün en yüksek derişimlerinde inhibisyon etkinliği yaklaşık aynıdır. Ancak düşük derişimlerde ($5,0 \times 10^{-4}$ M– $1,0 \times 10^{-3}$ M) *p*-aminoasetanilit'in inhibisyon etkinliği daha yüksek olmuştur. İmpedans bulgularının sonuçlarına göre; R_p değerlerindeki artış, CPE değerlerindeki azalma, dolayısıyla inhibisyon etkinliğindeki artış, inhibitör derişimi arttıkça yumuşak çelik yüzeyine tutunan organik molekül sayısının arttığıının bir kanıtı olarak ileri sürülmüştür.

3) Potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü ortamlarda 298, 308, 318 ve 328 K'de yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek incelenmiştir. Tüm inhibitörlerde çalışılan tüm sıcaklıklarda; i_{kor} değerleri derişim arttıkça azalmış, sıcaklık arttıkça iyonik iletkenlik arttığından dolayı artmıştır. *p*-Aminoasetanilit ve Mhf içeren ortamlarda, her sıcaklıkta inhibitör derişimi arttıkça % İE değerleri de artmıştır. Asidik ortamda *p*-aminoasetanilit ve Mhf derişimlerinin artması hem anodik hem de katodik i_{kor} değerlerini azalttığı ve E_{kor} değerlerini fazla değiştirmediği için bu bileşiklerin karma-tip inhibitör olarak davrandığı sonucuna varılmıştır. *p*-aminoasetanilit ve Mhf çözeltilerinde elde edilen inhibisyon etkinliği değerleri, sıcaklık arttıkça azalmıştır. Sıcaklık arttıkça inhibisyon etkinliğinin azalması inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine fiziksel tutunduğunu göstermektedir.

4) Metal yüzeyi üzerine inhibitor moleküllerinin adsorpsiyonu Langmiur adsorpsiyon izotermine uymuştur. Bekleme zamanı ile $-\Delta G_{ads}^\circ$ ve K_{ads} değerlerinde değişme olmamış yaklaşık her iki inhibitörde de -30 kJ/mol dolayında kalmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasının bekleme zamanı ile değişmediğini göstermektedir. $-\Delta G_{ads}^\circ$, $-\Delta H_{ads}^\circ$ ve ΔS_{ads}° gibi termodinamik adsorpsiyon parametreleri inhibitörlerin kendiliğinden, ekzotermik süreçte adsorplandıklarını ve adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermiştir. ΔS_{ads}° 'nin ΔH_{ads}° 'a göre değişimi çizilerek, iki değişken arasındaki ilişkinin izokinetik ilişki olduğu bulunmuştur.

5) İnhibitörsüz ortamda E_a^* 27,5 kJ/mol bulunmuştur. *p*-Aminoasetanilit ve Mhf çözeltilerini içeren ortamlarda E_a^* değerleri, inhibitörsüz ortama göre daha yüksek değerler almıştır. İnhibitörlü çözeltilerdeki E_a^* değerinin inhibitörsüz çözeltiye göre

daha yüksek çıkması, metal yüzeyinde inhibitörün fiziksel olarak adsorplandığını göstermektedir.

6) Asidik inhibitörsüz ortamda bekletilmiş elektrot yüzeylerinin SEM görüntülerinde girintili-çıkıntılı, çukurcuk görünümünde büyük kara lekeler gözlenmiştir. Asidik ortama eklenen inhibitör derişimi arttıkça yüzeylerin daha düz bir görünüm aldığı, kara lekelerin (çukurcuk) hem sayıca azaldığı hem de küçüldükleri izlenmiştir. İnhibitörlü çözeltilerde bekletilen elektrot yüzeylerinin düzgün bir yapıya sahip oldukları AFM tekniğiyle de belirlenmiştir. İnhibitörlü ortamlarda ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri; 1.0 M HCl, *p*-aminoasetanilit ve Mhf için sırasıyla 320,49 nm, 197,52 nm ve 80,11 nm olmuştur.

