

Alüminyumun Asidik Ortamda  
Elektrokimyasal Davranışına  
Bazı Difenolik Schiff Bazlarının Etkileri

Özlem Aykın

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Anabilim Dalı

Haziran 2010

The Effects of Some Diphenolic Schiff Bases  
on the Electrochemical Behaviour  
of Aluminum in Acidic Media

Özlem Aykın

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemistry

June 2010

Alüminyumun Asidik Ortamda Elektrokimyasal Davranışına Bazı Difenolik Schiff  
Bazlarının Etkileri

Özlem Aykın

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

Danışman: Doç. Dr. Aysel Yurt

Haziran 2010

## ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Özlem Aykın'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Alüminyumun Asidik Ortamda Elektrokimyasal Davranışına Bazı Difenolik Schiff Bazlarının Etkileri " başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Doç. Dr. Aysel Yurt

**İkinci Danışman** : -

### **Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

**Üye** : Doç. Dr. Aysel Yurt

**Üye** : Prof. Dr. Gözen Bereket

**Üye** : Prof. Dr. Vural Bütün

**Üye** : Doç. Dr. Mustafa Anık

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Arzu Pınarbaşı

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada 0.1 M HCl ortamında alüminyumun korozyonuna yeni sentezlenmiş farklı yapıdaki Schiff bazlarının – 1,3-Bis[2-(2-hidroksibenziliden amino)fenoksi]propan (P1); 1,3-Bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]propan (P2); 1,3-Bis[2-(5-bromo-2-hidroksibenziliden amino)fenoksi]propan (P3); 1,8-Bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3,6-dioksoktan (T2) ve 1,8-Bis[2-(5-bromo-2hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3,6-dioksoktan (T3) – inhibitör etkileri elektrokimyasal (potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, lineer polarizasyon) ve yüzey analizi yöntemleri (taramalı elektron mikroskobu, elektrokimyasal kuartz mikro terazi) kullanılarak araştırılmıştır.

Potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinin sonuçları, inhibitör etkinliği araştırılan Schiff bazlarının hepsinin alüminyum için inhibitör özelliği taşıdığını, bileşiklerin katodik inhibitörler olduğunu ve inhibitör etkinliğinin artan inhibitör derişimi ile arttığını göstermiştir. İnhibitör etkinliğinin derişimle artmasının moleküllerin metal yüzeyine adsorpsiyonundan kaynaklandığı, adsorpsiyonun Temkin adsorpsiyon izotermine uyduğu saptanmıştır, çizilen adsorpsiyon izotermelerinden yararlanılarak ternodinamik adsorpsiyon parametreleri olan adsorpsiyon denge sabiti, ve adsorpsiyon serbest enerjisi, değerleri hesaplanmıştır.

Elektrokimyasal kuartz mikro terazi yöntemi (EQCM) ile elde edilen sonuçlar, incelenen tüm Schiff bazlarının metalin çözünme hızını düşürdüğünü göstermiştir. Taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen yüzey görüntüleri de bu sonuçları doğrularak inhibitörlerin metalin çözünmesini azalttığını, korozyonu önlediğini belirlemiştir.

Çalışılan bileşiklerin inhibitör etkinliği sıralamasının  $P3 > P2 > P1$  ve  $T3 > T2$  şeklinde olduğu bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Alüminyum, korozyon, Schiff bazı, inhibitör, HCl.

## SUMMARY

In this study, the inhibition effect of novel synthesized Schiff base compounds, that are in different structures – 1,3-Bis[2-(5-hydroxybenzylidenamino)phenoxy]propane (P1), 1,3-Bis[2-(5-chloro-2-hydroxybenzylidenamino)phenoxy]propane (P2), 1,3-Bis[2-(5-bromo-2-hydroxybenzylidenamino)phenoxy]propane (P3), 1,8-Bis[2-(5-chloro-2-hydroxybenzylidenamino)phenoxy]-3,6-dioxooctane (T2), 1,8-Bis[2-(5-bromo-2-hydroxybenzylidenamino)phenoxy]-3,6-dioxooctane (T3) – on the corrosion behaviour of aluminium in 0.1 M HCl media were investigated by using electrochemical (potentiodynamic polarisation, electrochemical impedance spectroscopy, linear polarisation) and surface analyses (scanning electron microscope, electrochemical quartz mikrobalance) methods.

Results of potentiodynamic polarisation measurements have indicated that all Schiff bases, whose inhibitor efficiency is studied, hold the inhibitor distinction for aluminium, compounds are cathodic inhibitors and inhibitor efficiency increases with increasing inhibitor concentration. It's determined that the increase of inhibitor efficiency by concentration results from the adsorption of molecules to metal surface, and the adsorption fits to Temkin adsorption isotherm, adsorption equilibrium constant and free energy of adsorption, which are thermodynamic parameters of adsorption has been calculated by benefiting from the drawn adsorption isotherms.

Results obtained from electrochemical quartz microbalance (EQCM) revealed that all investigated Schiff bases decrease metal dissolution. Surface images obtained with scanning electron microscope determined by verifying these results that inhibitors decrease the dissolution of metal, prevent the corrosion.

The order of inhibition effect of these compounds was found to be  $P3 > P2 > P1$  and  $T3 > T2$ .

Keywords: Aluminium, corrosion, Schiff base, inhibitor, HCl.

## TEŞEKKÜR

“Alüminyumun Asidik Ortamda Elektrokimyasal Davranışına Bazı Difenolik Schiff Bazlarının Etkileri” konusundaki bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Doç. Dr. Aysel Yurt danışmanlığında yürütülmüştür.

Çalışmam esnasında yanımda olarak bilgilerini aktaran, beni daima destekleyen ve aynı zamanda dostluğunu esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Aysel YURT’a sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen - Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Gözen Bereket ve Öğretim Elemanı Sayın Araş. Gör. Dr. Berrin Duran’a çalışmalarımda destek oldukları ve Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Hakan Dal’a çalışmamda inhibitör olarak kullandığım Schiff bazlarını sentezlediği için teşekkürü bir borç bilirim.

Deneylerde kullandığımız cihazları ve kimyasalları 200719038 nolu ESOGÜ Araştırma Projesi ile sağladığı için ESOGÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı’na teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi çalışmalarım sırasında da desteklerini ve sevgilerini esirgemeyen canım anneme, babama, kardeşime ve değerli arkadaşlarım Serpil Şafak, Yeliz Taş, İrem Çakmakçı ve Olgu Yörük’e teşekkür ederim.

Özlem Aykın

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>v</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xiv</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Çalışmanın Amacı .....	1
1.2. Kaynak Araştırması .....	2
<b>2. TEORİK TEMELLER</b> .....	<b>11</b>
2.1. Alüminyum .....	11
2.2. Korozyon .....	12
2.3. Korozyon ve Elektrokimyasal Termodinamik .....	17
2.4. Korozyon ve Elektrokimyasal Kinetik.....	22
2.4.1. Karma potansiyel kuramı ve akım-potansiyel diyagramları .....	23
2.4.2. Pasiflik .....	27
2.5. Korozyonun Sınıflandırılması .....	29
2.5.1. Yerel (Bölgesel) korozyon .....	30
2.5.2. Yerel korozyonun sınıflandırılması .....	31
2.5.2.1. Çukur korozyon .....	31
2.6. Korozyon Test Yöntemleri .....	33
2.6.1. Korozyon hızının izlenmesi ve ölçülmesinde elektrokimyasal olmayan ölçüm yöntemleri .....	33
2.6.1.1. Korozyon hasarlarının göz veya mikroskop ile incelenmesi .....	33



## İÇİNDEKİLER (devam)

	<b><u>Sayfa</u></b>
2.6.1.2. Kimyasal analiz yöntemi ile inceleme .....	34
2.6.1.3. Elektriksel yöntem .....	34
2.6.1.4. Kalınlık ölçüm yöntemleri .....	35
2.6.2. Korozyon hızının izlenmesi ve ölçülmesindeki elektrokimyasal yöntemler.....	35
2.6.2.1. Galvanostatik yöntem .....	35
2.6.2.2. Potansiyodinamik yöntem .....	35
2.6.2.3. Potansiyostatik yöntem .....	36
2.6.2.4. Elektrokimyasal empedans yöntemi .....	36
2.6.2.5. Elektrokimyasal kuartz kristal mikro terazi (EQCM) yöntemi .....	36
2.7. Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri .....	37
2.7.1. Tafel ekstrapolasyon yöntemi .....	37
2.7.2. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu .....	37
2.7.3. Lineer polarizasyon yöntemi .....	39
2.7.4. Nyquist diyagramları .....	40
2.7.5. Kütle değişimi-frekans diyagramları .....	41
2.8. Metalleri Korozyondan Koruma Yöntemleri .....	42
2.9. İnhibitörler .....	44
2.9.1. Organik inhibitörler .....	45
2.9.2. İnhibitör etkinliğinin belirlenmesi .....	46
2.9.3. İnhibitörlerin korozyon karakteristiklerine etkisi .....	47
2.10. Adsorpsiyon ve Sınıflandırılması .....	50
2.10.1. Adsorpsiyon izotermi .....	53
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>56</b>
3.1. Kullanılan Elektrotlar .....	56

**İÇİNDEKİLER (devam)**

	<b><u>Sayfa</u></b>
3.2. Çalışma Elektrodunun Hazırlanması .....	56
3.3. Kullanılan İnhibitörler .....	57
3.4. Kullanılan Araçlar .....	58
3.5. Deneyleerin Yapılışı .....	59
<b>4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA .....</b>	<b>62</b>
4.1. Polarizasyon Ölçümlerinden Elde Edilen Derişime Bağlı Sonuçlar .....	63
4.2. EIS ve Lineer Polarizasyon Yöntemiyle Elde Edilen Sonuçlar .....	67
4.3. Elektrokimyasal Kuartz Kristal Mikro Terazı (EQCM) Ölçüm Sonuçları .....	80
4.4. Elektron Mikroskopu (SEM) Analiz Deney Sonuçları .....	84
<b>5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER .....</b>	<b>88</b>
<b>KAYNAKLAR DİZİNİ .....</b>	<b>89</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Potansiyel - pH diyagramlarındaki bölgelerin anlamları .....	18
2.2 Alüminyum için potansiyel - pH diyagramı .....	19
2.3 Bir tepkimenin yük aktarım olayı .....	25
2.4 Asitli ortamda korozyona uğrayan bir metal için E-logi eğrisi .....	25
2.5 Aktif-pasif geçişli bir metal için E-logi eğrisi .....	28
2.6 pH değeri ve sıcaklığın pasif bölge üzerine etkisi .....	29
2.7 Alüminyum alaşımlarının asit çözeltisinde çukur oluşum mekanizması ....	32
2.8 Katodik E - log i polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu .....	38
2.9 Lineer polarizasyon eğrisi .....	39
2.10 Metal - çözelti ara yüzeyindeki elektrokimyasal eşdeğer devre .....	40
2.11 AC empedans yöntemiyle elde edilen Nyquist diyagramı .....	41
2.12 Kütle değişimi- frekans ölçümü için kullanılan deney düzeneği.....	42
2.13 Anodik inhibitörün korozyon hızına etkisi .....	48
2.14 Anodik inhibitörlerin pasifleşmeye etkisi .....	48
2.15 Katodik inhibitörlerin korozyon hızına ve pasifleşmeye etkisi .....	49
2.16 Karma inhibitör etkisi .....	50
3.1 Deney elektrodu .....	56
3.2 Korozyon hücresi .....	59
3.3 Deney düzeneği .....	60
3.4 EQCM deney düzeneği .....	61
4.1 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde P1 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri .....	63
4.2 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde P2 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri .....	64

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
4.3 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde P3 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri .....	64
4.4 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde T2 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri .....	65
4.5 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde T3 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri .....	65
4.6 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde P1 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Nyquist diyagramları .....	68
4.7 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde P2 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Nyquist diyagramları .....	69
4.8 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde P3 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Nyquist diyagramları .....	69
4.9 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde T2 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Nyquist diyagramları .....	70
4.10 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde T3 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Nyquist diyagramları .....	70
4.12 Alüminyumun 0.1 M HCl içerisinde P1 içeren çözeltide PP, EIS Temkin adsorpsiyon izotermi .....	74
4.13 Alüminyumun 0.1 M HCl içerisinde P2 içeren çözeltide PP, EIS Temkin adsorpsiyon izotermi .....	75
4.14 Alüminyumun 0.1 M HCl içerisinde P3 içeren çözeltide PP, EIS Temkin adsorpsiyon izotermi .....	75
4.15 Alüminyumun 0.1 M HCl içerisinde T2 içeren çözeltide PP, EIS Temkin adsorpsiyon izotermi .....	76
4.16 Alüminyumun 0.1 M HCl içerisinde T3 içeren çözeltide PP, EIS Temkin adsorpsiyon izotermi .....	76
4.17 Al-EQCM elektrodunun 0.1 M HCl ortamında frekans değişimi-zaman, kütle değişimi-zaman grafikleri .....	81
4.18 Al-EQCM elektrodunun 0.1 M HCl ortamında frekans değişimi-zaman, potansiyel-zaman grafikleri .....	81

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.19	0.1 M HCl + $1 \times 10^{-4}$ M P1, P2 ve P3 içeren ortamda Al-EQCM elektrodu üzerindeki zamana bağlı kütle değişimi grafiği ..... 82
4.20	0.1 M HCl + $1 \times 10^{-4}$ M T2 ve T3 içeren ortamda Al-EQCM elektrodu üzerindeki zamana bağlı kütle değişimi grafiği ..... 83
4.21	0.1 M HCl çözeltisi içerisinde alüminyumun SEM görüntüleri ..... 84
4.22	0.1 M HCl + $1 \times 10^{-4}$ M P1 içeren çözeltisi içerisinde alüminyumun SEM görüntüsü ..... 85
4.23	0.1 M HCl + $1 \times 10^{-4}$ M P2 içeren çözeltisi içerisinde alüminyumun SEM görüntüsü ..... 85
4.24	0.1 M HCl + $1 \times 10^{-4}$ M P3 içeren çözeltisi içerisinde alüminyumun SEM görüntüsü ..... 85
4.25	0.1 M HCl + $1 \times 10^{-4}$ M T2 içeren çözeltisi içerisinde alüminyumun SEM görüntüsü..... 86
4.26	0.1 M HCl + $1 \times 10^{-4}$ M T3 içeren çözeltisi içerisinde alüminyumun SEM görüntüsü..... 86

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

<b><u>Çizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1 Korozyon ortamları ve bunlara ait korozyon süreçleri .....	16
2.2 Korozyon inhibitörleri ve etki mekanizmaları .....	44
2.3 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar .....	51
3.1 İnhibitör etkinlikleri incelenen Schiff bazlarının formülleri ve adlandırılması .....	57
4.1 Alüminyumun 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde Schiff bazları içeren çözeltilerde Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile elde edilen korozyon karakteristikleri .....	66
4.2 Alüminyumun 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde Schiff bazları içeren çözeltilerde EIS yöntemi ile elde edilen elektrokimyasal parametreleri .....	71
4.3 Alüminyumun 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde Schiff bazları içeren çözeltilerde lineer polarizasyon yöntemi ile elde edilen elektrokimyasal parametreleri .....	73
4.4 Schiff bazlarının 0.1 M HCl içerisindeki alüminyum için elde edilen termodinamik adsorpsiyon parametreleri .....	77
4.5 Alüminyumun 0.1M HCl ortamında $1 \times 10^{-4}$ M Schiff bazları içeren çözeltilerde EQCM yöntemi ile çözünme aşamasında elde edilen elektrokimyasal parametreleri .....	84

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

#### 1.1. Çalışmanın Amacı

Alüminyum, hafiflik, korozyona dayanıklılık, yüksek ısı ve elektriksel iletkenlik, güzel görünüş ve kolay işlenebilme gibi bazı üstün özellikleri nedeniyle endüstride önemli kullanım alanına sahiptir. Alüminyumun kullanımını arttıran önemli özelliklerinden birisi de korozyona karşı göstermiş olduğu dirençtir. Alüminyum ve alaşımlarının uzun ömürlü olması çeşitli ortamlarda kolaylıkla oksitlenerek yüzeyinin alüminyum hidroksit ve/veya alüminyum oksitle kaplanması ile ilişkilidir. Oluşan film tabakası korozyon hızını kontrol ederek metali daha ileri oksidasyondan korur (Weissbach, 2000). Ancak bazılar, bazı asitler ve tuzlar oluşan oksit tabakasını çözerler. Zayıf oksit filmi klorürlü ortamda lokal etkilerden daha fazla zarar görür ve bu şekilde metalin korozyona uğramasına sebep olur (Seri, 2002).

Korozyon; ekonomik boyut, güvenlik ve çevresel etkiler nedeniyle endüstrinin en önemli sorunları arasındadır. Korozyonun önlenmesinde pek çok yöntem bulunmakla birlikte, kapalı sistemlerde ve metali koruyucu bir tabaka olarak kullanılan boya sanayinde en çok tercih edilen yöntem inhibitör kullanımınıdır. Özellikle organik inhibitörlerin farklı metallerin farklı ortamlardaki korozyonlarına etkilerinin incelendiği pek çok bilimsel çalışma bulunmakla birlikte, daha iyi koruma sağlayacak çevre dostu ve ucuz inhibitör arayışları devam etmektedir (Leçe, 2008).

Endüstrinin bir çok alanında metal yüzeyinde biriken istenmeyen maddelerin ve korozyon ürünlerinin yüzeyden uzaklaştırılması ve metalin yeni proseslere hazırlanması amacıyla metal hidroklorik asit veya sülfürik asit ile temizlenmektedir. Pickling adı verilen bu asitle temizleme sürecinde metal korozyona uğrayacağından, metali korumak amacıyla organik inhibitörler kullanılmaktadır. Asidik ortamda kullanılan, yapılarında N, O, S gibi heteroatomlar içeren organik inhibitörler etkin inhibitör özelliği

göstermektedir (Leçe, 2008). Bu tip organik maddeler yapılarındaki eşleşmemiş elektron içeren heteroatomlarından metal ile koordine kovalent bağ oluşturması ile inhibitör etkisi oluşturmaktadır. Yapısında  $\pi$  elektronları bulunan organik bileşikler genel olarak  $\pi$  orbitallerinden metalin d orbitallerine bağlanarak  $\pi$ -d etkileşimi yardımıyla koordine kovalent bağ oluşumu ile metal yüzeyine adsorplanarak inhibasyon sağlamaktadır. Adsorpsiyon süreci; organik molekülün yapısına, metalin doğası ve yüzey yüküne, molekül üzerindeki yük dağılımına, aşındırıcı ortamın türüne bağlıdır.

$R_2C = NR'$  şeklinde genel formüle sahip olan keton veya aldehit ile aminin kondenzasyon ürünü olan Schiff bazları yapılarında hem heteroatom hem de  $\pi$  elektronları içeren organik inhibitörler olarak sınıflandırılır. Schiff bazları, yüksek inhibasyon sağlamakla birlikte düşük maliyetli olması ve kolay sentezlenmesi bakımından inhibitör uygulamalarında önemli yer tutmaktadırlar (Jacop, 2009; Abdel-Gaber, 2009).

Bu çalışmada 0.1 M HCl içerisinde alüminyumun korozyonuna, yeni sentezlenen farklı yapıdaki beş Schiff bazının -1,3-Bis[2-(2-hidroksibenziliden amino)fenoksi]propan (P1), 1,3-Bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]propan (P2), 1,3-Bis[2-(5-bromo-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]propan (P3), 1,8-Bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenziliden amino)fenoksi]-3,6-dioksoktan (T2) ve 1,8-Bis[2-(5-bromo-2-hidroksibenziliden amino)fenoksi]-3,6-dioksoktan (T3)-inhibitör etkilerinin elektrokimyasal yöntemlerle araştırılması ve elde edilecek termodinamik ve elektrokimyasal parametreler ile inhibasyon mekanizmasının aydınlatılması hedeflenmiştir.

## 1.2. Kaynak Araştırması

Literatürde organik inhibitörlerin farklı metallerin farklı ortamlardaki korozyonlarının incelendiği pek çok bilimsel çalışma bulunmakta, buna rağmen daha iyi koruma sağlayan inhibitör arayışı devam etmektedir. Bu amaç doğrultusunda farklı çalışmalar incelenmiş ve çalışmamıza yön göstermesi hedeflenmiştir.



Sherif ve Park oksijenli ve oksijensiz 0.05 M NaCl çözeltisinde 1,4-Naftokinon (NQ) bileşiminin alüminyumun korozyon davranışı üzerine etkisini incelemek amacıyla potansiyodinamik polarizasyon, kronoamperometri, açık devre potansiyeli ölçümü, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), dönüşümlü voltametri ve kuartz kristal analizi yöntemleri ile araştırmışlardır. Yaptıkları ölçümlerde hem oksijenli hem de oksijensiz ortamda; ortama NQ eklenmesi ile belli bir değere kadar metalin korozyonunun ve pasif bölgedeki anodik akım yoğunluğu değerlerinin azaldığını, yüzey direnci ve polarizasyon dirençlerinin arttığını, korozyon potansiyeli ve çukur oluşum potansiyelinin pozitif yönde kaydığını gözlemişlerdir. Bununla birlikte, NQ'nun iyi bir inhibitör olmasının yanı sıra oksijensiz ortamda oksijenli ortamdaki kadar etkili olduğunu saptamış ve her iki ortamda da en yüksek inhibitör etkinliğinin  $1 \times 10^{-3}$  M'da elde etmişlerdir. Açık devre potansiyelinin daha pozitif kayması ile adsorplanan NQ moleküllerinin klor iyonlarının saldırganlığını azaltmasından kaynaklandığı sonucuna ulaşmışlardır. Düşük akımlardaki küçük dalgalanmaların sonucunda NQ moleküllerinin yüzeye adsorplandıklarını ve klor ataklarından yüzeyi koruduklarını belirlemiş ve bu sonucu taramalı elektron mikroskobu ile yüzeyi inceleyerek doğrulamışlardır. Alüminyum yüzeyine adsorplanan molekül miktarının tek tabaka oluşumu için gerekli molekül sayısından daha fazla olması sonucunda kuartz kristal analizi yöntemi ile NQ moleküllerinin alüminyum oksit filmi üzerine kuvvetli adsorplandığı sonucuna ulaşmışlardır (Sherif and Park, 2005).

Li ve arkadaşları %3.5'lük NaCl çözeltisinde 8-Hidroksi-Kinolin ve 8-Hidroksi-Kinolin-5-Sülfonik asit olarak isimlendirilen iki floresens kinolin bileşiminin 2024-T3 alüminyum alaşımının korozyonuna karşı davranışlarına etkilerini araştırmışlardır. Bu çalışmada açık devre potansiyeli ölçümü (OCP), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), potansiyodinamik polarizasyon ve taramalı elektron mikroskobu ile yüzey analizi yöntemlerinden yararlanılmışlardır. Her iki bileşimin de benzer yapıya sahip olmasına rağmen  $-HSO_3$  grubu içeren bileşimin aktivatör; diğer bileşimin ise metal yüzeyinin aktif merkezlerini adsorplanarak bloke etmesi sebebiyle karma tip inhibitör olarak davrandığını gözlemişlerdir. Yüzey analizleri ve elektrokimyasal ölçümlerden 8HQ'nun inhibasyon mekanizmasının adsorbsiyon tabakasına bağlı olduğu sonucuna ulaşmışlardır (Li, et al., 2006).

Abdel-Gaber ve arkadaşları, çeliğin 1.0 M sülfürik asit çözeltisinde korozyon davranışları üzerine N,N'-bis(salisilaldehid)-1,3-diaminopropan (Salpr) ve bu bileşiğin kobalt kompleksinin etkilerini elektrokimyasal empedans spektroskopisi(EIS), potansiyodinamik polarizasyon ve spektrometrik yöntemler ile incelemişlerdir. Potansiyodinamik polarizasyon yöntemi ile bu bileşiğin anodik tepkime üzerinde düşük etkiye sahip olmasına rağmen, katodik tepkime üzerinde daha belirgin etkiye sahip olduğu ve bunun sonucunda katodik tip inhibitör davranışını sergilediğini saptamışlardır. Korozyon potansiyelinin neredeyse hiç değişmemesi sebebiyle bileşiğin pickling inhibitörü olabileceğine işaret etmişlerdir. EIS ölçümlerinde artan Salpr derişimi ile inhibitör etkinliğinde artma gözlenmiş ve bunun molekülün metal yüzeyine adsorpsiyonunun sonucu olduğunu önermişlerdir. Salpr bileşiğinin adsorpsiyon davranışının benzen halkası ve çift bağlardaki  $\pi$  elektronları ile N atomundaki eşleşmemiş elektron çiftlerinin varlığına dayandığını savunmuşlardır. Çalışılan yöntemlerden elde edilen sonuçlar inhibitörlerin metal yüzeyine Flory-Huggins adsorpsiyon izotermine göre adsorplandığını, bu sonuçlar neticesinde Co(Salpr) bileşiğinin K sabiti ve inhibitör etkinliği değerlerinin daha büyük olması nedeniyle daha iyi inhibitör olduğunu saptamışlardır (Abdel-Gaber, et al., 2009).

Jacop ve Parameswaran yumuşak çeliğin 1.0 M HCl çözeltisindeki heterosiklik bir Schiff bazı olan furoin tiyosemikarbazonun inhibitör performansını ağırlık azalması, Tafel polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile araştırmışlardır. Ağırlık azalması yöntemi sonuçlarına göre inhibitör derişimi arttıkça inhibitör etkinliğinin arttığını gözlemişlerdir. Molekülün yapısında azometin grubu, N, O ve S atomları içermesi sebebiyle adsorpsiyon inhibitörü gibi davranarak metal yüzeyinde adsorpsiyon ile koruma sağladığı ve inhibitör etkinliğinin derişime bağlı olarak artmasının, bileşiğin metal yüzeyine adsorpsiyonundan kaynaklandığı sonucunu elde etmişlerdir. Sıcaklık etkileşimini incelemek amacıyla üç farklı sıcaklıkta ağırlık azalması yöntemini kullanarak sıcaklık artışı ile inhibitör etkinliğinin azaldığını gözlemişlerdir. Bu etkiyi yumuşak çelik ile inhibitör arasındaki zayıf adsorpsiyonun sıcaklık artışı ile moleküllerin metal yüzeyinden desorplanması ile açıklamışlardır. Tafel polarizasyon yönteminde inhibitör derişimindeki artış ile inhibitör etkinliğinin belli bir değere kadar arttığını, kritik bir derişimin üzerinde ise inhibitör etkinliğinde

azalma olduğunu gözlemişlerdir. Korozyon potansiyelinin inhibitör derişimiyle değişmezken, artan derişim ile anodik katodik akım yoğunluklarının azalması sonucuna dayanarak inhibitörleri karma tip olarak nitelendirmişlerdir. İnhibitör adsorpsiyon performansının bileşimin metal yüzeyine adsorpsiyonu ile olduğunu ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu saptamışlardır (Jacop and Parameswaran, 2009).

Zhang ve Hua alüminyumun korozyonuna 1.0 M HCl ortamında sentezlenen 1-bütül-3-metilimidazolyumklorür (BMIC), 1-hekzil-3-metilimidazolyumklorür (HMIC) ve 1-oktil-3-metilimidazolyumklorür (OMIC) bileşiminin inhibitör etkilerini potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve ağırlık azalması yöntemleri kullanılarak araştırmışlardır. Tüm ölçümler sonucunda inhibitörlerin derişimlerinin artmasıyla inhibitör etkinliklerinin arttığı, inhibitör etkinliği sıralamasının bileşiğe bağlı olan süstitüent grup sayısı ve zincir uzunluğu artıkça arttığı sonucunu bulmuşlardır. Polarizasyon eğrilerinde, hem anodik hem de katodik eğimlerde azalma izlendiğinden inhibitörlerin karma tip olduğu bununla birlikte inhibitör derişiminin artması ile eğrilerin daha negatife yönelmesi ile katodik etkinin anodikten daha fazla olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Sıcaklık etkisi incelendiğinde, artan sıcaklığın desorpsiyona sebep olmasından dolayı inhibitör etkinliğinde azalma olduğunu bulmuşlardır. Termodinamik aktivasyon parametreleri ( $E_a$  ve  $\Delta H$ ) inhibitörlü ortamda inhibitörsüz ortama göre daha yüksek olduğunu, inhibitör derişiminin artmasıyla bu parametrelerin arttığını gözlemişlerdir.  $\Delta G$  ve  $\Delta H$  değerlerinin negatif olması nedeniyle adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve ekzotermik olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Çalışılan moleküllerin metal yüzeyine adsorpsiyon ile tutunarak metali korozyona karşı koruma sağladığı ve adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğu sonucunu elde etmişlerdir (Zhang and Hua, 2009).

Abd El Rehim ve arkadaşları saf alüminyum, (Al+%6Cu) ve (Al+%6Si) alaşımlarının 1.0 M HCl çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (10-60°C) arasında inhibitör özelliği incelenen non-iyonik yüzey aktif madde dodesil fenol etoksitin inhibasyon özelliğini potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile araştırmışlardır. İnhibitör derişiminin artması ile yüzeyin adsorpsiyonla kaplanarak korozyon hızında azalma olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

İnhibitör etkinliğinin metalin türüne bağlı olduğunu ve inhibitörün metal üzerine etkinlik sıralamasının alaşımdaki metallere göre farklılık gösterdiğini gözlemişlerdir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinde derişimin artmasıyla hem anodik hem de katodik tarafın etkilendiğini fakat anodik etkinin daha fazla olduğunu gözlemişlerdir.  $E_{kor}$  değerinin de pozitif kayması ile anodik etkinin daha baskın olduğu sonucuna ulaşmışlardır. İnhibitör etkinliğindeki artışın metal yüzeyine madde adsorpsiyonundan kaynaklandığını ve adsorpsiyon izotermelerinden Frumkin ve El-Awady termodinamik kinetik modelin her ikisiyle de uyumlu olduğunu gözlemişlerdir (Abd El Rehim, et al., 2003).

Abdallah alüminyumun korozyon davranışını 2.0 M HCl çözeltisinde anti bakteriyel ilaçlar olarak kullanılan, farklı süstitüentler (H, F, Cl, OH) içeren 4 bileşigi kullanarak  $H_2$  gaz çıkışı, ağırlık azalması ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemleri kullanarak araştırmıştır. Tüm bu yöntemler sonucunda inhibitör etkinliğinin; bileşiklerin derişimlerine, kimyasal yapısına, adsorpsiyon merkezlerinin sayısına, yük yoğunluğuna, molekül büyüklüğüne ve metalik kompleks yapma yeteneğine bağlı olduğunu savunmuştur. Bu bileşiklerin inhibitör etkinliğinin bileşiklerin yapılarındaki aktif merkezlerden elektrot yüzeyine adsorpsiyonundan kaynaklandığını ve adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğunu belirlemiştir. Ağırlık azalması ve Tafel polarizasyon yöntemlerinde elde edilen sonuçların  $H_2$  gaz çıkışı ile uyum sağladığını, inhibitör derişiminin artmasıyla inhibitör etkinliği ve yüzey kaplama kesri değerlerinde artış olduğunu belirlemiştir. Artan sıcaklık metal yüzeyinde adsorpsiyonu azalttığından inhibitör etkinliğinin de azaldığı sonucuna ulaşmıştır (Abdallah, 2003).

