

**YUMUŞAK ÇELİĞİN ASİDİK ORTAMDAKİ KOROZYONUNA
5-MERKAPTO-1-METİLTETRAZOL'UN İNHİBİTÖR ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Aleattin EL K

Yüksek Lisans Tezi

**Kimya Anabilim Dalı
(Fizikokimya Bilim Dalı)**

Danışman: Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ

**2015
Her hakkı saklıdır.**

T.C.
B NGÖL ÜN VERS TES
FEN B L MLER ENST TÜSÜ

**YUMU AK ÇELİN NAS D K ORTAMDAKİ
KOROZYONUNA 5-MERKAPTO-1-
MET LTETRAZOLÜN NH B TÖR ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aleattin ÇELİK

Enstitü Anabilim Dalı : Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ

Temmuz 2015

T.C.
B NGÖL ÜN VERS TES
FEN B L MLER ENST TÜSÜ

YUMU AK ÇEL NAS D K ORTAMDAK KOROZYONUNA
5-MERKAPTO-1-MET LTETRAZOLUN NH BITÖR
ETK S N N NCELENMES

YÜKSEK L SANS TEZ

Aleattin ÇEL K

Enstitü Anabilim Dalı : K MYA

Bu tez 31.07.2015 tarihinde a a idaki jüri tarafından oy birli i ile kabul edilmi tir.

Doç. Dr.
Ramazan SOLMAZ
Jüri Ba kanı

Doç. Dr.
Mehmet KAHRAMAN
Üye

Doç. Dr.
brahim Yasin ERDO AN
Üye

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç. Dr. brahim Y. ERDO AN
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çal, man,n yap,lmas, için gerekli ortam, sa layan Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne, Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuara ve çal, malar,n yürütülebilmesi için gerekli maddi deste i sa layan Bingöl Üniversitesi Ara t,rma Projeleri Koordinasyon Birimine (Proje No: BAP-52-207-2014) te ekkür ederim.

Tez e titimim boyunca ilminden faydaland, ,m, insani ve ahlaki de erleri ile de örnek edindi im, yan,nda çal, maktan onur duydu um ve ayr,ca tecrübelerinden yararlan,rken göstermi oldu u ho görü ve sab,rdan dolayı, de erli dan, man,m Say,n Doç. Dr. Ramazan SOLMAZa sonsuz te ekkürlerimi sunar,m.

Her konuda desteklerini gördü üm laboratuvar arkada ,m Say,n Abdullah SALCI, Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Ö retim Elemanlar, ve SEM-EDX analizlerinde yapm, olduklar, katk,lar dolay,s, ile Merkezi Laboratuvar personeline te ekkür ederim.

Son olarak çal, malar,m süresince desteklerini esirgemeyen, tezin haz,rlanması, s,ras,nda gösterdikleri sab,r, fedakârl,k ve desteklerinden dolayı, e im Çi dem ÇEL K ve biricik o lum Ali Haydar a özellikle te ekkürü bir borç bilirim.

Aleatin ÇEL K
Bingöl 2015

Ç NDEK LER

ÖNSÖZ.....	ii
Ç NDEK LER.....	iii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR L STES	vi
EK LLER L STES	vii
TABLolar L STES	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1.G R	1
1.1. Korozyon.í í í í í í í í í í í í í .í í í í í í í í	1
1.2. Korozyon Reaksiyonlar,í í .í í í	1
1.3. Korozyon Türlerií í í í .í .í í í	1
1.3.1. Homojen Korozyon í í .í ...í í í í í í í í í í í í ..	2
1.3.2. Galvanik Korozyoní í í í í í	3
1.3.3. Taneler Aras, Korozyon.....	3
1.3.4. Seçimli Korozyon í í .í ...í í í í í í í í í í í í í í .	4
1.3.5. Erozyon Korozyonuí í í í í í	5
1.3.6. Çukurcuk Korozyonu.....	6
1.3.7. Biyolojik Korozyon í í .í ...í í í í í í í í í í í í í	6
1.3.8. Kaplama Bozuklu u Korozyonuí	7
1.3.9. Gerilmeli Korozyon.....	8
1.3.10.B,çak Çizgisi Korozyonu í í .í ...í í í í í í í í í í í ...	9
1.3.11.Aral,k Korozyonuí í í í í í	9
1.4. Korozyonu Önleme Yöntemlerií í í í í í í í í í í í í í ..	10
1.4.1. Malzeme í í í í í í í í í í í ...í í í í í í í í í í í	10

1.4.2. Dizayn	11
1.4.3. Organik Kaplama Ve Boyamaları	11
1.4.4. İnhibitör Uygulamaları	11
1.4.4.1. Metal Yüzeyinde Adsorplanan Maddelerin Etkileri	13
1.4.4.2. İnhibitör Etkinliklerinin Saptanmasında Göz Önünde Bulundurulması, Gereken Genel İlkeleri	15
1.4.4.2.1. Metalin Doğası	15
1.4.4.2.2. Metal Yüzeyinin Durumu	16
1.4.4.2.3. Sistemin pH	16
1.4.4.2.4. Sistemin Sıcaklığı	16
1.4.4.2.5. İnhibitör Konsantrasyonu	17
1.4.4.2.6. Havalandırma ve Sıvı Hareketliliği	17
1.4.4.2.7. Mikroorganizmaların Etkisi	17
1.4.4.2.8. Zehirlilik ve Çevreye Etkisi	18
1.4.5. Anodik Koruma	18
1.4.6. Katodik Koruma	19
1.4.6.1. Doğal Akım Uygulamaları, Katodik Koruma	20
1.4.6.2. Galvanik Anotla Katodik Koruma	20
1.5. Korozyon Hızının Belirleme Yöntemi	21
ÖNCEK ÇALIŞMALAR	22
MATERYAL VE METOD	29
3.1. Materyal	29
3.2. Metod	30
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması	30
3.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması	31
3.2.3. Korozyon Testleri	31
3.2.3.1. Akım-Potansiyel Etkileri	32
3.2.3.2. Lineer Polarizasyon Direnci	32
3.2.3.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi	32
3.2.3.4. Açık Devre Potansiyelinin Zamanla Değişimi	32

3.2.3.5. S,f,r Yük Potansiyelinin Belirlenmesi	í í í í í í í í ...	32
3.2.3.6. Taramal, Elektron Mikroskopu	í í í í í í í í í í ..	32
3.2.3.7. Enerji Da ı,ml, X-I ın, Spektroskopisi	í íí í í ...	33
3.2.3.8. Kronoamperometri	í í í í í í í í í í í í í í ...	33
3.2.3.9. Dönü ümlü Voltametri	í í í í í í í í í í í í í í	33
BULGULAR VE TARTI MA	í í í í í í í í í í í í í í í í í í ...í í	34
4.1. Ak,m-Potansiyel E rileri	í í í í í í í í í í í í í í í í í í ...	34
4.2. Elektrokimyasal mpedans Spektroskopisi	í í í í í í í í í í í ...	38
4.3. Lineer Polarizasyon Direnci	í í í í í í í í í í í í í í í í í ..	44
4.4. Aç,k Devre Potansiyelinin Zamanla De i imi	í í í í í í í í í .í í	46
4.5. Yüzey Karakterizasyonu	í í í í í í í í í í í í í í í í í í	47
4.6. nhibisyon Mekanizmas,	í í í í í í í í í í í í í í í í í í ...	49
4.7. Adsorpsiyon zotermi	í í	50
4.8. nhibitör Filminin Kararlı, ,	í í í í í í í í í í í í í í í í í í	51
4.9. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar	í í í í í í í í í í í í í í í í í .	53
4.10. nhibisyon Etkinli inin Zamanla De i imi	í í í í í í í í í í í ...	54
SONUÇLAR VE ÖNER LER	í í ..í í í í í í í í í í í í í í í í í í ..	59
KAYNAKLAR	í ..í í .	63
ÖZGEÇM	í ..í ..	68

SEMBOLLER VE KISALTMALAR LİSTESİ

YÇ	: Yumuşak Çelik
MMT	: 5-Merkapto-1-Metiltetrazol
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
EDX	: Enerji Dağılımlı X-ışın Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
E_{kor}	: Korozyon Potansiyeli
i_{kor}	: Korozyon Akım Yoğunluğu
$I\%$: İnhibisyon Etkinliği
b_a	: Anodik Tafel Eğimi
b_k	: Katodik Tafel Eğimi
W	: Kütle Kaybı
E	: Elektrot potansiyeli
t	: Zaman
R_p	: Polarizasyon Direnci
R_t	: Yük Transfer Direnci
R_d	: Difüzyon Tabaka Direnci
R_a	: Birikintilerin Direnci
R_s	: Çözelti Direnci
L_1	: İndüktans
C	: Seri Kapasitans
R_{ct}	: Yük Transfer Direnci
C_{dl}	: Çift Tabaka Kapasitans
CPE	: Sabit Faz Elementi
d	: Çift Tabakadaki Filmin Kalınlığı
ϵ_0	: Vakum Dielektrik Sabiti
	: Ortamın Dielektrik Sabiti
S	: Yüzey Alanı

EKİLLER LİSTESİ

ekil 1.1.	Homojen korozyona uğram, logaritmik kapasite, (URL-1 2015) ...	2
ekil 1.2.	Galvanik korozyona uğram, doymuş gaz borusu (URL-2 2015) ...	3
ekil 1.3.	Taneler arası, korozyona uğram, yüzey alanı, (URL-3 2015) ...	4
ekil 1.4.	Seçimli korozyona uğram, Bakır-Alüminyum alaşımında Alüminyumun ayrışması, (URL-4 2015) ...	5
ekil 1.5.	Erozyon korozyona uğram, su pervanesi (URL-5 2015) ...	5
ekil 1.6.	Çukurcuk korozyona uğram, su borusu (URL-6 2015) ...	6
ekil 1.7.	Biyolojik korozyona uğram, su deposu (URL-7 2015) ...	7
ekil 1.8.	Kaplama bozukluğu korozyona uğram, otomobil (URL-8 2015) ...	8
ekil 1.9.	Gerilmeli korozyona uğram, mengene (URL-9 2015) ...	8
ekil 1.10.	Bıçak çizgisi korozyona uğram, konsol (URL-10 2015) ...	9
ekil 1.11.	Araç korozyonuna uğram, panel balata, resmi (a) ve araba kapak, (URL-11 2015) ...	10
ekil 1.12.	Pasifleşen bir metalin E -log i eğrisi (Yüce 2011) ...	18
ekil 1.13.	Katodik koruma temel ilkesi (Yüce 2011) ...	19
ekil 3.1.	YÇ (a) ve Pt (b) elektrotların resimleri ...	30
ekil 3.2.	5-Merkapto-1-metiltetrazolün molekül yapısı, ...	31
ekil 3.3.	YÇ elektrotların mekanik parlatıcıda parlatılması, (a) ve üç elektrot sistemi ile elektrokimyasal ölçümlerin alınması, (b) ...	31
ekil 3.4.	SEM-EDX cihazı, ...	33
ekil 4.1.	YÇ elektrotun 1 M HCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen yarılogaritmik akım-potansiyel eğrileri ...	34
ekil 4.2.	YÇ elektrotun inhibitör içermeyen ve deiyonize edilmiş suda MMT içeren 1 M HCl çözeltilerinde elde edilen yarılogaritmik akım-potansiyel eğrileri ...	36
ekil 4.3.	Erbil tarafından önerilen impedans eğrilerinin matematik yaklaşımı, (Erbil 2002) ...	39
ekil 4.4.	YÇ elektrotun 1 M HCl çözeltilerinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode eğrileri ...	40

ekil 4.5.	Metal/çözelti ara yüzeyini modellemek için kullanılan elemanlar,	41
ekil 4.6.	YÇ elektrotun inhibitörsüz (a) ve de i ik deri imlerde MMT içeren (b) 1 M HCl çözeltilerinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode e rileri	42
ekil 4.7.	YÇ'nin 1 M HCl çözeltisinde 25°C'de elde edilen ak,m-potansiyel e risi	50
ekil 4.8.	YÇ elektrotun inhibitör içermeyen () ve 10 mM () inhibitör içeren 1 M HCl çözeltilerinde elde edilen E_{ocp-t} e rileri	45
ekil 4.9.	YÇ'nin inhibitör içermeyen (a) ve 0,1 mM (b), 0,5 mM (c), 1 mM (d), 5 mM (e) ve 10 mM (f) MMT içeren 1 M HCl çözeltilerinde 1 saat bekletildikten sonra alınan SEM görüntüleri	47
ekil 4.10.	YÇ elektrotun 10 mM MMT içeren 1 M HCl çözeltisinde 1 saat bekletildikten sonra yüzeyinin EDX analizi, yüzey haritalaması, N ve S atomunun dağılımı	48
ekil 4.11.	YÇ elektrotun 10 mM MMT içeren 1 M HCl çözeltisinde elde edilen R_p -E grafi	49
ekil 4.12.	MMT'nin 1 M HCl çözeltisindeki Langmuir adsorpsiyon izotermi	51
ekil 4.13.	100 mV anodik ve katodik a r, gerilimlerde inhibitör içermeyen () ve 10 mM inhibitör içeren () 1 M HCl çözeltilerinde elde edilen ak,m-zaman grafikleri	52
ekil 4.14.	YÇ elektrotun inhibitör içermeyen () ve 10 mM inhibitör içeren () 1 M HCl çözeltilerinde aç,k devre potansiyeli ile 100 mV anodik ve katodik a r, gerilimler arasında elde edilen dönlümlü voltamogramlar	53
ekil 4.15.	MMT moleküllerinin HOMO ve LUMO enerji dağılımları	54
ekil 4.16.	YÇ'nin inhibitörsüz () ve 10 mM inhibitör içeren () 1 M HCl çözeltilerinde aç,k devre potansiyelinin zamanla değişimi	55
ekil 4.17.	YÇ'nin inhibitörsüz () ve 10 mM inhibitör içeren () 1 M HCl çözeltilerinde 120 saat sonunda elde edilen polarizasyon e rileri	56
ekil 4.18.	YÇ'nin inhibitörsüz ve 10 mM inhibitör içeren çözeltilerde 120 saat sonunda elde edilen Nyquist e rileri	57

ekil 4.19. YÇ₀ nin inhibitörsüz (a) ve 10 mM (b) inhibitör içeren çözeltilerde 120 saat bekletildikten sonra elde edilen SEM ve EDX haritalama görüntüleri í í í í í í ...í í í í í í í í í í í í í í í í í 58

TABLULAR L STES

- Tablo 4.1. YÇ elektrotun inhibitörsüz ve de i ik deri imlerde MMT içeren 1 M HCl çözeltilerinde ak,m-potansiyel ölçümlerinden belirlenen elektrokimyasal parametreleri í í í í í í í í í í í í í í í í .. 37
- Tablo 4.2. YÇ elektrotun inhibitörsüz ve de i ik deri imlerde MMT içeren 1 M HCl çözeltilerinde EIS ölçümlerinden belirlenen elektrokimyasal parametreleri í . 43
- Tablo 4.3. YÇ elektrotun inhibitörsüz ve de i ik deri imlerde MMT içeren 1 M HCl çözeltilerinde LPR ölçümlerinden belirlenen elektrokimyasal parametreleri í . 45
- Tablo 4.4. MMT için DFT/B3LYP/ 6-311G (++ d,p) metodu ile hesaplanan kuantum kimyasal parametrelerií í í í í í í í í í í í í í í í í .. 54

YUMU AK ÇELİKİN ASİDİK ORTAMDAKİ KOROZYONUNA 5-MERKAPTO-1-METİLTETRAZOLÜN İNİHİTÖR ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, yumu ak çeliğin (YÇ) asidik ortamdaki korozyonuna 5-merkaptto-1-metiltetrazolün (MMT) inhibitör etkisi deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Deneysel çalışmalar, farklı derinliklerde inhibitör içeren ve inhibitörsüz 1 M HCl çözeltisinde yapılmıştır. Bu amaçla, potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, lineer polarizasyon direnci, açık devre potansiyelinin zamanla değişimi teknikleri kullanılmıştır. Metal yüzeyinde oluşan inhibitör filminin kararlılığı, kronoamperometri ve dönüşümlü voltametri teknikleri ile incelenmiştir. MMT'nin inhibisyon etkisinin zamanla değişimi de elektrokimyasal, mikroskobik ve spektroskopik teknikler ile belirlenmiştir. Korozyon ortamında belirli bir süre bekletilmiş elektrotların yüzey yapıları, taramalı elektron mikroskopu ile incelenmiştir. Metal yüzeyinin elementel bileşimi ve inhibitör moleküllerinin metal yüzeyindeki dağılımları, enerji dağılımları, XRD, spektroskopisi ile belirlenmiştir. Metalin inhibitör içeren HCl çözeltisindeki sızma yük potansiyeli EIS tekniği ile belirlenmiştir. Elde edilen bulgulardan bazı termodinamik parametreler hesaplanarak adsorpsiyon mekanizması önerilmiştir. Deneysel ölçümlere ilave olarak bazı kuantum kimyasal parametreler hesaplanarak deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, MMT'nin 1 M HCl çözeltisinde YÇ'nin korozyonunu hızlandıran önemli ölçüde yavaşlatarak iyi bir inhibisyon sağladığını göstermiştir. Inhibitör molekülleri metal yüzeyinde homojen dağılımlar oluşturmuş ve zamanla dayanıklı bir inhibitör filmi oluşturmuştur. Metal/çözelti arayüzünde oluşan bu film metalin çözünme hızını yavaşlatarak korozyon dayanıklılığını arttırmıştır. Kuantum kimyasal parametreler deneysel bulgularla desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, Yumu ak Çelik, 5-merkaptto-1-metiltetrazol, adsorpsiyon, inhibisyon.

INVESTIGATION OF INHIBITORY EFFECT OF 5-MERCAPTO-1-METILTETRAZOL ON CORROSION OF MILD STEEL IN ACIDIC MEDIA

ABSTRACT

In this study, inhibitory effect of 5-mercapto-1-methyltetrazole (MMT) on the corrosion of mild steel in acidic media was experimentally and theoretically studied. Experimental studies were performed in 1 M HCl solution in the absence and presence of different inhibitor concentrations. For this aim, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, linear polarization resistance and change of open circuit potential with time were used. The stability of the inhibitor film, which was formed on the metal surface, was investigated with the help of chronoamperometry and cyclic voltammetry techniques. The change in the inhibition effect of MMT as a function of exposure time was determined with different electrochemical, microscopic and spectroscopic techniques. The surface of the metal which was exposed to the corrosive medium for a certain time was examined with scanning electron microscopy. Elemental composition and the distribution of some elements over the steel surface were determined with energy dispersive X-ray spectroscopy. The surface charge of the steel HCl solution in the presence of the inhibitor was determined with the help of EIS technique. From the results obtained, some thermodynamic parameters were calculated and an adsorption mechanism was proposed. In addition to the experimental studies, some quantum chemical parameters were calculated and compared with the experimental results. It was shown that MMT provide a good inhibition and reduces sufficiently corrosion rate of mild steel in 1 M HCl solution. Inhibitor molecules form a homogenous-distributed, stable and time-protective film on the metal surface. This film at the metal/solution interface reduces dissolution rate of the metal and enhances its corrosion resistance. Quantum chemical parameters support the experimental data.

Keywords: Corrosion, Mild Steel, 5-mercapto-1-methyltetrazole, Adsorption, Inhibition.

1. G R

1.1. Korozyon

Metallerin ço u do ada bile ikleri halinde bulunmaktad,r. Enerji, emek ve bilgi kullan,arak bu bile iklerden metaller üretilmektedir. Üretilen metaller bulduklar, ortamlar ile etkile erek metallik özelliklerini kaybetmekte ve tekrar daha kararlı, bile ikleri haline dönme e ilimindedirler. Metallerin kimyasal veya elektrokimyasal olarak tepkimeye girerek metallik özelliklerini kaybetmesi olay,na korozyon denir. Korozyonun do rudan ve dolaylı, olarak ekonomiye büyük zararlar, vard,r. Korozyon sonucu hammaddeler geri dönü ümsüz bir ekilde yok olmakta önemli çevre ve su kirlilikleri olu maktad,r. Bunlar gibi daha birçok olumsuz etkilerden dolayı, korozyonla mücadele zorunlu hale gelmi tir.

1.2 . Korozyon Reaksiyonlar,

Demir esaslı, malzemelerde korozyon sulu çözeltilerde a a ,da verilen mekanizma ile yürür. Burada birinci basamakta metal ile etkile erek iyon haline geçer. Bu a amada katodik tepkime ortam ko ullar,na göre hidrojen ya da oksijen indirgenmesidir. Korozyon ürünleri ise ba l,ca demir oksit veya hidroksitleri olmakla birlikte ortamdaki kirletici art,kklar da korozyon ürünleri içinde yer al,r (Erbil 2012)



1.3. Korozyon Türleri

Korozyon metallik bir malzemenin metal özelli ini kaybetme olay,d,r. Korozyonu denetim alt,na alabilmenin yolu olay,n nas,l ve neden oldu u konusunda bilgi sahibi

olmay, gerektirir. Bunu, bir doktorun hastas,n, tedavi edebilmesi için, hastal, , nedenleriyle birlikte tan,mlaya çal, mas,na benzetebiliriz. Korozyonu s,n,fland,rma, korozyonu denetim alt,na alabilmek aç,s,ndan son derece önemlidir (Erbil 2012). En yayg,n korozyon türleri a a ,da verilmi tir.

1.3.1. Homojen Korozyon

En yayg,n korozyon türüdür. Uzun süreler için saptanan korozyon h,zlar,n,n her yerde ayn, oldu u kabul edilebilir. Homojen da ,l,m,n,n kayna , anodik ve katodik çevrelerin sürekli yer de i tirmeleri ve ortam,n metal yüzeyinin her noktas,na ayn, h,z ve etkinlikte ula mas,n,n neticesidir. Metaller 1-10 µm boyutunda taneler ve bunlar, birbirinden ay,ran tane s,n,rlar,ndan olu ur. Homojen da ,l,ml, korozyon s,ras,nda ortamla temas halinde olan tane yüzeylerinin konumu zamanla sürekli de i ir ve böylece metal kayb,n,n belli noktalarda yo unla mas,n, önlemi olur.

Korozyon h,z, kavram, daha çok homojen da ,l,ml, korozyon olaylar, için geçerlidir. Korozyon h,z, ancak homojen korozyonda güvenilir bir veri olup malzemelerin tasar,m, ve ömürlerinin tahmininde kullan,labilir. Homojen korozyonda metal kayb, en fazla olan korozyon türü olmas,na kar ,n en az korkulan korozyon türüdür. Bunun ba l,ca sebebi izlenme ve kontrolündeki kolayl,klard,r. Homojen da ,l,ml, korozyon farklı koruma yöntemleri uygulanarak ba ar,l, bir ekilde denetlenebilir. Katodik koruma, yüzey kaplamalar,, ortama korozyon h,z,n, s,n,rlay,c, kimyasallar,n ilavesi vb. koruma yöntemleriyle kolayl,kla önlenabilir (Doruk 2014).



ekil 1.1. Homojen korozyona u ram, logar kapa , (URL-1 2015)

1.3.2. Galvanik Korozyon

Birbiriyle temas halindeki farklı türden iki metal ya da alaşımın aynı ortama bırakılmaları halinde meydana gelen korozyon olarak tanımlanır. Bu tür galvanik etkileşimler çoğunlukla arızamızda, bir tasarım veya imalat gereksinimi olarak ortaya çıkmaktadır. Galvanik korozyon metallerin iç yapısında bileşimleri farklı olan kesimleri arasında etkili olarak ilerlerken boyutta malzeme hasarına yol açar. Galvanik etkileşimlerde soy olan metal korozyonu yavaşlar veya tamamen önlenir aktif metalin korozyonu hızlanır. Galvanik korozyonun önlenmesi için; birbirine benzer metal ve alaşımlar kullanılmaları gerekir. İleri düzeyde galvanik etkinliğin beklendiği durumlarda ayrı türden metal ve alaşım kullanılmıyorsa yalıtılan conta kullanılmalarıdır. Etkilenen metal ve alaşımlarda aktif olan metalin yüzey alanı daha büyük olmalıdır. Korozyonu önlemek için ortama bazen inhibitörler eklenebilir (Doruk 2014).