7) İnhibitörlerin, B3LYP/6-311++G(2d,2p) ile kuantum kimyasal hesaplamaları yapılmış, optimize yapısı ve HOMO-LUMO orbitalleri belirlenmiştir. HOMO'nun; *p*-aminoasetanilit'de çoğunlukla N11, N13, O17 grubu ve temel olarak heterosiklik halkanın C3 ve C6 atomları (π -bağı) üzerinde, Mhf'de çoğunlukla N11, N19, O31 grubu ve temel olarak heterosiklik halkanın C3, C6, C21, C23 ve C24 atomları (π -bağı) üzerinde dağıldığı saptanmıştır.

Öneriler

- 1) İnhibitör moleküllerinin yumuşak çeliğin korozyonunun kontrolünde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.
- 2) *p*-Aminoasetanilit ve sentezlenen Schiff bazının farklı ortamlarda yumuşak çeliğin veya 1,0 M HCl ortamındaki farklı metallerin elektrokimyasal davranışına etkilerinin incelenmesini önermekteyiz.

KAYNAKLAR

Abraham, J.P., D.Sajan, I Hubert Joe, V.S. Jayakumar, “Molecular structure spectroscopic studies and first-order molecular hyperpolarizabilities of p-aminoacetanilide”, *Spectrochimica Acta Part A*, 71, 355-367, 2008.

A. M. Al-Sabagh, H.M. Abd-El-Bary, R.A. El-Ghazawy , M. R. Mishrif , B.M. Hussein, “Corrosion inhibition efficiency of linear alkyl benzene derivatives for carbon steel pipelines in 1M HCl”, *Egyptian Journal of Petroleum*, 20, 33–45, 2011.

Ahamad I., Prasad R., Quraishi M.A., “Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media”, *Corrosion Science* 52, 1472–1481, 2010.

Ahmed Y. Musa, Abdul Amir H. Kadhum, Abu Bakar Mohamad, Abdalhamid Ahmad B. Rahoma, Hussein Mesmari b, “Electrochemical and quantum chemical calculations on 4,4-dimethyloxazolidine-2-thione as inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid”, *Journal of Molecular Structure* 969,233–237, 2010.

Aljourani, J., K. Raeissi, M. A.Golozar , “Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution”, *Corrosion Science* 51,1836–1843, 2009.

Ashish K. Singh, Sudhish K. Shukla, M.A. Quraishi, Eno E. Ebenso, “Investigation of adsorption characteristics of N,N0-[(methylimino)dimethylidyne] di-2,4-xylidine as corrosion inhibitor at mild steel/sulphuric acid interface”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43, 463–472, 2012.

Atkins, P.W. ve Friedman, R.S., “Solutions manual for Molecular quantum mechanics”, *Oxford University Press* , 3rd ed., ISBN 0198559682, 258 p, 1997.

Avcı, G., “Corrosion inhibition of indole-3-acetic acid on mild steel in 0.5 M HCl”

Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 317, 730–736, 2008.

Ayman A. ve Aziz A., “Synthesis, spectroscopic characterization, thermal studies, Catalytic epoxidation and biological activity of chromium and molybdenum hexacarbonyl bound to a novel N₂O₂ Schiff base”, *Journal of Molecular Structure* 979,77–85, 2010.

Bayol, E., Hekzametilentetramin’in klorürlü ve sülfatlı ortamlarda çeliğin korozyon davranışına etkilerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *N.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, 2005.

Bayol, E., Gürten, T.; Gürten, A.A.; Erbil, M.; “Interactions of some Schiff base compounds with mild steel surface in hydrochloric acid solution”, *Materials Chemistry and Physics*, 112, 624–630, 2008.

Behpour M., Ghoreishi S.M., Mohammadi N., Salavati-Niasari M., “Investigation of the inhibiting effect of N-[(Z)-1-phenylemethyleidene]-N-{2-[(2-[(Z)-1phenylmethyleidene]amino}phenyl)disulfanyl]phenyl} amine and its derivatives on the corrosion of stainless steel 304 in acid media”, *Corrosion Science*, 53, 3380–3387, 2011.

Behpour M., Ghoreishi S.M., Mohammadi N., Soltani N., Salavati-Niasari M., “Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel”, *Corrosion Science* 52, 4046–4057, 2010.

Behpour M., Ghoreishi S.M., Salavati-Niasari M., Ebrahimi B., “Evaluating two new synthesized S–N Schiff bases on the corrosion of copper in 15% hydrochloric acid”, *Mater. Chem. Phys.* 107, 153–157, 2008.