Ashassi-Sorkhabi ve arkadaşları benzilidin-(2-metoksi-fenil)-amin (A), (2-metoksi-fenil)-(4-metil-benzilidin)-amin (B), (4-kloro-benzilidin)-(2metoksi-fenil)-amin (C) ve (4-nitro-benzilidin)-(2metoksi-fenil)-amin (D) Schiff bazlarının ortamında alüminyumun korozyonuna etkisini belirlemek amacı ile polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve ağırlık azalması yöntemleri ile çalışmışlardır. Bu çalışma sonucunda kullanılan Schiff bazlarının yüksek inhibitör etkinliğine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. En fazla inhibasyonu 0.01 M HCl ortamında A Schiff bazı ile elde

etmişlerdir. Sıcaklığın azalması ve Schiff bazı derişiminin artması ile inhibitör etkinliğinin arttığını gözlemiş, buna bağılı olarak Schiff bazlarının metal yüzeyine adsorpsiyonu ile inhibasyon sağlandığını ve adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu saptamışlar ve izotermelerden elde edilen sonuçlara göre  $\Delta G > -40$  kJ olduğundan adsorpsiyonun fiziksel mekanizmaya sahip olduğunu gözlemişlerdir. Polarizasyon eğrileri sonuçlarına dayanarak kullanılan inhibitörlerin karma tip olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Schiff bazlarının yüzeye adsorpsiyonu sonucunda polarizasyon direncinde artma, çift tabaka kapasitesinde azalma gözlemişlerdir. İnhibasyonun adsorpsiyon mekanizmasını kuantum kimyasal çalışmalarla hesaplamış,  $E_{HOMO}$ 'nun artışı,  $E_{LUMO}$ 'nun azalışı ile inhibitör etkinliğinin azaldığını gözlemişlerdir (Ashassi-Sorkhabi, et al., 2005).

Obot ve Obi-Egbedi 30-50°C sıcaklık aralığında ağırlık azalması yöntemini kullanarak alüminyumun 0.1 M HCl çözeltisi içerisinde korozyonuna flukanazol'un (FLC) (bir tür mantar ilacı) inhibitör performansı konusu üzerinde çalışmışlardır. Sonuçlarda flukanazol maddesinin alüminyum için etkili bir korozyon inhibitörü olduğunu gözlemişlerdir. İnhibitör etkinliğinin inhibitör derişiminin artması ve sıcaklığın azalması ile arttığı sonucuna ulaşmışlardır. Alüminyum yüzeyine inhibitör adsorpsiyonunun Temkin izotermine uyduğunu bulmuşlardır. Bazı termodinamik ve aktivasyon parametrelerini hesaplamışlar,  $E_a$  ve  $\Delta G$  değerlerine dayanarak adsorpsiyonun fiziksel olduğunu savunmuşlardır. Kuantum kimyasal hesaplamalar ile FLC molekülünün adsorpsiyonu alüminyum yüzeyindeki katodik bölgeler ile O, N ve benzilik karbon gibi aktif merkezler arasında gerçekleştiğini bulmuşlardır (Obot and Obi-Egbedi, 2008).

Maayta ve Al-Rawahdeh HCl içerisinde sülfonik asit (SA), sodyum sümene sülfonat (SCS) ve sodyumalkil sülfat (SAS) bileşiklerinin alüminyumun elektrokimyasal davranışına etkilerini belirlemek amacıyla ağırlık azalması ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemleri ile çalışmışlardır. İnhibitör performansının molekülün kimyasal yapısına, inhibitörlerin derişimine, korozif ortama ve sıcaklığa bağılı olduğunu saptamışlardır. Bu üç madde için inhibitör etkinliği sıralamasının  $SAS < SCS < SA$  şeklinde olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Polarizasyon eğrilerine

dayanarak inhibitörlerin katodik etkilerinin anodikten daha fazla olduğunu düşünmüşlerdir. Kullanılan inhibitörler için sıcaklık artışının inhibitör etkinliği ve yüzey kaplama kesri değerini azalttığını bulmuşlardır. Artan sıcaklık ile inhibasyon etkinliğindeki azalışın, inhibitör molekülleri ile alüminyum yüzeyi arasındaki etkileşimin zayıf olmasından kaynaklandığı sonucuna ulaşmışlardır. Moleküllerin metal yüzeyine adsorpsiyon ile tutunduğu ve adsorpsiyonun Temkin adsorpsiyon izotermine uygun olduğunu görmüşlerdir (Maayta and Al- Rawahdeh, 2003).

Aytaç, Özmen ve Kabasakaloğlu 0.1 M HCl içerisinde AA 3102 alüminyum alaşımının korozyonuna etkisini belirlemek amacıyla bazı Schiff bazlarının [salisilaldehitten sentezlenen 2-hidroksiasetofen-etansülfonilhidrazon (A-fesh), salisilaldehitetansülfonilhidrazon (Salesh), 5-bromosalisilaldehit-etansülfonilhidrazon (Br-Salesh) ve 5-klorosalisilaldehit-etansülfonilhidrazon(CI-Salesh)] inhibasyon etkinliğini H<sub>2</sub> gaz çıkışı ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile araştırmışlardır. H<sub>2</sub> gaz çıkışı yönteminde inhibitör varlığında korozyon direncinin çok arttığını gözlemlemişlerdir. Bu sonuçların EIS yöntemi ile de uygun olduğunu görmüşlerdir. Yapılan deneylerde inhibitör etkinliğinin, inhibitör derişimi ve moleküler yapıya bağlılığını göstermeyi hedeflemişler ve kullanılan inhibitörlerin inhibitör etkinliği sıralamasını Afesh < Salesh < CI-Salesh < Br-Salesh şeklinde elde etmişlerdir. CI-Salesh ve Br-Salesh fenol halkasında para süstitüent olarak klor ve brom gibi elektronegatif atomlara sahip olduklarından inhibitör olarak daha etkili olduklarını gözlemlemişlerdir. Br-Salesh'in CI-Salesh'ten daha yüksek inhibitör etkinliğine sahip olması, molekül ağırlığının daha büyük oluşu ile açıklamışlardır. Ayrıca A-fesh molekülü üzerindeki metil grubunun yüzeydeki moleküllerin adsorpsiyonu üzerine sterik engel yapmasından dolayı inhibitör etkinliğini düşürücü özellikte olduğunu savunmuşlardır (Aytaç vd., 2004).

Leçe, Emregül ve Atakol ağırlık azalması, polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemlerini kullanarak 2.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonuna korozyon inhibitörü olarak davranan 2-(2-hidroksi benzilidenamino)-2-metilpropan-1,3-diol (BAMP), 2-((2-Hidroksinaftalen 1yl)metilenamino)-2-metil-propan-1,3-diol (NAMP), 2-((piridin-2-ilimino)metil)fenol

(PMP) ve N-(tiyofen-2-ilmetylen)piridin-2-amin (TMP)'in etkisini araştırmışlardır. Ölçümler sonucunda tüm bileşiklerin yumuşak çelik üzerinde inhibitör özelliği taşıdığını gözlemlemişlerdir. İnhibitör etkinliğinde moleküler büyüklüğün etkili olmasına rağmen, BAMP ve NAMP'yı incelediklerinde yapıda heteroatomların varlığının moleküler büyüklüğün etkisini belirgin olarak azalttığını saptamışlardır. Maddelerden TMP'nin yapısında N ve S atomları, heterosiklik ve aromatik halkalar bulundurması sonucunda inhibitör etkinliğinin oldukça fazla olduğunu, her dört madde için de artan inhibitör derişimi ile inhibitör etkinliğinin arttığını bulmuşlardır. Polarizasyon ölçümleri sonucunda inhibitörlerin karma tip inhibitör olduğunu belirlemişlerdir. İnhibitörlerin metal yüzeyine Langmuir adsorpsiyon izotermine göre adsorplandığı sonucuna ulaşmışlardır (Leçe vd., 2008).

Ashassi-Sorkhabi, Ghasemi ve Seifzadeh 1 M HCl + 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde alüminyumun korozyonuna bazı aminoasitlerin (alanin, lösin, valin, prolin, methonin ve triptofan) inhibasyon etkilerini ağırlık azalması, lineer polarizasyon ve SEM yöntemleri ile araştırmışlardır. Kullanılan aminoasitler; inhibitör derişimi ve sıcaklığın inhibitör etkinliğine karşı etkilerini araştırarak farklı yöntemleri kıyaslamışlardır. Aminoasitlerin yapısı üzerinde aromatik halka, S ve N gibi heteroatomların varlığının inhibitör etkinliğinde önemli artışa neden olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Tüm aminoasitler hem anodik hem de katodik reaksiyonları etkilediğinden karma tip inhibitör olarak sınıflandırmışlardır. Artan inhibitör derişimi ile inhibitör etkinliğinin arttığını, bununla birlikte artan sıcaklıkla inhibitör etkinliğinin azaldığını gözlemlemişlerdir. Alüminyum yüzeyinde amino asit adsorpsiyonunun Langmuir ve Frumkin izotermlerine uyum sağladığını bulmuşlardır. SEM görüntüleri ile aminoasitlerin asit çözeltisindeki alüminyumu korozyondan koruduğunu doğrulamışlardır (Ashassi-Sorkhabi, et al., 2005).

Teledgi ve arkadaşları bakır ve demire korozyon sürecinde farklı organik inhibitörlerin ve biyosidlerin etkisini belirlemek amacıyla kuartz kristal mikro terazi yöntemi ile çalışmışlardır. İncelenen inhibitörlerden 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında 5- McPhTT bileşiğinin yüzeye adsorplanması sebebiyle elektrot kütlelerinde artış gözlendiğini savunmuşlardır. Yapısında izopropil grup bulunduran ve uzun zincire

sahip bileşiğin, bu grupları içermeyen bileşiğe göre daha iyi koruyucu etkiye sahip olmasını koruyucu etkinin kimyasal adsorpsiyon ile ilişkili olduğu sonucuna bağlamışlardır. Nötral ortamda sübstitüent konumları karşılaştırılan iki benzo-hidroksiamik asit türevinden para konumunda sübstitüent içeren bileşiğin elektron dağılımındaki delokalizasyon ve klorobenzen zincirinin uzaması ile inhibitör etkinliğini artırdığını saptamışlardır. Geçen zamana karşı hesaplanan ağırlık azalması değerlerinden yararlanılarak inhibitör içeren çözeltide oluşan geçirimsiz film yapısının bakır yüzeyinde difüzyonu engellediğini görmüşlerdir. Hidrofobik biyosidlerin, metal yüzeyi ile hücre membranı arasındaki polar ve iyonik etkisinden dolayı hidrofilik ve iyonik karakterlilerden daha etkili olduğunu gözlemişlerdir (Teledgi, et al., 1999).

Akrouit ve arkadaşları NaCl çözeltisi içerisinde çelik üzerine toksik olmayan inhibitörlerin korozyon sürecindeki etkisini potansiyodinamik polarizasyon, Raman spektroskopisi ve elektrokimyasal kuartz kristal mikro terazi (EQCM) yöntemleri ile incelemişlerdir. Polarizasyon ölçümleri incelendiğinde 1-difosfonik asit tuzu(SA) bileşiğinin artan inhibitör derişimi ile  $E_{kor}$  değerini ve anodik akım yoğunluğunu artırdığını gözlemişlerdir. İncelenen iki bileşiğin oluşturduğu karışımın inhibitör performansı incelendiğinde 1-difosfonik asit tuzunun yüksek derişimi ile 1-hidroksietilidin, 1-difosfonik asit tuzunun (SHEDP) düşük derişimini içeren çözeltinin en iyi etkiye sahip olduğunu görmüşlerdir. NaCl çözeltisi içerisinde SA ve SHEDP bileşiklerinin birlikte bulunduğu durumda adsorpsiyon filminin hesaplanan değerden ince olmasına rağmen daha etkili olmasının sebebini SA ve SHEDP bileşikleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmasına bağlamışlardır. Raman spektroskopisi incelemelerinde  $\gamma$ -FeOOH ve  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'nun karışımında NaCl çözeltisinde yüzeyin bozulduğunu gözlemişlerdir. SA ve SHEDP'nin metal yüzeyine adsorpsiyonu ile koruyucu film oluşturduğu sonucuna ulaşmışlardır. EQCM çalışmaları ile her iki inhibitörün, ortamda halojen iyonu varlığındaki metal yüzeyine adsorpsiyonunu incelemiş ve SA'nın adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyum sağlarken SHEDP'nin adsorpsiyonunun ise Langmuir-Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğunu belirlemişlerdir (Akrouit, et al., 2004).



## BÖLÜM 2

### TEORİK TEMELLER

#### 2.1. Alüminyum

Alüminyum, hafiflik, korozyona dayanıklılık, yüksek ısı ve elektriksel iletkenlik, güzel görünüş ve kolay işlenebilme gibi bazı üstün özellikleri nedeniyle endüstride önemli kullanım alanına sahiptirler. Bu özellikleri nedeniyle 19. yüzyılın ikinci yarısından itibaren, diğer metallerle karşılaştırıldığında, alüminyum endüstriyel çapta üretimi yapılan yeni metallerden biri olmasına rağmen, bugün bakır, kurşun, kalay ve çinko gibi tüm demir dışı metallerin toplam kullanımından daha fazla miktarda kullanılır.

İnceltilebilir olduğu ve toksik olmadığından gıda endüstrisinde ve paketleme işlemlerinde çok yaygın olarak kullanılır. Oldukça yumuşak bir metal olmasının yanı sıra kolay çizilebilir. Alüminyumun diğer bir üstün özelliği korozyona dayanıklılıktır. Oksijene ilgisi çok fazla olan alüminyum yüzeyi normal koşullarda oksijenle birleşerek, yüzeyde kalan ve koruyucu özelliğe sahip olan alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) tabakasıyla örtülür. Yüzeyinde oluşan oksit tabakası alüminyumu korozyona karşı korur. Korozyon sırasında oluşan oksit, metal-ortam ara fazından belli bir mesafede oluşur ve koruyucu özellik göstermez, ayrıca hidrasyonla değişebilir. Korozyon sonucunda oluşan oksit ile yüzey filmi arasındaki başlıca fark, yüzey filmindeki oksitin yüzeyi sıkıca kavrayarak örtücü ve koruyucu özellik göstermesine rağmen, korozyon ürünü oksit ve hidroksitlerin metal ile çevresi arasında belirli bir mesafede ve örtücü olmayan yapıda yerleşmesidir (Onaran, 1995).

Alüminyumun özelliklerinin başında hafifliği gelmektedir. Özgül ağırlığı  $2,7 \text{ gr/cm}^3$  olup bu durum demirin özgül ağırlığının üçte biri kadardır. Alaşımız halde çekme mukavemeti  $90 \text{ N/mm}^2$  civarında olmasına rağmen alaşımlandırma ile kolayca  $220 \text{ N/mm}^2$  ve ısı ile işleme (çökeltme sertleştirme)  $440 \text{ N/mm}^2$ 'ye

yükseltilebilmektedir. Bu değer yapı çeliğinin mukavemetine yakındır. Alüminyum alaşımlarının özgöl mukavemetinin yapı çeliklerinin üç katına yakın olduğu görölür. Bu nedenle alüminyum alaşımları hafifliğin önemli olduğu taşıt araçları ve uçak üretiminde kullanıma oldukça elverişlidir. Saf alüminyumun elektriksel iletkenliği yüksek olup bakırın %60'ı kadardır. Diğer yandan bakırın özgöl ağırlığının alüminyumunkinin üç katından fazla olduğu göz önüne alınırsa birim ağırlık başına düşen iletkenlik yönünden bakırdan daha üstün olduğu görölür. Bu nedenle geniş açıklıklı yüksek gerilim hatlarında elik taşıyıcılarla birlikte en uygun iletken alüminyumdur.

Alüminyum, elektronegativitesi yüksek olan bir metaldir. Denge potansiyeli hidrojen elektroda karşı -1.67 V'dur. Bu özelliği ile çoğu elemente karşı anodik olarak davranması gereken çok aktif bir metal olmasına rağmen, çeşitli ortamlarda özellikle havada kolayca oksitlenebilmektedir. Alüminyum üzerinde oluşan koruyucu tabaka  $4 < \text{pH} < 9$  aralığında alüminyumun anodik davranışını önemli ölçüde engeller ve denge potansiyelini daha pozitif değerlere taşır. Pasifleşme denilen bu özellik alüminyumun teknikte çok aranan bir metal olmasını sağlamıştır. Pasifleşmiş yüzeyler kolayca çukur korozyonuna neden olduğundan bu durum alüminyum için dezavantajdır. Alüminyumun yüzeyinde oluşan filmin bileşimi, koruyuculuğu ve ortama bağlı olarak klorür gibi aşındırıcı iyonların adsorpsiyonu gibi bölgesel bozunmalar çukur korozyonunu başlatır.

## **2.2. Korozyon**

Genel anlamda korozyon, malzemenin içinde bulunduğu ortamın, kimyasal ve elektrokimyasal etkisi altında uğradığı bir bozunmadır. Doğada soy metaller dışındaki metaller serbest halde bulunmazlar. Bunlara bileşikleri halinde rastlanır. Ancak bileşiklerinden, belirli kimyasal işlemler sonucu saf halde elde edilen bu metaller enerji yönünden kararsız halde olduklarından tekrar bileşikleri haline dönmek isterler ve uygun şartlar gerekleştiiğinde dönerler. Bu olay, korozyonun genel ifadesidir (Mutluay, 1996).

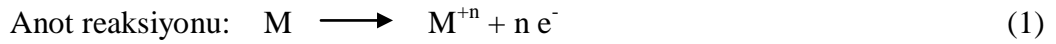
Korozyon olayı, biri anotta yükseltgenme, diğeri katotta indirgenme şeklinde aynı anda yürüyen iki elektrokimyasal reaksiyondan oluşur. Bu nedenle, korozyonun yürümesi için iki ayrı metalin bulunması şarttır. Buna rağmen korozyon, metalin yalnız başına elektrolit içinde bulunurken de meydana gelebilir. Metalin yapısında veya elektrolitte bulunan bazı farklılıklar nedeniyle bir potansiyel farkı oluşabilir. Korozyon birbiri ile elektriksel ve elektrolitik teması olan ve aralarında potansiyel farkı oluşan iki metalik bölge veya nokta arasında meydana gelir. Bunun sonucu olarak metalin bazı bölgeleri katot, bazı bölgeleri de anot olur. Bu bölge veya noktalardan potansiyel bakımından daha soy olanın yüzeyinde katodik reaksiyon meydana gelir, daha aktif olan diğeri bölge veya nokta ise çözünür. Potansiyel farkının oluşum nedenleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Metal veya alaşımın yapısal, kimyasal, mekanik veya ısı farklılıklar gösteren bölgeleri arasında potansiyel farkı oluşabilir.
- Farklı iki metal veya alaşımın birbirine temas etmesi nedeniyle potansiyel farkı oluşabilir.
- Ortamın katodik olarak indirgenebilen bileşenlerinin, metalin değişik bölgelerinde farklı oranlarda bulunması potansiyel farkı oluşturabilir (Yalçın, 2002; Üneri, 1984).

Korozyon tepkimesinin elektrokimyasal yoldan oluşabilmesi için; potansiyel farkı, elektronik ve elektrolitik iletkenler arasında yük transfer reaksiyonu ve sürekli bir akım iletim yolu koşullarının bir araya gelmesi gerekir. Korozyon tepkimeleri, çoğu metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu veya küçük dış akımların etkisi ile yürüdüğünden bir potansiyel farkı oluşmaktadır. Metal korozyonu ister anodik ister katodik tepkime ile denetlensin, çoğu hallerde hız, yük aktarım basamağı ile sınırlanır. Metal iyonları olduğu zaman elektrik devresi tamamlanarak sürekli bir akım yolu sağlanmış olur (Aksüt, 1982).

Bir korozyon olayındaki anodik ve katodik reaksiyonlar, reaksiyon veren bölgeler arasındaki serbest enerji farkından dolayı yürür. Bu koşullar göz önüne alınırsa en korozif ortamın çeşitli maddeler içeren sulu ortamlar olduğu görülebilir. Sulu ortamlarda korozif etki gösteren belli başlı maddeler asit tuzları, amonyak, oksijen, dihidrojen disülfür, karbonoksit, asitler ve bazlar, oksitleyici maddeler, metal yüzeyinde birikinti oluşturan maddeler ve çözünmüş katılardır. Saf su korozif değildir ancak yukarıdaki maddelerden içerdiği zaman korozif özellik gösterir (Erbil, 1984).

Sulu çözeltilerde, elektrot yüzeyi ile elektrolit arasında reaksiyon sonucu, metal atomları iyon haline geçer ve metal iyonları elektrolite, açığa çıkan elektronlar ise metale yönelir. Elektrotlardan birinin yüzeyindeki metal atomları yükseltgenir diğesinde indirgenir. Sulu ortamlarda yürüyen reaksiyonları şöyle sıralayabiliriz (Can, 2006).



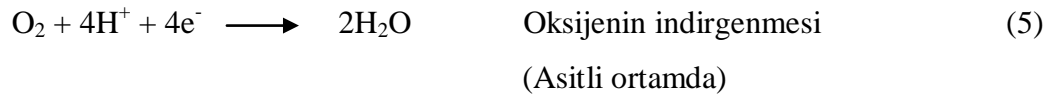
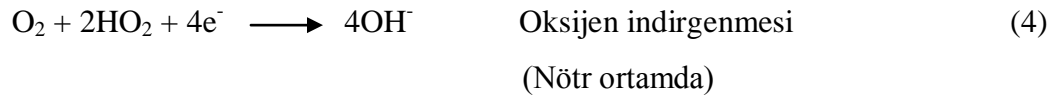
Bütün korozyon reaksiyonlarında anodik reaksiyon metalin kendi iyonlarına yükseltgenmesidir. Burada n, metalin kaybettiği elektron sayısını göstermektedir.

Alüminyumun yükseltgenme reaksiyonu şu şekilde gösterilmektedir:



Metalik korozyonda sık sık göz önüne alınan çeşitli katodik reaksiyonlar vardır.

Katot reaksiyonu:



Elektrokimyasal bir pilde olduğu gibi, korozyon reaksiyonlarında da anotta açığa çıkan elektrotların tamamı katodik reaksiyon ile harcanmak zorundadır. Anot reaksiyonu ile katot reaksiyonu, Faraday yasalarına göre, tamamen eş değerdir. Bu reaksiyonlar metal-çözelti ara yüzeyinde yürürler. Bir korozyon olayının mekanizmasını ayrıntılı olarak inceleyebilmek için aşağıdaki durumlar göz önüne alınmalıdır.

- Korozyonda anot ve katot reaksiyonları ayrı ayrı ele alınmalıdır. Anotta çözünen metalin miktarı, Faraday yasalarına uygun olarak elektrik miktarı ile orantılıdır.
- Anot ve katot reaksiyonlarının yürümesi, reaksiyon serbest entalpisinin işaretine bağlıdır. Negatif işaretli olduğu koşullarda mutlak değerinin büyüklüğü oranında, reaksiyon kendiliğinden yürüme yönünde isteklidir.
- Termodinamik açıdan olanaklı olan korozyon reaksiyonlarının kinetiğinin araştırılması gerekir. Termodinamik olarak olası reaksiyonların hızı ancak kimyasal kinetikle belirlenebilir. Anodik ve katodik olayların kinetiği ayrı ayrı incelenerek, reaksiyonların nasıl denetlenebileceği konusunda bilgi edinilebilir.

Korozyonun görüldüğü bazı ortamlar ve durumlar Çizelge 2.1’de verildiği gibidir (Schweitzer, 1996).

**Çizelge 2.1.** Korozyon ortamları ve bunlara ait korozyon süreçleri

		ORTAM					
Kalıntılar		S U L U	S I V I	G A Z	O K S İ J E N L İ	Kuru Buhar	
Biyolojik Etmenler						Türler	NO <sub>x</sub>
Sulu Buhar							SO <sub>x</sub>
Deniz Suyu	Sular						CO <sub>x</sub>
Kirli							O <sub>2</sub> , Hava
Temiz							Uçucu Organik Bileşikler
Yüksek Safılıkta							
Asitler	Kimyasallar						Süreçler
Alkaliler						Elektrik Üretimi	
Halojenler						Hava boşluğu	
Organik						Yanma	
İnorganik						Türler	Kükürt
Yiyecek / İlaç							Karbon
Kuru Temizleme							Hidrojen
Kağıt	Süreçler	H <sub>2</sub> S					
Çevre Kirliliği		NH <sub>3</sub> , N					
Endüstriyel		Halojenler					
Erimiş Tuzlar		Endüstriyel Isıtma					
Sıvı metaller	S U S U Z	O K S İ J E N S İ Z	Metalin kimyasal işlenmesi				
İnorganik Kimyasallar			Kimyasal Süreçler				
Organik Kimyasallar			Diğerleri				
Diğerleri			İnert Gazlar				
			Vakum				

### 2.3. Korozyon ve Elektrokimyasal Termodinamik

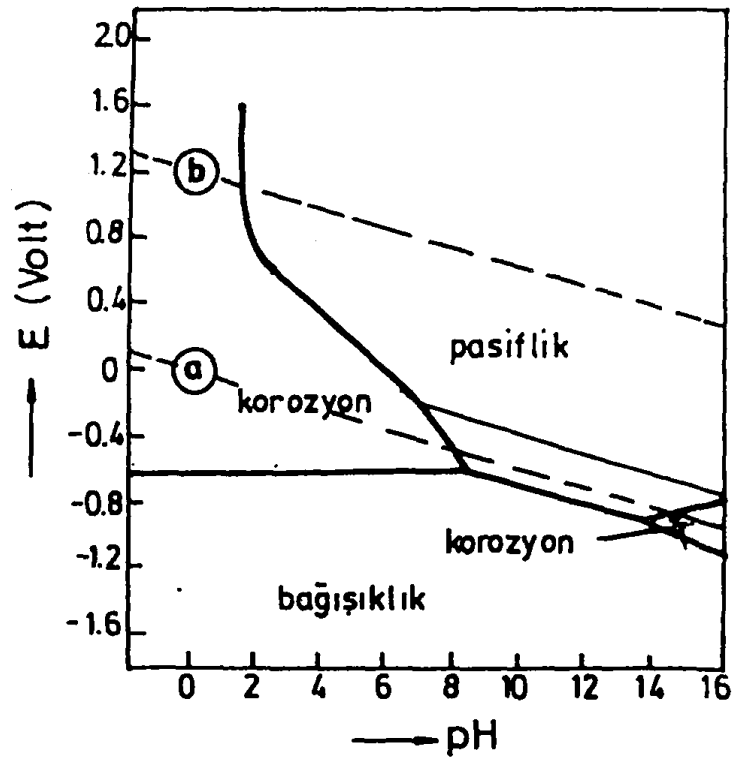
Korozyonun oluşumu ve yürümesi en kolay şekilde termodinamiğe dayandırılarak açıklanabilir. Ancak, kimyasal termodinamiğin sulu çözeltilerde metallerin korozyonunun incelenmesinde sınırlamaları bulunmaktadır. Çünkü sulu çözeltilerde ilerleyen reaksiyonlar yalnızca kimyasal reaksiyonlar olmayıp, aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyonlardır. Bu nedenle korozyon olaylarının enerji bakımından incelenmeleri için kimyasal termodinamik yeterli değildir, elektrokimyasal termodinamikten de yararlanmak gerekir. Yani elektrokimyasal dengelerde basınç,  $P$ , ve derişimin,  $c$ , yanında elektrot potansiyelini de,  $E$ , kullanmak zorunluluğu ortaya çıkmaktadır.

Metallerin elektronlarını verme eğilimi çözünme potansiyeli olarak ifade edilir. Bu potansiyelleri ölçmek için hidrojen elektrodu denilen bir karşılaştırma elektroduna ihtiyaç vardır. Bu elektrodun potansiyeli sıfır kabul edilir. Bir metalin çözünme potansiyeli, o metalin,  $25^{\circ}\text{C}$ 'de 1 atmosfer basınçta 1 mol/L'lik çözeltisinin standart hidrojen elektroduna karşı gösterdiği potansiyel fark olup volt cinsinden ölçülür. Böylece hidrojen elektroduna karşı elektrot potansiyelleri ölçülerek metallerin elektrokimyasal serisi oluşturulmuştur (Yalçın, 2002; Mutluay, 1996).

Metalin çözünme potansiyeli hidrojenden ne kadar küçükse korozyon da o kadar büyük olur. Çözünme potansiyelleri hidrojenden küçük olan metallere kurşun, kalay, nikel, kobalt, talyum, kadmiyum, demir, krom, çinko, manganez, alüminyum, sodyum, potasyum örnek verilebilir. Çözünme potansiyelleri hidrojenin çözünme potansiyelinden (sıfır volt) büyük ve oksijenin çözünme potansiyelinden küçük (+1.23 volt) olan metaller hidrojen çıkışı ile korozyona uğramazlar fakat oksijen içeren çözeltiler içinde korozyona uğrayabilirler. Bu metaller antimon, bizmut, bakır ve gümüşdür. Çözünme potansiyeli, oksijenin çözünme potansiyelinden (+1.23 volt) büyük olan metaller sulu çözeltilerde korozyona uğramazlar. Bu gibi metallere en iyi örnek altındır.

Çözünme potansiyeline göre korozyona uğraması gereken metalin hemen korozyona uğramadığı ve tersine korozyona uğramaması beklenen metalin korozyona uğradığı görülebilir. Korozyon olayları metallerin standart elektrot potansiyelleri dizisine göre beklediğimizden çok daha karışıktır. Bunun nedeni; genel olarak bir metal korozyona uğradığı zaman çok çeşitli tepkimelerin bir arada yürümesidir.

