

**BAZI BENZOAZOL TÜREVLERİNİN  
SÜLFİRİK ASİT ORTAMINDA  
ÇELİĞİN KOROZYONUNA  
İNİBİTÖR ETKİLERİNİN  
KUANTUM KİMYASAL İNCELENMESİ**

**Funda BAYER**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ARALIK 2005**

**DETERMINATION OF QUANTUM CHEMICAL OF  
INHIBITION OF TYPE 304 STAINLESS STEEL  
CORROSION IN 2M SULFURIC ACID  
BY SOME BENZOAZOLES**

**Funda BAYER**

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

**CHEMISTRY PROGRAM**

**2005**

**BAZI BENZOAZOL TÜREVLERİNİN  
SÜLFİRİK ASİT ORTAMINDA ÇELİĞİN KOROZYONUNA  
İNİHİTÖR ETKİLERİNİN KUANTUM  
KİMYASAL İNCELENMESİ**

**Funda BAYER**

**Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Anabilim Dalı  
Fizikokimya Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır**

**Danışman: Prof. Dr. Gözen BEREKET**

**2005**

## ÖZET

Bu çalışmada 304 çeliğin 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisindeki korozyonuna inhibitör olarak davranan benzoazol türevlerinin 2- Metil benzoimidazol (MBI), 2- Metil benzoksazol (MBO), 2- Metil benzotiazol ( MBT), 2- Metil benzoselenazol ( MBS), 2- Merkaptobenzoimidazol ( CBI), 2- Merkaptobenzooksazol ( CBO), 2- Merkaptobenzoiazol (CBT) yarı deneysel kuantum kimyasal yöntemler gaz ve sıvı fazında ( MNDO, PM3 ve AM1) kullanılarak moleküllerin kararlı tautomerik formları saptanmıştır. Korozyon hızı – RS, Korozyon hızı- dipol moment, korozyon hızı- yük, korozyon hızı- E<sub>H</sub>, korozyon hızı-E<sub>L</sub>, korozyon hızı-E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub>, korozyon hızı- E<sub>H</sub>-E<sub>L</sub>, korozyon hızı- toplam enerji ilişkileri araştırılarak benzoazol türevlerinin inhibasyon mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır. İnhibitörlerin fiziksel adsorbsiyonu metal ile benzoazol türevlerinin hetero atomları arasındaki elektrostatik etkileşimden kaynaklandığı kimyasal adsorbsiyonun ise benzoazol türevleri ile metal arasındaki koordine kovalent bağ oluşumundan kaynaklandığı ve koordine kovalent bağ oluşumunun benzoazol türevlerinden metale elektron aktarımı ile gerçekleştiği görülmüştür. En iyi korelasyonlar MBA( MBI, MBO, MBT ve MBS) grubu için gaz ve sıvı fazı için AM1, CBA ( CBI, CBO ve CBT) grubu için gaz ve sıvı fazı için PM3 yöntemi ile yapılan hesaplamalar için bulunmuştur.

## SUMMARY

In this work computational studies on 2-Methyl benzoxazole (MBO), 2-Methyl benzoimidazole(MBI), 2- Methyl benzoselenazole (MBS), 2- Methyl benzothiazole(MBT), 2- Mercaptobenzoxazole(CBO), 2-Mercapto benzoimidazole ( CBI), 2- Mercapto benzothiazole (CBT) which behave as corrosion inhibitors for 304 stainless steel in 2M  $H_2SO_4$  were carried out in gas and aqueous phases using semi empirical methods (i.e MNDO, PM3 and AM1). The most stable tautomeric forms of studied compounds were determined by these calculations. Inhibition mechanism of the studied inhibitors tried to highlighted investigating corrosion rate- relative stabilities, corrosion rate- dipol moment, corrosion rate- charge, corrosion rate-  $E_H$ , corrosion rate- $E_L$ , corrosion rate-  $E_L-E_H$ , corrosion rate-  $E_H-E_L$  and corrosion rate- total energy. It was shown that physical adsorption of inhibitors related with the electrostatic interaction of metal and charge on heteroatom in benzoxazole derivatives, where chemical adsorption arise from coordinate covalent bond formation between benzoxazole derivatives and metal as a result of electron transfer from benzoxazole derivatives. The best correlations for MBA ( MBI, MBO, MBT, MBS) were found for calculations made by gas and aqueous phase AM1 method, were for CBA ( CBI, CBO and CBT) the best correlations were found for calculations made by gas and aqueous phase PM3 method.

## TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenmiş olan, bu sürede engin bilgisini, yardımını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Gözen Bereket'e, çalışmam süresince takıldığım noktalarda bilgileriyle yanımda olan değerli hocam sayın Prof. Dr. Cemil Öğretir'e, çalışmalarım da bana yol gösteren dostluğunu esirgemeyen Doç. Dr. Aysel Yurt'a, Kimya bölümü araştırma görevlilerinden Taner Aslan'a ve tüm Kimya Bölümü Öğretim Üyesi ve Öğretim Elemanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca tüm yaşamım boyunca hep yanımda olan anneme, babama ve kardeşlerime teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
TEŞEKKÜR.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	IX
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	
1. GİRİŞ	1
1.1. Korozyon Çalışmaları	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Teorik Hesaplamalar ve Yöntemler	5
2.1.1. Ab-initio yöntemler	6
2.1.2. Yarı deneysel yöntemler	7
2.2. Korozyon	8
2.2.1. Korozyon çeşitleri	12
2.2.2. Korozyon hızı	13
2.2.3. Korozyon önlenmesi	14
2.2.4. İnhibitörler ve inhibitörlerin sınıflandırılması	14
2.2.4.1. Anodik inhibitörler	15
2.2.4.2. Katodik inhibitörler	17
2.2.4.3. Ohmik inhibitörler	18
2.2.4.4. Çökelek oluşturan inhibitörler	18
2.2.4.5. Buhar fazı inhibitörleri	18
2.2.4.6. Organik inhibitörler	19
2.2.5. İnhibitör etkinliği	19
2.2.6. Teorik yaklaşımlarla organik bileşiklerin inhibitör etkinliklerinin incelenmesi	20
2.3. Korozyon Ölçümlerinde Kullanılan Deneysel Yöntemler	22
2.3.1. Korozyon hızının ölçülmesi ve ölçme yöntemleri	22
2.3.1.1. Korozyon hasarlarının göz veya mikroskop yardımıyla araştırılması	22

## İÇİNDEKİLER( Devam)

	<u>Sayfa</u>
2.3.1.2. Kimyasal analiz yöntemleri ile korozyon testleri	22
2.3.1.3. Kalınlık ölçümü yöntemleri	23
2.3.1.4. Elektriksel yöntemler	24
2.3.1.5. Korozyon hızının ölçülmesinde kullanılan elektrokimyasal yöntemler	24
3. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	26
3.1. Gaz ve Sıvı Fazında Yapılan Hesaplamaların Sonuç ve Tartışmaları	32
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	62



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sekil

### Sayfa

2.2.4.1. Demirin korozyonuna pasifleştirici inhibitörlerin etkisi.....	16
2.2.4.2. İnhibitörlerin polarizasyon etkisi.....	17
3.1. Çalışmada kullanılan benzoazol türevlerinin kararlı tautomer formları.....	28
3.2. Gaz fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-RS grafiği.....	37
3.3. Gaz fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-RS grafiği.....	37
3.4. Gaz fazı MNDO yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-RS grafiği.....	38
3.5. Gaz fazı MNDO yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-RS grafiği.....	38
3.6. Sıvı fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H.-RS grafiği.....	39
3.7. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H.-RS grafiği.....	39
3.8. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle Hesaplanan K.H.-RS grafiği.....	40
3.9. Gaz fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle Hesaplanan K.H.-Z(7) grafiği.....	40
3.10. Gaz fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H.-Z(7) grafiği.....	41
3.11. Gaz fazı MNDO yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H.- Z(7) grafiği.....	41
3.12. Gaz fazı MNDO yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H.-Z(7) grafiği.....	42
3.13. Sıvı fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H.- Z(7) grafiği.....	42
3.14. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle	

## ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.14. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H.-Z(7) grafiği.....	43
3.15. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H.-Z(7) grafiği.....	43
3.16. Gaz fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-Z(7) grafiği.....	44
3.17. Gaz fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>H</sub> grafiği.....	44
3.18. Gaz fazı MNDO yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>H</sub> grafiği.....	45
3.19. Gaz fazı MNDO yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>H</sub> grafiği.....	45
3.20. Sıvı fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- E <sub>H</sub> grafiği .....	46
3.21. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>H</sub> grafiği.....	46
3.22. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>H</sub> grafiği.....	47
3.23. Gaz fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>H</sub> grafiği.....	47
3.24. Gaz fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>H</sub> grafiği.....	48
3.25. Gaz fazı MNDO yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>L</sub> grafiği.....	48
3.26. Gaz fazı MNDO yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>L</sub> grafiği.....	49
3.27. Sıvı fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>L</sub> grafiği.....	49
3.28. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>L</sub> grafiği.....	50

## ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.29. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>L</sub> grafiği.....	50
3.30. Gaz fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> grafiği.....	51
3.31. Gaz fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> grafiği.....	51
3.32. Gaz fazı MNDO yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> grafiği.....	52
3.33. Gaz fazı MNDO yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> grafiği.....	52
3.34. Sıvı fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> grafiği.....	53
3.35. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> grafiği.....	53
3.36. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>L</sub> -E <sub>H</sub> grafiği.....	54
3.37. Gaz fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>H</sub> -E <sub>L</sub> grafiği.....	54
3.38. Gaz fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>H</sub> -E <sub>L</sub> grafiği.....	55
3.39. Gaz fazı MNDO yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>H</sub> -E <sub>L</sub> grafiği.....	55
3.40. Gaz fazı AM1 yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>H</sub> -E <sub>L</sub> grafiği.....	56
3.41. Sıvı fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>H</sub> -E <sub>L</sub> grafiği.....	56
3.42. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>H</sub> -E <sub>L</sub> grafiği.....	57
3.43. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>H</sub> -E <sub>L</sub> grafiği.....	57
3.44. Gaz fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle	

## ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
3.44. Gaz fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>T</sub> grafiği.....	58
3.45. Gaz fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>T</sub> grafiği.....	58
3.46. Gaz fazı MNDO yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>T</sub> grafiği.....	59
3.47. Gaz fazı MNDO yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>T</sub> grafiği.....	59
3.48. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>T</sub> grafiği.....	60
3.49. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>T</sub> grafiği.....	60
3.50. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E <sub>T</sub> grafiği.....	61

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. İnhibitör etkisi gösteren bileşiklerin yapı ve isimleri	26
3.2. Değişik bekleme sürelerinde inhibitör içeren 2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 304 çeliğin korozyon hızları	27
3.3. Tautomer dengeleri incelenen benzoazol türevlerinin gaz fazı AM1, PM3 ve MNDO yarı deneysel yöntemleriyle hesaplanan oransal kararlılık değerleri	30
3.4. Tautomer dengeleri incelenen benzoazol türevlerinin sıvı fazı AM1, PM3 ve MNDO yarı deneysel yöntemleriyle hesaplanan oransal kararlılık değerleri	30
3.5. AM1, PM3 ve MNDO teorik yöntemle gaz fazında bileşiklerin hesaplanan verileri	30
3.6. AM1 ve PM3 teorik yöntemle sıvı fazında bileşiklerin hesaplanan verileri	31

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\Delta H_f$	: Moleküllerin oluşum ısısı
AM1	: Austin Model 1
$E_H$	: İşgal edilmiş en yüksek moleküler orbital enerjisi
$E_L$	: İşgal edilmemiş en düşük moleküler orbital enerjisi
HOMO	: İşgal edilmiş en yüksek moleküler orbital enerjisi
LUMO	: İşgal edilmemiş en düşük moleküler orbital enerjisi
MNDO	: Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap ( İki atomlu diferansiyel örtüşmenin değiştirilerek ihmal)
PM3	: MNDO yönteminin üçüncü parametresi
RS	: Relatif Stabilite ( Oransal kararlılık)
K.H	: Korozyon Hızı ( Corrothion rate)
Z(7)	: Benzoazol türevlerinde 7 numaralı atom üzerindeki yük

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Korozyon Çalışmaları

Son otuz yıldan beri korozyon inhibitörü (önleyici) olarak organik bileşiklerin kullanımı son derece yaygınlaşmıştır. Kullanılan organik bileşikler arasında en etkin inhibitör olan bileşiğin saptanması bileşiğin fizikokimyasal özelliklerine dayanan deneysel yöntemlerle yapılmaktadır. Korozyon önlenmesi sürecinin kantitatif ve somut sonuçlar verecek şekilde kuantum mekaniksel hesaplamalarla teorik olarak incelenmesi mümkün değildir. Çünkü bu tür hesaplamalarda metal yüzeyindeki atomların, inhibitör moleküllerin ve çözücü moleküllerinin etkileşiminin dikkate alınması gerekir ki bu şekilde çok sayıda değişik türdeki atom ve moleküllerin etkileşiminin hesaplanması anormal derecede karmaşıktır. Kuantum mekaniksel yöntemler organik bileşiklerin inhibitör etkinlikleri ile ilgili kantitatif anlamda bir öngöründe bulunulmasına imkan vermekle birlikte uygun şekilde kullanıldıkları zaman inhibasyon olayı hakkında kalitatif bazense yarı kalitatif bilgiler verebilmektedir. Bu ise organik molekülün korozyon inhibitörü etki mekanizmasının anlaşılmasına yardımcı olabilmektedir. Bunun ötesinde kuantum mekaniksel hesaplamalar organik moleküller arasında korozyon inhibitörü olarak davranabilecek bileşiklerin tasarlanmasına yardımcı olabilmektedir. Basit Hückel Moleküler Orbital Teorisi kullanılarak bu konuyla ilgili bazı çalışmalar yapılmıştır ( Vosta ve Eliasek, 1971; Chakrabarti, 1984; Costa ve Lluch, 1984; Satri ve Perumareddi, 1994).

1950'li yılların başlarında bu konuyla ilgili araştırmacıların öncüleri Hückel'in Basit Moleküler Orbital Teorisini kullanarak moleküllerin hesaplanan kuantum mekaniksel özellikleriyle gözlenen makroskopik özellikleri arasında ilişki kurmaya çalışmışlardır (Yates, 1978). Bergman ve Hojtink çok sayıda organik molekülün standart indirgenme potansiyelleri ile hesaplanan en düşük işgal edilmemiş moleküler moleküler orbital enerjileri (LUMO) arasında ilişki bulunduğunu saptamışlardır (Bergman, 1954; Hojtink, 1955). Bunun dışında Hojtink moleküllerin standart yükseltgenme potansiyelleri ile işgal edilmiş en yüksek moleküler orbital enerji seviyelerinin (HUMO) çok iyi bir uyum içinde olduğunu bulmuştur (Hojtink, 1955).

A.G. Gad Allah, H. Moustafa çinko, bakır ve  $\alpha$ -pirincin HCl ortamındaki korozyonuna inhibitör özelliği gösteren bazı pirazol türevleri için yarı deneysel yöntem olan MNDO yöntemiyle kuantum kimyasal hesaplamalar yapmışlardır. İnhibitör etkinliğinin moleküllerde bulunan negatif yük merkezlerinin yük yoğunlukları ile doğru orantılı değiştiğini ve moleküllerin dipol momentlerinin artmasıyla inhibitör etkinliğinin arttığını bulmuşlardır. Pirazol türevlerinin inhibitör etkinlikleriyle  $E_L$ - $E_H$  enerjisini ilişkilendirerek,  $E_L$ - $E_H$  enerjisi endüyük olan molekülün en iyi inhibitör özelliğini gösterdiğini saptamışlardır.  $E_L$ - $E_H$  enerjisi aralığının metal ile organik bileşik arasında oluşan kompleksin kararlılığının kantitatif ölçüsü olduğunu dikkate almışlardır. İnhibitör etkinliği aktif yük merkezlerinin yük yoğunluğu ilişkileri ile P-  $E_L$ - $E_H$  ilişkilerini dikkate alarak inhibasyon mekanizmasının adsorbsiyondan kaynaklandığını ve adsorbsiyonun piridin türü azot üzerinden olduğunu önermişlerdir (Allah, et al, 1992)

S.L. Li, Y.G. Wang, S.H. Chen, R. Yu, S.B. Lei, H.Y. Ma, De X. Liu, bakırın 1M NaCl ortamında korozyonunda inhibitör özelliği gösteren N,N'-o-fenilen-bis (3-metoksisalisilidenimin), N-2-hidroksifenil-(3-metoksisalisilidenimin), N-4-fenilkarbazit-(3-metoksisaliisilidenimin), N,N'-p-fenilin-bis (metoksisalisilidenimin), N-4-fenilkarbazit-(salisilidenimin) Schiff bazları için MINDO/3 yöntemiyle kuantum kimyasal hesaplamalar yaparak bu kuantum kimyasal parametrelerin en uygun inhibitör seçiminde kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Schiff bazlarının hesaplanan  $E_H$  ve  $E_L$  enerjileri ile inhibitör etkinlikleri arasındaki korelasyondan bu moleküllerin donör olarak davrandığını saptamışlardır. Ayrıca regrasyon analizi yöntemiyle Schiff bazlarının inhibitör etkinlikleri ile  $E_H$  ve  $E_L$  enerjileri arasında aşağıdaki eşitlikleri türetmişlerdir. N, N'-O-fenilin –bis (3-metoksisalisilidenimin), N-2-hidroksifenil-(3-metoksisalisilidenimin), N-4-fenilkarbazit-(3-metoksisalisilidenimin) bileşiklerinin kuantum kimyasal parametrelerini kullanarak;

$$P=431,82+45,26 E_H-15,60 E_L (R^2=1) \text{ eşitliğini çıkartmışlardır.}$$

İkinci bir eşitlik içinde Schiff bazlarından N,N'-o-fenilin-bis(3-metoksisalisilidenimin), N,N'-p-fenilin-bis(3-metoksisalisilidenimin) N-4-fenilkarbazit-(salisilidenimin) bileşiklerinin P,  $E_H$  ve  $E_L$  değerleini kullanarak;

$$P=584,80+69,52 E_H-11,47 E_L (R^2=1) \text{ eşitliğini çıkartmışlardır(Li,et al, 1999).}$$



Organik bileşiklerin inhibasyon özellikleriyle ilgili kuantum kimyasal çalışmalarda genellikle sadece inhibitör moleküllerinin kuantum kimyasal parametreleri dikkate alınmaktadır. Ancak son zamanlara inhibitör moleküllerinin dışında, etkileştiği metalin kuantum kimyasal parametrelerini de dikkate alan çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin, Y.Xiao-Ci, Z.Hong, L.Ming-Dao, R. Hong-Xuan, Y.Lu-An alüminyumun %1 HCl ortamında korozyonuna piridin ve piridin türevlerinin inhibitör etkisiyle ilgili kuantum kimyasal çalışmalar yapmışlardır. MNDO yarı deneysel gaz fazı hesaplama yöntemiyle piridinin ve piridin türevlerinde azotun atomik yükünü,  $\pi$  yükünü, halkanın toplam yükünü,  $E_L$ ,  $E_H$ , adsorpsiyon mesafesi ve alüminyum yüzeyinin toplam yükünü hesaplamışlardır. Alüminyumun korozyonunun önlenmesinde inhibitör molekülü ile alüminyum yüzeyinin etkileşmesi söz konusu olduğundan hem inhibitör molekülünün hem de alüminyumun elektronik yapısının dikkate alınması gerektiğini önermişlerdir. Bu nedenle (1 1 1) kristal yüzeyindeki 18 alüminyum atomlarını organik moleküllerin adsorbe olduğu alüminyum yüzeyi kabul etmiş ve piridin türevleri için 1. yatay, 2. düşey, 3. eğik, olmak üzere üç adsorpsiyon modeli varsayarak MOPAC programıyla bu adsorpsiyonları optimize etmiştir. Regrasyon analizi kullanarak piridin türevlerinin protonlanmamış halleri için inhibitör etkinliği-azotun atomik yükü ve inhibitör etkinliği- $\pi$  yükleri arasında bir eşitlik türetmişlerdir. İnhibitör etkinliği ile halkanın toplam yükü ve halkanın toplam  $\pi$  yükü arasında regrasyon eşitlikleri çıkartılarak bunların katsayılarından inhibasyonun halkanın toplam yükü ve halkanın toplam  $\pi$  yükü ile ilişkili olduğunu göstermişlerdir. Aynı çalışmalar protonlanmış piridin ve piridin türevleri için de yapılarak protonlanmış piridin türevlerinin alüminyum atomlarından elektron transfer ettiği sonucuna ulaşmışlardır. Ayrıca hesaplama sonuçları protonlanmış piridin türevlerinin yüzeyde eğik şekilde adsorbe olduğunu göstermişlerdir (Y.Xiao-Ci, et al, 2000).

Yu. V. Goliak, S.M.Beloglazov alüminyumun mikrobiyolojik korozyonuna fenol türevlerinin inhibitör davranışlarıyla ilgili kuantum kimyasal hesaplamalar yapmışlardır. Organik moleküllerinin kuantum kimyasal analizleri Gaussian 94 programına yerleştirilmiş olan MNDO, PM3, AM1 yöntemleriyle yapılmıştır. Fenol türevlerinin adsorpsiyon modeliyle ilgili MC topluluk modeli kullanmışlardır. Bu modelde fenol türevleri saf modeli alüminyumun kübik örgüsünün 8 atomlu halkalı parçası üzerine yerleştirilerek topluluklar oluşturulmuş ayrıca  $Al_2O_3$  ve  $Al_2(SO_4)_3$  monomerleri üzerine fenol türevlerini yerleştirerek de topluluklar oluşturulmuştur. Tüm topluluklarda fenollerde bulunan oksijen atomunun

adsorpsiyon merkezi olduğu kabul edilerek hesaplamalar yapılmıştır.  $Al_2O_3$  ve fenollerle oluşturulan topluluklarda ayrıca H- bağlanması da incelenmiştir. Bundan başka aromatik halkadan da adsorpsiyon modeli için alüminyum ile aromatik  $\pi$  bağı oluşumunu çalışmışlardır. Korozyon hızları ile izole organik moleküllerin kuantum kimyasal parametreleri arasındaki korelasyonların %60'ın üzerine çıktığını ve tüm yöntemlerle yaptıkları hesaplamalarda LUMO enerjisi arttıkça ve HOMO enerjisi azaldıkça inhibasyon artmıştır. Böylece organik moleküllerin elektron çekici (akseptör) mekanizması ile metallerle kompleks oluşturdukları sonucuna ulaşmışlardır. Ayrıca moleküllerin dipol momentlerinin azalmasıyla inhibitör etkinliklerinin arttığını bulmuşlardır. Daha önce belirtildiği gibi fenol türevlerinin yüzeye oksijen atomundan tutunduğunu MNDO yöntemi hesaplamalarından elde edilen  $E_L-E_H$  enerjileri ile korozyon hızları arasındaki korelasyon da desteklemektedir. Bunun aksine PM3 yönteminin aynı şekilde yapılan korelasyon çalışmasında fenol türevlerinin oksijen atomundan yüzeye tutunduğu teorisini desteklemediği sonucuna varmışlardır (Yu.V.Goliak, et al, 2000).

