

**Bazı Aromatik Hidrazinlerin  
Yumuşak Çeliğin Hidroklorik Asit  
Ortamındaki Korozyonuna İnhibitör  
Etkinliklerinin  
Kuantum Kimyasal İncelenmesi**

**Ebru KİRACI**

**Yüksek Lisans tezi**

**Kimya Anabilim Dalı**

**TEMMUZ-2005**

**QUANTUM MECHANICAL STUDIES ON THE INHIBITION EFFICIENCIES  
OF SOME AROMATIC HYDRAZIDES ON CORROSION OF  
MILD STEEL IN ACIDIC MEDIUM**

**Ebru KIRACI**

**Master of Science Thesis**

**Chemistry Program**

**July-2005**

Ebru Kiracı'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Bazı Aromatik Hidrazinlerin Yumuşak Çeliğin Hidroklorik Asit Ortamındaki Korozyonuna İnhibitör Etkinliklerinin Kuantum Kimyasal İncelenmesi" başlıklı bu çalışma jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye:Prof.Dr.(Danışman) Gözen Bereket

Üye:Prof.Dr.Cemil Öğretir

Üye:Yrd.Doç.Dr.Arzu Pınarbaşı

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .....gün  
ve.....sayılı  
kararıyla onaylanmıştır.

Prof.Dr.Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada yumuşak çeliğin 1N HCl içerisindeki korozyonuna inhibitör olarak davranan salisilik asit hidrazin (SAH), antranilik asit hidrazin (AAH), benzoik asit hidrazin (BAH) ve sinamik asit hidrazinin (CAH) yarı deneysel yöntemler gaz ve sıvı fazında (MNDO, PM3 ve AM1) kullanılarak moleküllerin geometrik yapıları, tautomerik formları arasındaki ilişkiler araştırılmıştır. inhibitör etkinliği – dipol moment, inhibitör etkinliği –  $E_H$ , inhibitör etkinliği– $E_L$ , inhibitör etkinliği– $E_L-E_H$  ilişkileri araştırılarak hidrazin türevlerinin inhibasyon mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır. İnhibitörlerin fiziksel adsorbsiyonunun dipol etkileşimi ile ilişkili olduğu, kimyasal adsorbsiyonun da metalden hidrazin türevlerine elektron aktarılması ile gerçekleştiği hidrazin türevlerinin elektrofil olarak davrandığı görülmüştür. En iyi korelasyonlar sıvı fazı MNDO yöntemi ile yapılan hesaplamalar için bulunmuştur.

## SUMMARY

In this study, geometrical structures, tautomeric forms of salicylic acid hydrazide (SAH), antranilic acid hydrazide (AAH), benzoic acid hydrazide (BAH) and cinnamic acid hydrazide (CAH) were tried to clarify using semiempirical methods such as MNDO, PM3 AM1 and inhibition mechanism of hydrazine derivatives were tried to be highlighted investigating inhibitor efficiency–dipole moment, inhibitor efficiency– $E_H$ , inhibitor efficiency– $E_L$ , inhibitor efficiency– $E_L$ - $E_H$  relations. It is shown that physical adsorption of inhibitors are related with dipole interaction, where chemical adsorption is carried out by electron transfer from metal to hydrazide derivatives behave as electrophilicity. The best correlations were found for the calculations made by liquid phase MNDO method.

## TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenmiş olan ve bana bu çalışmam süresince yol gösterip, benden bilgilerini ve emeğini esirgemeyen değerli Hocam Prof.Dr.Gözen Bereket'e, çalışmalarım süresince beni yönlendiren takıldığım noktalarda sorularımı cevaplayan Sayın Prof.Dr.Cemil Öğretir'e, çalışmamın başından beri yanımda olan sevgili Hocam Araştırma Görevlisi Dr.Evrim Hür'e teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam boyunca benden manevi desteğini eksik etmeyen sevgili anneme teşekkürlerimi bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	IX
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	9
2.2.1. Korozyon çeşitleri	12
2.2.2. Korozyon hızı	12
2.2.3. Korozyonun önlenmesi	14
2.2.4. İnhibitörler ve inhibitörlerin sınıflandırılması	14
2.2.4.1. Anodik inhibitörler	15
2.2.4.2. Katodik inhibitörler	16
2.2.4.3. Ohmik inhibitörler	17
2.2.4.4. Çökelek oluşturan inhibitörler	17
2.2.4.5. Buhar fazı inhibitörleri	18
2.2.4.6. Organik inhibitörler	18
2.2.5. İnhibitör etkinliği	18
2.2.6. Teorik yaklaşımlarla organik bileşiklerin inhibitör etkinliklerinin incelenmesi	19
2.3. Korozyon Ölçümlerinde Kullanılan Deneysel Yöntemler	20
2.3.1. Korozyon hızının ölçülmesi ve ölçme yöntemleri	21

		<b>8</b>
2.3.1.1.	Korozyon hasarlarının göz veya mikroskop yardımıyla araştırılması	<b>21</b>
2.3.1.2.	Kimyasal analiz yöntemleri ile korozyon testleri	<b>21</b>
2.3.1.3.	Kalınlık ölçümü yöntemleri	<b>21</b>
2.3.1.4.	Elektriksel yöntemler	<b>22</b>
2.3.1.5.	Korozyon hızının ölçülmesinde kullanılan elektrokimyasal yöntemler	<b>23</b>
3.	<b>SONUÇ ve TARTIŞMA</b>	<b>25</b>
3.1.	Gaz ve Sıvı Fazında Yapılan Hesaplamaların Sonuç ve Tartışmaları	<b>25</b>
Ek1		<b>55</b>
KAYNAKLAR DİZİNİ		<b>57</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 3.1.</b>	Çalışmada kullanılan bileşiklerin dihedral açıları	<b>28</b>
<b>Şekil 3.2.</b>	Çalışmada kullanılan bileşiklerin tautomer dengeleri	<b>30</b>
<b>Şekil 3.3.</b>	25°C’de gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan İ.E–RS grafikleri.	<b>35</b>
<b>Şekil 3.4.</b>	25°C’de sıvı fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemiyle hesaplanan İ.E–RS grafikleri.	<b>36</b>
<b>Şekil 3.5.</b>	25°C’de gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanan İ.E–RS grafikleri.	<b>37</b>
<b>Şekil 3.6.</b>	25°C’de sıvı fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanan İ.E–RS grafikleri	<b>38</b>
<b>Şekil 3.7.</b>	25°C’de gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile hesaplanan İ.E– $\mu$ grafikleri	<b>39</b>
<b>Şekil 3.8.</b>	25°C’de sıvı fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile hesaplanan İ.E– $\mu$ grafikleri	<b>40</b>
<b>Şekil 3.9.</b>	25°C’de gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanan İ.E– $\mu$ grafikleri	<b>41</b>
<b>Şekil 3.10.</b>	25°C’de sıvı fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanan İ.E– $\mu$ grafikleri	<b>42</b>
<b>Şekil 3.11.</b>	25°C’de gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması	<b>43</b>

- yöntemi ile hesaplanan İ.E–E<sub>H</sub> grafikleri
- Şekil 3.12.** 25°C’de gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile hesaplanan İ.E–E<sub>L</sub> grafikleri **44**
- Şekil 3.13.** 25°C’de gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile hesaplanan İ.E–E<sub>L</sub>–E<sub>H</sub> grafikleri **45**
- Şekil 3.14.** 25°C’de sıvı fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile hesaplanan İ.E–E<sub>H</sub> grafikleri **46**
- Şekil 3.15.** 25°C’de sıvı fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile hesaplanan İ.E–E<sub>L</sub> grafikleri **47**
- Şekil 3.16.** 25°C’de sıvı fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile hesaplanan İ.E–E<sub>L</sub>–E<sub>H</sub> grafikleri **48**
- Şekil 3.17.** 25°C’de gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanan İ.E–E<sub>H</sub> grafikleri **49**
- Şekil 3.18.** 25°C’de gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanan İ.E–E<sub>L</sub> grafikleri **50**
- Şekil 3.19.** 25°C’de gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanan İ.E–E<sub>L</sub>–E<sub>H</sub> grafikleri **51**
- Şekil 3.20.** 25°C’de sıvı fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanan İ.E–E<sub>H</sub> grafikleri **52**
- Şekil 3.21.** 25°C’de sıvı fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde tafel ekstrapolasyon

yöntemi ile hesaplanan İ.E–E<sub>L</sub> grafikleri

**Şekil 3.22.** 25°C’de sıvı fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanan İ.E–E<sub>L</sub>-E<sub>H</sub> grafikleri **54**

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 3.1.</b>	Çalışılan bileşiklerin yapı ve isimleri	<b>25</b>
<b>Çizelge 3.2.</b>	Ağırlık azalması yöntemi ile 500 ppm inhibitör içeren 1N HCl içerisinde yumuşak çelik için elde edilen korozyon parametreleri	<b>26</b>
<b>Çizelge 3.3.</b>	Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile 500 ppm inhibitör içeren 1N HCl içerisinde yumuşak çelik için elde edilen korozyon parametreleri	<b>27</b>
<b>Çizelge 3.4.</b>	Tautomer dengeleri incelenen hidrazin türevlerinin gaz fazı AM1, PM3, MNDO yarı deneysel yöntemleriyle hesaplanan oransal kararlılık değerleri	<b>30</b>
<b>Çizelge 3.5.</b>	Tautomer dengeleri incelenen hidrazin türevlerinin sıvı fazı AM1, PM3, MNDO yarı deneysel yöntemleriyle hesaplanan oransal kararlılık değerleri	<b>31</b>

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

<b>A</b>	: Yüzey alanı (cm <sup>2</sup> )
<b>i</b>	: Akım yoğunluğu
<b>ε<sub>r</sub></b>	: Klopman – Salem eşitliğinde lokal oransal geçirgenlik
<b>M</b>	: Derişim (mol / Lt)
<b>μ</b>	: Dipol moment (D)
<b>Q</b>	: Toplam yük (Coulomb)
<b>R</b>	: Klopman–Salem eşitliğinde etkileşime giren atomlar arası uzaklık

### Kısaltmalar

<b>AM1</b>	: Austin Model 1
<b>CND</b>	: Complete Neglect of Differential Overlap (Diferansiyel Örtüşmesinin Tamamen İhmali)
<b>E<sub>H</sub></b>	: HOMO enerjisi (eV)
<b>E<sub>L</sub></b>	: LUMO enerjisi (eV)
<b>HOMO</b>	: İşgal edilmiş en yüksek moleküler orbital
<b>INDO</b>	: Intermediate Neglect of Differential Overlap (Diferansiyel Örtüşmenin Kısmen İhmali)
<b>LFER :</b>	Lineer Free Energy Relationship  (Doğrusal serbest enerji ilişkisi)
<b>LUMO</b>	: İşgal edilmemiş en düşük moleküler orbital
<b>MNDO</b>	: Modified Neglect of Diatomic Differential overlap (İki Atomlu Diferansiyel Örtüşmenin Değiştirilerek İhmali)
<b>NDDO</b>	: Neglect of Diatomic Differential Overlap (İki Atomlu Diferansiyel Örtüşmenin İhmali)

**PM3** : MNDO yönteminin üçüncü parametrizasyonu  
**%İ.E** : İnhibitör etkinliği yüzdesi

# 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 moleküllerinin 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; Sastri 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). Bergaman ve Hojtink çok sayıda organik molekülün standart indirgenme potansiyelleri ile hesaplanan en düşük işgal edilmemiş 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 (HOMO) 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 en düşük olan molekülün en iyi inhibitör özelliği 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 adsorpsiyondan kaynaklandığını ve adsorpsiyonun 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 IM NaCl ortamında korozyonunda inhibitör özelliği gösteren N,N'-o-fenilen-bis (3-metoksisisilidenimin), N-2-hidroksifenil-(3-metoksisisilidenimin), N-4-fenilkarbazit-(3-metoksisisilidenimin), N,N'-p-fenilen-bis (metoksisisilidenimin), 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 regresyon analizi yöntemiyle Schiff bazlarının inhibitör etkinlikleri ile  $E_H$  ve  $E_L$  enerjileri arasında aşağıdaki eşitlikleri türetmişlerdir. N,N'-o-fenilen-bis (3-metoksisisilidenimin), N-2-hidroksifenil-(3-metoksisisilidenimin), N-4-fenilkarbazit-(3-metoksisisilidenimin) 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 için de Schiff bazlarından N,N'-o-fenilen-bis(3-metoksisalisilidenimin), N,N'-p-fenilen-bis(3-metoksisalisilidenimin), N-4-fenilkarbazit-(salisilidenimin) bileşiklerinin  $P$ ,  $E_H$  ve  $E_L$  değerlerini 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 zamanlarda 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 moleküllerin 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 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 etkisi gösteren aromatik hidrazin türevlerinin inhibitör mekanizmasına açıklık getirmek amacıyla moleküllerin geometrik yapıları, tautomerik formları arasındaki ilişkiler araştırılmış, inhibitör etkinliği – dipol

moment, inhibitör etkinliği- $E_H$ , inhibitör etkinliği- $E_L$ , inhibitör etkinliği- $E_L-E_H$  ilişkileri araştırılmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Teorik Hesaplamalar ve Yöntemler

Heteroaromatik maddelerin yapı-etki ve yapı-enerji ilişkilerinin incelenmesi kimyanın birçok dalında önemli bir yer almaktadır. Heteroaromatik 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 çözücüde incelenebilen yapısal etkiler heteroaromatik molekül ile reaksiyon ortamı etkileşmesi sonucu oluşan yan reaksiyonlar nedeniyle sınırlıdır. Örneğin heteroaromatik maddelerin tautomerik formları oluşan yan reaksiyonlar nedeniyle sınırlıdır. Heteroaromatik 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 heteroaromatik süstitüsyonda istenmeyen yan ürün oluşumuna ve birçok durumda kinetik olarak takip edilmeyecek bir mekanizma izlenmesine neden olur. Hatta birçok heteroaromatik nükleofilik süstitüsyon kuvvetli bazik ortamda bu reaksiyon konjuge baz ve heteroaromatik substratın tautomerik formu arasında oluşacak prototropik dengede etkilenebilir. Farklı çözücü sistemleri heteroaromatik süstitüsyon yönelmeleri saptar, ancak bu etkinin değerlendirilmesi çeşitli fiziksel olaylar tarafından engellenir. Örneğin, dipol moment gibi elektron yoğunluğu dağılımı ile ilgili bir özellik gözlenmek istendiğinde substrat molekülleri arasındaki olası hidrojen bağı göz önüne alınmalıdır.