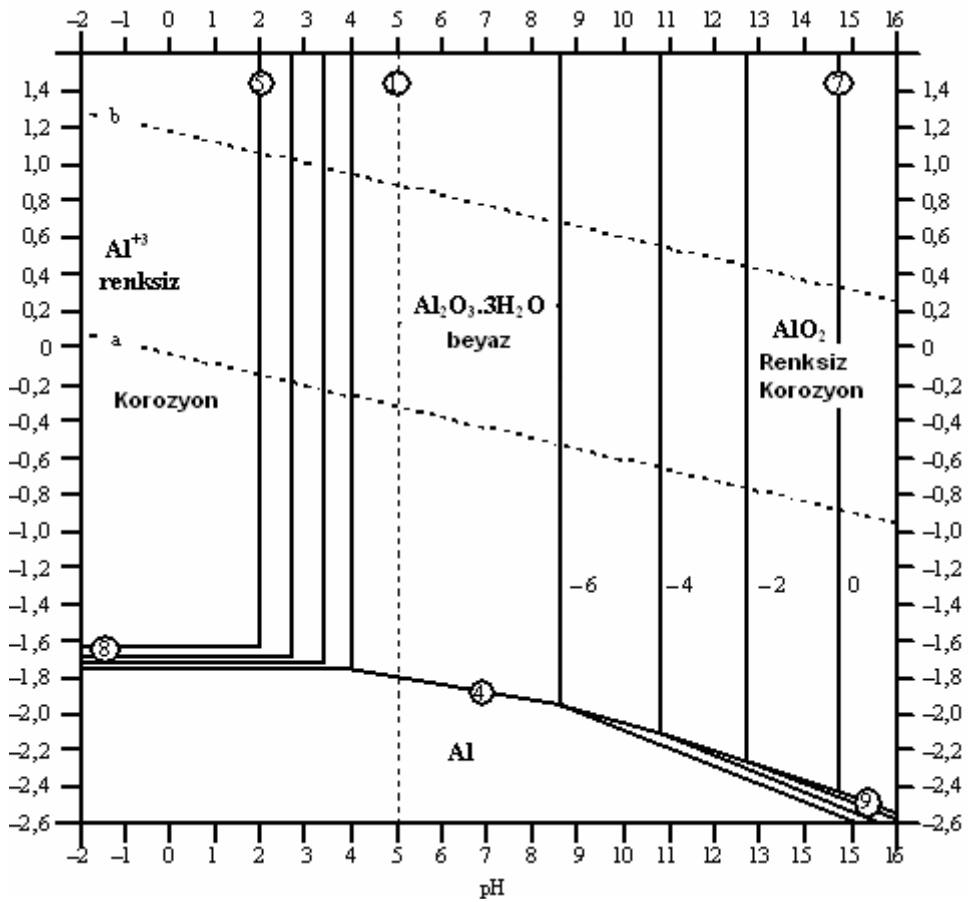
Metalin pasifliği konusunda Pourbaix diyagramları da fikir verir. Bir metalin sulu çözeltiler içinde korozyon bakımından aktif veya pasif halde olduğu çözeltinin pH değeri ve metalin çözelti içindeki elektrot potansiyeli grafiğe geçirilerek kesin şekilde belirlenebilir. Elektrot potansiyelinin ordinatta, ortamın pH'ının apsiste gösterilerek çizilen bu grafikler potansiyel-pH diyagramları veya Pourbaix diyagramları olarak adlandırılır. Bu diyagramlar, olası kimyasal reaksiyonlar göz önüne alınarak her elementin kararlı ve aktif halde olduğu bölgeler termodinamik yöntemlerle belirlenerek hazırlanmıştır.



Şekil 2.1. Potansiyel - pH diyagramlarındaki bölgelerin anlamları



Pourbaix diyagramları söz konusu olan metalin sulu çözeltiler içinde korozyona uğramadığı bölgeleri kesin olarak ortaya koyar (Şekil 2.1). Metalin korozyona uğramasının mümkün olduğu bölgelerde ise, gerçekte korozyon olayı gözlenmeyebilir. Bu bölgelerde metalin termodinamik olarak kararlı olmadığı bilinir, ancak korozyona uğrayıp uğrayamayacağı kesin olarak söylenemez. Korozyon hızı çok yavaş olabilir veya korozyon tepkimesini fiziksel olarak engelleyen veya hızını azaltan (örneğin, pasifleşme veya kabuk oluşması gibi) kinetik bir olay söz konusu olur ve korozyon olayı gerçekleşemez (Yalçın, 2002).



Şekil 2.2. Alüminyum için potansiyel - pH diyagramı

Bir korozyon reaksiyonunda, standart indirgenme potansiyeli 1 atmosferde ortamdaki maddelerin 1 molar olduğu durumlar için verilir. Derişimlerin birim derişimlerden farklı olduğu durumlar da vardır. Bu gibi durumlarda hücre potansiyeli Nernst denkleminde Eşitlik 8'den yararlanılarak hesaplanır. Buna göre;

$$E = E^{\circ} - 0.059 \text{ pH} \quad (8)$$

Eşitlikte hücre potansiyeli, E, standart hücre potansiyeli,  $E^{\circ}$ , çözelti pH değeri ise pH ile belirtilmiştir.

Pourbaix diyagramları bu eşitlikten yola çıkılarak potansiyel ile pH arasındaki ilişkiyi açıklar. Alüminyum için,  $\text{pH} < 4$  olduğu ve potansiyelin yaklaşık -1.5 ile +1.5 V aralığında olduğunda korozyon gerçekleşir. Bu aralıkta  $\text{Al}^{+3}$  iyonları ortamda bulunur. Aynı potansiyel aralığında ve  $\text{pH} > 8.3$  olduğu durumda ise  $\text{AlO}_2^-$  oluşumu söz konusudur. Bu durumda korozyon reaksiyonu yürür.  $\text{pH} 4 - 8.3$  aralığında alüminyum pasif durumdadır. Yüzeyde alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ile film tabakası oluşur. Bu tabaka metal yüzeyinde koruyucu etkiye sahiptir. Potansiyel -1.8V'dan düşük olduğunda bağısıklık, 1.4V'dan fazla olduğu zaman pasiflik görülür.

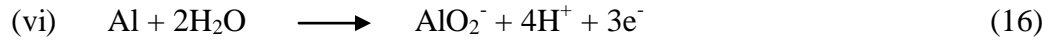
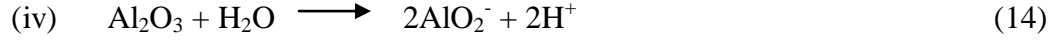
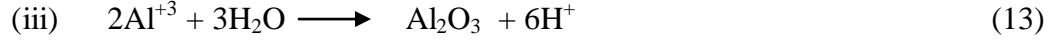
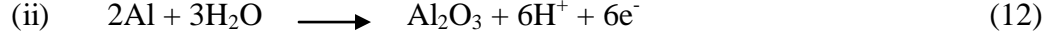
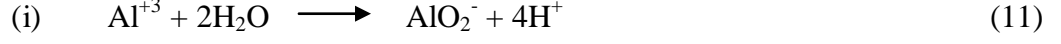
Alüminyumun korozyonu tümüyle bir kimyasal tepkime olmayıp aynı zamanda elektrokimyasal etkiye de sahiptir. Bu elektrokimyasal etki anottan katoda elektron transferi ile açıklanabilir. Alüminyum için anodik çözünme reaksiyonu;



şeklinde yazılabilir. Ortamda oksijen yokluğunda katodik reaksiyon ise hidrojen çıkışı ile açıklanır (Totten, 2003).



Alüminyum – su sistemi için Pourbaix şu dengeleri vermiştir.



(i-vi) ile verilen denge, alüminyumun yaptığı bir değerlikli bileşik ve katodik polarizasyon esnasında oluşabilecek (hidrojen bölgesinde) çeşitli hidrürler göz önüne alınmamıştır. Halbuki oldukça aşırı büyüklükte aşırı gerilim isteyen hidrojen çıkışı düşünülürken hidrürlerin de oluşabileceği göz önüne alınmalıdır.

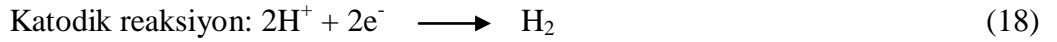
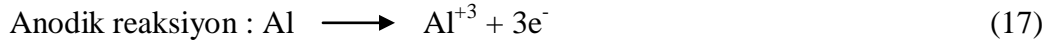
Pourbaix diyagramları metallerin termodinamik kararlılığa sahip pasiflik, bağımsızlık ve korozyon bölgelerini teorik olarak göstermektedir. Bu nedenle ortamda bulunan çeşitli maddelerin, özellikle klorür gibi aktif iyonların ve ya eklenen inhibitörlerin metalin denge durumlarını değiştireceğini göz önünde bulundurmak gerekir. Bu bakımdan bir metal veya alaşımını bulunduğu ortamda korozyon, pasiflik ya da bağımsızlık bölgesinin hangisinde olduğunu belirlemek için Pourbaix diyagramları, elektrokimyasal kinetikten yararlanarak çizilen akım-potansiyel eğrileri ile birlikte incelenmelidir (Üneri,1998).

Belli bir ortamda, anot ve katot reaksiyonlarının toplamından oluşan korozyon reaksiyonunun serbest enerji değişimi hesaplanarak korozyonun meydana gelip gelmeyeceği belirlenebilir. Eğer ( $\Delta G > 0$ ) ise, söz konusu ortamda korozyon olayının gerçekleşmeyeceği kesin olarak söylenebilir. Aksi halde ( $\Delta G < 0$ ) olduğu zaman termodinamik olarak korozyon olayının yürümesi mümkün değildir. Buna rağmen söz konusu koşullarda bazı halde korozyon meydana gelmeyebilir. Örneğin, serbest entalpi değişimi negatif olduğu halde, pasifleşme nedeniyle reaksiyon hızı son derece yavaşlar veya pratik olarak tamamen durabilir.

## 2.4. Korozyon ve Elektrokimyasal Kinetik

Termodinamik ve elektrokimyasal termodinamikten yararlanarak korozyon olayında hangi tepkimelerin yürüyebileceği belirlenebilir fakat termodinamik tek başına korozyon hızı ile ilgili hiç bir bilgi vermez, yalnızca tepkimenin yönünü belirler. Korozyon hızı, elektrokimyasal kinetik ve bunlara dayanan akım-potansiyel eğrilerinden yararlanarak belirlenebilir.

Korozyonda yürüyen tepkimeler, elektrokimyasal bir hücrede yürüyen tepkimelere benzemektedir. Korozyon olaylarını elektrokimyasal kinetik ile açıklamak için bir pilde ve elektrolizde yürüyen reaksiyonları incelemek gerekir. Anot reaksiyonu alüminyumun yükseltgenmesi, katot reaksiyonu hidrojen çıkış tepkimesi olarak düşünülen bir pilde korozyon esnasında yürüyen reaksiyonlar olacaktır.



Bu süreçte, R direnci devreye sokularak, A ampermetresinden akım geçmemesi sağlanarak, denge durumunda yük aktarımının olmadığı durum için V yüksek dirençli voltmetresiyle bir pilin iki elektrodu arasındaki hücre potansiyeli (denge potansiyeli) ölçülebilir. Bu potansiyel pilin elektro motor kuvveti (EMK)'dir.

$$E_d = e_{c,d} - e_{a,d} \quad (19)$$

Burada  $e_{c,d}$  katodun denge potansiyeli,  $e_{a,d}$  anodun denge potansiyelini göstermektedir. Denge potansiyelinden yararlanılarak,

$$\Delta G = -nF E_d \quad (20)$$

eşitliğiyle pilin serbest enerji değişimini, dolayısıyla pil reaksiyonunun bir başka deyişle korozyon sürecinin kendiliğinden yürüyüp yürümediğini gösterir.  $\Delta G$  serbest enerji farkı, n tepkimede alınan ve ya verilen elektron sayısı;  $E_d$  denge potansiyelidir.

Bir elektroda akım verildiği zaman potansiyeli değişiyorsa elektrot polarize olmuştur. Akım altındaki elektrodun potansiyelinin denge potansiyelinden sapmasına aşırı gerilim denir ve  $\eta$  ile gösterilir.

$$\eta = e_i - e_d \quad (21)$$

Aşırı gerilim ile akım yoğunluğu arasındaki yarı logaritmik bağıntılara Tafel bağıntıları denir. Tafel bağıntılarında 0.052V'tan daha büyük aşırı gerilimlerde aşırı gerilim  $\eta_a$ ,  $\log i$  ile çizgisel olarak değişir (Üneri, 1998).

#### 2.4.1. Karma potansiyel kuramı ve akım-potansiyel diyagramları

Bir metal kendi iyonlarını içeren bir çözelti içerisine daldırılırsa, metalin yükseltgenerek çözünmesi ve iyonların indirgenerek metal yüzeyine çökmeleri aynı hızda olur. Bu esnada dinamik bir denge söz konusudur. Elektrokimyasal yöntemler ile ölçülen elektrot potansiyeli ve akım büyüklükleri nicel değerlendirmeler için yarı logaritmik şekilde grafiğe geçirilerek E-logi eğrileri çizilir. Bu eğriler üzerinde karma potansiyel kuramı kullanılarak bir korozyon reaksiyonundaki korozyon potansiyeli,  $E_{kor}$ , ve korozyon akımı,  $i_{kor}$ , belirlenebilir.

Karma potansiyel kuramında iki varsayım söz konusudur. Bunlardan biri, herhangi bir elektrokimyasal reaksiyonun iki veya daha çok kısmi yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına parçalanabilir olmasıdır. Diğer varsayım ise, bir elektrokimyasal reaksiyon sürecinde net elektrokimyasal yük birikmesi olmayacağıdır.

Korozyon potansiyeli bir karma potansiyeldir. Karma potansiyel, iki yada daha çok yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonun yürüdüğü sisteme temas eden elektrodun gösterdiği potansiyeldir. Korozyon potansiyelinde,  $E_{kor}$ , sistemde anodik ve katodik akımlar birbirine eşittir. Bu esnada sistemden akım geçmez denilemez çünkü metalin çözünmesi söz konusudur. Metalin korozyon hızı korozyon akımına eşit olmasına

rağmen korozyon akımını ölçmek mümkün değildir. Bu durum karma potansiyel kuramı ile ifade edilir.

Denge potansiyelinden başlayarak metale katodik ve anodik yönde akım uygulayarak çizilen E-logi eğrilerinde üç bölge vardır:

1.  $i$ 'nin küçük değerleri ( $i < 10 i_0$ ) ve aynı zamanda aşırı gerilim  $\eta$ 'nın da küçük değerleri için  $\eta$  ile  $i$  arasında çizgisel bir bağıntı vardır.

$$i. \quad \eta = \frac{RT}{zF} \frac{i}{i_0} \quad (22)$$

Denge potansiyeline yakın olan bölgede  $\eta$ -i bağıntısının çizgisel olduğu, aşırı gerilim,  $\eta$ , akım yoğunluğu  $i$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse görülür. Şekil 2.3'te  $\eta$ -logi grafiğinde kesikli çizgilerle gösterilen bu bölge eğri biçimindedir.

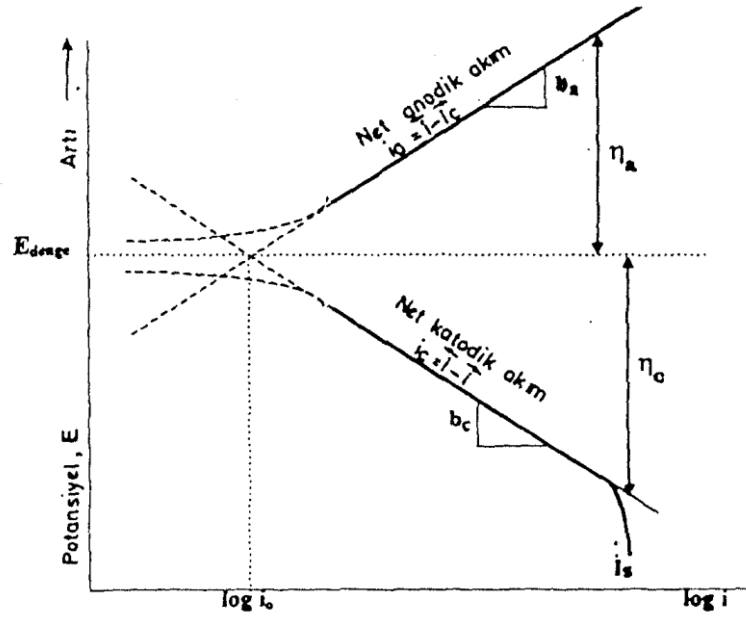
2.  $i > 10 i_0$  ve aşırı gerilimin 0.052V'tan daha büyük olduğu bölgelerde E-logi eğrileri çizgiseldir. Tafel doğruları bu bölgelerde geçerlidir.
3.  $i$ 'nin büyük ( $i \gg i_0$ ) olduğu bölgelerde Tafel doğrusundan sapma görülebilir.

Denge tepkimesi akım yoğunluğu  $i_0$ , sabit olduğundan bağıntı Eşitlik 23'teki gibi verilir.

$$\eta_a = -a_a + b_a \log i^a \quad (23)$$

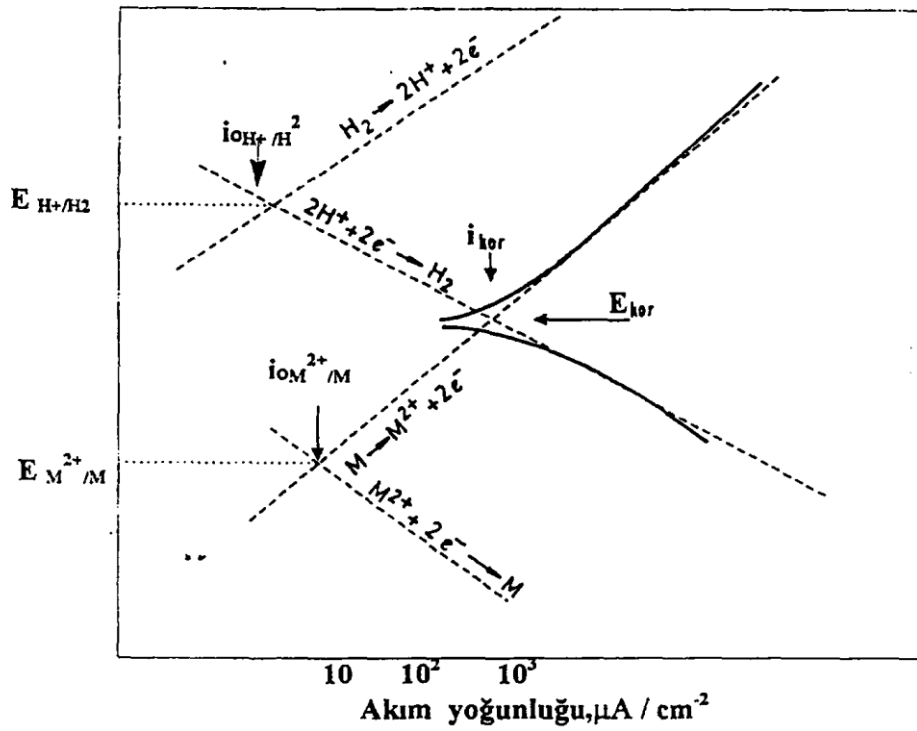
Aynı şekilde katodik hız ifadesi de Eşitlik 24 şeklinde verilir.

$$\eta_c = a_c + b_c \log i^c \quad (24)$$



Şekil 2.3. Bir tepkimenin yük aktarım olayı

M metalinin asitli bir çözeltide korozyona uğradığı ve bu sırada metal yüzeyinde hidrojen çıkışı gözlemlendiği bir korozyon olayı ele alırsak (Şekil 2.4):



Şekil 2.4. Asitli ortamda korozyona uğrayan bir metal için E-log i eğrisi

M metali kendi iyonlarını içeren bir ortamda,  $E_{M^{+2}/M}$ , denge tepkimesi akım yoğunluğu  $i_{o(M^{+2}/M)}$  ile her iki yönde aynı hızla reaksiyon verir. Denge potansiyelinden başlayarak katodik akım verilirse metal iyonları indirgenir:



Anodik akım verilirse metal yükseltgenir:



Metal yüzeyinde hidrojen çıkışı denge reaksiyonun  $i_{o(H^{+}/H_2)}$ , denge reaksiyonu akım yoğunluğu ile yürüdüğü ve denge potansiyelinin  $E_{(H^{+}/H_2)}$ , olduğu Şekil 2.4'te görülmektedir. Bu denge potansiyelinden başlayarak anodik akım verilirse;



yükseltgenme reaksiyonu, katodik akım verilirse,



indirgenme reaksiyonu gerçekleşir.

Hidrojen iyonlarının indirgenme reaksiyonunu veren doğru ile metalin yükseltgenme reaksiyonunu veren doğrunun kesişme noktasında hidrojen iyonlarının metal yüzeyinde indirgenme hızı,  $i_{H^{+}/H_2}$ , metalin yükseltgenme hızına,  $i_{M^{+}/M^{+2}}$ , eşittir.

$$i_{H^{+}/H_2} = i_{M^{+}/M^{+2}} = i_{kor} \quad (29)$$

$i_{kor}$  metalin korozyon hızı olup, bu akım değerini karşılayan potansiyel ise korozyon potansiyeli,  $E_{kor}$ ,dur.



Korozyon hızını ifade eden  $i_{kor}$  akım değerine karşı okunan potansiyel değeri korozyon potansiyelini,  $E_{kor}$ , verir. Deneysel olarak elde edilen bu E-logi eğrilerinin lineer bölgelerinin (Tafel doğrularının) eğimlerinden ise anodik ve katodik Tafel sabitleri ( $\beta_a$  ve  $\beta_c$ ) hesaplanabilir.

#### 2.4.2. Pasiflik

Metal yüzeyinde oluşan koruyucu bir tabaka sayesinde metalin korozyon eğiliminin azalmasına pasiflik denir. İki tür pasiflik vardır:

1. Kimyasal pasiflik
2. Mekanik pasiflik

Kimyasal pasiflik, demir, platin, krom, molibden, tungsten, titanyum, ve zirkonyum gibi geçiş metalleri ile alüminyum gibi geçiş metali olmayan bazı metallerde kimyasal pasiflik görülebilir. Gözle görülmeyen, ince fakat yoğun ve yarı iletken oksit filmi metalin elektrot potansiyelini pozitifte kaydırır (0.5-2V).

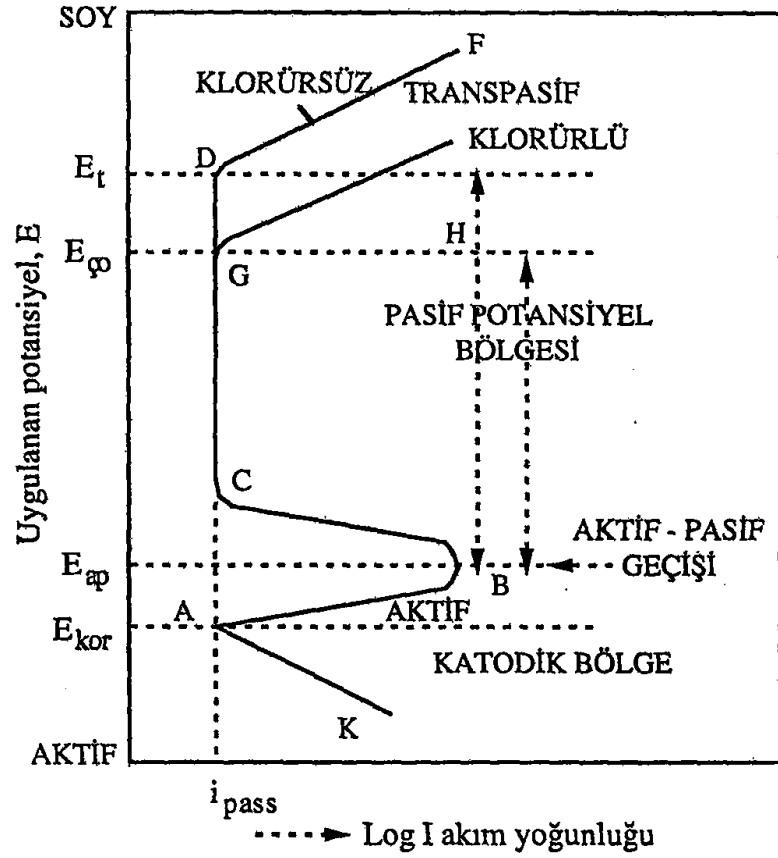
Mekanik pasiflik ise uygun ortamlarda metal yüzeyinde katı tuzların çökebildiği tüm metal türlerinde görülür. Yüzeyde oluşan koruyucu tuz tabakası iletken olmayan, kalın ve gözenekli bir tabaka olup korozyon hızını azaltmada etkilidir. Bu pasiflik türünde elektrot potansiyelinin pozitifte kayma gereği yoktur, bununla birlikte eğer tuzun çözünürlük çarpımı küçükse standart potansiyelinde negatifte kayma görülür. Bu tür pasifliğe sülfürik asit içerisindeki kurşun örnek verilebilir.

Kimyasal pasiflik metalin içinde bulunabileceği bir çok ortamda gerçekleşebilen genel bir olaydır. Kimyasal ve mekanik pasiflik kesin olarak birbirinden ayrılamazlar. Bunun nedeni; alüminyum, magnezyum ve tungsten gibi metallerin yüzeylerindeki doğal ve ince oksit film tabakasının anodik işleme kalın ve koruyucu oksit filmine dönüştürülebilmesidir (Wrangler, 1985).

Pasifleşme eğilimi gösteren metaller temas ettikleri ortamın etkenliğine göre çift tutum kazanabilirler. Bu sebeple pasifleşme özelliği gösteren metaller aktif - pasif geçişli metaller olarak da tanımlanabilirler. Pasifleşme eğiliminin incelenmesi amacıyla, korozyona uğrayan metal anodik yönde polarize edilerek anodik polarizasyon eğrisi yani potansiyel-anodik akım yoğunluğu ilişkisi geliştirilir.

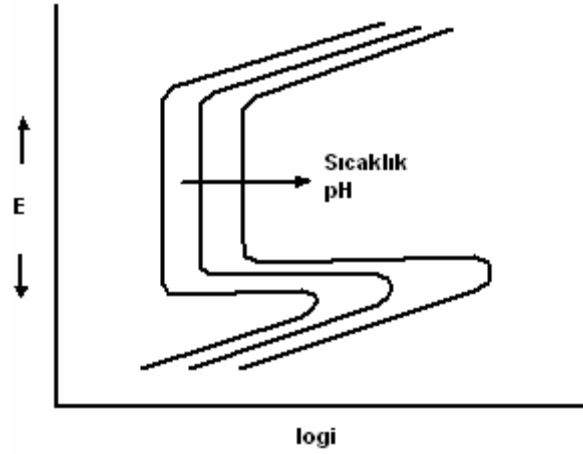
Pasifleşen bir metal veya alaşımın durumu üç bölgede incelenebilir (Doruk, 1982; Üneri, 1988).

1. Aktif bölge
2. Pasif bölge
3. Transpasif bölge



Şekil 2.5. Aktif-pasif geçişli bir metal için E-logi eğrisi

Şekil 2.5'te, AB bölgesinde potansiyel arttıkça korozyon hızında da artma gözlenmektedir. Bu bölge aktif bölge olarak tanımlanır. Metalin pasifleşme potansiyeli olan  $E_{ap}$  değerine erişildiğinde, pasifleşme başlar ve bu noktadan sonra potansiyelin hafif bir artışı ile korozyon hızında ani bir düşme gözlenir. Korozyon hızı bir anda binde bir veya daha fazla düşer ve korozyon hızı ( $i_{pass}$ ) değerini alır. CD bölgesinde pasif film oluşum gözlenir ve metal yüzeyi korunur. Pasif hale erişildikten sonra, potansiyel anodik yönde artırılmaya devam edilirse, korozyon hızının artık değişmediği görülür. Bu durum metalin yüzeyinde oluşan pasif tabaka kırılıncaya kadar devam eder. Metal korozyon hızının sabit kaldığı bu bölge pasif bölge olarak tanımlanır. Potansiyel belli bir değere erişince pasif film kırılarak bozulur. Pasif filmin kırılması ile bozulan yerlerden büyük miktarda akım geçer. Bu noktadan sonra korozyon hızında yeniden artış görülür. Böylece transpasif bölge başlamış olur. Pasif bölgenin büyüklüğü, metalin cinsine ve içinde bulunduğu ortam koşullarına göre değişir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. pH değeri ve sıcaklığın pasif bölge üzerine etkisi (Schweitzer, 1996).

## 2.5. Korozyonun Sınıflandırılması

Korozyonun başlaması ve sürmesi, çözelti içerisinde aşındırıcı iyon bulunması, metalik yapının şekli, metalin metalurjik özellikleri ve alaşımları oluşturan metallerin

birbirlerine göre aktiflik farkları gibi metal yüzeyinde farklı koşulların oluşmasına bağlı olarak değişiklik gösterir. Literatürde bu faktörlere bağlı olarak oluşan 47 tip korozyondan söz edilmektedir. Ancak korozyona uğramış metallerin görünüşlerine göre korozyon çeşitleri üç ana grupta toplanabilir (Erbil, 1984).

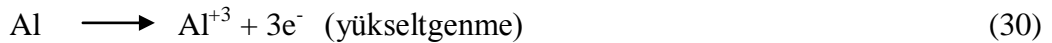
1. Genel Korozyon
2. Gerilim-Çatlama Korozyonu
3. Yerel (Bölgesel) Korozyon

### 2.5.1. Yerel (bölgesel) korozyon

Metal içindeki heterojenlik, çevre veya yapının geometrisiyle ilgili olarak metal yüzeyinin bazı bölgelerinin diğer bölgelerden daha hızlı korozyona uğraması yerel korozyon olarak tanımlanabilir. Yerel korozyon tehlikeli ve yıkıcı bir korozyon türüdür. Bunun nedeni ise çok küçük alanlarda bölgesel olarak oluşan aşınmanın izlenmesinin güç olması ve çok hızlı ilerleyerek kırılmalara ve kopmalara neden olmasıdır (Üneri, 1988).

Yerel korozyon metal yüzeyinde elektrokimyasal mekanizmaya sahip bölgesel pillerin varlığı nedeniyle oluşur. Bir yükseltgenme reaksiyonu olan korozyon bu pilin anodunda gerçekleşir.

Alüminyum suda olduğu bir durumda;



Alüminyum iyonları su içerisinde çözünür iyon halinde bulunamaz. Sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek alüminyum hidroksit olarak çöker.



Eşitlik 31'deki çökelme reaksiyonu nedeniyle ortamdaki hidroksil iyon derişimi düştüğünden anodik bölge asidik olur. Bu bölgede pH 2-4 arasındadır. Bu durumda pasifleşme potansiyeli yükselir ve metalin çözünmesi artar.

Yerel korozyonda da bütün korozyon reaksiyonlarında olduğu gibi hidrojen çıkışı, oksijen indirgenmesi ve metalin indirgenmesi reaksiyonları katodik reaksiyonu oluşturur (NACE, 1984).

Bölgesel piller metal yüzeyindeki bölgesel farklılıklardan, metalin çevresindeki farklılıklardan ve metalin bir şekilde maruz kaldığı akımlardan kaynaklanmaktadır.

### **2.5.2.Yerel korozyonun sınıflandırılması**

Yerel korozyon oluşumuna ve şekillerine göre sınıflandırılabilir (Üneri, 1981).

1. Çatlak korozyonu
2. Taneler arası korozyon
3. Birikme korozyonu
4. Seçimli korozyon
5. Yorulma korozyonu
6. Çukur korozyonu

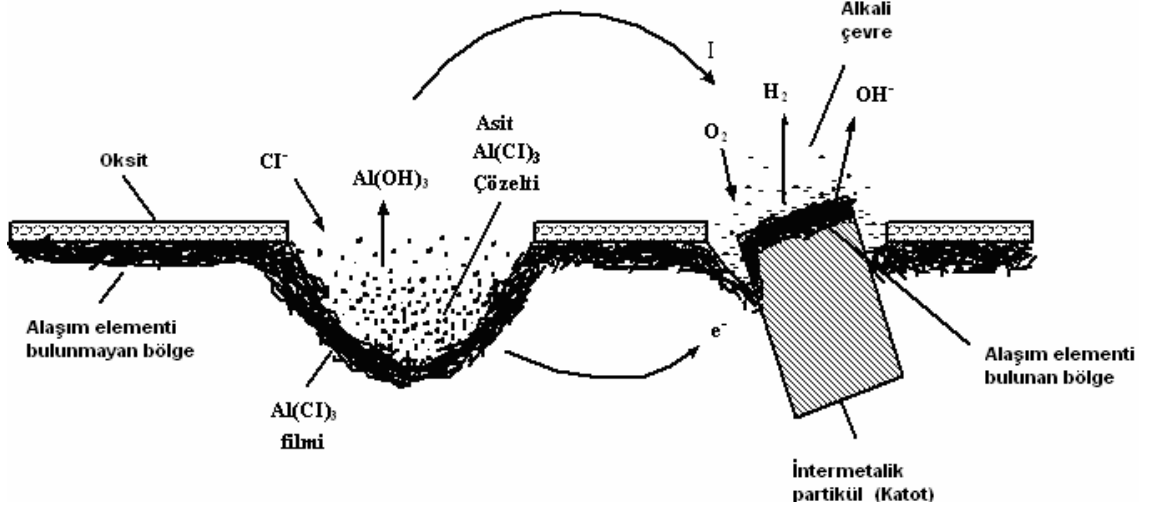
#### **2.5.2.1. Çukur korozyonu**

Metal yüzeyinde çok küçük bölgede çukur oluşturarak meydana gelen korozyon türüdür. Çoğu zaman oluşan çukurlar gözle görülemeyecek kadar küçüktür. Çukur korozyonu en tehlikeli korozyon türüdür. Çok az malzeme kaybı olmasına rağmen, metal ürün kısa sürede devre dışı kalabilir. Oluşan çukurların içi genelde korozyon ürünleri ile doludur (Yalçın, 2002).