Bu çalışmada çeliğin korozyonuna inhibitör etkisini gösteren benzoazol türevlerinin inhibitör mekanizmasına açıklık getirmek amacıyla moleküllerin geometrik yapıları, tautomerik formları arasındaki ilişkiler araştırılmış, korozyon hızı – dipol moment, korozyon hızı –  $E_H$ , korozyon hızı –  $E_L$ , korozyon hızı -  $E_L-E_H$ , korozyon hızı – sıcaklık oluşumu, korozyon hızı – toplam enerji ilişkileri araştırılmıştır.

## **2. GENEL BİLGİLER**

### **2.1. Teorik Hesaplamalar ve Yöntemler**

Heteroatomik maddelerin yapı-enerji ilişkilerinin incelenmesi kimyanın birçok dalında önemli bir yer almaktadır. Heteroatomik maddelerin birçok fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi, maddenin sıvı bir ortamda çözülmesi ve reaktiflerin bu ortama eklenmesi veya ortamda oluşturulmasını gerektirir. Oluşan reaksiyonun birçok fizikokimyasal özelliği, fiziksel organik kimyanın dönüştürülebilir teknikleri ile ölçülmesini gerektirir. Bu teknikler çok miktarda güvenilir veriler elde edilmesine rağmen birçok karmaşa bunların

uygulanabilme alanını sınırlamakta ve elde edilen verilerin değerlendirilmesini güçleştirmektedir. Her şeyden önce verilen bir çözücünde incelenebilen yapısal etkiler heteroatomik molekül ile reaksiyon ortamı etkileşmesi sonucu oluşan yan reaksiyonlar nedeniyle sınırlıdır. Örneğin heteroatomik maddelerin tautomerik formları oluşan yan reaksiyonlar nedeniyle sınırlıdır. Heteroatomik maddelerin tautomerik dengeleri çözücünün proton donör veya proton akseptör özelliklerine sıkı bir şekilde bağlıdır. Diğer taraftan asitli ortam ve bir katalizörün varlığı normal olarak elektrofilik heteroatomik süstitüsyonda istenmeyen yan ürün oluşumuna ve birçok durumda kinetik olarak takip edilmeyecek bir mekanizma izlenmesine neden olmaktadır. Birçok heteroatomik nükleofilik süstitüsyon kuvvetli bazik ortamda bu reaksiyon konjuge baz ve heteroatomik substratın tautomerik formu arasında oluşacak prototropik dengede etkilenebilir. Farklı bir çözücü sistemleri heteroatomik süstitüsyon yönelmeleri saptar, ancak bu etkinin değerlendirilmesi çeşitli fiziksel olaylar tarafından engellenir.

Tüm bu güçlükleri yenebilmek için en iyi çözüm heteroatomik maddelerin fizikokimyasal ölçümlerinin yapılmasını sağlayan, tatmin edici moleküler orbital yöntemleri geliştirmekle mümkün olmuştur. Gaz fazı reaktifliğinin çalışılmasında iki yönlü yarar vardır. Birincisi, reaksiyonun hız sabitleri ve denge sabitlerinin gaz fazı değerleri ile sıvı fazdaki sabitlerinin direkt karşılaştırılması sonucu iyon solvasyonunun bulunabilmesi, ikincisi ise, gaz fazı reaktivlik verileri molekülün temel ve gerçek özelliklerinin elde edilmesine olanak sağlaması ve yeni moleküllerin yapılan ile diğer özelliklerinin önceden belirlenmesini sağlamasıdır.

Kimya eğitiminde moleküllerin yapısını anlamak için çoğu kez modeller üzerinde çalışılır. Son zamanlarda modellerin yerini bilgisayarda çizim programları almıştır. Bununla da kalınmayıp fiziğin temel kanunlarının bir kısmını veya tümünü esas alarak, kimyasal yapılar ve reaksiyonlar taklit edilerek bilgisayarlı kimya hesaplamalar adı verilen yöntem geliştirilmiştir. Bilgisayarlı kimya hesaplamaları bileşikleri deneysel olarak incelemek yerine kimyasal olayları bilgisayarla istenilen herhangi bir ortamda çalışma olanağı sağlamıştır. Bazı yöntemler sadece kararlı molekülleri değil, yanı sıra kısa ömürlü, kararsız ara ürünleri hatta geçiş hallerini de modellemekte kullanılmaktadır. Bu yöntemle, gözlem yoluyla elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve reaksiyonlar hakkında bilgilenilmektedir. Bu yüzden bilgisayarlı kimya hesaplamaları hem bağımsız bir araştırma alanı ve hem de deneysel

çalışmalara çok önemli katkıları olan, moleküllerin yapıların ve bunların reaktivitelerinin incelendiği çok önemli kuramları içinde barındıran yardımcı bir daldır. Bu kuramlar Moleküler Mekanik ve Elektronik yapı kuramlarıdır.

### **2.1.1. Ab-initio Yöntemler**

Bu yöntemde hesaplamalar daha doğru ve karmaşıktır. Ab-initio yöntemi, temel prensiplerden türetilmiştir ve parametreleri kullanmayarak yapılan bir hesaplama yöntemidir.

Bu yöntem, teoride Born-Oppenheimer yaklaşımını kullanmaktadır. Bu yaklaşımda atom çekirdeğinin sabit olduğu ve elektronların çekirdek etrafında hareket ettiği düşünölmektedir. Bu da elektronik dalga fonksiyonlarının nükleer hareketlerden etkilenmediği sonucu çıkarılabilir.

Ab-initio moleküler orbital yöntemleri (GAUSSIAN) kuantum mekaniksel temellere dayanır. Bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Teoride bir tepkime sistemi tam olarak modellenebilmektedir. Hesaplama süresi diğer moleküler orbital yöntemlere göre daha fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilerde ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmelere gidilebilir. Ancak bunlarda kesin olmayan değerler bulunmasına neden olmaktadır.

### **2.1.2. Yarı Deneysel Yöntemler**

Bu yöntemde ab-initio yöntemi gibi kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Bu yöntemlerde her iki yöntemde de moleküler özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar verecek parametreleri vardır. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi ab-initio yöntemlerin süresine göre çok kısadır. Çok küçük sistemler için kullanılabileceği gibi büyük sistemler için de kullanılabilir. Yarı deneysel yöntemlerden bazıları AM1, PM3, MNDO, MNDO/3, CNDO'dur.LCAO-SCF moleküler orbital yaklaşımına dayanan ilk yarı deneysel moleküler orbital yöntemi CNDO'dur. Bundan

sonra INDO ve NDDO geliştirilmiştir. CNDO ve INDO yöntemlerinin moleküler özelliklerinin hesaplanmasında zayıf olduğu görülmüştür. Böylece MINDO/3 geliştirilmiştir. Bu yöntem C, H, O ve N içeren moleküllerin oluşum ısılarında, bağ uzunluklarında ve iyonlaşma potansiyellerinde sadece on element için uygun sonuçlar vermiştir. Fakat diatomik parametrelerin kullanılmasından dolayı diğer elementlerde bu yöntemi geliştirmek oldukça zordu. Bu nedenle NDDO ya dayanan MNDO yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde C, H, O ve N içeren moleküllerin hesaplanan değerlerindeki ortalama hatalar azaldı. Bu yöntemde sadece atomik parametreler kullanılmaktadır. Dolayısıyla diğer elementler için de gelişimini sağlamak kolaydı. Uygulanan element sayısı ona çıktı. CNDO, INDO ve NDDO yöntemleri sadece dipol momentleri hakkında bilgi verebilmektedir. Her üç yöntemde bize molekülün moleküler geometrisi ve oluşum enerjisi hakkında bilgi verememektedir. CNDO atomik orbitalleri küresel simetri olarak kabul ediyor ve p orbitallerinin yönünün sadece bir elektron rezonans integrali içerdiğini savunmakta idi. Elektron rezonans integralinin büyüklüğü orbitaller arası uzaklığa ve her bir çeşit bağ için belirlenmiş sabite bağlıdır. INDO yaklaşımında ise aynı atom üzerinde atomik orbitaller tek merkezli bir itme integrali içermektedir. NDDO itme integralinin hesaplanması için atomik orbitallerin yönünü işin içine katan ilk yaklaşım olmuştur. Austin Model 1 denilen AM1 yöntemi MNDO yönteminin geliştirilmiş halidir. Bu yöntemde moleküllerin büyük itmeleri ortadan kaldırmak için MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklik yapılmasıyla oluşturulmuştur. MNDO-PM olarak bilinen ve MNDO yönteminin üçüncü parametrizasyonu olduğunu simgelemek için PM3 şeklinde gösterilen yöntem ise en son geliştirilen yöntemdir. Çok sayıda element için parametreleri optimize edebilen bir yaklaşımdır.

MINDO/3, MNDO, AM1 ve PM3 gibi ayrı deneysel moleküler orbital yöntemlerindeki deneysel oluşum ısı (heat of formation) ve deneysel olarak gözlenen geometrileri 25° C'de oluşturmak üzere optimize edilmiştir. Kesinlikle denge ve dengedeki geometrisini oluşturmak için değildir.

## 2.2. Korozyon

Korozyon Latince'de, çevresi tarafından aşındırılma anlamına gelen "corrosus" kelimesinden türetilmiştir. Metal ve alaşımlarının çevreleriyle kimyasal ve elektrokimyasal

reaksiyonlar sonucu bozunmaları olarak tanımlanmaktadır. Metaller cevherlerinden indirgenme yoluyla elde edilirken, doğadaki temel tepkimeler tersine çevrilir. Korozyonun asıl nedeni, metallerin metal hallerinde kararlı olmayışlarıdır. Metaller termodinamik yasalara uyarak doğadaki en kararlı bileşiklerine yani kendi doğal hallerine dönüşme eğilimi gösterirler, korozyona uğrarlar(Üneri, 1978, 1979, 1981; Doruk, 1982).

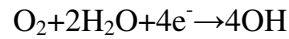
Korozyon, elektrokimyasal olarak yürüyen bir reaksiyondur. Bu reaksiyonlar metal yüzeyinde veya metal-çözelti ara yüzeyinde yürürler. Korozyon çoğunlukla difüzyonla denetlenebilen heterojen olaylarla yürümektedir. Bir korozyon tepkimesinin elektrokimyasal yoldan yürüebilmesi için aynı anda aşağıdaki üç koşulun bir araya gelmesi gerekir(Aksüt, 1982).

1. Bir potansiyel farkı bulunmalıdır.
2. Elektronik ve elektrolitik iletkenler arasında yük aktarımı reaksiyonu olmalıdır.
3. Sürekli bir akım iletim yolu bulunmalıdır.

Korozyon tepkimelerinin çoğu metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu (Ir, Au, Pd, Pt gibi soy metaller dışında) veya dış kaçak akımların etkisiyle yürüdüğünden, serbest entalpi değişimi buradaki ilk koşulu yerine getirmektedir. Metal korozyonu ister anodik isterse de katodik olsun, çoğu hallerde hız, yük aktarım basamağıyla sınırlanmaktadır. Metal iyonları oluştuğu zaman elektrik devresini tamamlayarak son koşul yerine getirilmiş olur. Akım iletim yolu olmadığında anotta serbest kalan elektronlar katoda gidemez ve korozyon durur (Üneri, 1984).

Bir korozyon olayındaki anodik ve katodik tepkimeler tepkime veren yerler arasındaki serbest entalpi farkı nedeniyle oluşmaktadır. Bu koşullar göz önünde bulundurulursa en korozif ortamın çeşitli maddeler içeren sulu ortamlar olduğu görülebilir. Pratikte de karşılaşılan koşullar bu türden koşullardır. Sulu ortamda en korozif ortamların içerisinde asit tuzları, oksijen, karbondioksit, tortular, çözünmüş katılar, asitler ve bazlar, metal yüzeyinde birikinti oluşturan maddeler, amonyak ve oksitleyici maddeler. Saf su korozif değildir fakat yukarıda sayılan maddelerden içerdiği zaman korozif özellik göstermektedir.

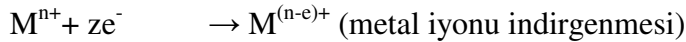
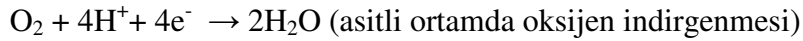
Korozyonun mekanizması elektrokimyasal bir pilin mekanizmasıyla aynıdır. Bütün elektrokimyasal tepkimelerde tepkime bir elektrik akımıyla yürüdüğüne göre korozyon ortamında de metal ve bir elektrolit bulunmalıdır. Elektrokimyasal tepkimelerde indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri bir arada yürür. Bu tür tepkimeler aynı metalin farklı noktalarında veya aynı elektrolitin iki farklı metal yüzeyinde oluşabilir. Sulu ortamda yürüyen reaksiyonları aşağıdaki gibi özetleyebiliriz:



Burada “n” metalin kaybettiği elektron sayısını göstermektedir. Örneğin aşağıda gösterilen anodik tepkimelerde Al metali 3 elektron kaybederken, Cu metali 2 elektron kaybetmiştir.



Katodik tepkimeler için de aşağıdaki örnekler verilebilir.



Elektrokimyasal bir pilde olduğu gibi, burada da anotta açığa çıkan elektronların tamamı katodik tepkime ile harcanmak zorundadır. Anot tepkimesi, Faraday yasalarına göre, tamamen eşdeğerdir (Üneri, 1984).

Bu reaksiyonlar metal-çözelti ara yüzeyinde yürürler. Bir korozyon olayının mekanizmasının tam olarak incelenebilmesi için aşağıdaki durumları göz önünde bulundurmak gerekir.

1. Korozyonda anot ve katot tepkimeleri ayrı ayrı ele alınmalıdır. Anotta çözünen metalin miktarı, Faraday yasalarına uygun olarak, elektrik miktarı ile orantılıdır.

2. Anot ve katot tepkimelerinin enerji ilişkilerinin bilinmesi gereklidir. Bilindiği gibi, bir tepkimenin kendiliğinden yürümesi tepkime serbest entalpisinin ( $\Delta G$ ) işaretiyle bağlıdır. Negatif işaretli olduğu koşullarda mutlak değerinin büyüklüğü oranında tepkime kendiliğinden yürüme eğilimindedir.

3. Son olarak termodinamik açıdan olanaklı olan korozyon tepkimelerinin kinetiğinin araştırılması gerekir. Termodinamik olarak tepkimenin olası hızı ancak kimyasal kinetikle belirlenebilir. Anodik ve katodik olayların kinetiğini ayrı ayrı incelersek tepkimelerin nasıl denetlenebileceği konusunda bilgi edinebiliriz.

**Anodik Olay :** Metal atomlarının negatif yük kaydederek pozitif yüklü metal iyonlarına yükseltgenmesidir. Anodik olay pozitif iyonlara paralel olarak eşit sayıda elektronların serbest hale geçmesini sağlar. Yani elektron üretir.

**Katodik Olay :** Anodik olayda üretilen elektronların harcanmasıdır. Diğer bir söylemle indirgenme reaksiyonlarıdır. Katodik olayın hızı elektron harcama yeteneği ile ölçülür. Korozyon hızı elektronların harcama hızı arttıkça artar. Katodik olayın hızı elektrolit içindeki indirgenen iyon ve moleküllerin derişimine, bunların katot yüzeyine ulaşım hızına ve aynı anda birden fazla reaksiyonun katodik olarak oluşumuna bağlıdır. Birden fazla reaksiyonun katodik olarak oluşumu elektron harcama hızını dolayısıyla da korozyon hızını artırır.

Elektrolit içerisine daldırılan bir elektrolit yüzeyinde oluşan elektrokimyasal reaksiyonun yönünün indirgenme mi, yoksa yükseltgenme mi olduğu metal ile çözelti arasında oluşan elektrokimyasal reaksiyonların denge potansiyeli ( $E_0$ ) ve elektrot potansiyeli ( $E$ ) ölçülerek hesaplanır.



$E < E_0$  ise elektrot reaksiyonu indirgenme yönünde, akım negatiftir.

$E > E_0$  ise elektrot reaksiyonu yükseltgenme yönünde, akım pozitifdir.

$E = E_0$  ise dış devreden akım geçmez.

Termodinamik incelemeler sonucu metalin bağımsızlık koşullarında olduğu saptanmışsa korozyon olayından söz edilemez. Metal pasif koşullarda ise, termodinamik olarak korozyon olanaklıdır fakat korozyon hızı o kadar küçüktür ki, korozyona uğramadığı varsayılabilir. Termodinamik uygulamalar sonucu, metalin aktif koşullarda bulunması metalin yeterli hızda korozyona uğrayacağını gösterir (Erbil, 1984).

### **2.2.1. Korozyon Çeşitleri**

Korozyonun başlaması ve bitmesi tamamen pil mekanizması gibidir. Ancak başlaması ve sürmesi metal yüzeyinde değişik koşulların oluşmasına, örneğin çözelti içinde özel aktif iyonların bulunmasına, metalik yapının dizaynına, metalin metalurjik özelliklerine, alaşımları oluşturan metallerin birbirlerine göre aktiflik farklılıklarına ve başka nedenlere bağlıdır. Korozyona uğramış metal yüzeyi ve yan kesitinin görünüşüne bakılarak korozyon değişik sınıflara ayrılmıştır. Görünüşü, oluşum koşulları ve etki eden yan faktörlere bağlı olarak literatürde 47 tip korozyon olduğundan söz edilmektedir. Görünüşlerine göre korozyonu temelde üç ayrı gruba ayırmanın uygun olacağı düşünülmüştür (Erbil, 1984).

1. Genel korozyon,
2. Bölgesel (lokal) korozyon,
3. Gerilim-çatlama korozyonu.

### **2.2.2. Korozyon Hızı**

Metal ve alaşımların korozyona karşı dirençlerini birbirleriyle karşılaştırabilmek için, her birinin korozyon hızı nicel olarak verilebilmelidir. Korozyon hızı, metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Metal yüzeyinin her yanında aynı hızla çözünmenin olduğu koşullarda korozyon hızı kütle azalması olarak verilebilir. Kütle azalması, yüzey alanıyla ilişkilidir. Bu nedenle birim alan ve birim zamandaki kütle azalması korozyon hızını verir

### **Korozyon Hızı=Kütle azalması/ Metalin yüzey alanı x Zaman**

Kütle, zaman ve yüzey birimleri keyfi olarak seçilebilir. Ancak en çok kullanılan uluslararası birimler, kütle için gram veya miligram, zaman için gün veya yıl, yüzey alanı için m<sup>2</sup> veya dm<sup>2</sup>, dir.

Korozyon hızının diğer bir ifade şekli akım yoğunluğudur. Bilindiği gibi, kütle azalması ile akım yoğunluğu arasında Faraday yasaları gereğince dorudan ilişki vardır. Korozyon hızının çok hızlı olarak ölçülmesi elektrokimyasal yöntemlerle olanaklı olmaktadır. Bu yöntemlerle hız, doğrudan akım yoğunluğu olarak verilir. Kütle kaybıyla akım yoğunluğu arasındaki ilişkiyi şu şekilde özetleyebiliriz : Bir korozyon hücresinden 1 F (96500 Coulomb) elektrik akımı geçtiği zaman bir eşdeğer gram metal çözünür. ΔP gram metalin çözüldüğü koşullarda Q [akım (I) . zaman (t) ] Coulomb elektrik geçmiştir. Metalin atom ağırlığı M ve eşdeğer ağırlığı M/z olmak üzere;

$$M/z /F= \Delta P/Q =\Delta P/I.t$$

Bağıntısı yazılabilir, t saniye alınmak koşuluyla yukarıdaki bağıntı düzenlendiğinde;

$$I= \Delta P (g).96500.z/M(g).t(s)=coulomb/s=amper$$

İfadesi yazılabilir ve amper biriminde akım şiddeti elde edilir. ΔP kütle azalmasını, birim alan başına (g/cm<sup>2</sup>) kütle azalması olarak alırsak, I akım şiddeti, i akım yoğunluğu olarak verilir.

$$i= I / A (cm^2)$$

### **2.2.3. Korozyonun Önlenmesi**

Metallerin korozyonlarını önlemek için çeşitli yöntemler vardır. Yöntem seçilirken çalışma koşullarına göre ekonomik olanın seçilmesi gerektiğinden göz önünde bulundurulması gereken koşullar vardır. Bu koşulları şöyle sıralayabiliriz.

1. Dayanıklı malzeme kullanmak
2. Ortama uygun inhibitör eklemek
3. Katodik koruma uygulamak
4. Anodik koruma uygulamak
5. Boya, plastik, metal gibi korozyona dayanıklı malzeme ile metal yüzeyini kaplamak.

#### **2.2.4. İnhibitörler ve İnhibitörlerin Sınıflandırılması**

İnhibitörler az miktarda ortama eklendiğinde metal ile çevresi arasındaki reaksiyonu kontrol eden; azaltan veya önleyen bileşikler olarak tanımlanmaktadır. İnhibitörler bir veya birkaç mekanizma aracılığı ile etki gösterirler. Başlıca inhibitörler dört farklı mekanizmayla korozyonu önlerler. Bunlar sırasıyla (Brasunas, 1984).