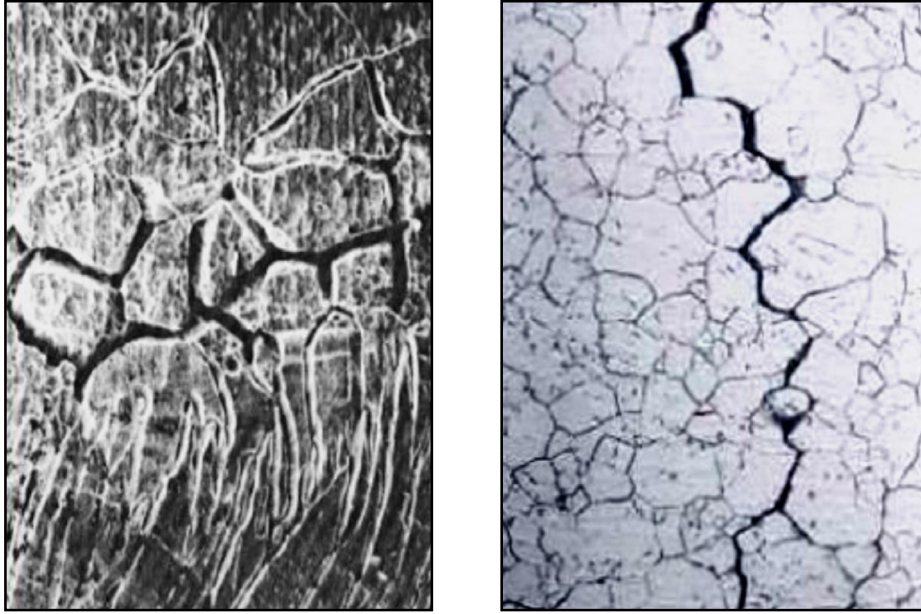


Resim 1.2. Galvanik korozyona uğramış çelik gaz borusu (URL-2 2015)

1.3.3. Taneler Arası Korozyon

Metal ya da alaşımların korozyonunda, genellikle metal yüzeylerin her yanında hemen hemen aynı olur. Çünkü örgü yapılarındaki korozyona yatkın metalin diğer kısımlarından genellikle biraz daha büyük olur. Ancak bazen köşelerde tanelerin arası yüzeyleri tepkimelere de yatkın olurlar. Bunun sonucunda taneler arasında korozyon olur. Örgü yapılarındaki ya da bunlara bitişik yerlerdeki yerel alanlara taneler arası korozyon denir. Korozyon sonucunda alaşım parçalanır ya da dayanım gücünü kaybeder.

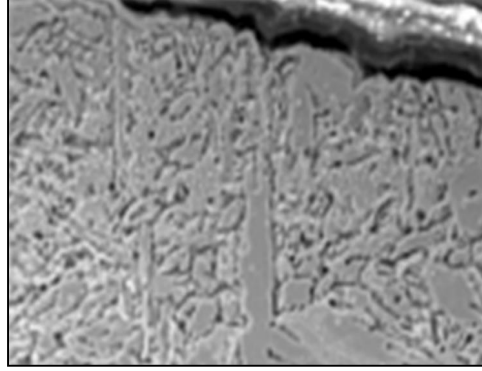
Taneler aras, korozyonun en belirgin özelli i kütle azalmas,n,n çok az olmas,na ra men korozyon h,z,n,n örgü s,n,rlar, bölgelerinde çok yüksek olmas,d,r. Korozyon örgü s,n,rlar,nda ala ,m,n tüm kesiti boyunca ilerleme kaydeder. Yap,n,n d, görü ünde fazla de i iklik görülmez, ancak ala ,m örgü s,n,rlar, boyunca korozyona u rad, , bölgede mekanik dayan,m,n, kaybeder (Üneri 1998).



ekil 1.3. Taneler aras, korozyona u ram, yüzey alan, (URL-3 2015)

1.3.4. Seçimli Korozyon

Bir ala ,m,n bir bile enin a ,nmas,na seçimli korozyon denir. En bilinen örnek ise pirinç ala ,m,nda çinko metalinin seçimli olarak korozyona u ramas,d,r. Benzer olay di er ala ,mlarda da meydana gelebilir. Metalurjistler bu olay, k,smi a ,nma diye isimlendirirler. Bu korozyondan korunmak için katodik koruma uygulanabilir veya baz, katk, maddeleri kullan,labilir (Üneri 1998).



Şekil 1.4. Seçimli korozyona uğramış Bakır-Alüminyum alaşımında Alüminyumun ayrılması, (URL-4 2015)

1.3.5. Erozyon Korozyonu

Metal ile korozif ortam arasındaki hareket sebebiyle metalin aşınması ya da parçalanması hızının artması, erozyon korozyonu adı verilir. Akışkan ile temas eden her çeşit ekipman erozyon korozyonuna uğrayabilir. Bunlardan en genel görülen örneklerden bir tanesi boru sistemlerindeki bantlar, yerleri, dirsekler, T-borular, gibi ekipmanlardır. Erozyon korozyonundan korunmak için daha dayanıklı malzemeler kullanılabilir. Kullanılan malzemelerin dizaynı, son derece önemlidir. Kaplama yapılarak erozyon korozyonundan korunabilir (Üneri 1998).



Şekil 1.5. Erozyon korozyonuna uğramış su pervanesi (URL-5 2015)

1.3.6. Çukurcuk Korozyonu

Korozyon sonucunda bir metal yüzeyinde çukurlar oluşursa bu tip korozyona çukurcuk korozyonu adı verilir. Çukurcukların çapları, iriliği farklı olabilir, ama genellikle gözle görülemeyecek kadar küçüktür. Kimi türlerde çukurlar birbirinden uzak kimisinde de birbirine çok yakındır. Birbirine yakın olanlar pürüzlü yüzey görüntüsü verirler.

Çukurcuk korozyonunun fark edilmesi zordur olduğu ve en yaygın korozyon türüdür. Kütle azalması, çok önemli olmasa da açtıkları delikler malzeme kullanıcıları için tehlikelidir. Laboratuvar testleri ile çukurcuk korozyonu önceden tahmin etmek bir hayli güçtür. Çünkü çukurcuk korozyonu bazen çok uzun zaman sonra başlayabilir. Çukurcuk korozyonu yerel ve şiddetli olması, ve çoğu zaman bir anda ortaya çıkması sebebiyle en tehlikeli korozyon türlerinin başında gelir. Ortama uygun malzeme kullanımı, veya ortama inhibitör ilavesi ile çukurcuk korozyonu önenebilir (Üneri 1998).



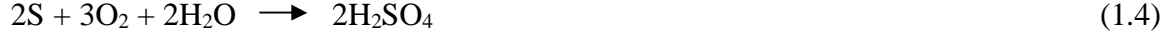
Resim 1.6. Çukurcuk korozyonuna uğramış su borusu (URL-6 2015)

1.3.7. Biyolojik Korozyon

Bu korozyon türüne neden olan bakterilerden anaerobik olanlar çoğunlukla sülfat redükleyici bakterilerdir.



Tepkimeye giren H_2 gazı, ya organik bozunmalarla ya da korozyonla oluşabilir. Aerobik bakterilerden bazıları da kükürt oksitleyicileridir. Bu tür bakteriler ortamın asitliliğini artırır. Asitliliğinin artması, demir korozyonunun artmasına, demektir.



Daha birçok mikro ve makro biyolojik faaliyetlerin korozyonda etkili olduğu bilinmektedir. Bazı bakterilerin metal yüzeyinde koloniler oluşturarak ortamda korozif maddelerin birikimine ya da korozif madde oluşumuna katkıları olur. Bazı bakteriler besin maddesi olarak metali kullanır. Yeraltında uzun süre kalmış metal parçalar, üzerinde metal yosunlar görülebilir. Bu yosunlar bakterilerin ölmeleri sonunda bıraktıkları fosilleridir. Küfler, makro organizmalar, mantarlar ve yosunlar da korozyona etkili biyolojik faaliyetlerdir. Bunlar malzeme yüzeyinde korozif madde birikimine neden olabilirler. Bunlar metal yüzeyini nemli bırakarak korozyon neden olabilecek önemli bir etki haline gelebilirler. Kaplama yapılarak, kükürtlü bileşikler uzaklaştırılarak ya da bakterilerin etkileri azaltılarak biyolojik korozyon önlenmeye çalışılır (Erbil 2012).



Resim 1.7. Biyolojik korozyona uğramış metal su deposu (URL-7 2015)

1.3.8. Kaplama Bozukluğu ve Korozyonu

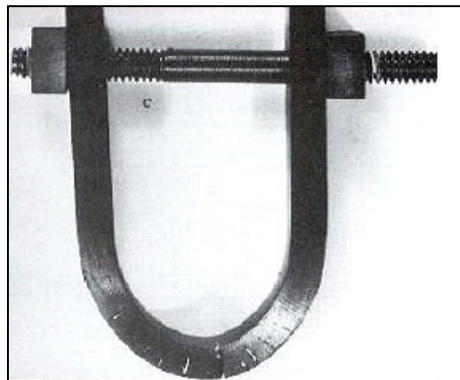
Kaplama, yapılmış bir metal ile kaplanmamış bir metalin potansiyeli aynı olmaz. Çelik hatalarından kaynaklanan kaplamanın bazı bölgelerinin delinmesi veya bozulması halinde bu bölgeler anot görevini görerek korozyona neden olurlar. Bu tip korozyon metal yüzeyinde çok küçük bölgelerde yoğunlaşan bir korozyon türüdür (Akkum 2006).



ekil 1.8. Kaplama bozuklu u korozyona u ram, otomobil(URL-8 2015)

1.3.9. Gerilmeli Korozyon

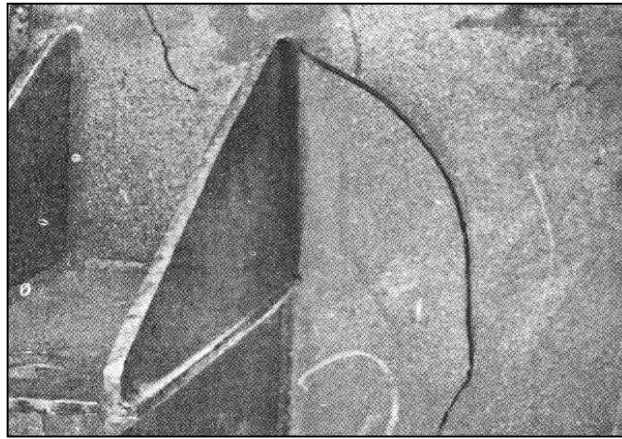
Buhar kazanlar,, iten yanmal, motorlar, düdüklü tencereler gibi baz, makine parçalar, ve metalik yap,lar mekanik gerilim alt,nda olabilirler. Yüksek gerilim alt,nda olan bu metaller çatlayabilir. Çatlayan bu metallerin yüzeyi ile içi tamamen farklı, davran,r. Örne in metalin yüzeyi oksitle kapl, iken, metalin içi oksit bulundurmaz. Metal çözünmesi daha çok çatlak içinde geli ir. Gerilim varsa e ik gerilimin alt,na drrlerek, ortamda korozyona neden olan maddeler uzakla t,r,larak, e er ortam ve gerilim de i tirilemiyorsa ala ,m de i tirilerek veya ortama inhibitör eklenerek gerilmeli korozyondan korunabilir (neri 1998)



ekil 1.9. Gerilmeli korozyona u ram, mengene(URL-9 2015)

1.3.10. B,çak Çizgisi Korozyonu

Kararlı, k,l,nm, paslanmaz çelikler, baz, ko ullar alt,nda krom karbür çökmesi nedeni ile örgü aralar,ndan a ,nmalar meydana gelir. A ,nma kayna ,n her iki yan,nda hemen ona biten birkaç tanecik geni li inde ince bir erit eklindedir. Yap,n,n di er k,s,mlar,nda hemen hemen hiç korozyon gözlenmemi tir. Bu korozyon tipinde dolay,nda keskin s,n,rlarla ayr,lmas, nedeniyle b,çak çizgisi korozyon ad, verilmi tir. B,çak çizgisi korozyondan korunmak için kaynak i lemlerinden sonra tüm yap,y, 1065°C civar,nda ,s,tmak gerekir. Bu s,cakl,klarda krom karbür çözünür ve kolombiyum karbür olu ur. Bu istenen durumdur. 1065°C'deki i lemden sonra so utma h,z, önem arz etmez (Üneri 1998).

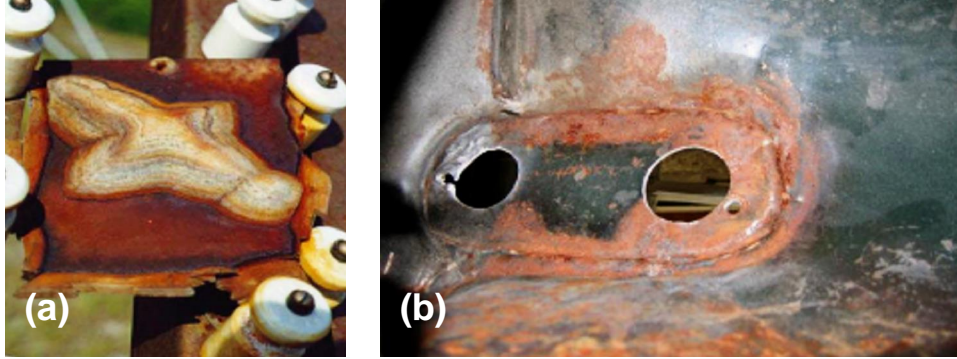


ekil 1.10. B,çak çizgisi korozyona u ram, konsol(URL-10 2015)

1.3.11. Aral,k Korozyonu

Korozif ortamda metal yüzeyindeki aral,klar, yar,klar içinde ya da metal yüzeyindeki örtülmü yerlerde iddetli yerel korozyon olur. Bu tip korozyonlar genellikle dar bölgelerde durgun çözeltiler ile conta yüzeyleri, c,vata ve perçin ba lar, alt,ndaki aral,klarla ilgilidir. Bu nedenle bu tip korozyonlara aral,k korozyonu denir. Aral,k korozyonu genellikle yakla ,k santimetrenin binde bir geni li indeki aral,k ya da daha küçük deliciklerde meydana gelir. Aral,k korozyonu, genellikle klorür iyonu içeren ortamlarda çok iddetli olur. Bu korozyonun ba lamas, uzun süre al,r. Ama bir kez ba lay,nca sürekli ilerler. Aral,k korozyonu önlemek için perçin ve civata ile

birle tirmeler yerine lehim kullan,labilir. Kap bo altmalar, tam sa layacak ekilde tasarlanmal,d,r. Çökeltiler s,k s,k uzakla t,r,lmal,d,r (Üneri 1998).



ekil 1.11. Aral,k korozyonuna u ram, panel ba lant, resmi (a) ve araba kap,s,(URL-11 2015)

1.4. Korozyonu Önleme Yöntemleri

Korozyonun önlenmesi ya da yava lat,lmas, bilinçli bir denetim ile olur. Denetlenecek parametreler iki tanedir.

- 1- Malzeme ile ilgili olan parametreler
- 2- Ortam ile ilgili olan parametreler

Korozyon metal/ortam ara yüzeyinde gerçekleşir. Belirtilen parametrelerin denetimi ile bu olay belirli ölçülerde s,n,rland,r,l,r.

Korozyonu önleme yöntemlerinden baz,lar, unlard,r (Ongun 2011).

- 1- Malzeme seçimi
- 2- Dizayn
- 3- Organik kaplama ve boyama
- 4- nhibitör uygulanmas,
- 5- Anodik koruma
- 6- Katodik koruma

1.4.1. Malzeme

Malzeme seçimi, malzemenin kullanaca , tesis, malzemenin kullan,laca , co rafi ko ullar, çal, ma ko ullar,n fiziksel ve kimyasal yap,s,, çal, ma bas,nc,, çal, ma s,cakl, , dikkate al,narak bir ara t,rma ve planlama sonucunda seçilmelidir. Kullan,lacak malzeme çal, ma ortam,na yak,n ko ullarda test edilmelidir.

Seçilen malzemeler birbiriyle galvanik çift olu turmayacak ekilde seçilmelidir. Bu durum korozyonu ba lat,c, ve h,zland,r,c, olabilir. Seçilen malzemenin potansiyel fark,na bak,lmal,d,r(Yalç,nkaya 2008).

1.4.2. Dizayn

Tasar,m basit olmal,, kö e, sivri uç, denetimsiz dar delikler ya da borular bulundurmamal,. Nemi tutacak çukur noktalar olmamal,d,r (Erbil 2012).

Birden fazla malzeme kullan,ld, , sistemlerde malzeme di eri için tehlike olu turmamal,. Yani galvanik olu umunu önlenmelidir. E er bu mümkün de ilse, ya ba lant, yerleri izole contalarla ayr,lmal, ya da galvanik davran, lar, birbirine yak,n malzemeler yan yana kullanmak gerekir.

1.4.3. Organik Kaplamalar ve Boyama

Metal yüzeyini iletken ortamla ba lant,s,n, kesmektir. Kaplaman,n iyi yap,labilmesi için kaplan,lacak metalin kuru ve temiz olmas, gerekir. Metal yüzeyine uygulanan organik kaplamalar genel olarak boyama ve polimerlerle yap,lan kaplamad,r (Erbil 2012).

1.4.4. nhibitör Uygulanmas,

Korozyon önlenmesinde metal yüzeyinde moleküller bir film olu turulmas,, ortamdaki koroziyon etkenlerinin yok edilmesini kimyasal madde katk,lar,yla gerçekle tirildi inden bu tür etki gösteren maddelere inhibitör denir (Erbil 2012).

Korozyonu önleme yöntemlerinden biri de koroziyon ortamına inhibitör eklenmesidir. nhibitörlerin etkisi metal ile ortam,n aras,ndaki temas,n kesilmesi ya da ortamda bulunan koroziyon etkenlerinin uzakla t,r,lmas, ekinde olur. Ortama eklenen kimyasal maddeler metal/çözelti ara yüzeyinde olu an elektriksel etkiyle metal yüzeyine adsorplan,r. Adsorpsiyon enerjisi dü ük olana ~~fiziksel adsorpsiyon~~ adsorpsiyon enerjisi yüksek olana ~~kimyasal adsorpsiyon~~ diye adland,r,l,r.

Korozif ortamda korozyona neden olan türlerin etkinli ini azalt,c, inhibitörler de, bu türlerle tepkimeye girerek ortamdan uzakla t,r,r. Örne in oksijenin neden oldu u korozyonda çözünmü oksijen tüketen maddeler, metal yüzeyinde adsorplanmadan da korozyonu önler.

Korozyon, metal ve ala ,mlar,n bulduklar, ortam ile verdikleri istenmeyen reaksiyonlar olarak da tan,mlanabilir. K,saca ortam olarak adland,r,lan metal çevresi ço unlukla bir elektrolit çözeltisidir. Bu çözelti i letme ko ullar,na ba l, olarak farklı karakterlerde olabilir. Kimi ortamlar i letmenin gere i olarak haz,r,lanan çözeltiler oldu u halde kimi ortamlarda sulu ya da genel olarak s,v, fazda çözünen kirlilikler sonucu olu ur. Elektrolitler içinde yürüyen korozyon olaylar, elektrokimyasal olaylard,r.

nhibitör olarak adland,r,lan maddeler korozyon reaksiyonundan sorumlu olan elektrokimyasal reaksiyonlar,n kineti i üzerine etkileyebildikleri oranla korozyon h,z,n, de i tirirler. nhibitörler etkilikleri elektrokimyasal reaksiyonun türüne göre Evans taraf,ndan üç guruba ayr,lm, t,r.

- 1-Toplam korozyon reaksiyonun anodik dal,n, yava latan inhibitörler ~~anodik inhibitörler~~
- 2- Katodik dal,n, yava latanlar ~~katodik inhibitörler~~
- 3-Her iki dal, birlikte yava latabilenler ~~karma inhibitörler~~ olarak adland,r,l,r.

nhibitörler korozyondan sorumlu reaksiyonun kineti ini de i tirdi inden, etkinli in ve etki mekanizmas,n,n sa l,kl, olarak belirlenebilmesi için korozyon reaksiyonun kinetik mekanizmas,n,n sa l,kl, olarak bilinmesi gerekir. Korozyon inhibitörleri üzerine yap,lan ara t,rmalar, ba l,ca inhibitörlü ve inhibitörsüz elektrolitler içinde metalin çözünme mekanizmas, ile ilgili temel düzenliklerdeki de i melerin saptanmas, ve inhibitör etkinliklerinin molekül mekanizmas,n,n belirlenmesi konular,nda yo unla t,r,lm, t,r.

nhibitörlerle ilgili ara t,rmalardan son y,llarda elde edilen sonuçlar, analiz etmek için inorganik ve organik inhibitörleri ayr, ayr, ele almak kolayl,k sa lar. Bunlar,n etkin mekanizmalar, birbirinden oldukça farklı,d,r. norganik inhibitörler ço unlukla nötür elektrolitler içinde kullan,l,rlar ve anodik reaksiyon üzerine etki ederek metalin pasifle mesini sa larlar. Nötür elektrolitler içinde, katodik depolarizatör olan O₂ ortamdan tamamen uzakla t,r,lmad,kça, korozyonun yava lat,lm, için sadece katodik reaksiyon kineti inin de i imine ba l, önemli bir etkiye çok az rastlan,r.

Organik inhibitörler ço unlukla asit elektrolitler içinde kullanılır. Metal yüzeyinde olu turduklar, adsorpsiyon tabakası, fazla kararlı, olmaz ve etki mekanizmaları, moleküler yapıyla ilgili olarak çok farklıdır. Organik inhibitörlerin kullanım, halinde adsorpsiyon ve katodik reaksiyonun kineti i üzerine etki çok önemlidir. Asit elektrolitler içinde, hidrojen iyonunun ya da bir başka soy metal iyonunun indirgenmesi reaksiyonu olan katodik reaksiyonunun hızı, azaltılarak korozyon hızı, küçültülebilir. Korozyon hızının azaltılman, bir başka yolu da katodik reaksiyona katılan maddenin ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Bazı inhibitörlerin etkileri de sadece bundan ibarettir.

Inhibitörlerin nötr ya da asitli ortamlarda kullanılmalarına göre inorganik ya da organik inhibitörler olarak ayırmak biraz keyfidir. Zira, son yıllarda birçok organik inhibitörler nötr ortamlarda, inorganik inhibitörlerde asitli ortamlarda kullanılmaktadır. Bununla beraber, ço unlukla inhibitörleri yapıları, etki mekanizmaları, etkidikleri tepkimenin türü ve do rudan ya da dolaylı, etkilerine göre sınıflandırmak adet olmuştur.

Inhibitör uygulamaları, yapıları, ortamları, sınırları, ya da gaz olabilir. Her birisi için inhibitör uygulanabilirliği farklıdır. Ço unlukla kapalı, devre çalışılan sulu sistemlerde inhibitörle koruma yapılabileceği düşünülürse de sulu olmayan ortamlarda da uygulama yapmak olanaklıdır (Erbil 1984).

1.4.4.1. Metal Yüzeyinde Adsorplanan Maddelerin Etkileri

Korozif ortama az miktarda eklendiği zaman korozyonu yavaşlatan ya da durduran maddelere inhibitör denir. Inhibitör olarak etkiyen maddelerin ço unu metal yüzeyinde adsorplanarak etkin olurlar. Ancak metal yüzeyinde adsorplanan her madde inhibitör değildir. Metal yüzeyindeki etkilere göre, de i ik oranlarda etkiyen inhibitörler veya katalizör olabilirler.

Yüzeyde adsorplanan maddenin hiçbir özelliği olmayabilir. Yüzeyi kapatarak korozyon tepkimelerinin olmasını, aktif yüzeyi küçültür. Bunun sonucu korozyon hızı, yavaşlar.

Yüzeyde adsorplanan madde yüzeyi aktifleştirebilir veya kendisi aktif olabilir. Nötr elektrolitler içinde metallerin korozyonunu önlemek ya da yavaşlatmak için

inhibitörlerden veya pasifle tiricilerden yararlanabilir. inhibitör korozyonu yavaşlatan oldu una göre, pasifle tiriciler de inhibitördür. Her pasifle tirici bir inhibitör oldu u halde, herhangi bir inhibitör pasifle tirici olabilir ya da olmayabilir.

Pasifle ebilen metallerin özelli i, anodik akım altında olu an korozyon ürünlerinin, buldukları ortamlarla da etkileşerek, metal yüzeyinde adsorplanmış ve kapatan, bir tabaka olu turabilmeleridir. Bu tabaka ço unlukla bir oksit ya da hidroksit tabakası olup nötr ya da nötre yakın ortamlarda daha kolay olu ur.

Pasifle me potansiyeline kadar olu an ve yüzeyi kapatan oksit tabakası, anodik akımın küçülmesine neden olur. Yüzeyde olu an tabakanın çözünürlü ü küçük oldu undan yüzeyi kapatır ve metal iyonların metal örgüsünü terk etmelerini zorlaştırır. Yani anodik reaksiyon için bir akım, gerilimin do masına neden olur. Sonuçta anodik inhibisyon meydana gelir. Diğer taraftan yüzey tabakası, katodik reaksiyonu üstlenecek olan iyon ya da moleküllerin metal yüzeyine geçişini de zorlaştırarak, katodik reaksiyon da önlenmi olur ve dolaylı bir katodik inhibisyon meydana gelir.

Pasifle ebilen bir metalin korozyon potansiyelini istenilen pasif potansiyellere getirmek ve orada tutmak için potansiyostatlar yardımıyla, istenilen potansiyel uygulamak olanaklıdır. Bu uygulamanın teknik adı, anodik koruma olup ekonomik ve mühendislik açısından uygulama zorlukları vardır. Oysa, aynı ortamda eklenen kimyasal maddeler yardımıyla da gerçekleştirilebilir. Bu tür maddeler pasifle tiriciler ya da anodik inhibitörlerdir. Olay da ço unlukla kimyasal pasifle tirme ya da anodik oksidasyon olarak adlandırılır.