Çukur korozyonu, metal yüzeyinin herhangi bir noktasında oluşan anodik reaksiyon ile başlar ve sadece durgun çözeltiler içinde meydana gelebilir. Çukur korozyonuna etki eden başlıca faktörler şunlardır:

1. Metalurjik farklılıklardan dolayı bazı metaller, özellikle pasifleşme eğilimi olan metallere çukur korozyonuna dayanıksızdır.
2. Çözelti içinde bulunan klorür iyonu oksit ile kaplanmış metal yüzeyinde adsorplanarak yüzeyde bulunan metal oksitlerini metal klorür halinde çözeltiliye çeker. Bu nedenle klorür iyonları çukur korozyonu hızını artırıcı olarak rol oynar.
3. Çukur korozyonu genellikle durgun bölgelerde etkili olur. Eğer çözelti hızı fazla ise çukur korozyonu gelişme ortamı bulamaz (Yalçın, 1999).

Alüminyumun için çukur korozyonu oluşumu, elektrolit çözeltisinde düşük seviyede klor anyonları içerdiği veya alüminyum potansiyelinin çukur oluşum potansiyeli civarında olduğu durumlarda gözlenir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Alüminyum alaşımlarının asit çözeltisinde çukur oluşum mekanizması

Oluşan çukurların içindeki çözelti ortam çözeltisinden daha yoğundur. Bu yüzden çukurların büyümesi aşağı doğru olur. Anodik reaksiyonun artması ile lokal pil

oluşumu artar. Çukur oluşturan lokal pilin meydana getirdiği akımla  $Cl^-$  iyonlarının çukura taşınması hızlanır. Çukurda  $Cl^-$  iyonları artar. Çözünme sonunda meydana gelen metal iyonlarının hidroliz olması nedeniyle çözelti pH'ı düşer ve pasifleşme potansiyeli yükselir. Çukur çevresindeki pasifleştirici koşullar çukurun ilerlemesine yardımcı olur. Bu koşullar; çukurun oluşturduğu pildeki katodik akım çukur çevresinin katodik korunmasını sağlar. Katot reaksiyonu ile oluşan  $OH^-$  katot bölgesinin pasifleşmesini kolaylaştırır. Katot bölgesinde Cu gibi daha soy metallerin çökmesi çukur dışı potansiyel farkını artırdığından korozyon hızı artar (Kıyak, 1995).

## **2.6. Korozyon Test Yöntemleri**

Korozyon hızı test yöntemleri genel olarak elektrokimyasal olanlar ve elektrokimyasal olmayanlar şeklinde iki gruba ayrılabilirler. Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızı ölçümü özellikle hızlı ve daha güvenilir sonuç vermesi nedeniyle tercih edilmekte ve genel olarak yüzey potansiyeline dışarıdan müdahale ile gerçekleştirilmektedir (Erbil, 2002).

### **2.6.1. Korozyon hızının izlenmesi ve ölçülmesinde elektrokimyasal olmayan ölçüm yöntemleri**

#### **2.6.1.1. Korozyon hasarlarının göz veya mikroskop ile incelenmesi**

Genel olarak yerel korozyon türlerine uygulanan bu yöntem metalin mikroskop altında incelenmesi ya da metal yüzeyine uygun renkli indikatör çözeltileri kullanılarak saptanabilir. Bu incelemede kullanılan yöntemlerin başında taramalı elektron mikroskobu ile yüzey analiz yöntemi gelmektedir. Taramalı elektron mikroskobu hızlandırılmış elektronların incelenecek numune atomları ile etkileşimi prensibine dayanmaktadır. Elektron demetinin numuneye çarpması neticesinde, elektronların bazıları madde tarafından geriye sıçratılmakta (back scatter electrons), bir kısım

elektronlar maddeden sökülmede (secondary electrons), bir kısım elektronların enerji seviyelerindeki meydana gelen değişiklikten dolayı maddenin foton salması şeklinde tepkiler oluşmaktadır. Taramalı elektron mikroskobu hızlandırılmış elektron enerjisini numuneye aktararak, numunenin verdiği bu tepkilerin ilgili dedektörler aracılığı ile elektrik sinyallerine çevrilip maddenin özelliklerini taşıyan bu sinyallerin incelenmesi prensibine dayanmaktadır (Özdemir; 2008).

### **2.6.1.2. Kimyasal analiz yöntemiyle inceleme**

Korozif ortama bırakılan metal örneklerinde oluşan korozyon ürünlerinin kimyasal ve elektrokimyasal olarak uzaklaştırarak ağırlık azalmasını gözlenmesi ile korozyon hızı belirlenebilir. Oluşan korozyon ürünlerinin metal yüzeyine adsorplandığı yüksek sıcaklıktaki oksidasyon olaylarında korozyon hızı ağırlık azalması ile tayin edilebilir.

Korozyon testlerinde hız, tepkime sırasında açığa çıkan hidrojen gazı miktarı veya harcanan oksijen hacminin ölçülmesi ya da korozif çözeltilerdeki metal iyon artışının kimyasal analizi ile belirlenebilir. Korozyon hızının düşük olduğu durumlarda, korozyon hızını belirlemek amacıyla atomik adsorpsiyon, kolorimetrik ve polografik gibi duyarlı analiz yöntemleri ile çözeltilerdeki metal iyonları derişimi belirlenebilir.

### **2.6.1.3. Elektriksel yöntem**

Düzgün olarak korozyona uğrayan tel şeklinde bir metalin korozyon hızı bu telin elektriksel direncinin ölçülmesi ile hesaplanabilir. Tel direnci kesit alanı ile ters orantılı olduğu için korozyon sonucu kesit alanının azalması ile direnç artacaktır. Sıvı veya gaz olan korozif ortamlarda uygulanabilen bu yöntem değişik metal ve alaşımlarının farklı çözeltilerinde korozyonu test etmek için pratik bir yöntem olup ortamda uygun inhibitör seçimine olanak verir.



#### **2.6.1.4. Kalınlık ölçüm yöntemleri**

Korozyon hızını kalınlık cinsinden belirlemek için kullanılan bu yöntem korozyon sonucu yüzeyden ayrılan metal miktarı saptanarak hesaplanabilir. Bunun için yılda mikrometre ( $\mu\text{m}$ ), on yılda mikrometre, yılda inç ( $I_{py}$ ) veya yılda mil (mpy) olarak verilebilir. Metallerin korozyon hızları genellikle 1-200  $\mu\text{py}$  arasında değiştiğinden yılda mil incelme anlatımı bakımından en önemli birimdir ve metalin incelme hızını küçük sayılarla ve ondalıksız olarak belirtebilir (Üneri, 1998).

#### **2.6.2. Korozyon hızının izlenmesi ve ölçülmesindeki elektrokimyasal yöntemler**

##### **2.6.2.1. Galvanostatik yöntem**

Bu yöntemde incelenmekte olan elektroda anodik veya katodik yönde sabit bir dış akım uygulanır. Bu akım altında belli bir süre beklenerek elektrot potansiyeli, referans elektrota karşı ölçülür. Daha sonra uygulanan akım yoğunluğu değiştirilerek elektrot potansiyeli yeniden ölçülür (Yalçın, 1999).

##### **2.6.2.2. Potansiyodinamik yöntem**

Potansiyel belirli hızlarda değiştirilerek akım-potansiyel eğrileri elde edilir. Akım-potansiyel eğrilerindeki tepelerin potansiyelleri tepe akımları ve potansiyel değiştirme hızları arasındaki ilişkiler yalnızca korozyon hızı hakkında bilgi vermeyip aynı zamanda korozyon mekanizmasının aydınlatılması ile ilgili de özelliğe sahiptir (Üneri, 1981).

### **2.6.2.3. Potansiyostatik yöntem**

Potansiyostatik yöntemde incelenecek metalin potansiyeli potansiyostat yardımıyla ayarlandıktan sonra belli bir değerde sabit tutularak akım yoğunluğu ölçülür. Daha sonra bir başka potansiyelde ölçüm tekrarlanır. Potansiyostat, elektroliz devresine akım veren bir elektrik kaynağıdır. Bu yöntemde potansiyostatın görevi uygulanan dış akımı ayarlayarak elektrot potansiyelinin ölçüm süresince sabit kalmasını sağlamaktır (Üneri, 1998; Yalçın, 1999).

### **2.6.2.4. Elektrokimyasal empedans yöntemi**

Elektrokimyasal empedans yöntemi, doğru akım yerine alternatif akım (AC) ve potansiyel uygulamasıyla dışarıdan uygulanan potansiyel etkisinin azaltılarak yüzey yapısını fazla bozmadan hızlı sonuçlar alınmasına olanak sağlayan elektrokimyasal bir yöntemdir.

### **2.6.2.5. Elektrokimyasal kuartz kristal mikro terazi (EQCM) yöntemi**

Elektrot-elektrolit ara yüzeylerindeki değişimleri incelemek amacıyla kullanılan ve yeni yöntemlerden biri olan EQCM, pek çok elektrokimyasal süreçte (korozyon, elektrokimyasal biriktirme, yüzey temizleme, elektrosorpsiyon, iyon değişimi, piller, elektropolimerizasyon vb.) elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki kütle değişiminin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Shaban and Kalman, 2000; Akrouit et al., 2004; Sherif and Park, 2006). Bu yöntemde kullanılan kuartz kristal, aralarında alternatif elektrik alanı üreten iki metal elektrot arasına sıkıştırılarak hazırlanmıştır. Metallerin rezonant frekansı kristalde titreşim hareketine neden olmaktadır (Sauerbrey, 1959). Bu rezonant frekans kristaldeki kütle değişimine duyarlıdır ki bu sayede kristaldeki kütle değişimi belirlenebilir. EQCM deneylerinde potansiyel, akım, çalışılan elektrodun yükü ve frekans değişimi gibi farklı elektrokimyasal parametreler eş zamanlı ölçülebilir.

## 2.7. Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri

Metal ve metal alaşımlarının korozyona karşı dirençlerinin belirlenerek birbirleri arasında kıyaslanabilmeleri için her birinin korozyon hızlarının kalitatif olarak verilebilmesi gerekir. Korozyon hızı belirleme yöntemlerinden elde edilen verilerden yararlanarak korozyon hızı yüzde ağırlık değişimi veya akım yoğunluğu verileri ile yüzde inhibitör etkinliği şeklinde ifade edilir. Korozyon hızı belirlenmesinde kullanılan yöntemler aşağıdaki gibidir:

### 2.7.1. Tafel ekstrapolasyon yöntemi

Bir M metali asidik ortama daldırıldığında hidrojen gazı çıkışı ile korozyona uğruyorsa, yüksek dirençli bir voltmetre ile korozyon potansiyeli,  $E_{kor}$ , ölçülebilir. Bu potansiyelden başlanarak metale anodik akım verilirse;



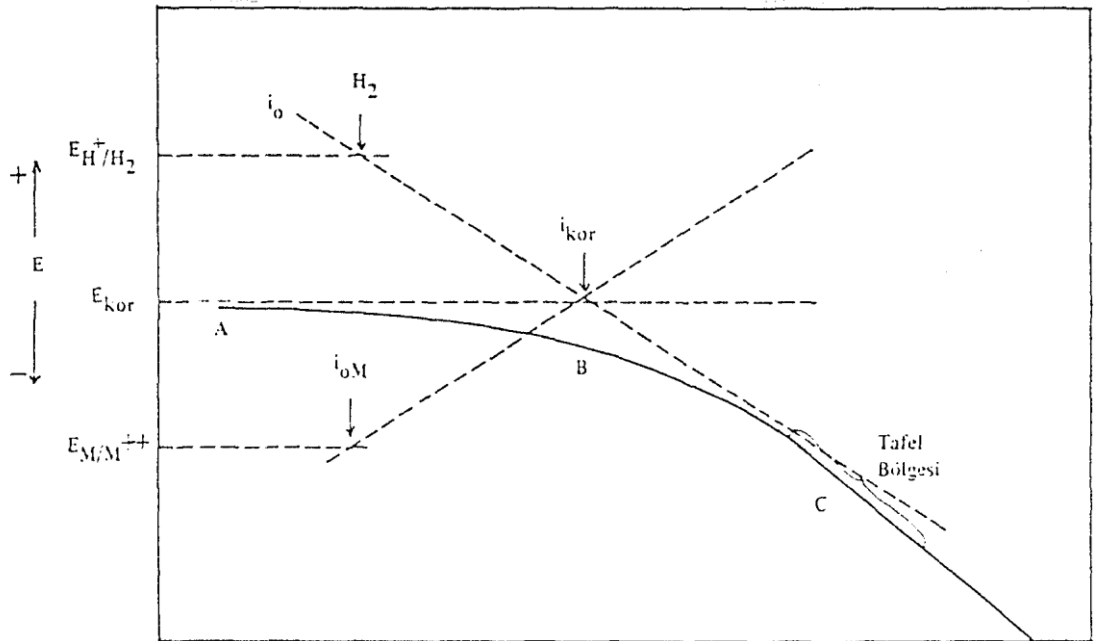
reaksiyonuna göre yükseltgenmeyi karşılayan artı eğimli anodik Tafel eğrisi elde edilir. Aynı şekilde katodik akım verilirse eksi eğimli katodik Tafel eğrisi elde edilir. Elde edilen anodik ve katodik Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları uzatılarak sistemin korozyon hızı,  $i_{kor}$ , ve korozyon potansiyeli,  $E_{kor}$ , belirlenir (Şekil 2.4.) (Üneri, 1998).

### 2.7.2. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu

Anodik polarizasyon eğrileri her zaman ideal hale uygun biçim göstermeyebilirler. Anodik polarizasyon eğrisinin ideal halde sapmasının çeşitli nedenleri vardır:

1. Anodik reaksiyon bir çözünme reaksiyonudur ve tersinmez bir olaydır. Bu nedenle anot yakınındaki çözelti özellikleri kısa sürede değişir.
2. Çözünme sonucu metal yüzeyi de değişikliğe uğrar.
3. Korozyon ürünleri metal yüzeyinde çözünmeyen bileşikler halinde çökerek metalin pasifleşmesine neden olabilirler.

Bu sakıncalar nedeniyle korozyon hızının Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile tayininde genellikle katodik polarizasyon eğrilerinin kullanılması tercih edilir (Şekil 2.8) (Yalçın, 1999).



**Şekil 2.8.** Katodik E-logi polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu

Bu yöntem ile çok küçük korozyon hızları belirlemek ya da korozyon hızını sürekli kontrol altında tutmak mümkündür. Birden fazla indirgenme olayının meydana geldiği sistemlerde Tafel bölgesinde sapma olacağından katodik polarizasyon eğrisiyle korozyon hızı sadece tek bir indirgenme olayının meydana geldiği sistemlere uygulanır.

### 2.7.3. Lineer polarizasyon yöntemi

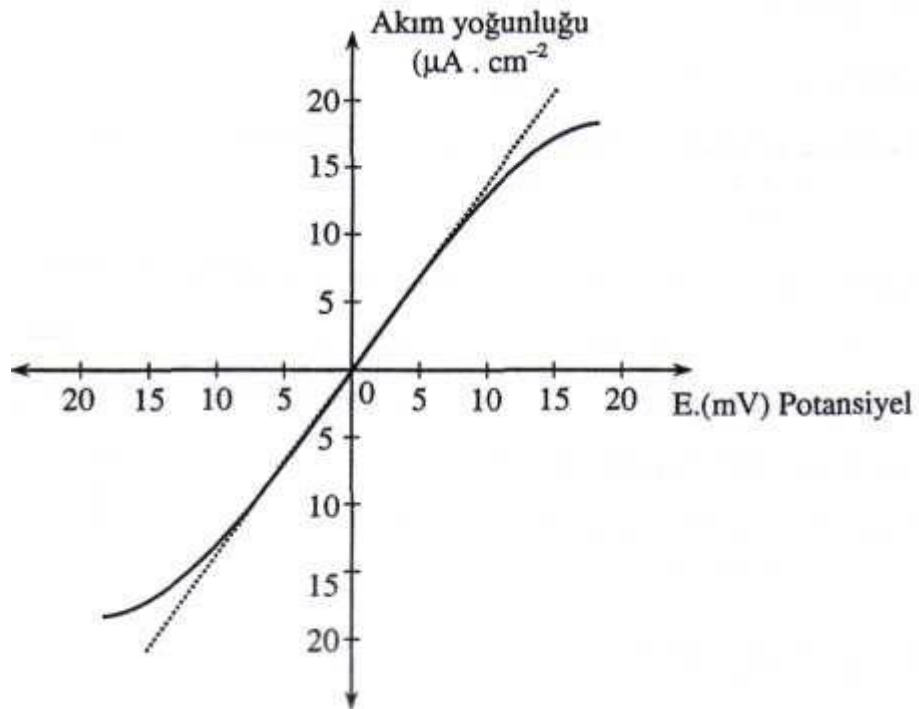
Polarizasyon eğrilerinin lineer bölgedeki eğimine polarizasyon direnci,  $R_p$ , denir. Korozyon potansiyeli dolayında uygulanan  $\Delta i$  akımı etkisiyle oluşan  $\Delta E$  potansiyel farkı arasında aşağıda verilen çizgisel bir bağıntı vardır.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{kor} (\beta_a + \beta_c)} \quad (33)$$

Burada  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  anodik ve katodik Tafel sabitleri,  $i_{kor}$ , korozyon akım yoğunluğudur. En fazla 10 mV'dan sonra çizgisellikten sapma görülür ve çok küçük potansiyel aralığında ölçme yapılabileceğinden korozyon hızı sürekli denetlenebilir ve korozyon hızı;

$$i_{kor} = \frac{\Delta i}{\Delta E} \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \quad (34)$$

şeklinde gösterilir.

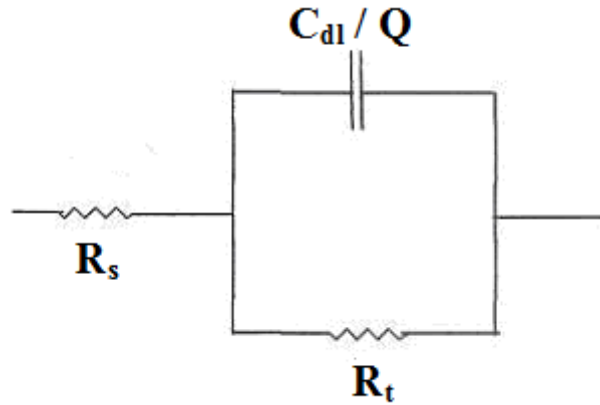


Şekil 2.9. Lineer polarizasyon eğrisi

$\Delta i/\Delta E$  değerleri, potansiyel değiştirilip akım değerleri okunarak ya da akım değiştirilip potansiyel değerleri okunarak elde edilir (Yalçın, 1999; Üneri, 1998).

#### 2.7.4. Nyquist diyagramları

Elektrokimyasal bir sistemde metal-çözelti ara yüzeyinde metal-OHP arasında normal direnç etkisi ve kapasitif direnç, difüz tabaka ile çözelti içine doğru olan bölgelerde ise indüktif direnç etkindir. İndüktif ve kapasitif dirençler vektörel olarak ters yönlüdür. Tüm dirençler dikkate alındığında yüzey kaplaması olmayan bir metal-çözelti ara yüzeyinde indüktif etki ihmal edilerek şekildeki gibi bir eşdeğer devre dūřünülebilir (şekil 2.10).

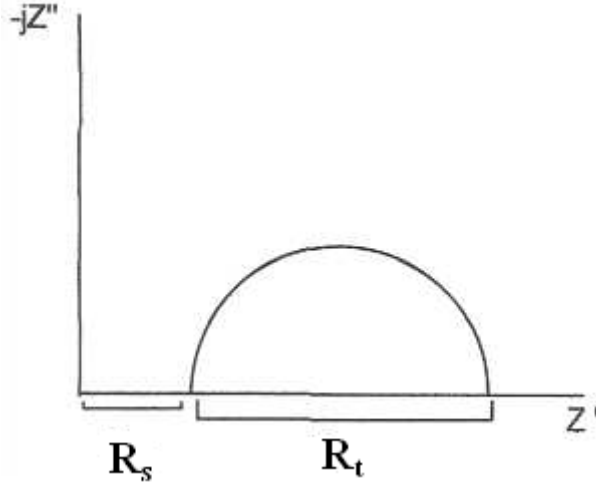


**şekil 2.10.** Metal- çözelti ara yüzeyindeki elektrokimyasal eş değer devre

Burada  $R_s$ , çözelti direnci,  $R_t$ , elektrokimyasal korozyon tepkimesindeki yük transfer direncini,  $C_{dl}$  ise çift tabaka kapasitans değerini ifade etmektedir. Kapasitif lup tam bir yarım daire şeklinde ise eř değer devrede çift tabaka kapasitansı,  $C_{dl}$ , görülür. Nyquist diyagramlarında elektrot yüzeydeki pürüzlülük ve buna bağlı olarak yüzeyin homojen olmamasından dolayı kapasitif lup x-ekseninin altında kalacak şekilde basık ise devrede sabit faz elementi,  $Q$ , çift tabaka kapasitansının yerini alır. Dūřük frekanslarda polarizasyon direnci ve çözelti direnci birlikte ölçülürken yüksek

frekanslarda yalnızca çözültü direnci ölçülür. Bunun nedeni; uyarma frekansı oldukça yüksek olduğundan polarizasyon direncinin belirlenmesinin yavaşlayacağıdır. Kapasitans değeri empedansın sanal kısmının maksimum değerinden elde edilir.

Bir empedans reel,  $Z'$ , ve sanal,  $Z''$ , bileşenleri ile tanımlanabilir (Şekil 2.11).



**Şekil 2.11.** AC empedans yöntemiyle elde edilen Nyquist diyagramı

Empedans karmaşık sayı şeklinde Eşitlik 35 ifadesi ile gösterilebilir.

$$Z = Z' + jZ'' \quad (35)$$

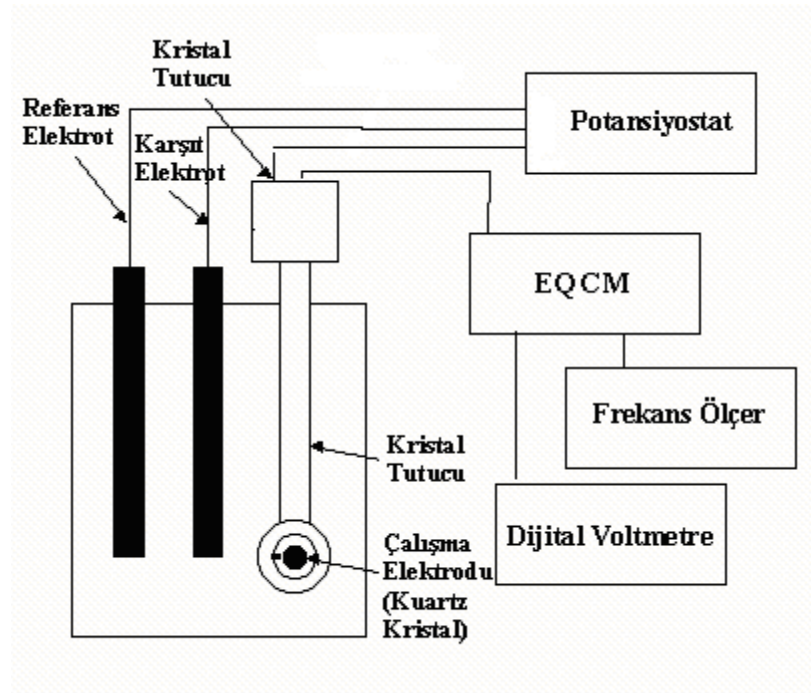
### 2.7.5. Kütle değişimi - frekans diyagramları

EQCM yönteminde kullanılan kuartz kristal, aralarında alternatif elektrik alanı üreten iki metal elektrot arasına sıkıştırılarak hazırlanmıştır. Metallerin rezonant frekansı kristalde titreşim hareketine neden olmaktadır (Sauerbrey, 1959). Bu rezonant frekans kristaldeki kütle değişimine duyarlıdır ki bu sayede kristaldeki kütle değişimi belirlenebilir. Kuartz kristaldeki titreşim frekansının değişiminin ölçülmesine dayanan bu yöntemde Sauerbrey eşitliğinden yararlanarak kristal yüzeyindeki kütle değişimi hesaplanabilir (Eşitlik 36).

$$\Delta f = - C_f \Delta m \quad (36)$$

Burada  $\Delta f$  gözlenen frekans değişimini (Hz),  $\Delta m$  birim alandaki kütle değişimini ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ),  $C_f$  ise EQCM elektrodun duyarlık sabitidir.

EQCM deneylerinde potansiyel, akım, çalışılan elektrodun yükü ve frekans değişimi gibi farklı elektrokimyasal parametreler eş zamanlı ölçülebilir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Kütle değişimi- Frekans ölçümü için kullanılan deney düzeneği

## 2.8. Metalleri Korozyondan Koruma Yöntemleri

Metalleri korozyon çeşitlerine ve buldukları ortama göre korozyondan koruma şekilleri farklıdır.

Malzeme içindeki farklı bölgeler farklı potansiyele sahip olduklarından korozyon pili oluştururlar. Eğer malzeme saf olarak kullanılır ise bu bölgeler ortadan kalkacağı için korozyondan korunmuş olur. Ancak malzemelerin mekanik özellikleri



alaşım elementlerinin ilavesi ile iyileşir. Kullanılan malzemeye alaşım elementi ilavesi ile de korozyondan koruma sağlanabilir. Örneğin çelik, yüzeyde koruyucu oksit tabakası oluşturan alaşım elementleri (Cr, Ni) ilavesi ile korozyondan korunabilir.

Özel ısı işlemler uygulanarak homojen bir iç yapı elde edilebilir. Bunun yanı sıra uygun bir tasarım ile malzemeler arası temas engellenirse korozyon pili oluşumu da önlenir.

Bir diğer korozyondan koruma yöntemi ise anodik ya da katodik koruma uygulamasıdır. Katodik korumada, korozyondan korunmak istenen parçaya daha aktif bir metal bağlayarak veya dışarıdan, anoda takviye olarak doğru akım verilerek korunacak metalin anot olarak çözünmesi engellenir. Korunacak metalden daha aktif olan metal, anot görevi görür (kurban anot), metal katot olur. Korozyon olayında anot çözüldüğünden korunmak istenen metal korunmuş olur. Anodik koruma da metali korozyondan korumada kullanılan başka bir yöntemdir. Metal anodik yönde polarize edilerek pasiflik potansiyelinden daha pozitif bir potansiyele taşınır. Bu bölgede de metal korozyona uğrar ancak korozyon hızı korumasız hale göre çok küçüktür. Katodik korumada korozyon hızı tam olarak yok edildiği halde anodik korumada korozyon devam etmektedir ancak hızı çok küçülmüştür.

Korozyona uğrayacak metal, krom, nikel gibi metalik veya yağlı boya, seramik vs. gibi metalik olmayan malzemelerle yüzey kaplandığında korozyon oluşumu önlenebilir.

Bir başka koruyucu yöntem ise inhibitör kullanımıdır. İnhibitörlerin korozyon hızını azaltıcı etkileri çeşitli şekillerde görülebilir. İnhibitörler, kimyasal olarak tepkimelere katılabildikleri gibi yalnız fiziksel bir engel oluşturarak da korozyonu etkileyebilirler. Korozi ortamda sürekli bulunması gerekir. Bu sebeple ancak kapalı sistemlerde kullanılabilir. Etkin bir şekilde kullanılması için inhibitörler, çevreye zarar vermemeli, ekonomik olmalı, istenilen etkiyi sağlamalıdır (Can, 2006).

## 2.9. İnhibitörler

İnhibitörler, ortama az miktarda eklendiğinde değişik etki mekanizmaları ile metal ile çevresi arasındaki reaksiyonu yani korozyonu kontrol eden, azaltan ve ya önleyen maddeler olarak tanımlanabilir (Yalçın, 1999).

Bazı inhibitörler metal yüzeyinde ince bir film oluşturarak, metal ile çevresi arasındaki tepkimenin hızını yavaşlatırlar. Bazı durumlar da ortamda bulunan korozyon yapıcı bileşenin inhibitör tarafından bağlanması ile önlenir. İnhibitörler, korozyonu önleme mekanizmalarına veya molekül yapılarına bağlı olarak farklı şekillerde sınıflandırılabilirler. İnhibitörler, korozyonu önleme mekanizmaları göz önüne alındığında beş ayrı grupta toplanmaktadır (Çizelge 2.2)

**Çizelge 2.2.** Korozyon inhibitörleri ve etki mekanizmaları (Yalçın, 2002)

İnhibitör tipi	Örnekler	Etki mekanizması
Anodik İnhibitörler-I	Kromat, Nitrit	Oksitleme yoluyla pasifleştirirler. Eğer gerekli olandan daha az inhibitör kullanılırsa, çukur tipi korozyona neden olabilirler.
Anodik İnhibitörler-II	Fosfat, Molibdat	Metal ile birleşerek yüzeyde pasif bir film oluştururlar. Gerektiğinden daha az inhibitör kullanılırsa, çukur tipi korozyon oluşur.
Katodik İnhibitörler	Karbonatlar, Çinko sülfatlar	Karbonatlar $\text{CaCO}_3$ , çinko sülfat ise $\text{Zn(OH)}_2$ çökeleği oluştururlar. Bu inhibitörler ile katodik tepkimeleri yavaşlatılabilir.
Oksijen Bağlayıcılar	Sülfid	Elektrolit içinde bulunan çözünmüş oksijeni bağlayarak katodik tepkimeyi yavaşlatabilirler.
Film Oluşturanlar	Aminler, Hidrazin, İmidazolinler	Bu organik bileşikler metal yüzeyinde adsorbe edilerek hem anodik hem de katodik tepkimeyi yavaşlatırlar.
Gaz İnhibitörler	Sikloheksilamin, Morfolin	Nitrat iyonuna benzer şekilde pasifleşmeye neden olurlar.

İnhibitörler inhibasyon yapılarına göre anorganik ve organik inhibitörler şekillerde sınıflandırılabilirler.

### 2.9.1. Organik inhibitörler

Metal yüzeyinde adsorplanarak metalin çözünmesini ve metal yüzeyindeki indirgenme tepkimelerini azaltarak korozyon hızını yavaşlatan inhibitörlerdir. Genel olarak tüm metal yüzeyine etki ettiklerinden anodik ve katodik tepkimeleri engellemektedirler.