1. Metal yüzeyine adsorplanarak yüzeyde birkaç molekül kalınlığında film oluşturma,
2. Yüzeyde çökelek oluşturarak yüzeyi kaplama
3. Metalle reaksiyona girerek korozyona neden olup, oluşan korozyon ürünleriyle yüzeyde pasif film oluşturma,
4. Aşındırıcı iyonların etkisini ortadan kaldırma veya aşındırıcı iyonları ortamdaki uzaklaştırma.

İnhibitörler inhibasyon mekanizmalarına ve yapılarına göre de farklı şekillerde sınıflandırılabilirler:

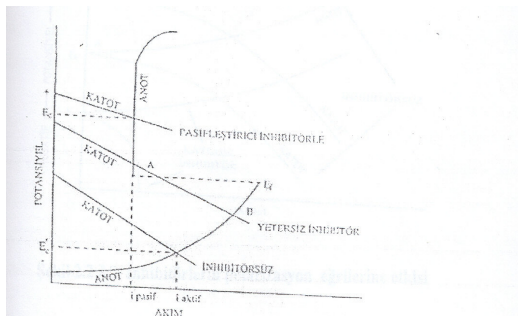
1. Anodik (pasifleştirici) inhibitörler
2. Katodik inhibitörler
3. Ohmik inhibitörler
4. Çökelek oluşturan inhibitörler
5. Buhar fazı inhibitörleri
6. Organik inhibitörler

#### 2.2.4.1. Anodik İnhibitörler

Anodik inhibitörler korozyon potansiyeline büyük oranda pozitif kaydırdığı için pasifleştirici inhibitörler olarak ta isimlendirilmektedir. Tehlikeli inhibitörler de denilmektedirler, çünkü eklenen anodik inhibitör derişimi yetersiz olduğu zaman çukur korozyona neden olurlar ve korozyon hızını arttırlar. İki tür pasifleştirici inhibitör vardır;

- 1) Kromat , nitrit, nitrat gibi oksitleyici anyonlar
- 2) Fosfat, molibdat gibi oksitleyici özelliği olmayan iyonlar

Sodyum kromat ve sodyum nitrit gibi pasifleştirici inhibitörler işlev görebilmeleri için oksijen gerektirmezler. Bunlar 2.2.4.1'de  $E_f$  ile gösterilen anot pasif potansiyelinin pozitive kayması oranında anodik pasifleşme sağlarlar.



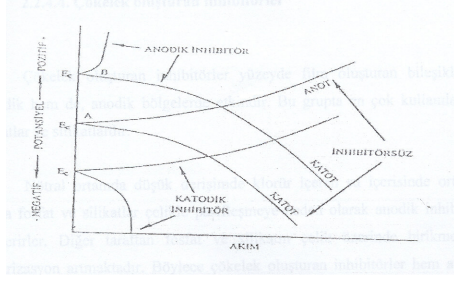
#### **Şekil 2.2.4.1. Demirin korozyonuna pasifleştirici inhibitörlerin etkisi**

İnhibitörün anodik bölgelere adsorpsiyonu ile akımın düşmesi sonucu depolarize olan katodik eğri ile anodik eğri pasif bölgede kesişmektedirler. Eğer inhibitör derişimi yetersiz ise katodik eğri anodik eğriyi aktif (çözünme) bölgede keseceğinden korozyon hızı artar. Böylece pasiflik kararsız olacağından çukur oluşumu gözlenir.

Anodik inhibitör kullanarak pasifleştirme sürecinde sıcaklık, tuz derişimi, oksijen derişimi ve ortamın pH değeri büyük önem taşımaktadır. Yüksek sıcaklıklarda, yüksek tuz derişiminde, düşük pH değerlerinde ve çözünmüş oksijen derişimi düşük olduğunda inhibitör ile pasifleştirme sağlamanın güçleştiği bilinmektedir.

#### **2.2.4.2. Katodik inhibitörler**

Katodik inihibitörler katodik reaksiyonu yavaşlatarak veya katodik bölgelerde seçimli olarak çökelti oluşturma yoluyla direnci artırıp katotta indirgenebilecek maddelerin difüzyonunu önleyerek inhibasyon sağlarlar. Katodik inhibitörler anodik polarizasyon eğrisi üzerinde etkili olmazken katodik akımı düşürür ve korozyon potansiyelini Şekil 2.2.4.2.'de görüleceği gibi negatife kaydırır.



**Şekil 2.2.4.2. İnhibitörlerin polarizasyon eğrilerine etkisi**

Katodik inhibitörler korozyonu önleme etkinliklerine göre şu şekilde sınıflandırılabilir:

1. Arsenik ve antimon gibi hidrojen indirgenmesini önleyen katodik inhibitörler,
2. Oksijen indirgenmesini önleyen katodik inhibitörler, örnek olarak sodyum sülfid verilebilir.
3. Ortamın pH'ını arttırarak, yüzeyde az çözünür bileşik oluşturan katodik inhibitörler. Bu grup inhibitörlere örnek olarak kalsiyum karbonat verilebilir.

### 2.2.4.3. Ohmik inhibitörler

Ohmik inhibitörler, anodik ve katodik bölgelerde koruyucu film tabakası oluşturup elektrolitin ohmik direncini arttırıp inhibasyon sağlarlar. Yüzeyde oluşan film tabakası bir mikroyan veya daha kalındır. Film oluşumu katodik bölgelerde oluyorsa korozyon potansiyeli negatif değerlere, anodik bölgelerde oluşuyorsa pozitif bölgelere kayar. İnhibitör eğer tüm yüzeye tutunursa yani anodik ve katodik bölgelere tutunmuşsa tüm yüzeyin film tabakasıyla kaplanmışsa korozyon potansiyeli değişim göstermez.

### 2.2.4.4. Çökelek oluşturan inhibitörler

Çökelek oluşturan inhibitörler, yüzeyde film oluşturarak hem anodik hem de katodik bölgelerde etkindirler. Bu inihibtörlere örnek olarak fosfatlar ve silikatlar verilebilir.

Nötral ortamda düşük derişimde klorür içeren su içersinde ortamda oksijen bulunuyorsa fosfat ve silikatlar çelikle pasifleşmeye neden olarak anodik inhibitör davranışı gösterirler. Diğer taraftan fosfat ve silikatın elik üzerinde birikinti oluşturması ile katodik polarizasyon artmaktadır. Böylece ökelek oluşturan inhibitörler hem katodik ve hem de anodik etki ile karma inihibitör davranışı göstermektedir.

#### **2.2.4.5. Buhar Fazı İnhibitörleri**

Bu inihibitörler ortamı bazikleştirerek korozyonu önlerler. Bunların bir diğer adı da uçucu korozyon inihibitörleridir. Kapalı sistemlerde kullanılırlar. Sistemdeki kazanlarda gaz haline geçirilen inihibitörler su buharı ile kondansatör tüplerine taşınarak ortamdaki asidik karbondioksiti nötrale ederek korozyonu önlerler. Buhar fazı inihibitörlerine morfolin, oktadesilamin, disiklohekzilamin nitrit ve siklohekzilamin karbonat örnek verilebilir.

#### **2.2.4.6. Organik İnhibitörler**

Korozyon inihibitörlerinin büyük bir çoğunluğunu oluşturan organik inihibitörler genel olarak az miktarda ilave edildiğinde %99'a yakın koruma sağlayabilirler. Organik inihibitörlerle sağlanan inihibasyon oranına etki eden faktörler şöyle sıralanabilir (Evans, 1967; Abdelaal, 1975)

- Organik bileşiğin kapladığı alan
- Karbon zincirinin uzunluğu
- Metale bağlanma kuvveti
- Fonksiyonel grupların sayısı ve bağ cinsi
- Metal yüzeyinde çözünmeyen katı kompleks oluşumu
- Bileşiklerin konformasyonu

### 2.2.5. İnhibitör Etkinliği

İnhibitör etkinliği, inhibitörün korozyon hızını azaltma derecesidir. En yaygın olan etkinlik ifadesi, korozyon hızını yüzeyde azaltma miktarıdır. Korozyon hızının kaç kat azaldığı belirtilerek de etkinlik ifade edilir. İnhibitör etkinliklerinin belirlenmesinde esas olan korozyon hızının belirlenmesidir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda belirlenen korozyon hızları yardımıyla aşağıdaki bağıntı kullanılarak inhibitör etkinliği hesaplanabilir.

$$\% \text{ inhibitör etkinliği} = \frac{I_0 - i_{inh}}{i_0} \cdot 100$$

Bu bağıntıda  $i_0$  ve  $i_{inh}$ . Sırasıyla inhibitörsüz ve inhibitörlü koşullarda belirlenen korozyon hızlarıdır. İnhibitör etkinliği, metalin kütlesindeki azalmanın ölçümüyle aşağıdaki gibi ilişkilendirilebilir.

$$P = \frac{W_0 - W}{W_0} \cdot 100$$

$P = \% \text{ inihibitör etkinliği}$ ,  $W$  ve  $W_0$  değerleri sırasıyla, inhibitörlü ve inihibitörsüz çözeltilerde metalin kütle azalmasını verir.

### 2.2.6. Teorik Yaklaşımlarla Organik Bileşiklerin İnhibitör Etkinliklerinin İncelenmesi

Organik bileşiklerin metallerin korozyonunda inhibitör etkisi, metal yüzeyinde adsorbsiyonundan kaynaklanmaktadır. Metal yüzeyinde adsorbe olan organik bileşik, metal ile koordine kovalent bağ oluşturabilir. Organik bileşiğin inhibitör etkinliği, metalle oluşturduğu kelat bileşiğinin kararlılığı ile yakından ilişkilidir. İnhibitör molekül metalle elektron çifti transfer ederek bağ oluşturabilecek merkezler içermelidir. Metal elektrofil olarak davranırken, organik bileşik Lewis bazı olarak davranır. Dolayısıyla inhibitör olarak davranan organik bileşik metal arasındaki etkileşim HASB ( Hard Asit- Soft Base) prensibiyle



açıklanabilir (Aramaki, K, 1980; Aramaki K, et al, 1988). Bunun dışında organik bileşiklerin inhibitör etkinlikleri ile yapıları arasındaki ilişki LFER veya Hammett ilişkisi ( Grigoijev, V. P., et al, 1968; Klarzka- Smialowska, et al, 1982) veya Free-Wilson ve Hansch ilişkisi (Duphin, P., et al, 1982) ile açıklanmaya çalışılmıştır. Organik inhibitör araştırmalarına kuantum mekaniksel hesaplama yöntemlerinin uygulanması bu tür araştırmalara kavramsal boyuttan başka moleküler, hatta elektronik boyutların getirilmesine yol açmıştır. Organik inhibitör araştırmalarına kuantum mekaniksel hesaplama yöntemlerinin uygulanması bu tür araştırmalara kavramsal boyuttan başka moleküler, ve de elektronik boyutların getirilmesine yol açmıştır. Sınır orbitallerinin enerjisi kimyasal reaktifliğin önemli bir kuantum kimyasal ölçüsüdür. Fukui'nin Frontier Moleküler Orbital Teorisine (FMOT) göre moleküler sınır orbitallerinin etkileşimi diğer orbital etkileşimlerine göre kıyasla en baskın etkileşimdir. Dolayısıyla bağ oluşumlarıyla ilgili etkileşimlerindeki kararlılık enerjisi değişimleri için Klopman-Salem eşitliğinin (Klopman, G., 1968; Salem, L, 1968) basitleştirilmiş şekli olan aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\Delta E = -Q_D \cdot Q_A / \epsilon_T \cdot R + 2(C_D C_A \beta)^2 / E_{HOMO(D)} - E_{LUMO(A)}$$

Burada Q toplam yük,  $\epsilon_T$  lokal oransal geçirgenlik, R etkileşime giren atomlar arasındaki uzaklık, C atomik orbitallerden moleküler orbital oluşturulmasında kullanılan katsayı,  $\beta$  rezonans integrali, E incelenen molekülün toplam enerjisi,  $E_{HOMO(D)}$  elektron vericisinin işgal edilmiş en yüksek enerjili moleküler orbitalinin enerjisi,  $E_{LUMO(A)}$  elektron alıcısının en düşük enerjili işgal edilmemiş moleküler orbitalinin enerjisidir. Bu eşitlikteki ilk terim elektrostatik etkileşimlerle ilgilidir, ikinci terim ise elektron vericisinin işgal edilmiş en yüksek enerjili moleküler orbitali (HOMO) ile elektron alıcısının en düşük enerjili işgal edilmemiş moleküler orbitalinin (LUMO) arasındaki etkileşimdir.

Frontier orbital yaklaşımı bileşiklerin HSAB kuramına göre nasıl sınıflandırıldığıının ve HSAB yapısı ile inhibitör etkinliği arasındaki ilişkinin uygulamalarının nasıl olduğunun anlaşılmasına yardımcı olur. Genel olarak sert asitli düşük LUMO enerjisine ve yumuşak bazlar ise yüksek HOMO enerjisine

sahiptirler. Ancak sert asitlerin ve yumuşak bazların düşük veya yüksek enerjili FMO'lere sahip olmaları gerekmezken, pozitif veya negatif yüke sahip olmaları gerekir.

### **2.3. Korozyon lmlerinde Kullanılan Deneysel Yöntemler**

Bu bölümde korozyon ölümü çalışmalarında aygın olarak kullanılan yöntemler tanıtılacaktır.

#### **2.3.1. Korozyon Hızının llmesi Ve lme Yöntemleri**

Korozyon kantitatif ölümünde kullanılan uygulamalar beş grupta verilebilir.

##### **2.3.1.1. Korozyon hasarlarının göz veya mikroskop yardımıyla araştırılması**

Yerel korozyon genellikle mikroskop altında veya uygun renkli indikatör zelteleri kullanılarak saptanabilir.

##### **2.3.1.2. Kimyasal analiz yöntemleri ile korozyon testleri**

Korozif ortama bırakılan metal örneklerinde, korozyon ürünlerini kimyasal olarak uzaklaştırarak ağırlık azalmasının gözlenmesi ile korozyon miktarı belirlenebilir. Eğer korozyon ürünleri metal yüzeyine kantitatif bir şekilde yapmış olursa ki, bu durum özellikle yüksek sıcaklık oksidasyonlarında görülebilir, korozyon miktarı örnekteki ağırlık artması ile saptanabilir.

Korozyon miktarı, oksijen harcanması veya korozif çözeltilerde meydana gelecek metal iyonu artışının analizi ile de bulunabilir. Bazı durumlarda açığa çıkan hidrojen miktarı ölçülerek korozyon miktarı bulunabilir.

Korozyon hızlarının düşük olduğu durumlarda metal örneğinin ağırlık azalması yerine korozif çözeltilerdeki metal iyonunun derişimi tayin edilebilir.

### 2.3.1.3. Kalınlık ölçümü yöntemleri

Genel korozyona uğramayan bazı durumlar için korozyon sonucu harcanan metal miktarı tartımı yerine kalınlık ölçümleri korozyon miktarı tayininde kullanılabilir. Ancak kütle kaybı ölçülmesi durumunda bile korozyon hızı kalınlık azalması cinsinden verilebilir, bunun için yılda mikrometre ( $\mu\text{m}$ ), on yılda mikrometre, yılda inç ( $I_{PY}$ ) veya yılda mil ( $m_{PY}$ ) olarak verilebilir. Pratikte yılda mil inceleme anlatımı daha çok kullanılır. Bu anlatım kullanıldığında korozyon verilerini ondalık sayılardan kaçınarak küçük sayılarla vermek olanaklıdır. Mil olarak korozyon hızı, korozif ortama bırakılan metalin ağırlık azalmasından aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanabilir.

$$M_{PY} = 534 \cdot W / D \cdot A \cdot T$$

Burada;

W : ağırlık azalması, mg

D : örneğin yoğunluğu,  $\text{g/cm}^3$

A : örneğin yüzey alanı,  $\text{in}^2$

T : süre, saat

#### **2.3.1.4. Elektriksel yöntemler**

Düzgün olarak korozyona uğramayan tel şeklinde bir metal örneğinin korozyon hızı, bu telin elektrik direncinin ölçülmesi ile bulunabilir. Korozyon ortamı sıvı veya gaz olabilir. Telin direnci, kesit alanı ile ters orantılı olduğu için korozyon sonucu kesit alanının azalması ile direnç artacaktır. Bu yöntem değişik metal veya alaşımların değişik çözeltilerinde korozyonu test etmek için pratik bir yöntem olup, uygun inhibitör seçimine olanak verir. Ancak çukur oluşturma ve diğer türde yerel korozyona uğrayan korozyon türleri için bu yöntem uygun değildir. Bu prensibe dayanan korozyon hızını ölçen aletler ticari olarak geliştirilmiştir.

#### **2.3.1.5. Korozyon hızının ölçülmesinde kullanılan elektrokimyasal yöntemler**

Elektrokimyasal yöntemlerin elektrot reaksiyonlarının aydınlatılması, nitel ve nicel analiz teknikte çeşitli kullanım alanları vardır.

Nemli ortamlardaki korozyon, elektrokimyasal karakterde olduğu için, elektrokimyasal testlerin önemi büyüktür. Korozyon reaksiyonlarındaki mekanizmayı belirlemek için polarizasyon eğrilerinden yararlanılır. Bu eğriler ise elektrokimyasal ölçümlerden elde edilir. Elektrokimyasal ölçümlerle yalnız korozyon potansiyelinin ölçümü bile çok yararlı bilgilerin elde edilmesini sağlar.

Korozyon potansiyeli ile korozyon hızı arasında gerçek bir ilgi olmamasına rağmen, korozyon potansiyelinin belirli bir yönde kaymasının gözlenmesi, korozyon hızının artma veya azalması ile ilgili olabilmektedir. Özellikle pasifleşebilen metal ve alaşımların korozyon test yöntemleri, polarizasyon eğrilerinin gözlenmesine dayanır ki, bu polarizasyon eğrileri galvanostatik ve potansiyodinamik tekniklerle elde edilir.

i) Galvanostatik yöntem:

Bu yöntem ile korozyon hızı ölçümünde, deney elektrodu ( korozyona uğrayan elektrod) anot olarak devreye bağlanır ve R direnci değiştirilerek bu elektroda belirli bir akım uygulanır. Bu akımları karşılayan kararlı potansiyel değerleri bir voltmetrede okunur. Bu şekilde elde edilen polarizasyon eğrisinden, korozyon hızını veren korozyon akımı hesaplanır.

#### ii) Potansiyostatik yöntem

Bu yöntemde deney elektrodunun (korozyona uğrayan elektrod) potansiyeli sabit değerlere getirilip, kararlı akım değerleri okunur. Elde edilen polarizasyon eğrisinden korozyon hızını veren korozyon akımı hesaplanabilir.

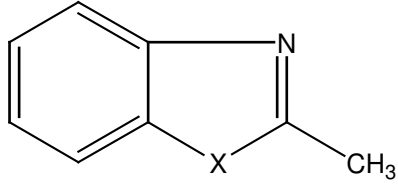
#### iii) Potansiyodinamik yöntem

Bu yöntemde potansiyel belirli akım hızlarında değiştirilir. Akım-potansiyel eğrilerindeki tepelerin potansiyelleri, tepe akımları ve potansiyel değiştirme hızları arasındaki ilişkiler sadece korozyon hızı hakkında değil, korozyon mekanizması hakkında bilgi verebilir (Üneri, 1981; Wrangler, 1985).

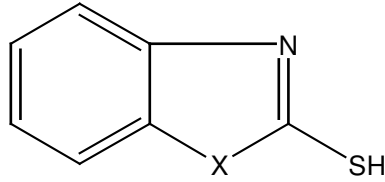
### **3. SONUÇ VE TARTIŞMA**

Sülfirik asit ortamında paslanmaz çeliğin korozyonuna inhibitör etkisi gösterdiği literatürde kaydedilen bazı benzoazol bileşiklerinin formülleri çizelge 3.1'de verilmektedir (A.M. Al-Mayouf, A.K. Al-Ameery, and A.A.Al-Suhybani et al 2001).

**Çizelge 3.1: İnhibitör etkisi gösteren bileşiklerin yapı ve isimleri**

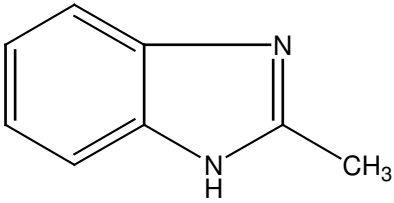


(MBA)

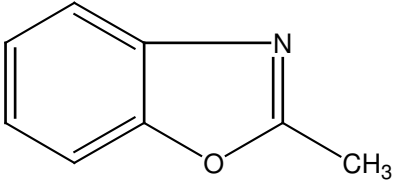


(CBA)

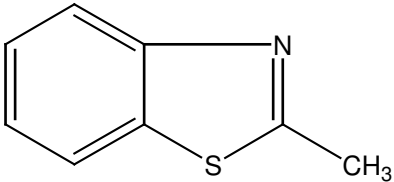
(X=NH, O, S, Se)



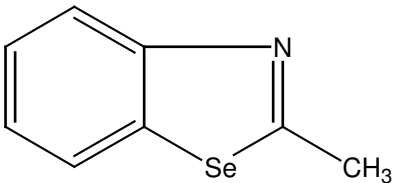
2-Metil benzoimidazol (MBI)



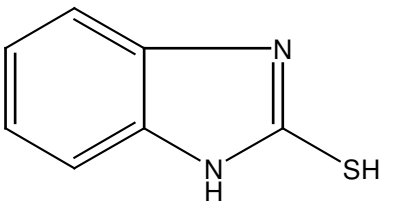
2-Metilbenzokzasol (MBO)



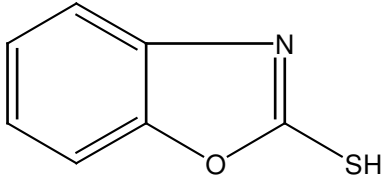
2-Metilbenzotiazol (MBT)



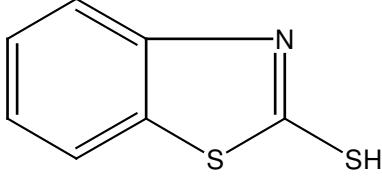
2-Metilbenzoselenazol (MBS)



2-Merkaptobenzoimidazol (CBI)



2-Merkaptobenzoksazol (CBO)



2-Merkaptobenzotiazol (CBT)

Çizelge3.2’de 5m M MBA ve 0.5 mM CBA türevleri içeren çözeltilerde elde edilen korozyon hızı değerleri verilmektedir ( A.M. Al-Mayouf, A.K. Al-Ameery, and A.A.Al-Suhybani et all 2001).