Metal yüzeyinde reaksiyon ürünlerinin olu turdu u çözünürlü ü düşük tuzlarda pasifle meyi sağlar. Bu olaya tuz pasifliği denir ve bu gerçek pasifliğin olu umunu kolaylaştırır (Erbil 1984).

1.4.4.2. inhibitör Etkinliklerinin Saptanmasında Göz Önünde Bulundurulması, Gereken Genel İlkeler

Metal korozyonu etkileyen faktörler çok çeşitli oldu undan inhibitör uygulamalarında başarılı olabilmek için bazı ilkelere dikkat edilmesi gerekmektedir. Metalin türü

ortam, n bile imi çözeltilinin pH, çözeltilinin havalandırılma, havalandırılmaması, ortamda bulunması, muhtemel mikroorganizmalar, çözelti sıcaklığı, dizayn vb. etkin faktörlerdir. Korozyonullar ayarlandıktan sonra, zaman inhibitör kullanmadan bile korozyonu önlemek olanaklıdır. Örneğin katodik reaksiyonun oksijen redüksiyonu olduğu korozyon olaylarında herhangi bir şekilde oksijenin ortamdan uzaklaştırılması, korozyon hızını önemli ölçüde azaltacaktır. Diğer taraftan metalik malzemenin dizaynı, da gerek inhibitör seçimi ve gerekse kullanılan inhibitörün miktarı üzerinde etkin olacaktır.

Inhibitör az miktarda kullanıldığında, zaman ekonomik olur. Bu nedenle inhibitör seçiminden uygulama kolaylığına kadar en elverişli korozyonulların ayarlanması gerekir. Inhibitör seçimi ve etkinlik derecesinin saptanmasında göz önüne alınması gereken ve sisteme özgü olmayan bazı konular üzerinde konuşulmakta yarar vardır (Erbil 1984).

1.4.4.2.1. Metalin Doğası,

Bir inhibitörün etkinliği metalden metale farklıdır. Her metal için elektronik yapı farklı olduğu için inhibitörlerle etkileşimleri de farklı olacaktır. Etkileşim farklılıkları, inhibitör etkinliklerinin de farklı olmasına neden olur.

Herhangi bir inhibitör bazı metaller üzerine tamamen inhibitör etkisi gösterirken başka bazı metal için aynı iyon bile olabilmektedir. Inhibitör seçilirken korunacak metalin doğası, mutlaka göz önüne alınmalıdır.

Inhibitörlerin her metal için özel etki göstermeleri nedeniyle, birden fazla metalin bir arada kullanıldığı sistemlerde sorun çıkabilir. Bu durumda sistemdeki tüm metalleri birlikte koruyabilecek çalışmalar hazırlamak gerekir. Böyle bir çalışmanın hazırlanmasında, her metale özgü olan inhibitörlerden belirli oranlarda çalıştırmak yeterli değildir. Çünkü, metallere birinin korozyonunu önleyen bir madde diğer metaller için korozyon oluşturabilir. Söz konusu madde, koruyabildiği metal tek başına kullanılabildiği halde, farklı metaller bir arada kullanılmamalıdır (Erbil 1984).

1.4.4.2.2. Metal Yüzeyinin Durumu

Temiz ve parlak metal yüzeylerini korozyona karşı korumak için, kirli ve pürüzlü yüzeylere oranla daha az inhibitör gerekmektedir. Yüzeyde bulunan gresler, yağlar, korozyon ürünleri vb. tamamen uzaklaştırılmalıdır. Yüzeylerdeki bu tür kirliliklerin inhibitörlerle kimyasal etkilemeye girmeleri durumunda, servis sırasında önemli sorunlar çıkabilir. Inhibitör uygulamaları önce yüzey temizleme işlemleri mekanik olarak yapılabilir. Inhibitör uygulamaları da kimyasal olarak da yapılmaktadır. Paslı yüzeylerin temizlenmesi için çokça uygulanan bir yöntem metalin önce asitli fosfat çözeltisinde yıkanması, sonra da kromat inhibitörü içine daldırılıp bekletilmesidir (Erbil 1984).

1.4.4.2.3. Sistemin pH

Tüm inhibitörlerin en çok etkin olduğu bir pH aralığı vardır. Inhibitör uygulamaları yapıldığında, sistemlerden asitli olanlarda çözünmüş safzırlıklar önemli bir pH değeri imine neden olmayabilir. Ancak özellikle nötr ve yaklaşıklı nötr ortamlarda az miktardaki bir safzırlık bile önemli bir pH değeri imine neden olabilir. Özellikle yaklaşıklı nötr çözeltiler içinde pH denetimi daha çok önemli olmaktadır. Çözelti koruyorsa yüksek pH iyi ama Al gibi yüksek pH'da çözünenler için iyi değildir (Erbil 1984).

1.4.4.2.4. Sistemin Sıcaklığı

0-100°C aralığında kullanabilen inhibitörler için sıcaklık yükseldikçe etkinlik azalır. Birçok inhibitörlerde sıcaklık yükseldikçe etkinlik azalır. Birçok inhibitörler de sıcaklık yükseldikçe etkinliklerini tamamen kaybeder. Sıcaklık arttıkça inhibitör parçalanabilir, adsorpsiyon azalır. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklık ile artar, fiziksel adsorpsiyon sıcaklıkla azalır. Sıcaklığın yükselmesi kinetik hareketliliği artırır ve adsorpsiyonu zayıflatır. Yüzey adsorpsiyonu sonucu inhibisyon sağlanıyorsa, zayıf adsorpsiyon daha az koruma sağlayacaktır. Sıcaklığın artması, asit korozyonunu artırır. H hareketliliği artırır. Sıcaklığın artması ile O₂ çözünürlüğü azalacağından O₂ korozyonunu azaltır (Erbil 1984).

1.4.4.2.5. inhibitör Konsantrasyonu

Tüm inhibitörlerin yeterince etkin olabilmeleri için ortamda belirli bir deri imin üzerinde bulunması, gerekir. Ortama ilk eklenen miktarlar iyon ya da moleküllerle etkileşerek ya da yüzey filmi oluşturarak inhibitör azalır. Böylece inhibitör deri imini de artırır. Tüm olasılıkları dikkate alınarak, inhibitör deri imini daima korumasını, derilerinin bir miktar üzerinde tutulması, gerekir.

Bazı inhibitörlerin az kullanılması, hiç kullanılmamasından daha tehlikeli olabilir. Özellikle bu tür inhibitörlerin beklenmeyen bu tür olumsuzluklara karşı, başlangıçta derilerinin olasılıkları dikkate alınarak ilk aşamada etkinlik sağlanması deri imini biraz üzerindeki deri imine ulaşmak gerekir(Erbil 1984).

1.4.4.2.6. Havalanma ve Sıvı Hareketliliği

Nötr ortamlarda kullanılan inhibitörlerin çoğu yeterince etkin olabilmeleri için çözünmüş oksijene ihtiyaç vardır. Çözünmüş oksijen hava oksijeni ile denge halindedir. Inhibitörlerin oksijenle etkin olduğu ortamlarda çözünmüş oksijen azalacağından azalan oksijenin havadan alınması gerekir. Çözelti karıştırılmasıyla çözünme kolaylaşır. Karıştırılmayan çözeltide daha çok inhibitör kullanılması gerekir. Hareketli sistemlerde hava oksijeninin ve inhibitörün metal yüzeyine ulaşması kolay olur(Erbil 1984).

1.4.4.2.7. Mikroorganizmaların Etkisi

Sulu ortamlarda mikroorganizmalar bulunduğu zaman üç etki görülebilir.

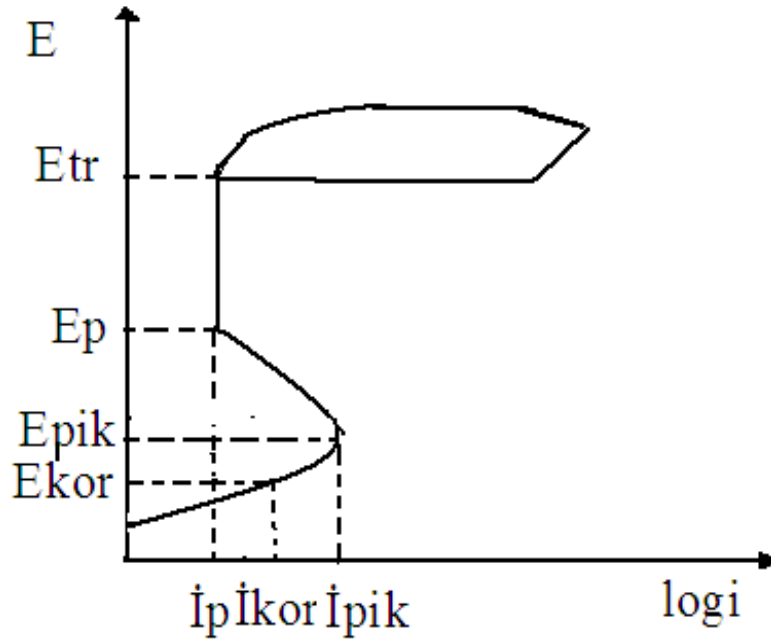
- 1- Sülfat redükleyici bakteriler, thyobacillus, ferrobacillus gibi bakteriler korozyon olayına doğrudan katılırlar. Bu organizmaların etkisiyle korozyon ürünü oluşur ve çukur korozyonu meydana gelir.
- 2- Metal yüzeyinde mantar büyümesi, metalin yüzeyinde meydana gelen mantar sıvı, akıntı, önlemler, sıvıların durmasını, korozif kirliliklerin daha çok birikmesine sebep olur.
- 3- Bakteriler, bakteri faaliyetleri sonucu inhibitör tüketerek korumayı, zayıflatırlar. Bu durumda inhibitör karışımına bakteri önleyici katkıların eklenmesi gerekir(Erbil 1984).

1.4.4.2. 8. Zehirlilik Ve Çevreye Etkisi

Seçilecek inhibitör çevre dostu olmalı, d. r. nhibitör seçilirken her ne suretle olursa olsun seçilecek inhibitör do aya zarar vermeyecek türden olmas, na özen gösterilmelidir. Seçilecek inhibitör do al ortamda k, sa sürede parçalanarak zarars, z bile enlerine ayr, labilmesidir. Metali korurken do am, z, kirletmemesine dikkat edilmelidir (Erbil 1984).

1.4.5. Anodik Koruma

Anodik koruma metalin potansiyelini korozyon potansiyeline göre daha anodik de erlerde tutularak korozyonu azaltma yöntemidir. Bu yöntem uygulanabilmesi için metalin pasifle e bilmesi ile ba lant, l, d, r. Konuyu daha ayd, nlat, labilmesi için ekil 1.12de verilen e ri üzerinde durmakta fayda vard, r.



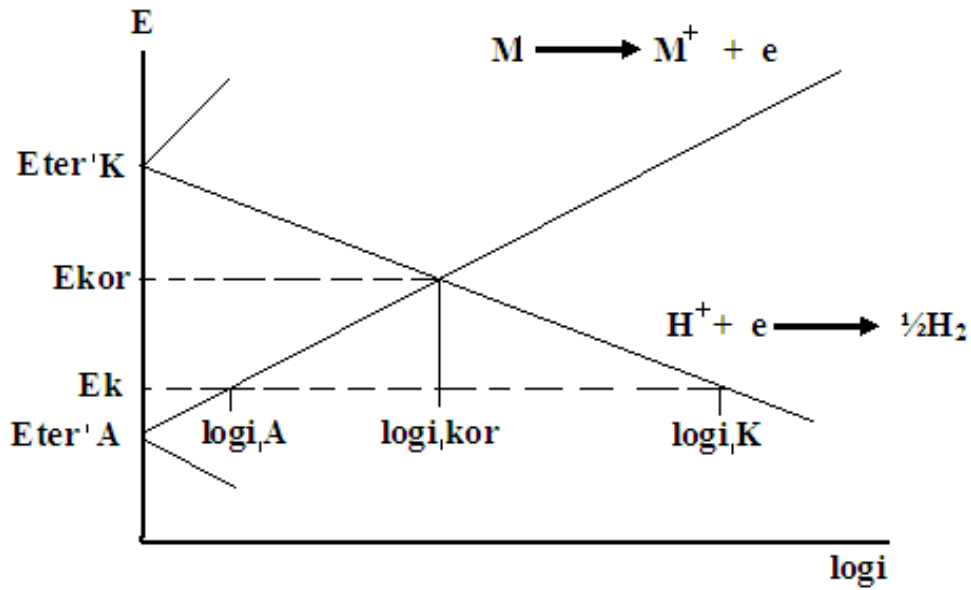
ekil 1.12. Pasifle en bir metalin E-logi e risi (Yüce 2011)

ekil 1.12de görüldü ü üzere korozyon potansiyelinden itibaren, ortama eklenen anodik inhibitörle potansiyel yükselerek E_{pik} azal, r. Ak, m, n maksimum de eri i_{pik} olup, bu noktadan sonra metal yüzeyi örtülerek ak, m i_p (pasiflik ak, m,) büyüklü üne ula , r. Metalin potansiyeli ise $E_p - E_{tr}$ aras, nda kald, , ya da ortama eklenen anodik inhibitörle potansiyel bu aral, kta tutuldu u müddetçe korozyon ak, m, büyüklü ü pasiflik ak, m, n, n

kadard,r. Bu ekildeki korozyonu önleme çapasif anodik korumaç olarak isimlendirilir. Potansiyeli $E_{cor}-E_{pik}$ aras,nda tutacak inhibitör miktar,, hiç inhibitör kullan,lmamas,ndan daha tehlikelidir. En az,ndan potansiyeli E_p de erinin üzerine ç,kar,lmal,d,r. D, ar,dan potansiyel uygulanarak potansiyostat yard,m,yla potansiyeli E_p ó E_{tr} aras,nda tutmaya ise çaktif anodik korumaç denir. Bu uygulama her metal için bu ekilde e ri elde edilemeyece inden risklidir (Yüce 2011).

1.4.6. Katodik Koruma

Katodik koruma, metalin potansiyelini ölçülen korozyon potansiyelinden daha negatif potansiyellere kayd,r,larak yap,lan korumaya katodik koruma denir. Katodik koruma d, ar,dan bir potansiyel uygulan,r buna çad, ak,m uygulamal, katodik korumaç yada korunacak metalden daha aktif bir metal ba lant,s, yap,l,r buna da çgalvanik anotla katodik korumaçad, verilir (Erbil 2012).



ekil 1.13. Katodik koruman,n temel ilkesi(Yüce 2011)

Katodik koruman,n temel ilkesi ekil 1.13. de ematik olarak gösterilmi tir. Görüldü ü gibi, ölçülen korozyon potansiyelinden daha negatif bir potansiyel (E_k) uyguland, , zaman metalin çözünme h,z, (anodik tepkime h,z,, i_A)küçülürken, katodik tepkime h,z,(i_k) büyümektedir. Katodik potansiyel metalin potansiyeline kayd,r,lmaz,yla metalin çözünme h,z,n,n s,f,r olaca , kolayca görülebilir.

ekil 1.13 te gösterilen diyagramda, katodik tepkimenin hidrojen indirgenmesi olduğu ve katodik potansiyellerde katodik ve anodik hızları nasıl değiştiğini gösterilmiştir. Gerçekte korozyon olayının hidrojen indirgenmesi ile yürümesi istenmez. Asitli ortamlarda bu kaçınılmaz olduğu için önlemler ona göre geliştirilir. Ancak çoğu zaman katodik koruma uygulamaları yapıldığında, ortamlar nötr veya nötre yakın ortamlardır. Bu ortamlarda katodik koruma uygulaması, esasen, metal yüzeyinde, hidrojen kırılganlığına neden olmaz, nedeniyle hidrojen çökmesi istenilmez ve katodik potansiyel hidrojen çökmesini izin verilmeyecek bir değerde tutulur. Bu durumlarda ise metalin çözünme hızı sınırlı olmaz ancak metalin bir miktar korozyonuna göz yumulur. Zin verilen korozyon hızı, hidrojen kırılganlığına neden olacağından, zarardan daha az zarar verir (Erbil 2012).

1.4.6.1. D, Akım Uygulama, Katodik Koruma

D, akım katodik uygulamada bir elektroliz devresi kurulur. Korunacak metal katot olacak şekilde bağlanır. Anot olarak da dayanıklı bir alaşım veya metal seçilir. Değişken direnç aracılığıyla bir miktar akım uygulanarak potansiyelin koruma potansiyel aralığına getirilmeye çalışılır ve potansiyel orada kalması sağlanır (Erbil 1985).

1.4.6.2. Galvanik Anotla Katodik Koruma

Bu yöntemde bir dış enerji kaynağı gerekmez. Bir elektroliz çözeltisine bir birine benzemeyen iki metal daldırıldığında iki metal arasında bir akım geçtiğini bir voltmetre ile ölçülebilir. Bu prensiple korunacak metalden daha aktif bir metal bağlanarak korunacak metal katot bağlanmaz, metal anot olur. Böylece çözünecek olan metal bağlanmaz, metal olur (Erbil 1985).

1.5. Korozyon Hızı, Belirleme Yöntemi

Korozyon hızının doğrudan ölçülmesi imkansızdır ve korozyon hızını belirlemek üzere, çalınan sistemler üzerinde doğrudan deneysel çalışmalar da yapılamaz. Korozyon hızı, direkt ve dolaylı yollardan belirlenir. Bunun için korozyonunun mekanizmasını ve oluşum koşullarını bilmek gerekir (Erbil 2012). Korozyon hızını belirlemek için kullanılan yöntemleri şu şekilde sıralayabiliriz. Kütle kaybı yöntemi, gaz ölçüm metodu,

Tafel ekstrapolasyonu yöntemi, Lineer polarizasyon yöntemi, alternatif akım empedans yöntemi şeklinde sıralayabiliriz.

2. ÖNCEK ÇALI MALAR

Chidiebere vd (2015), Q235 çeli inin HCl ve H₂SO₄ çözeltilerindeki korozyonuna askorbik asitin (AA) inhibisyon etkisini elektrokimyasal ve prob teknikler ile incelenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden AA'nın her iki çözeltide de karma inhibitör etkisi gösterdiği belirlenmiştir. İmpedans ölçümleri AA'nın metal yüzetine adsorplandığını göstermiştir. AA korozyon potansiyeline etki etmediği halde anodik ve katodik akımları yavaşlatmaktadır. AFM ve SEM ölçümlerine göre AA metal yüzeyinde koruyucu bir film oluşturmaktadır. İnhibitör ilavesi çukurluğunu ve porozite faktörünü azaltmakta ve metalin aktif olarak çözünmesini yavaşlatmaktadır. HCl çözeltisinde direnç zamanla artmakta, 72. saatte maksimuma ulaştıktan sonra bir miktar tekrar azalmaktadır. Buna karşın H₂SO₄ çözeltisinde çözelti ile temas süresi arttıkça direnç azalmaktadır. Çalışmamızda quantum kimyasal hesaplamalar ile AA'nın metal yüzeyine adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

Khalid vd (2015), N-(2-karboksiletiletilyofenil)-b-Alanin (I), etoksillenmiş b-Alanin N-[o-[(2-karboksi)tiyotiyo]fenil] (II) ve etoksillenmiş b-Alanin N-[o-[(2-amidoetil)tiyo]fenil] (III) bileşiklerini sentezleyerek karbon çeli in 1 M HCl çözeltisindeki korozyonunu önlemek amacıyla inhibitör olarak kullanılmışlardır. Bu amaçla çeşitli elektrokimyasal teknikler kullanılmış ve bazı kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır. Deneysel bulgular 3 bileşiminde etkin korozyon inhibitörleri olduklarını göstermiştir. İnhibisyon etkinlikleri derinliği ile artmaktadır. İnhibitörler karma etki göstererek hem anodik hem de katodik reaksiyonları hızlandırmakta, yavaşlatmaktadır. Elektrokimyasal ölçümler ve teorik hesaplamalar son derece uyumlu çıkmıştır.

Dasami vd (2015), 3-[(5-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-yilimino)metil]quinolin-2-ol (SB1) ve 3-[(5-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-yilimino)metil]quinolin-2-thiol (SB2) Schiff bazları, sentezlenmiş ve yumuk çeli in 1 M H₂SO₄ çözeltisindeki korozyonunu önlemek amacıyla inhibitör olarak kullanılmışlardır. Bu amaçla, kütle kaybı ve bazı elektrokimyasal

teknikler kullanılmı, t.r. inhibisyon mekanizması, belirlemek amacıyla adsorpsiyon izotermi çizilerek test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar inhibisyon etkilerinin inhibitör derişimlerine ve sıcaklıkla bağımlı olduğunu göstermiştir. Quantum kimyasal ölçümler yapılarak deneysel ölçümlerin sonuçları ile teorik hesaplamalar yapılmı, t.r.

Demirin korozif ortam ile muamele süresi arttıkça inhibisyon etkisi artmakta, 3 saatten daha uzun sürelerde ise inhibitörlerin yüzeyden desorbe olmaları nedeniyle etkinlik tekrar azalmaktadır. Sıcaklık arttıkça, ile etkinlik ve aktivasyon enerjisi azalmaktadır. Bu sonuç, adsorpsiyonun daha çok fiziksel olduğunu göstermektedir. inhibitörlerin metal yüzeyine adsorpsiyonları, Langmuir izotermine uymaktadır. Korozif ortama inhibitörlerin ilavesi ile anodik ve katodik Tafel sabitleri değişmektedir. Bu değişim, inhibitörlerin hem anodik hem katodik reaksiyonları mekanizması, değişimini göstermiştir. inhibitör içeren korozif ortama I^- , Br^- ve Cl^- iyonları ilave edilmiş ve sinerjistik etkileri incelenmiştir. Sinerjistik etkileri $I^- > Br^- > Cl^-$ sırasına göre değişmektedir. Demir metali 1 M H_2SO_4 çözeltisinde pozitif yüklü olduğundan I^- iyonları metal yüzeyine güçlü kimyasal bağlarla bağlanarak demir iyodür oluşturmaktadır. I^- iyonları metal yüzeyini Br^- ve Cl^- iyonlarına göre daha negatif yapmaktadır. Negatif yüklenmiş metal yüzeyine protonlanmış inhibitör molekülleri elektrostatik olarak tutunmaktadır. SB1 ile karşılaştırıldığında SB2 molekülünün HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı daha düşük bulunmuştur. Enerji farkının daha düşük olması SB2'nin daha iyi adsorplanacağını ve daha iyi inhibisyon sağlayacağını gösterir. Bu teorik sonuçlar elde ettikleri deneysel bulgular ile uyumludur. SB2 molekülü üzerinde HOMO elektronik yük yoğunluğu hemen hemen bütün molekül üzerine dağılmı, t.r. Dolayısıyla bu molekülün tamamının düzlemsel olarak metal yüzeyine elektron alması yapılarak adsorplanması beklenir. SB1 molekülüne ise yük yoğunluğu daha çok quinolin grubu üzerinde yoğunlaşmaktadır. Dolayısıyla bu molekül quinolin grubu üzerinden metal yüzeyine tutunmakta ve geriye kalan kısım yüzeye dik bir şekilde yönelmektedir.

Esmaili vd (2015), N,N' -[2,20-tiyokarbonilbis(hidrazin-2,1-diyl)bis(tiyoxometilen)] dibenzamid (T1) ve N,N' -[2,20-tiyokarbonilbis(hidrazin-2,1-diyl)bis(tiyoxometilen)] bis(4-metoksibenzamid) (T2)'nin karbon çeliğin 1 M HCl çözeltisindeki korozyonuna inhibisyon etkileri potansiyodinamik polarizasyon, EIS ve SEM teknikleri ile incelenmiştir. 0,2 mM T1 ve T2 derişimlerinde %96,9 ve %98,2 inhibisyon etkinlikleri

elde edilmiştir. İnhibitörlerin çelik üzerine adsorpsiyonlar, Langmuir izotermine uymaktadır. SECM sonuçları, karbon çeliğin üzerinde adsorpsiyon filmi olduğunu göstermiştir. Polarizasyon ölçümleri her iki bileşenin karma inhibitör olduğunu göstermiştir. Bileşenlerin yüksek inhibisyon etkinlikleri molekül yapılarında N, S, O atomları, ve aromatik elektronlar, n, n varlığı, ile açıklanmıştır. İnhibitör derinimlerinin artması, ile EIS sonuçlarından elde edilen kapasitans değerlerinin azalması, ve direnç değerlerinin artması, dielektrik sabitinin azalması, n, veya elektriksel çift tabaka kalınlığının artması, n, göstermektedir olup inhibitörlerin metal yüzeyine adsorplanarak etki ettiğini göstermiştir. T2 molekülünde ilave 2 metoksi grubunun varlığı, demir ile daha iyi etkileşerek inhibisyonu arttırmaktadır. SECM ölçümleri, inhibitör ortamında, inhibitörsüz ortam ile karşılaştırıldığında akımların azalması, n, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorplanarak yüzeyde koruyucu bir film oluşturduğunu göstermiştir. T1 Ve T2'nin standart serbest entalpileri sırasıyla, ile -39,36 -42,46 kJ/mol olup daha çok kimyasal olarak yüzeye tutunmaktadır.