Bir organik inhibitörün etkinliği, organik bileşiğin hacmine, karbon zinciri uzunluğuna, aromatik olup olmadığına, metale bağlanma kuvvetine, fonksiyonel grup sayısı ve cinsine ve metal yüzeyinde çözünmeyen katı kompleks oluşumu gibi faktörlere bağlıdır.

Bu inhibitörler üç grupta toplanabilir:

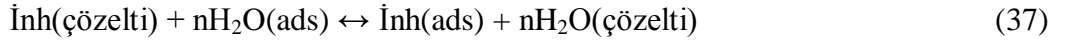
1. Organik nitrit ve aminler gibi azot içeren bileşikler,
2.  $HS^-$  ya da  $S^{2-}$  ya da halkada kükürt içeren bileşikler,
3. Hem kükürt hem azot içerenler, özellikle tiyokarbamidler.

Aminler veya tiyoller gibi yapısında N, O, S içeren bileşiklerin metalle oluşturacağı bağın gücü, heteroatom üzerindeki elektron yoğunluğunun büyüklüğüne bağlı olup; bu elektronlarla koordine kovalent bağ oluşturmasıyla ilgilidir. Aminlerin adsorpsiyonu amin-metal bağlarının gücüne ve aminin çözünürlüğüne bağlıdır. Amin-metal bağının gücü azot atomlarının elektron yoğunluğunun büyük olması ve bu elektronların koordine kovalent bağ oluşturma kapasitesi ile ilgilidir. Kükürt içeren inhibitörler ise genellikle azot bileşiklerinden daha etkindirler. Çünkü kükürt azottan daha iyi elektron vericidir, yani kükürdün adsorpsiyonuna götüren koordine kovalent bağları oluşturma eğilimi daha büyüktür (Üneri, 1998).

Organik molekül içeren metal-çözelti ara yüzeyinde, dört çeşit adsorpsiyon meydana gelebilir:

1. Yüklü metal ile yüklü moleküller arasında elektrostatik etkileşimler,
2. Moleküldeki ortaklanmamış elektron çiftleriyle metal arasındaki etkileşimler,
3.  $\pi$ -elektronlarının metal ile etkileşimi,
4. Tüm etkileşim türlerinin kombinasyonu (Bentiss et al., 2001).

Organik inhibitörler genel olarak metal yüzeyine adsorplanmış bir veya birkaç su molekülü ile yer değiştirerek tutunur (Oguzie et al., 2007).



### 2.9.2. İnhibitör etkinliğinin belirlenmesi

İnhibitör etkinliği, inhibitörün korozyon hızını azaltma derecesidir. İnhibitör etkinliklerinin belirlenmesinde esas olan korozyon hızının belirlenmesidir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda belirlenen korozyon hızları yardımıyla inhibitör etkinliği hesaplanabilir. İnhibitör etkinliğini genellikle inhibitör derişimi, sıcaklık, ortam ve malzemenin bileşimine bağlıdır.

İnhibitör etkinliklerinin hesaplanması kullanılan yöntemlere göre farklılık göstermektedir.

1. Ağırlık azalması yöntemine göre inhibitör etkinliğinin belirlenmesi;

$$\text{İE} = \left[ 1 - \frac{W_{\text{inhibitörlü}}}{W_{\text{inhibitörsüz}}} \right] \times 100 \quad (38)$$

2. Çift tabaka kapasitesinin ölçülmesi ile inhibitör etkinliğinin belirlenmesi;

$$\dot{I}E = \left[ 1 - \frac{C_{\text{inhibitörlü}}}{C_{\text{inhibitörsüz}}} \right] \times 100 \quad (39)$$

3. Polarizasyon direnci yöntemine göre inhibitör etkinliğinin belirlenmesi;

$$\dot{I}E = \left[ 1 - \frac{1/Rp_{\text{inhibitörlü}}}{1/Rp_{\text{inhibitörsüz}}} \right] \times 100 \quad (40)$$

4. Tafel ekstrapolasyon yöntemine göre inhibitör etkinliğinin belirlenmesi;

$$\dot{I}E = \left[ 1 - \frac{i_{\text{inhibitörsüz}}}{i_{\text{inhibitörlü}}} \right] \times 100 \quad (41)$$

5. AC empedans yöntemine göre inhibitör etkinliğinin belirlenmesi;

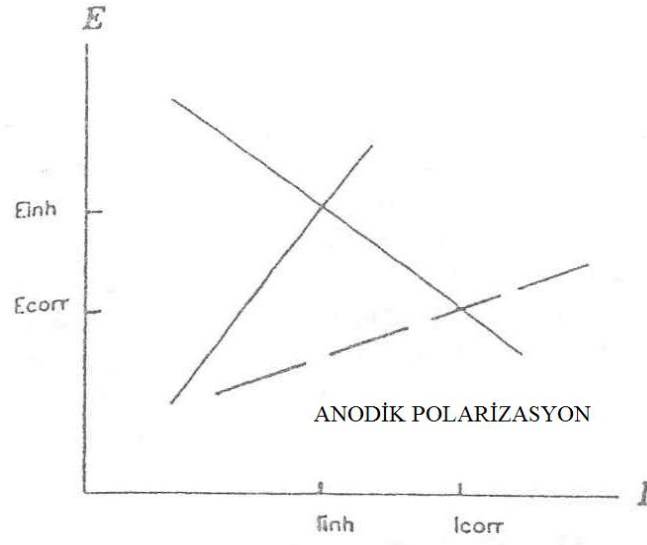
$$\dot{I}E = \left[ 1 - \frac{1/Rt_{\text{inhibitörlü}}}{1/Rt_{\text{inhibitörsüz}}} \right] \times 100 \quad (42)$$

6. Elektrokimyasal kuartz kristal mikro terazisi yöntemine göre inhibitör etkinliğinin belirlenmesi;

$$\dot{I}E = \left[ 1 - \frac{\Delta m_{\text{inhibitörsüz}}}{\Delta m_{\text{inhibitörlü}}} \right] \times 100 \quad (43)$$

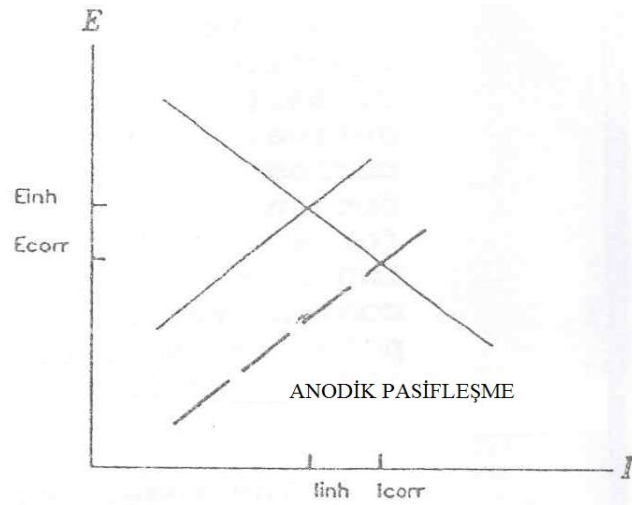
### 2.9.3. İnhibitörlerin korozyon karakteristiklerine etkisi

Anodik inhibitörlerin, üzerinde kısmen negatif yük yoğunluğu fazlalığı olduğundan yüzeyde adsorplandıkları zaman elektrot yüzeyini pozitif olarak yüklerler. Dolayısıyla korozyon potansiyelini daha pozitifeye kaydırırlar.



**Şekil 2.13.** Anodik inhibitörün korozyon hızına etkisi  
(--- İnhibitörsüz ortam, — İnhibitörlü ortam)

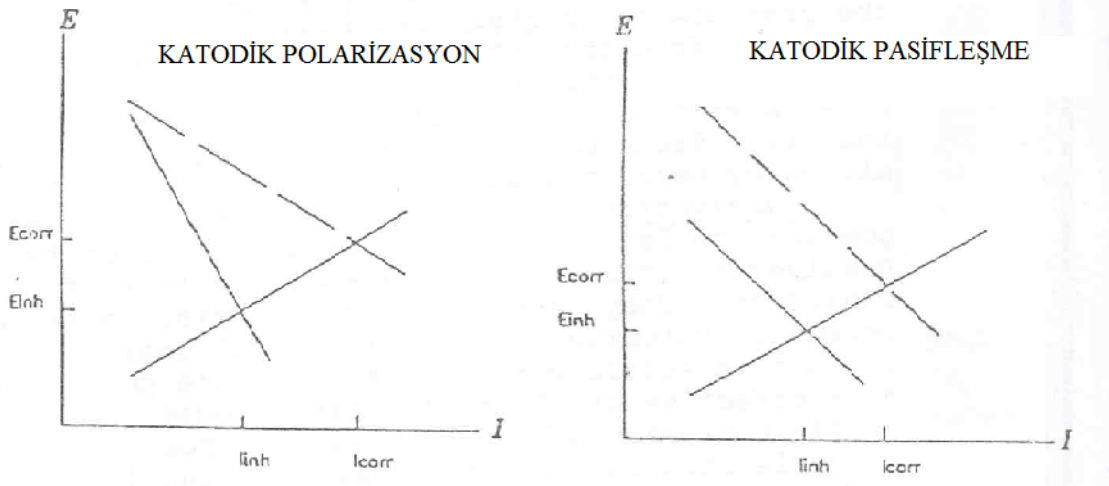
Şekil 2.13'te anodik polarizasyon eğrisinin eğimi daha dik hale getirilerek korozyon hızını azaltır. Metalin inhibitörsüz ortamdaki anodik polarizasyon eğrisi kesikli çizgiler ile gösterilmiştir ve korozyon hızı  $i_{cor}$ 'dur. Ortama inhibitör eklenmesi durumundaki anodik polarizasyon eğrisinin eğimi daha dik hale gelmekte ve korozyon hızı  $i_{inh}$  değerine düşer.



**Şekil 2.14.** Anodik inhibitörlerin pasifleşmeye etkisi  
(--- İnhibitörsüz ortam, — İnhibitörlü ortam)

Şekil 2.14'te inhibitör katılması ile anodik polarizasyon eğrisinin eğiminde bir değişim olmamakla birlikte inhibitör anot yüzeyini pasifleştirdiğinden anot potansiyeli daha soy bölgeye kaymaktadır. Bu durumda korozyon hızında azalma gözlenir. Anodik inhibitör etkisiyle oluşan bu olayların her ikisinde de korozyon potansiyeli pozitif yöne doğru kaymaktadır.

Katodik inhibitörlerin ise, üzerinde kısmen pozitif yük yoğunluğunun olması nedeniyle yüzeyde adsorplanmaları durumunda elektrot potansiyelini ve korozyon potansiyelini daha da negatife kaydırır.



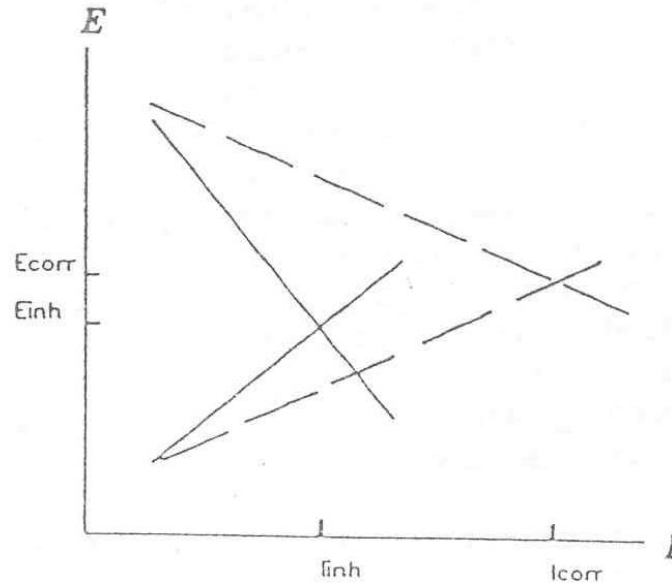
**Şekil 2.15.** Katodik inhibitörlerin korozyon hızına ve pasifleşmeye etkisi

(--- İnhibitörsüz ortam, — İnhibitörlü ortam)

Şekil 2.15'te katodik inhibitörlerin polarizasyon eğrileri üzerindeki etkisi görülmektedir. Her iki durumda da korozyon hızı azalmakta ve aynı zamanda inhibitör etkisi negatif yöne kaymaktadır. Pasifleşmede grafiğin eğimi değişmezken katodik polarizasyonda değişim gözlenmiştir.

Hem katodik ve hem de anodik reaksiyon üzerinde etkili olan karma inhibitörler ise katodik ve anodik tepkimelere etkiyeceği için korozyon potansiyellerini pozitif ya da negatif yöne kaydırabilir veya hiç etkilemez. Şekil 2.16'da anodik ve katodik

polarizasyon eğrilerinin eğiminin artması ile gerçekleşen karma inhibitör etkisi görülmektedir (Clubdey, 1990).



**Şekil 2.16.** Karma inhibitör etkisi

(--- İnhibitörsüz ortam, — İnhibitörlü ortam)

## 2.10. Adsorpsiyon ve Sınıflandırılması

Adsorpsiyon, bir yüzeyde veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişimin artması olarak tanımlanabilir. Bu aşamada yüzeye tutunan maddeye adsorplanan, yüzeyinde tutan maddeye ise adsorplayıcı (adsorbent) denir.

Adsorpsiyon olayı, maddenin ara yüzeyinde bulunan moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından kaynaklanır. Herhangi bir katı örgüsü içindeki atom veya moleküller, aralarındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlerden dolayı kuvvetli iyonik bağlar ve zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetlerin etkisi altında bir arada dururlar. Katı örgünün iç kısımlarında bulunan bir molekül diğerleri tarafından tamamen çevrelenmiş olduğundan çekim kuvvetleri her yönde dengelenmiştir. Ancak yüzeydeki kuvvetlerin bir kısmı serbest bulunmaktadır.



Bu doymamış kuvvetler yüzey gerilimine yol açarlar. Katı yüzeyden dışarı doğru uzanmış kuvvetler çevrelerindeki sıvı ve gaz içindeki moleküllerin çevreye yaydıkları çekim kuvvetleri ile birleşip, kombine çekim dalgaları ve adsorpsiyon şiddetini doğururlar. Bu sayede katı yüzeyinde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmı doyurularak yüzey gerilimi düşer.

Adsorpsiyon türü, adsorplayıcı kuvvetlerin cinsine göre fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak sınıflandırılabilir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon etkin kuvvetlerle birbirinden ayrılırlar. (Çizelge 2.3)

**Çizelge 2.3.** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar

<b>Parametreler</b>	<b>Fiziksel Adsorpsiyon</b>	<b>Kimyasal Adsorpsiyon</b>
Adsorplayıcı	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklık altındaki - Gazlar - Sıvılar - Çözünmüş katılar	- Bazı kimyasal reaktif maddeler - Çözünmüş katılar
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik gösterir.
Geri dönüşüm hızı (Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Van der Waals bağları	Kimyasal bağ
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik Yoğunlaşma mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik Reaksiyon ısıları mertebesinde

Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır.

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

Adsorpsiyon sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden olduğundan serbest enerji değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi  $\Delta G$  daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamda daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi  $\Delta S$ 'de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması nedeniyle

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad (44)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi  $\Delta H$ 'nin de daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir (Sarıkaya, 1993).

Metal-çözelti ara yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon kimyasal veya fiziksel olabilir. Genel olarak  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  değerinin -40 kJ/mol veya daha yüksek olduğu durumlarda yüklü metal ile yüklü organik moleküller arasında elektrostatik etkileşimler olduğu ve adsorpsiyonun fiziksel olduğu kabul edilir.  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  değerinin -40 kJ/mol ve daha düşük olduğu durumlarda, organik molekülden metal yüzeyine koordine tip bağ yapmak için yük transferini gerektiren etkileşimler (kimyasal adsorpsiyon) olur (Cheng, et al., 2007).

### 2.10.1. Adsorpsiyon izotermi

Çözelti- metal yüzeyindeki değişimler arasındaki en basit bağıntılar, yüzeyin bir molekül tabakası ile yani mono moleküler tabakayla kaplandığı zamanki durumu göz önüne alarak çıkartılmış ve yüzeydeki derişim kaplanma kesri ile ifade edilmiştir. Kaplanma kesri,  $\theta$ , Eşitlik 45 ile ifade edilir.

$$\theta = 1 - \frac{v}{v_0} \quad (45)$$

Bu eşitlikte,  $v$  inhibitörlü ortamdaki korozyon hızını,  $v_0$  ise inhibitörsüz ortamdaki korozyon hızını göstermektedir. Korozyon reaksiyonlarında korozyon hızı, korozyon akımı ile ifade edildiğinden kaplanma kesri Eşitlik 46'de verildiği gibi yazılır.

$$\theta = 1 - \frac{i}{i_0} \quad (46)$$

Burada;  $i$ , inhibitörlü çözeltideki korozyon hızı,  $i_0$ , inhibitörsüz çözeltideki korozyon hızını ifade eder.

Yüzeye maddenin adsorplanmadığı çıplak yüzey  $(1-\theta)$  ifadesi ile gösterilir. Yüzey tek tabaka ile kaplandığında  $\theta=1$  olacaktır. Yüzeyin kaplanma kesri büyüdükçe korozyon tepkimelerinin hızı küçülecektir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda yapılan deneylerin sonuçlarından  $\theta$  kaplama kesri hesaplanıp, adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğu grafikler çizilerek saptanabilir (Sarıkaya, 1993; Erbil, 1980).

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında eğer sıcaklık sabit tutulmuşsa, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren grafiklere adsorpsiyon izotermi denir.

Adsorpsiyon izotermelerinden en yaygın olarak kullanılanı, Langmuir adsorpsiyon izotermidir. Bu izoterm, homojen adsorpsiyon için kullanılmaktadır. Bu izotermde kaplanma kesri ile inhibitör derişimi arasındaki bağıntı,

$$\theta / 1-\theta = K \cdot c \quad (47)$$

şeklinde verilmiştir (İleri vd., 2006). Burada  $\theta$ ; yüzey kaplanma kesri,  $c$ ; çözültideki inhibitör derişimi ve  $K$ ; adsorpsiyon denge sabitidir.  $(\theta / 1-\theta) - c$  değişimi doğrusal olup deneysel sonuçların bu değişimi doğrulaması adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu gösterir.

Langmuir'in teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayandırılmıştır:

- Katı yüzeylerinin belli sayıda adsorpsiyon merkezi içerir. Herhangi bir sıcaklık ve basınçta dengede bu adsorpsiyon bölgelerinin  $\theta$  gibi bir kesri adsorplanan moleküller tarafında işgal edilmiştir,  $1-\theta$  kadarı ise işgal edilmemiştir.
- Her bir adsorpsiyon merkezine bir molekül tutunabilir.
- Adsorpsiyon ısısı bütün adsorpsiyon merkezleri için aynıdır ve yüzeyin örtülü kesrine bağlı değildir.
- Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur. Bir molekülün işgal edilmemiş bir merkeze bağlanması veya işgal ettiği bir noktayı terk etme şansı komşu adsorpsiyon merkezlerinin dolu olup olmamasına bağlı değildir.
- Katı yüzeyinde heterojen bölgeler bulunmaz (Bard, 2001; Inglezakis, et al., 2006).

Diğer birçok izoterm, Langmuir adsorpsiyon izotermine benzer biçimde olup, bazı yeni terimler ve katsayılar eklenerek türetilmişlerdir.

Freundlich adsorpsiyon izoterminde, Langmuir izoterminde farklı olarak adsorbanın (metal yüzeyinin) değişik adsorpsiyon potansiyellerinde heterojen bir yüzeye sahip olduğu kabul edilmiştir (Inglezakis, et al., 2006).

$$\theta = K \cdot c^n \quad (48)$$

Burada n heterojenlik faktörüdür ve 1/n değeri 0 ile 1 arasında değer alır. Bu değer sıfıra yaklaştıkça yüzeyin heterojenlik seviyesi artmaktadır. (İleri vd., 2006).

Frumkin adsorpsiyon izotermi, Langmuir izoterminin bir uzantısıdır. Adsorplanan moleküllerin birbirleriyle etkileştiğini ve yeni moleküllerin adsorpsiyonunu itme veya çekme kuvvetleriyle etkilediğini ifade eder.

$$\theta / 1-\theta = K \cdot c^{-2f\theta} \quad (49)$$

şeklinde gösterilen Frumkin izotermi eşitliğinde f, yüzeyin heterojenliğini ve adsorpsiyon tabakasındaki moleküller etkileşimleri tanımlayan bir terimdir. f>0 ise çekme kuvvetlerinin hakim olduğu, f<0 ise itme kuvvetlerinin hakim olduğu ve f=0 durumunda ise etkileşimin olmadığı kabul edilmiştir. f=0 durumunda izoterm Langmuir'e uyar (Popova, et al., 2007).

Temkin izotermi, yüksüz moleküllerin heterojen yüzeye kimyasal adsorpsiyonunu karakterize eder (Oguzie, et al., 2007) ve matematiksel gösterimi,

$$\exp(f \cdot \theta) = (K \cdot c) \quad (50)$$

şeklinde dir. f yüzeyin pürüzlülük faktörünü göstermektedir (Bouklah, et al., 2006).

## BÖLÜM 3

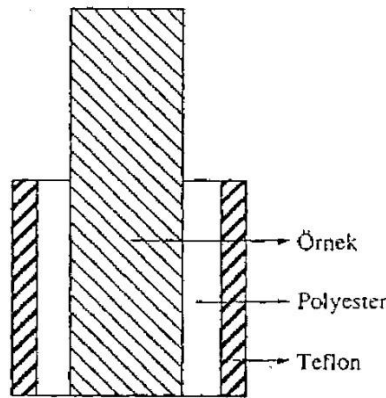
### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Kullanılan Elektrotlar

Deneylerde çalışma elektrodu olarak alüminyumdan hazırlanmış elektrot, referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür elektrot, karşı elektrot olarak da platin elektrot kullanılmıştır. Potansiyel değerleri gümüş-gümüş klorür elektroduna karşı ölçülmüş ve sonuçlar bu elektroda göre verilmiştir.

#### 3.2. Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

Çalışma elektrodu alüminyum (bileşimi; % 0.5 Fe, % 0.2 Si, % 0.1 Cu, % 0.05 Zn, % 0.005 Ti , % 99.145 Al) metalinden alınan silindirik çubukların teflon içine yerleştirilip polyester ile izole edilmesi ile açıkta kalan yüzeyin alanı alüminyum için  $0.2884 \text{ cm}^2$  olarak hazırlanmıştır (Şekil 3.1).

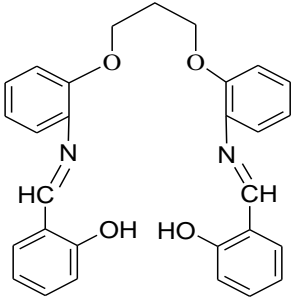
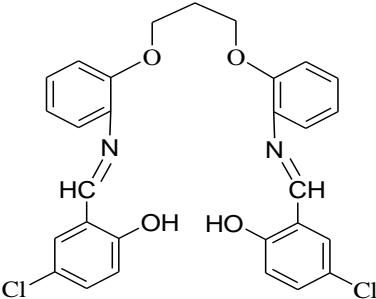
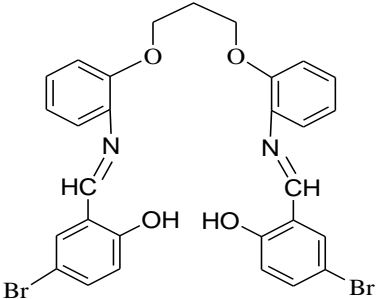


Şekil 3.1. Deney elektrodu

Hazırlanan çalışma elektrodunun yüzeyi, her deney öncesinde Forcipol IV model taşlama-parlatma cihazı ile farklı kalınlıktaki (800, 1000, 1200 grid) zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra saf su ile yıkanarak deneylere hazırlanmıştır.

### 3.3. Kullanılan İnhibitörler

**Çizelge 3.1.** İnhibitör etkinlikleri incelenen Schiff bazlarının formülleri ve adlandırılması

Kısaltma	Molekül formülü	Bileşik adlandırması
P1		1,3-Bis[2-(2-hidroksi benzilidenamino)fenoksi]propan
P2		1,3-Bis[2-(5-kloro-2-hidroksi benzilidenamino)fenoksi]propan
P3		1,3-Bis[2-(5-bromo-2-hidroksi benzilidenamino)fenoksi]propan

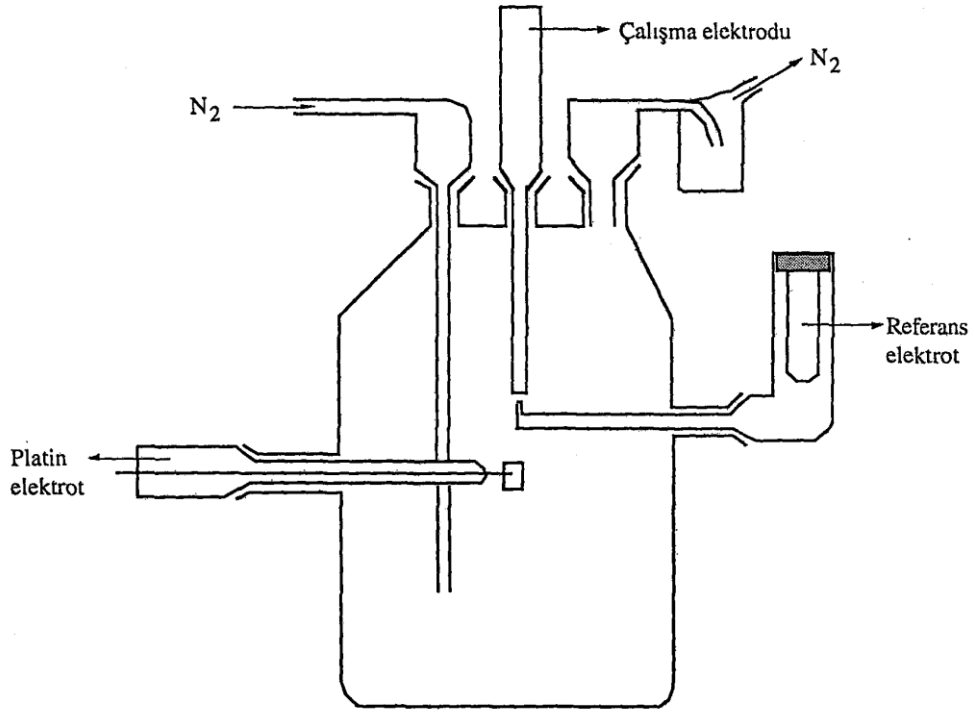
**Çizelge 3.1 (Devam).** İnhibitör etkinlikleri incelenen Schiff bazlarının formülleri ve adlandırılması

Kısaltma	Molekül formülü	Bileşik adlandırması
T2		1,8-Bis[2-(5-kloro-2-hidroksi benzilidenamino)fenoksi]-3,6-dioksoktan
T3		1,8-Bis[2-(5-bromo-2-hidroksi benzilidenamino)fenoksi]-3,6-dioksoktan

### 3.4. Kullanılan Araçlar

1. Gamry Reference 600 Potansiyostat/ Galvanostat
2. Cam korozyon hücresi
3. Platin elektrot (Tel şeklinde)
4. Gümüş-gümüş klorür elektrot
5. Metkon Forcipol 1 V taşlama-parlatma cihazı
6. Cam EQCM hücresi
7. SRS QCM200 model Elektrokimyasal Kuartz Mikroterazi cihazı

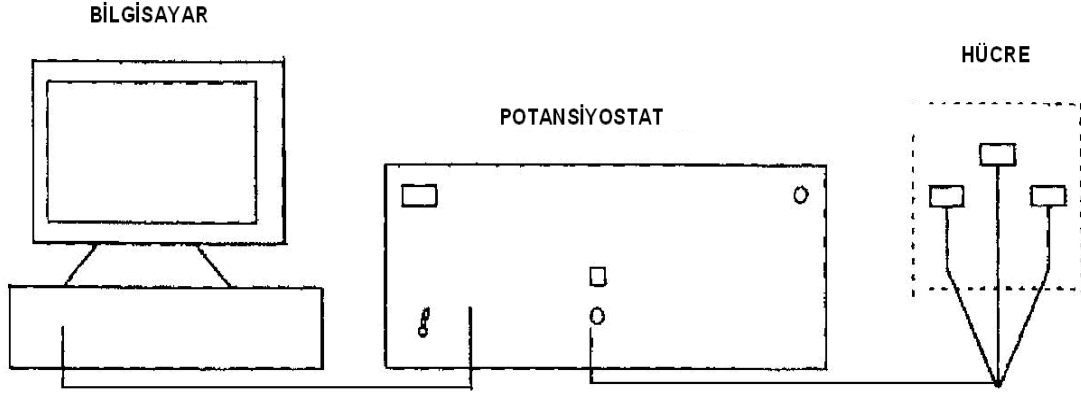




**Şekil 3.2.** Korozyon hücresi

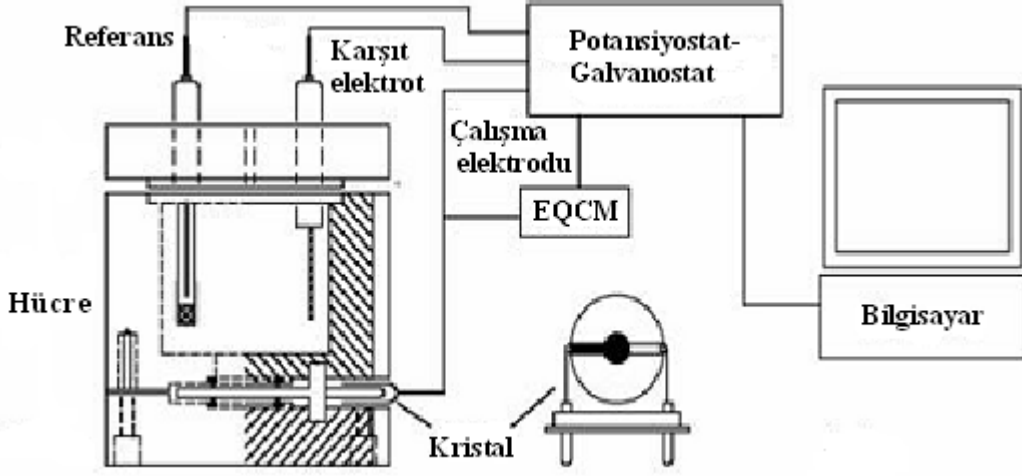
### 3.5. Deneilerin Yapılışı

Alüminyum numunesinden hazırlanan çalışma elektrodu farklı kalınlıktaki zımpara kağıtlarıyla parlatıldıktan sonra saf suyla yıkanarak daha önceden korozyon hücresine konmuş olan deney çözeltisine daldırılmıştır. Deney süresince hem oksijeni uzaklaştırmak hem de çözeltiyi karıştırmak amacıyla azot gazı geçirilmesine devam edilmiştir. Korozyon hücresi ve ölçümlerin yapıldığı Gamry Reference 600 Potansiyostat/Galvanostat arasındaki gerekli elektriksel bağlantılar yapılarak (Şekil 3.3) sistemin dengeye gelmesi amacıyla 45 dakika beklenmiş; sistem dengeye geldiğinde, denge potansiyeli ölçülmüştür.