### Çizelge3.2: Değişik bekleme sürelerinde inhibitör içeren 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 304 çeliğin korozyon hızları

İnhibitör	Zaman (h)	Korozyon hızları $\times 10^3$ (mg/cm <sup>2</sup> .h)
MBI	24	42,3
MBO	24	41,9
MBT	24	26
MBS	24	9,3
CBO	24	27
CBI	24	7,5
CBT	24	7,9

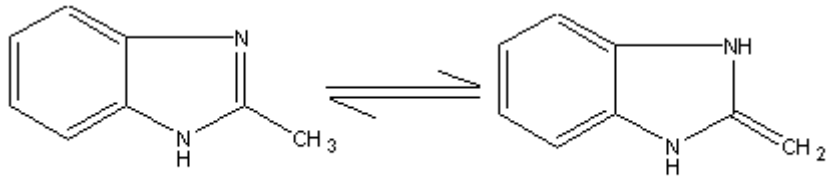
Literatürde benzoazol türevlerinin 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde çeliği korozyondan korumasının kimyasal adsorbsiyondan kaynaklandığı önerilmiştir.

Organik maddelerin metal yüzeyine adsorpsiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında kuantum kimyasal hesaplamalar destekleyici yöntem olarak kullanılmaktadır. ( Bereket, G., et al, 2003; Bereket, G., et al, 2001; Bereket, G., et al, 2003) Bu amaçla incelenen moleküllerin geometrileri, kararlı tautomerik yapıları, dipol momentleri, aktif merkez yük yoğunlukları, HOMO, LUMO enerjileri ile elektrofil ( $E_L-E_H$ ), nükleofil ( $E_H-E_L$ ), karakterlerinin bilinmesi gerekmektedir.

Korozyon hızı incelenen organik maddenin kararlı tautomer formları da korozyon hızının açıklanmasında önemli bir parametredir. Moleküller farklı tautomer formlarına göre farklı özellikler gösterirler. Bu özellikler arasında molekülün aktif merkezindeki yük yoğunluğu, kinetik parametreleri ve reaktifliğe karşı davranışı sayılabilir. Teorik çalışmada kullanılan benzoazol türevlerinden MBA ve CBA gruplarının tautomer dengeleri olabileceği

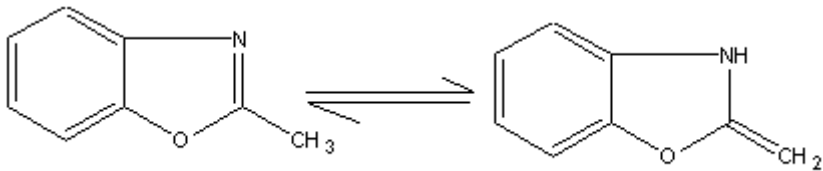
düşüncesi ile, olası tautomer dengeleri tasarlanmış ve sonuçlar oransal kararlılık, RS, yöntemi ile değerlendirilmiştir.

**Şekil 3.1: Çalışmada kullanılan benzoazol türevlerinin kararlı tautomer formları**



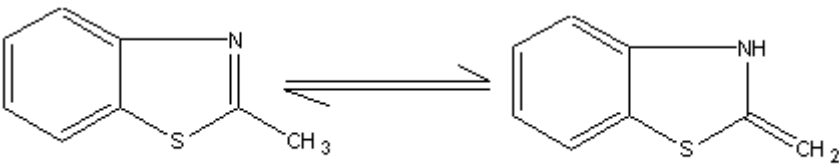
**1a**

**1b**



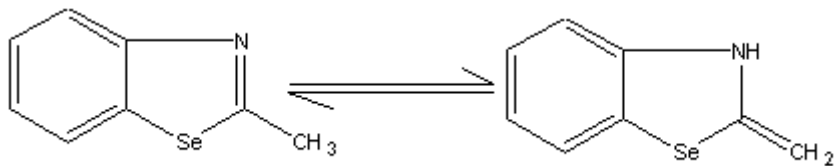
**2a**

**2b**



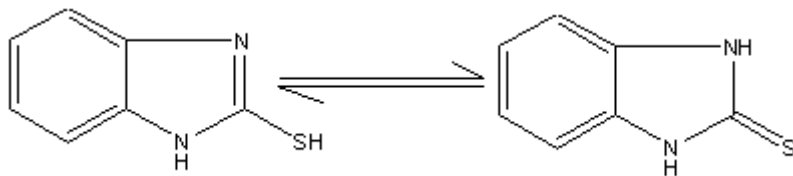
**3a**

**3b**



**4a**

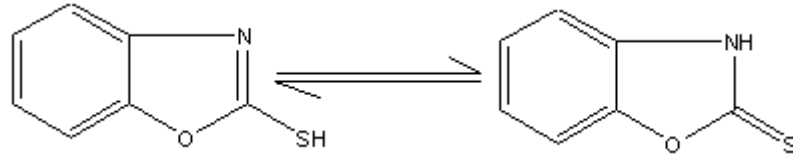
**4b**



**5a**

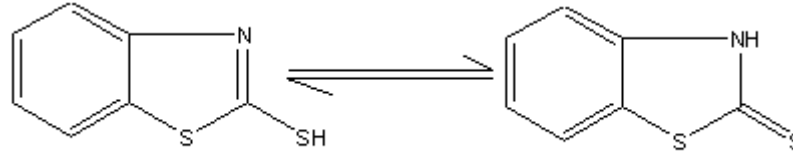
**5b**





6a

6b



7a

7b

İmino

Amino

Bu çizelgede ki 1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 7a grupları imino formlarıdır. 1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 7b grupları ise amino formlarıdır. Kararlı tautomer yapılarını saptamak için RS (relatif kararlılık) değerleri hesaplanmıştır.  $RS = \Delta H_{f(a)} - \Delta H_{f(b)}$  formülünden hareketle imino entalpi değerlerinden amino entalpi değerleri çıkarılmıştır. Sonuç (+) çıkarsa imino formu, sonuç (-) çıkarsa amino formu karardır demektir. Moleküller farklı tautomer formlarına göre farklı özellikler göstermektedirler. Organik maddelerin yapısı ile korozyon hızı ilişkisinin araştırılmasında, bu baskın formların kuantum kimyasal değerleri kullanılacaktır.

**Çizelge 3.3: Tautomer dengeleri incelenen benzoazol türevlerinin gaz fazı AM1, PM3, MNDO yarı deneysel yöntemleriyle hesaplanan oransal kararlılık değerleri**

MOLEKÜLLER	AM1 (kcalmol <sup>-1</sup> )	PM3 (kcalmol <sup>-1</sup> )	MNDO (kcalmol <sup>-1</sup> )
1a-1b	10,455	-7,804	-15,006
2a-2b	10,799	-8,130	-15,946
3a-3b	19,603	-5,748	-13,110
4a-4b	-7,944	5,439	-----
5a-5b	3,117	5,070	-5,259
6a-6b	0,744	-4,563	-6,410
7a-7b	0	-7,079	-5,9184

$$RS = \Delta H_{f(a)} - \Delta H_{f(b)}$$

**Çizelge3.4: Tautomer dengeleri incelenen benzoazol türevlerinin sıvı fazı AM1, PM3, MNDO yarı deneysel yöntemleriyle hesaplanan oransal kararlılık değerleri,**

MOLEKÜLLER	AM1 (kcalmol <sup>-1</sup> )	PM3 (kcalmol <sup>-1</sup> )	MNDO (kcalmol <sup>-1</sup> )
1a-1b	8,85	11,702	-0,486
2a-2b	10,405	16,835	0,525
3a-3b	12,754	18,958	5,452
5a-5b	3,006	10,259	1,711
6a-6b	-0,053	4,838	-0,279
7a-7b	3,131	2,179	-0,771

$$RS = \Delta H_{f(a)} - \Delta H_{f(b)}$$

İncelenen benzoazol türevlerinin AM1, PM3 ve MNDO yarı deneysel yöntemleriyle hesaplanan  $\mu$ , yük,  $E_H$ ,  $E_L$ ,  $E_L-E_H$ ,  $E_H-E_L$  ve  $E_T$  değerleri gaz ve sıvı fazında aşağıda çizelge 3.5 ve 3.6'da verilmiştir.

**Çizelge 3.5: AM1, PM3, MNDO teorik yöntemle gaz fazında bileşiklerin hesaplanan verileri**

AM1	MBI	MBO	MBT
$\mu$	3,144	1,476	2,708
YÜK	-0,201	-0,089	0,796
EH	-14,29	-14,86	-14,16
EL	-5,066	-5,559	-5,392
EL-EH	9,221	9,299	8,763
EH-EL	-9,221	-9,299	-8,763
ET	-1538,8	-1637,6	-1512,7

PM3	MBI	MBO	MBT
$\mu$	0,42	1,75	1,928
YÜK	0,127	-0,107	0,214
EH	-8,134	-8,516	-8,253
EL	0,193	0,035	-0,091
EL-EH	8,327	8,551	8,162
EH-EL	-8,327	-8,551	-8,162
ET	-1394,8	-1510,2	-1403

MNDO	MBI	MBO	MBT
$\mu$	0,573	1,829	1,579
Z(7)	-0,211	-0,174	0,28
EH	-8,328	-8,52	-8,055
EL	0,09	-0,048	0,021
EL-EH	8,418	8,802	8,076
EH-EL	-8,418	-8,802	-8,076

ET	-1549,4	-1649,9	-1556,9
----	---------	---------	---------

MNDO	CBI	CBO	CBT
$\mu$	4,437	5,011	4,365
Z(7)	-0,291	-0,147	0,318
EH	-8,358	-8,771	-8,689
EL	-0,46	-0,652	-0,761
EL-EH	7,898	8,119	7,928
EH-EL	-7,898	-8,119	-7,928
ET	-1622	-1722,5	-1629,5

**Çizelge3.6: AM1, PM3 teorik yöntemle sıvı fazında bileşiklerin hesaplanan verileri**

AM1	MBI	MBO	MBT
$\mu$	5,795	6,141	5,47
Z(7)	-0,156	-0,118	0,99
EH	-9,856	-10,218	-9,545
EL	-0,219	-0,428	-0,423
EL-EH	9,637	9,78	9,122
EH-EL	-9,637	-9,78	-9,122
ET	-1541,668	-1640,467	-1515,831

PM3	MBI	MBO	MBT	CBI	CBO	CBT
M	6,43	6,603	6,7	5,281	4,169	5,601
Z(7)	0,462	-0,101	0,373	0,57	-0,078	0,428
EH	-9,484	-10,106	-9,642	-9,783	-10,24	-9,623
EL	-0,255	-0,478	-0,771	-1,22	-1,28	-1,582
EL-EH	9,229	9,628	8,871	8,563	8,96	8,041
EH-EL	-9,229	-9,628	-8,871	-8,563	-8,96	-8,041
ET	-1389,853	-1504,853	-1397,591	-1426,212	-1540,623	-1433,551

MBA ve CBA' nın gaz fazı AM1, PM3 ve MNDO yöntemlerine göre hesaplanan oransal kararlılık değerleri Çizelge 3.3'de , MBA ve CBA'nın sıvı fazı AM1, PM3 ve MNDO yöntemlerine göre hesaplanan oransal kararlılık değerleri Çizelge 3.4'te verilmiştir. Bu değerlerle grafik çizilebilmek için MBA ve CBA gruplarının en az üç molekülünün imino veya amino formunda olması gereklidir.Yapılan hesaplamalarda gaz fazında AM1'da MBA grubu imino formunda grup oluşturabildiler.CBA grubu değerleri imino ve amino karışık olduğundan grup oluşturulamadı. Gaz fazında PM3'de MBA grubunda MBS hariç diğer üç molekül ( MBI, MBO ve MBT) amino formunda grup oluşturabildi fakat CBA ( CBI, CBO, CBT) değerleri ile grup oluşturulamadı. Gaz fazında MNDO'da ise hem MBA ( MBI, MBO,

MBT, MBS) grubu ve hem de CBA ( CBI, CBO, CBT) grubu amino formunda kararlı yapı ve grup oluşturabildiler. Sıvı fazda AM1'da MBA ( MBI, MBO, MBT, MBS) imino formunda grup oluşturabildi, ancak CBA (CBI, CBO, CBT) grup oluşturamadı. Sıvı fazda PM3'de MBA (MBI, MBO, MBT, MBS) ve CBA (CBI, CBO, CBT) grupları imino formunda kararlı form ve grup oluşturabildiler. Sıvı fazda MNDO yöntemiyle MBA ( MBI, MBO, MBT, MBS) ve CBA ( CBI, CBO, CBT) grup oluşturamadılar.

Moleküllerin kararlı tautomerik yapıları ile korozyon hızları arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmak için korozyon hızı değerleri ile RS değerleri arasında korelasyonlar kurulmaya çalışılmıştır. Bu amaçla, ağırlık azalması yöntemi ile saptanan Çizelge 3.3 ve 3.4'de verilen korozyon hızı değerleri ile oransal kararlılık (RS) değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Grafikselleştirilmede 24 saat için verilen korozyon hızı değerleri kullanılmıştır.

Şekil 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 ve 3.8 de sırasıyla, gaz fazı ve sıvı fazı AM1, PM3, MNDO yöntemleri ile hesaplanan RS değerleri 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde benzoazol türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile hesaplanan korozyon hızı arasındaki korelasyonları göstermektedir. RS değerleri moleküllerin kararlılıklarının ölçüsüdür. RS değerleri arttıkça korozyon hızı değerlerinin (inhibitör etkinliği artmaktadır) azalması moleküllerin relatif kararlılıklarının artmasıyla korozyon hızının azaldığını göstermekte ve korozyon çalışmalarında organik maddelerin tautomerik yapılarına korozyon hızlarını azaltmasında dikkat edilmesi gereken bir parametre olduğunu göstermektedir.

Şekil 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 ve 3.8 de gaz ve sıvı fazında AM1, PM3 ve MNDO yöntemleriyle korozyon hızına karşı RS değerleri incelenmiş ve gaz fazında MBA grubu için her üç yöntemde iyi sonuç vermiştir. Sıvı fazda ise sadece MBA grubu için AM1 iyi sonuç vermiştir. Sonuçlarda gaz fazı değerleri daha iyi sonuç vermiştir.

Korozyonda bir organik maddenin metali koruması organik maddenin metal yüzeyine adsorpsiyonu ile mümkündür. Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde

gerçekleşir. Fiziksel adsorbsiyon güçlü bir etkileşim olmamakla birlikte kimyasal adsorbsiyonun ön basamağıdır.

Korozyon hızı-dipol moment değerleri değişiminde iyi korelasyonlar elde edilememiştir. Bunun sebebi fiziksel adsorbsiyonun dipol etkileşiminden kaynaklanmamasıdır.

Korozyon hızı ile hetero atomlar üzerindeki yük korelasyonları Şekil 3.9, 3.10, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14, 3.15 de gaz ve sıvı fazında AM1, PM3 ve MNDO hesaplanana grafikleri görülmektedir. Bu grafiklerde görüldüğü gibi hetero atom üzerindeki yükler arttıkça korozyon hızları azalmaktadır. Gaz fazında MBA grubu için AM1 ve MNDO iyi sonuç vermiştir. Sıvı fazda ise MBA grubu için AM1'da , CBA için ise PM3'de iyi sonuçlar bulunmuştur. Yük yoğunluğu Korozyon hızı değişimi fiziksel adsorpsiyonun hetero atomlar ile metal arasındaki elektrostatik etkileşimden kaynaklandığını göstermektedir.

Organik molekülün metal yüzeyine fiziksel adsorbsiyonunu izleyen basamak kimyasal adsorbsiyondur. Kimyasal adsorbsiyon metal ile organik madde arasında koordine kovalent bağ oluşumundan kaynaklanır. Koordine kovalent bağ oluşumu organik maddeden metale elektron çifti aktarılması ( organik maddenin donör olarak davranması) veya metalin d orbitalinden organik maddeye elektron aktarılması ( organik maddenin akseptör olarak davranması) ile mümkündür. İnhibitör etkinliği, metal ile organik madde arasında oluşan koordine kovalent bağın kararlılığı ile artmaktadır.

Kimyasal adsorbsiyonun irdelenmesinin yolu, korozyon hızı- $E_H$ , korozyon hızı- $E_L$ , korozyon hızı-  $E_L-E_H$ , korozyon hızı-  $E_H-E_L$  grafiklerinin incelenmesidir.

Moleküllerin donör veya akseptör olarak davrandıklarını belirleyebilmek için Korozyon hızı- $E_H$  değerleri Şekil 3.16, 3.17, 3.18, 3.19, 3.20, 3.21, 3.22 incelenmiş MBA grubu için gaz fazında MNDO'da iyi değerler bulunmuş, sıvı fazında ise CBA için PM3 'de iyi değerler elde edilmiştir. Bu grafiklerde  $E_H$  enerjisi arttıkça korozyon hızının azaldığı görülmektedir.  $E_H$  iyonlaşma potansiyelinin tersi olduğuna göre iyonlaşma potansiyeli azaldıkça korozyon hızının azaldığı anlaşılabilir. Bu değişim benzoazol türevlerinin donör

olarak davrandığını bağ oluşumunun organik bileşikten metale elektron aktarılması ile gerçekleştiğini göstermektedir.

Korozyon hızı- $E_L$  değerleri Şekil 3.23, 3.24, 3.25, 3.26, 3.27, 3.28 ve 3.29 incelendiğinde  $E_L$  azaldıkça korozyon hızı azalmaktadır. Gaz ve sıvı fazında MBA grubu PM3 yöntemi iyi korelasyonlar elde edilmiş fakat CBA grubu için iyi korelasyonlar elde edilememiştir.  $E_L$  enerjisi elektrofiniteye eşit olduğundan ve  $E_L$  azaldıkça korozyon hızı azalması organik moleküllerin donör olarak davrandığını gösterir.

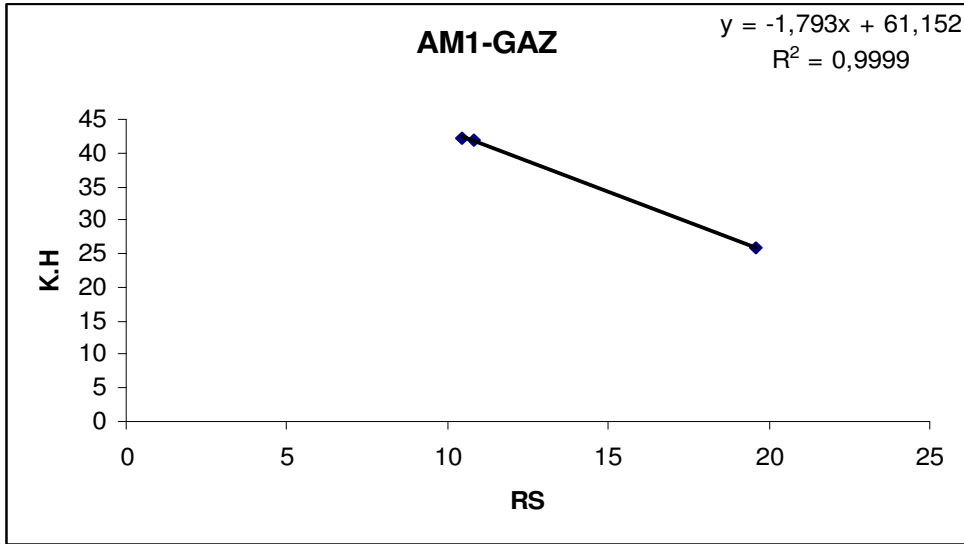
$E_L-E_H$  farkı metal ile organik bileşik arasında oluşan koordine kovalent bağın kararlılığı ile ilişkilidir.(Allah, G.G., et all 1989).  $E_L-E_H$  enerji aralığı ne kadar az ise oluşan kompleks o kadar kararlıdır. Dolayısıyla korozyon hızının  $E_L-E_H$  enerji aralığının azalması ile azalması organik bileşiklerin metali korumasının kimyasal adsorpsiyondan kaynaklandığını gösterir. Korozyon hızı- ( $E_L- E_H$ ) grafikleri Şekil 3.30, 3.31, 3.32, 3.33, 3.34, 3.35 ve 3.36 gaz ve sıvı faz için incelendiğinde en yüksek korelasyon MBA grubu için gaz fazında ve sıvı fazında AM1'da iyi sonuçlar elde edilmiştir. CBA grubu için gaz fazında MNDO'da iyi sonuç elde edilmiştir.

Korozyon hızı-( $E_H - E_L$ ) grafikleri incelendiğinde nükleofil karakteri arttıkça korozyon hızının azaldığı görülmektedir. Şekil 3.37, 3.38, 3.39, 3.40, 3.41, 3.42 ve 3.43 incelendiğinde gaz fazında MBA grubu için AM1, sıvı fazda AM1 ve PM3 de MBA grubu , PM3 CBA grubunda iyi korelasyonlar elde edilmiştir.