Abd El-Lateef vd (2015), iki yeni imidazol türevi Schiff bazı, sodyum 3-[[1-karboksi-3-(metiltilyo) propil] imino] metil]-4-hidroksibenzensülfonat (S1) ve sodyum 3-[[1-karboksi-2-feniletıl] imino] metil]-4-hidroksibenzensülfonat (S2), sentezlenerek yumuak çeliğin 1 M HCl çözeltisinde korozyon inhibisyon etkileri potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans ve lineer polarizasyon direnci yöntemleri ile incelenmiştir. Her iki inhibitör de karma inhibitör olarak etki etmektedir. İnhibisyon etkinlikleri inhibitör derinimi ile artmaktadır. İnhibitörlerin metal yüzeyine adsorpsiyonlar, Langmuir izotermine uymaktadır. Sıfır yük potansiyeli ölçümleri yapılarak adsorpsiyon mekanizması tartışılmıştır. Teorik hesaplamalar yapılarak korozyon inhibisyon etkileri ve molekül yapıları arasında kolerasyon kurulmuştur. İnhibitörlerin yüksek etkinlikleri hetero atomları ve aromatik halkadaki donör elektronları, ile demirin boş d orbitallerinin etkileşimi ile açıklanmıştır. Molekül büyüklükleri inhibisyona ayrıca katkı yapmaktadır. S2'nin S1'den daha etkin olması, bu moleküldeki ilave bir benzen halkasının bulunması, ile açıklanmıştır.

Solmaz (2014), 5-(4-Dimetilaminobenziliden)rodaninon (DABRh) 0,5 M HCl çözeltisinde yumuak çeliğin yüzeyine adsorpsiyonunu ve korozyon inhibisyon mekanizmasını, çalışmıştır. Bu amaçla çok sayıda elektrokimyasal teknik ve tarama,

elektron mikroskopu kullanılm, t.r. Metalin s, f, r yük potansiyeli belirlenerek adsorpsiyon mekanizması, ayrıca tartılm, t.r. Elde edilen deneysel bulgular DABRh'n asidik ortamda yumu ak çeli in korozyonuna karşı, çok iyi bir korozyon inhibitörü olduğunu göstermiştir. İnhibisyon s, cakl, n azalması, ve inhibitör deri iminin artması, ile artmaktadır. İnhibitör daha çok katodik mekanizmaya etki etmekle birlikte karma inhibitör olarak etki etmektedir. Yüksek inhibisyon etkisi DABRh moleküllerinin metal/çözelti ara yüzeyine adsorplanması, ve koruyucu bir film oluşması, ile açıklanmıştır. Kronoamperometri ölçümleri yüzeyde oluşan filmin oldukça kararlı ve yüzeyde iyi tutunduğunu göstermiştir. İnhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir modeline uymaktadır. DABRh moleküllerinin metal yüzeyine tutunması, elektrostatik etkileşimler ve molekül yapısında bulunan ortaklanmam, elektron çiftleri ile metalin boş d orbitalleri arasında koordine kovalent bağ oluşumu ile gerçekleşmektedir.

Solmaz (2015), Vitamin B12'n demirin yüzeyindeki kararlılığı, ve inhibisyon mekanizmasını, çalışmış, t.r. İnhibitörlü ve inhibitörsüz HCl çözeltilerine daldırılmış, çelik numunelerin yüzeyleri SEM, AFM ve EDX teknikleri ile incelenmiştir. Metal yüzeyinde oluşan Vitamin B12 filminin korozi ortamındaki kararlılığı, EIS, dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri ile belirlenmiştir. İnhibitör filmi metal yüzeyine hemen hemen homojen olarak dağılmakta ve korozi ortamında oldukça kararlı olmaktadır.

Morales-Gil vd (2014), 2-merkaptobenzimidazol ile karbon çeliğinin 1 M HCl çözeltisindeki etkileşimini X-ray fotoelektron spektroskopisi ile incelemiştir. Parlatılmış, çelik yüzeyi demir oksit/hidroksit bileşiklerini içermektedir. Örnekler HCl çözeltisine daldırıldığında çözülerek demir klorür filmine dönüşmektedir. Metal inhibitörlü ortama daldırıldığında demirin çözünerek tuz oluşması önlenmektedir. MBI molekülleri demir bileşiklerinin olmadığı, temiz yüzeylere tutunmaktadır. Cl⁻ iyonları, n, n bu bölgedeki fonksiyonu incelenmiştir.

Hegazy vd (2013), yeni bir yüzey aktif madde, N-(2-(2-mercaptoacetoxy)ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide, sentezleyerek karbon çeliğinin 1,0 M HCl çözeltisinde korozyonuna inhibisyon etkisini farklı s, cakl, klarda deneysel teknikler kullanarak araştırmışlardır. İnhibitörün etkinliğinin s, cakl, kla biraz azaldığını,

belirlemlerdir. İnhibitör karma inhibitör olarak etki etmektedir. Çal, şlan molekölün metal yüzeyine kimyasal olarak tutundu u deneysel verilerden belirlenmi tir.

Regina FuchsóGodec, Miomir G. Pavlovi , Milorad V. Tomi (2013); Vitamin Cın (Askorbik Asit) paslanmaz çeli in farklı deri imlerde HCl çözeltilerindeki korozyonuna inhibisyon etkisini çal, m, lard,r. Vitamin Cın paslanmaz çeli in korozyonunu yava latt, ,

Hegazy vd (2012), 2-((pyridin-2-ylimino)methyl)phenol (S1), 2-((hexadecylimino)methyl)phenol (S2), 2-((4-hydroxyphenylimino)methyl)phenol (S3), and 1-(4-(2-hydroxybenzylideneamino) phenyl)ethanone (S4) moleküllerinin karbon çeli ine inhibisyon etkilerini hidroklorik asitte de i ik teknikler kullanarak ara t,rm, lard,r. S2 molekölünün en yüksek etkinli e sahip oldu u belirlenmi tir. Elektrotlar,n etkinlikleri ve moleküllerin kimyasal yapı,lar, aralarında ili kurarak tart, m, lard,r. Bütün moleküllerin karma inhibitör olarak davrand, , belirlenmi tir.

Singh (2012), 3-(4-((Z)-indolin-3-ylideneamino)phenylimino)indolin-2-one Schiff base (PDBI) Schiff baz,n,n yumu ak çeli in korozyonuna inhibisyon etkisini 1,0 M HCl çözeltilinde de i ik elektrokimyasal teknikleri kullanarak incelemi tir. Çal, şlan bile i in yumu ak çeli in korozyonu için çok iyi bir inhibiöt oldu unu ve bile i in karma inhibitör olarak davrand, ,n, belirlemi tir. Bile i in metal yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktad,r

Döner vd (2011), yumu ak çeli in asidik ortamdaki korozyonuna 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole ve 2-mercaptothiazolineın inhibisyon etkilerini deneysel ve teorik olarak çal, m, lard,r. Elde ettikleri deneysel bulgulara göre her iki inhibitöründe yüksek etkinli e sahip olmaktadır. Yüksek etkinlikleri inhibiötrlerin metal yüzeyine güçlü bir şekilde tutunmalar, ile açıklanm, t,r. 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole molekölünün yapı,s,nda fazladan óNH2 grubunun olmas, etkinli ini daha da arttırmaktadır,r.

Solmaz vd (2011), bu çal, mada 2-((5-merkapto-1,3,4-tiadiazol-2-ylimino)methyl) fenol if baz, (MTMP)ın,n yumu ak çeli in korozyonu üzerine inhibisyon etkisi 0,5 M HCl çözeltilinde çal, şld,. Elde edilen sonuçlar 0,5 M HCl çözeltilinde (MTMP)ın iyi bir inhibitör oldu unu göstermi tir. Polarizasyon ölçümleri (MTMP)ın kar, şık tip inhibitör

olarak davranır, anodik ve katodik reaksiyon kontrollü olduğunu göstermiştir. İnhibisyon veriminin inhibitör konsantrasyonuna bağlı olarak, 1,0 mM (MTMP) için varlığı, % 97'ye ulaşmıştır, belirtilmiştir. (MTMP) için yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu bulunmuştur.

Amin vd (2011), yumuşak çeliğin asidik ortamdaki korozyonuna bazı yeni sentezlenmiş glisin türevlerinin inhibisyon etkilerini araştırmışlardır. Çalışılan moleküllerin hem anodik hem de katodik reaksiyonu yavaşlattığını, belirlemiştir. Moleküllerin metal yüzeyine adsorpsiyonu temkin adsorpsiyon izotermine uymaktadır.

R. Solmaz (2010); Yumuşak çeliğin 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonuna 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiolün inhibisyon etkisini çeşitli elektrokimyasal, ve spektroskopik tekniklerle incelemiştir. Çalışılan inhibitörün çeliğin asidik ortamdaki korozyonunu önemli ölçüde azattığını, belirlemiştir. Yüksek etkinlik, inhibitör molekülünün metal yüzeyine adsorplanarak koruyucu bir film oluşturması ile açıklanmıştır.

Khaled (2010), bakır nitrik asitteki korozyonuna bazı amino asitlerin inhibisyon etkilerini deneysel ve teorik olarak çalışmıştır. Bu kimyasalların korozif ortama eklenmesinin bakır korozyon hızını önemli ölçüde azalttığını, belirlemiştir.

Zhang vd (2009), alkil imidazolyum iyonik sıvılar, yumuşak çeliğin hidroklorik asitteki korozyonuna inhibitör etkilerini farklı sıcaklıklarda araştırmışlardır. Çalışılan inhibitörlerin hem anodik hem de katodik reaksiyonu yavaşlattığını, belirlemiştir. Bazı termodinamik verileri deneysel olarak hesaplayarak inhibisyon mekanizmasını önermiştir.

Behpour vd (2009), yeni sentezlenmiş bazı Schiff bazları, 304 çeliğinin korozyonuna inhibisyon etkilerini 1,0 M HCl çözeltisinde elektrokimyasal teknikler kullanarak incelemiştir. Çalışılan bütün bileşiklerin karma inhibitör olarak davranması, ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak metal yüzeyine tutunduklarını, belirlemiştir. Bazı termodinamik parametreler hesaplanarak tartışılmıştır. Bileşiklerin farklı inhibisyon etkinlikleri kimyasal yapıları, farklı olmaları ile açıklanmıştır.

Keleş vd (2008), 6-amino-*m*-cresol ve Schiff baz, *n,n* yumu ak çeli in HCl çözeltisindeki korozyonuna inhibisyon etkilerini ara t, r, m, lard, r. Çal, , lan bile iklerin karma inhibitör olarak etki ettiklerini belirlemi lerdir. nhibitör deri iminin artmas, ile inhibisyon etkinli ide artmaktadır. PZC ile metal yüzeyinin yükünü belirleyerek inhibisyon mekanizmas, önermi lerdir.

Solmaz vd (2008), 2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol (2A5MT)ün yumu ak çelik üzerine 0,5 M HCl çözeltisinde adsorpsiyonu ve korozyonuna inhibitör olarak etkisi uzun ve k, sa bekletme sürelerinde ara t, r, lm, t, r. Bu amaçla, potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), lineer polarizasyon (LPR), termogravimetrik analiz (TGA) teknikleri uygulanm, t, r. Ayr, ca hidrojen ç, k, miktarlar, belirlenmi , bekletme süreleri ile aç, k devre potansiyeli takip edilerek yüzey foto raflar, çekilmi tir. 2A5MTün 0,5 M HCl çözeltisinde hem anodik hem de katodik reaksiyonlar, yava latt, , için karma inhibitör oldu u belirlenmi tir. Sonuçlar 2A5MTün 1,0x10⁻² M deri imde 120 saat sonunda % 99dan fazla etkinli e sahip oldu unu göstermi tir.

Karda ve Solmaz (2006), barbitürik asit (BA), etil barbitürik asit (EBA) ve 2-tiyobarbitürik asit (2-TBA)ün 0,5 M HCl çözeltisinde yumu ak çeli in korozyonuna kar , inhibitör etkisi 1, 5 ve 10 mMØ, k deri imlerde ara t, r, lm, t, r. Elektrokimyasal çal, malar; elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve lineer polarizasyon direnci yöntemleriyle yap, lm, t, r. nhibisyon etkinlikleri deri im ve inhibitörün yap, s, yla ili kilendirilmi , impedans ölçümleri ile elde edilen sonuçlardan etkinli in 2-TBA > BA > EBA ekinde oldu u belirlenmi tir. 2-TBA inhibitörünün Langmuir adsorpsiyon izotermine uydu u ve 168 saat dald, rma süresi sonunda yumu ak çeli i % 97,7 oran, nda korudu u belirlenmi tir. Farkl, dald, rma sürelerinde al, nan impedans ölçümlerine göre iki farkl, e de er devre modeli önerilmi tir.

Solmaz vd (2005), rodaninün yumu ak çelik üzerine korozyon performans, 0,5 M HCl çözeltisi içinde ara t, r, lm, t, r. Bu amaçla de i ik elektrokimyasal testler uygulanm, t, r. Elde edilen sonuçlar yumu ak çelik yüzeyinde rodaninin adsorpsiyonundan dolayı, koruyucu film olu turarak ve metalin çözünmesini zorla t, r, maktadır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Kimyasallar: HCl, HNO₃, , CH₃CH₂OH, 5-Merkapto-1-metiltetrazol (C₂H₄N₄S) (MMT).

Çal, ma Çözeltileri: 1 M HCl, 1 M HCl+10 mM MMT, 1 M HCl+5 mM MMT, 1 M HCl+1 mM MMT, 1 M HCl+0,5 mM MMT, 1 M HCl+0,1 mM MMT çözeltileri.

Çal, ma Elektrotlar,:

Çal, ma Elektrotu : Yumu ak Çelik (YÇ)

Referans Elektrot : Gümü - gümü klorür elektrot (Ag, AgCl/Cl⁻)

Kar , Elektrot : Platin

Potansiyostat-Galvanostat (CHI 660D): Elektrotlar,n elektrokimyasal olarak temizlenmesi ve elektrokimyasal ölçümlerde kullan,lm, t,r.

Su banyosu (Nüve): Çözeltilerin s,cakl,klar,n,n ayarlanmas,nda kullan,lm, t,r.

Etüv (Nüve): Elektrotlar,n kurutulmas,nda kullan,lm, t,r.

Desikatör: Elektrotlar,n muhafaza edilmesi için kullan,lm, t,r.

Manyetik Kar, t,r,c,: Çözeltileri kar, t,r,mak için kullan,lm, t,r.

Mekanik Parlat,c, (Imro Propol-VTD): Elektrotlar,n yüzeylerinin parlat,lm,as,nda kullan,lm, t,r.

Cam Hücre: Elektrokimyasal ölçümlerde kullan,lm, t,r.

Ultrasonik Banyo: YÇ elektrotun yüzeyinin temizlenmesi ve inhibitörlerin çözülmesi için kullan,lm, t,r.

Kronometre: Süreyi ölçmek için kullan,lm, t,r.

Taramal, Elektron Mikroskobu (SEM) (JEOL 6510): Elektrotlar,n yüzey görüntülerinin incelenmesinde kullan,lm, t,r.

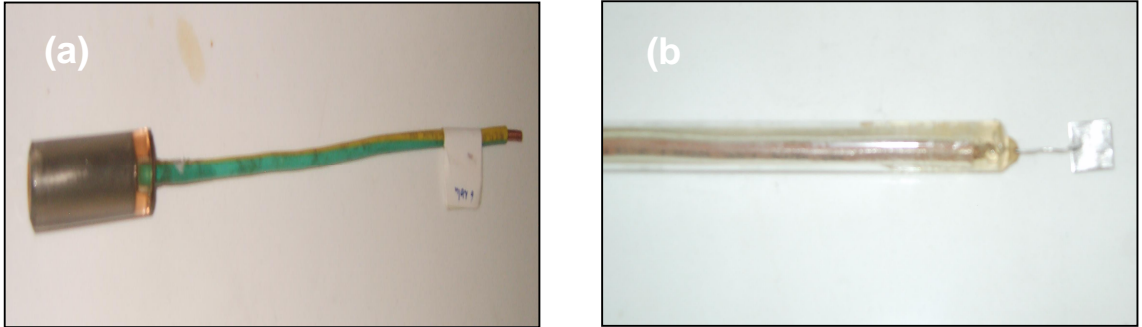
Enerji Da ,lm, X-Ray Spektroskopisi (EDX) (JEOL 6510): Elektrotlar,n yüzeylerinin kimyasal bile imlerinin belirlenmesinde kullan,lm, t,r.

Manyetik Kar, t,r,c,: Çözeltileri kar, t,r,mak için kullan,lm, t,r.

3.2. Metod

3.2.1. Elektrotlar, n, n Haz, rlanmas,

Çal, ma elektrotlar, (YÇ) çubuklardan yakla ,k 5 cm uzunluklarda kesilip bir ucuna iletkenli i sa lamak için bak, r tel geçirildikten sonra sadece ölçüm yap, lacak di er ucu aç, kta kalacak ekilde polyester içerisine gömülerek haz, rlanm, t, r. Bu ekilde haz, rlanan elektrotlar, n çözelti ile temas eden yüzey alan, $0,785 \text{ cm}^2$ dir. Haz, rlanan elektrotlar, n yüzeyleri bütün ölçümlerden önce de i ik tanecik boyutlu (320-1200) z, mpara ka , tlar, ile parlat, ld, ktan sonra s, ras, yla saf su, etanol ve sonra tekrar saf su ile y, kanm, ve ultrasonik banyoda bir süre bekletilerek z, mparalama sonras, nda yüzeydeki partiküller uzakla t, r, lm, t, r. Ultrasonik banyodan ç, kar, lan elektrotlar tekrar etanol ve sonra saf su ile iyice y, kanarak peçete ile kurutulmu ve çal, ma çözeltisine dald, r, lm, t, r.



ekil 3.1. YÇ (a) ve Pt (b) elektrotlar, n resimleri

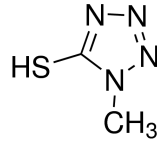
Platin elektrotlar, 2 cm^2 yüzey alan, na sahip $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ boyutlar, ndaki levhalar Pt tel ile bak, r kabloya ba lanm, ve ölçüm yap, lacak yüzey alan, d, ar, da, bak, r kablo tamamen kapat, lacak ekilde cam içerisine gömülerek haz, rlanm, t, r. Platin elektrotun yüzeyi ölçümlerden önce $1:1 \text{ HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinde yakla ,k 5 dakika bekletilmi ve kimyasal olarak temizlenmi tir. Referans elektrotun iç çözeltisi potansiyelin sabit tutulmas, amac, ile periyodik olarak temizlenmi ve taze haz, rlanm, 3 M KCl çözeltisi ile doldurulmu tur.

3.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması,

1,0 M HCl çözeltisi analitik saf, kalıta HCl stok çözeltisinin destile su ile seyreltilmesi ile hazırlanmış, t.r. MMT uygun miktarlarda tartılarak 500 mL'lik balonjollere alınmış, ve bir miktar asit çözeltileri ile ultrasonik banyoda çözüldükten sonra aynı çözeltiler ile 500 mL'ye tamamlanarak 10 mM MMT stok çözeltisi hazırlanmış, t.r. Hazırlanan stok çözelti uygun hacimlerde asit çözeltileri ile seyreltilerek değişik derişimlerde (10 mM, 5 mM, 1 mM, 0,5 mM, 0,1 mM) inhibitör çözeltileri hazırlanmış, t.r. Ölçümler esnasında çözeltilerin sıcaklığı, termostat ile sabit tutulmuştur.

3.2.3. Korozyon Testleri

Korozyon testleri inhibitör içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 25°C'de atmosfere açık koşullarda yapılmış, t.r. Çalışma elektrotu çözeltilere 1 saat daldırıldıktan sonra ölçümler yapılmış, t.r. Kullanılan inhibitörün yapısı, ekil 1'de verilmiştir.



ekil 3.2. 5-Merkapto-1-metiltetrazolün molekül yapısı,



ekil 3.3. YÇ elektrotların mekanik parlatılmasında parlatılması, (a) ve üç elektrot sistemi ile elektrokimyasal ölçümlerin alınması, (b)

3.2.3.1. Akım-Potansiyel Emleri

Çalınan elektrotlar, katot, Pt anot ve Ag/AgCl referans elektrot olacak şekilde 3 elektrot tekniği kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler YÇ elektrotların potansiyeli dengeye geldikten sonra açık devre potansiyelinden daha katodik potansiyellerden başlayarak açık devre potansiyelinden daha pozitif potansiyellere 1 mV s^{-1} tarama hızıyla potansiyodinamik olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.2. Lineer Polarizasyon Direnci

Lineer polarizasyon direnci belirleme ölçümleri açık devre potansiyelinden 10 mV daha negatif potansiyelden başlayarak açık devre potansiyeline göre +10 mV daha pozitif potansiyeye kadar 1 mV s^{-1} tarama hızıyla yapılmıştır. Elde edilen akım-potansiyel emlerinin üzerinden polarizasyon dirençleri hesaplanmıştır.

3.2.3.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

EIS ölçümleri açık devre potansiyelinde 100 kHz frekandan başlayarak 0,01 Hz'e kadar 5 mV genlik uygulanarak yapılmıştır.

3.2.3.4. Açık Devre Potansiyelinin Zamanla Değişimi

Çalınan elektrotlar, katot, Pt anot ve Ag/AgCl referans elektrot olacak şekilde 3 elektrot tekniği kullanılarak yapılmıştır. YÇ elektrotlar çözeltiliye daldırıldıktan sonra 3600 s boyunca açık devre potansiyelinin (E_{ocp}) zamanla değişimi grafiğine geçirilmiştir.

3.2.3.5. Sıfır Yük Potansiyelinin Belirlenmesi: EIS tekniği ile deşik potansiyelerde belirli genlikte R_p değerleri elde edilmiş ve uygulanan potansiyele karşı grafiğine geçirilerek sıfır yük potansiyelleri belirlenmiştir.

3.2.3.6. Taramalı Elektron Mikroskopu

YÇ elektrotlar belirli bir süre inhibitörlü ve inhibitörsüz asit çözeltilerinde bekletildikten sonra yüzeylerinin yapısını SEM ile incelenmiştir.

3.2.3.7. Enerji Dağılımı, X-Işın, Spektroskopisi

YÇ elektrotlar belirli bir süre inhibitörlü ve inhibitörsüz asit çözeltilerinde bekletildikten sonra yüzeyinin elementel bileşimi EDX ile belirlenmiştir. Ayrıca, inhibitör moleküllerinin yapısında bulunan ve adsorpsiyon aktif merkezleri oldukları bilinen bazı atomların metal yüzeyindeki dağılımları, EDX-haritalama yöntemi ile incelenmiştir.



Resim 3.4. SEM-EDX cihazı,

3.2.3.8. Kronoamperometri

YÇ yüzeyinde oluşan inhibitör filminin kararlılığını, kronoamperometri tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla, YÇ inhibitörlü ve 10 mM inhibitör içeren çözeltilere 1 saat daldırıldıktan sonra, açık devre potansiyelinden itibaren +100 mV anodik ve -100 mV katodik potansiyel 3600 s boyunca uygulanmış ve sistemden geçen akım yoğunluğu zamanla takip edilmiştir.