**Şekil 3.3.** Deney düzeneği

Deneylerde elektrot potansiyeli ölçülürken çalışma elektrodu potansiyelinin en az hata ile ölçülebilmesi için çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyel düşüşü ( Ohmik düşme:  $E=I.R$ ) ihmal edilebilecek kadar az olmalıdır. Bunu sağlamak için referans elektrodu olabildiğince çalışma elektroduna yaklaştırmak amacıyla kullanılan Lugin kapilerinin çalışma elektrodundan uzaklığının kapilerin yarıçapının üç katı olacak şekilde yaklaştırılmıştır (Berthold, et al., 1982). Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, belirlenen denge potansiyeline (-250)-(+600) mV potansiyel aralığında 0.5 mV/s tarama hızıyla elde edilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ise korozyon potansiyelinde 0.05 Hz–10<sup>5</sup> Hz frekans aralığında ve 5 mV AC sinyal büyüklüğünde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. EQCM deney düzeneği

Elektrokimyasal kuartz kristal terazi ölçümleri Gamry Reference 600 model Potansiyostat/Galvanostat ve SRS QCM200 model Elektrokimyasal kuartz kristal mikroterazi cihazlarının bağlantıları yapılarak alınmıştır. Çalışma elektrodu olarak 5MHz AT-cut Ti/Al kuartz kristal, referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür elektrot, karşılaştırma elektrodu olarak ise platin levha kullanılmıştır. Çalışma elektrodu 3 saat inhibitörlü çözeltide bekletilerek inhibitörün yüzeyde biriken miktarı belirlendikten sonra çözünme tamamlanana kadar asidik ortamda tutularak metalin çözünme hızı izlenmiştir.

## BÖLÜM 4

### DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Asidik ortamda organik maddelerin inhibitör etkisi genel olarak metal yüzeyine adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyon süreci, organik molekülün yapısına, metalin doğası ve yüzey yüküne, molekül üzerindeki yük dağılımına ve aşındırıcı ortamın türüne bağlıdır. Yapısında N, O, S içeren bileşiklerin metalle oluşturacağı bağın gücü, heteroatom üzerindeki elektron yoğunluğunun büyüklüğüne bağlı olup; bu elektronlarla koordine kovalent bağ oluşturmasıyla ilgilidir. Kükürt veya oksijen içeren inhibitörler genellikle azot bileşiklerinden daha etkindirler. Bunun nedeni, kükürdün azottan daha iyi elektron verici olması, yani kükürdün adsorpsiyonuna götüren koordine kovalent bağları oluşturma eğiliminin daha büyük oluşudur (Üneri, 1998).

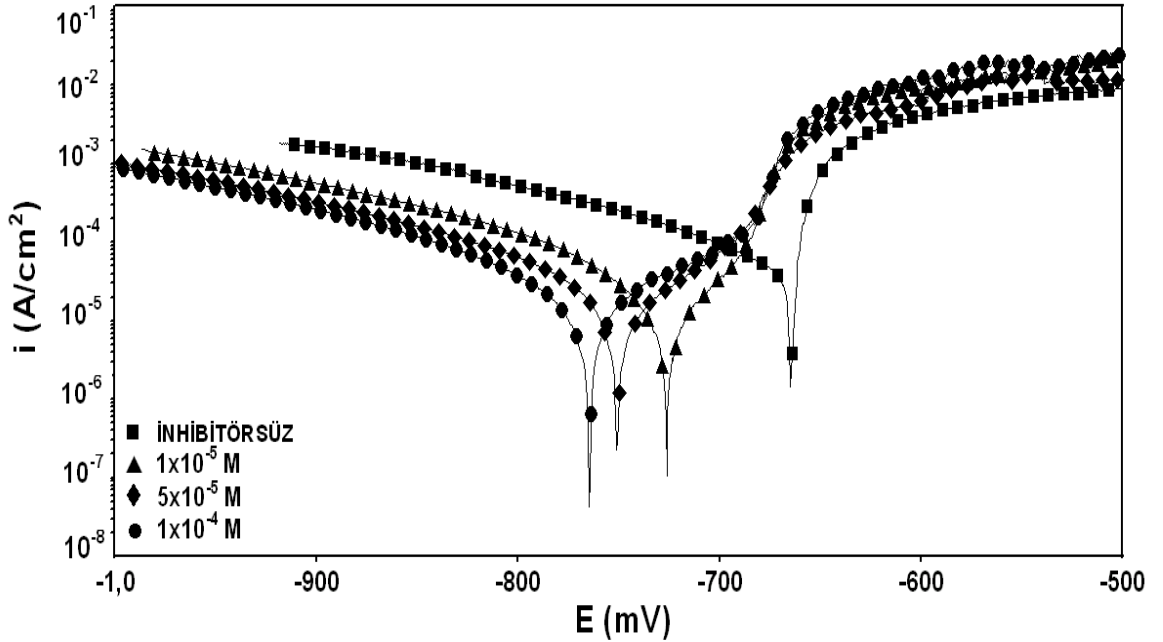
Yapılarında N veya O bulunan aromatik bileşikler olan Schiff bazlarının korozyondan korumada etkin inhibitörler olması nedeniyle P1, P2, P3, T2 ve T3 bileşikleri sentezlenmiş ve 0.1 M HCl ortamındaki alüminyumun korozyonu üzerine etkileri elektrokimyasal empedans spektroskopisi, potansiyodinamik polarizasyon, lineer polarizasyon ve yüzey analiz (taramalı elektron mikroskobu, elektrokimyasal kuartz mikroterazi) yöntemleri ile incelenmiştir.

Tüm inhibitörlerin derişime bağlı etkisini incelemek amacıyla maddelerin çözünebileceği ve en fazla inhibasyon sağlayabileceği derişim aralığını belirleyebilmek için  $1 \times 10^{-8}$  M ve  $1 \times 10^{-4}$  M derişim aralığında çözeltileri hazırlanmış ve uygun derişim aralığının  $1 \times 10^{-5}$  M -  $1 \times 10^{-4}$  M olduğu saptanmıştır. Özellikle  $5 \times 10^{-5}$  M derişim üzerindeki çözeltilerde Schiff bazlarının çözünürlüklerinde problem yaşandığından test çözeltileri Schiff bazının gerekli miktarı öncelikle az miktarda dimetilsülfoksit (DMSO) içerisinde çözüldükten sonra suyla seyreltilerek hazırlanmıştır. İnhibitörlü ve inhibitörsüz tüm test çözeltileri %2 oranında (DMSO) içermekte olup mikroorganizma ve organik maddelerden arındırılmış deiyonize suyla hazırlanmıştır.

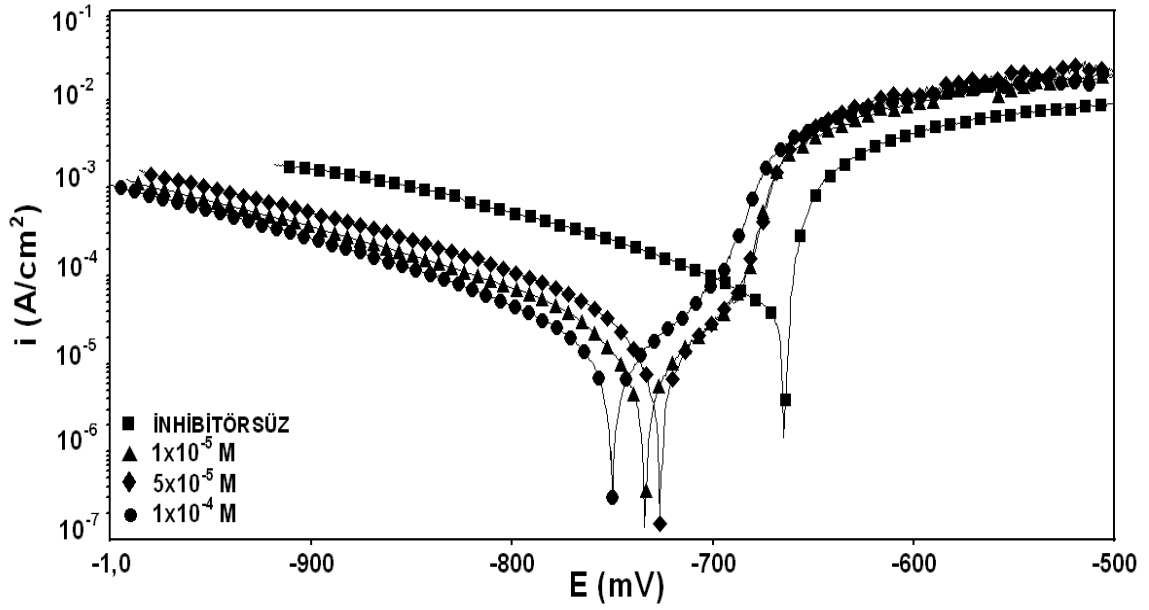
#### 4.1. Polarizasyon Ölçümlerinden Elde Edilen Derişime Bağlı Sonuçlar

P1, P2, P3, T2 ve T3'ün beş farklı derişimlerini içeren 0.1 M HCl ortamında alüminyum için elde edilen E-logi eğrileri elde edilmiştir. Ancak şekillerdeki karmaşayı önlemek amacıyla bazı derişimlerdeki E-logi eğrileri gösterilmeyerek üç farklı derişimdeki E-logi eğrileri verilmiştir (Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5).

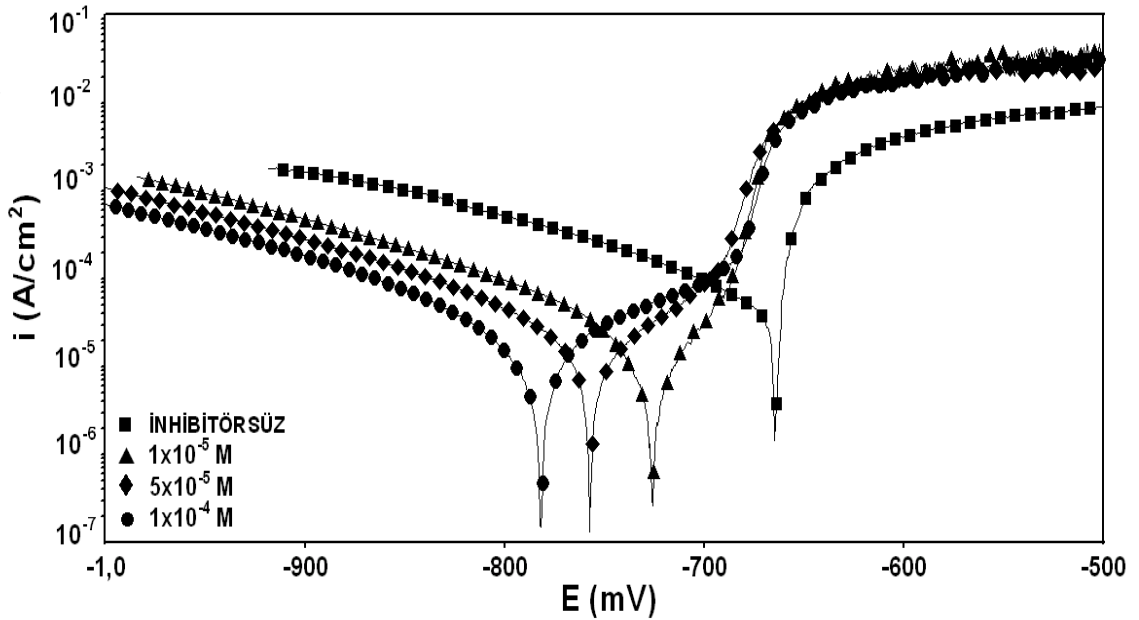
Elde ettiğimiz E-logi eğrilerinden korozyon potansiyeli,  $E_{kor}$ , ve Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile  $\beta_c$ , korozyon akım yoğunluğu,  $i_{kor}$ , değerleri saptanmış;  $i_{kor}$  değerinden elde edilen sonuçlar ile kaplanma kesri,  $\theta$ , ve inhibitör etkinliği,  $\bar{I}E$ , değerleri hesaplanmıştır. E-logi eğrilerinde anodik eğri üzerinde doğrusal bölge gözlenmediğinden korozyon akımları katodik Tafel doğrusunun korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemiyle belirlenmiştir (Üneri, 1998). Elde edilen bu korozyon karakteristikleri Çizelge 4.1'de toplu olarak verilmektedir.



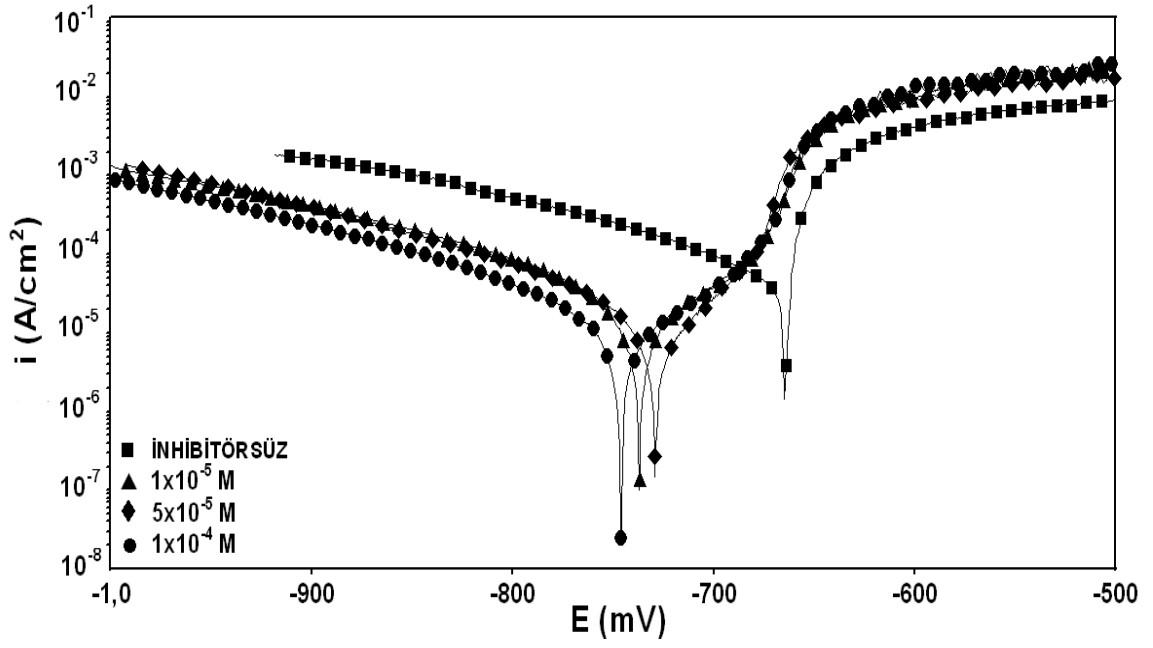
Şekil 4.1. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde P1 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri



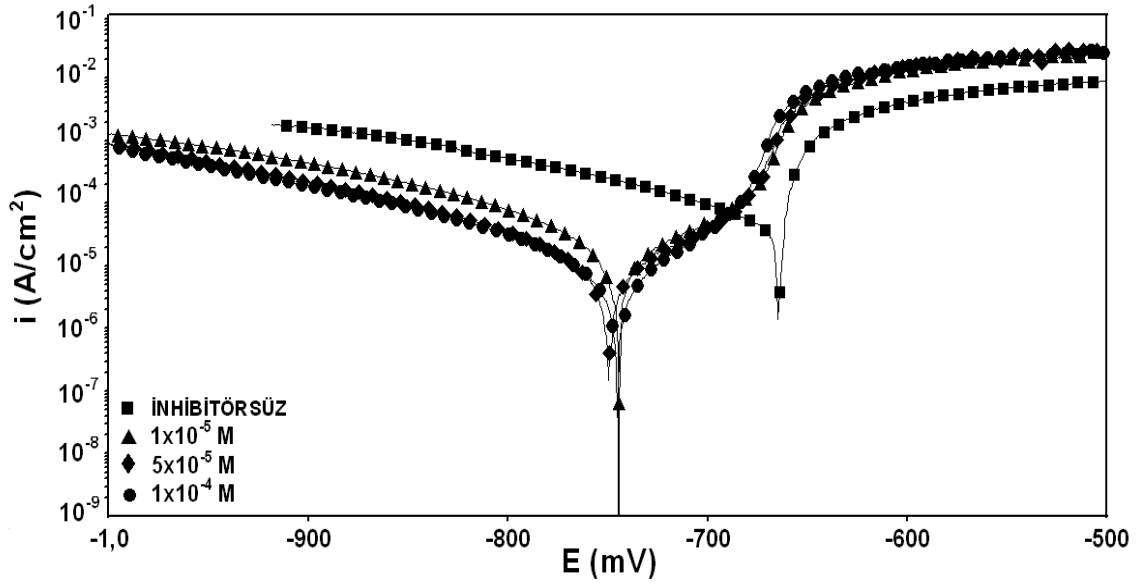
Şekil 4.2. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde P2 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri



Şekil 4.3. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde P3 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri



Şekil 4.4. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde T2 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri



Şekil 4.5. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde T3 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri

**Çizelge 4.1.** Alüminyumun 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde Schiff bazları içeren çözeltilerde Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile elde edilen korozyon karakteristikleri

İnhibitör	C (mol/L) (10 <sup>-5</sup> )	E <sub>kor</sub> (mV)	I <sub>kor</sub> (µA)	β <sub>c</sub> (mV)	İE (%)	θ
—	—	- 664.07	266.67	-161.46	—	—
P1	1	-725.86	148.20	-145.43	44.4	0.444
	3	-737.10	127.78	-149.60	52.1	0.521
	5	-750.31	124.42	-152.11	53.3	0.533
	7	-760.00	105.26	-150.00	60.5	0.605
	10	-762.84	96.00	-138.32	64.0	0.640
P2	1	-725.94	118.40	-136.08	55.6	0.556
	3	-739.80	103.57	-141.15	61.2	0.612
	5	-734.40	100.00	-151.18	62.5	0.625
	7	-742.40	89.00	-139.49	66.6	0.666
	10	-751.00	80.00	-140.49	70.0	0.700
P3	1	-728.40	113.53	-145.93	57.4	0.574
	3	-738.18	100.00	-127.48	62.5	0.625
	5	-757.32	95.00	-139.08	64.4	0.644
	7	-766.67	86.00	-135.66	67.8	0.678
	10	-781.87	76.60	-129.07	71.3	0.713
T2	1	-737.10	109.91	-139.13	58.8	0.588
	3	-744.00	80.00	-145.63	70.0	0.700
	5	-729.33	76.00	-131.39	71.5	0.715
	7	-735.10	70.00	-144.00	73.8	0.738
	10	-747.00	67.10	-140.50	74.8	0.748
T3	1	-744.00	93.07	-123.39	65.1	0.651
	3	-742.93	61.70	-134.53	76.9	0.769
	5	-750.00	57.40	-131.58	78.5	0.785
	7	-740.00	56.70	-118.23	78.7	0.787
	10	-744.00	43.95	-130.61	83.5	0.835



Şekil 4.1 - 4.5 ve Çizelge 4.1 incelendiğinde derişim arttıkça katodik akım yoğunluklarının küçüldüğü, korozyon potansiyelinin,  $E_{kor}$ , negatife kaydığı görülmektedir. Anodik eğrilerde pasifleşme gözlendiğı; pasifleşmenin sonlandığı potansiyelden sonra ise anodik akım yoğunluklarının arttığı görülebilir. Anodik eğrilerde pasifleşme gözlenmesine neden olan ve inhibitörlü ortamda alüminyum yüzeyinde oluşan pasif film; klorür iyonlarının filmin zarar görmüş kısımlarına etkisi sonucunda yıkılmasıyla çukur korozyonu oluşur. Bu tür değıişimler, etkinlikleri incelenen Schiff bazlarının katodik inhibitör olarak davrandığını gösterir (Sorkhabi, 2005). Bununla birlikte derişimin artmasıyla inhibitör etkisinin arttığı gözlenmiştir. Bu durum ortamda inhibitör miktarı arttıkça metal yüzeyinin daha iyi kaplanarak daha iyi koruma sağladığını göstermektedir (Obot, 2008).

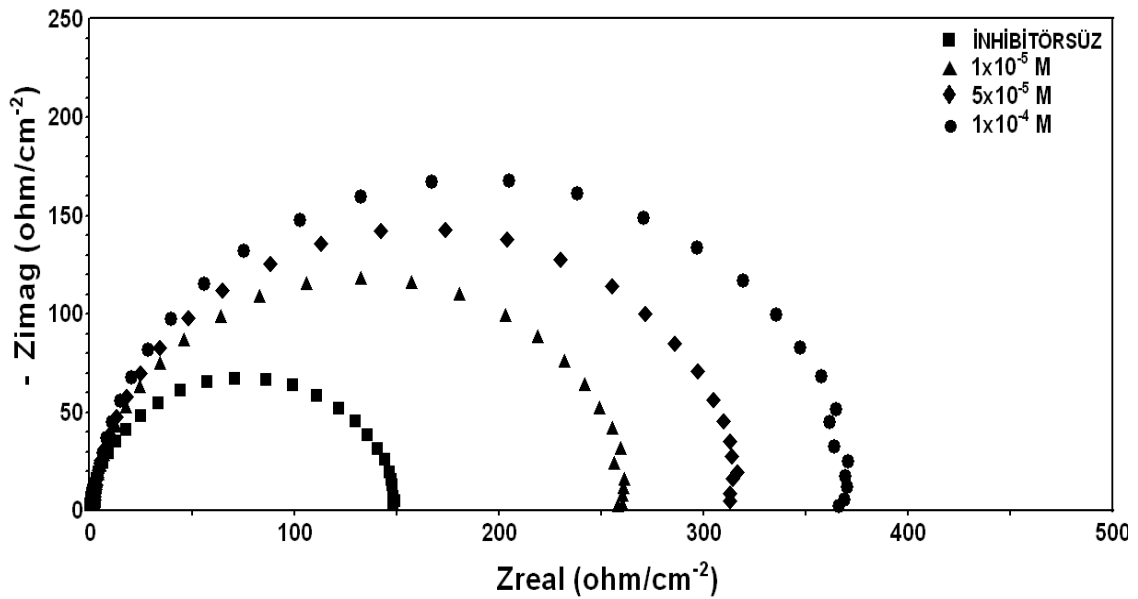
Çizelge 4.1’de verilen inhibitör etkinliğı değerleri Schiff bazlarının inhibitör etkinliklerinin  $P3>P2>P1$  ve  $T3>T2$  sıralamalarını izlediğini ve inhibitör performanslarının inhibitör derişimi ile arttığını göstermektedir. Derişim arttıkça inhibitör etkinliklerinin artması Schiff bazlarının alüminyum yüzeyinde adsorplanarak alüminyumu korozyondan koruması ile açıklanabilir. Elde edilen tüm sonuçlar incelendiğinde Schiff bazlarının katodik akım yoğunluklarına etki göstermesinin yanı sıra korozyonunu önlediğini göstermektedir.

#### 4.4. EIS ve Lineer Polarizasyon Yöntemiyle Elde Edilen Sonuçlar

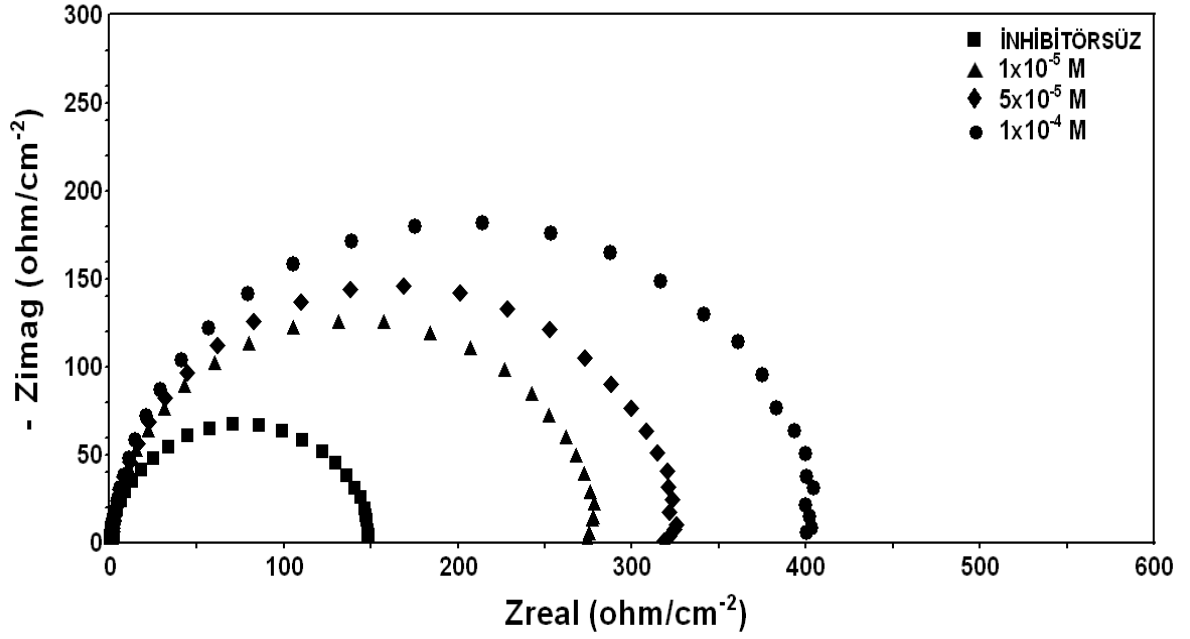
Alüminyumun 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde P1, P2, P3, T2 ve T3 içeren çözeltilerde inhibitör derişimine bağı Nyquist diyagramları sırasıyla Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da verilmiştir. Şekillerde görüleceğı gibi empedans diyagramları incelenen tüm ortamlar için yarım daire şeklinde kapasitif lup vermektedir. Yarım dairelerin merkezlerinin, x-ekseni altında kalacak şekilde basık olmaları ise katı elektrot yüzeyindeki pürüzlülükler ve yüzeyin homojen olmaması ile ilişkilidir (El-Sayed, 1996; Cherry, et al., 1977) İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda elde edilen Nyquist diyagramlarında gözlenen kapasitif lup korozyon sürecindeki yük transferine ve yüzeyde oluşan koruyucu film tabakasına bağıdır. Elde edilen Nyquist

diyagramları ZsimpWin 3.21 yazılımı kullanılarak analiz edilmiş; alüminyumun asidik ortamdaki korozyonu Şekil 2.10'da verilen eş değere devre ile tanımlanmıştır (Abdel-Gaber, et al.,2009; Bentiss, et al., 2007).

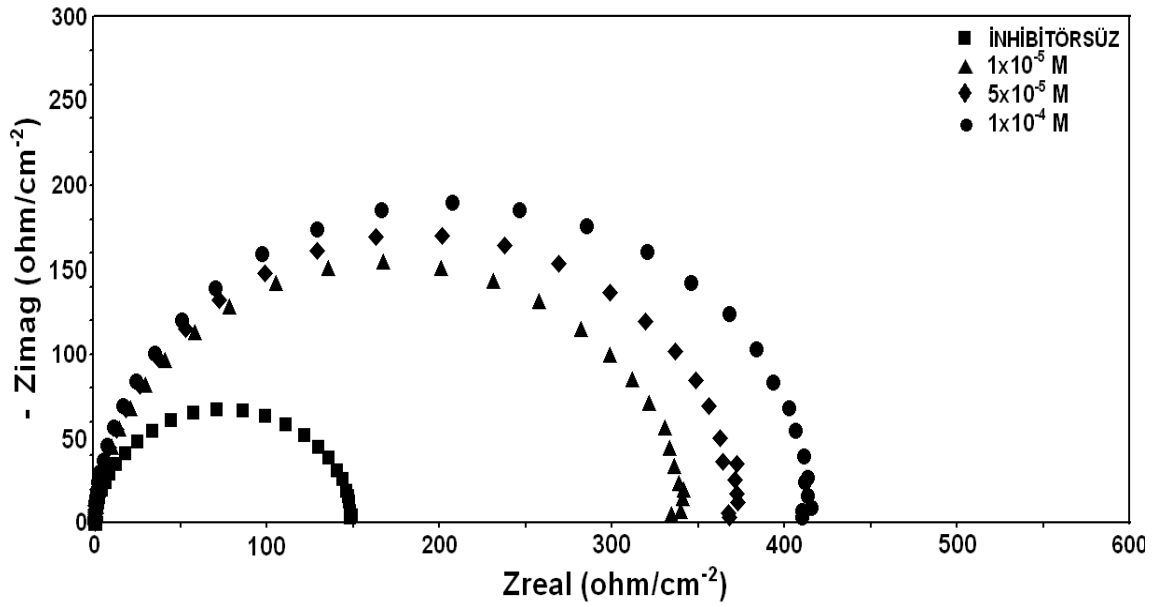
Önerilen eş değer devrede  $R_s$ , çözelti direncini,  $R_t$ , elektrokimyasal korozyon tepkimesindeki yük transfer direncini,  $C_{dl}$  ise çift tabaka kapasitans değerini ifade etmektedir. Kapasitif lup tam bir yarım daire şeklinde ise eş değer devrede çift tabaka kapasitansı,  $C_{dl}$ , görülür. Nyquist diyagramlarında elektrot yüzeydeki pürüzlülük ve buna bağlı olarak yüzeyin homojen olmamasından dolayı kapasitif lup x-ekseninin altında kalacak şekilde basık ise devrede sabit faz elementi,  $Q$ , çift tabaka kapasitansının yerini alır. Elde edilen değerler Çizelge 4.2'de verilmektedir.