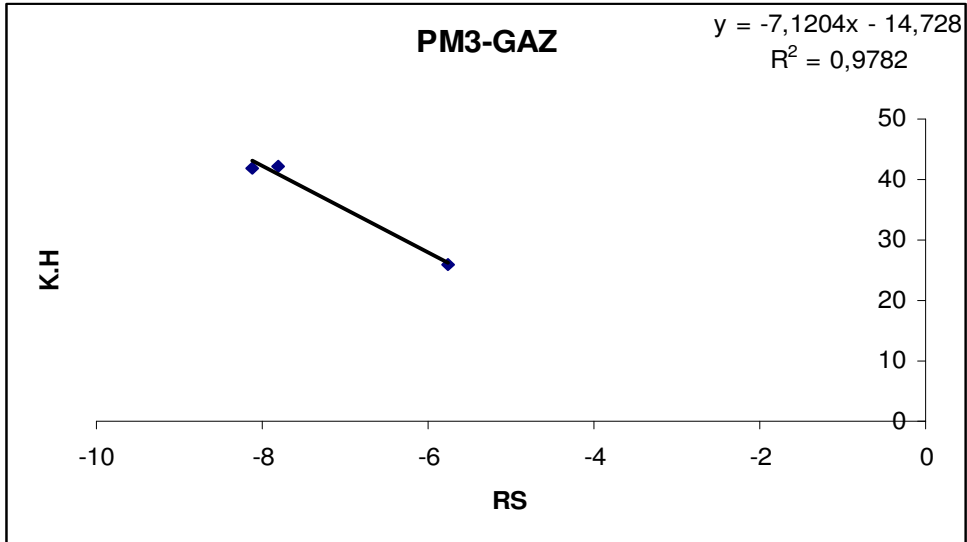
Korozyon hızı ve toplam enerji grafiklerinde Şekil 3.44, 3.45, 3.46, 3.47, 3.48, 3.49 ve 3.50 incelendiğinde korozyon hızının  $E_T$  değerleri arttıkça azaldığı görülmektedir. Gaz ve sıvı fazında MBA grubunda iyi korelasyonlar elde edilemedi. Gaz fazında CBA grubu için MNDO iyi sonuç vermiştir.Sıvı fazda ise CBA grubunda PM3 yöntemi ile iyi korelasyon elde edilmiştir.

Korozyon hızı ile kuantum kimyasal parametreler arasında bulunan korelasyonlardan benzoazol türevlerinin inhibitör davranışlarında tautomerik dengenin önemli olduğu inhibitör

mekanizmalarının fiziksel adsorbsiyonu izleyen, kimyasal adsorbsiyon olduğu, fiziksel adsorbsiyonun metal ile benzoazol türevlerinin hetero atomları arasındaki elektrostatik etkileşimden kaynaklandığı kimyasal adsorbsiyonun benzoazol türevleri ile metal arasındaki koordine kovalent bağ oluşumundan kaynaklandığı ve koordine kovalent bağ oluşumun benzoazol türevlerinden metale elektron aktarımı ile gerçekleştiğini göstermektedir. MBA grubu için önerilen bu mekanizma için en iyi korelasyonlar AM1 gaz ve sıvı fazı hesaplamaları için elde edildiği halde CBA grubu için PM3 gaz ve sıvı hesaplamaları vermiştir.

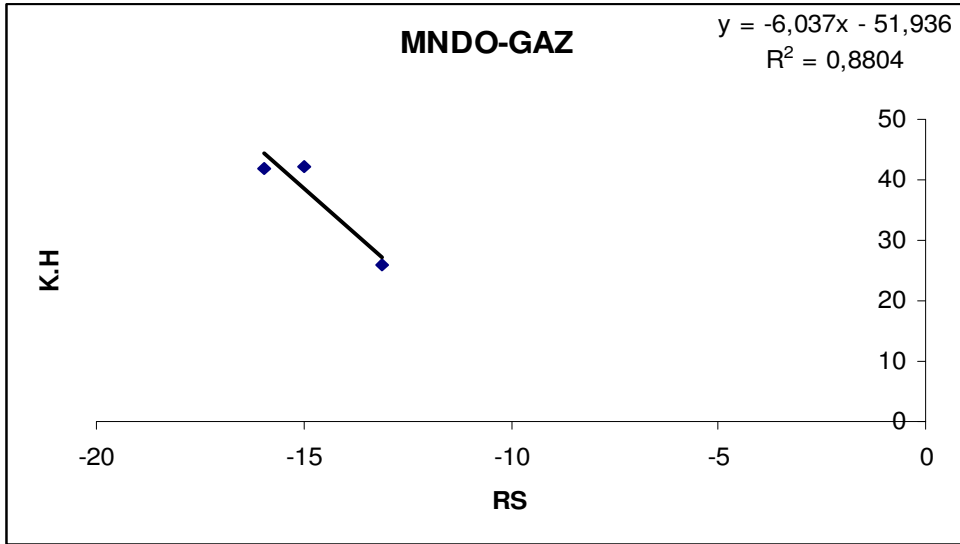


**Şekil3.2. Gaz fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-RS grafiği**

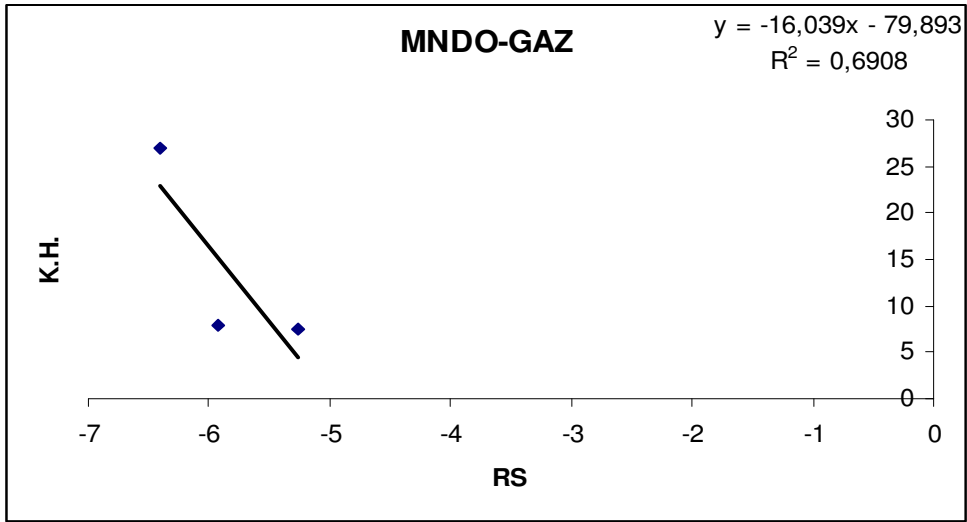


**Şekil3.3. Gaz fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-RS grafiği**

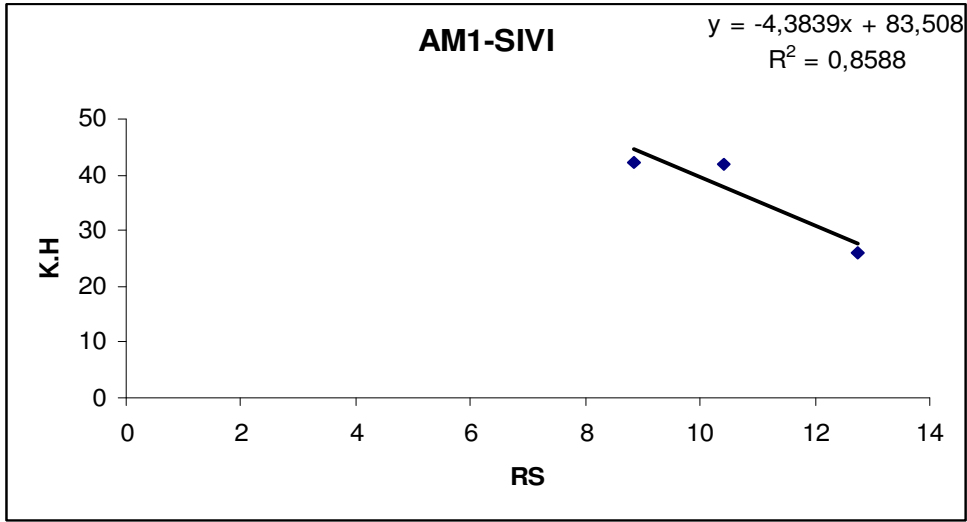




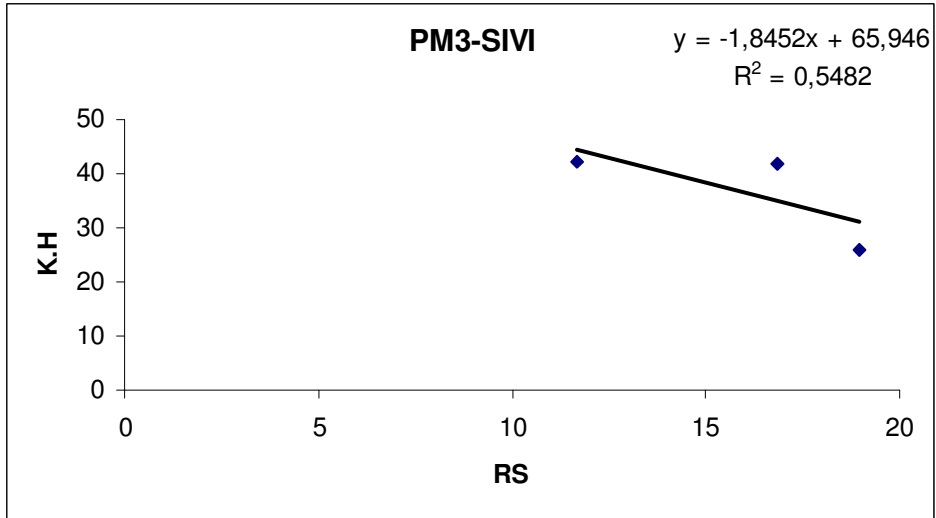
**Şekil3.4. Gaz fazı MNDO yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-RS grafiği**



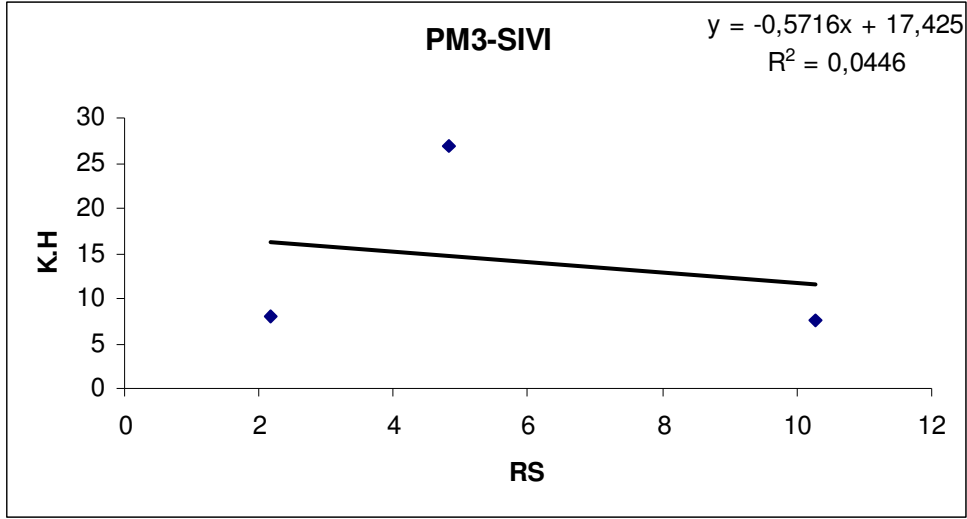
**Şekil3.5. Gaz fazı MNDO yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-RS grafiği**



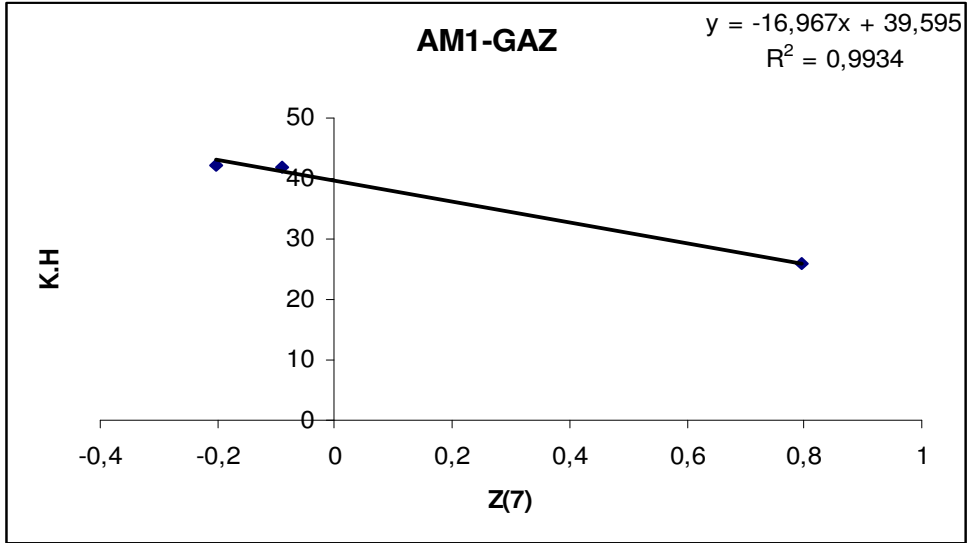
**Şekil3.6. Sıvı fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-RS grafiği**



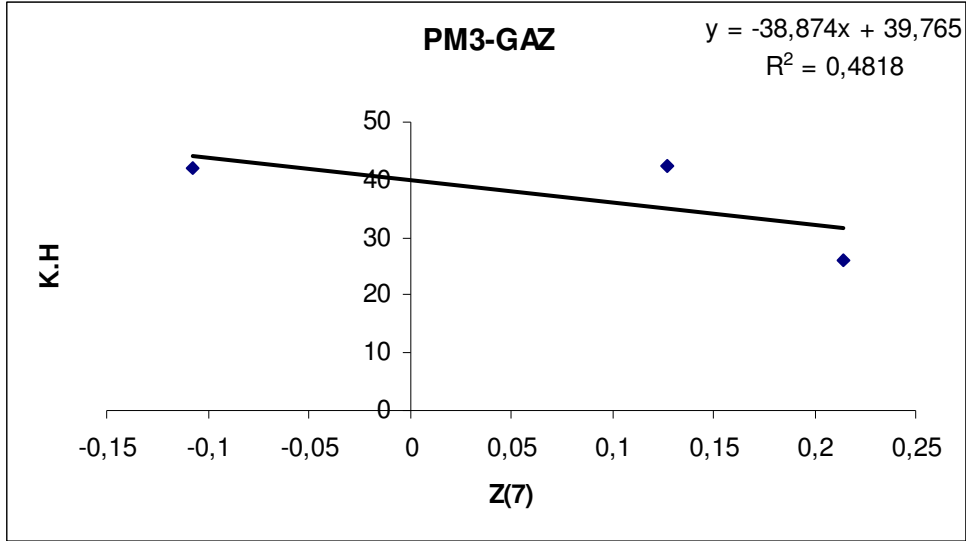
**Şekil3.7. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-RS grafiği**



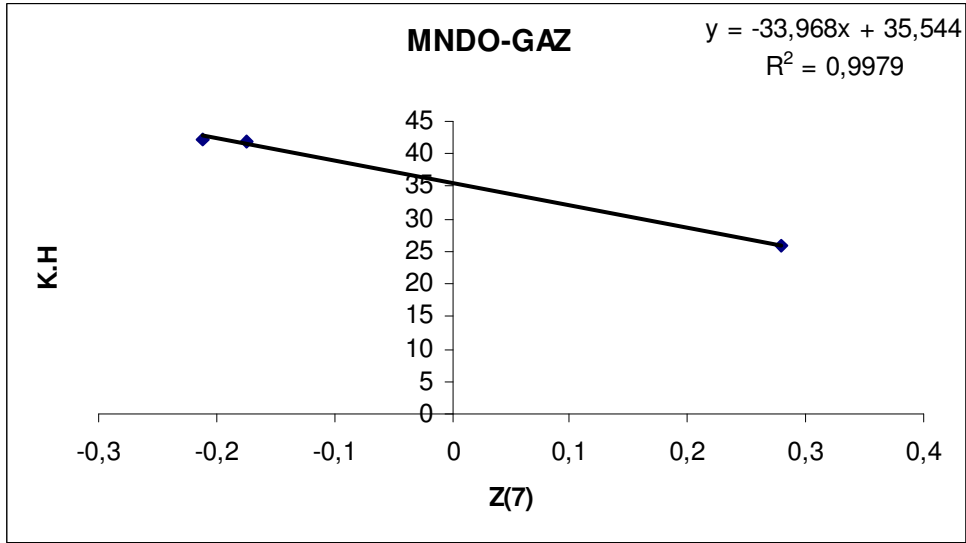
**Şekil3.8. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-RS grafiği**



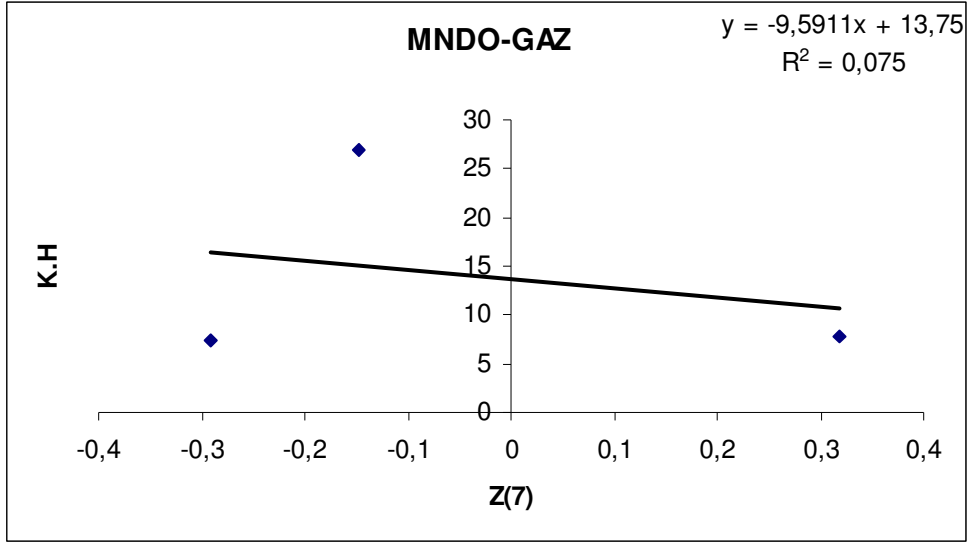
**Şekil3.9. Gaz fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-Z(7) grafiği**



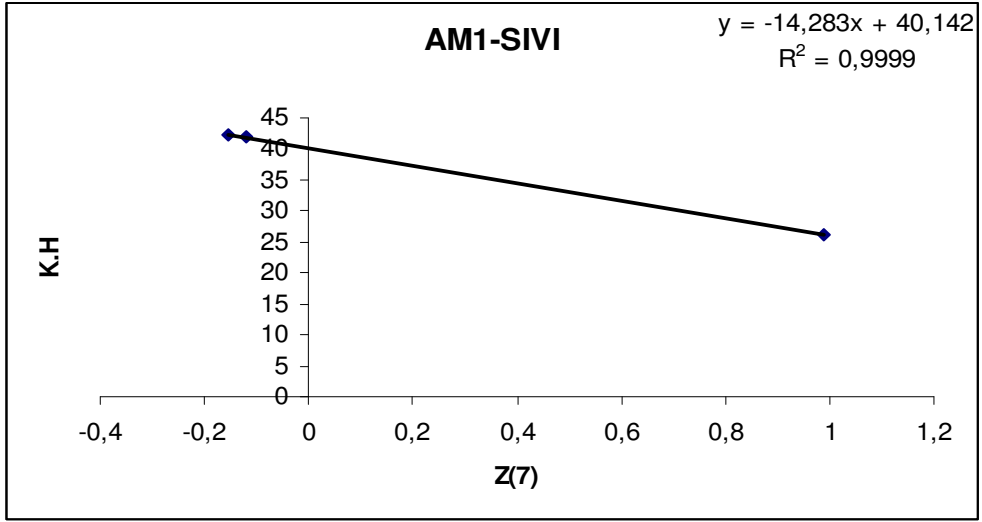
**Şekil3.10. Gaz fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-Z(7) grafiği**



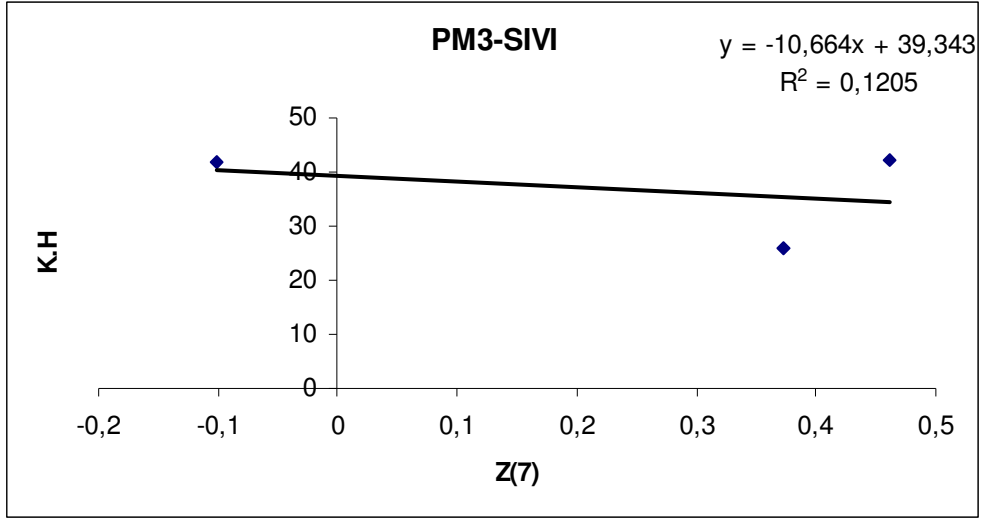
**Şekil3.11. Gaz fazı MNDO yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-Z(7) grafiği**