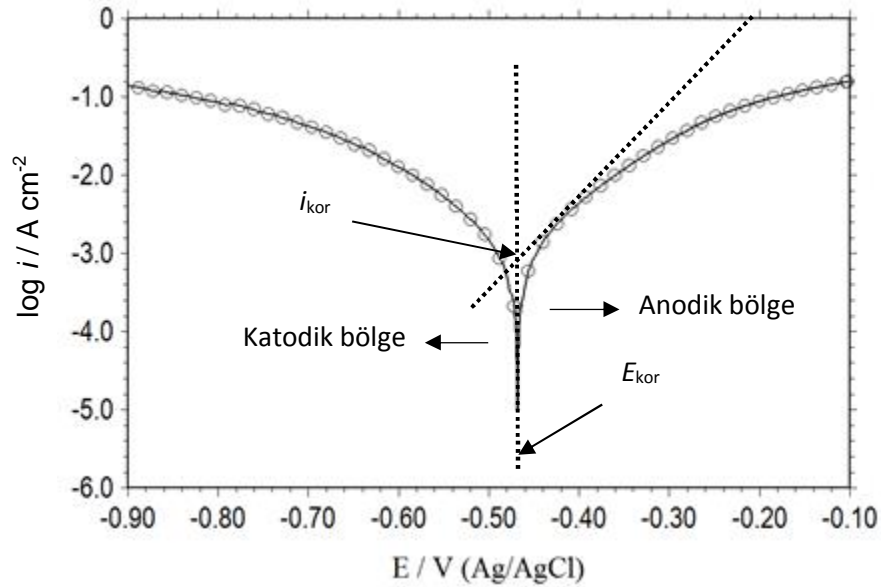
3.2.3.9. Dönümlü Voltametri

Metal yüzeyinde oluşan filmin kararlılığını incelemek için ayrıca dönümlü voltametri tekniğinden yararlanılmıştır. Aynı şekilde açık devre potansiyeli ile +100 mV anodik ve -100 mV katodik potansiyel aralıklarında 10 mV s⁻¹ tarama hızında dönümlü voltamogramlar elde edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTI MA

4.1. Ak,m-Potansiyel E rileri

Çeli in asidik ortamdaki korozyon kineti i hakk,nda bilgi elde etmek amac, ile ak,m-potansiyel e rileri elde edilerek analiz edilmi tir. YÇ'ın 1,0 M HCl çözeltilisinde 1 saat daldırma süresi sonunda elde edilen yar, logaritmik ak,m-potansiyel e risi ekil 4.1'de verilmektedir. Elde edilen e ri incelendi inde hem anodik hem de katodik bölgelerde Tafel davran, , sergiledi i görülmektedir (Oguzie vd 2007). Bu davran, elektrot yüzeyinde hem katodik bölgelerde hidrojen gaz, indirgenmesi hem de anodik bölgelerde demirin çözünme reaksiyonlar,n,n yük transfer kontrollü gerçekleşti ini göstermektedir. Bu ko ullarda demirin korozyon potansiyeli -0.468 V'tur.



ekil 4.1. YÇ elektrotun 1 M HCl çözeltilisinde 1 saat sonunda elde edilen yar, logaritmik ak,m-potansiyel e rileri

Korozyon potansiyelinden itibaren daha katodik potansiyellere gidildi inde, gözlenen ani ak,m art, , elektrot yüzeyinde hidrojen iyonlar,n,n hidrojen gaz,na indirgenmesine kar ,l,k gelmektedir.



Potansiyelin korozyon potansiyeline göre daha pozitif potansiyellere taranmas, ile demirin çözölmekte ve ak,m art, , olmaktadır.



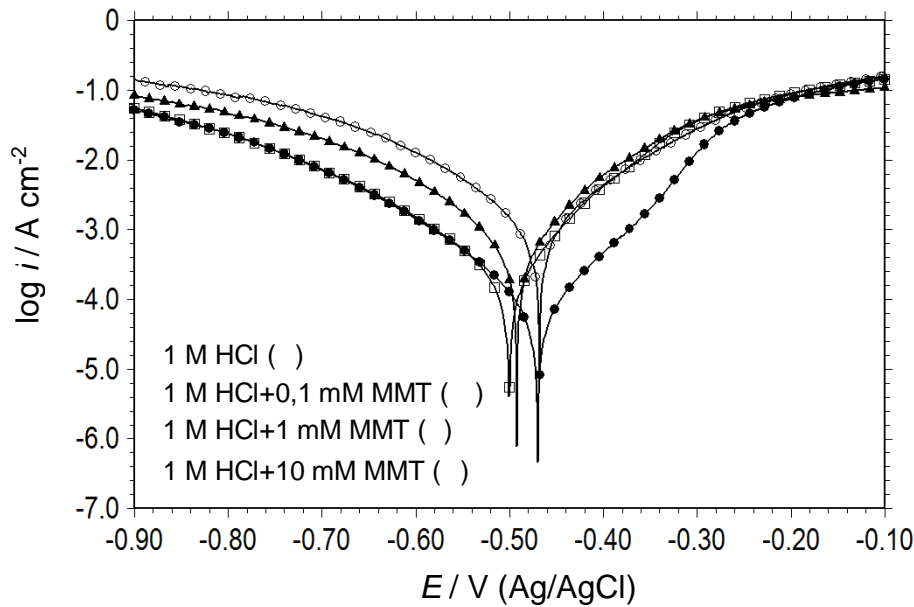
Korozyon potansiyelinden 50 mV daha pozitif potansiyelden itibaren ak,m,n 10 kat artt, , bölgede E -log*i* grafi inin do rusall,k göstermesi, demirin çözünmesinin yük transfer kontrollü oldu unu göstermektedir. Demirin çözünmesi ile birlikte yüzey alan, artmakta ve ak,m art, , daha da h,zlanmaktadır.

YÇønin 1,0 M HCl çözeltisinde inhibitörsüz ve de i ik deri imlerde MMT içeren ortamlarda elde edilen yar, logaritmik ak,m-potansiyel e rileri ekil 4.2øde verilmektedir. Grafiklerden korozyon potansiyeli (E_{kor}), korozyon ak,m yo unlu u (i_{kor}), anodik Tafel e imi (b_a), katodik Tafel e imi (b_k), kütle kayb, (W), ve inhibisyon etkinli i (I %) gibi elektrokimyasal parametreler hesaplanm, ve Tablo 4.1øde verilmi tir. I % a a ,daki ba ,nt, kullan,larak korozyon ak,m yo unluklar,ndan hesaplanm, t,r.

$$I\% = \left(\frac{i_{\text{kor}} - i'_{\text{kor}}}{i_{\text{kor}}} \right) \times 100 \quad (4.3)$$

Bu e itlikte i_{kor} and i'_{kor} s,ras, ile inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlardaki korozyon ak,m yo unluklar,d,r. Korozyon ak,m yo unluklar, e rilerin do rusal k,s,mlar,n,n korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesi ile belirlenmi tir. W de erleri korozyon ak,m yo unluklar, kullan,larak Faraday yasalar,na göre teorik olarak hesaplanm, t,r. Elde edilen e riler ve Tablo 4.1 incelendi inde demirin HCl çözeltisindeki korozyon davran, , MMT deri imine son derece ba l,d,r. HCl çözeltisine MMT ilave edildi inde korozyon uygulamalar,nda arzu edildi i gibi hem anodik metal çözünme hem de katodik hidrojen gaz, olu umu reaksiyonlar,na kar ,l,k gelen ak,m yo unluklar, azalmaktadır. inhibitörsüz

ortam ile kaynaşmış, ortamda inhibitor ilave edilmesi inhibitor derinimine bağlı olarak elektrotun korozyon potansiyelini bir miktar daha negatif potansiyele kaydırmaktadır. Bu nedenle MMT karma inhibitor olarak kullanılabilir, olup daha çok anodik reaksiyona etki etmektedir. Inhibitor deriniminin artması ile inhibisyon daha da artmaktadır. Bu davranış, MMT moleküllerinin metal yüzeyine adsorplanarak etki ettiğini göstermektedir (Goulart vd 2013). Ancak, derinim etkisi anodik ve katodik reaksiyonlar üzerindeki etkisi farklı olmaktadır. Derinim artması ile katodik bölgelerde meydana gelen hidrojen gaz oluşumuna karşılık gelen indirgenme reaksiyonunun hızı azalmaktadır. Bu davranış, ortamda inhibitor moleküllerinin artması ile katodik bölgelerin daha fazla kapatıldığını göstermektedir. Ancak, derinim 5 mM'a kadar artması, anodik reaksiyon üzerine önemli etki etmediği görülmektedir. Derinim 10 mM'a artması durumunda ise ani ve büyük miktarda akım düşüşü gözlenmektedir. Bu sonuç, anodik bölgelerin yeterli ölçüde kapanabilmesi için kritik bir derimde MMT moleküllerinin ortamda olması gerektiğini göstermektedir. En düşük korozyon akım yoğunluğu ve en yüksek inhibisyon etkinliği 10 mM MMT çözeltisinde elde edilmiştir. Ekonomik boyutu da dikkate alınarak daha yüksek derinimlerde çalışılması önerilmektedir.



Şekil 4.2. YÇ elektrotun inhibitör içermeyen ve de i iki derinimlerde MMT içeren 1 M HCl çözeltilerinde elde edilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri

Şekil 4.2 ve Tablo 4.1'den de görüldüğü gibi katodik akım-potansiyel eğrileri hemen hemen paralel olup katodik Tafel eğimleri önemli ölçüde değişmemiştir. Bu davranış, HCl

çözeltilisine MMT ilavesinin hidrojen iyonları, hidrojen gazı, indirgenmesine ait reaksiyonun mekanizması, etkilemediğini göstermektedir. H^+ iyonları katodik bölgelerde indirgenmesi yük transferi kontrollü olarak gerçekleşmektedir (Lebrini vd 2005; Musa vd 2005; Li vd 2005).

Katodik davranışına aksine, anodik Tafel eğimleri derinimin artması ile bir miktar azalmaktadır. Bu derinimin artması, anodik reaksiyonun mekanizması, etki ederek inhibisyonu sağlar, göstermektedir. Yukarıda bahsedildiği gibi, anodik metal çözünme reaksiyonunun inhibisyonu inhibitörün derimine bağlı bir davranış göstermektedir. Korozyon potansiyelinden itibaren potansiyelin anodik yöne doğru taranması ile akım yoğunluğu artmaktadır. Ancak akım yoğunluğu özellikle de yüksek inhibitör deriminde (10 mM) daha düşüktür. Inhibitör filmi metal yüzeyinde koruyucu bir bariyer etkisi göstermekte, metal sadece kaplanmamış bölgelerde ve filmin altında çözülmemektedir. Yüksek derimlerde yaklaşık -420 mV ile -340 mV aralığında plateau şeklinde pasif bir bölge oluşur. Bu davranış, çözünen korozyon ürünlerinin filmin altında birikerek filmin gözeneklerini tıkaması, ve daha koruyucu bir yapı oluşması ile açıklanabilir (Solmaz 2014). Potansiyel daha da arttırıldığında akım aniden yükselmektedir. Demir potansiyelin artması ile beraber, bir şekilde çözülmemekte ve filmi deforme ederek yüzeyden uzaklaştırmaktadır. Bu potansiyel genellikle desorpsiyon potansiyeli olarak tanımlanmaktadır (Zarrouk 2013).

Tablo 4.1. YÇ elektrotun inhibitörsüz ve derinimlerde MMT içeren 1 M HCl çözeltilerinde akım-potansiyel ölçümlerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler

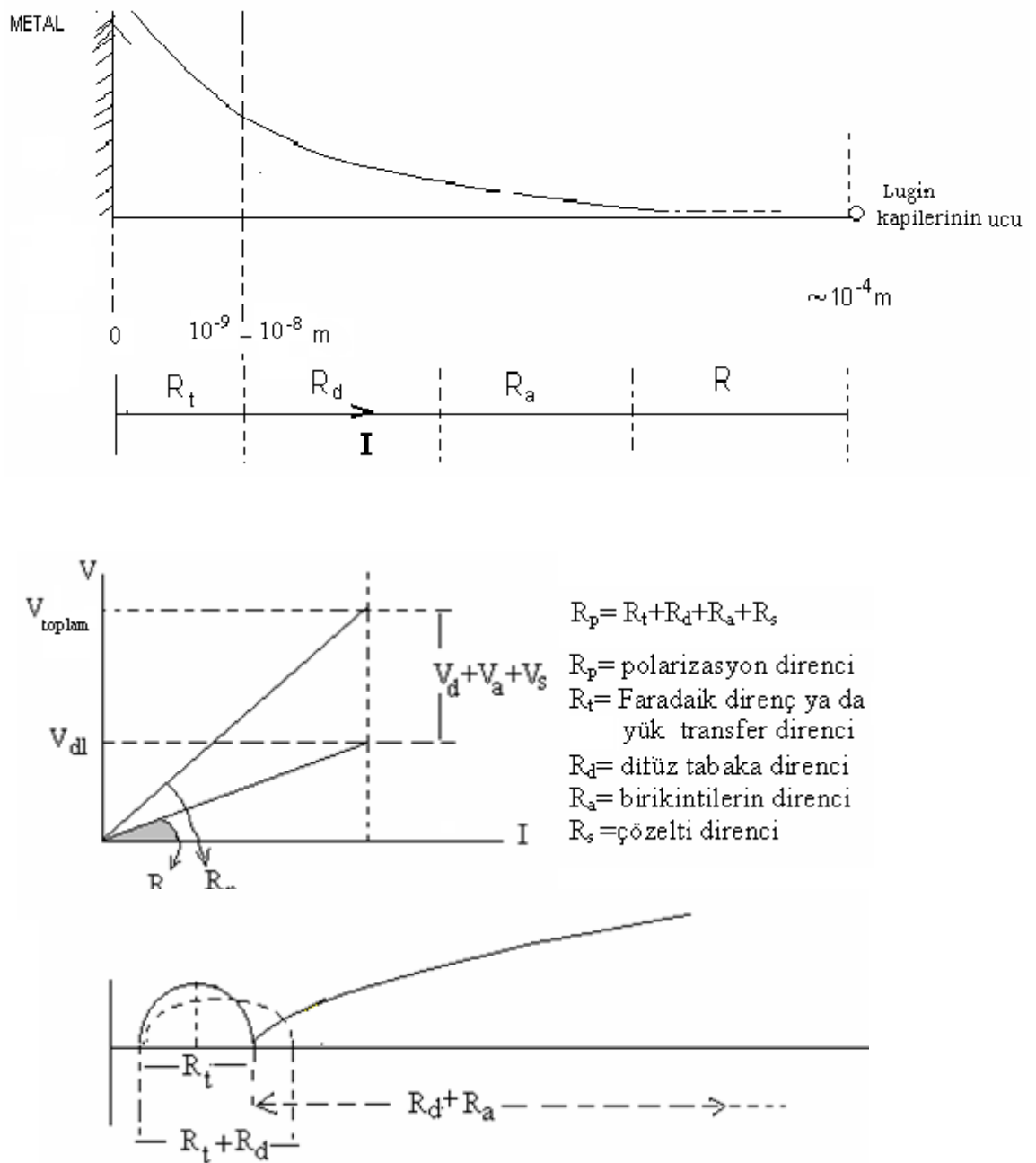
C (mM)	E_{kor} (V)	i_{kor} (mA cm ⁻²)	b_a (mV dec ⁻¹)	b_c (mV dec ⁻¹)	W (g m ⁻² h ⁻¹)	I %
1 M HCl	-0,468	0,9705	118	120	10,11	
0,1	-0,492	0,4289	100	114	2,43	55,81
0,5	-0,501	0,2056	89	119	0,62	78,82
1,0	-0,501	0,1492	88	117	0,48	84,63
5,0	-0,495	0,1008	88	116	0,31	89,61
10	-0,470	0,0595	77	116	0,18	93,87

Deri imin artmas, ile YÇœnin korozyon h,z,n,n azalmas, MMT moleküllerinin metal yüzeyinde adsorplanarak koruyucu bir film olu turdu unu göstermektedir. Adsorplanma molekül yap,s,nda bulunan çok say,daki N ve S atomlar, ayr,ca hetero yap,daki elektronlar,n,n demirin bo d orbitalleri ile etkile mesi ile aç,klanabilir (Esmæili vd 2015). Asidik ortamda protonlanm, MMT moleküllerinin, çelik yüzeyi ile elektrostatik olarak etkile mesi de olas,d,r. Adsorpsiyon mekanizmas, ileriki bölümlerde daha detayl, tart, ,lacakt,r.

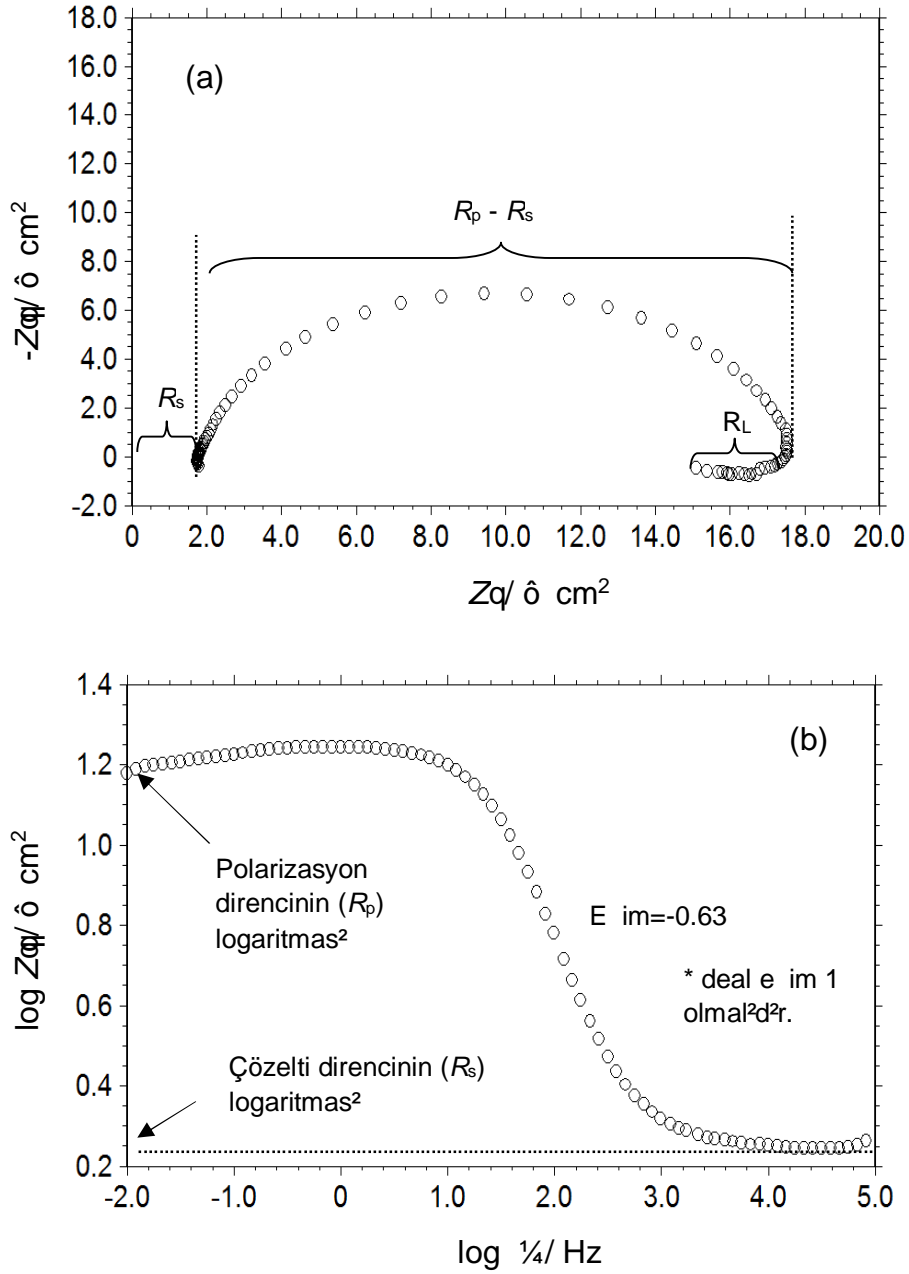
4.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopi tekni i, metal yüzeylerinin incelenmesinde özellikle korozyon çal, malar,nda son dönemlerde oldukça yayg,n kullan,lmaktad,r. Bu teknikte metale küçük genlikli alternatif ak,m (veya potansiyel) uygulanmakta ve metalin davran, lar, incelenmektedir. Do rusal ak,m (veya potansiyel) uygulanmad, ,ndan yüzey polarize olmamakta ve bozulmamaktad,r. Bu durum son derece avantajlar sa lamaktad,r. Metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif ak,m yüzey yap,s,n, fazla de i tirmeden metalin direnci ve yüzey yap,s, ile ilgili daha do ru sonuçlar elde edilebilmektedir. Bu yöntem ile belirlenen direnç polarizasyon direnci olup, buna ilave olarak yük transfer direnci, yüzeydeki kaplama veya film direnci ve iyon difüzyonuna kar , gösterilen dirençler ile ilgili ayr,ca bilgi edinilebilmektedir. Bu çal, mada elde edilen impedans e rilerini aç,klamak için Erbil taraf,ndan ileri sürülen yar,m-elips modeli kullan,lm, t,r (Erbil 1987; 1988; 2002).

Metal /çözelti ara yüzeyi ekil 4.3œte görüldü ü gibi tasarlanabilece i ileri sürülmü tür (Erbil 2002). Metal/çözelti ara yüzeyi ile çift tabaka bölgesinin s,n,r, (OHP) metalin yüzeyinden yakla ,k 10^{-9} - 10^{-8} m uzakl,ktad,r. Metal çözelti aras,nda elektron al, veri i bu bölgede gerçekte mektedir. Yüzeyde birikinti olan sistemlerde OHP ve difüz tabaka birbirinden ayr,lmamakta ve bir yar,m elips olu maktad,r. Burada ölçülen direnç yük transfer direnci ve OHP ile Lugin kapileri (çözelti direncini minimize etmek amac, ile referans elektrot genellikle Lugin kapileri içerisine koyulur) aras,nda olu an difüz tabaka direncini içine alan polarizasyon direnci olarak verilebilir. Yani $R_p = R_t + R_d$ olmal,d,r. Burada yük transfer direnci polarizasyon direncinin bir k,sm,n, kar ,lamaktad,r.



ekil 4.3. Erbil taraf,ndan önerilen impedans e rilerinin ematik yakla ,m, (Erbil 2002)

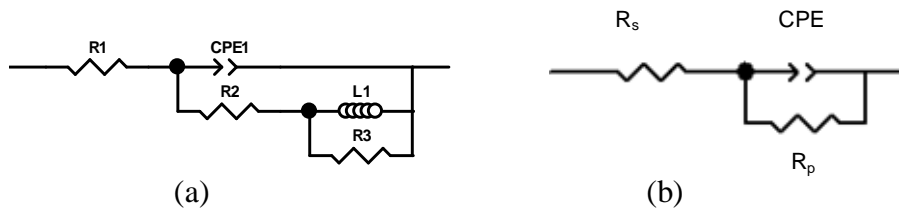


ekil. 4.4. YÇ elektrotun 1 M HCl çözeltilerinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode e rileri

YÇ'nin inhibitörsüz 1 M HCl çözeltisinde 25°C'de elde edilen Nyquist ve Bode ($\log(\omega)$ - $\log(Z)$) diyagramlar, ekil 4.4'te verilmiştir. Burada R_s çözelti direnci, R_p polarizasyon direnci ve R_L indüktif dirençtir. inhibitörsüz ortamda elde edilen e ri incelendi inde yüksek ve orta frekans bölgesinde bas,k bir yar,m dairenin, dü ük frekans bölgesinde ise geriye do ru dönen indüktif bir lupun olu tu u görülmektedir. Yüksek ve orta frekans bölgesinde gözlenen bas,k yar,m daire yük transfer direnci (R_{ct}) ve diffüz tabaka direncine (R_d) kar ,lık gelmektedir. Dü ük frekans bölgesindeki indüktif lup ise metal

yüzeyindeki türlerin yüzeyde kararlı bir yapı oluşturmayarak yüzeyden uzaklaşmalarını, göstermektedir.