Tüm bu güçlükleri yenebilmek için en iyi çözüm heteroaromatik 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 reaktivite verileri molekülün temel ve gerçek özelliklerinin elde edilmesine olanak sağlaması ve yeni moleküllerin yapıları ile diğer özelliklerinin önceden belirlenmesini sağlamasıdır.

Kimya eğitiminde moleküllerin yapısını anlamak için çoğu kez modeller üzerinde çalışılır. Son zamanlarda modellerin yerini bilgisayarlarda kimyasal çizim programları almaya başlamıştır. Bununla da yetinilmeyip fiziğin temel kanunlarının bir kısmını veya tümünü esas alarak, kimyasal yapıları ve reaksiyonları taklit ederek bilgisayarlı kimya hesaplamaları adı verilen bir yöntem geliştirilmiştir. Bilgisayarlı kimya hesaplamaları kimyacılar için reaksiyonları ve bileşiklerini deneysel olarak incelemek yerine kimyasal olayları bilgisayarla çalışma olanağı sağlar. Bazı yöntemler sadece kararlı molekülleri değil, aynı zamanda kısa ömürlü, kararsız ara ürünleri hatta geçiş hallerini de modellemekte kullanılır. Bu yolla, gözlem yoluyla elde edilmesi mümkün olmayan moleküller ve reaksiyonlara ait bilgi edinilmiş olur. Bu nedenle bilgisayarlı kimya hesaplamaları hem bağımsız bir araştırma alanı hem de deneysel çalışmalara çok önemli katkıları olan, moleküllerin yapıları ve bunların reaktivitelerinin incelendiği önemli kuramları içinde barındıran yardımcı bir daldır. Bu kuramlar Moleküler Mekanik ve Elektronik yapı kuramlarıdır.

Elektronik yapı kuramı içerisinde yarı deneysel moleküler orbital yöntemleri ve ab-initio yöntemleri yer alır.

### 2.1.1. Ab-initio Yöntemler

Ab-initio temel prensiplerden türetilmiş ve parametreler kullanılmadan yapılan hesaplama uygulamaları demektir. Ab-initio teoride birçok basitleştirici yaklaşım ve ön kabuller vardır. Hesaplamalar daha doğru ve karmaşıktır.

Bu yöntem, teoride Born-Oppenheimer yaklaşımını kullanmaktadır. Bu yaklaşımda atom çekirdeğinin sabit olduğu, elektronların çekirdek etrafında hareket ettiği göz önüne alınmaktadır. Bu da elektronik dalga fonksiyonlarının nükleer hareketlerden etkilenmediği anlamına gelir.

Ab-initio moleküler orbital yöntemleri kuantum mekaniksel temellere dayanır ve bu yöntemler ile elektronik yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Teoride bir tepkime sistemi tam olarak modellenebilir. Hesaplama süresi diğer moleküler orbital yöntemlere göre binlerce kere daha fazladır. Hesaplama süresini azaltmak için geometrilerde ve kullanılan parametrelerde bazı basitleştirmeler yapılabilir. Ancak bu basitleştirmeler kesin olmayan değerler elde edilmesine neden olur.

### 2.1.2. Yarı Deneysel Yöntemler

Ab-initio moleküler orbital yöntemleri gibi yarı deneysel moleküler orbital yöntemler de kuantum mekaniksel esaslara dayanır. Bu yöntemlerde moleküler özelliklerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler vardır. Etkileşim integralleri için yaklaşık fonksiyonların kullanılmasıyla hesaplama süresi Ab-initio yöntemlerin hesaplama süresine göre çok azdır. Çok küçük sistemler için kullanılabilmesi gibi büyük kimyasal sistemler için de kullanılabilir. Yarı deneysel yöntemlerden bazıları AM1, PM3, MNDO, MINDO/3, CNDO'dur.

Hesaplamaları kolaylaştırmak için deneysel verilerden elde edilen parametreler yarı deneysel yöntemlerde kullanılmaktadır. Ancak bu parametreler incelenen sistem için uygun olmalıdır.

LCAOSCF moleküler orbital yaklaşımına dayanan ilk yarı deneysel moleküler orbital yöntemi CNDO'dur. Bundan sonra INDO ve NDDO yaklaşımları geliştirilmiştir. CNDO ve INDO yöntemleri moleküler özelliklerin hesaplanmasında oldukça zayıftır. Bu yaklaşımlara dayanarak MINDO/3 adı verilen yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Sadece on element için geliştirilen bu yöntem, C, H, N ve O içeren moleküllerin oluşum ısılarında,

bağ uzunluklarında ve iyonlaşma potansiyellerinde uygun sonuçlar vermesine rağmen yine de bazı yetersizliklere sahiptir. Diatomik parametrelerin kullanılmasından dolayı diğer elementler için bu yöntemi geliştirmek oldukça zordur. Bu nedenle 1977 yılında NDDO yaklaşımına dayanan MNDO yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemle C, H, N ve O içeren moleküllerin hesaplanan çeşitli değerlerindeki ortalama hatalar azalmıştır. Bu yöntemde sadece atomik parametreler kullanıldığı için, yöntemin diğer elementler için de gelişimini sağlamak oldukça kolaydır. Bundan sonra on altı element için daha bu yöntemler geliştirilmiştir. CNDO, INDO ve NDDO yöntemleri moleküler geometri ve oluşum enerjisi hakkında bilgi vermezken, sadece dipol moment hakkında bilgi verebiliyordun CNDO, atomik orbitalleri küresel simetri olarak kabul ediyor ve p orbitallerinin yönünün sadece bir elektron rezonans integrali içerdiğini savunuyordu. 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 integrallerinin hesaplanması için atomik orbitallerin yönünü hesaba katan ilk yaklaşımdır.

Austin Model 1 adı verilen AMI yöntemi MNDO yönteminin geliştirilmiş halidir. Bu yöntem esas olarak moleküldeki büyük itmeleri ortadan kaldırmak için MNDO yönteminin çekirdek-çekirdek itme fonksiyonlarında küçük bir değişiklik yapılmasıyla oluşturulmuştur. MHDO-PM olarak bilinen ve MNDO yönteminin üçüncü parametrizasyonu olduğunu göstermek için PM3 şeklinde gösterilen yöntem ise en son geliştirilen yöntemlerdendir. Çok sayıda element için parametreleri optimize edebilen bir yaklaşımdır.

MINDO/3, MNDO, AMI ve PM3 gibi yan 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

Metal ve alaşımlarının çevreleriyle kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu bozunmaları korozyon olarak tanımlanır. Korozyon Latince'de, çevresi tarafından aşındırılma anlamına gelen "corrosus" kelimesinden türetilmiştir. 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 diğer bir deyişle kendi doğal hallerine dönüşme eğilimi gösterirler, yani korozyona uğrarlar (Üneri, 1978, 1979, 1981; Doruk, 1982).

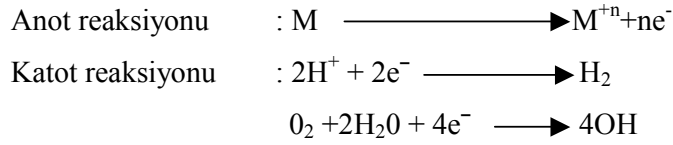
Korozyon, elektrokimyasal olarak yürüten bir reaksiyondur. Bu reaksiyonlar metal yüzeyinde veya metal-çözelti ara yüzeyinde yürürler. Korozyon çoğunlukla difüzyonla denetlenen heterojen olaylarla yürür. Bir korozyon tepkimesinin elektrokimyasal yoldan yürüyebilmesi için aynı anda aşağıdaki üç koşulun 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.

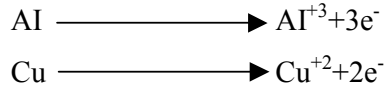
Korozyon tepkimelerinin çoğu metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu (Ir, Au, Pd ve Pt gibi metaller dışında) veya dış kaçak akımların etkisiyle yürüdüğünde, serbest entalpi değişimi 1. koşulu yerine getirir. Metal korozyonu ister anodik ister katodik tepkime ile denetlensin, çoğu hallerde hız, yük aktarım basamağı ile sınırlanır. Metal iyonları olduğu zaman elektrik devresini tamamlayarak üç koşulu da yerine getirmiş olur. Bilindiği gibi akım iletim yolu olmadığından anotta serbest kalan elektronlar katoda gidemez ve korozyon durur (Üneri, 1984).

Bir korozyon olayındaki anodik ve katodik tepkimeler, tepkime veren yerler arasındaki serbest entalpi farkından dolayı yürür. Bu koşullar göz önüne alınırsa en korozif ortamın çeşitli maddeler içeren sulu ortamlar olduğu görülebilir. Pratikte de karşılaşılan koşullar bu tür koşullardır. Sulu ortamlarda korozif etki gösteren belli başlı maddeler şunlardır; asit tuzları, amonyak, oksijen, dihidrojendisülfür, karbonoksit, asitler ve bazlar, oksitleyici maddeler, metal yüzeyinde birikinti oluşturan maddeler ve çözünmüş katılar. Saf su korozif değildir ancak yukarıdaki maddelerden içerdiği zaman korozif özellik gösterir.

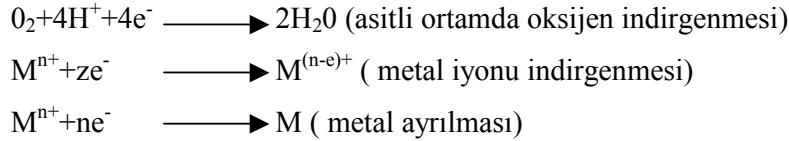
Korozyonun mekanizması elektrokimyasal bir pilin mekanizması ile aynıdır. Sulu ortamlarda yürüyen bu tür reaksiyonları aşağıdaki gibi özetleyebiliriz:



Burada "n" metalin kaybettiği elektron sayısını göstermektedir. Örneğin aşağıda gösterilen anodik tepkimelerde Al metali 3 elektron kaydederken, 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.

Bu reaksiyonlar metal-çözelti ara yüzeyinde yürürler. Bir korozyon olayının mekanizmasının tam olarak incelenebilmesi için aşağıdaki durumları göz önünde bulundurulması 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 kendilinden yürümesi tepkime serbest entalpisinin ( $\Delta G$ ) işaretine 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 deyişle indirgenme reaksiyonlarıdır. Katodik olayın hızı elektron harcama yeteneği ile ölçülür. Katodik olayın hızı elektron harcama yeteneği ile ölçülür. Korozyon hızı elektronların harcama hızı arttıkça artar. Katodik olayın hızı elektrolit içindeki indirgenen iyon ve molekülerin derişimine, bunların katot yüzeyine ulaşım hızına ve aynı anda birden fazla reaksiyonun katodik olarak oluşumuna bağlıdır. Birden fazla reaksiyonun katodik olarak oluşumu elektron harcama hızım dolayısıyla da korozyon hızım artırır.

Elektrolit içerisine daldırılan bir elektrot 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 saptanır.

$E < E_0$  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 bağışıklık koşullarında olduğu saptanmışsa korozyon olayından söz edilemez. Metal pasif koşullarda ise, termodinamik olarak korozyon olanaklıdır ama 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 pilde olduğu 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 daha bir çok nedene 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 korozyondan 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.

$$\text{Korozyon Hızı} = \frac{\text{Kütle azalması}}{\text{Metalin yüzey alanı} \times \text{Zaman}}$$

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 bir diğer ifade şekli de akım yoğunluğu olarak verilmesidir. Bilindiği gibi, kütle azalması ile akım yoğunluğu arasında Faraday yasaları gereğince doğrudan 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 şu şekilde özetlemek olanaklıdır: Bir korozyon hücresinden 1 F (96500 Coulomb) elektrik akımı geçtiği zaman bir eşdeğer gr metal çözünür.  $\Delta P$  gram metalin çözüldüğü koşullarda Q [akım (I) . zaman (t)] Coulomb elektrik geçmiştir. Metalin atom ağırlığı M ve eşdeğer ağırlığı M/z olmak üzere;

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

bağıntısı yazılabilir, t, saniye olarak alınmak koşuluyla yukarıdaki bağıntı düzenlendiğinde;

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

ifadesi yazılabilir ve amper biriminde akım şiddeti elde edilir.  $\Delta P$  kütle azalmasını, birim alan başına ( $\text{g/cm}^2$ ) kütle azalması olarak alırsak, I akım şiddeti, i akım yoğunluğu olarak verilir.

$$i = \frac{I}{A(\text{cm}^2)}$$

### 2.2.3. Korozyonun Önlenmesi

Metallerin korozyonlarını önlemek için çeşitli yöntemler vardır. Bunların hangisinin ekonomik olduğu çalışma koşullarına göre değişeceğinden yöntem seçilirken bu koşullar gözönünde bulundurulur. Bu yöntemleri kısaca aşağıdaki gibi 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 İnhibitörler 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 değişik şekilde sınıflandırılabilirler:

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

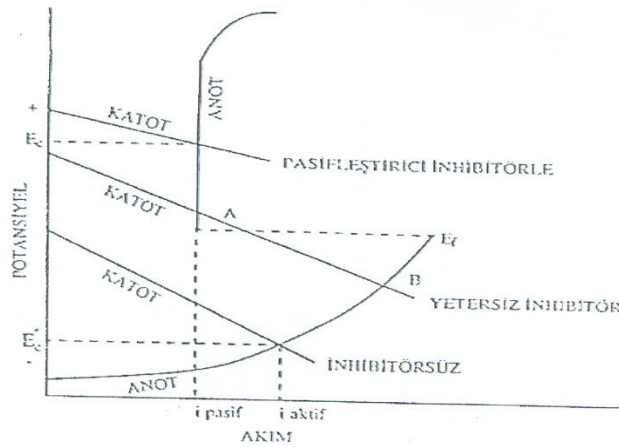
##### **2.2.4.1. Anodik inhibitörler**

Anodik inhibitörler korozyon potansiyeline büyük oranda pozitifte kaydıracağı için

pasifleştirici inhibitörler olarakta isimlendirilirler. Tehlikeli inhibitörler olarak da adlandırılırlar, çünkü eklenen anodik inhibitör derişimi yetersiz olduğunda 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 Şekil 2.2.4.1.'de  $E_f$  ile gösterilen anot pasif potansiyelinin pozitif kayması oranında anodik pasifleşme sağlarlar.