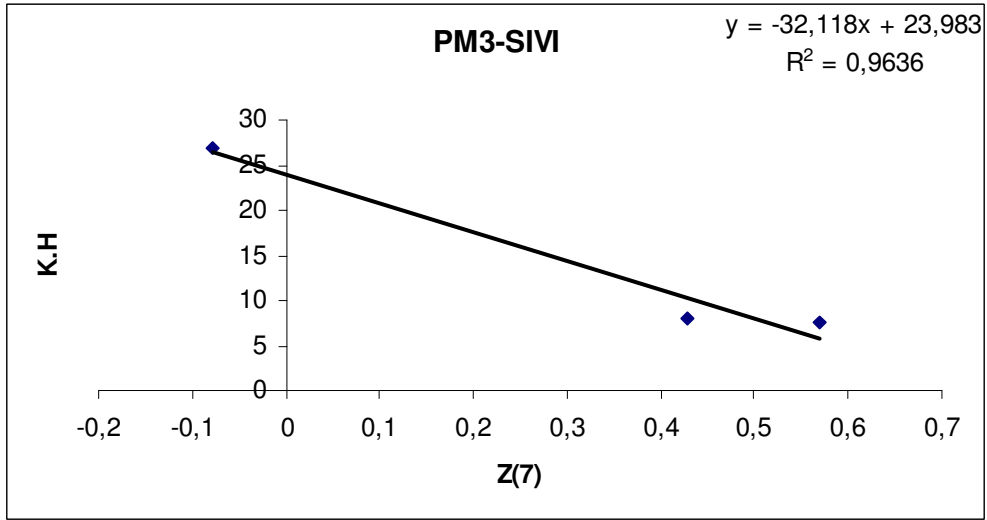
**Şekil3.12. Gaz fazı MNDO yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-Z(7) grafiği**



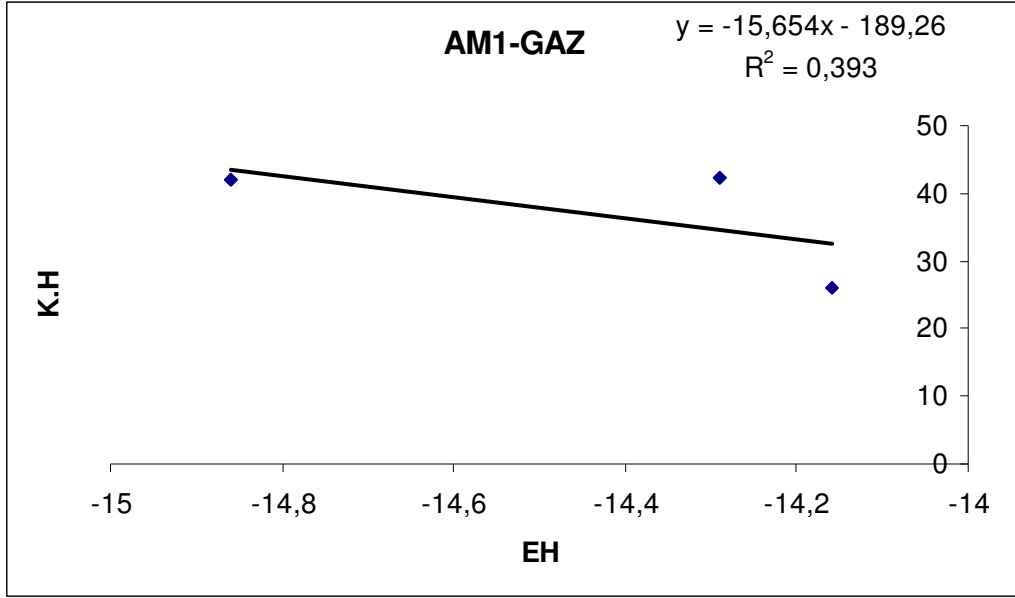
**Şekil3.13. Sıvı fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-Z(7) grafiği**



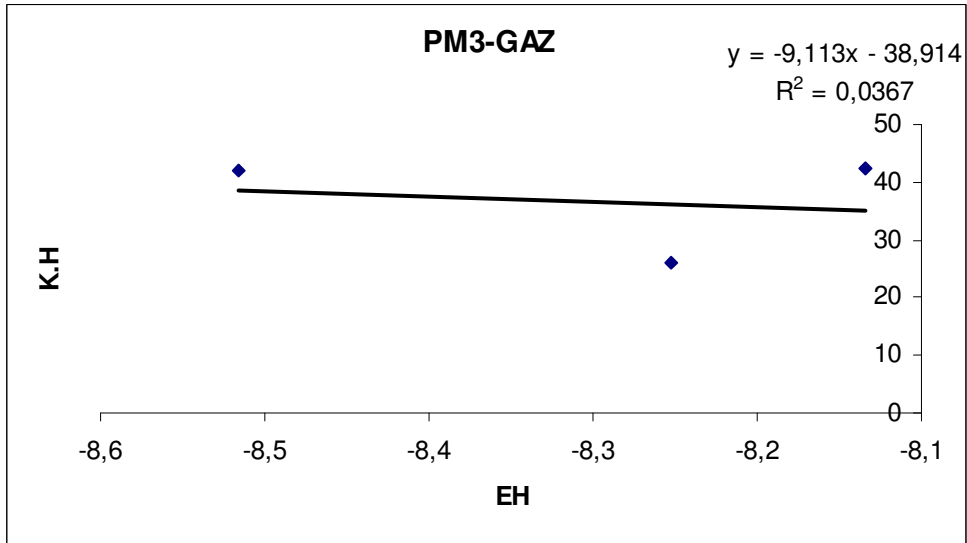
**Şekil3.14.** Sıvı fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-Z(7) grafiği



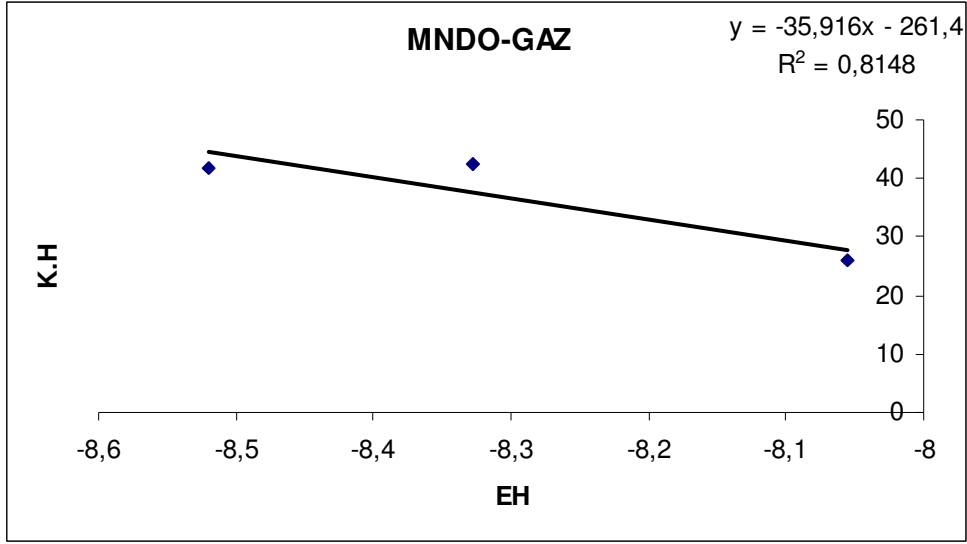
**Şekil3.15.** Sıvı fazı PM3 yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-Z(7) grafiği



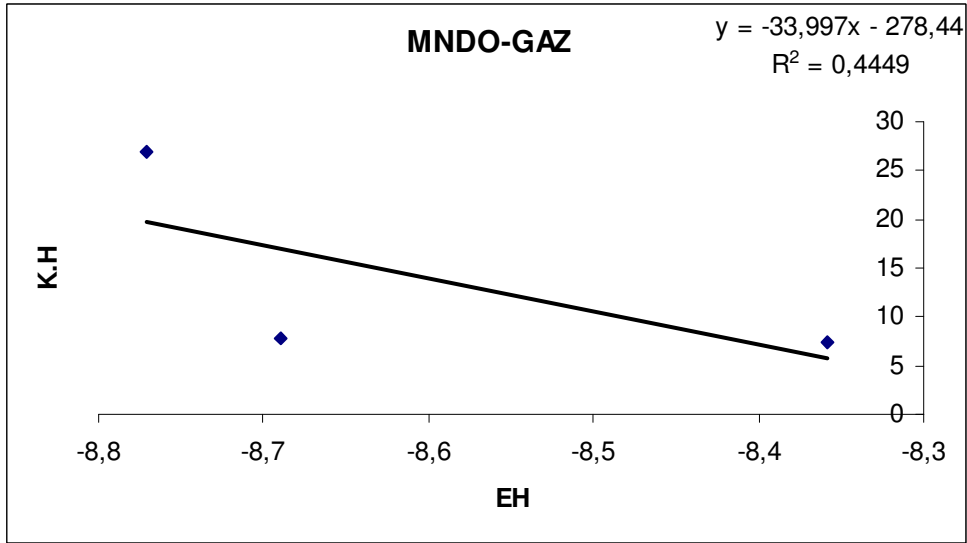
**Şekil3.16. Gaz fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E<sub>H</sub> grafiği**



**Şekil3.17. Gaz fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E<sub>H</sub> grafiği**

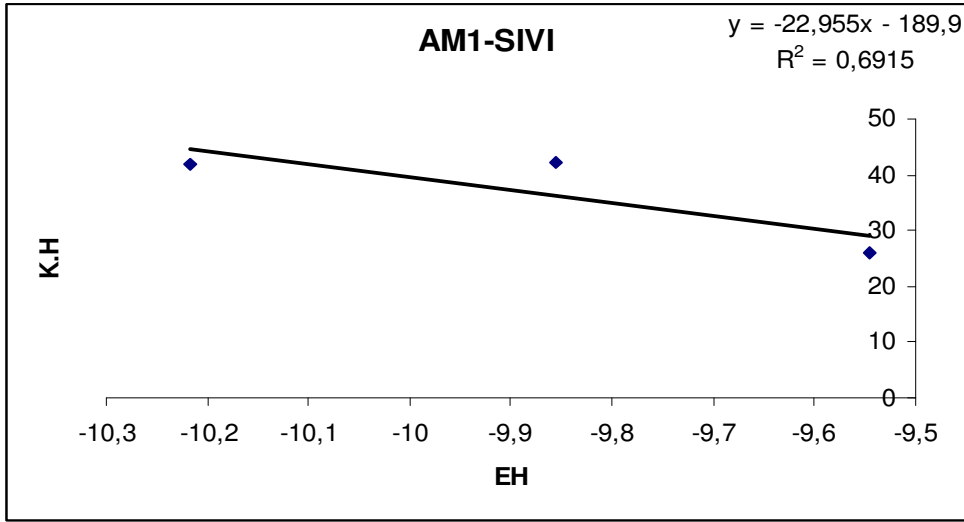


**Şekil3.18.** Gaz fazı MNDO yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E<sub>H</sub> grafiği

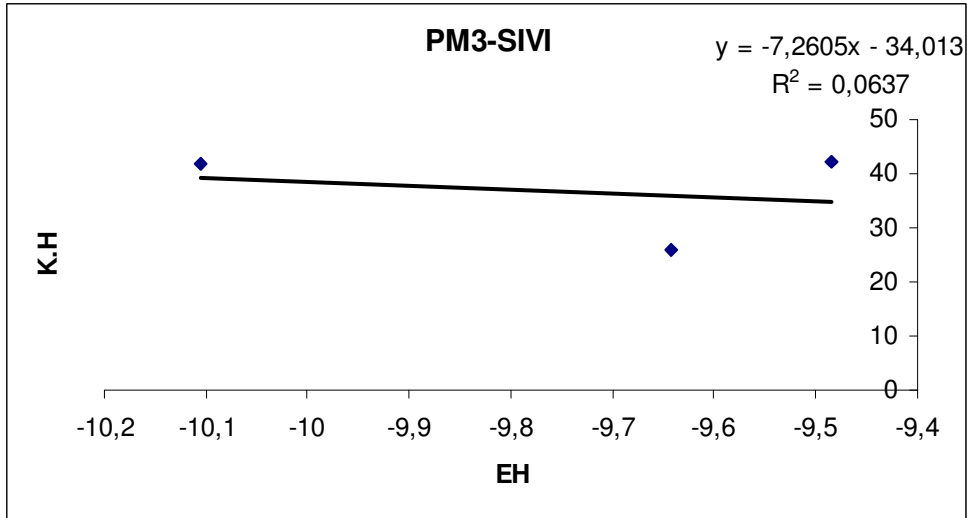


**Şekil3.19.** Gaz fazı MNDO yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E<sub>H</sub> grafiği

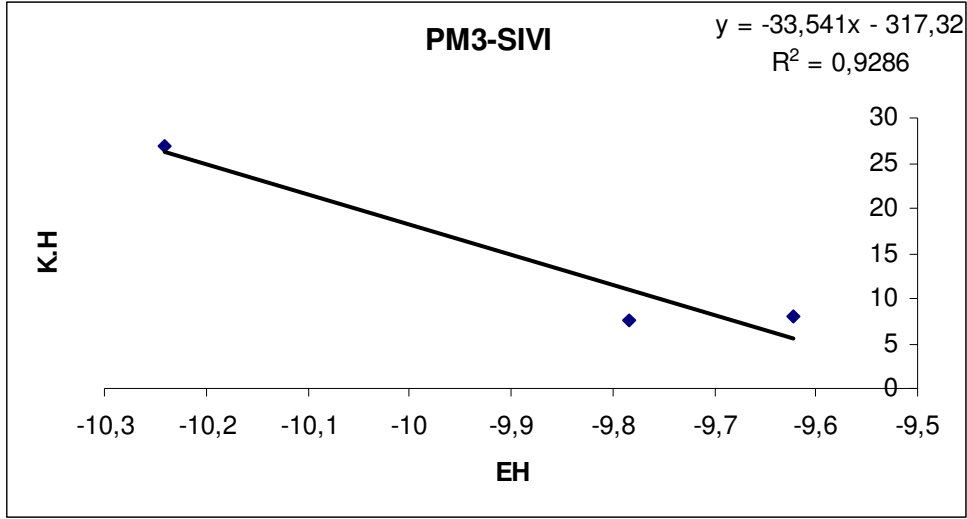




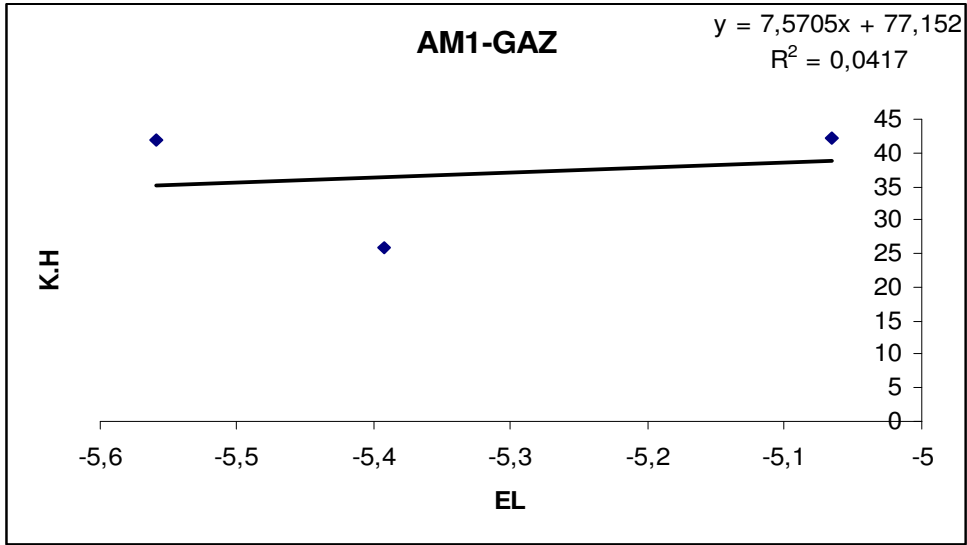
**Şekil3.20.** Sıvı fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E<sub>H</sub> grafiği



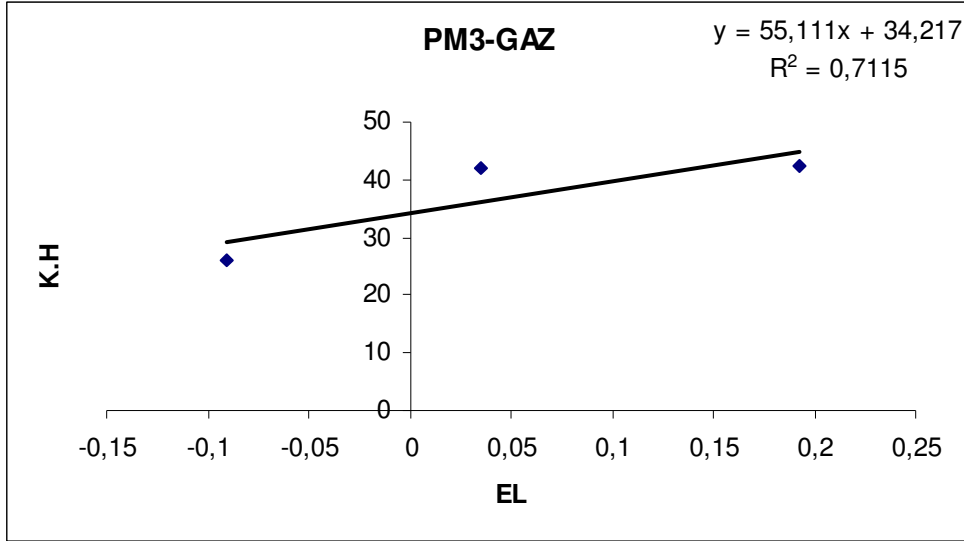
**Şekil3.21.** Sıvı fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E<sub>H</sub> grafiği



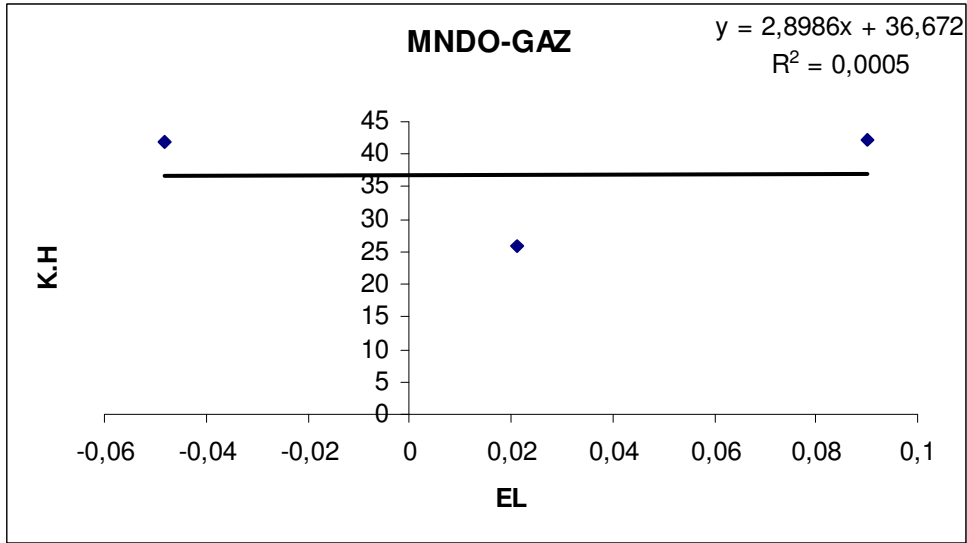
**Şekil3.22.** Sıvı fazı PM3 yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E<sub>H</sub> grafiği



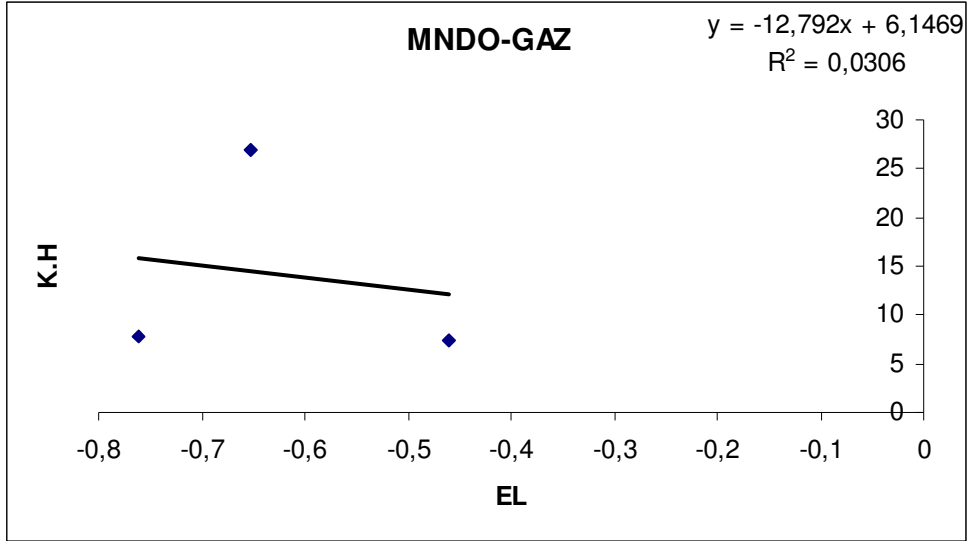
**Şekil3.23.** Gaz fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E<sub>H</sub> grafiği



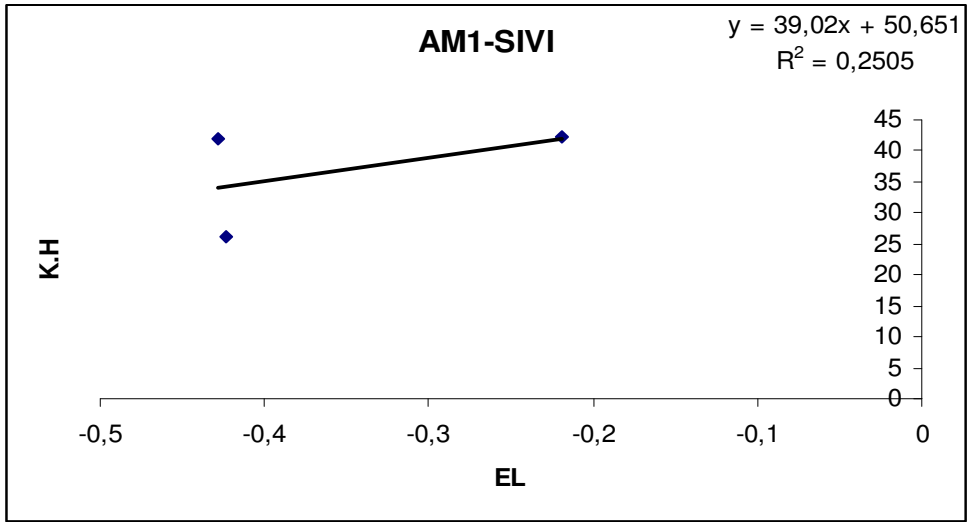
**Şekil3.24. Gaz fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E<sub>H</sub> grafiği**