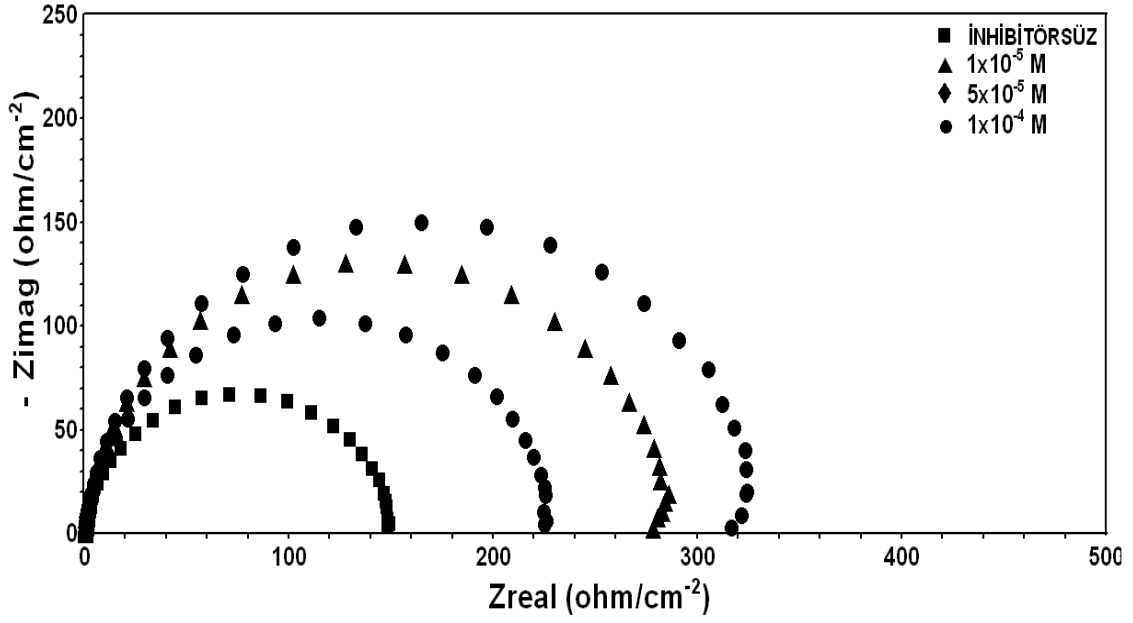
Şekil 4.6. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde P1 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Nyquist diyagramları



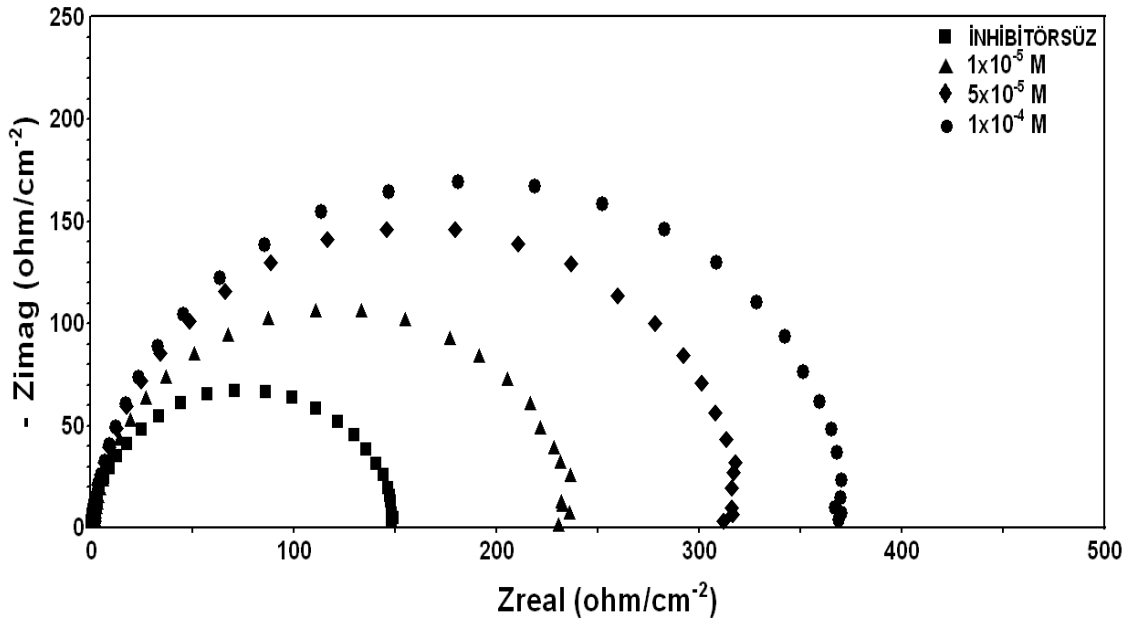
Şekil 4.7. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde P2 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Nyquist diyagramları



Şekil 4.8. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde P3 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Nyquist diyagramları



Şekil 4.9. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde T2 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Nyquist diyagramları



Şekil 4.10. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde T3 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Nyquist diyagramları

**Çizelge 4.2.** Alüminyumun 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde Schiff bazları içeren çözeltilerde EIS yöntemi ile elde edilen elektrokimyasal parametreleri

İnhibitör	C (mol/L) (10 <sup>-5</sup> )	R <sub>s</sub> (Ω/cm <sup>-2</sup> )	Q (Ss <sup>-n</sup> /cm <sup>2</sup> )	n	R <sub>t</sub> (Ω/cm <sup>-2</sup> )	E <sub>kor</sub> (mV)	İE (%)	θ
—	—	0.360	3.265 10 <sup>-5</sup>	1	144.5	-766	—	—
P1	1	1.151	3.10x10 <sup>-5</sup>	0.95	262.5	-749	44.9	0.449
	3	0.595	1.64x10 <sup>-5</sup>	0.98	292.0	-755	50.5	0.505
	5	1.359	2.64x10 <sup>-5</sup>	0.93	312.6	-759	53.8	0.538
	7	0.892	1.66x10 <sup>-5</sup>	0.96	340.4	-740	57.5	0.575
	10	1.679	2.04x10 <sup>-5</sup>	0.94	373.1	-746	61.3	0.613
P2	1	0.461	1.41x10 <sup>-5</sup>	0.99	271.5	-739	46.8	0.468
	3	1.170	1.84x10 <sup>-5</sup>	0.95	315.7	-738	54.2	0.542
	5	1.095	1.83x10 <sup>-5</sup>	0.96	323.6	-746	55.3	0.553
	7	1.358	2.17x10 <sup>-5</sup>	0.94	366.0	-746	60.5	0.605
	10	1.293	1.52x10 <sup>-5</sup>	0.95	405.1	-732	64.3	0.643
P3	1	0.633	1.58x10 <sup>-5</sup>	0.98	335.5	-747	56.9	0.569
	3	1.437	2.21x10 <sup>-5</sup>	0.94	352.5	-752	59.0	0.590
	5	0.491	1.40x10 <sup>-5</sup>	0.99	364.1	-764	60.3	0.603
	7	1.211	1.70x10 <sup>-5</sup>	0.95	397.0	-746	63.6	0.636
	10	0.267	1.45x10 <sup>-5</sup>	0.98	406.2	-750	64.4	0.644
T2	1	1.157	2.96x10 <sup>-5</sup>	0.94	228.8	-754	36.8	0.368
	3	1.256	4.95x10 <sup>-5</sup>	0.93	231.9	-790	37.7	0.377
	5	0.593	1.98x10 <sup>-5</sup>	0.99	280.0	-742	48.4	0.484
	7	0.892	1.98x10 <sup>-5</sup>	0.96	303.5	-740	52.4	0.524
	10	0.852	2.98x10 <sup>-5</sup>	0.95	328.1	-751	56.0	0.560
T3	1	1.256	4.16x10 <sup>-5</sup>	0.93	239.3	-761	39.6	0.396
	3	2.516	2.97x10 <sup>-5</sup>	0.94	298.4	-760	51.6	0.516
	5	0.936	2.18x10 <sup>-5</sup>	0.95	320.9	-760	55.0	0.550
	7	0.640	2.29x10 <sup>-5</sup>	0.97	360.5	-741	59.9	0.599
	10	0.969	1.83x10 <sup>-5</sup>	0.95	374.3	-754	61.4	0.614

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi derişim arttıkça yük transferi ile ilişkili olan yük transfer direnci,  $R_t$ , ve dolayısıyla inhibitör etkinlikleri değerlerinin arttığı görülmektedir. Direncin artışı, yüzeyde oluşan koruyucu tabaka ile ilişkili olup, direnç artışı ile yük transfer reaksiyonunun engellendiğini göstermektedir (Ashassi-Sorkhabi, et al., 2005; Abdel-Gaber, et al., 2009). İnhibitör derişiminin artması ile  $R_t$  değerlerinin artışı; kullanılan Schiff bazlarının alüminyumun yüzeyine adsorplanarak korozyon hızını azalttığını göstermektedir. Bu etki yük transfer sürecinin inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda alüminyumun çözünme reaksiyonunda hız belirleyen basamak olduğunu göstermektedir. Ayrıca ortamda inhibitör varlığında empedans eğrilerinin şekli değişmediğinden, inhibitör varlığında ve asidik ortamda metal çözünmesi için aynı mekanizma önerilmektedir (Leçe vd., 2008; Abd El Rehim, et al.; 2003). Her iki koşulda da metalin empedansını metal/oksit ara yüzeyi, oksit film ve oksit/çözelti ara yüzeyinin belirlediği bilinmektedir (Abd El Rehim et al., 2003).

0.1 M HCl ortamında alüminyumun korozyonuna inhibitör etkisi incelenen tüm Schiff bazları için lineer polarizasyon yöntemi ile çalışılmış ve elde edilen yük transfer direnci,  $R_t$ , değerleri Çizelge 4.3’te verilmiştir.

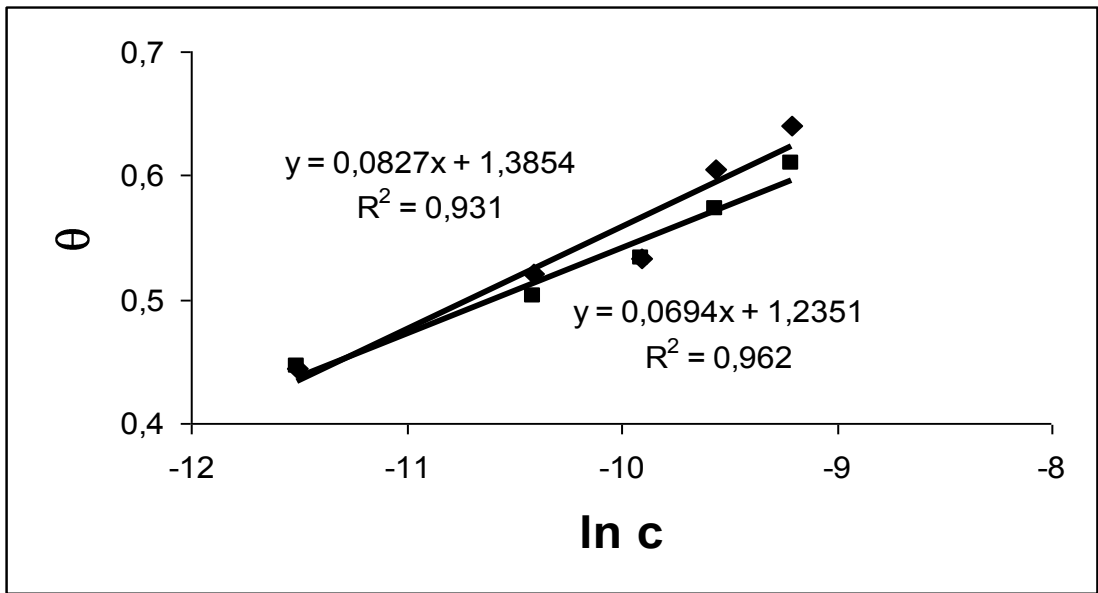
Lineer polarizasyon yöntemi ile elde edilen sonuçlar incelendiğinde, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemleri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3’te verilen inhibitör etkinliği değerleri Schiff bazlarının inhibitör etkinliklerinin  $P3>P2>P1$  ve  $T3>T2$  sıralamalarını izlediğini ve inhibitör performanslarının inhibitör derişimi ile arttığını göstermektedir. Derişim arttıkça inhibitör etkinliklerinin artması Schiff bazlarının alüminyum yüzeyinde adsorplanarak alüminyumu korozyondan koruması ile açıklanabilir.

**Çizelge 4.3.** Alüminyumun 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde Schiff bazları içeren çözeltilerde lineer polarizasyon yöntemi ile elde edilen elektrokimyasal parametreleri

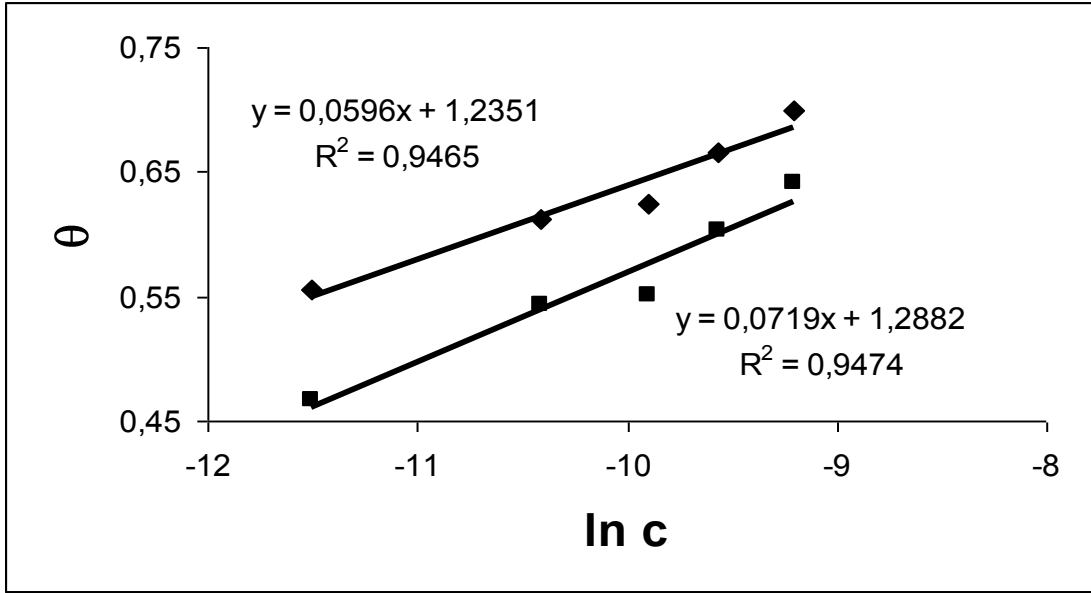
İnhibitör	C (mol/L) (10 <sup>-5</sup> )	R <sub>t</sub> (ohm)	İE (%)	θ
—	—	196	—	—
P1	1	365	46.3	0.463
	3	393	50.1	0.501
	5	409	52.1	0.521
	7	450	56.4	0.564
	10	475	58.7	0.587
P2	1	372	47.3	0.473
	3	431	54.5	0.545
	5	449	56.3	0.563
	7	514	61.9	0.619
	10	543	63.9	0.639
P3	1	459	57.3	0.573
	3	470	58.3	0.583
	5	523	62.5	0.625
	7	533	63.2	0.632
	10	546	64.1	0.641
T2	1	299	34.4	0.344
	3	300	34.7	0.347
	5	369	46.9	0.469
	7	399	50.9	0.509
	10	411	52.3	0.523
T3	1	306	35.9	0.359
	3	408	52.0	0.520
	5	440	55.5	0.555
	7	466	57.9	0.579
	10	480	59.2	0.592

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesinde etkin bir yöntemdir. Schiff bazlarının asidik ortamda alüminyum yüzeyine adsorpsiyon davranışını incelemek amacıyla potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri ile elde edilen, moleküllerin alüminyum yüzeyine adsorpsiyonunu ifade eden, kaplama kesri,  $\theta$ , ile derişim,  $c$ , değerleri kullanılarak farklı adsorpsiyon izotermi denemiştir. Şekil 4.12-4.16'da; Çizelge 4.1 ve 4.2'de P1, P2, P3, T2 ve T3 bileşikleri için belirlenen  $\theta$  değerlerinin  $\ln c$ 'ye karşı çizilmesiyle elde edilen grafikler görülmektedir. İncelediğimiz Schiff bazlarının  $\theta$  değerlerinin  $\ln c$ 'ye karşı çizimlerinin çizgisel değişmesi, moleküllerin Temkin adsorpsiyon izotermine uyacak şekilde alüminyum yüzeyine adsorplandığını göstermektedir. Bu doğrulardan yararlanılarak termodinamik adsorpsiyon parametreleri hesaplanmış; hesaplanan adsorpsiyon denge sabiti,  $K_{ads}$ , ve adsorpsiyon serbest enerjisi,  $\Delta G_{ads}$ , değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

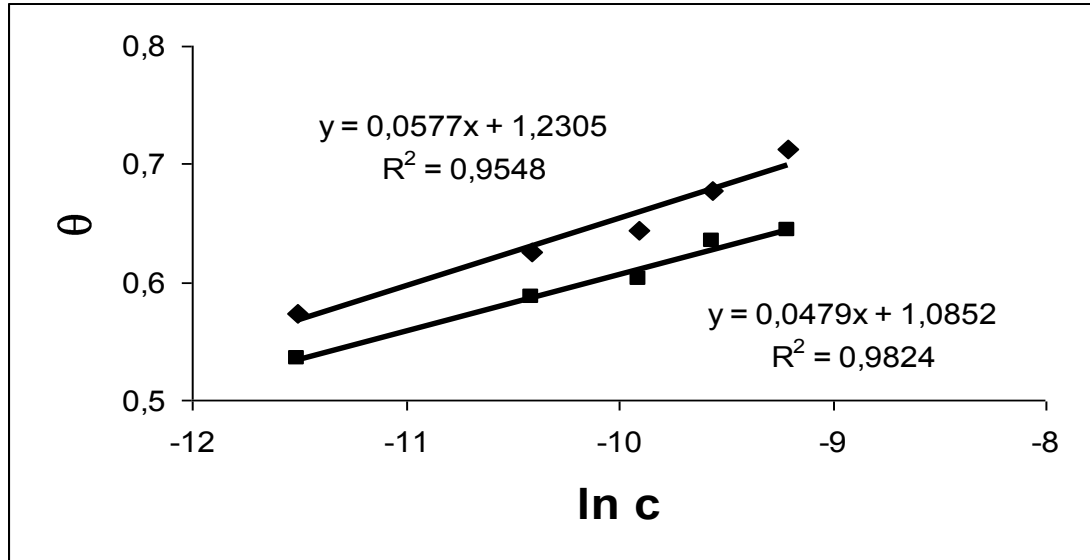


**Şekil 4.12.** Alüminyumun 0.1 M HCl içerisinde P1 içeren çözeltide PP (◆), EIS (■) Temkin adsorpsiyon izotermi

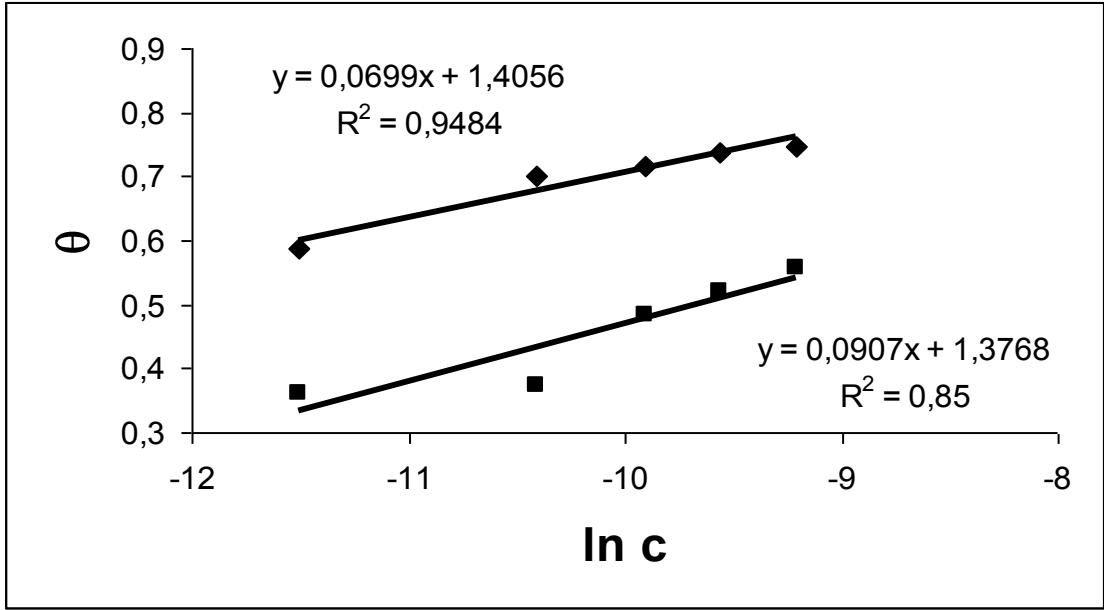




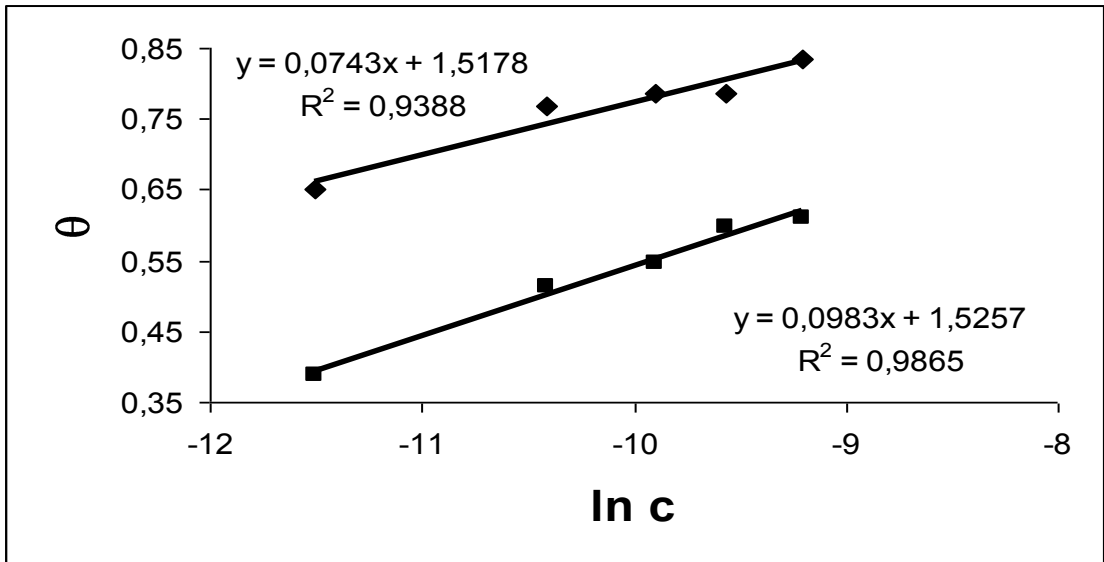
Şekil 4.13. Alüminyumun 0.1 M HCl içerisinde P2 içeren çözeltide PP (◆), EIS (■) Temkin adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.14. Alüminyumun 0.1 M HCl içerisinde P3 içeren çözeltide PP (◆), EIS (■) Temkin adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.15. Alüminyumun 0.1 M HCl içerisinde T2 içeren çözeltide PP (◆), EIS (■) Temkin adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.16. Alüminyumun 0.1 M HCl içerisinde T3 içeren çözeltide PP (◆), EIS (■) Temkin adsorpsiyon izotermi

**Çizelge 4.4.** Schiff bazlarının 0.1 M HCl içerisindeki alüminyum için elde edilen termodinamik adsorpsiyon parametreleri

İnhibitör	EIS			PP		
	f	$K_{ads}$ ( $dm^{-3}mol$ )	$\Delta G$ ( $kJmol^{-1}$ )	f	$K_{ads}$ ( $dm^{-3}mol$ )	$\Delta G$ ( $kJmol^{-1}$ )
P1	14.41	$5.36 \times 10^7$	-54.071	12.09	$1.88 \times 10^7$	-51.481
P2	13.91	$6.06 \times 10^7$	-54.368	16.78	$1.01 \times 10^9$	-61.325
P3	20.88	$6.94 \times 10^9$	-66.115	17.33	$1.82 \times 10^9$	-62.818
T2	11.02	$3.91 \times 10^6$	-47.583	14.31	$5.42 \times 10^8$	-59.801
T3	10.07	$5.50 \times 10^6$	-48.429	13.46	$7.38 \times 10^8$	-60.573

Genel olarak  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  değerinin -40 kJ/mol veya daha yüksek olduğu durumlarda yüklü metal ile yüklü organik moleküller arasında elektrostatik etkileşimler olduğu ve adsorpsiyonun fiziksel olduğu kabul edilir.  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  değerinin -40 kJ/mol ve daha düşük olduğu durumlarda, organik molekülden metal yüzeyine koordine kovalent bağ yapmak için yük transferini gerektiren etkileşimler (kimyasal adsorpsiyon) olur. Çizelge 4.4 incelendiğinde  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  değerlerinin -40 kJ/mol'den küçük olması nedeni ile moleküllerin alüminyum yüzeyine tutunmasının kimyasal adsorpsiyon mekanizmasına dayandığı sonucuna ulaşılmıştır (Zhang, 2009; Obot, 2008). Adsorpsiyon serbest enerjisinin negatif olması, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği anlamına gelmektedir (Leçe, 2008; Abd. El-Rehim, et al., 2003; Ashassi-Sorkhabi, 2005; Zhang, 2009). Ayrıca hesaplanan yüzeyin heterojenlik faktörünün,  $f_s$  pozitif olması moleküller arası etkileşim ile yüzeyin kaplanmasındaki artışı ve buna bağlı olarak adsorpsiyon serbest enerjisindeki değişimi göstermektedir.

Alüminyum yüzeyinde asidik ortamda ( $pH < 4$ ) koruyucu nitelik taşıyan kararlı bir oksit film bulunmamaktadır. Bu nedenle bu değerde alüminyumun korozyona yatkınlığı fazla olacaktır. Ayrıca metal yüzey yükünün sıfır olduğu pH olarak tanımlanan  $pH_{zch}$  değerinin alüminyum için 9.1 olduğundan  $pH=1$  olduğu durumda

metalin yüzey yükü pozitifdir (Tschapek, 1976). Tüm bu durumlar göz önüne alınarak 0.1 M HCl asit ortamında pH=1 olduğundan metal-inhibitör etkileşiminin açıklanabilmesi için öncelikle asidik ortamda alüminyumun korozyon mekanizması bilinmelidir.

HCl ortamındaki alüminyumun korozyonu ile ilgili Eşitlik 52-55'deki mekanizma önerilmiştir (Obot, 2008).



Katodik hidrojen çıkışı ise aşağıdaki basamakları izler:



pH=1 olduğu durumda alüminyumun yüzey yükünün pozitif olması nedeniyle ortamdaki Cl<sup>-</sup> iyonları ve yapılarında bulunan negatif yüklü aktif merkezler aracılığıyla Schiff bazları adsorplanabilir. Schiff bazlarının yapılarında bulunan N atomları protonlanmış haldedir. Yapısında N atomu bulunduran Schiff bazı molekülleri Eşitlik 52'de oluşan AlCl<sub>ads</sub><sup>-</sup> ile elektrostatik etkileşimi sonucu yüzeye tutunmaktadır. Bu sayede AlCl<sub>ads</sub><sup>-</sup> ara ürününün AlCl<sub>2</sub><sup>+</sup>'e yükseltgenmesi önlenmektedir. Cl<sup>-</sup> iyonları ile protone Schiff bazlarının elektrostatik etkileşimi, hız belirleyen basamağı (Eşitlik 53) engeller. Katodik reaksiyonlar incelendiğinde, protonlanmış Schiff bazı molekülleri, hidrojen iyonları (Eşitlik 54) ile metalin katodik bölgelerine yarışmalı olarak adsorplanmasıyla katodik hidrojen çıkışı reaksiyonu önlenabilir. Bununla birlikte inhibitör molekülleri, benzen halkasında bulunan Br ve Cl gibi negatif yük merkezleri üzerinden pozitif yüklü metal yüzeyine adsorplanabilirler.

0.1 M HCl içerisinde Schiff bazlarının adsorpsiyon serbest enerjisi değerleri incelendiğinde moleküllerin metal yüzeyine kimyasal adsorpsiyon ile tutunduğu anlaşılmaktadır. Organik molekül içeren metal-çözelti ara yüzeyinde kimyasal adsorpsiyon moleküldeki ortaklanmamış elektron çiftleriyle metal arasındaki etkileşimler ve /veya  $\pi$ -elektronlarının metal ile etkileşimi sonucu gerçekleşmektedir (Bentiss ve ark., 2001). Protonlanmış haldeki Schiff bazında bulunan O atomlarındaki eşleşmemiş elektronlar ile metal ve heteroaromatik halka ile metal arasında koordine kovalent bağ ile kimyasal adsorpsiyon oluşabilir. Bunun yanı sıra, protonlanmış halde fiziksel adsorpsiyona uğramış Schiff bazlarının katodik bölgede deprotonizasyonundan sonra azot atomları üzerindeki eşleşmiş elektronlar ile metal arasında koordine kovalent bağ oluşumu ile adsorpsiyon oluşabilir. Adsorpsiyonun bir başka şekli olan, metal yüzeyindeki d orbitalleri ile Schiff bazlarının aromatik halkalarındaki  $\pi$  orbitalleri arasında  $\pi$ -d etkileşmesi nedeniyle kimyasal adsorpsiyon gerçekleşebilir.

Schiff bazları ve  $AlCl_3$  ads arasındaki elektrostatik etkileşim ve moleküldeki halojen atomlarıyla metalin etkileşimi sonucunda kimyasal adsorpsiyonun ilk basamağı olan fiziksel adsorpsiyon gerçekleşebilir.

İncelenen Schiff bazlarının tümünün katodik inhibitör davranışı sergilemesi moleküllerin katodik reaksiyon üzerinde daha etkin olduğunu göstermektedir. Buna göre, metal ile moleküller arasındaki inhibasyon mekanizması protonlanmış halde fiziksel adsorpsiyona uğramış moleküllerin metalin katodik bölgelerine bağlanması sonucunda deprotonize olarak molekülün yapısındaki N ve O atomları üzerindeki eşleşmemiş elektronlar ya da  $\pi$  elektronları ile metalin etkileşimi sonucunda metal yüzeyine kimyasal adsorpsiyonuna dayanır. Moleküle bağlı elektronegatif Br ve Cl atomlarının alüminyum yüzeyindeki molekülün adsorpsiyonuna yardımcı olduğu ve ek adsorpsiyon merkezi olarak davrandığı düşünülmüştür. P serisi incelendiğinde P1 molekülünün inhibitör etkinliğinin en düşük olduğu gözlenmiştir. P1 molekülünün ek adsorpsiyon merkezlerine sahip olmamasından dolayı molekülün yüzeye adsorplanması P2 ve P3 moleküllerinden daha zordur. Molekülde Cl ve Br gibi moleküle bağlı elektronegatif atom bulunması durumunda inhibitör etkinliğinin artması molekülün

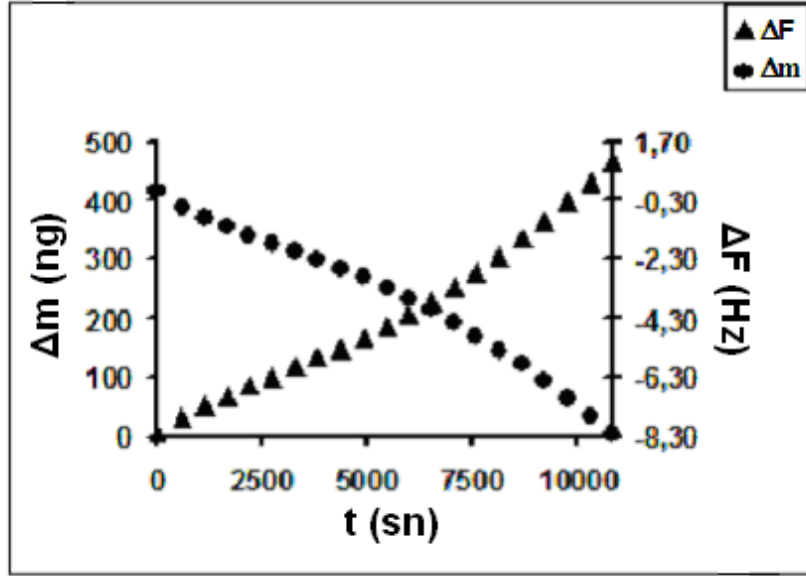
metal yüzeyine bu atomlar aracılığıyla da bağlanarak yüzeyde daha iyi tutunabileceğini göstermektedir. T serisi kendi içinde incelendiğinde Br<sup>-</sup> içeren T3 molekülünün, Cl<sup>-</sup> içeren T2 molekülüne göre inhibitör etkinliğinin daha fazla olduğu görülmektedir. Aynı etki yapısında Cl<sup>-</sup> içeren P2 ve Br<sup>-</sup> içeren P3 molekülleri için de geçerlidir. Cl<sup>-</sup> ve Br<sup>-</sup> gibi negatif yük merkezleri ek adsorpsiyon merkezi olarak davranmalarının yanı sıra N üzerindeki eşleşmemiş bağ elektronlarını da etkileyerek adsorpsiyonda önemli rol oynar. Cl<sup>-</sup> iyonu Br<sup>-</sup>'den daha elektronegatif olduğundan elektronları çekme yeteneği daha fazladır. Yapısında Br<sup>-</sup> içeren moleküllerde, Br atomu N üzerindeki eşleşmemiş bağ elektronlarını kendi üzerine çekerek molekülün N atomu üzerinden metal yüzeyine bağlanmasını zayıflatır (Aytaç, 2004; Zhang, 2009). Bu etki Cl<sup>-</sup> içeren inhibitörlerde daha fazladır. Bu nedenle, yapısında Br<sup>-</sup> iyonu içeren moleküllerin Cl<sup>-</sup> iyonu içeren moleküllere göre daha yüksek inhibitör etkinliğine sahip olduğu görülmüştür.