Benali, O., Larabi, L., Mekelleche, S.M., Harek, Y., “Influence of substitution of phenyl group by naphthyl in a diphenylthiourea molecule on corrosion inhibition of cold-rolled steel in 0.5 M H₂SO₄” *J. Mater. Sci.*, 41, 7064–7073, 2006.

Bentiss, F., Traisnel, M., Chaibi, N., Mernari, B., Vezin, H., Lagrenee, M., “2,5-bis(n-metoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazoles Used as Corrosion Inhibitors in Acidic Media:

Correlation Between Inhibition Efficiency and Chemical Structure”, *Corrosion Science* 44: 2271–2289, 2002a.

Beyramabadi, S.A., Morsali, A., Khoshkholgh, M.J., Esmaeili, A.A., “N,N’-dipyridoxyl Schiff bases: Synthesis, experimental and theoretical Characterization”, *Spectrochimica Acta Part A*, 83, 467– 471, 2011.

Bouklah, M., Attayibat, A., Kertit, S., Ramdani, A., Hammouti, B., “A Pyrazine Derivative as Corrosion Inhibitor for Steel in Sulphuric Acid Solution”, *Applied Surface Science*, 242, 399–406, 2005.

Chang, R., Chemistry, *International Ed., Fifth Edition*, McGRAW-HILL, Inc., USA, 790, 1994.

Cruz, J., Martinez, R., Genesca, J., Ochoa, E.G., “Experimental And Theoretical Study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an Inhibitor of Carbon Steel Corrosion in Acid Media”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 566, 111-21, 2004.

Danaee, I., Ghasemi, O., Rashed, G.R., Rashvand, M.A., Maddahy, M.H., “Effect of hydroxyl group position on adsorption behavior and corrosion inhibition of Hydroxybenzaldehyde Schiff bases: Electrochemical and quantum calculations”, *Journal of Molecular Structure*, 1035, 247–259, 2013.

Deng, S., Li, X., Fu, H., “Two pyrazine derivatives as inhibitors of the cold rolled steel corrosion in hydrochloric acid solution”, *Corrosion Science*, 53, 822–828, 2011.

Ehteram A. N., “Evaluation of inhibitive action of some quaternary N-heterocyclic compounds on the corrosion of Al–Cu alloy in hydrochloric acid”, *Materials Chemistry and Physics*, 114, 533–541, 2009.

El Ashry, E.S.H., El Nemr, A., Essawy, S.A., Ragab, S., “Corrosion inhibitors part V: QSAR of benzimidazole and 2-substituted derivatives as corrosion inhibitors by using the quantum chemical parameters”, *Progress in Organic Coatings*, 61, 11–20, 2008.

Elleithy, W.M., Sharif, A.M., Maslehuddin, M., Azad, A.K., “Effects of Effect of

Holidays and Surface Damage to FBEC on Reinforcement Corrosion”, *Construction and Building Materials*, Vol. 12, No. 4, 185-193, 1998.

Emregül, K.C. ve Hayvalı, M., Studies on the Effect of Vanillin and Protocatechualdehyde on the Corrosion of Steel in Hydrochloric Acid, *Material Chemistry and Physics* 83, 209–216, 2003a.

Emregül K.C. ve Atakol O., “Corrosion inhibition of mild steel with Schiff base compounds in 1M HCl”, *Mater. Chem. Phys.*, 82, 188–193, 2003b.

Emregül, K.C., Akay, A.A., Atakol, O., “The corrosion inhibition of steel with Schiff base compounds in 2 M HCl”, *Materials Chemistry and Physics*, 93, 325–329, 2005.

Erbil M., Korozyon-1: *Segem*, Ankara, 1985.

Erbil, M., Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi, *Doğa, TU Kim.D.C.*, 11/3, 100–111, 1987.

Erbil, M., “Korozyon Hızının AC İmpedans Tekniği ile Ölçümü ve Uygulamaları”, *VIII. Uluslararası Korozyon Sempozyumu, Osmangazi Üniversitesi*, Eskişehir, Türkiye, 29–40, 2002.

Erbil, M., Korozyon İnhibitörleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması, *Segem*, Ankara, s: 3–146, 1984.

Erbil, M., “The determination of corrosion rates by analysis of AC impedance diagrams”, *Chim. Acta Turc.* 1, 59–70, 1988.