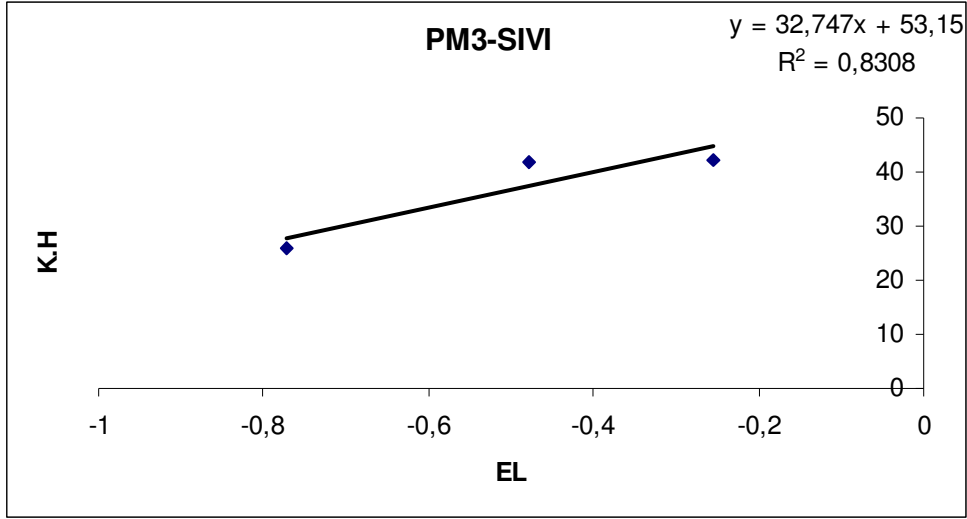
**Şekil3.25. Gaz fazı MNDO yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E<sub>L</sub> grafiği**



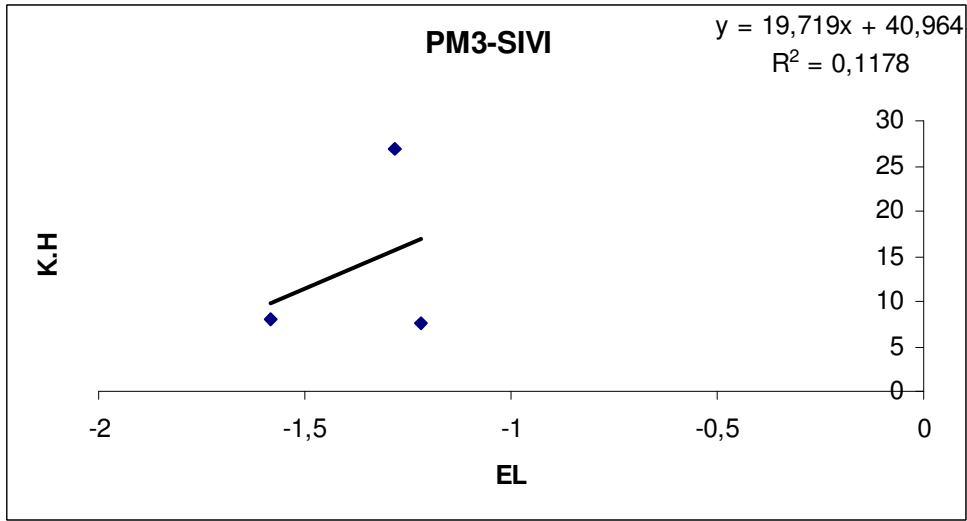
**Şekil3.26. Gaz fazı MNDO yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- $E_L$  grafiği**



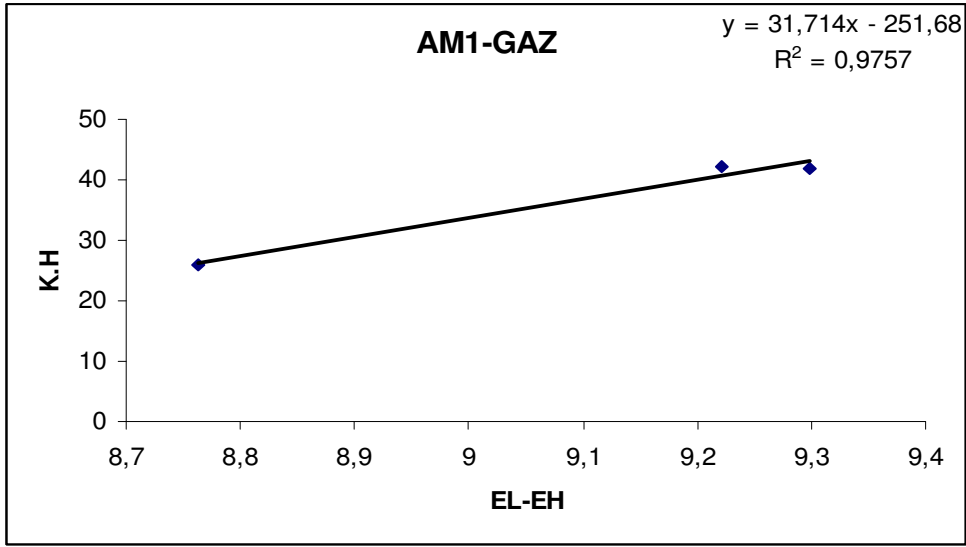
**Şekil3.27. Sıvı fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- $E_L$  grafiği**



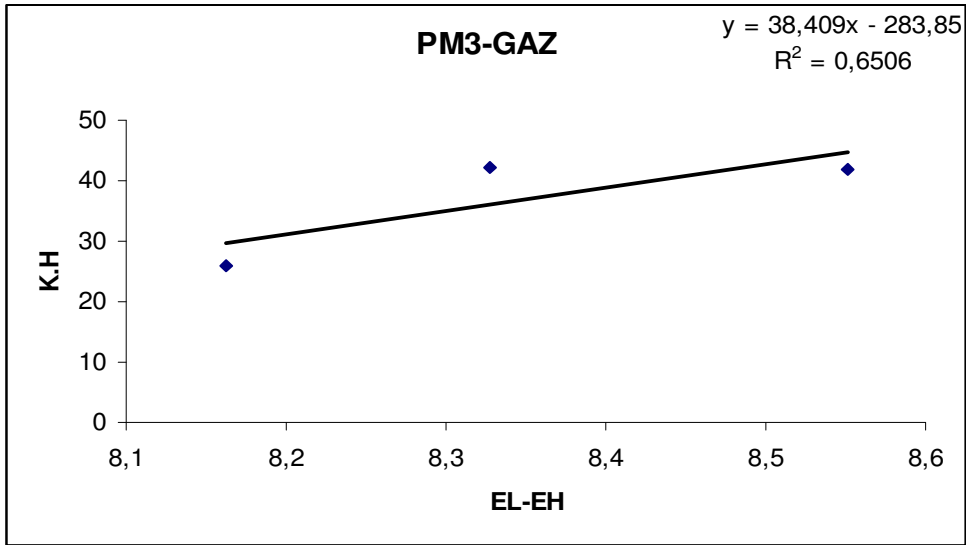
**Şekil3.28. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- $E_L$  grafiği**



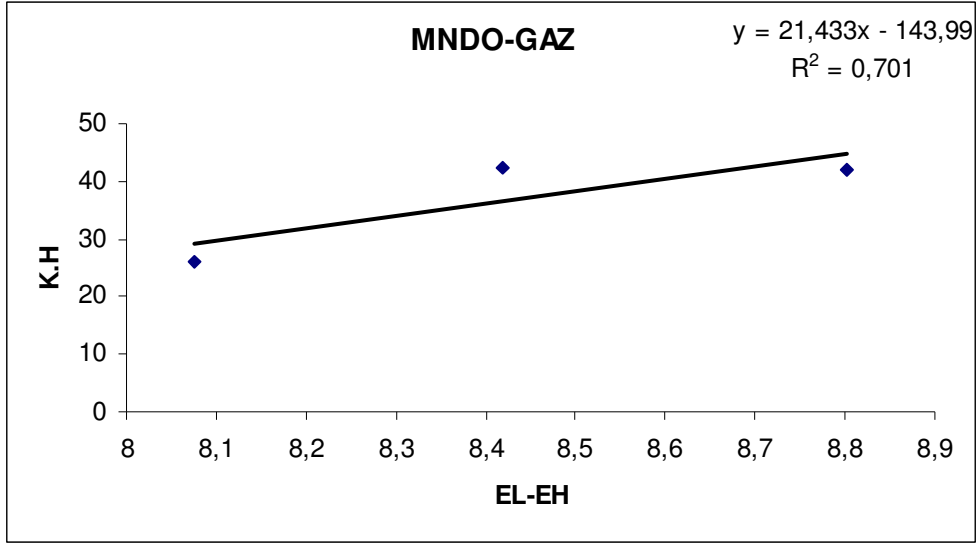
**Şekil3.29. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- $E_L$  grafiği**



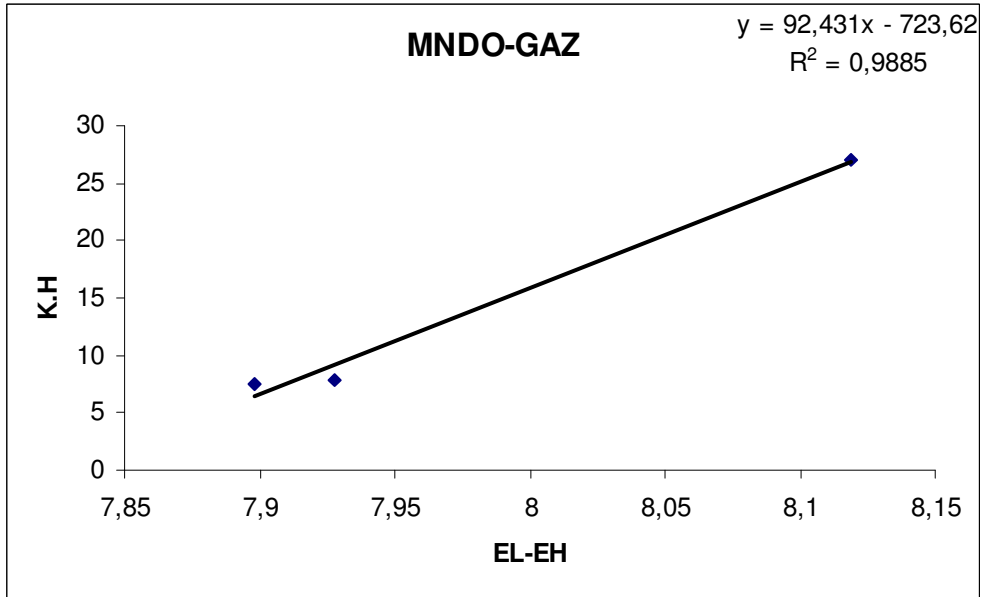
**Şekil3.30.** Gaz fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- $E_L$ - $E_H$  grafiği



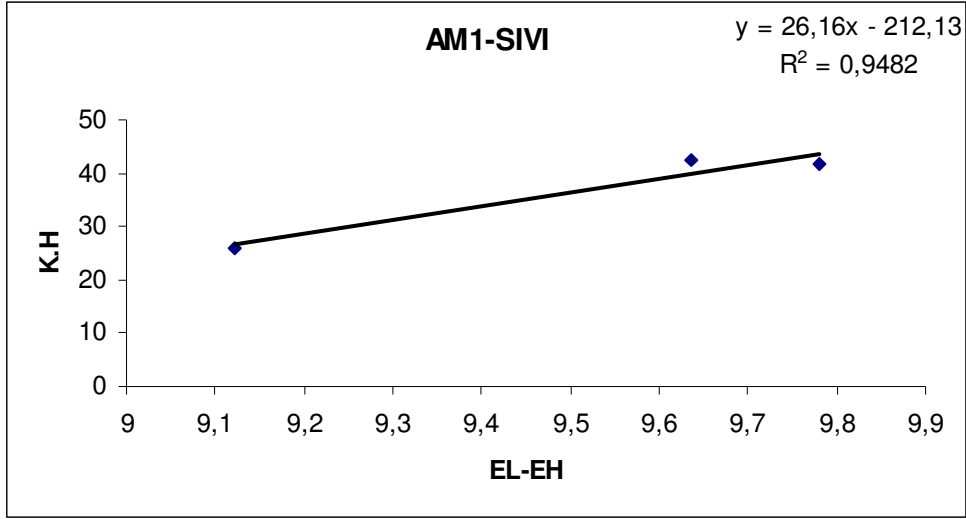
**Şekil3.31.** Gaz fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- $E_L$ - $E_H$  grafiği



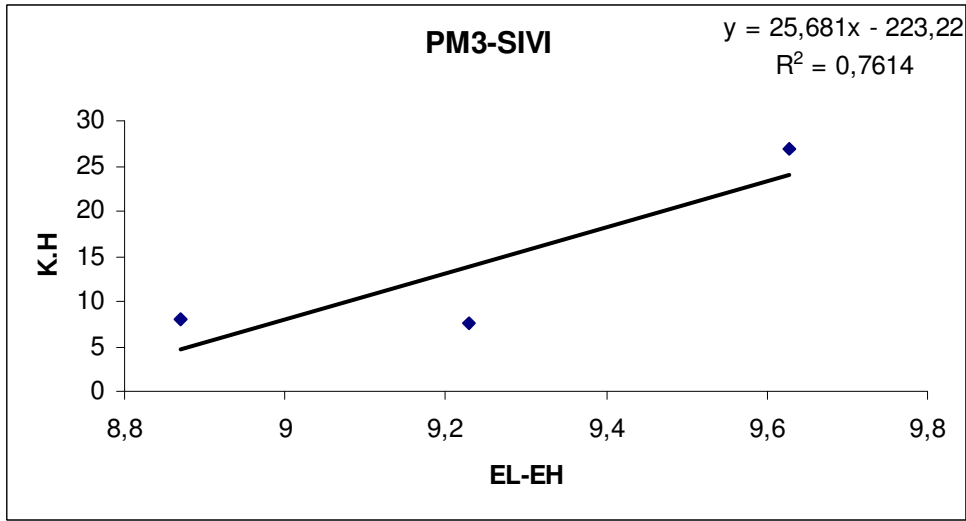
**Şekil3.32.** Gaz fazı MNDO yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- $E_L$ - $E_H$  grafiği



**Şekil3.33.** Gaz fazı MNDO yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- $E_L$ - $E_H$  grafiği

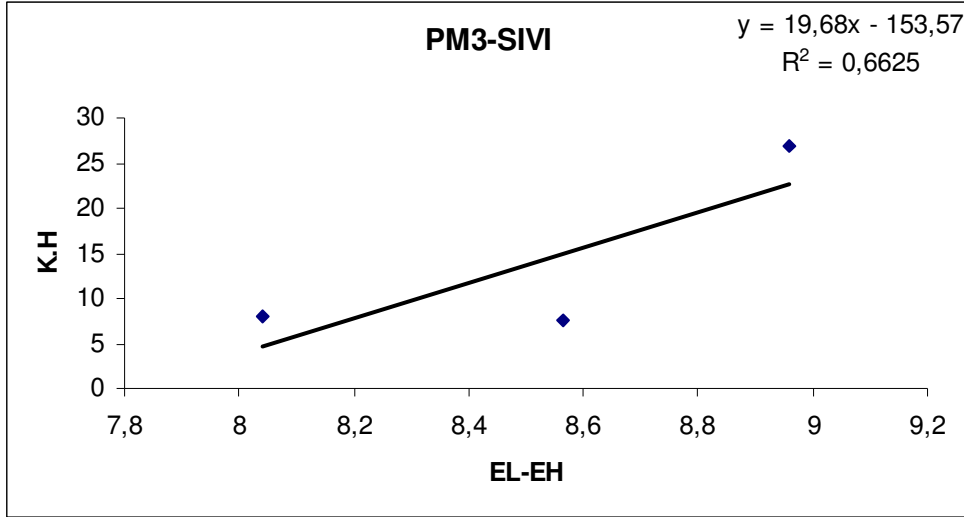


**Şekil3.34.** Sıvı fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- $E_L$ - $E_H$  grafiği

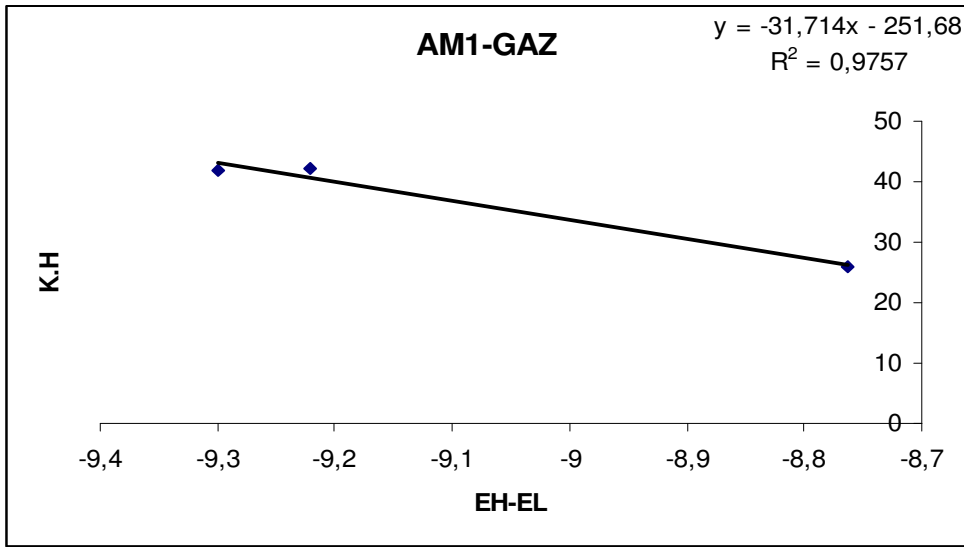


**Şekil3.35.** Sıvı fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- $E_L$ - $E_H$  grafiği

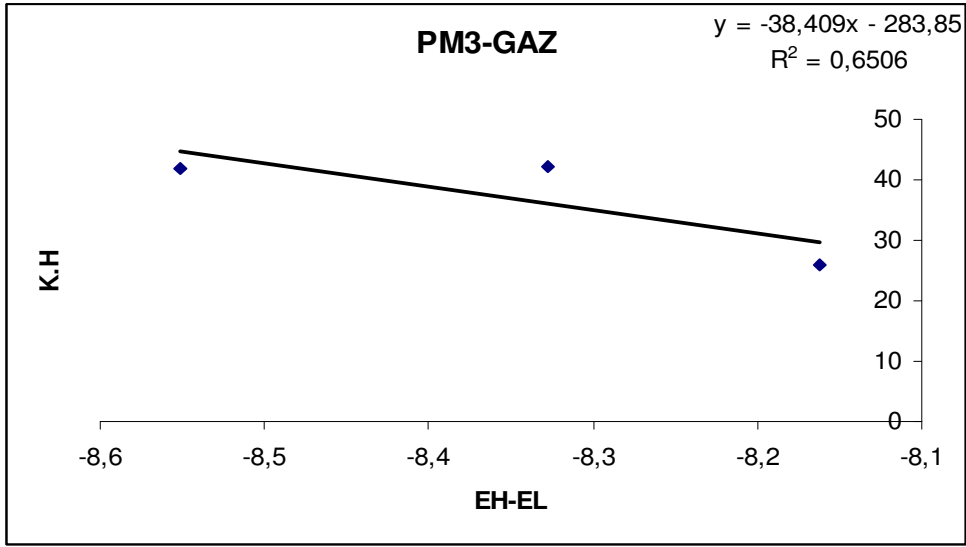




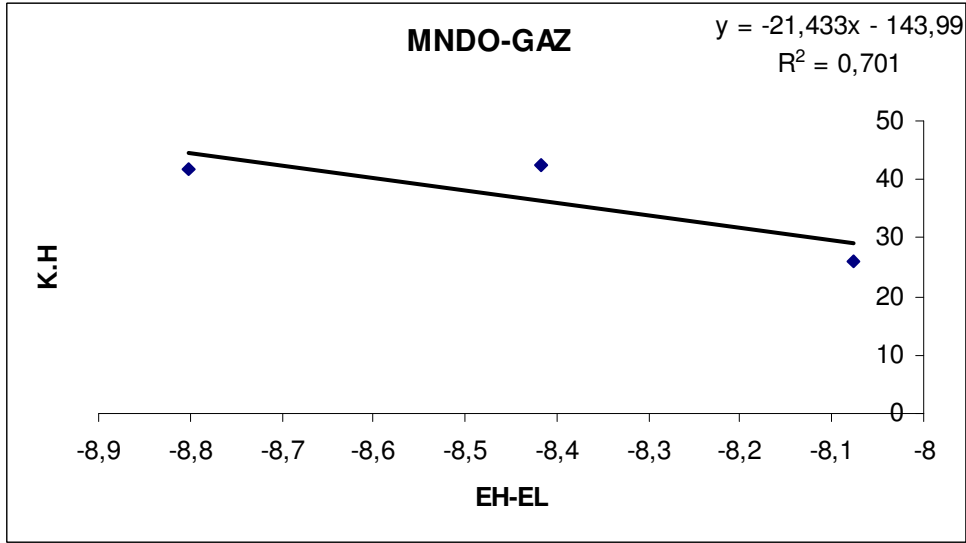
**Şekil3.36. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- $E_L$ - $E_H$  grafiği**