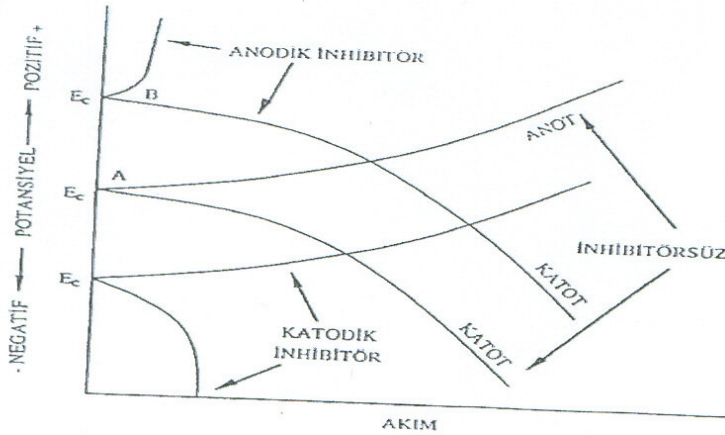
**Şekil 2.2.4.1. Demirin korozyonuna pasifleştirici inhibitörlerin etkisi**

İnhibitörün anodik bölgelere adsorpsiyonu ile akımın düşmesi sonucu depolarize olan katodik eğri ile anodik eğri pasif bölgede kesişirler. Eğer inhibitör derişimi yetersizse 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 inhibitörler katodik reaksiyonu yavaşlatarak veya katodik bölgelerde seçimli olarak çökelti oluşturma yoluyla direnci arttırıp 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 sülfat verilebilir.
- 3) Ortamın pH'ını arttırarak, yüzeyde az çözünür bileşik oluşturan katodik inhibitörler. Bu grup inhibitörlere örnek olarak kalsiyum karbonat ve çinko sülfat verilebilir.

### 2.2.4.3. Ohmik inhibitörler

Ohmik inhibitörler anodik ve katodik bölgelerde koruyucu film tabakası oluşturarak elektrolitin ohmik direncini arttırmak suretiyle inhibasyon sağlayan inhibitör türleridir. Yüzeyde oluşan film tabakası bir mikrometre veya daha kalındır. Eğer film oluşumu anodik

bölgelerde ise korozyon potansiyeli pozitif değerlere, katodik bölgelerde ise negatif değerlere kayar. İnhibitörün tüm yüzeye yani hem anodik hem de katodik bölgelere tutunmasıyla tüm yüzeyin film tabakasıyla kaplanması durumunda ise korozyon potansiyelinde bir değişim gözlenmez.

#### **2.2.4.4. Çökelek oluşturan inhibitörler**

Çökelek oluşturan inhibitörler yüzeyde film oluşturan bileşikler olup hem katodik hem de, anodik bölgelerde etkindir. Bu grupta en çok kullanılan inhibitörler fosfatlar ve silikatlardır.

Nötral ortamda düşük derişimde klorür içeren su içerisinde ortamda oksijen varsa fosfat ve silikatlar çelikle pasifleşmeye neden olarak anodik inhibitör davranışı gösterirler. Diğer taraftan fosfat ve silikatın çelik üzerinde birikmesiyle katodik polarizasyon artmaktadır. Böylece çökelek oluşturan inhibitörler hem anodik hem de katodik etkiyle karma inhibitör davranışı göstermektedirler.

#### **2.2.4.5. Buhar fazı inhibitörleri**

Uçucu korozyon inhibitörleri olarak ta isimlendirilen buhar fazı inhibitörleri ortamı bazikleştirerek korozyonu önlerler. Bu tür inhibitörler kapalı sistemlerde kullanılırlar. Sistem içindeki kazanlarda gaz haline geçirilen inhibitörler su buharıyla kondansatör tüplerine taşınarak ortamdaki asidik karbondioksiti nötral ize etmek suretiyle korozyonu önlerler. Buhar fazı inhibitörlerine morfolin, oktadesilamin, disikloheksilamin nitrit ve sikloheksilamin karbonat örnek verilebilir.

#### **2.2.4.6. Organik inhibitörler**

Korozyon inhibitörlerinin büyük bir çoğunluğunu oluşturan organik inhibitörler genel

olarak az miktarda ilave edildiğinde %99'a yakın koruma sağlayabilirler. Organik inhibitörlerle sağlanan inhibasyon oranına etki eden faktörler şöyle sıralanabilir (Evans 1967; Abdelaal, 1975).

- Organik bifeşiğin 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 edilebilir. 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 kütledeki azalmanın ölçümüyle aşağıdaki gibi ilişkilendirilebilir.

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

$P = \% \text{ inhibitör etkinliği}$ ,  $W_0$  ve  $W$  değerleri sırasıyla, inhibitörsüz ve inhibitörlü 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, metal ile oluşturduğu kelat bileşiğinin kararlılığı ile yakından ilişkilidir. İnhibitör molekül metal ile 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) prensibi ile açıklanabilir (Aramaki, K,1980; Aramaki K., et al, 1988). Bunun dışında organik bileşiklerin inhibitör etkinlikleri ile yapıları arasındaki ilişki LFER veya Hammett ilişkisi (Grigoriyev, 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. 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 kıyasla en baskın etkileşimdir. Dolayısıyla bağ oluşumlarıyla ilgili etkileşimlerdeki kararlılık enerjisi değişimleri için Klopman-Salem eşitliğinin (Klopman, G., 1968; Salem, L, 1968) basitleştirilmiş şekli olan aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

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

Burada Q toplam yük,  $\epsilon_r$  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 sınıflandırıldığı ve HSAB yapısı ile inhibitör etkinliği arasındaki ilişkinin uygulamalarının nasıl olduğunu anlaşılmasına yardımcı olur. Genel olarak sert asitler 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 Ölçümlerinde Kullanılan Deneysel Yöntemler**

Bu bölümde korozyon ölçümü çalışmalarında yaygın olarak kullanılan yöntemler tanıtılacaktır.

#### **2.3.1. Korozyon Hızının Ölçülmesi Ve Ölçme Yöntemleri**

Korozyonun kantitatif ölçümünde 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 çözeltileri 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 yapışmış 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 ( $\mu\text{m}$ ), onyılda 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.

$$m_{py} = \frac{534.W}{D.A.T}$$

Burada;

W : ağırlık azalması, mg

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

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

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. Korozif ortam 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 ve 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.

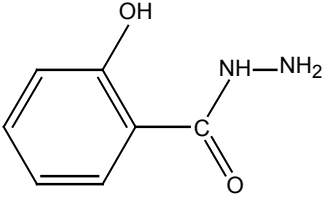
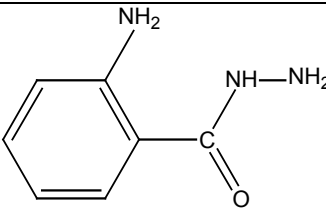
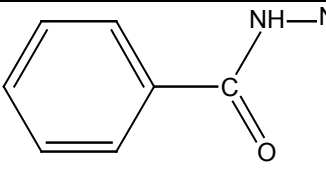
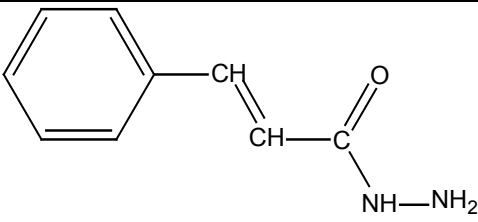
*iii) Potansiyodinamik yöntem*

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 da bilgi verebilir (Üneri, 1981; Wrangler, 1985).

### 3. SONUÇ ve TARTIŞMA

Çeliğin HCl ortamındaki korozyonuna inhibitör özelliği gösterdiği literatürde [M.A Quarishi et all 2001] verilen aromatik hidrazin bileşiklerinin yapısı çizelge 3.1.'de verilmektedir.

**Çizelge 3.1: Çalışılan bileşiklerin yapı ve isimleri**

	Salisilik asit hidrazin(SAH)
	Antranilik asit hidrazin(AAH)
	Benzoik Asit hidrazin(BAH)
	Sinamik asit hidrazin(CAH)

İncelenen aromatik hidrazin bileşiklerinin değişik derişimlerini içeren 1N HCl içerisinde ağırlık azalması yöntemiyle bulunan korozyon parametreleri çizelge 3.2'de verilmektedir.

**Çizelge 3.2: Ağırlık azalması yöntemi ile farklı derişimlerde inhibitör içeren 1N HCl içerisinde yumuşak çelik için elde edilmiş korozyon parametreleri.**

<b>Inhibitor Derişimi (ppm)</b>	<b>Ağırlık Azalması (mg)</b>	<b>IE (%)</b>	<b>CR (mm yr<sup>-1</sup>)</b>
1 N HCl	61.80	-	34.44
<b>SAH</b>			
100	57.28	7.3	31.87
200	54.19	12.3	30.20
300	51.10	17.3	28.59
400	45.67	26.1	25.48
500	43.63	29.4	24.46
<b>AHH</b>			
100	47.95	22.4	26.72
200	46.22	25.2	25.82
300	41.62	32.8	23.14
400	38.65	37.6	21.48
500	37.38	39.5	20.83
<b>BAH</b>			
100	10.83	83.2	5.85
200	9.08	85.3	5.13
300	8.15	86.8	4.51
400	7.16	88.4	4.13
500	7.41	88.0	4.13
<b>CAH</b>			
100	9.76	84.2	5.51
200	7.97	87.1	4.47
300	5.93	90.4	3.44
400	5.65	91.0	3.09
500	3.83	93.8	2.13

Çizelge 3.3’de ise incelenen aromatik hidrazin türevlerinin 500 ppm’lik derişimlerini içeren 1N HCl içerisinde tafel ekstrapolasyon yöntemi ile elde edilen korozyon parametrelerini göstermektedir.

**Çizelge 3.3:Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile 500 ppm inhibitör içeren 1N HCl içerisinde yumuşak çelik için elde edilen korozyon parametreleri.**

Inhibitor (ppm)	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	IE (%)
1N HCl	-596	0.40	-
SAH	-625	0.17	57.5
AAH	-614	0.12	70.4
BAH	-585	0.10	75.2
CAH	-614	0.08	81.3

Literatürde ağırlık azalması ve potansiyodinamik yöntemle, çeliğin 1N HCl ortamında inhibitör olarak davrandığı saptanan çizelge 3.1.’de verilen aromatik hidrazin türevlerinin inhibitör etkinliklerinin çelik yüzeyine adsorbsiyonunda kaynaklandığı önerilmiş ve adsorbsiyonun Temkin adsorbsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur.

Organik maddelerin metal yüzeyine adsorbsiyonun da 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.

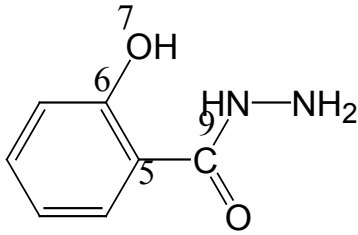
Bu çalışmada MOPAC paket programı kullanılarak incelenen hidrazin türevlerinin sıvı ve gaz fazında PM3, MNDO, AM1 yöntemlerine göre HOMO, LUMO enerjileri, oransal kararlılık (RS) ve dipol moment değerleri hesaplanmış, bu değerlerle inhibitör etkinliği değerleri arasındaki ilişki bulunmaya çalışılmıştır.

Adsorbsiyonda sterik etkinin anlaşılması için moleküllerin geometrilerinin aydınlatılması gerekmektedir. Bu bağlamda moleküllerin düzlemselliği önemli bir parametredir. Moleküllerin düzlemselliği hidrojen bağı oluşumuna etki edebildiği gibi moleküllerin yapısında bulunan aromatik halka ile doymamış grupların konjugasyonunda

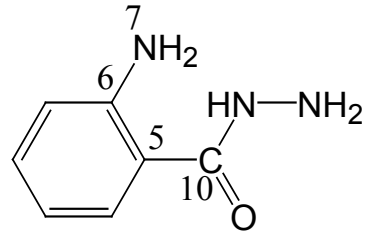


önemlidir. Moleküllerin düzlemselliğini aydınlatılmak için dihedral açılara bakılmış ve dihedral açı değerleri şekil 3.1’de gösterilmiştir.