Erbil, M., Korozyon (İlkeler – Önlemler), *Poyraz Ofset*, Ankara, s: 1–3, 2012.

Erdemir S., Schiff bazı ve polimerlerinin geçiş metal komplekslerinin sentezi karakterizasyonu ve oksidasyon katalizörü olarak etkilerini İncelenmesi, Doktora Tezi, *Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 2007.

Erdik, E., Organik kimyada spektroskopik yöntemler, *Gazi Büro Kitabevi*, Ankara, 10–28, 1993.

Fine, L.W. ve Beall, H., Chemistry for Engineers and Scientists, Saunders College

Publishing, *International Ed., Philadelphia*, USA, 707–755, 1990.

Foresman J.B., ve Frisch A., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, *2nd ed. Gaussian, Inc.*, Pittsburgh, PA, 1996.

Fuentealba, P., Perez, P., Contreras, R. “On the condensed Fukui functions”. *J. Chem. Phys*, 113, 2544-2551, 2000

Gabrielli, G. ve Keddan, M., “Review of Application of Impedance and Noise Analysis to Uniform and Localized Corrosion”, *Corrosion Science*, 48, 794–810, 1992.

Gaussian 98 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, Ö. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komáromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian 98*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.

Gece, G., “The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies”, *Corrosion Science*, 50, 2981–2992, 2008.

Gorelsky, S.I. ve Lever, A.B.P. , “Electronic structure and spectra of ruthenium diimine complexes by density functional theory and INDO/S. Comparison of the two methods”, *J. Organomet. Chem.* 635 187–196, 2001.

Gorelsky, S.I., AOMix Program, <http://www.sg-chem.net>, 2013.

Gürten, A.A., Polivinilprolidon (PVP) ve tiyosemikarbazitin (TSC) betonarme demirinin korozyon davranışına ve beton dayanımı üzerine etkilerinin araştırılması,

Doktora Tezi, *N.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, 2002.

Hassan, H.H., Abdelghani, E., A. Amin M., “Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives Part I. Polarization and EIS studies”, *Electrochimica Acta*, 52, 6359–6366, 2007.

Herrag L., Hammouti B., Elkadiri S., Aouniti A., Jama C., Vezin H., Bentiss F., “Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: Experimental and theoretical investigations”, *Corrosion Science*, 52, 3042–3051, 2010.

Hinchliffe S J, Crang M A, Reimer S M, Hudson A C, "Software for qualitative research: 2. Some thoughts on 'aiding' analysis" *Environment and Planning A*, 29 (6) 1109 – 1124, 1997.

Hohenberg P., ve Kohn W., “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev.*, 136 (3B), B864–B871, 1964.

Hong J., Zhen-Peng K., Yan L., “Aminic nitrogen-bearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic media: A quantum chemical calculation”, *Corrosion Science*, 50, 865–871, 2008.

Hosseini M., Mertens S. F. L., Ghorbanic M., Arshadi M.R., Asymmetrical Schiff Bases as Inhibitors of Mild Steel Corrosion in Sulphuric Acid Media, *Materials Chemistry and Physics* 78, 800-808, 2003a.

Hosseini, M., Mertens, F.L.S., Arshadi, R.M., “Synergism and Antagonism in Mild Steel Corrosion Inhibition by Sodium Dodecylbenzenesulphonate and Hexamethylenetetramine”, *Corrosion Science*, 45, 1473–1489, 2003b.

Höltje, H. D., Sippl, W., Rognan, D., Folkers, G., “Molecular Modelling”, *2nd ed.*, *Willey*, 18–78, 2003.

Issa, Raafat.M., Khedr, A. M., Saheb, H.F.R., “UV–vis, IR and ¹H NMR spectroscopic studies of some Schiff bases derivatives of 4-aminoantipyrine,” *Spectrochimica Acta Part A*, 62, 621–629, 2005.

Issa, Raafat.M., Awad, M.K., Atlam, F.M., “Quantum chemical studies on the inhibition of corrosion of copper surface by substituted uracils”, *Applied Surface Science.*, 255, 2433–2441, 2008.

Jayalakshmi, M., Muralidharan, V.S., “Empirical and Deterministic Models of Pitting Corrosion-An Overview”, *Corrosion Reviews*, 14, 375–402, 1996.