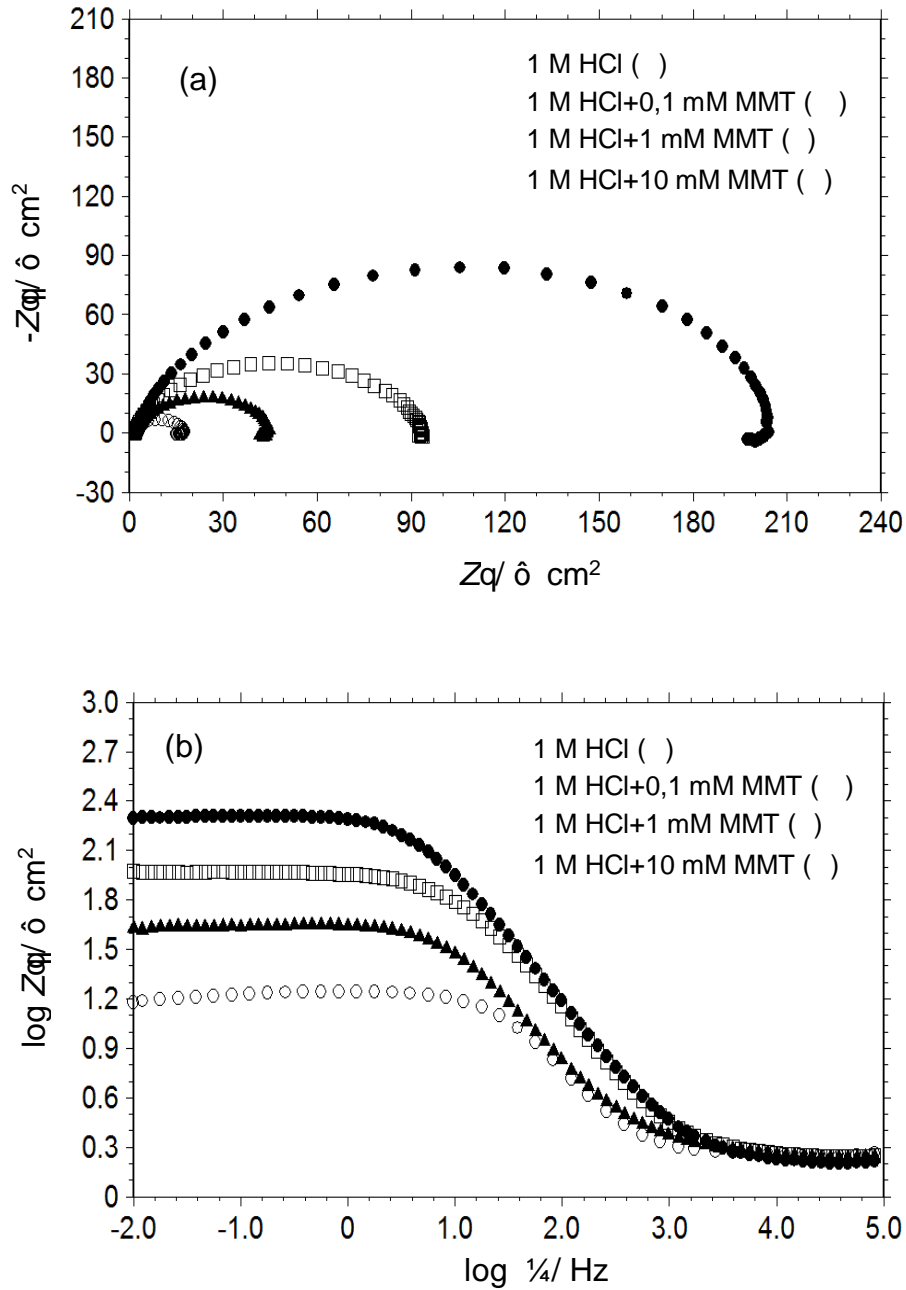
ideal sistemlerde Nyquist eğrilerinin mükemmel bir yarı daire göstermesi gerekmektedir. Ancak, metal/çözelti ara yüzeyinde metal tarafında yük elektronlar ile sağlanırken çözelti tarafında iyonlar tarafından sağlanmaktadır. İyonların çapları, çok daha büyük olması nedeniyle elektronlar tarafından sağlanan aynı miktardaki yükün sağlanması için iyonlar çözelti tarafında çok fazla yer kaplar ve çözelti derinliklerine doğru uzanırlar (Özcan vd 2008). Dolayısıyla ideal bir kapasitör oluşturamamaktadır. Bode diyagramları, orta frekans bölgelerinin eğimleri ideal bir kapasitörde -1 olmalıdır. Elde edilen eğrimin eğimi -0.63 olup (ekil 4.5b) yukarıda bahsedilen neden ve ayrıca yüzeyin heterojen olması nedeniyle ideallikten sapmanın bir göstergesidir. Bu nedenle metal/çözelti ara yüzeyi modellenirken çift tabaka kapasitans (C_{dl}) yerine sabit faz elementi (CPE) kullanılmaktadır. İnhibitörsüz çözeltide metal/çözelti ara yüzeyi ekil 4.5a'da önerilen elektriksel devre elemanları ile modellenmiştir. Burada R_1 çözelti direnci, R_2 yük transfer direnci, çift tabaka direnci ve film direnci (inhibitörlü çözeltilerde) toplamına, R_3 ise indüktif dirence karşılık gelmektedir. L_1 ise indüktanstır. Metal yüzeyinde oluşan toplam direnç ise polarizasyon direnci (R_p) olarak tanımlanmaktadır.



ekil 4.5. Metal/çözelti ara yüzeyini modellemek için kullanılan devre elemanları,

ekil 4.5'ten de görülebileceği gibi ortama inhibitör ilavesi eğrilerin genel görüntüsünü değiştirmemekte ancak yarıçaplar, önemli ölçüde derinliğe bağlı olarak değişmektedir. MMT derinliği arttırıldıkça eğrilerin çapı da artmaktadır. Bu derinliğim moleküllerin metal yüzeyinde adsorplandığını, koruyucu bir inhibitör filmi oluşturduğunu ve metal yüzeyinde korozif çözelti ile temas eden aktif merkezlerin sayısını azaltarak korozyon hızını düşürdüğünü göstermektedir. İndüktif lup baz, derinliklerde kaybolmakta baz, derinliklerde ise indüktif direnç toplam direnç yanında çok düşük olduğundan ihmal

edilmi ve ekil impedans verileri ekil 4.5bøde verilen e de er devre elaman,na göre simüle edilerek impedans verileri belirlenmi tir. Elde edilen elektrokimyasal parametreler Tablo 4.2øde verilmi tir.



ekil. 4.6. YÇ elektrotun inhibitörsüz (a) ve de i ik deri imlerde MMT ieren (b) 1 M HCl øzeltilerinde elde edilen Nyquist (a) ve Bode e rileri

CPE ile C_{dl} aras,ndaki ili ki a a ,daki ba ,nt, ile verilmektedir (Xu vd 2013; Soltani vd 2012);

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (4.4)$$

Burada Y_0 orant, faktörü, $j^2=-1$ hayali say, ve ω rad^{-1} biriminde faz aç,s,d,r ($\omega = 2\pi f_{\max}$, f_{\max} hayali direncin, $-Z_{CPE}$ maksimum oldu u noktadaki frekanst,r).

EIS ölçümlerinde inhibitörün etkinli i ($I\%$) a a ,daki e itlikten hesaplanm, t,r.

$$I\% = \left(\frac{R_p' - R_p}{R_p'} \right) \times 100 \quad (4.5)$$

Burada R_p ve R_p' s,ras, ile inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlardaki polarizasyon dirençleridir.

Tablo 4.2. YÇ elektrotun inhibitörsüz ve de i ik deri imlerde MMT içeren 1 M HCl çözeltilerinde EIS ölçümlerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler

C (mM)	CPE ($10^6/\text{s}^n \text{ cm}^{-2}$)	n	R_s (cm^2)	R_p (cm^2)	$I\%$
1 M HCl	594,99	0,89		13,76	
0,1	742,22	0,83	1.806	44.12	68,81
0,5	335,74	0,86	1.653	76.95	82,12
1,0	277,04	0,87	1,761	90.92	84,87
5,0	171,54	0,89	3,305	165.8	91,70
10	261,95	0,86	1,627	204,4	93,27

Elde edilen veriler ak,m-potansiyel ölçümleri ile paralellik göstermektedir. n de eri genellikle metal yüzeyinin pürüzlü ü ile aç,klanmakta olup, ideallikten sapman,n bir ölçüsüdür. Bu de erin ortalama 0,902a yak,n olmas, MMT moleküllerinin yüzeyde s,k, bir film olu turdu unu göstermi tir (Hoseinzadeh vd 2013; Tourabi vd 2013). 10 mM MMT deri iminde CPE inhibitörsüz ortama %50'den fazla azalm, t,r. Bu azalma daha çok inhibitör moleküllerinin yüzeyde adsorplanmas, ve daha büyük bir kaplama sa lamas, ya da metal/çözelti ara yüzeyinde çift tabakan,n kal,nl, ,n, artt,rmas, ile

açıklanmıştır (John vd 2012; Moradi vd 2013). Buna göre daha geniş MMT moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonu organik moleküllerin daha önceden adsorplanması, su molekülleri ile yer değiştirmesi ile gerçekleşmektedir. Bu da kapasitans, düzürmekte, çift tabaka kalınlığını artırılmaktadır. Çift tabaka kapasitans, ile film kalınlığı, Helmholtz modeline göre aşağıda verilmiştir (Li vd 2012; Farag ve Hegazi 2013);

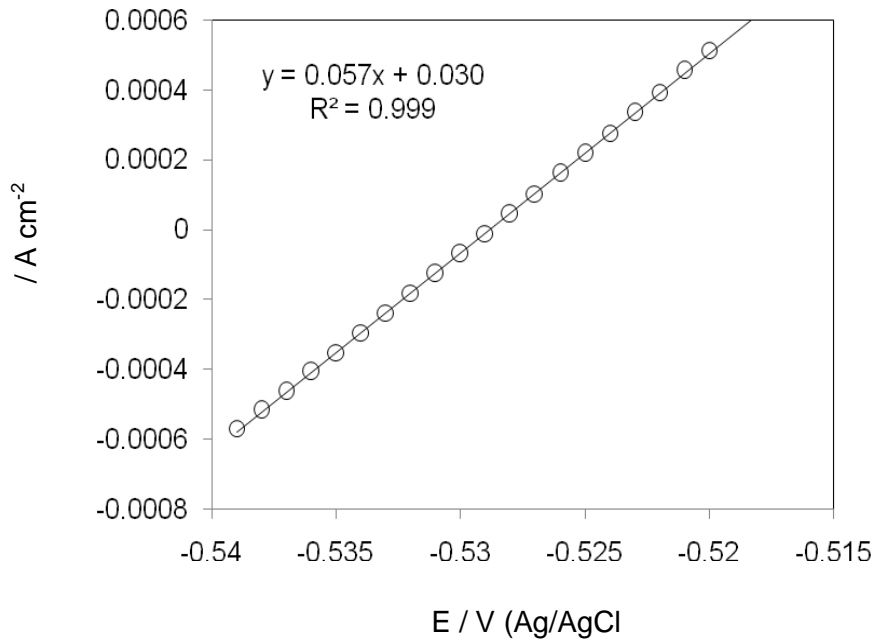
$$C = \frac{\epsilon_0 \times S}{d} \quad (4.6)$$

Bu eşitlikte d çift tabakadaki filmin kalınlığı, ϵ_0 ve ϵ_s ile vakum ve ortamın dielektrik sabitleri, S yüzey alanıdır.

MMT'nin yüksek inhibisyon etkisi molekül yapısında bulunan ve adsorpsiyon aktif merkezi oldukları kabul edilen dört adet N ve bir adet S atomunun ayrıca hetero halkada elektronların bulunması ile açıklanmıştır. CPE değerleri inhibitör derişimi ile orantılı olarak azalmaktadır. Bu azalma daha çok inhibitör moleküllerinin yüzeyde adsorplanması ve daha büyük bir kaplama sağlanması ya da metal/çözelti ara yüzeyinde çift tabakanın kalınlığının artması ile açıklanmıştır (John vd 2012; Moradi vd 2013; Goulart vd 2013).

4.3. Lineer Polarizasyon Direnci

YÇ'nin 1 M HCl çözeltisinde 25°C'de LPR tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi Şekil 4.7'de verilmektedir. Elde edilen eğrinin eğiminin tersi Ohm yasası uyarınca polarizasyon direncini, R_p vermektedir ($R_p = E/i$). Demirin bu koşullardaki polarizasyon direnci 14,6 Ω olarak hesaplanmıştır. Bu direnç son derece düşük olup demirin bu ortamdaki korozyon hızının beklenildiği gibi son derece hızlıdır. Dolayısıyla, bu son derece yüksek korozyon hızının uygun korozyon inhibitörleri ile yavaşlatılması, son derece önem arz etmektedir.



ekil 4.7. YÇ'nin 1 M HCl çözeltisinde 25°C'de elde edilen ak,m-potansiyel e risi

Demirin 1 M HCl çözeltisinde inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda 25°C'de LPR yöntemi ile polarizasyon ölçümleri yapılmış ve elde edilen veriler Tablo 4.3'te verilmiştir. R_p değerleri EIS ile elde edilen veriler ile son derece uyumludur. İnhibitör molekülleri metal yüzeyinde koruyucu bir film oluşturarak metalin direncini arttırmaktadır. 10 mM'da bu koruma %92,79'a ulaşmıştır.

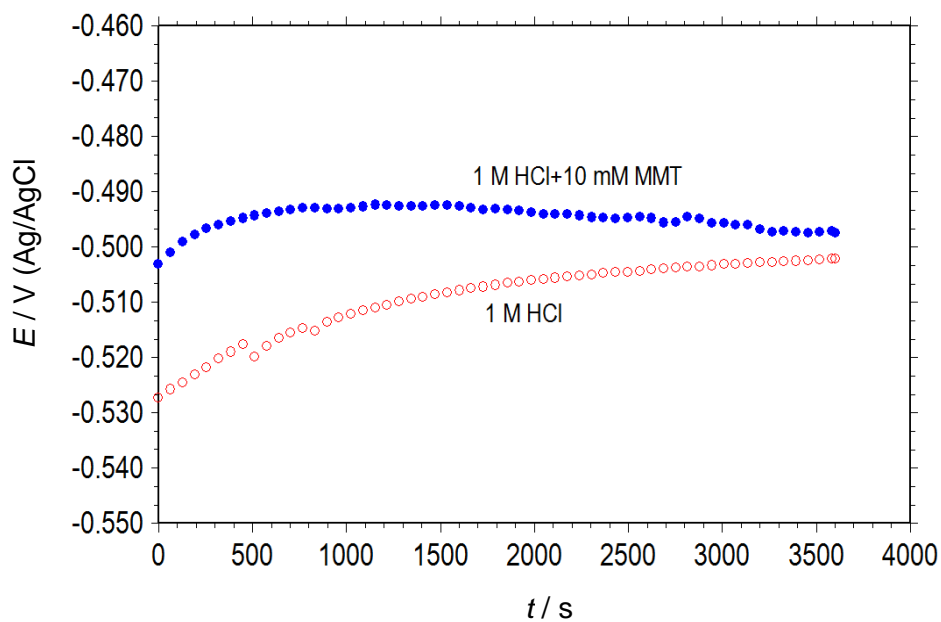
Tablo 4.3. YÇ elektrotun inhibitörsüz ve de i ik deri imlerde MMT içeren 1 M HCl çözeltilerinde LPR ölçümlerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler

C (mM)	R_p	I %
1 M HCl	14,6	
0,1	44,1	66,89
0,5	82,6	82,32
1,0	100,1	85,41
5,0	164,2	91,11
10	202,4	92,79

4.4. Açık Devre Potansiyelinin Zamanla Değişimi

Açık devre potansiyelinin zamanla değişimi ($E_{ocp}-t$) inhibitörlerin metal yüzeyine adsorpsiyonu, korozyonun başlaması, ilerlemesi ve mekanizması hakkında önemli bilgiler verebilmektedir. Bu amaçla inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda YÇ'nin açık devre potansiyeli zamanla takip edilmiş ve ekil 4.8'de grafiğe geçirilmiştir.

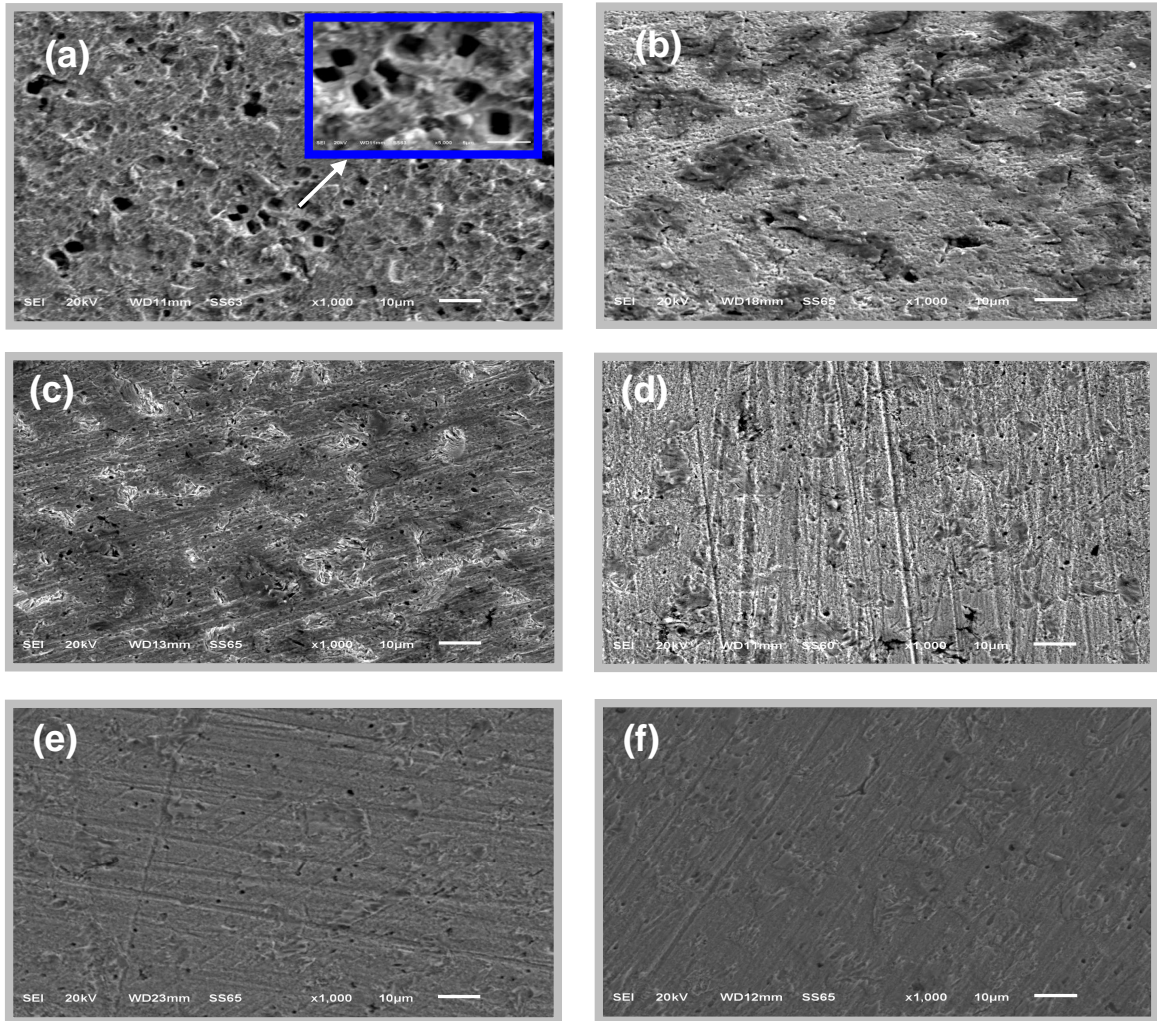
Inhibitörsüz ortamda YÇ'nin açık devre potansiyeli yaklaşık olarak $-0,530$ V'tan başlar ve zamanla daha pozitif potansiyellere kayar. Bu kayma çelik yüzeyindeki daha aktif metal bileşenlerinin çözülmesi ve yüzeyde daha pasif metallerin kalması ile açıklanabilir. 3600 s sonunda potansiyel hemen hemen sabit kalmıştır. Ortama inhibitör ilavesi, açık devre potansiyelini daha pozitif potansiyellere kaydırır. Bu sonuç, inhibitörün metal yüzeyinde pasif ve koruyucu bir film oluşturduğunu göstermektedir. Inhibitörlü ortamda açık devre potansiyelinin zamanla fazla değişim göstermemesi yüzeyde oluşan filmin kararlı olduğunu göstermektedir.



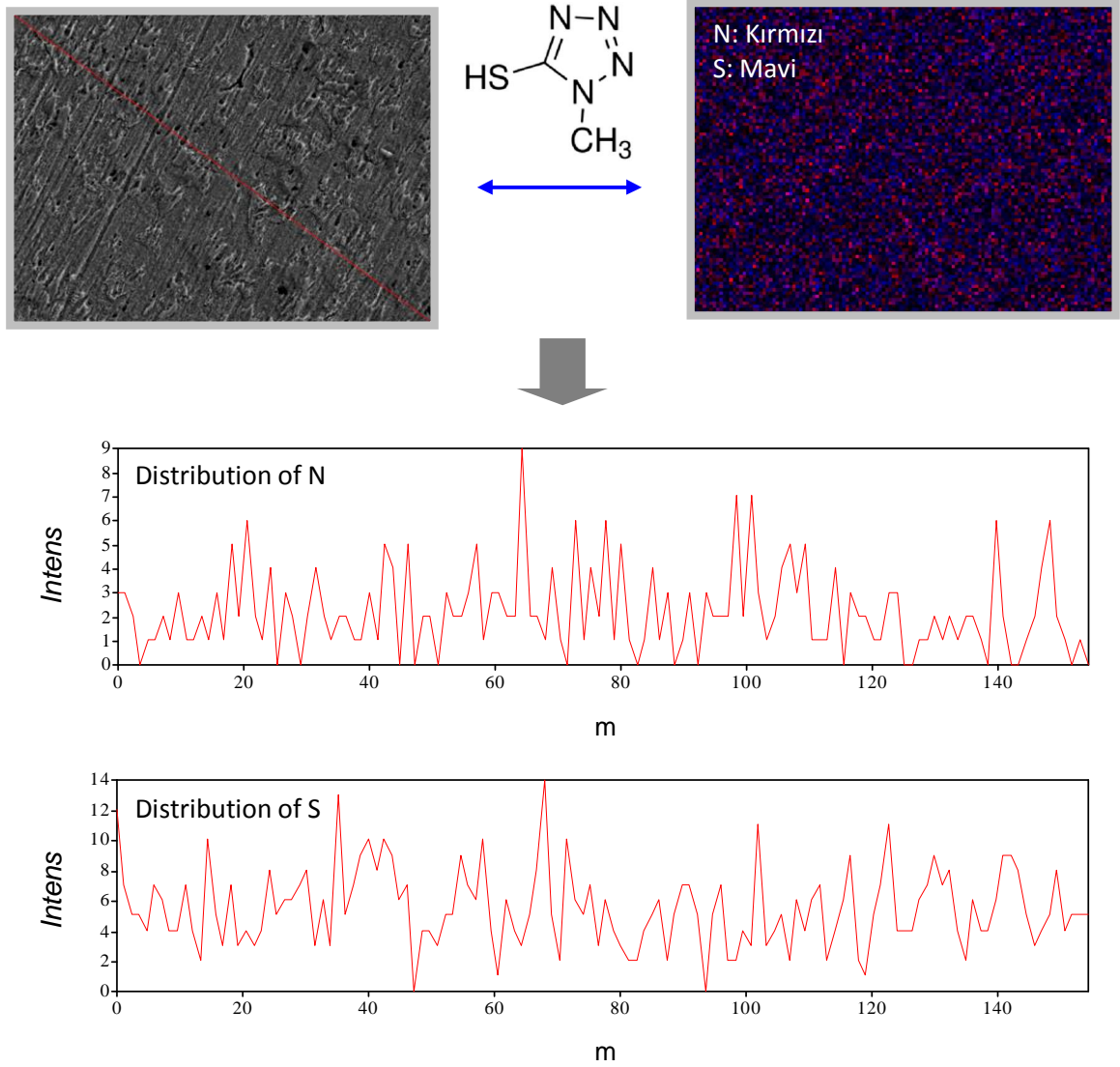
ekil 4.8. YÇ elektrotun inhibitör içermeyen () ve 10 mM inhibitör içeren () 1 M HCl çözeltilerinde elde edilen $E_{ocp}-t$ eğrileri

4.5. Yüzey Karakterizasyonu

YÇ elektrotlar inhibitör içermeyen 10 mM inhibitör içeren 1 M HCl çözeltilerinde 1 saat bekletilmi ve yüzeylerinin SEM görüntüleri alınmıştır (ekil 4.9). Inhibitörsüz ortamda metal yüzeyinin son derece çözüldüğü görülmektedir. Değişik çap ve derinliklerde çukurların oluşması, YÇ için pitting korozyonuna uğradığını göstermektedir. Ortama MMT ilave edildiğinde metal son derece homojen bir yapı göstermekte ve çözünme oldukça azalmaktadır. Etkiden de görülebileceği gibi MMT molekülleri metal yüzeyinde son derece sık ve hemen hemen bütün yüzeyde homojen bir şekilde inhibitör filmi oluşturmaktadır. Bu film yüzeyde korozif iyonlara karşı bir bariyer etki göstererek korozyona karşı koruma sağlamaktadır.



ekil 4.9. YÇ için inhibitör içermeyen (a) ve 0,1 mM (b), 0,5 mM (c), 1 mM (d), 5 mM (e) ve 10 (f) MMT içeren 1 M HCl çözeltilerinde 1 saat bekletildikten sonra alınan SEM görüntüleri



ekil 4.10. YÇ elektrotun 10 mM MMT içeren 1 M HCl çözeltisinde 1 saat bekletildikten sonra yüzeyinin EDX analizi, yüzey haritalaması, N ve S atomunun dağılımı,

SEM görüntülerinde gözlenen filmin analizi EDX ile yapılmıştır. İnhibitor molekülü yapılarında bulunan S ve N atomunun metal yüzeyindeki dağılımı, EDX-haritalama ile yapılmıştır (Saf YÇ bileşiminde N bulunmamaktadır). Ekil 4.10'da verilen sonuçlar incelendiğinde S ve N atomlarının (dolayısıyla MMT molekülünün) metal yüzeyine son derece homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Bu dağılım, metalin her tarafının korozyondan korunması açısından son derece önemlidir.