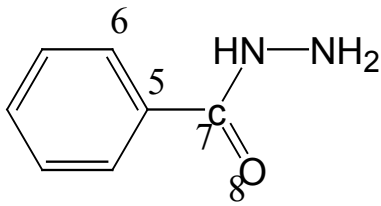
**Şekil 3.1: Çalışmada kullanılan bileşiklerin dihedral açıları**



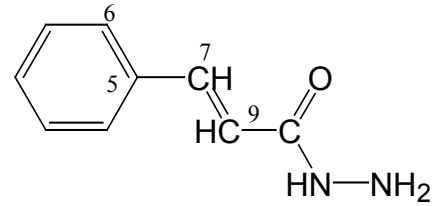
Salisilik asit hidrazin  
dihedral açı C(9)-C(5)-C(6)-O(7)=-178  
düzlemsel



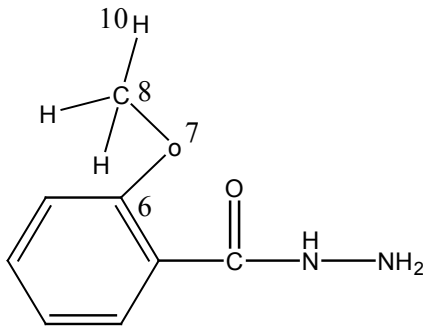
Antranilik asit hidrazin  
dihedral açı N(7)-C(6)-C(5)-C(10)=179  
düzlemsel



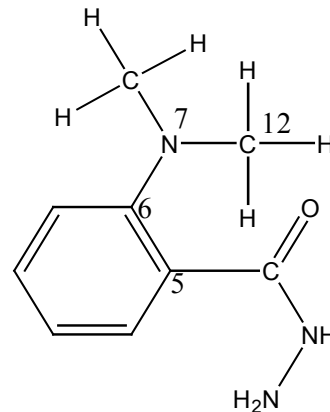
Benzoik asit hidrazin  
dihedral açı C(6)-C(5)-C(7)-O(8)=-0,000  
düzlemsel



Sinamik asit hidrazin  
dihedral açı C(6)-C(5)-C(7)-C(9)=-180  
düzlemsel



Metoksi salisilik asit hidrazin  
dihedral açı C(6)-O(7)-C(8)-H(10)=56,8  
düzlemsel değil



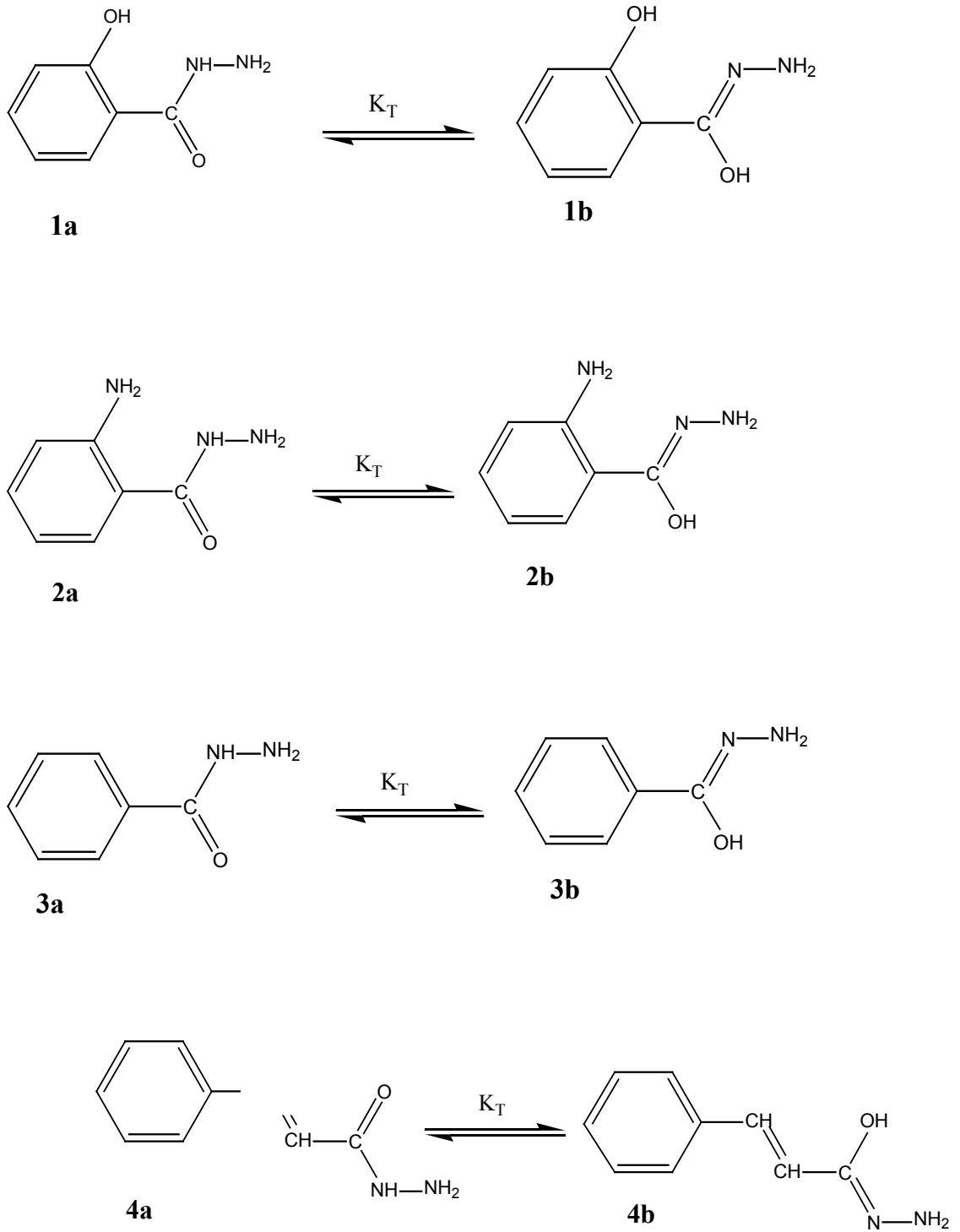
N,N dimetil antranilik asit hidrazi  
dihedral açı C(5)-C(6)-N(7)-C(12)=8,9  
düzlemsel değil

Şekil 3.1’de verilen dihedral açı değerlerinin incelenmesinden inhibitör özelliği araştırılmış olan aromatik hidrazin türevlerinin düzlemsel olduğu anlaşılabilir. Düzlemsel olan aromatik hidrazin türevlerinin molekül içi hidrojen bağı oluşturma olasılıkları bulunmaktadır. Bunu kanıtlayabilmek için hidrojenler yerine metil (-CH<sub>3</sub>) grupları yerleştirilerek SAH ve AAH’daki dihedral açılara bakılmış, bu değerler şekil 3,1’de verilmiştir. Dihedral açı değerleri metillenme yapıldıktan sonra moleküllerin düzlemsel olmadığını göstermektedir. Bu sonuç, SAH ve AAH moleküllerinde molekül içi hidrojen bağlanmasının varlığını kanıtlamaktadır.

İnhibitör etkinliği incelenen organik maddenin kararlı tautomer formları da inhibitör etkinliğinin açıklanmasında önemli bir parametredir. Moleküller farklı tautomer formlarına göre farklı özellikler gösterirler. Bu özellikler arasında molekülün geometrisi, aktif merkezindeki yük yoğunluğu, kinetik parametreleri ve reaktivliğe karşı davranışı sayılabilir. Deneysel çalışmada kullanılan aromatik hidrazin türevlerinden SAH, AAH, BAH, CAH’ın tautomer dengeleri olabileceği düşüncesi ile, olası tautomer dengeleri tasarlanmış ve sonuçlar oransal kararlılık, RS, yöntemi ile değerlendirilmiştir.

SAH, AAH, BAH, CAH’ın tautomer dengeleri şekil 3.2’de verilmiştir. Çizelge 3.4 ve 3.5’de sırasıyla gaz fazı ve sıvı fazı PM3, MNDO, AM1 yöntemlerine göre hesaplanan kararlılık değerleri verilmektedir. Sıvı faz AM1, PM3, MNDO yöntemlerine göre hesaplanan oransal kararlılık değerleri verilmektedir. Oransal kararlılığın pozitif değer olmasına bakılarak AM1 gaz-sıvı fazı yöntemine göre 1a, 2a, 3a, 4a molekülleri, PM3 gaz-sıvı fazı yöntemine göre 1a, 2a, 3a, 4a molekülleri, MNDO gaz-sıvı fazı yöntemine göre 1b, 2b, 3b, 4b molekülleri kararlıdır. Organik maddelerin yapısı ile inhibitör etkinliği ilişkisinin araştırılmasında bu baskın tautomer formlarının kuantum kimyasal değerleri kullanılacaktır.

Şekil 3.2. : Kullanılan bileşiklerin tautomer dengeleri.



**Çizelge 3.4.: Tautomer dengeleri incelenen hidrazin türevlerinin gaz fazı AM1, PM3, MNDO yarı deneysel yöntemleriyle hesaplanan oransal kararlılık değerleri.**

MOLEKÜLLER	AM1	PM3	MNDO
1a – 1b	-5,476	-6,030	8,144
2a – 2b	-4,952	-5,265	7,487
3a – 3b	-2,516	-3,251	8,287
4a – 4b	-3,317	-3,170	8,731

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

**Çizelge 3.5.:Tautomer dengeleri incelenen hidrazin türevlerinin sıvı fazı AM1, PM3, MNDO yarı deneysel yöntemleriyle hesaplanan oransal kararlılık değerleri.**

MOLEKÜLLER	AM1	PM3	MNDO
1a – 1b	-4,739	-6,867	6,039
2a – 2b	-5,429	-5,055	5,980
3a – 3b	-4,978	-5,387	5,956
4a – 4b	-4,690	-5,319	8,579

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

Moleküllerin kararlı tautomerik yapıları ile inhibitör etkinlikleri arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmak için inhibitör etkinliği değerleri ile RS değerleri arasında korelasyonlar kurulmaya çalışılmıştır. Bu amaçla, ağırlık azalması yöntemi ile saptanan çizelge 3.4 ve 3.5’de verilen inhibitör etkinliği değerleri ile oransal kararlılık (RS) değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Ancak maksimum inhibitör etkinliğinin saptandığı 500 ppm’lik aromatik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde saptanan inhibitör etkinliği değerleri kullanılmıştır.

Şekil 3.3 ve 3.4 sırasıyla, gaz fazı ve sıvı fazı PM3, MNDO, AM1 yöntemleri ile hesaplanan RS değerleri ile 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile hesaplanan inhibitör etkinlikleri arasındaki korelasyonlar verilmektedir. Şekillerde görüldüğü gibi RS değerleri arttıkça inhibitör etkinliği değerleri artmaktadır. RS değerleri moleküllerin kararlılıklarının ölçüsüdür. RS değerleri arttıkça inhibitör etkinliği değerlerinin artması moleküllerin relatif kararlılıklarının artmasıyla inhibitör etkinliğinin

arttığını göstermekte ve korozyon çalışmalarında organik maddelerin inhibitör etkinliklerinin dikkate alınmasında bir parametre olduğunu göstermektedir.

Şekil 3.5. ve 3.6. sırasıyla, çizelge 3.3’de verilen Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile elde edilen inhibitör etkinliği değerlerinin gaz ve sıvı fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemleri ile hesaplanan RS değerleri ile değişimini veren grafikleri göstermektedir. Bu grafiklerde görüldüğü gibi RS değeri arttıkça inhibitör etkinliği değerleri artmaktadır. En iyi korelasyon PM3 yönteminde elde edilmiştir.

Korozyonda bir organik maddenin metali koruması organik maddenin metal yüzeyine adsorbsiyonu ile mümkündür. Adsorbsiyon fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Fiziksel adsorbsiyon güçlü bir etkileşim olmamakla birlikte kimyasal adsorbsiyonun ön basamağıdır. Elektrostatik etkileşim ve dipol etkileşimden kaynaklanan elektrostatik etkileşimi ortaya çıkarmak için inhibitör etkinliği – dipol moment korelasyonları araştırılmıştır.

Şekil 3.7’de gaz fazı PM3, MNDO, AM1 yöntemleri ile hesaplanan dipol momentler ile 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile hesaplanan inhibitör etkinlikleri arasındaki korelasyonlar verilmektedir. En iyi korelasyon MNDO yöntemi ile elde edilmiş olup, PM3 ve AM1 yöntemleri ile olan değişimden farklıdır.

Sıvı faz PM3, MNDO ve AM1 yöntemleri ile hesaplanan dipol moment– inhibitör etkinliği ilişkileri sırasıyla şekil 3.8’de verilmektedir. En iyi korelasyonlar sıvı faz PM3 yöntemi ile hesaplanmış dipol moment değerleri için bulunmuştur. Bu değişimde dipol moment değeri azaldıkça inhibitör etkinliği değerlerinin arttığı görülür.

Şekil 3.9’da gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemleri ile hesaplanan dipol momentler ile 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde potansiyodinamik polarizasyon direnci yöntemi ile inhibitör etkinliği arasındaki korelasyonlar verilmektedir. En iyi korelasyon MNDO yöntemi ile elde edilmiştir.

Sıvı faz PM3, MNDO ve AM1 yöntemleri ile potansiyodinamik elektropolarizasyon yöntemine göre hesaplanan dipol momenti inhibitör etkinliği ile ilişkili korelasyonları şekil 3.10’da verilmektedir. En iyi korelasyon MNDO yöntemine göre bulunmuştur. Bu değişimde dipol moment değeri azaldıkça inhibitör etkinliği değerlerinin arttığı görülmektedir.