Jensen, Frank, *Introduction to Computational Chemistry. Chichester*, England: John Wiley and Sons. pp. 150–176. ISBN 0471984156, 1999.

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

Kardaş, G. ve Solmaz, R., “Electrochemical Investigation of Barbiturates as Green Corrosion Inhibitors For Mild Steel Protection. Corrosion Reviews”, *Corrosion Reviews*, 24 (3-4): 151-171, 2006.

Khaled, K.F. ve Mohammed A.A , “Corrosion monitoring of mild steel sulphuric acid solutions in presence of some thiazole derivatives – Molecular dynamics, chemical and electrochemical studies”, *Corrosion Science*, 51,1964–1975, 2009.

Keleş, H., Keleş, M., Dehri, İ., Serindağ, O., “Adsorption and inhibitive properties of aminobiphenyl and its Schiff base on mild steel corrosion in 0.5 M HCl medium”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 320, 138–145, 2008a.

Keleş, H., Keleş, M., Dehri, İ., Serindağ, O., “The inhibitive effect of 6-amino-m-cresol and its Schiff base on the corrosion of mild steel in 0.5 M HCl medium”, *Materials Chemistry and Physics*, 112, 173–179, 2008b.

Kesici, T. ve Kocabaş, Z., Biyoistatistik, *Ankara Üniversitesi Biyoistatistik Yayın No: 94*, Ankara, 2007.

Khaled, K.F., ve Al-Qahtani, M.M., “The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies”, *Materials Chemistry and Physics.*, 113, 150–158, 2008.

Kosari A., Momeni M., Parvizi R., Zakeri M., Moayed M.H., Davoodi A., Eshghi H., "Theoretical and electrochemical assessment of inhibitive behavior of some thiophenol derivatives on mild steel in HCl", *Corrosion Science*, 53, 3058–3067, 2011.

Lei Li , Qing Quz, Wei Bai , Fachang Yang, Yajun Chen, Shiwen Zhang, Zhongtao Ding, "Sodium diethyldithiocarbamate as a corrosion inhibitor of cold rolled steel in 0.5 M hydrochloric acid solution" *Corrosion Science*, 59, 249– 257, 2012

Liao, R.Z, Yu, J.G., Himo, F., "Tungsten - dependent formaldehyde ferredoxin oxidoreductase: Reaction Mechanism from quantum chemical calculations", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 105, 927–936, 2011

Lowmunkhong, P., Ungthararak, D., Sutthivaiyakit, "P.,Tryptamine as a corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid solution", *Corrosion Science*, 52, 30-36,2009.

Luo, H., Guan, Y.C., Han, K.N., "Corrosion Inhibition of Mild Steel by Aniline and Alkyl Amine in Acidic Solution", *Corrosion* 54/9, 721–731, 1998.

Luo, H., Guan, Y.C., Han, K.N., "Inhibition of Mild Steel Corrosion by Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate and Sodium Oleate in Acidic Solution", *Corrosion* 54/8, 619–627, 1998.

Martinez, , S., Stern, , I., "Thermodynamic Characterization of Metal Dissolution and Inhibitor Adsorption Processes in the Low Carbon Steel/Mimosa tannin/Sulphuric Acid System", *Applied Surface Science*, 199, 83–89, 2002.

Mernari, B., Attari, H. E., Traisnel M., Bentiss, F., Lagrenee, M., "Inhibiting Effects of 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles on the Corrosion for Mild Steel in 1M HCl Medium", *Corrosion Science*, 40(2/3): 391–399, 1998.

Mert, B.D., Mert, M.E., Kardas, G., Yazıcı, G., "Experimental and theoretical investigation of 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium", *Corrosion Science*, 53, 4265-4272, 2011.

Montgomery, J. A., Jr.; Frisch , M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A., "A Complete

Basis Set Model Chemistry. VI. Use of Density Functional Geometries and Frequencies," *J. Chem. Phys.*, 110, 2822-2827, DOI: 10.1063/1.477924, 1999.

Montgomery, J. A., Jr.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A., "A Complete Basis Set Model Chemistry. VII. Use of the Minimum Population Localization Method," *J. Chem. Phys.*, 112, 6532-6542, DOI: 10.1063/1.481224, 2000.