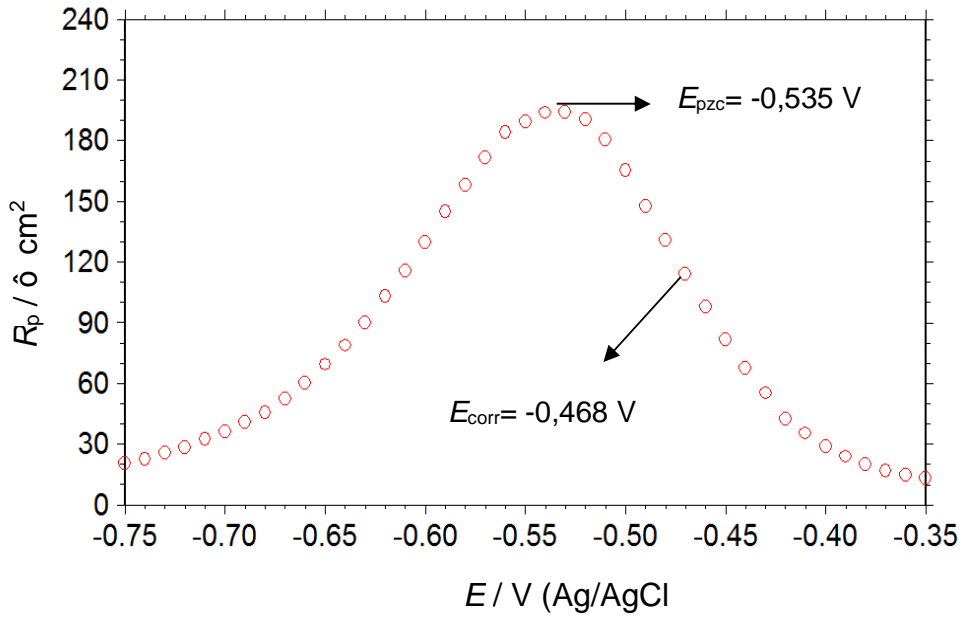
4.6. İnhibisyon Mekanizmas,

Metal yüzeyinin yükü literatürde verilen yöntem ile belirlenmiştir (Moretti vd 2013). Bu amaçla de i ik potansiyelerde EIS ölçümleri yapılmış ve elde edilen R_p değerleri potansiyele karşı grafiğe geçirilmiştir (ekil 4.11). Direncin maksimum olduğu potansiyel sıfır yük potansiyelidir (E_{pzc}). Anropov rasyonel korozyon potansiyeli (E_r) a a ,daki e itlik ile verilmektedir (Antropov 1960; Popova vd 2003);

$$E_r = E_{kor} + E_{pzc} \quad (4.7)$$

YÇ'nin 10 mM MMT içeren 1 M HCl çözeltisinde elde edilen R_p -E grafiği ekil 4.11'de verilmiştir. Elde edilen e riden E_{pzc} değeri -0,535 V ve elektrotun bu koşullardaki korozyon potansiyeli -0,468 V'dir. Bu değerlerden E_r değeri +0.067 mV olarak hesaplanmıştır, t.r. Bu değer YÇ'nin bu ortamdaki yüzeyinin pozitif negatif yüklü olduğunu göstermektedir.

İnhibitör molekülleri asidik ortamlarda genellikle protonlanmaktadır.



ekil 4.11. YÇ elektrotun 10 mM MMT içeren 1 M HCl çözeltisinde elde edilen R_p -E grafiği

Dolayısıyla, HCl çözeltisinde Cl⁻ iyonları, metal yüzeyine adsorplanarak yüzeyi negatif yükler. Asidik ortamda protonlanmış, MMT molekülleri Cl⁻ iyonları, üzerinden metal yüzeyine elektrostatik olarak tutunabilmektedir. Bununla birlikte yukarıda da açıklandı, gibi MMT molekülleri yapılarında bulunan N ve S gibi aktif merkezler ve benzen yapısındaki elektronlar, üzerinden demirin boş orbitalleri koordine kovalent bağ yaparak kimyasal olarak tutunabileceklerdir (Yüce vd 2012).

Bununla birlikte yukarıda da açıklandı, gibi IKA molekülleri yapılarında bulunan N ve O gibi aktif merkezler ve benzen yapısındaki elektronlar, üzerinden demirin boş orbitalleri koordine kovalent bağ yaparak kimyasal olarak tutunabileceklerdir (Hoseinzadeh 2013).

4.7. Adsorpsiyon izotermi

Organik moleküller genellikle metal yüzeylerine adsorplanarak etki etmektedirler. Bu nedenle adsorpsiyon mekanizmalarının bilinmesi son derece önemlidir. Elde edilen verilerden MMT moleküllerinin çelik yüzeyine adsorpsiyonu için en uygun adsorpsiyon izotermi denemi ve en iyi Langmuir izotermine uydu u belirlenmiştir (ekil 4.12). Langmuir izotermi a a ,daki e itlik ile verilmektedir.

$$\frac{C_{(inh)}}{\theta} = \frac{1}{K_{(ads)}} + C_{(inh)} \quad (4.9)$$

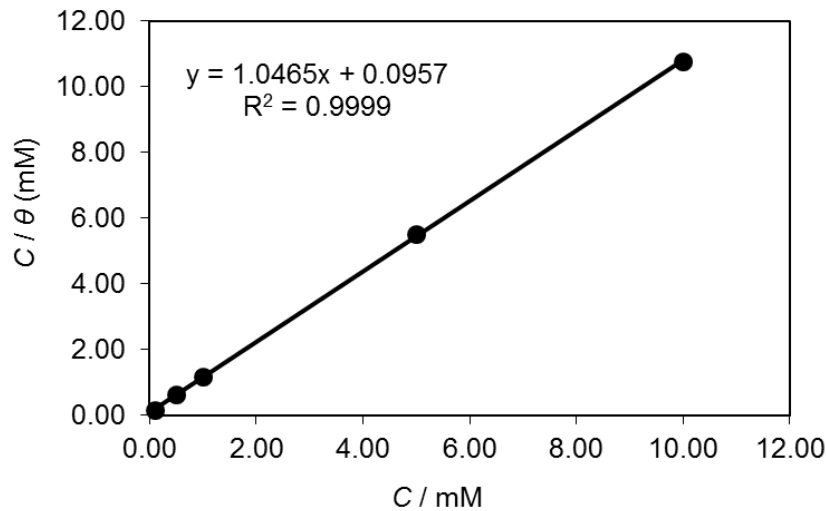
Burada, C_{inh} is inhibitör derimi ve K_{ads} adsorpsiyon-desorpsiyon denge sabitidir. Adsorpsiyon standart enerjisi ile K_{ads} a a ,daki e itlik ile birbirlerine ba lıdır.

$$G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (4.10)$$

Elde edilen grafi in e imi, kayması, R^2 de eri 1.0 sojn derece yakın olup MMT moleküllerinin HCl çözeltisinden yunak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uydu unu göstermektedir. Buna göre, MMT molekülleri metal yüzeyinde tek tabakal, bir inhibitör filmi oluşturmakta ve metal yüzeyinde adsorplanmış, inhibitör molekülleri arasındaki etkileşimin olmadığını, kabul edilmiştir.

Adsorpsiyon izoterminin ile K_{ads} de eri 7843 olarak hesaplanm, t,r. K_{ads} de erinin pozitif ve yüksek ç,kmas, adsorpsiyonun son derece güçlü oldu unu göstermektedir. E itlik (4.10) yard,m, ile G°_{ads} de eri $-32,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanm, t,r. G°_{ads} de erinin negatif olmas, adsorpsiyonun kendili inden oldu unu göstermektedir. Bütün organik moleküllerin metal yüzeylerine adsorpsiyonlar,n,n kendili inden oldu u bilinmektedir.

G°_{ads} de erinin -20 -kJ mol^{-1} ile -40 kJ mol^{-1} aras,nda olmas, adsorpsiyonun hem fiziksel hem de kimyasal etkile imler ile gerçekleşti ini, göstermektedir. Ancak, kimyasal etkile imler daha bask,nd,r. Kimyasal adsorpsiyon molekül yap,s,ndaki aktif merkezler ile metalin d orbitalleri aras,ndaki etkile imler ile gerçekleşmektedir. Asidik ortamda protonlanm, MMT molekülleri ile yüklü metal yüzeyi aras,nda elektrostatik etkile imler de olas,d,r.

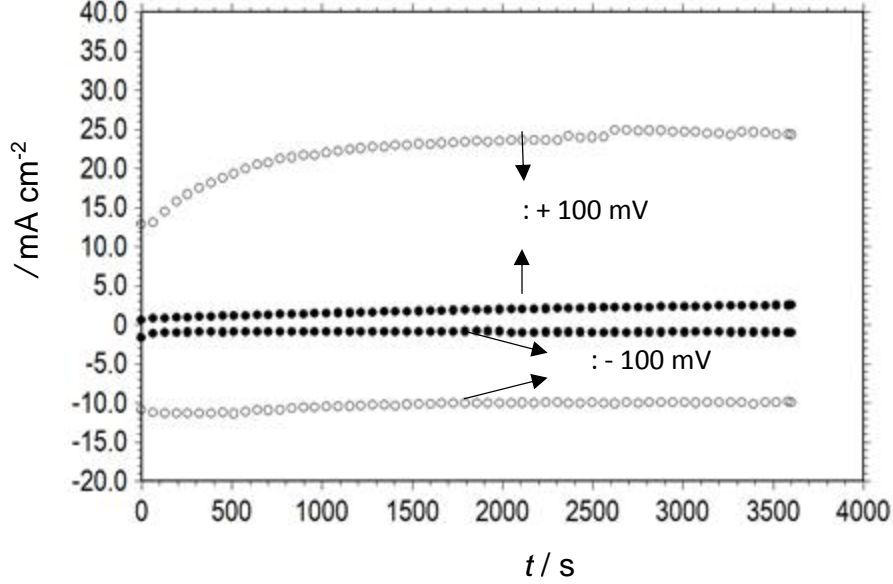


ekil 4.12. MMT'nin 1 M HCl çözeltisindeki Langmuir adsorpsiyon izoterminin

4.8. inhibitör Filminin Kararlı, ,

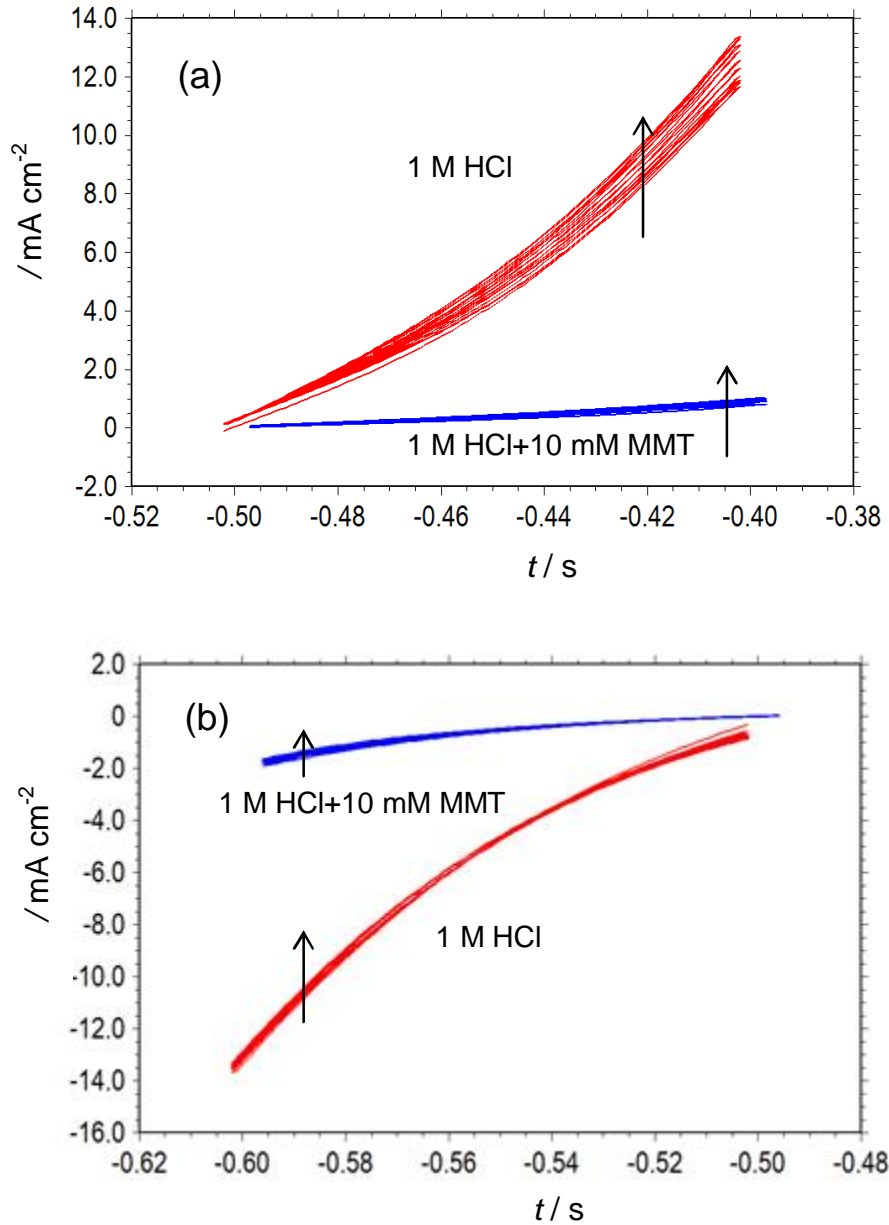
MMT moleküllerinin YÇ yüzeyinde olu turdu u inhibitör filminin dayan,k,l,l, , ölçmek amac, ile 100 mV anodik ve katodik a ,r, gerilimlerde potansiyel uygulanm, ve sistemden geçen ak,m zamanla ölçülmü tür. Elde edilen veriler ekil 4.13'te verilmi tir. ekilden de görülebilece i gibi inhibitörsüz ortamda hem anodik hem katodik potansiyellerde oldukça yüksek ak,m,lar olu maktad,r. Anodik potansiyelde ak,m zamanla artmaktad,r. Bu davran, , YÇ yüzeyinin h,zl, bir ekilde çözünmesi ve buna ba l, olarak yüzey alan,n,n zamanla artmas, ile açıklanabilir. Buna kar ,n ortama inhibiör ilave

edildi inde hem anodik hem de katodik ak,m,lar son derece yava lamaktad,r. Her iki potansiyelde ak,m zamanla hemen hemen sabit kalm, t,r. Elde edilen bulgular, YÇ yüzeyinde olu an MMT filminin son derece dayan,kl, ve zamanla kararlı oldu unu göstermektedir.



ekil 4.13. 100 mV anodik ve katodik ak,m,lar, gerilimlerde inhibitör içermeyen () ve 10 mM inhibitör içeren () 1 M HCl çözeltilerinde elde edilen ak,m-zaman grafikleri.

Metal yüzeyinde olu an filmin dayan,m, dönü ümlü voltametri ile ayr,ca belirlenmi tir. Aç,k devre potansiyeteli +100 mV anodik ve -100 mV katodik potansiyeller aras,nda 10 mV s⁻¹ tarama h,z, ile elde edilen dönü ümlü voltamogramlar ekil 4.14de verilmi tir. Elde edilen e rilerden aç,k bir ekilde görülebilece i gibi hem anodik hem de katodik ak,m,lar, gerilimlerde inhibitör ilavesi ile ak,m yo unluklar, son derece azalmaktad,r. 10 döngü sonunda film kararlı, n, hemen hemen hiç kaybetmemektedir. Anodik aç,r, gerilimlerde gözlenen dü ük ak,m art, lar, film alt,nda demirin çözünme h,z,nda bir miktar art, olmas,ndan kaynaklanmaktad,r. Buna kar,n, katodik potansiyellerde hidrojen gaz, ç,k, ve gaz,n metal/çözelti arayüzeyinden yeteri h,zda difüze olamamas, nedeni ile hem inhibitörlü hem de inhibitörsüz ortamlarda ak,m yo unluklar,nda bir miktar azalma gözlenmi tir.

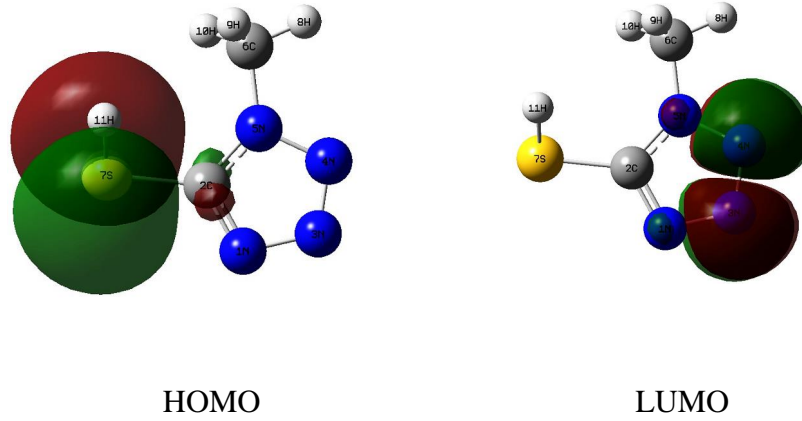


ekil 4.14. YÇ elektrotun inhibitör içermeyen () ve 10 mM inhibitör içeren () 1 M HCl çözeltilerinde aç,k devre potansiyeli ile 100 mV anodik ve katodik a,r, gerilimler aras,nda elde edilen dönü ümlü voltamogramlar.

4.9. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar

MMT moleküllerinin HOMO ve LUMO enerji da ,l,mlar, 3 boyutlu yap,lar, ile birlikte ekil 4.15øte kuantum parametreleri Tablo 4.4øte verilmi tir. Bu verilerden de aç,k bir ekilde görülebilece i gibi MMT molekülleri yukar,da aç,klanan aktif merkezlerden yüzeyde tutunmaktad,rılar. ki enerji aras,ndaki fark inhibitörün metal yüzeyine adsorplanmas, ile ili kilidir. MMT molekülünün E de eri daha dü ük olup metal

yüzeyine daha iyi adsorplandı, n, göstermektedir. Teorik sonuçlar deneysel sonuçlar ile son derece uyum içerisindedir.



ekil 4.15. MMT moleküllerinin HOMO ve LUMO enerji da, lımları,

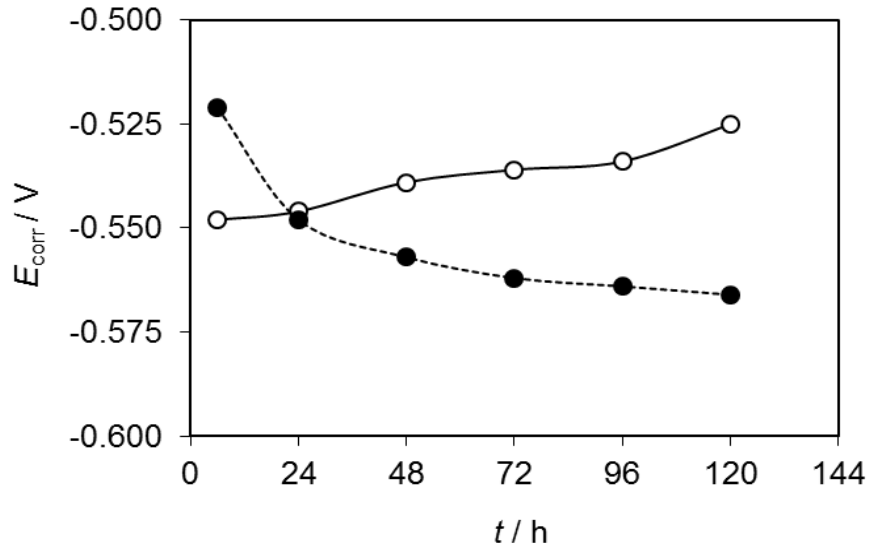
Tablo 4.4. MMT için DFT/B3LYP/ 6-311G (++) d,p) metodu ile hesaplanan kuantum kimyasal parametreleri

Molecule	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV	E/eV	χ	η	N	$\mu/Debye$
MMT	-3.964	0.114	4.078	1.925	2.039	0.745	-3.964

4.10. nhibisyon Etkinli inin Zamanla De i imi

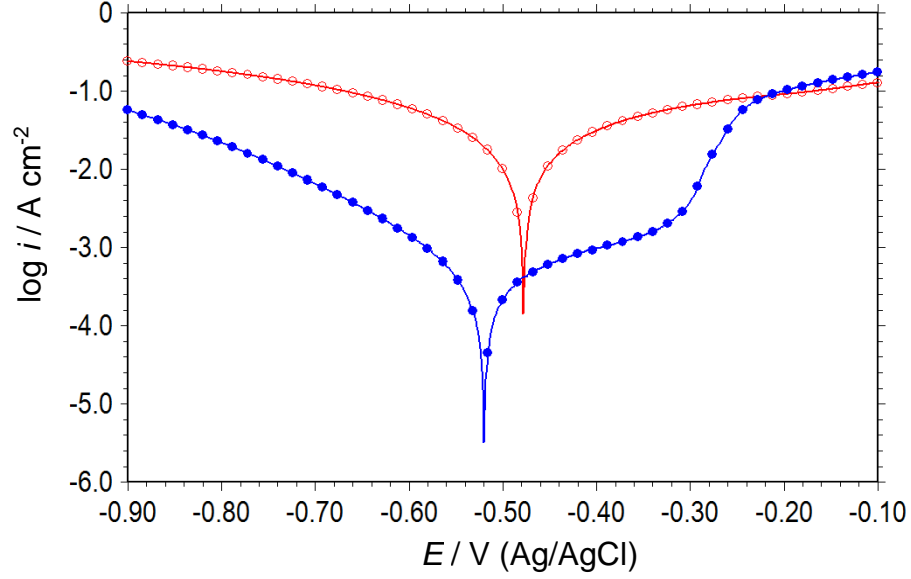
YÇ'nin asidik ortamdaki korozyonuna MMT'nin zamanla inhibisyon etkisi aç,k devre potansiyelinin zamanla de i imi (E_{ocp-t}), polarizasyon ölçümleri, EIS ve SEM teknikleri ile incelenmiştir. Bu amaçla YÇ elektrotlar inhibitör içermeyen ve 10 mM inhibitör içeren 1 M HCl çözeltilerine daldırıldı, ve de i ik daldırma sürelerinde ölçümler yapıldı, t.r. 120 saat sonunda Tafel ölçümleri alındı, ve yüzey yapı, SEM ile incelenmiştir. nhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda YÇ elektrotun aç,k devre potansiyelinin zamanla de i imi ekil 4.16'da verilmektedir. Ede edilen grafikler incelendi inde, inhibitörsüz ortamda elektrotun aç,k devre potansiyeli daha pozitif potansiyellerden ba layarak bir miktarkatodik potansiyellere kaydıktan sonra tekrar anodik potansiyellere do ru kaymaktadır. Ba langıçta potansiyelin bir miktar katodik potansiyellere kayması, elektrot yüzeyinde olası oksit filmlerin asidik ortamda çözülmesi ve yüzeyin aktif hale gelmesi ile açıklanabilir. Metal yüzeyindeki daha aktif metallerin

çözünmesi ve metalin daha soy saf, zıklarla zenginleşmesi ayrıca baz, korozyon ürünlerinin yüzeyde birikmesi sonucu potansiyel tekrar pozitif değerlere kaymı, t.r.



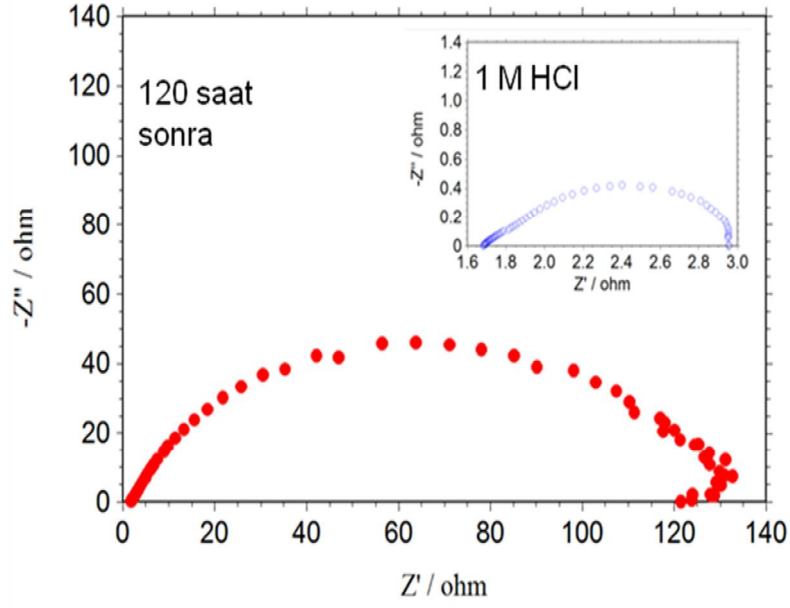
ekil 4.16. YÇ'nin inhibitörsüz () ve 10 mM inhibitör içeren () 1 M HCl çözeltilerinde açık devre potansiyelinin zamanla değişimi

120 saat sonunda elde edilen polarizasyon grafikleri ekil 4.17'de verilmiştir. Elde edilen grafikler incelendiğinde 1 saat daldırma süreleri sonunda elde edilen grafikler ile benzer bir davranış gözlenmiştir. İnhibitörlü ortamda hem anodik hem de katodik akımlar son derece azalmıştır, korozyon potansiyeli ise bir miktar daha katodik değerlere kaymıştır, t.r. Bu sonuçlar, kısa süreli daldırılarda gözlemlendiği gibi, MMT'nin daha çok katodik reaksiyona olmak üzere karma inhibitör etkisi gösterdiği söylenebilir.