İnhibitör etkinlik değerleri ile gerek gaz fazı PM3, MNDO, AM1 gerekse sıvı fazı PM3, MNDO, AM1 yöntemleri ile hesaplanan aktif merkezlerin yük yoğunlukları arasında iyi korelasyon bulunamamıştır. Bu sonuç fiziksel adsorbsiyonun dipol 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 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 incelenmesinin yolu,  $I.E-E_H$ ,  $I.E-E_L$ ,  $I.E-E_L-E_H$ ,  $I.E-E_H-E_L$  grafiklerinin incelenmesidir.

Gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemleri ile ağırlık azalması yöntemine göre hesaplanan  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ ,  $E_{LUMO}$ ,  $E_{HOMO}$  değerlerinin inhibitör etkinliği ile ilişkili korelasyonları şekil 3.11, 3.12 ve 3.13’de verilmektedir. En iyi korelasyonlar gaz fazı MNDO yöntemi ile elde edilen sonuçlar için gözlenmiştir.  $E_H$  enerjilerinin artmasıyla inhibitör etkinliği azalmış,  $E_L$  enerjisinin artmasıyla inhibitör etkinliği de artmıştır.  $E_H$  enerjisinin iyonlaşma potansiyelinin tersi  $E_{LUMO}$  enerjisinin afinite değerine eşit olduğu düşünülürse inhibitör etkinliği- $E_H$  ve inhibitör etkinliği- $E_L$  değişimlerinin bu şekilde olması hidrazin türevleri ile metal arasında kimyasal bağ oluşumunda organik molekülün akseptör olarak davrandığını göstermektedir. İnhibitör etkinliğinin  $E_L-E_H$  ile artmasına bağlı olarak artış göstermesi inhibitör etkinliğinin hidrazin türevlerinin elektrofil karakterlerinin ( $E_L-E_H$ =elektrofilisity) artmasıyla arttığını göstermektedir.

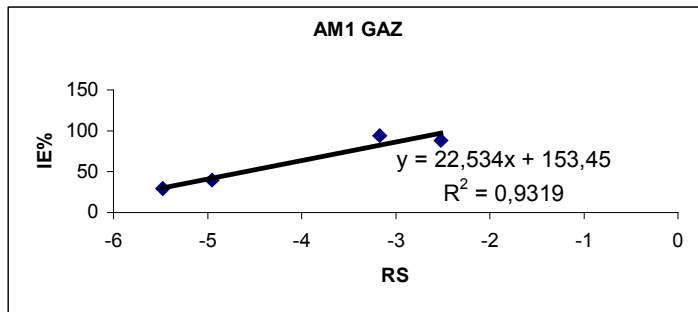
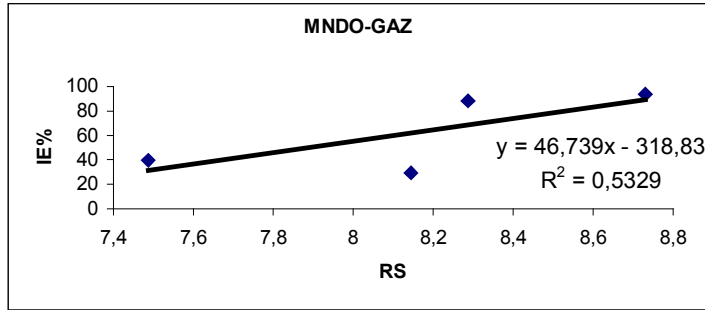
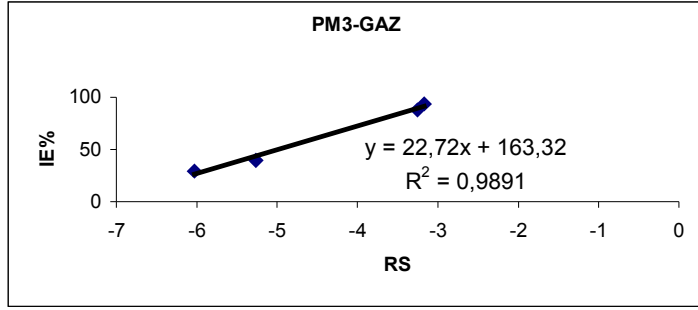
Sıvı faz PM3, MNDO ve AM1 yöntemleri ile hesaplanan  $E_H$ ,  $E_L$ ,  $E_L-E_H$  değerlerinin inhibitör etkinliği ile ilişkileri sırasıyla 3.14, 3.15, 3.16’da verilmektedir. En iyi korelasyon MNDO yöntemi ile bulunmuştur.

Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle saptanan gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemleri ile hesaplanan  $E_H$ ,  $E_L$ ,  $E_L-E_H$  değerlerinin inhibitör etkinliği ile ilişkili korelasyonları sırasıyla

şekil 3.17, 3.18, 3.19'da verilmektedir. Saptanan en iyi korelasyon gaz fazı MNDO yöntemindedir.

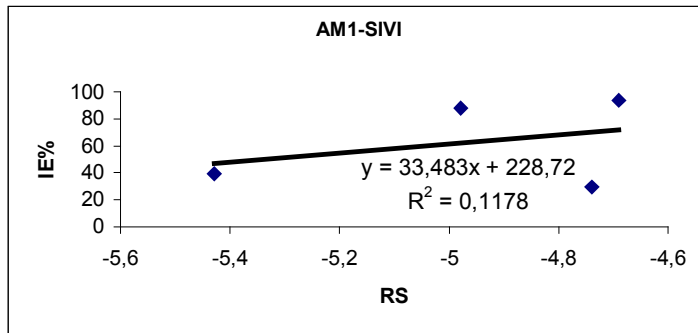
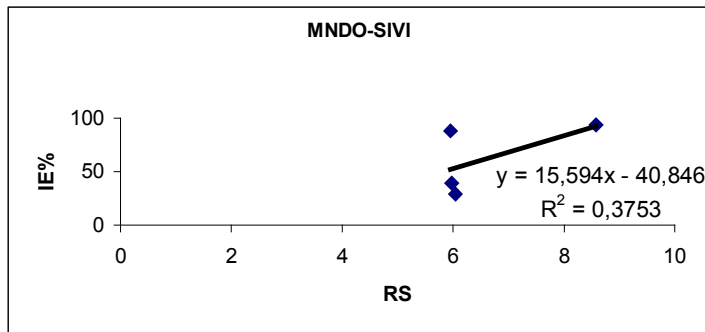
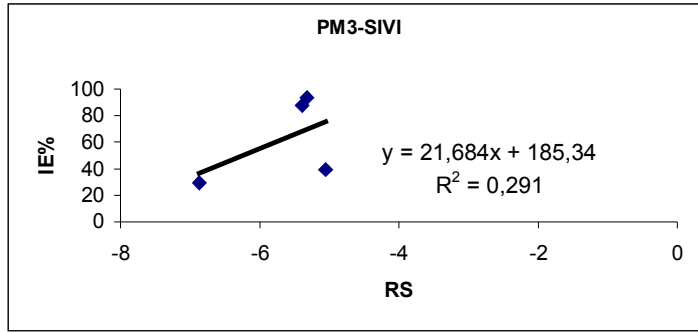
Şekil 3.20, 3.21 ve 3.22'de, sırasıyla sıvı faz PM3, MNDO ve AM1 yöntemleri ile hesaplanan  $E_H$ ,  $E_L$ ,  $E_L-E_H$  değerleri ile 500 ppm'lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile inhibitör etkinliği arasındaki korelasyonlar verilmektedir. En iyi korelasyon sıvı faz MNDO yönteminden elde edilmiştir.

Yumuşak çeliğin 1N HCl içerisindeki korozyonuna inhibitör etkisi gösteren aromatik hidrazin türevlerinin inhibitör sıralaması CAH>BAH>AAH>SAH şeklinde olduğu deneysel olarak saptanmıştır. (M.A.Quraishi, et al) Deneysel olarak saptanan bu inhibitör sıralaması geometrik yapı ile açıklanabilir. Sinamik asit hidrazinin (CAH) inhibitör etkinliğinin yüksek olmasında aromatik halka ile konjugasyon halinde olan-C=C-grubunun varlığı etkilidir. Konjugasyonun olabilmesi için molekülün düzlemsel halde bulunması gerekmektedir. Şekil 3.1.'de moleküller için verilen dihedral açı değerleri CAH'in düzlemsel halde bulunduğunu göstermektedir. Diğer yandan AAH ve SAH moleküllerinin düzlemsel geometrik yapıları nedeniyle hidrojen bağı yapabildikleri gösterilmişti. Hidrojen bağı oluşumu moleküllerin BAH'e göre nükleofil karakterlerini arttırmaktadır. Oysa  $I.E-E_L$ ,  $I.E-E_H$ ,  $I.E-E_L-E_H$  değişimleri inhibitör etkinliklerinin moleküllerin elektrofil karakterlerinin artmasıyla arttığını göstermektedir.

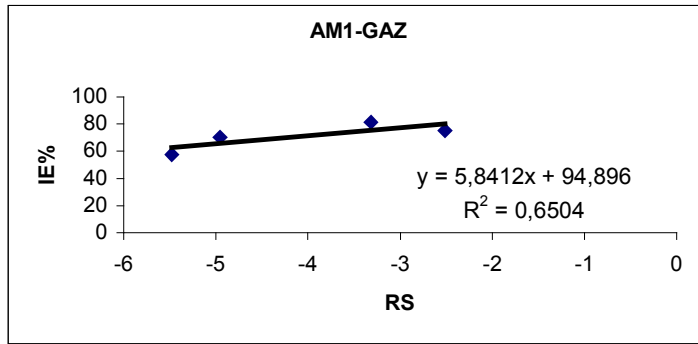
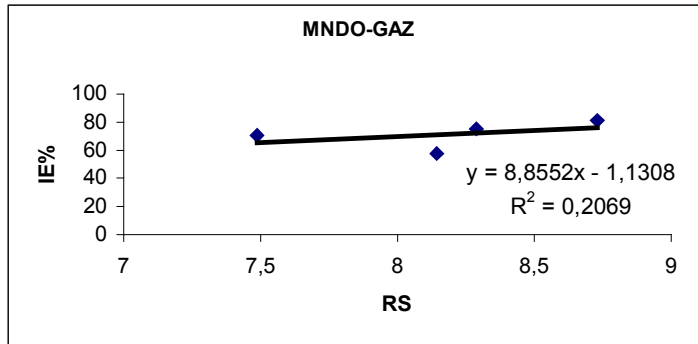
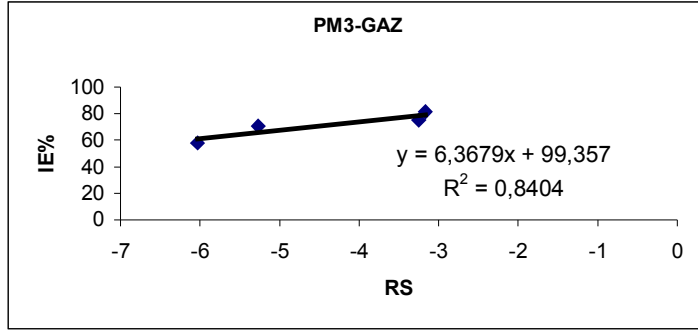


**Şekil 3.3. 25°C'de gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm'lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile hesaplanan İ.E – RS grafikleri**

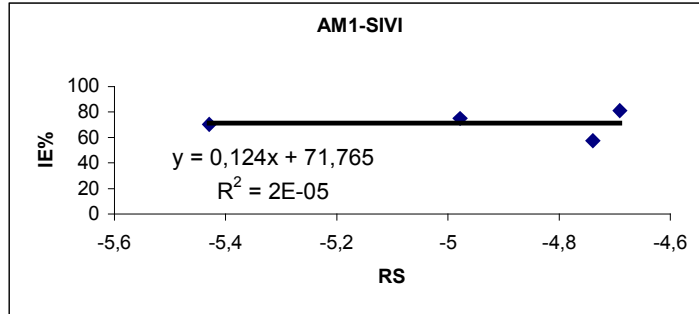
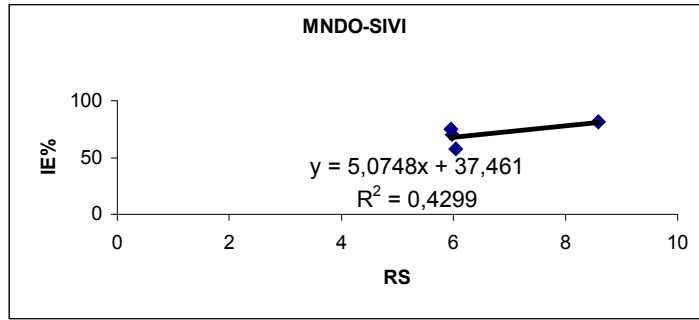
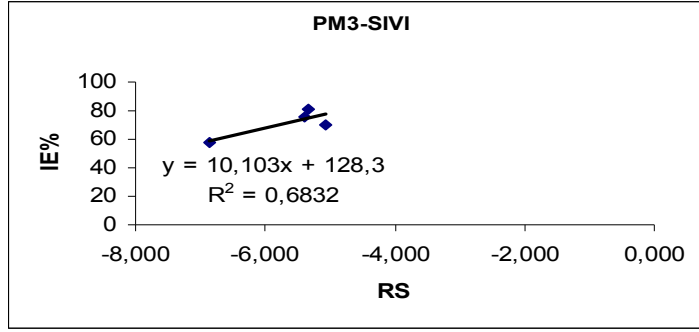