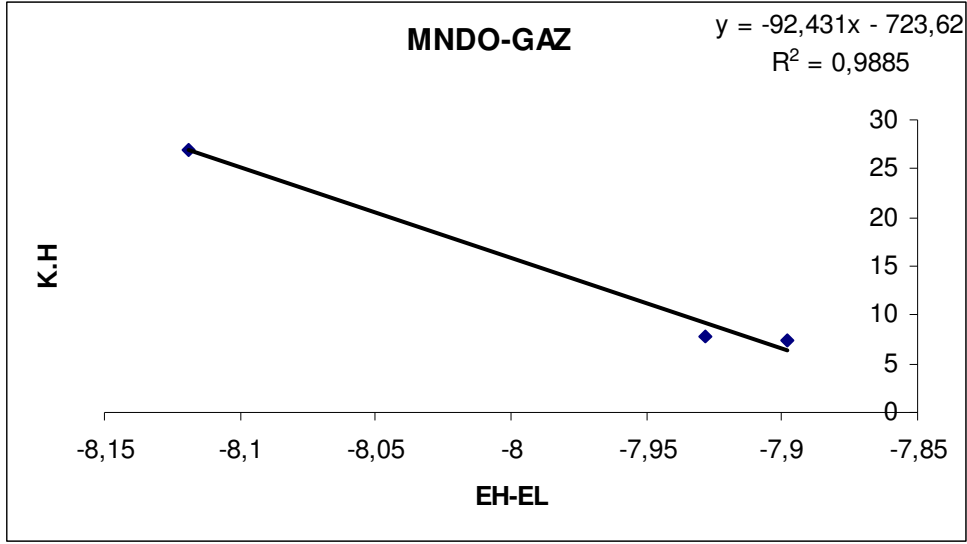
**Şekil3.37. Gaz fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- $E_H$  -  $E_L$  grafiği**



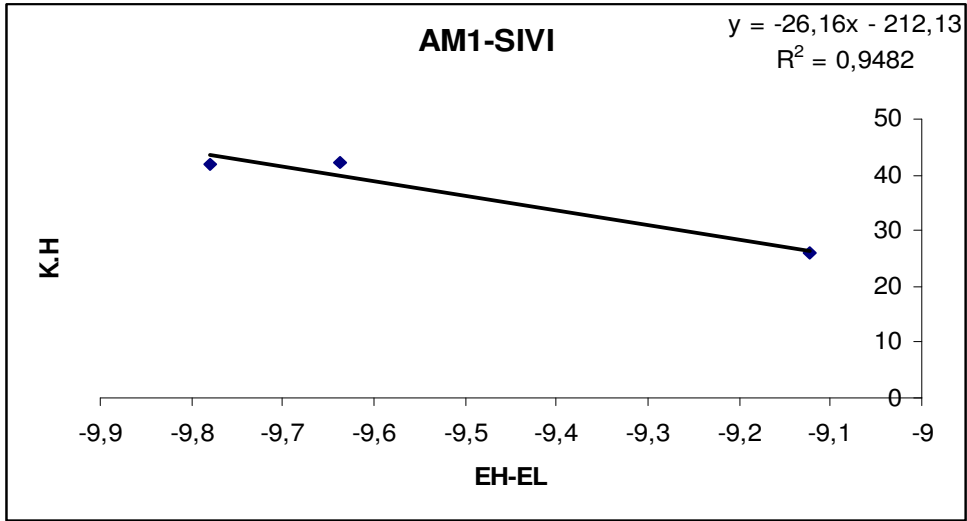
**Şekil3.38. Gaz fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E<sub>H</sub> - E<sub>L</sub> grafiği**



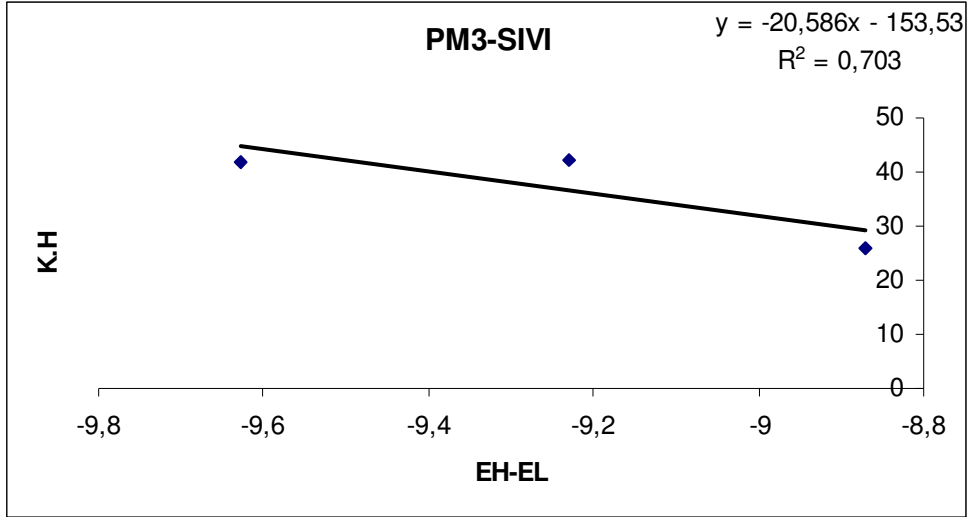
**Şekil3.39. Gaz fazı MNDO yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E<sub>H</sub> - E<sub>L</sub> grafiği**



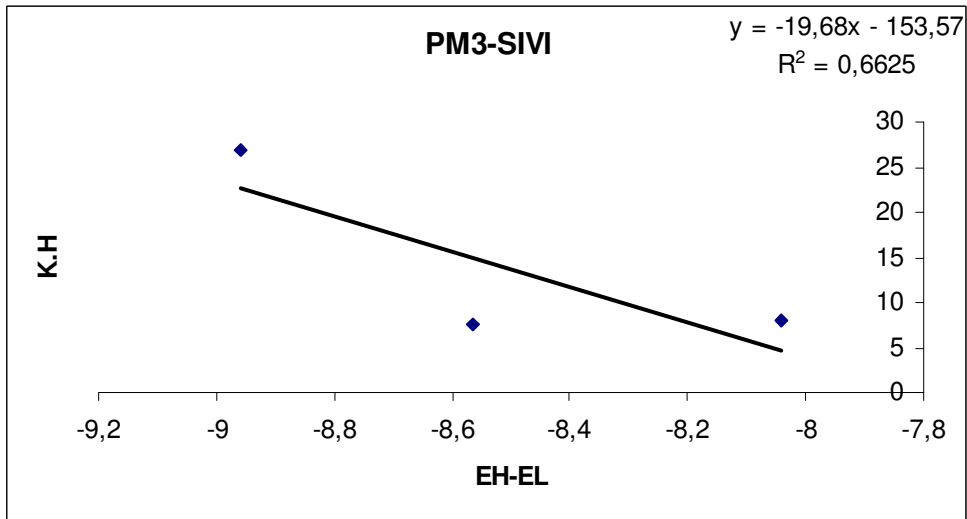
**Şekil3.40. Gaz fazı AM1 yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- $E_H - E_L$  grafiği**



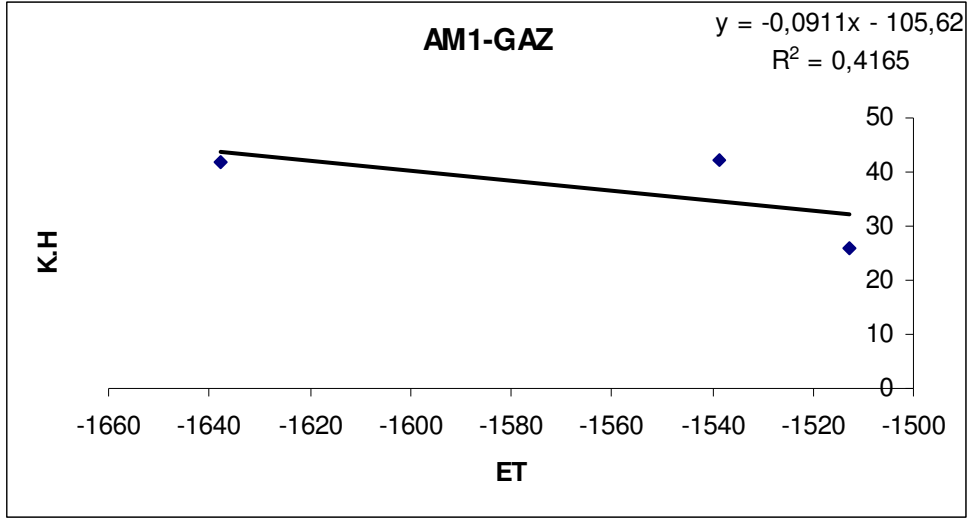
**Şekil3.41. Sıvı fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- $E_H - E_L$  grafiği**



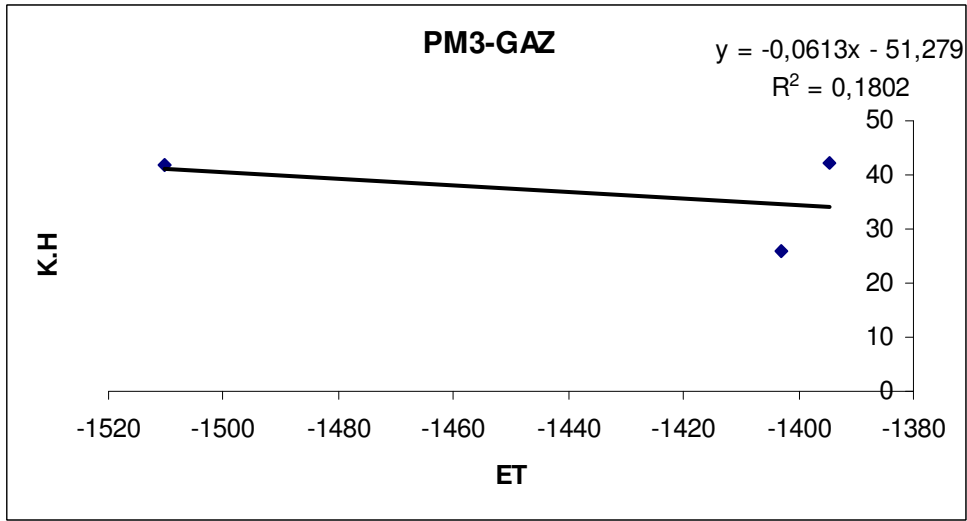
**Şekil3.42. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E<sub>H</sub> - E<sub>L</sub> grafiği**



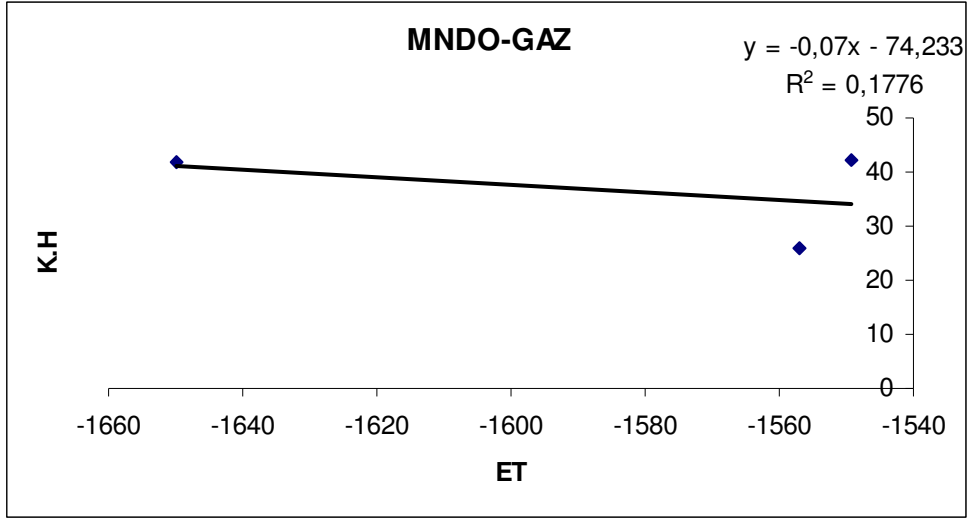
**Şekil3.43. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H-E<sub>H</sub> - E<sub>L</sub> grafiği**



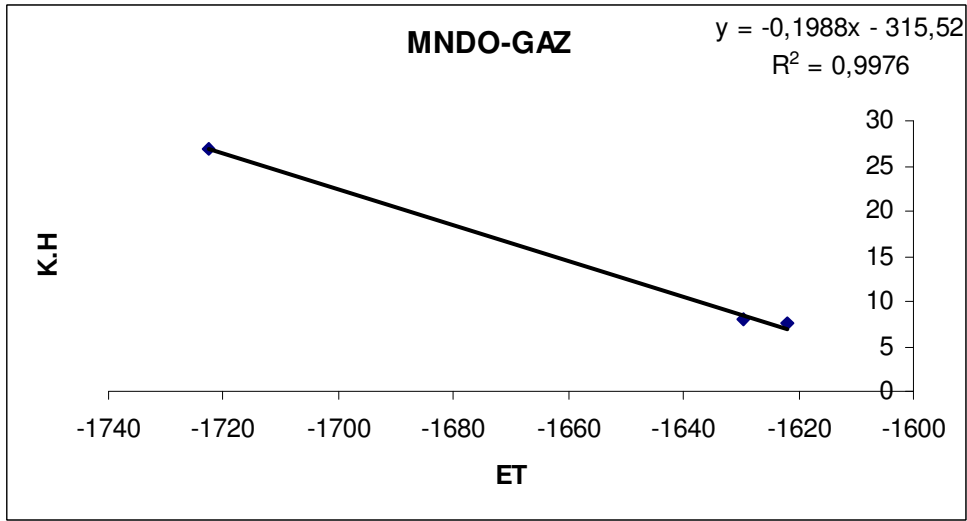
**Şekil3.44. Gaz fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- $E_T$  grafiği**



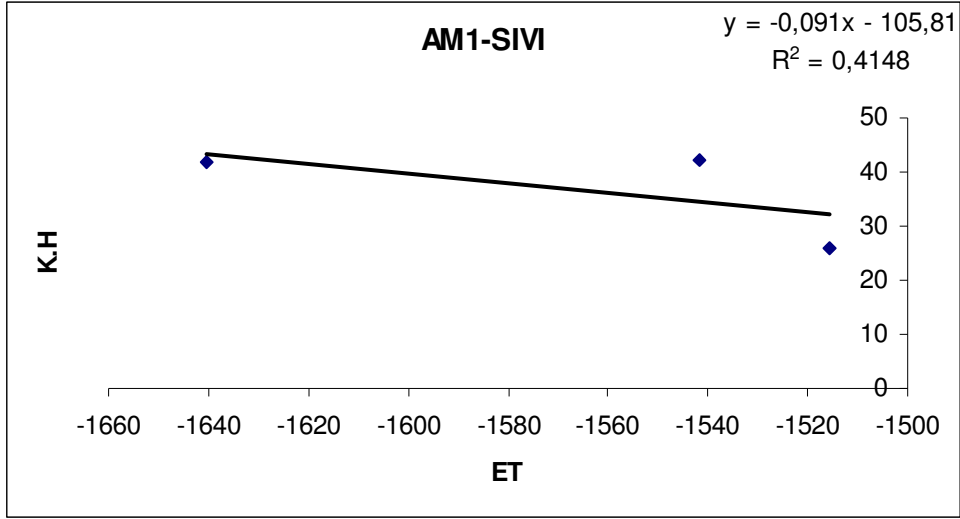
**Şekil3.45. Gaz fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- $E_T$  grafiği**



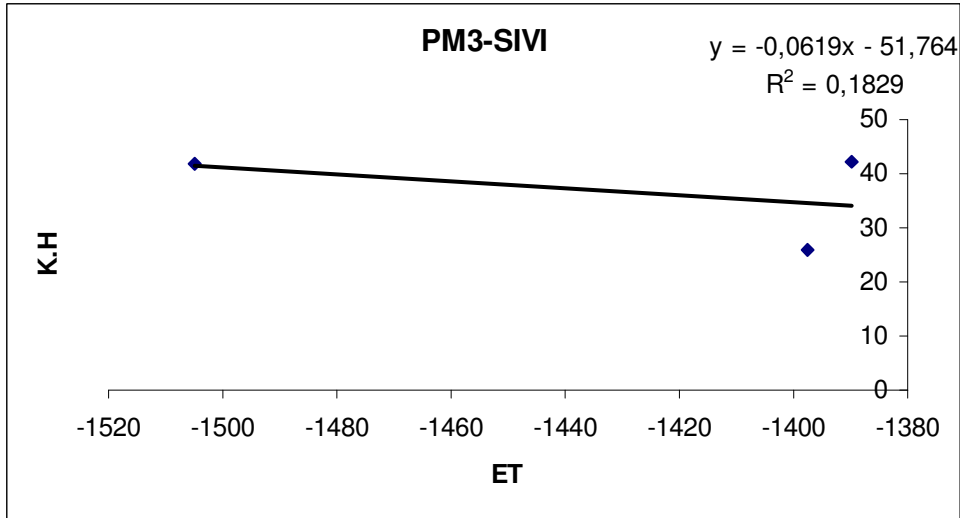
**Şekil3.46. Gaz fazı MNDO yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- $E_T$  grafiği**



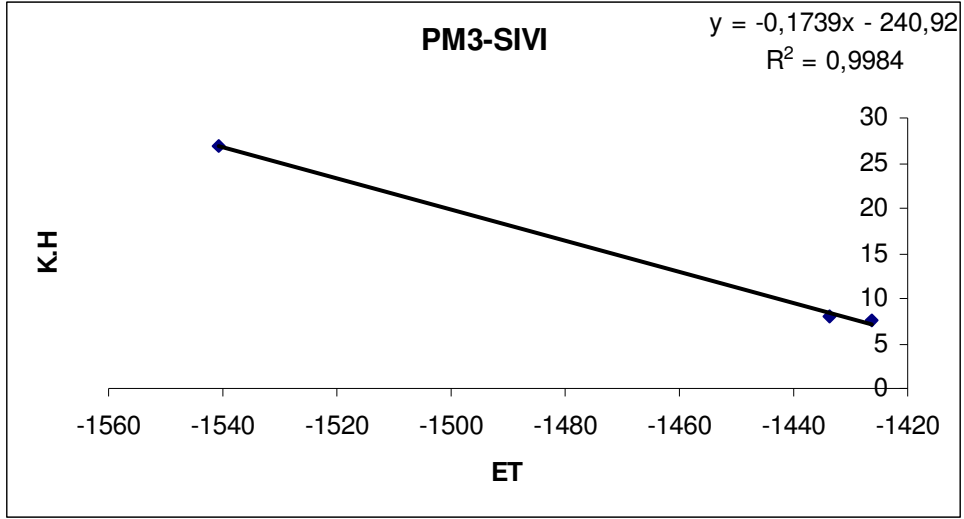
**Şekil3.47. Gaz fazı MNDO yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- $E_T$  grafiği**



**Şekil3.48. Sıvı fazı AM1 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- $E_T$  grafiği**



**Şekil3.49. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre MBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- $E_T$  grafiği**



**Şekil3.50. Sıvı fazı PM3 yöntemine göre CBA grubunun ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan K.H- $E_T$  grafiği**



## KAYNAKLAR DİZİNİ

Abdebal, M.S., El Miligiy, A.A., Reiners, G. And Lorenz, W.J., 1975, *Electrochemica Acta*, 20, 507-512.

Aksüt, A.A., *Standart Ekonomik ve Teknik Dergisi*, 21, 18-31, 1982.

Allah, A.G. Gad, Moustafa, H., 1991, Department of Chemistry Faculty of Science Cario University, Giza, Egypt.

Aramaki, K., 1980, Proc. 5 th Eur. Symp. Corr. İnhib., Ferrara 267.

Aramaki, K., Mochizuki, T., Nishibaro, H., 1988, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 135, 2427.

Bereket, G., Öğretir, C., Özşahin, Ç., 2003, *J. Molecular Structure ( Theochem)*, 663, 39.

Bereket, G., Öğretir, C., Yurt, A., 2001, *J. Molecular Structure ( Theochem)*, 571, 139.

Bereket, G., Öğretir, C., Yaman, M., Hür, E., 2003, *J. Molecular Structure ( Theochem)*, 625, 31.

Brasunas, A.Des., 1984, *Corrosion Basics An İntroduction*, An Official Nace Publication, Houston, 127-134.

Doruk, M., 1982, *Korozyon ve Önlenmesi*, ODTÜ, Mühendislik Fakültesi Yayınları, 70.

Duphin, P., de savigac, A., Lattes, A. 1982, *Wrkstoffe und Korrosion*, Vol.33,203.

Erbil, M., 1984, *Korozyon-I*, Segem, Ankara.

Evans, V.R., 1967, *The Corrosion and Oxidation of Metals Scientific Principels and Proctical Applications*, 1-17, 536-659

Goliak, Yu V., Beloglazov, S.M., 2000, *Proceedings of the VII th International Corrosion Symposium*, Yıldız Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul.

Grigorijev, V.P., Ekilik, V.V., 1968, *Prof.Met.*, Vol. 4, 31.

Klopman, G., 1968, *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol.90, 563

Li, S.L., Y.G., Chen, C.H., Yu, R., Lei, S.B., Ma, H.Y., Liu, De X., 1999, *Corrosion Science*, Vol. 41.

- M.A. Quarishi, M.A.W. Khan, M.Ajmal, S.Muralidharan, *Electrochim. Acta* 13 (1965),63.
- M.A. Quarishi, M.A.W. Khan, M.Ajmal, S.Muralidharan, S.V.K. Iyer, *Corrosion* 53 (1967), 475.
- M.A.Quarishi, M.A.W. Khan, M.Ajmal, *Anti-Corros. Meth.Mater*, 43 (1996), 5.
- Salem, L., 1968, *J.Amer-Chem. Soc.*, Vol.90,543.
- Üneri, S., 1978, *Elektrokimya I*, Ankara Ü.Fen Fakültesi Yayınları.
- Üneri, S., 1979, *Elektrokimya I*, Ankara Ü.Fen Fakültesi Yayınları.
- Üneri, S., 1981, *Korozyon Mühendisliği*, Segem, Ankara.
- Üneri, S., 1984, *Korozyon İnhibitörlerinin Prensipleri ve Pratiği*, Segem, Ankara.
- Xiao-Ci, Y., Hong, Z., Ming- Dao, L., Hong-Xuan, R., Lu-An, Y., 2000, *Corrosion Science*, Vol.42.
- Allah, A.G.Gad, Henfy, M.M., Salih, S.A., and El Basiouny, M.S., 1989, *Corros. NACE*, 45-574.