Negm, N.A., Elkholy, Y.M., Zahran, M.K., Tawfik, S.M., "Corrosion inhibition efficiency and surface activity of benzothiazol-3-ium cationic Schiff base derivatives in hydrochloric acid", *Corrosion Science*, 52, 3523–3536, 2010.

Negm, N.A., Badr, E.A., Aiad, I.A., Zaki, M.F. , Said, M.M., "Investigation the inhibitory action of novel diquaternary Schiff dibases on the acid dissolution of carbon steel in 1 M hydrochloric acid solution", *Corrosion Science*, 65, 77–86, 2012.

Özcan, M., Dehri, İ., Erbil, M., "Organic Sulphur-containing Compounds as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Media: Correlation Between Inhibition Efficiency and Chemical Structure", *Applied Surface Science*, 236, 155–164, 2004.

Özcan, M., Tiyoüre ve Türevlerinin Yumuşak Çeliğin Asidik Ortamda Korozyonuna Sistemik Etkilerinin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi, *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, s: 25–28, 2005.

Özkır D., Kayakırılmaz K., Bayol E., Kandemirli F., Gürten, A.A., "The inhibition Effect of Azure A on mild steel in 1 M HCl. A complete study: Adsorption, temperature, duration and quantum chemical aspects", *Corrosion Science*: 56, 143-152, 2012a.

Özkır D., Bazı Azür Bileşikleri ve Türevlerinin Asidik Ortamda Yumuşak Çeliğin Elektrokimyasal Davranışına Etkilerinin Belirlenmesi, *Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, s: 160–163, 2012b.

P. Muthirulan, "N. Rajendran Poly(o-phenylenediamine) coatings on mild steel: Electrosynthesis, characterization and its corrosion protection ability in acid

medium”, *Surface & Coatings Technology*, 206, 2072-2078, 2012.

Pearson, R.G., The principle of maximum hardness, *Accounts of Chemical Research* 26, 250–255, 1993.

Pfeiffer, P., Buchholz, E., Bauer, O., *J. Prakt. Chem.* 129;163, 1931.

Przybylski, P., Lewandowska, W., Brzezinski, B., Bartl, F., “ ^1H , ^{13}C and ^{15}N NMR, FT-IR as well as PM5 studies of a new Schiff base of gossypol with 3,6-dioxadecylamine in solution”, *Journal of Molecular Structure*, 797,92–98, 2006.

Popova, A.,”Temperature Effect on Mild Steel Corrosion in Acid Media in Presence of Azoles” *Corrosion Science*, 49: 2144-2158, 2007.

Pourbaix M., “Thermodynamics and Corrosion”, *Corrosion Science* 30, 963–988, 1990.

Routoulas, A.T., ve Batis, G., “Performance Evaluation of Steel Rebars Corrosion Inhibitors with Strain Gouges”, *Anti-corrosion Methods and Materials*, 46/4, 276–283, 1999.

Saheb, V., Iran Sheikhshoae, “A new Schiff base compound $\text{N,N}'$ - (2,2-dimethylpropane)- bis(dihydroxyacetophenone): Synthesis, experimental and theoretical studies on its crystal structure, FT–IR, UV–visible, ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra”, *Spectrochimica Acta Part A*, 81, 144– 150, 2011.

Sarıkaya Y., Fizikokimya., *Gazi Büro Kitabevi*, Ankara, 2000.

Sastri, V. S. ve Perumaraddi J. R., “Molecular Orbital Theoretical Studies of Some Organic Corrosion Inhibitors”, *Corrosion* 53, 617–622, 1997.

Sato, N., “oward a More Fundamental Understanding of Corrosion Processes”, *Corrosion* 45, 354–368, 1989.

Schiff, H., *Annalen der Chemie*, 150;193-200, 1869.

Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., *Analitik Kimya 7. baskudan tercüme* Ed: E. Kılıç, F. Köseoğlu Sayfa 248–250, 1996.

Solmaz R., “Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid”, *Corrosion Science*, 52, 3321–3330, 2010.

Solmaz, R., Kardaş, G., Yazıcı, B., Erbil, M., “Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312, 7–17, 2008.

Solmaz, R., Kardaş, G., Yazıcı, B., Erbil, M., “Adsorption and Corrosion Inhibitive Properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on Mild Steel in Hydrochloric acid Media”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312 : 7-17, 2008.