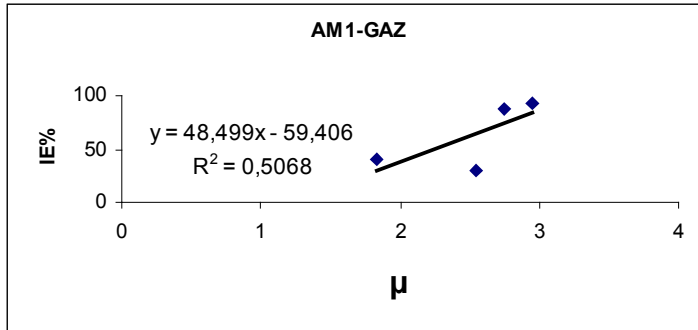
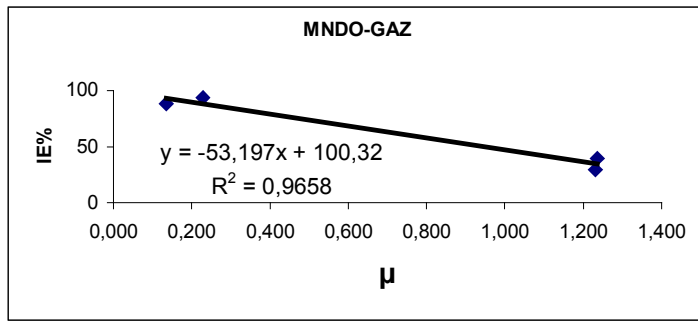
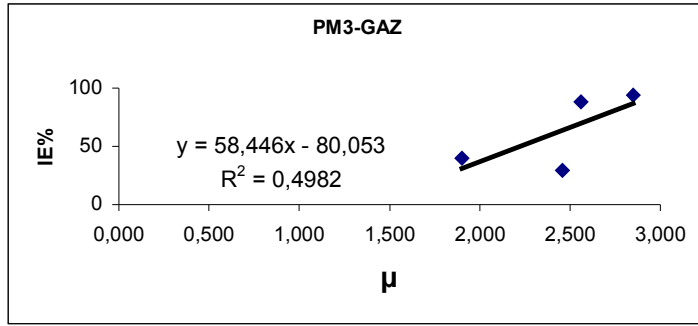
**Şekil 3.4. 25°C’de sıvı fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile hesaplanan İ.E – RS grafikleri**



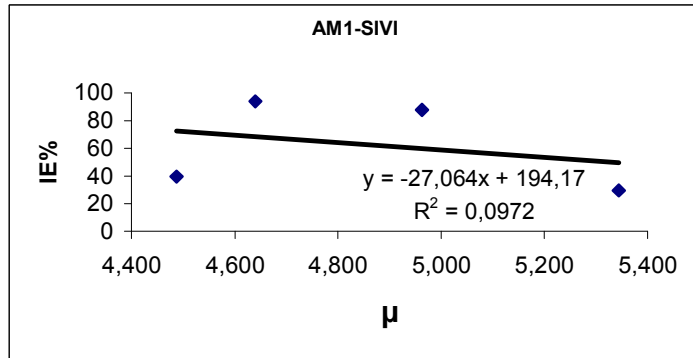
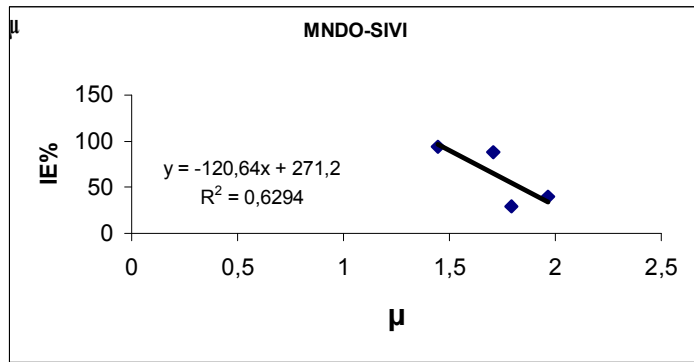
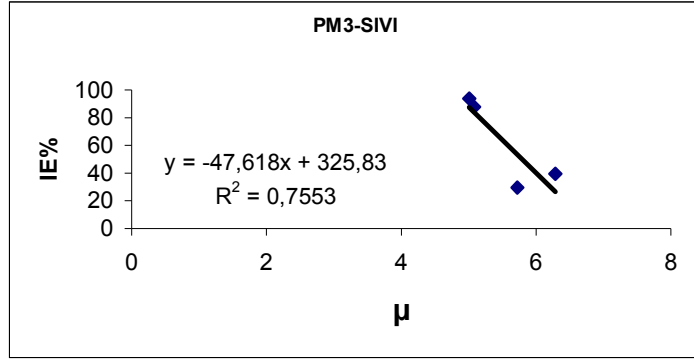
**Şekil 3.5. 25°C'de gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm'lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanan İ.E – RS grafikleri**



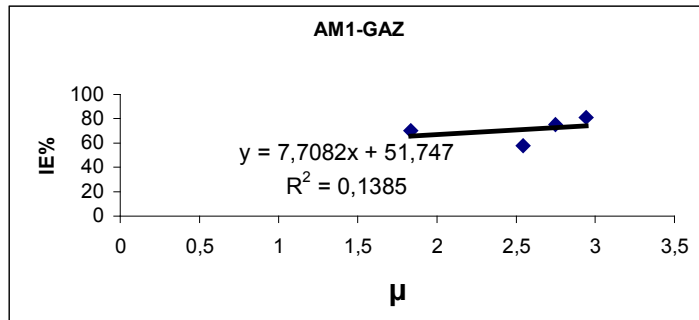
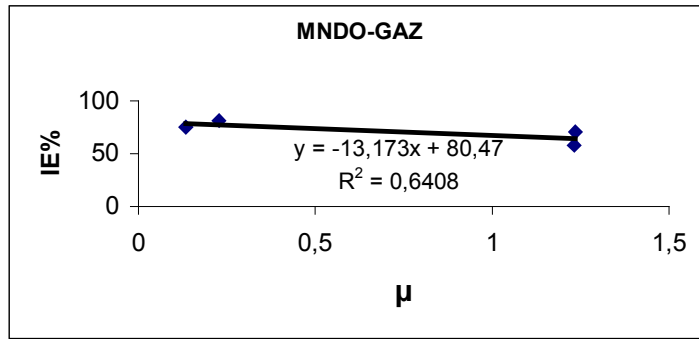
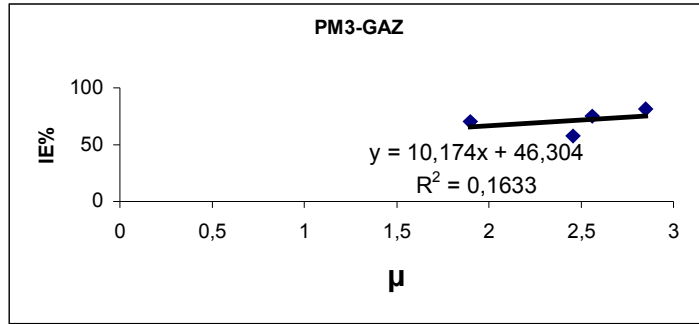
**Şekil 3.6. 25°C'de sıvı fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm'lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanan İ.E – RS grafikleri**



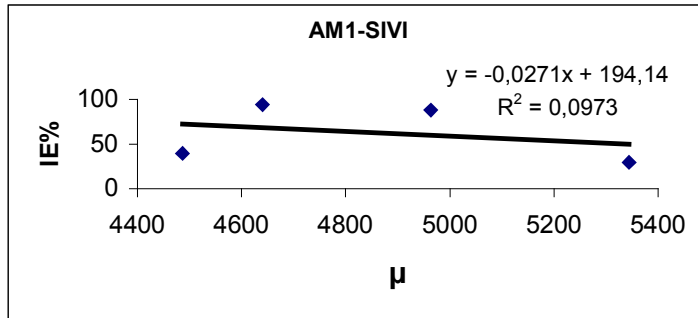
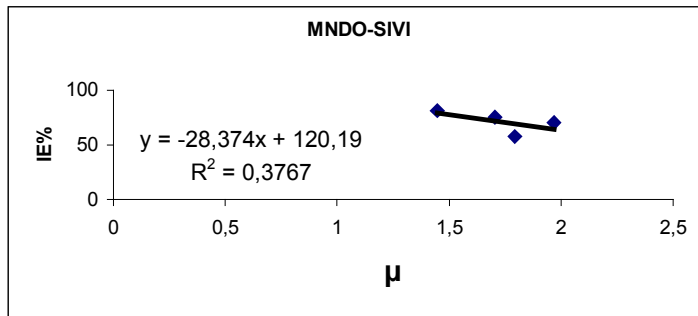
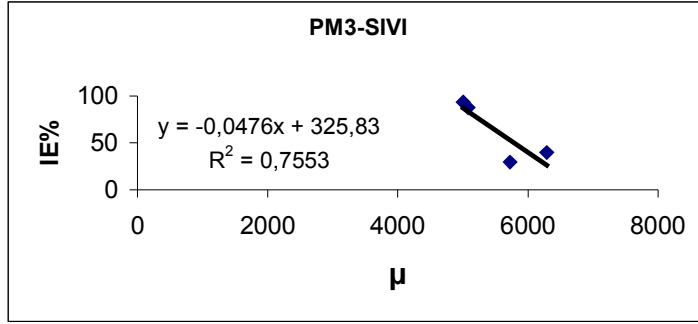
**Şekil 3.7. 25°C’de gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile hesaplanan İ.E –  $\mu$  grafikleri**



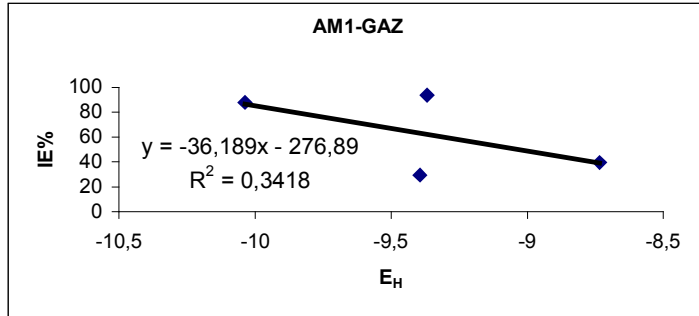
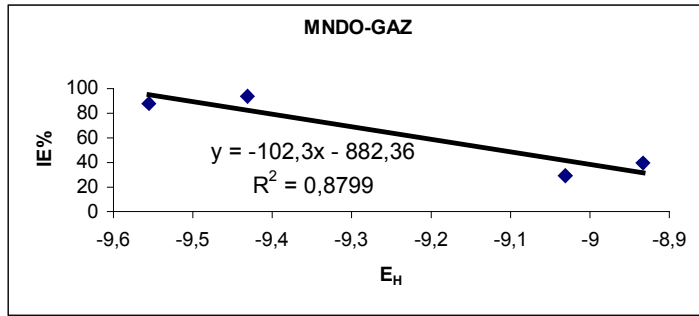
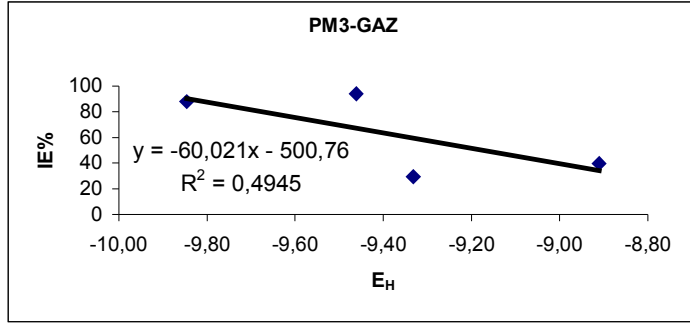
**Şekil 3.8. 25°C’de sıvı fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile hesaplanan İ.E –  $\mu$  grafikleri**



**Şekil 3.9. 25°C'de gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm'lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanan İ.E –  $\mu$  grafikleri**

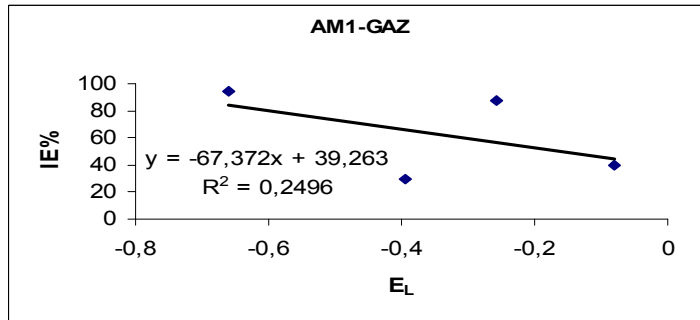
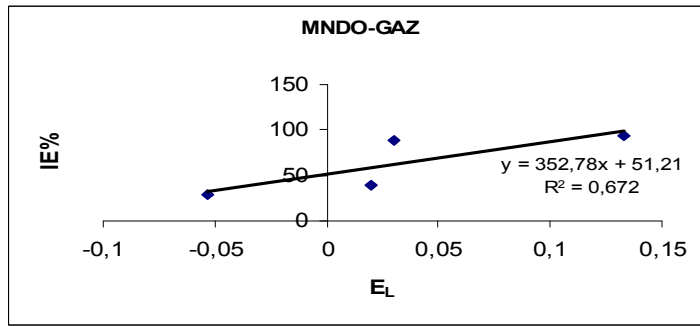
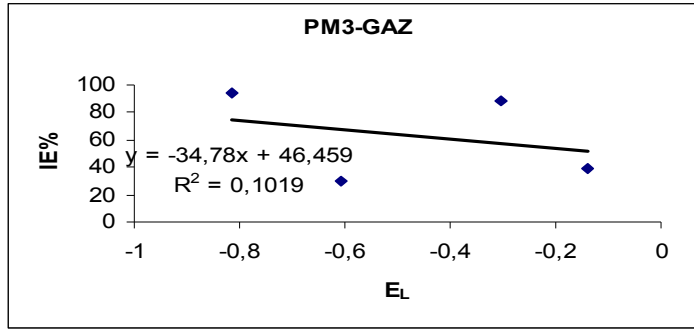