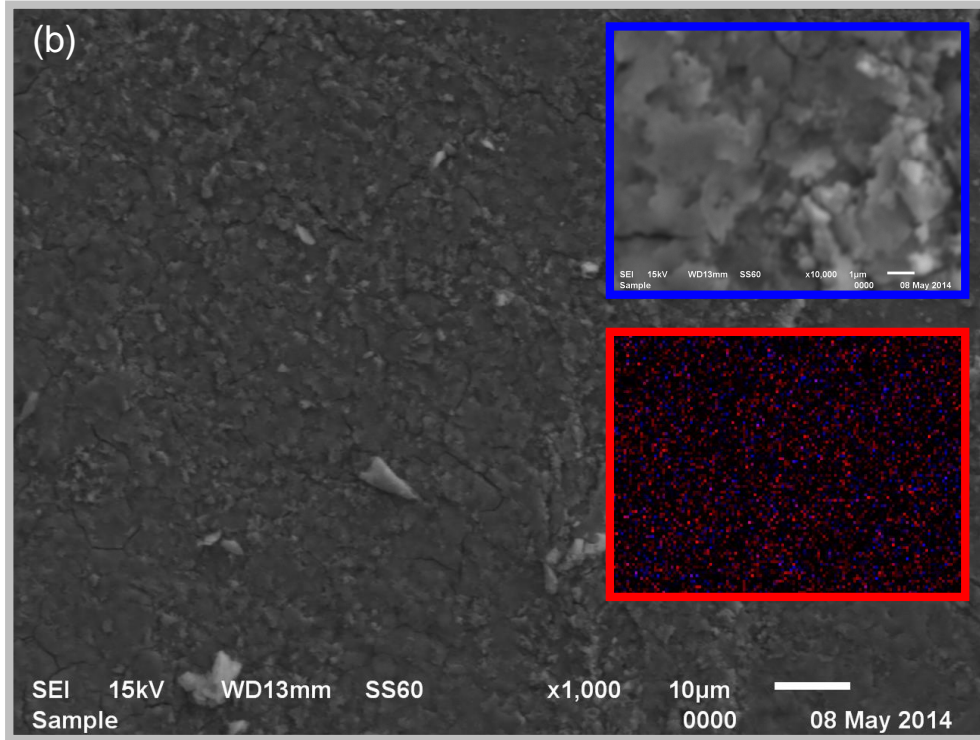
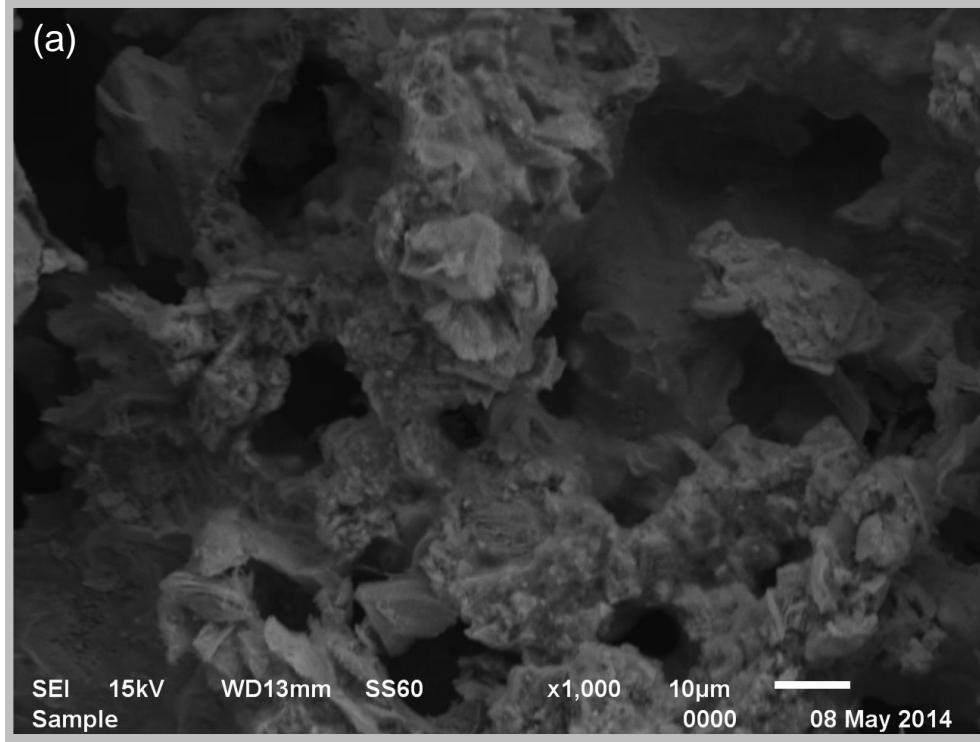
ekil 4.17. YÇ'nin inhibitörsüz () ve 10 mM inhibitör içeren () 1 M HCl çözeltilerinde 120 saat sonunda elde edilen polarizasyon e rileri.

YÇ elektrotun 120 saat sonunda elde edilen Nyquist e rileri ekil 4.18de verilmi tir. Elde edilen e riler incelendi inde, e rilerin genel görüntüsünde bir de i im olmad, , görülmektedir. Bu sonuç, inhibisyon mekanizmas,n,n zamanla de i medi ini göstermektedir. K,sa süreli dald,rmlar ile k,yasland, ,nda her iki ortamda direnç azalm, t,r. Ancak bu azalma MMT içermeyen ortamda daha yüksektir. 120 saat sonunda inhibitörsüz ortamdaki direnç 1,27 á , inhibitörlü ortamda ise 135 á ødur. Bu de rlerden 120 saat sonundaki inibisyon etkisi %99,10 olarak hesaplanm, t,r. MMT içeren çözeltilde direncin ba lang,ç de erinden bir miktar azalmas,, tam olarak kaplanbmam, veya zamanla zarar görmü inhibiör filmi alt,nda korozif iyonlar,n metalin çözülmüne neden olmas, ile aç,klanm, t,r.



ekil 4.18. YÇœnin inhibitœrsœz ve 10 mM inhibitœr iœeren œœzœltilerde 120 saat sonunda elde edilen Nyquist e rileri

120 saat sonunda elde edilen SEM gœrœntœleri ekil 4.19da verilmi tir. Daha œnce 1 saat sonunda elde edilen SEM gœrœntœleri ile k,yasland, nda, inhibitœrsœz ortamda yœzeyde gœzlenen œukular,n œaplar, ve derinliklerinin oldukœa bœyœdœkleri buna kar ,n inhibitœr iœeren œœzœltilerde MMT filminin kal,nla t, , gœrœlmektedir. EDX ile N atomunun yœzeydeki da ,l,m, belirlenmi ve ayn, resim œzerinde gœsterilmi tir. Elde edilen EDX haritalama gœrœntœsœnden aœ,k bir ekilde gœrœlebiiece i gibi MMT molekœlleri metal yœzeyinde son derece homojen bir ekilde da ,lmaktad,r.



ekil 4.19. YÇ'nin inhibitörsüz (a) ve 10 mM (b) inhibitör içeren çözeltilerde 120 saat bekletildikten sonra elde edilen SEM ve EDX haritalama görüntüleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, yumu k çeli in 1 M HCl çözeltisinde korozyonuna 5-Merkapto-1-metiltetrazolün (MMT) inhibitör etkisi deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Bu amaçla de i ik elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik teknikler kullanılmıştır. Elde edilen deneysel bulgulardan baz, elektrokimyasal, kinetik ve termodinamik hesaplamalar yapılarak korozyon ve inhibisyon mekanizmaları açıklanmıştır. Deneysel çalışmalara ilave olarak baz, kuantum kimyasal parametreler hesaplanmış ve elde edilen bulgular deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- 1) MMT bile i i yumu k çeli in 1 M HCl çözeltisindeki yüksek korozyon hızını, önemli ölçüde yavaşlatmıştır.
- 2) Inhibisyon etkisi deri imine önemli ölçüde bağlıdır. Deri imin artması, etkinli i artmakta, ve 10 mM deri imde %90'ın üzerine çıkmaktadır. Bu davranış, MMT moleküllerinin metal yüzeyine adsorplanarak etki etti ini göstermiştir.
- 3) MMT hem anodik metal çözünme reaksiyonunun hem de katodik hidrojen gaz çıkışı reaksiyonunun hızını yavaşlatmaktadır. Inhibitörsüz ortam ile karşılaştırıldığında ortama inhibitör ilave edilmesi inhibitör deri imine bağlı olarak elektrotun korozyon potansiyelini bir miktar daha negatif potansiyele kaydırılmaktadır. Bu nedenle MMT karma inhibitör olarak sınıflandırılmış olup daha çok anodik reaksiyona etki etmektedir.
- 4) Anodik ve katodik reaksiyonlara etki mekanizması deri imine bağlı olarak de iilmektedir. Deri imin artması ile katodik bölgelerde meydana gelen indirgenme reaksiyonunun hızı azalmaktadır. Bu davranış, ortamda inhibitör moleküllerinin artması ile katodik bölgelerin daha fazla kapatıldığını göstermiştir. Ancak, deri imin 5 mM'a kadar artması, anodik reaksiyon üzerine önemli etki etmedi i görülmüştür. Deri imin 10 mM'a artması durumunda ise ani ve büyük miktarda akım düşüşü gözlemlenmiştir. Bu sonuç, anodik bölgelerin yeterli ölçüde

- kapanabilmesi için kritik bir deriminde MMT moleküllerinin ortamda olması gerektiğini göstermiştir.
- 5) Katodik akım-potansiyel eğrileri hemen hemen paralel olup katodik Tafel eğimleri önemli ölçüde değişmemiştir. Bu davranış, HCl çözeltisine MMT ilavesinin hidrojen iyonları, hidrojen gazı indirgenmesine ait reaksiyonun mekanizmasını etkilemediğini göstermiştir. H^+ iyonları katodik bölgelerde indirgenmesi yük transferi kontrollü olarak gerçekleşmiştir. Katodik davranış aksine, anodik Tafel eğimleri derimin artması ile bir miktar azalmıştır. Bu değişim, derimin artmasıyla anodik reaksiyonun mekanizmasını etkileyerek inhibisyonu sağlamıştır, göstermiştir.
- 6) İnhibitörün anodik reaksiyona etkisi potansiyele bağlı olarak değişmiştir. Özellikle yüksek inhibitör deriminde düşük potansiyellerde oldukça yüksek inhibisyon etkinliği sağlanmıştır ve platu ekinde pasif bir bölge oluşmuştur. Bu davranış, çözünen korozyon ürünlerinin filmin altında birikerek filmin gözeneklerini tıkaması, ve daha koruyucu bir yapı oluşması ile açıklanmıştır. Potansiyel daha da arttırıldığında demirin aktif şekilde çözülmesi ve yüzeyindeki inhibitör filminin deforme olarak yüzeyden ayrılması, nedeni ile aktif bir şekilde yükselmiştir.
- 7) İnhibitör içermeyen ortam ile karşılaştırıldığında EIS ölçümlerinden belirlenen *CPE* değerleri önemli ölçüde azalmıştır. Bu azalma daha çok inhibitör moleküllerinin yüzeyde adsorplanması, ve daha büyük bir kaplama sağlanması, ya da metal/çözelti ara yüzeyinde çift tabakanın kalınlaşmasıyla açıklanmıştır. Suyu göre daha geniştir MMT moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonu organik moleküllerin daha önceden adsorplanması, su molekülleri ile yer değiştirmesi ile gerçekleşmiştir. Bu da kapasitans, düzümü ve çift tabaka kalınlığına arttırılmıştır.
- 8) SEM görüntüleri inhibitörsüz ortamda metal yüzeyinin son derece çözümlü olduğunu göstermiştir. Değişik çap ve derinliklerde çukurlar oluşması, YÇ'nin pitting korozyonuna uğradığını göstermiştir. Ortama MMT ilavesinde metal son derece homojen bir yapı göstermiş ve çözünme oldukça azalmıştır. MMT molekülleri metal yüzeyinde son derece sık ve hemen hemen bütün yüzeyde

- homojen bir şekilde inhibitör filmi oluşur. Bu film yüzeyde korozif iyonlara karşı, bir bariyer etkisi göstererek korozyona karşı, koruma sağlar, t.r.
- 9) Inhibitör molekülü yapılarında bulunan S ve N atomunun metal yüzeyindeki dağılımı, EDX-haritalama ile yapılmıştır (Saf YÇ bileşiminde N bulunmamaktadır. S ve N atomları, dolayısıyla MMT molekülünün) metal yüzeyine son derece homojen bir şekilde dağılımı, görülmüştür. Bu dağılım, metalin her tarafından korunmasını, sağladığından son derece önemlidir.
- 10) PZC ölçümleri YÇ yüzeyinin inhibitör içeren HCl çözeltisinde kısmi negatif yüklenimini göstermiştir. Dolayısıyla, asidik ortamda protonlanmış, MMT molekülleri pozitif yüklü metal yüzeyine elektrostatik olarak tutunabilmektedir. Bununla birlikte, MMT molekülleri yapılarında bulunan N ve S gibi aktif merkezler ve benzen yapılarındaki elektronlar, üzerinden demirin boş orbitalleri koordine kovalent bağ yaparak kimyasal olarak tutunabileceklerdir.
- 11) MMT'nin yüksek inhibisyon etkisi, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorplanarak koruyucu bir film oluşmasını, açıklanmıştır, t.r.
- 12) Inhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir izotermine uyumludur.
- 13) Anodik ve katodik potansiyellerde elde edilen kronoamperometrik ölçümler, YÇ yüzeyinde oluşan MMT filminin son derece dayanıklı ve zamanla kararlı olduğunu göstermiştir.
- 14) 120 saat daldırma süresi sonunda elde edilen ölçümler, MMT'nin inhibisyon etkisinin zamanla daha da arttığını göstermiştir. Bu sonuç, YÇ yüzeyinde oluşan filmin zamanla daha sıkılaşması, ve kalınlaşması ile açıklanmıştır, t.r.
- 15) Kuantum kimyasal ölçümler MMT moleküllerinin yukarıda açıklanan aktif merkezlerden yüzeyde tutunabileceklerini desteklemiştir. MMT molekülünün E değeri düşük olup metal yüzeyine güçlü bir şekilde adsorplanabileceğini göstermiştir. Teorik sonuçlar deneysel sonuçlar ile son derece uyum içindedir.

MMT molekülü HCl çözeltisinde metal yüzeyinde koruyucu bir film oluşurarak demirin korozyonunu önemli ölçüde yavaşlatmaktadır. Düşük derişimlerde dahi yüksek etkinlik elde edilebileceğinden ekonomik faktörde dikkate alınarak MMT bileşiminin pratik uygulamalarda demirin asidik çözeltilerdeki korozyonunu önlemek amacıyla inhibitör olarak kullanılabilir önerilmiştir.

KAYNAKLAR

Akkum, V., "Galvanik anotla yapılan katodik koruma uygulamalarında anot verimliliği in belirlenmesi ve ölçülmesi", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2006.

Amin, MA., Ibrahim, MM., "Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H₂SO₄ solutions by a newly synthesized glycine derivative", Corrosion Science 53 8736885, 2011.

Behpour, M., Ghoreishi, SM., Soltani, N., Salavati-Niasari, M., "The inhibitive effect of some bis-N,S-bidentate Schiff bases on corrosion behaviour of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution", Corrosion Science 51 107361082, 2009.

Chidiebere, MA., Oguzie, EE., Liu, L., Li, Y., Wang, F., "Ascorbic acid as corrosion inhibitor for Q235 mild steel in acidic environments", Journal of Industrial and Engineering Chemistry 26: 1826192, 2015.

Dasami, PM., Parameswari, K., Chitra, S., "Corrosion inhibition of mild steel in 1 M H₂SO₄ by thiazole Schiff bases", Measurement 69 1956201, 2015.

Doruk, M., "Metalik Malzemeler ve Korozyon", Korozyon Derneği, Ankara, 180-192, 2014.

Döner, A., Solmaz, R., Özcan, M., Kardaş, G., "Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution", Corrosion Science 53 290262913, 2011

Esmaili, N., Neshati, J., Yavari, I., "Corrosion inhibition of new thiocarbohydrazides on the carbon steel in hydrochloric acid solution", Journal of Industrial and Engineering Chemistry 22 1596163, 2015.

Erbil, M., "Korozyon: İlkeler ve Önlemleri", Korozyon Derneği, Ankara, s. 87-128, 232-257, 261-359, 283, 2012.

Erbil, M., "Alternatif Akım (AC) İmpedans, Yöntemiyle Korozyon Hızı, Belirlenmesi".

Doğa Türk Kimya Dergisi, 11 (3) 100-111, 1987.

Erbil, M., "The Determination of Corrosion Rates by Analysis of AC Impedance Diagrams", *Chimica Acta Turcica*, 1988.

Erbil, M., "Korozyon Hızının AC İmpedans Tekniği ile Ölçümü ve Uygulamaları", VII. Uluslararası Korozyon Sempozyumu Bildiri Kitabı, Eskişehir, s.29, 2002.

Erbil, M., "Korozyon İnhibitörleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması", *Kitap*, 1984.

Farag, AA., Hegazy M.A., "Synergistic inhibition effect of potassium iodide and novel Schiff bases on X65 steel corrosion in 0.5 M H₂SO₄", *Corros. Sci.* 74 168-177, 2013.

FuchsóGodec, R., Pavlović, MG., Tomić, MV., "The Inhibitive Effect of Vitamin-C on the Corrosive Performance of Steel in HCl Solutions", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 1511-1519, 2013.

Goulart, CM., Esteves-Souza, A., Martinez-Huitle, CA., Rodrigues, CJF., Maciel, MAM., Echevarria, A., "Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors", *Corros. Sci.* 67 (2013) 2816-291, 2013.

Hany, M. El-Lateef, A., "Experimental and computational investigation on the corrosion inhibition characteristics of mild steel by some novel synthesized imines in hydrochloric acid solutions", *Corrosion Science* 92 1046-1117, 2015.

Hegazy, MA., Hasan Ali, M., Emara, MM., Bakr, M. F., Youssef, AH., "Evaluating four synthesized Schiff bases as corrosion inhibitors on the carbon steel in 1 M hydrochloric acid", *Corrosion Science* 65 676-676, 2012.

Hegazy, MA., Badawi, AM., Abd El Rehim, SS., Kamel, WM., "Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxy)ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling", *Corrosion Science* 69 1106-1122, 2013.

Hoseinzadeh, AR., Danaee I., Maddahy, MH., "Thermodynamic and adsorption behaviour of vitamin B1 as a corrosion inhibitor for AISI 4130 steel alloy in HCl solution", *Z. Phys. Chem.* 227 403-417, 2013.

Kardaş, G., Solmaz, R., "Electrochemical investigation of barbiturates as green corrosion inhibitors for mild steel protection", *Corrosion Reviews* 24 151-171, 2006.

Keles, H., Keles, M., Dehri, I., Serinda, O., "The inhibitive effect of 6-amino-*m*-cresol and its Schiff base on the corrosion of mild steel in 0.5M HCl medium", *Materials Chemistry and Physics* 112 173-179, 2008.

Khaled, KF., "Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some amino acids - A combined experimental and theoretical study", *Corrosion Science* 52 3225-3234, 2010.

Khalid, IK., Khaled, Z., Mohammed, AA., Khamis, EA., "Assessment of corrosion inhibitive behavior of 2-aminothiophenol derivatives on carbon steel in 1 M HCl", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 23:57-66, 2015.

Li, X., Deng S., Fu, H., "Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract", *Corros. Sci.* 62 163-175, 2012.

John, S., Joseph, A., "Electroanalytical, surface morphological and theoretical studies on the corrosion inhibition behavior of different 1,2,4-triazole precursors on mild steel in 1 M hydrochloric acid", *Mater. Chem. Phys.* 133 1083-1091, 2012.

Moradi, M., Duan, J., Du, X., "Investigation of the effect of 4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one inhibition on the corrosion of carbon steel in *Bacillus* sp. inoculated artificial seawater", *Corros. Sci.* 69 338-345, 2013.

Morales-Gil P., Walczak MS., Cottis RA., Romero JM., Lindsay R., "Corrosion inhibitor binding in an acidic medium: Interaction of 2-mercaptobenzimidazole with carbon-steel in hydrochloric acid", *Corrosion Science* 85 109-114, 2014.

Özcan, M., Solmaz, R., Karda, G., Dehri, I., "Adsorption properties of barbiturates as green corrosion inhibitors on mild steel in phosphoric acid", *Colloid Surface A* 325 57-63, 2008.

Singh, AK., "Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution by 3-(4-((*Z*)-Indolin-3-ylideneamino)phenylimino)indolin-2-one", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 3215-3223, 2012.

Solmaz, R., "Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene)rhodanine", *Corrosion Science* 79 169-176, 2014.

Solmaz, R., "Investigation of corrosion inhibition mechanism and stability of Vitamin B1 on mild steel in 0,5 M HCl solution", *Corrosion Science* 81 75-84, 2014.

Solmaz, R., Altunba , E., Karda , G., "Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino)methyl)phenol Schiff base on mild steel", *Materials Chemistry and Physics* 125 (3) 796-801, 2011.

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., Karda , G., Yaz,c,, 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 (1) 7-17,2008.

Solmaz, R., Karda , G., Yaz,c,, B., Erbil, M., "Inhibition effect of rhodanine for corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution", *Protection of Metals* 41 581-585,2005.

Soltani, N.,Tavakkoli, N., Khayatcashani, M., Jalali, MR., Mosavizade, A., "Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of *Salvia officinalis* leaves", *Corros. Sci.* 62 1226135, 2012.

Url-1 <http://www.yildiz.edu.tr> (Eri im tarihi: 2015)

Url-2 <http://www.dogalgazprojesi.com> (Eri im tarihi: 2015)

Url-3 <http://www2.cbu.edu.tr/salim.sahin> (Eri im Tarihi: 2015)

Url-4 <http://www.cevherhazirlama.com> (Eri im Tarihi: 2015)

Url-5 <https://upload.wikimedia.org/wikipedia> (Eri im Tarihi: 2015)

Url-6 <http://www.yarbis1.yildiz.edu.tr> (Eri im Tarihi: 2015)

Url-7 <http://www.sukimya.com> (Eri im Tarihi: 2015)

Url-8 <http://hbgm.meb.gov.tr/modulerprogramlar> (Eri im Tarihi: 2015)

Url-9 <http://akgunalsaran.com> (Erişim Tarihi: 2015)

Url-10 <http://www.oerlikon.com.tr> (Erişim Tarihi:2015)

Url-11 <http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar> (Erişim Tarihi: 2015)

Üneri, S., "Korozyon ve Önlenmesi", Korozyon Derneği, Ankara, 136, 140, 145-149, 153, 175, 1998.

Xu, B., Liu, Y., Yin, X., Yang, W., Chen, Y., "Experimental and theoretical study of corrosion inhibition of 3-pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone for mild steel in hydrochloric acid", Corros. Sci. 74 206-213, 2013.

Tourabi, M., Nohair, K., Traisnel, M., Jama, C., Bentiss F., "Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3,5-bis(2-thienylmethyl)-4-amino-1,2,4-triazole", Corros. Sci. 2013

Yüce, A.O., "Kükürt içeren baz, organik maddelerin asidik ortamda yumuşak çeli in korozyonuna etkilerinin incelenmesi", Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2011

Yalçınkaya, S., "Poli(Pirol-Ko-o-Toluidin)ün elektrokimyasal sentezi karakterizasyonu ve demirli malzemeler üzerinde korozyon performansının belirlenmesi", Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2008

Zarrouk, A., Zarrok, H., Salghi, R., Hammouti, B., Bentiss, F., Tourir, R., Bouachrine, M., "Evaluation of N-containing organic compound as corrosion inhibitor for carbon steel in phosphoric acid", J. Mater. Environ. Sci. 4 177-192, 2013.

Zhang, Q.B., Hua, Y.X., "Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid", Electrochimica Acta 54 1881-1887, 2009.

ÖZGEÇM

1982 y,l,nda Bingölün Il,calar Beldesinde do du. lkokulu Il,calar lkokulu, Ortaokulu Il,calar Ortaokulu da ve Lise ö renimini Erzincan Refahiye Çok Programl, Lisesini okul birincisi olarak tamamlad,. 1997 y,l,nda kazand, , Atatürk Üniversitesi A r, E itim Fakültesi Kimya Ö retmenli i Bölümünden 2001 y,l,nda mezun oldu. 2001-2004 y,llar, aras,nda Çimenli Köyü lkokulunda S,n,f Ö retmeni olarak çal, t,. 2004-2013 y,l,nda Il,calar Yat,l, Bölge lkö retim Okulunda S,n,f Ö retmeni olarak çal, t,. 2013-2014 y,l,nda Il,calar Uzundere lkokulunda S,n,f Ö retmeni olarak çal, t,. 2014 Mehmet Akif nan lkokulunda s,n,f ö retmeni olarak çal, t,. 2014 y,l,ndan itibaren A a , Yeniba lar lkokulunda Okul Müdürü olarak çal, ,yor.