Solomons, G. T. W., Fryhle, C. B., Organik kimya 7. basımdan çeviri, Ed. Okay, G., Yıldırım, Y., *Literatür yayıncılık*, 661–692, 2002.

Solomons, G. T. W., Fryhle, C. B., Organik kimya 7. basımdan çeviri, Ed. Okay. G., Yıldırım, Y., *Literatür yayıncılık*, 583, 594, 604– 609, 2002.

Szlyk, E., Surdykowski, A., Barwiolek, M., Larsen, E., “Spectroscopy and stereochemistry of the optically active copper(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with Schiff bases N,N-(1R,2R)- (-)-1,2 cyclohexylenebis (3- methylbenzylideneiminato) and N,N - (1R,2R) - (-)-1,2- cyclohexylenebis (5- methylbenzylideneiminato)”, *Polyhedron* 21, 2711-2717, 2002.

Tang, T., Yang, X., Yang, W., Wan, R., Chen, Y., Yin, X., “A preliminary investigation of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ by 2-amino-5-(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole polarization, EIS and molecular dynamics simulations”, *Corrosion Science*, 52, 1801–1808, 2010.

Tebbjji, K., N. Faska, A. Tounsi, H. Oudda, M. Benkaddour, B. Hammouti, “The effect of some lactones as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid”, *Materials Chemistry and Physics*, 106, 260-267, 2007.

Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M., “An Investigation on Natural Occuring Corrosion Inhibitors”, *in Proceeding of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors (9 SEIC)* Ann.Univ. Ferrara N.S., Sez. V, Suppl: 11, 115–126, 2000.

Üneri, S., Korozyon İnhibitörlerinin Prensipleri ve Pratiği, *Segem*, Ankara,s: 121, 1984.

Wheat, H.G., “Using Polymers to Minimize Corrosion of Steel in Concrete”, *Cement and Concrete Composites*, 24, 119–126, 2002.

Yuce, A.O., Kardeş, G., “Adsorption and inhibition effect of 2 thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1 M HCl” *Corrosion Science*, 58, 86–94, 2012.

Yousry M. Issa, A.L. El Ansary, O.E. Sherif, H.B. Hassib, “Charge–transfer complexes of pyrimidine Schiff bases with aromatic nitro Compounds”, *Spectrochimica Acta Part A*, 79, 513–521, 2011

Yurt A., Duran B., Dal H., “An experimental and theroretical investigaton on adsorption properties of some diphenolic Schiff bases as corrosion inhibitors at acidic solution/ mild steel interface”, *Arabian Journal of Chemistry*, doi:10.1016/j.arabjc.2010.12.010 (Article in press).

Zhang, S., Tao, Z., Li, W., Hou, B., “The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid”, *Applied Surface Science.*, 255, 6757–6763, 2009.

ÖZ GEÇMİŞ

1990’da Kuveyt’te doğdu. İlk, Orta ve Lise eğitimini Adana’da tamamladı. Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne 2007 yılında başladığı Lisans eğitimini 2011 yılında tamamladı. Pedagoji eğitimini ise 2012 yılında tamamladı. 2011 yılında Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında başladığı Yüksek Lisans Eğitimini “*p*-Aminoasetanilit ve Türevinin 1 M Hidroklorik Asit İçeren Ortamda Yumuşak Çeliğin Korozyon Davranışına Etkilerinin Elektrokimyasal ve Kuantum Kimyasal Hesaplamalarla Belirlenmesi” isimli yüksek lisans teziyle 2013 yılında tamamladı. Uluslar arası bilimsel toplantılarda, bildiri kitabında basılan 1 adet posterini bulunmaktadır. Aralık 2009 tarihinden bu yana Adana İl Özel İdaresinde görev yapmaktadır.

TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER (MAKALE, BİLDİRİ, POSTER VB.)

Bu tez çalışmasından, 1 (bir) adet poster bildiri üretilmiştir. Bu üretilen çalışma aşağıda sunulmuştur.

Baş, M., Bayol, E., Kandemirli, F., Kayakırılmaz K., and Karaca, S., “Correlation between the molecular structure and the corrosion inhibition efficiency of *p*-Aminoacetanilide in acidic solutions”, *Fourth Bozok Science Workshop*, Yozgat, s. 18, 16-18 May., 2013.