**Şekil 3.10. 25°C'de sıvı fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm'lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanan İ.E –  $\mu$  grafikleri**

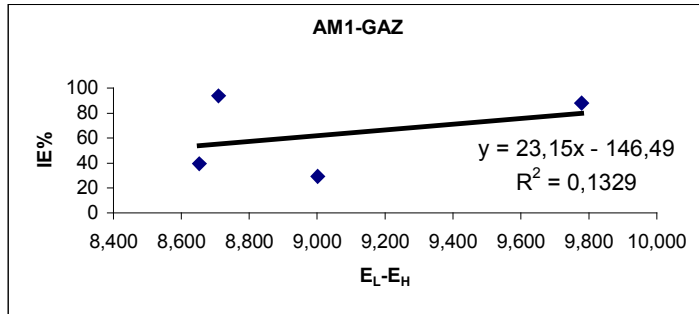
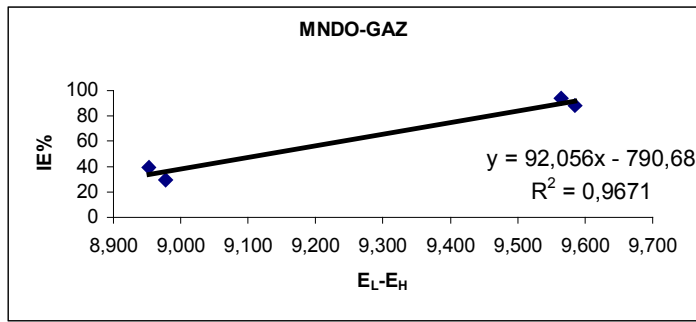
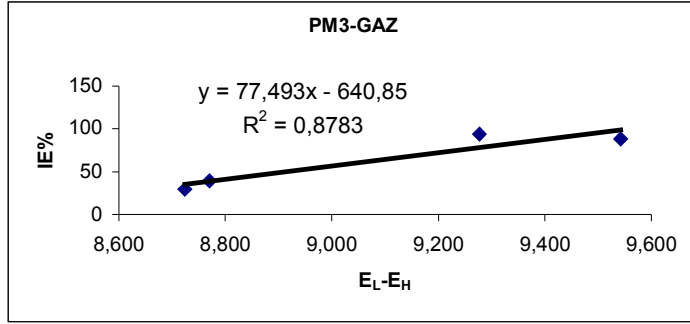


**Şekil 3.11. 25°C’de gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile hesaplanan İ.E –  $E_H$  grafikleri**

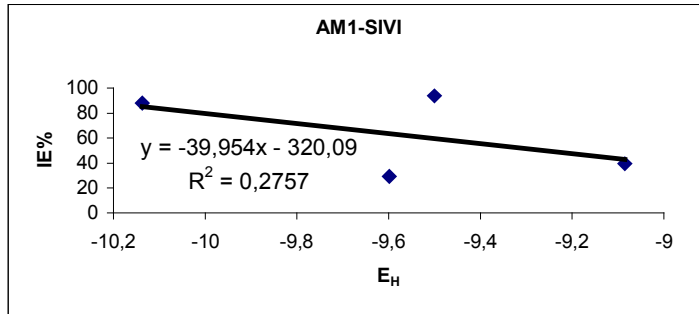
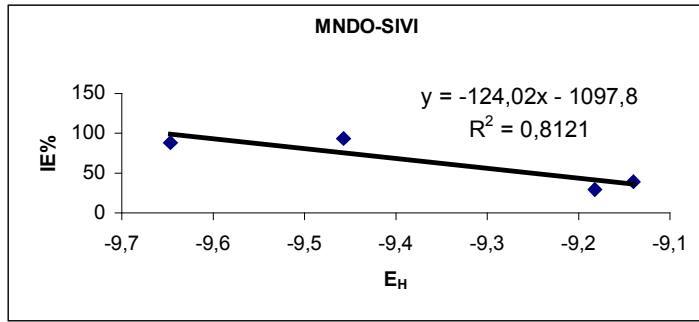
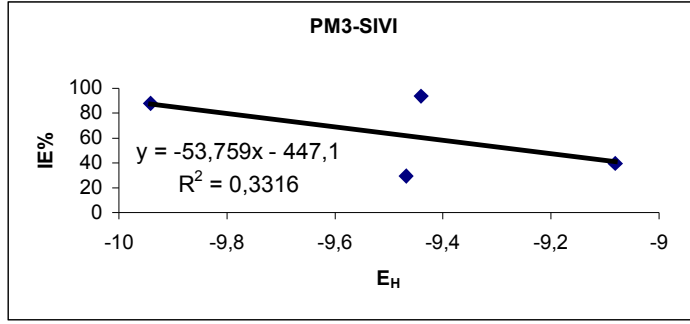




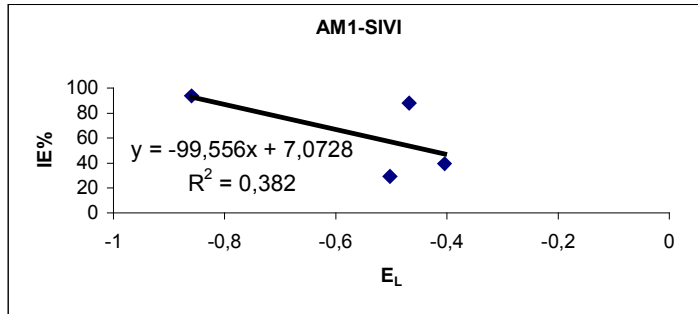
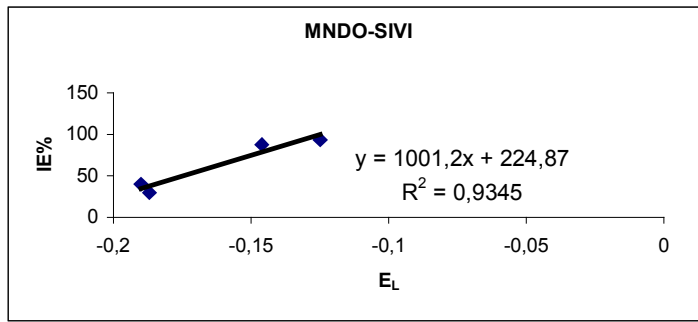
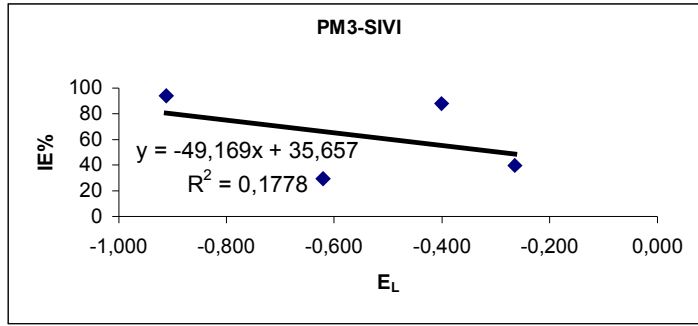
**Şekil 3.12. 25°C'de gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm'lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile hesaplanan İ.E – E<sub>L</sub> grafikleri**



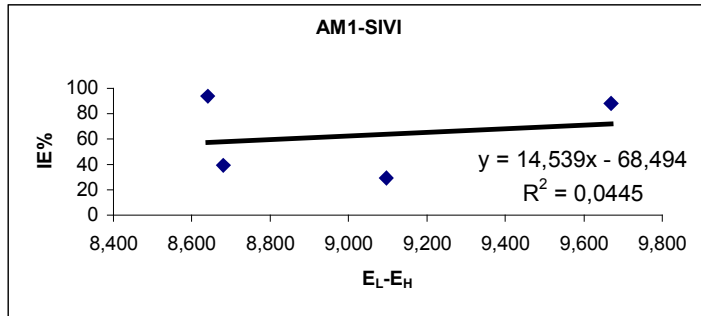
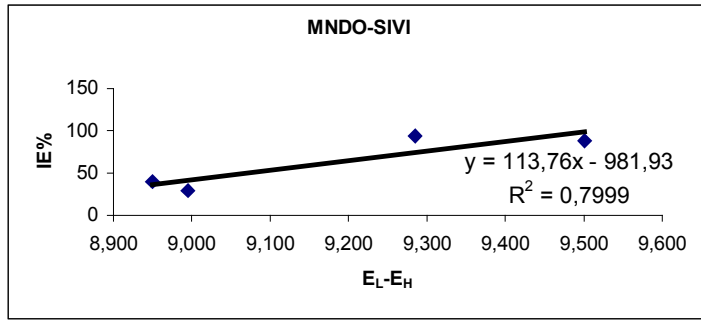
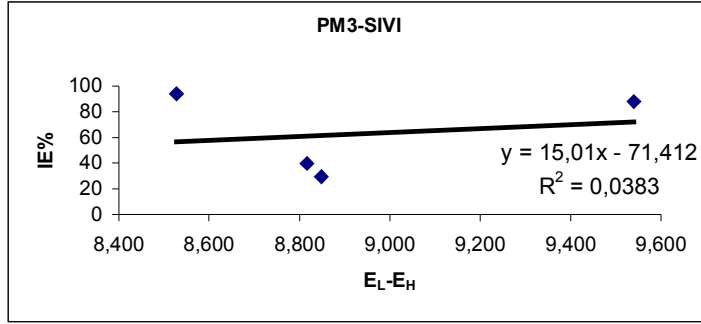
**Şekil 3.13. 25°C'de gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm'lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile hesaplanan İ.E –  $E_L - E_H$  grafikleri**



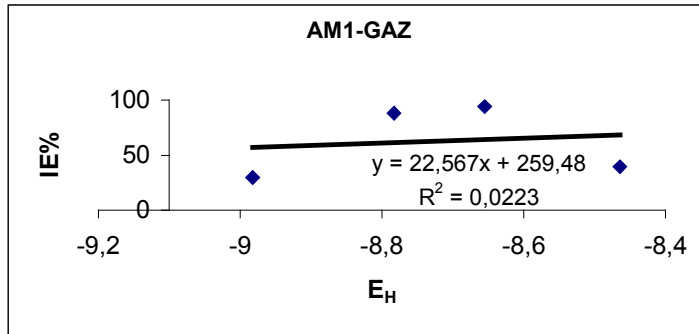
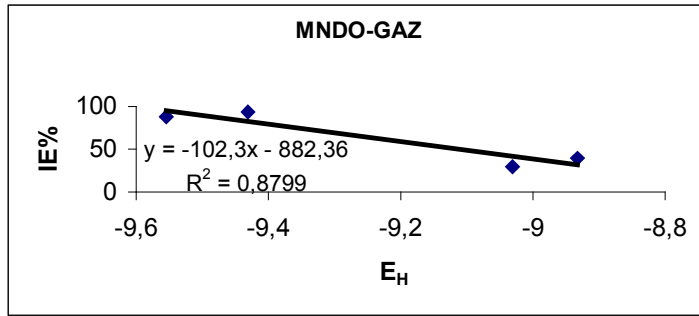
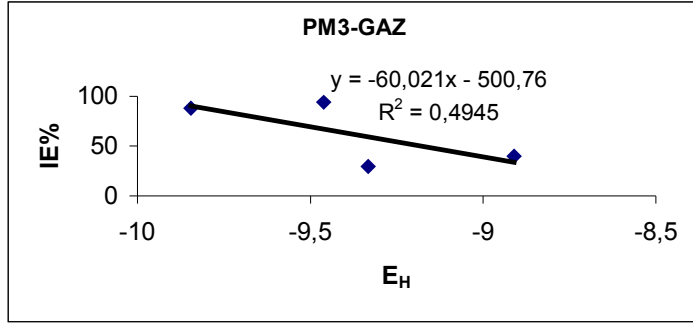
**Şekil 3.14. 25°C'de sıvı fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm'lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile hesaplanan İ.E –  $E_H$  grafikleri**



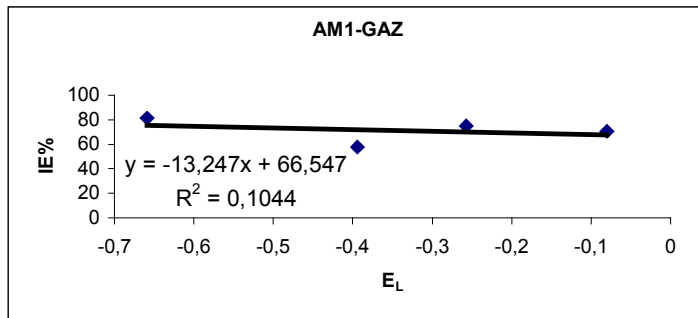
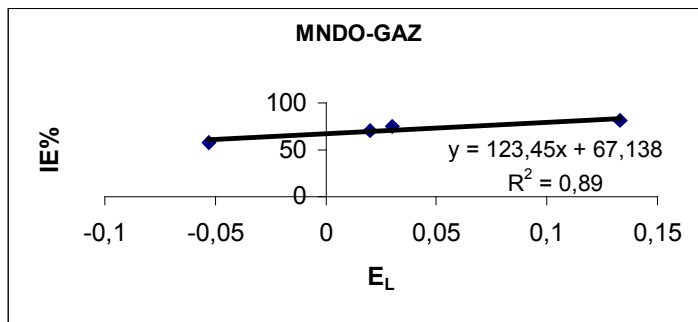
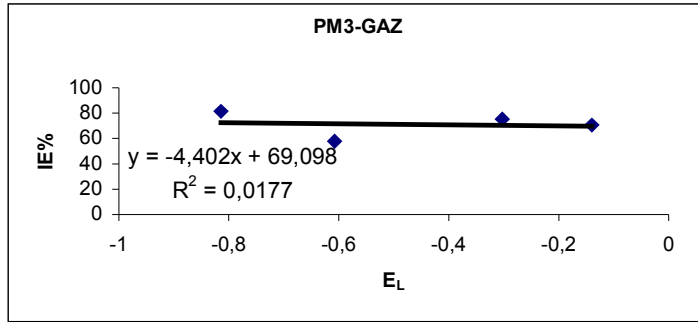
**Şekil 3.15.** 25°C'de sıvı fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm'lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile hesaplanan İ.E –  $E_L$  grafikleri



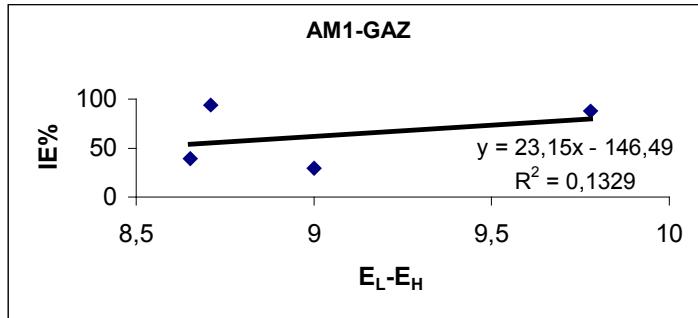
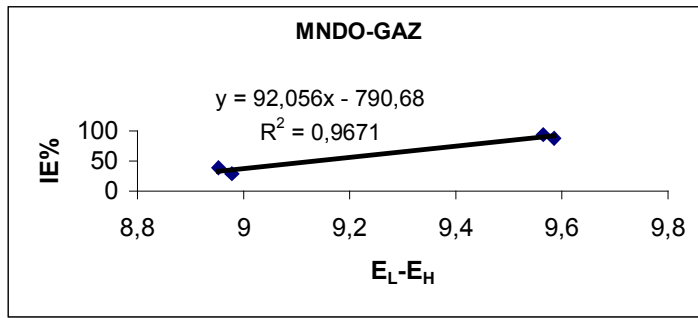
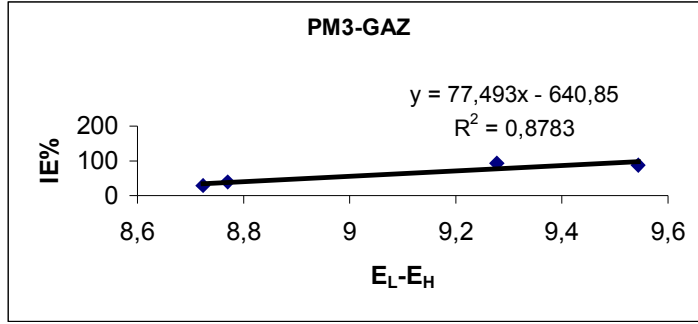
**Şekil 3.16. 25°C’de sıvı fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile hesaplanan İ.E –  $E_L$  –  $E_H$  grafikleri**



**Şekil 3.17. 25°C'de gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm'lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanan İ.E –  $E_H$  grafikleri**

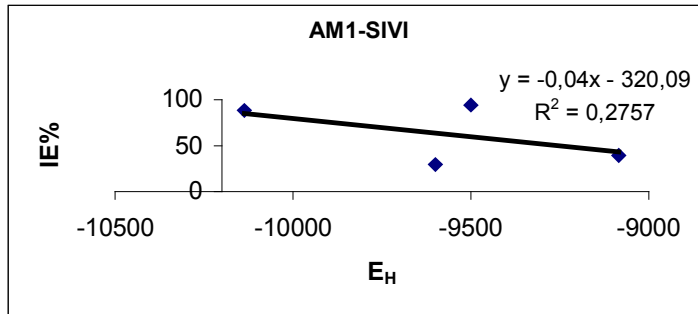
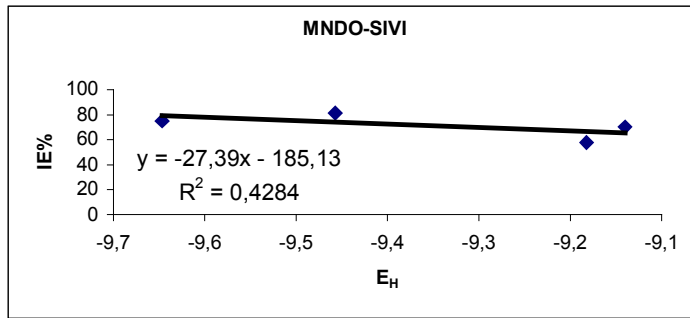
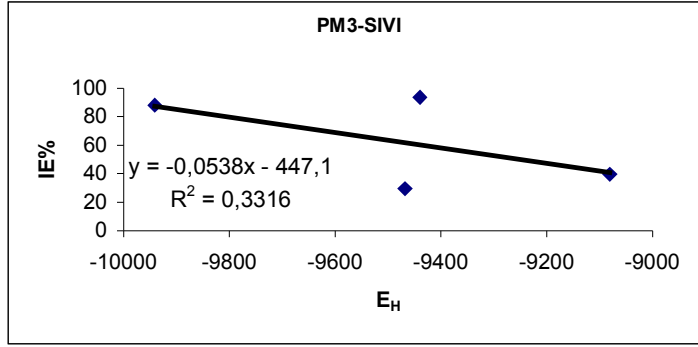


**Şekil 3.18. 25°C’de gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanan İ.E –  $E_L$  grafikleri**

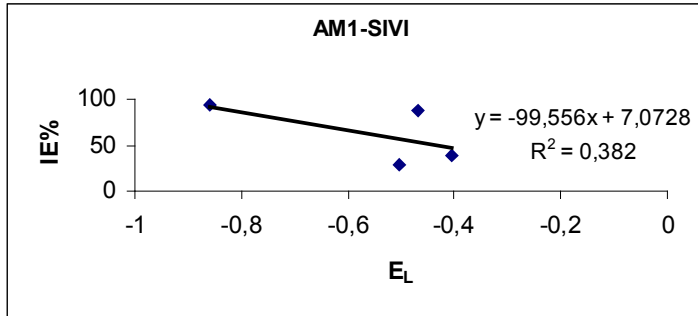
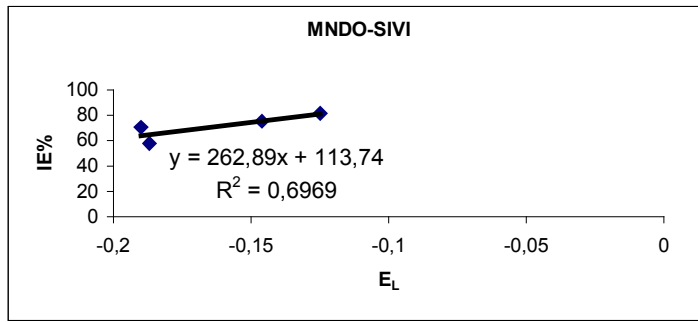
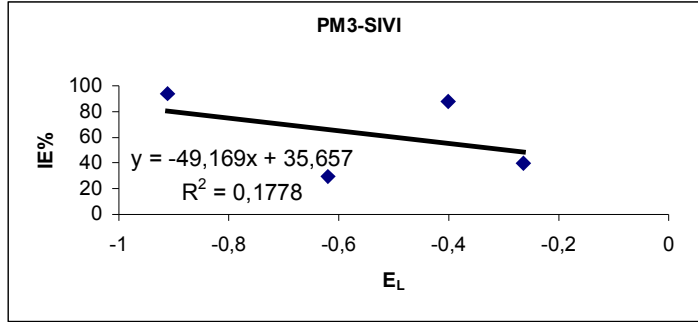


**Şekil 3.19.** 25°C'de gaz fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm'lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanan İ.E –  $E_L - E_H$  grafikleri

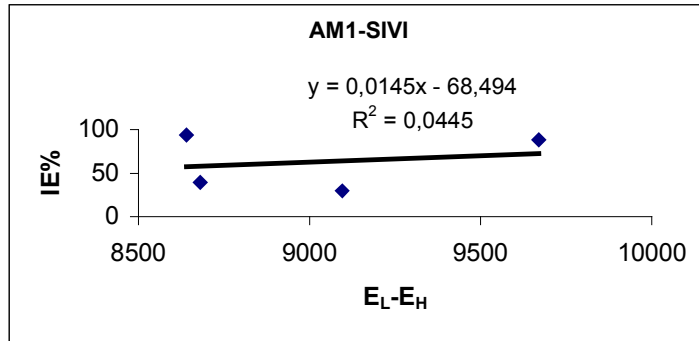
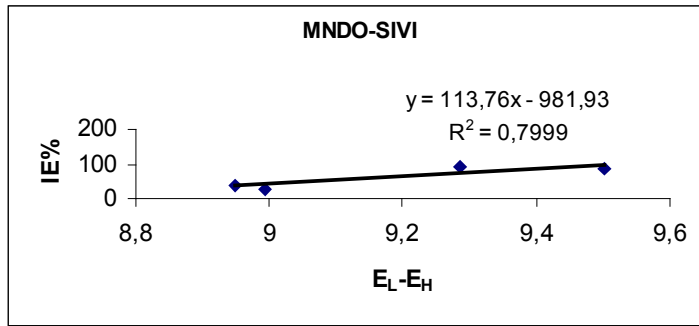
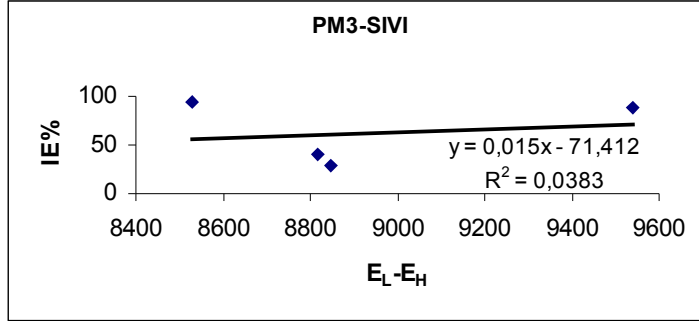




**Şekil 3.20. 25°C'de sıvı fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm'lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanan İ.E –  $E_H$  grafikleri**



**Şekil 3.21. 25°C’de sıvı fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm’lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanan İ.E –  $E_L$  grafikleri**



**Şekil 3.22. 25°C'de sıvı fazı PM3, MNDO ve AM1 yöntemlerine göre 500 ppm'lik hidrazin türevlerini içeren çözeltilerde tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanan İ.E –  $E_L - E_H$  grafikleri**

Ek1:PM3,MNDO,AM1 yarı deneysel yöntemlerine göre sıvı fazında bileşiklerin hesaplanan verileri

<b>PM3</b>	SAH	AAH	BAH	CAH
$\mu$	5,726	6.287	5.082	5.010
$E_H$	-9,468	-9.081	-9.941	-9.440
$E_L$	-0,62	-0.265	-0.401	-0.912
$E_L-E_H$	8.848	8.816	9.540	8.528
<b>MNDO</b>				
$\mu$	1.793	1.967	1.706	1.446
$E_H$	-9.182	-9.140	-9.647	-9.457
$E_L$	-0.187	-0.190	-0.146	-0.125
$E_L-E_H$	8.995	8.950	9.501	9.285
<b>AM1</b>				
$\mu$	5,343	4,487	4,963	4,640
$E_H$	-9,599	-9,085	-10,137	-9,5
$E_L$	-0,503	-0,404	-0,468	-0,859
$E_L-E_H$	9.096	8.681	9.669	8.641

Ek1:PM3,MNDO,AM1 yarı deneysel yöntemlerine göre gaz fazında bileşiklerin hesaplanan verileri

<b>PM3</b>	SAH	AAH	BAH	CAH
$\mu$	2,457	1,900	2,559	2,851
EH	-9.332	-8.910	-9.846	-9.461
EL	-0.608	-0.140	-0.303	-0.814
EL-EH	8.724	8,77	9.543	9.277
<b>MNDO</b>				
$\mu$	1,232	1,235	0,135	0,228
EH	-9,031	-8,933	-9,555	-9,431
EL	-0,053	0,02	0,03	0,133
EL-EH	8.978	8.953	9.585	9.564
<b>AM1</b>				
$\mu$	-35,774	1,834	2,747	2,94315
EH	-9,395	-8,733	-10,036	-9,368
EL	-0,394	-0,08	-0,257	-0,659
EL-EH	9.001	8.653	9.779	8.709

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdebal, M.S., El Miligiy, A.A., Reiners, G.And Lorenz, W.J., 1975, *Elektrochemica 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 Cairo 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, *Wrkstoffs und Korrosion*, Vol.33, 203.
- Erbil, M., 1984, *Korozyon – I*, Segem, Ankara.
- Evans, V.R., 1967, *The Corrosion and Oxidation of Metals Scientific Principles and Proctical Applications*, 1 – 17, 536 – 659.
- Goliak, Yu V., Beloglazov, S.M., 2000, *Procedings 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., Wang, Y.G., Chen, C.H., Yu, R., Lei, S.B., Ma, H.Y., Liu, De X., 1999, Corrosion Science, Vol.41.

M.A. Quraishi, M.A.W. Khan, M.Ajmal, S.Muralidharan, Elektrochim. Acta 13 (1995), 63.

M.A. Quraishi, M.A.W. Khan, M.Ajmal, S.Muralidharan, S.V.K. Iyer, Corrosion 53 (1997), 475.

M.A. Quraishi, 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.