#### 4.3. Elektrokimyasal Kuartz Kristal Mikro Terazı (EQCM) Ölçüm Sonuçları

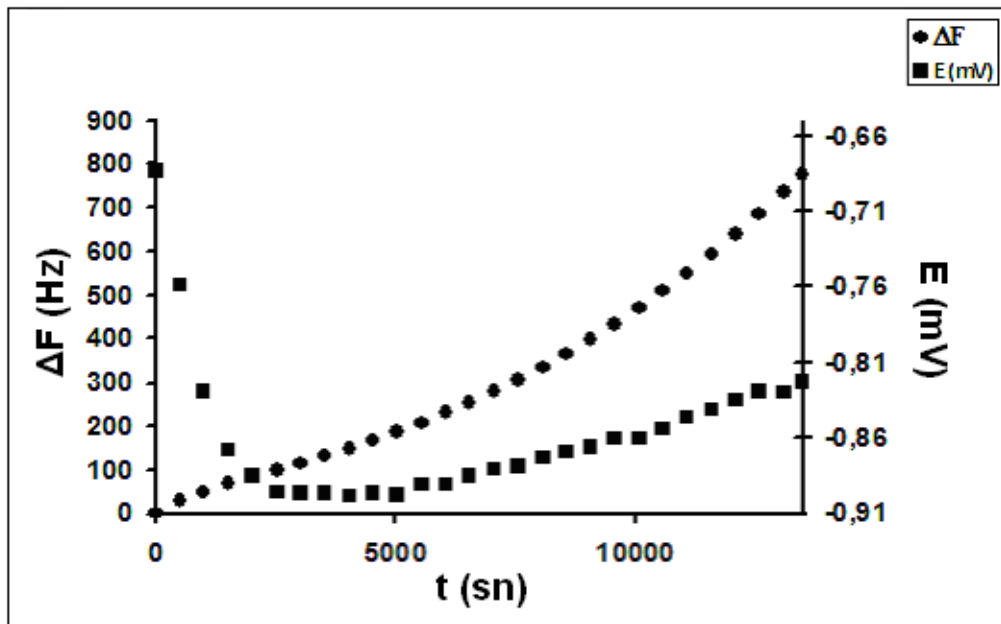
Ölçümlerde kullanılan kuartz kristal elektrot, aralarında alternatif elektrik alanı üreten iki metal elektrot arasına sıkıştırılarak hazırlanmıştır. Metallerin rezonant frekansı kristalde titreşim hareketine neden olmaktadır. Rezonant frekansın kristaldeki kütle değişimine duyarlı olmasından yararlanılarak kristaldeki kütle değişimi belirlenebilir.

Deneylerin tümünde çözeltiler  $1 \times 10^{-4}$  M derişimde çalışılmıştır. 5 MHz At cut Ti/Al EQCM elektrodu 3 saat  $1 \times 10^{-4}$  M derişimdeki inhibitörlü çözeltide bekletilerek yüzeydeki kütle değişimi izlenmiştir ve değerler kaydedilmiştir. Aynı şekilde inhibitörsüz ortamda frekans ölçümü yapılarak kütle değişimi değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.17). Frekans değişimi göz önüne alınıp asidik ortamda tutularak metalin çözünme hızı izlenmiştir. İncelenen her ortam için kütle değişiminin incelendiği zaman diliminde frekans değişiminin yanı sıra potansiyel değişimi izlenmiş ve asit için zamana karşı potansiyel ve frekans değişimleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.18). İnhibitörlü ortamda 3 saat beklemenin ardından 0.1 M HCl derişimini sağlayacak asit miktarı eklenerek metalin çözünme hızı, metal yüzeyindeki kütle azalması ve

frekans değerleri değişimi izlenerek belirlenmiştir. P ve T serileri için EQCM ölçümleriyle elde edilen kütle değişimi-zaman grafikleri sırasıyla Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilmiştir.

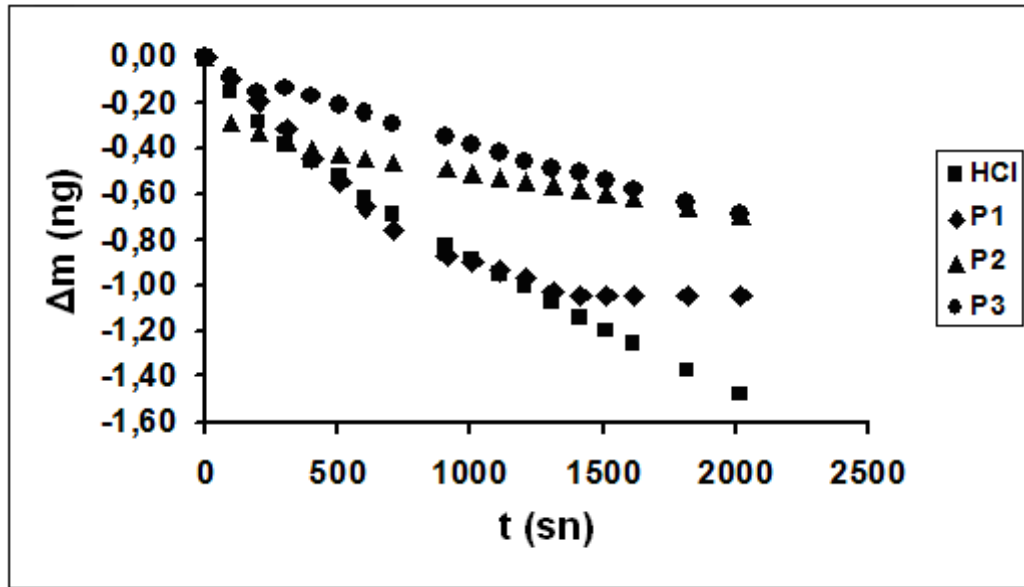


Şekil 4.17. Al-EQCM elektrodunun 0.1 M HCl ortamında frekans değişimi-zaman (●), kütle değişimi-zaman (▲) grafikleri



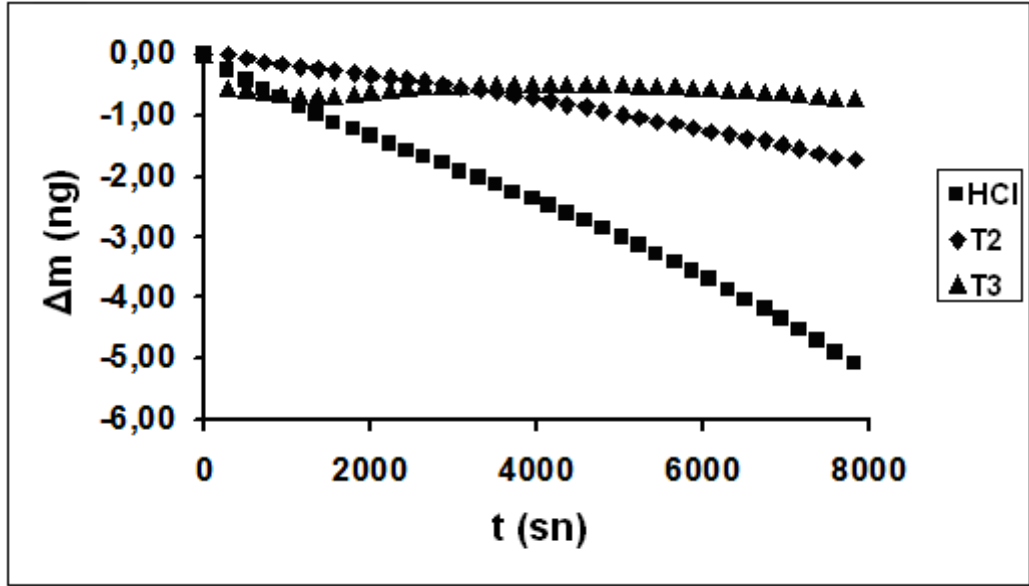
Şekil 4.18. Al-EQCM elektrodunun 0.1 M HCl ortamında frekans değişimi- zaman (●), potansiyel- zaman(■) grafikleri

Şekil 4.17 ve 4.18’de asidik ortama daldırılmış alüminyum kristalindeki kütle ve frekans değişimleri görülmektedir. Frekans değerinin artarken kütlenin azalması asidik ortamda alüminyumun korozyona uğrayarak metalin çözündüğünü göstermektedir (Şekil 4.19). Çözeltide P1, P2 ve P3 moleküllerinin bulunduğu durumlarda alüminyumun kütle değişiminin inhibitörsüz ortamda gözlenen  $\Delta m$ ’den az olması moleküllerin metal yüzeyini koruyarak metalin çözünmesini engellediği anlamına gelmektedir. Bununla birlikte alüminyumun tümü çözünmeden belirli bir değerde sabit kaldığı gözlenmiştir. Diğer yöntemlerle elde edilen sonuçlarda olduğu gibi, P serisinde P1 molekülünün inhibitör etkinliği değerinin düşük olması ve bunun sonucunda alüminyum kristali üzerinde biriken koruyucu tabakanın az olması sebebiyle kütle azalması en kısa sürede en fazla P1’de gözlenmiştir. P serisi incelendiğinde, elektrokimyasal yöntemlerle bulunan  $P3 > P2 > P1$  inhibitör etkinliği sıralaması ile uyumlu olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.19. 0.1 M HCl +  $1 \times 10^{-4}$  M P1, P2 ve P3 içeren ortamda Al-EQCM elektrodu üzerindeki zamana bağlı kütle değişimi grafiği





**Şekil 4.20.** 0.1 M HCl +  $1 \times 10^{-4}$  M T2 ve T3 içeren ortamda Al-EQCM elektrodu üzerindeki zamana bağlı kütle değişimi grafiği

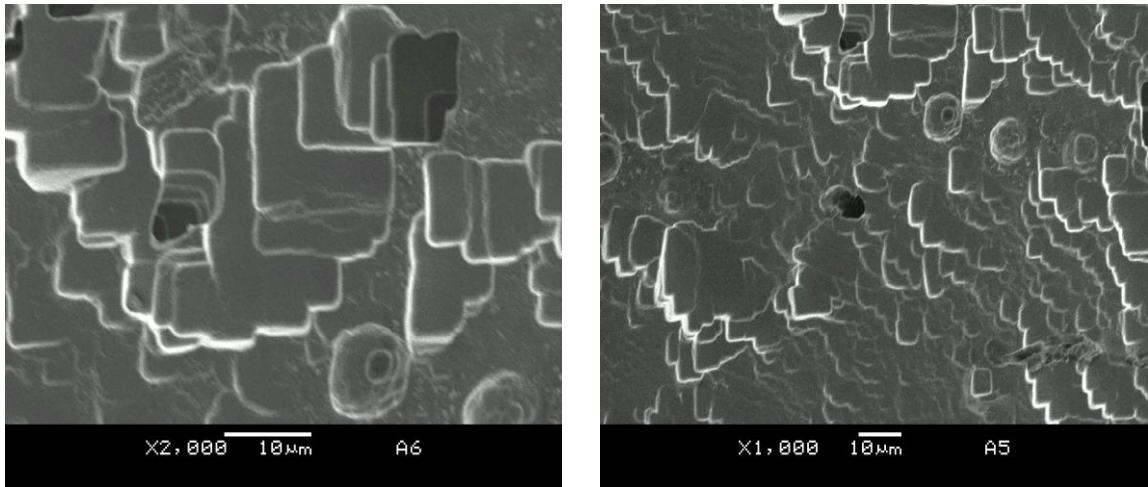
Çizelge 4.6 incelendiğinde T serisi için de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Her iki seride de ortama asit eklenmesi ile frekansın artarken kristal yüzeyindeki kütlenin azaldığı görülmüştür. Schiff bazlarının asidik ortamda metalin çözünme hızındaki azalmaya sebep olması bir başka deyişle metalin çözünmesinin önlenmesi, Schiff bazlarının metal yüzeyine adsorplanarak aşındırıcı ortam ile metal arasında koruyucu bir bariyer oluşturduğunu göstermektedir. EQCM deneyleriyle elde edilen grafiklerde görülen inhibitör etkinliği sıralamaları, P serisinde olduğu gibi T serisinde de elektrokimyasal ölçümler ile uyumludur. P serisinde molekülün daha kısa zincire sahip olması sebebiyle molekülün yüzeye kaplanması sırasında boşluklar oluşabileceğinden daha az koruyucu etkiye sahip olduğu görülebilir. Bununla birlikte T molekülünün yapısının P serisindeki moleküllerden büyük olması sebebiyle daha büyük yüzey alanı kaplayabileceğinden metal yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturabilir. Bir başka deyişle T serisi moleküllerinin inhibitör etkinliği değerleri incelendiğinde metal yüzeyinde daha iyi adsorplandığı ve koruyucu etkisinin daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple T serisi yüzeyde en uzun süre çözünmeden kalırken, P serisi daha kısa sürede çözünmektedir (Çizelge 4.6).

**Çizelge 4.5.** Alüminyumun 0.1M HCl ortamında  $1 \times 10^{-4}$  M Schiff bazları içeren çözeltilerde EQCM yöntemi ile çözünme aşamasında elde edilen elektrokimyasal parametreleri

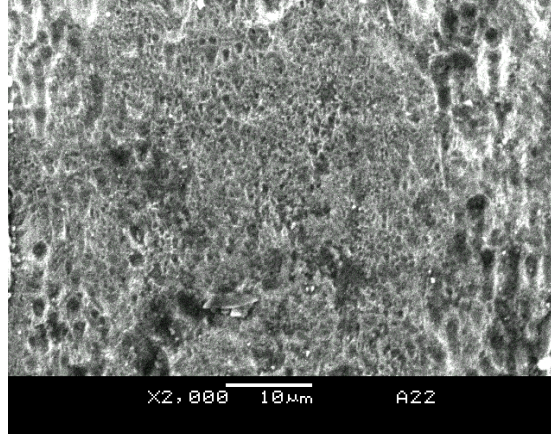
İnhibitör	t (sn)	$\Delta m$ (ng)	İE (%)
—	2000	-1,380	—
P1		-1,040	24,6
P2		-0,654	52,6
P3		-0,636	53,9
—	8000	-5,280	—
T2		-1,800	65,9
T3		-0,777	85,3

#### 4.4. Elektron Mikroskopu (SEM) Analiz Deney Sonuçları

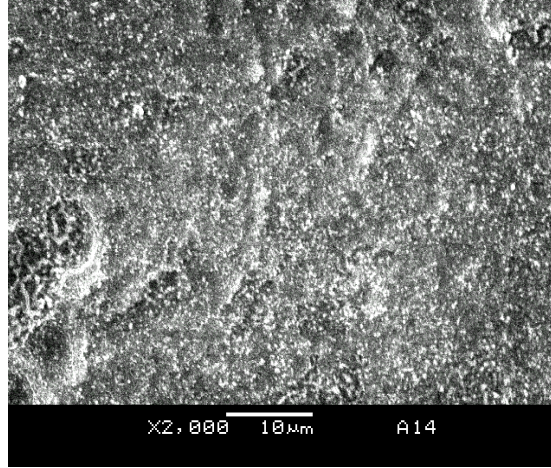
Yüzey analizi deneyleri için alüminyum numuneleri 0.1 M HCl ve  $1 \times 10^{-4}$  M P1, P2, P3, T2 ve T3 içeren 0.1 M HCl ortamında 24 saat bekletildikten sonra çıkarılıp saf suyla yıkanarak analizlere hazırlanmıştır. İncelenen Schiff bazlarının yüzey analizleri için SEM ile alınmış yüzey görüntüleri Şekil 4.21-4.26'da sırasıyla inhibitörsüz, P1, P2, P3, T2 ve T3 için verilmiştir.



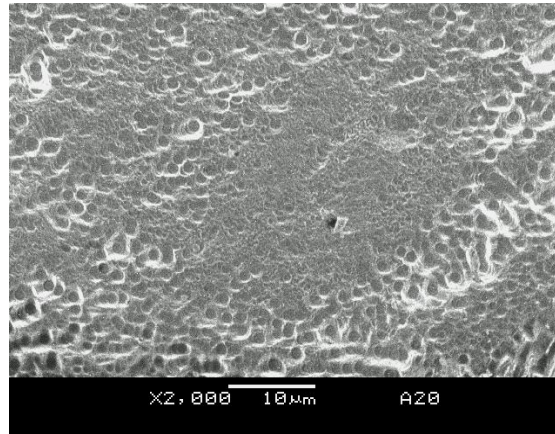
**Şekil 4.21.** 0.1 M HCl çözeltisi içerisinde alüminyumun SEM görüntüleri



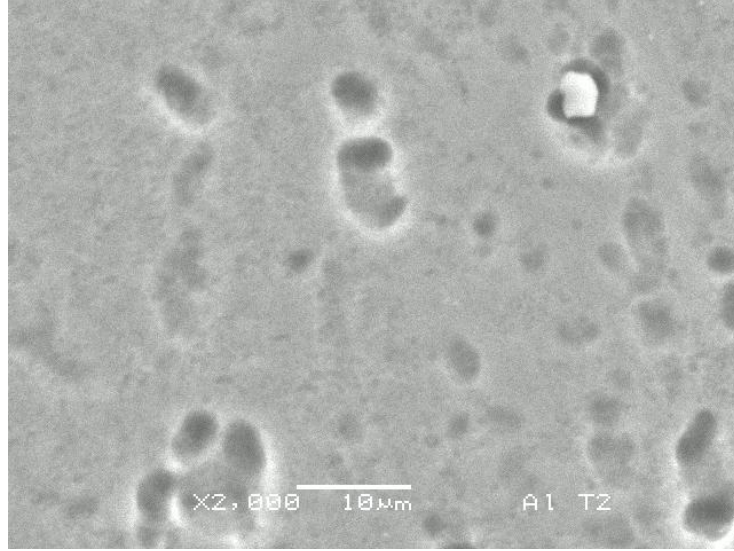
**Şekil 4.22.** 0.1 M HCl + 1x10<sup>-4</sup> M P1 içeren çözeltisi içerisinde alüminyumun SEM görüntüsü



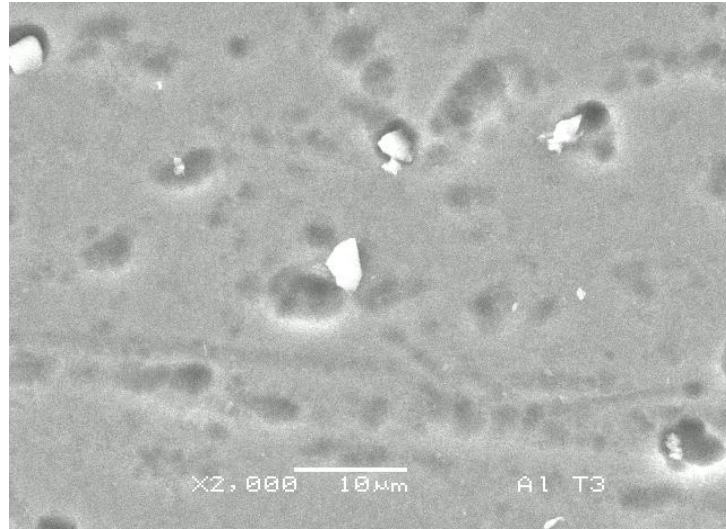
**Şekil 4.23.** 0.1 M HCl + 1x10<sup>-4</sup> M P2 içeren çözeltisi içerisinde alüminyumun SEM görüntüsü



**Şekil 4.24.** 0.1 M HCl + 1x10<sup>-4</sup> M P3 içeren çözeltisi içerisinde alüminyumun SEM görüntüsü



**Şekil 4.25.** 0.1 M HCl + 1x10<sup>-4</sup> M T2 içeren çözeltisi içerisinde alüminyumun SEM görüntüsü



**Şekil 4.26.** 0.1 M HCl + 1x10<sup>-4</sup> M T3 içeren çözeltisi içerisinde alüminyumun SEM görüntüsü

Şekil 4.28’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde asidik ortamda metal yüzeyinin tümünde aşınma olduğu gözlenmektedir. Alüminyum yüzeyinde gözlenen homojen olmayan korozyon görüntüsü, yüzeyin heterojenliğinden ve asidik ortamda kararlı olmasa da bulunan (Kyung-Hwan, 2006; Woo-Jin, et al., 2000, Sherif, 2005) düzensiz kalınlıktaki oksit filminden kaynaklanmaktadır. Ortamda inhibitör varlığında elde edilen SEM görüntülerinde korozyon nedeniyle oluşan aşınmanın belirgin ölçüde azaldığı ve yüzeyde inhibitör biriktiği gözlenmektedir (Şekil 4.29-4.35). SEM analiz sonuçları, potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, lineer polarizasyon ve EQCM yöntemleri ile elde edilen  $P_3 > P_2 > P_1$  ve  $T_3 > T_2$  inhibitör etkinliği sıralamasını doğrulamaktadır.

## BÖLÜM 5

### SONUÇ ve ÖNERİLER

- Deneysel verilerden elde edilen sonuçlar, incelenen tüm difenolik Schiff bazların 0.1 M HCl ortamında alüminyumun korozyonu için inhibitör özelliği taşıdığını, katodik inhibitör olarak davrandığını göstermiştir.
- İnhibitör etkinliği değerlerinin aynı moleküle bağlı fonksiyonel grupların değişmesi ile farklılık gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. İnhibitör özelliği incelenen Schiff bazlarının alüminyumu korozyondan koruma yeteneklerinin  $P1 < P2 < P3$  ve  $T2 < T3$  şeklinde olduğu bulunmuştur.
- Schiff bazlarının adsorpsiyonla metal yüzeyini bloke ederek inhibasyon sağladığı ve moleküllerin alüminyum yüzeyine adsorpsiyonunun Temkin adsorpsiyon izotermine uyum sağladığı belirlenmiştir.
- EQCM ve SEM yüzey analiz yöntemleri ile asidik ortamda metal yüzeyinin tümünde aşınma gözlenirken, inhibitörlü ortamda ise aşınmanın belirgin ölçüde azaldığı ve yüzeyde inhibitör biriktiği sonucuna ulaşılmıştır.
- Bu yöntemler haricinde bundan sonraki çalışmalarda SEM yüzey analizi yöntemi ile birlikte EDX (enerji yayımlı X-ışını spektroskopisi) yönteminden yararlanılarak yüzeydeki element yüzdeleri hesaplanabilir ve yüzeydeki koruyucu filmin yapısı aydınlatılabilir.
- Ayrıca bu yöntemlere ek olarak korozyon sürecinde inhibasyon mekanizmasının aydınlatılmasında olası fiziksel etkilerin inhibasyona katkısını incelemek amacıyla kullanılan kuantum kimyasal hesaplama sonuçlarından da yararlanılabilir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdallah, M., 2003, Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for corrosion of aluminium in hydrochloric solution, *Corrosion Science* 46, 1981-1996.
- Abd El Rehim, S. S., Hassan, H. H., Amin, M. A., 2003, Corrosion inhibition study of pure Al and some of its alloys in 1.0 M HCl solution by impedance technique, *Corrosion Science* 46, 5-25.
- Abdel-Gaber, A. M., Masoud, M.S., Khalil, E.A., Shehata, E. E., 2009, Electrochemical study on the effect of Schiff base and its cobalt complex on the acid corrosion of steel, *Corrosion Science*, 3021-3024.
- Akrout, H., Bouselmi, L., 2004, Triki, E., Maximowitch, S., Dalard, F., Effect of non-toxic corrosion inhibitors on steel in chloride solution”, *J. Mater. Sci.*, 39, 7341-7350.
- Aksüt, A. A., 1982, İnhibitörler ve Bunların Korozyonu Önleme Mekanizmaları”, *Standart Ekonomik ve Teknik Dergisi* 249 s.
- Ashassi-Sorkhabi, H., Shabani, B., Seifzadeh, D., 2005, Effect of some pyrimidinic Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Electrochimica Acta* 50, 3446- 3452.
- Ashassi-Sorkhabi, H., Shabani, B., Aligholipour, B., Seifzadeh, D., 2005, The effect of some Schiff bases on the corrosion of aluminum in hydrochloric acid solution, *Applied Surface Science* 252, 4039-4047.
- Aytaç, A., Özmen, Ü., Kabasakaloğlu, M., 2004, Investigation of some Schiff bases as acidic corrosion of alloy AA3102, *Metarials Chemistry and Physics* 89, 176-181.
- Bard, J. B., and Faulkner, L.R., 2001, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications* (D., HARRIS editör), John Wiley and Sons, Amerika, 534-579 s.
- Bentiss, F., Traisnel, M., Lagrenee, M., 2001, Influence of 2,5-Bis(4-Dimethylaminophenyl)-1,3,4-Thiadiazole on, Corrosion inhibition of Mild Steel in Acidic Media, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31: 41-48
- Berthold, M; Herrman, S., 1982, *Corrosion*, 241 p.
- Bouklah, M., Hammouti, B., Lagrenee, M., and Bentiss, M., 2006, Thermodynamic Properties of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a Corrosion Inhibitor For Mild Steel in Normal Sulfuric Acid Medium, *Corrosion Science* 48 : 2831-2842.



### KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Can, A. Ç., 2006, Makine Tasarımcıları İçin Malzeme Bilgisi, Birsen Yayınevi, 317 s.
- Cheng, S., Chen, S., Liu, T., Chang, X., and Yin, Y., 2007, Carboxymethylchitosan as an Ecofriendly Inhibitor For Mild Steel in 1 M HCl. *Materials Letters* 61: 3276-3280.
- Cherry, W., Epiotis, N., Borden, W.T., 1977, Effects of filled  $\pi$  and unfilled  $\sigma$  molecular orbital interactions on molecular structure, *Acc. Chem. Res.*, 1, 167-173.
- Doruk, M., 1982, Korozyon ve Önlenmesi, ODTÜ Mühendislik Fakültesi Baskı İşliği, Yayın No:70.
- El-Sayed, A., 1996, A study of the inhibiting action of some polymers on the corrosion of iron in acidic media, *Corros. Prev. Control*, 43, 23-29.
- Erbil, 1984a, Korozyon-I, Segem, 270 s.
- Erbil, M., 1984b, Korozyon İnhibitörleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması, Segem, Ankara, 148 s.
- Erbil, M., 2002, Korozyon Hızının AC İmpedans Tekniği İle Ölçümü ve Uygulamaları, VII. Uluslararası Korozyon Sempozyumu Bildiri Kitabı, Eskişehir, 29 s.
- İnglezakis, V., and Pouloupoulos, S., 2006, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. Elsevier, 614 s.
- İleri, R.; Çakır, G., 2006, Bakır iyonlarının ( $\text{Cu}^{+2}$ ) sıvı ortamdan biyosorpsiyonla gideriminin izoterm sabitlerinin matlab programı ile belirlenmesi, *Ekoloji* 15 (59): 8-17.
- Jacop, K. S., Parameswaran, G., 2009, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by Schiff base furoin thiosemicarbazone, *Corrosion Science*.
- Kıyak, T., 1995, Alüminyumun (Katodik) korozyonunun pH 4-6 aralığında sıcaklığa bağlı olarak belirlenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kyung-Hwan, N., 2007, Effects of sulphate, nitrate and phosphate on pit initiation of pure aluminium in HCl-based solution, *Corrosion Science* 49, 2663-2675.
- Leçe, D., Emregül, K.C., Atakol, O., 2008, Difference in the inhibitive effect of some Schiff base compounds containing oxygen, nitrogen and sulfur donors, *Corrosion Science* 50, 1460-1468.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- Li, S., Zhang, H., Liu, J., 2006, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 17, 318-325.
- Maayta, A.K., Al- Rawashdeh, N. A. F., 2003, Inhibition of acidic corrosion of pure aluminum by some organic compounds, Corrosion Science 46, 1129-1140.
- Mutluay, H., Demirak, A., 1996, Malzeme Bilgisi, Beta Basım Yayım Dağıtım A.Ş., 188 s.
- NACE, 1984, Corrosion Basics an Introduction, An Offical NACE Production, Houston.
- Obot, I. B., Obi-Egbedi, N.O., 2008, Fluconazole as an inhibitor for aluminium corrosion in 0.1 M HCl, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 330, 207-212.
- Oguzie, E.E., Li, Y., and Wang, F.H., 2007, Corrosion Inhibition and Adsorption Behaviour of Methionine on Mild Steelin Sulphuric Acid and Synergistic Effect of Iodide Ion. Journal of Colloid and Interface Science, 310: 90-98.
- Onaran,K., 1995, Malzeme Bilimi, Bilim Teknik Yayınevi, İstanbul.
- Özdemir, O. K., 2008, Çeşitli Ftalosiyanınlerin İnhibitör Olarak Asidik Ortamda Alüminyumun Korozyonuna Etkisi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 97 p.
- Popova, A., Christov, M., and Vasilev, A., 2007, Inhibitive Properties of Quaternary Ammonium Bromides of N-Containing Heterocycles on Acid Mild Steel Corrosion. Part I: Gravimetric and Voltammetric Results, Corrosion Science 49: 3276-3289.
- Sarıkaya, Y., 1993, Fizikokimya ve Problem Çözümleri, 1151 s.
- Saurbery, G., 1959, The use of quartz oscillators for weighing thin layers and for micraweighing, J. Phys., 155, 206-222.
- Schweitzer, P.A., 1996., Marcel Dekker, New York, Inc., 748 p.
- Seri, O. and Furumata, K., 2002, Materials and Corrosion, 53: 111-120.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- Sherif, E. M., Park, S., 2005, Effects of 1,4-naphthoquinone on aluminum corrosion in 0.50 M sodium chloride solutions, *Electrochimica Acta* 51, 1313-1321.
- Tschapek, M., Wasowski, C., 1976, Torres Sanchez, R.M., The p.z.c. and i.e.p. of  $\gamma$ - $Al_2O_3$  and  $TiO_2$ , *J. Electroanal. Chem.*, 74, 167-176.
- Teledgi, J., Shaban, E., Kaman, E., 1999, EQCM study of copper and iron corrosion inhibition in presence of organic inhibitors and biocides, *Electrochimica Acta*, 3639- 3647.
- Totten, G. E., MacKenzie, D. S., 2003, *Handbook of Aluminum*, Marcel Dekker, New York. Inc., 736 p.
- Üneri, S., 1981, *Korozyon Mühendisliği*, Segem.
- Üneri, S., 1984, *Korozyon İnhibitörlerinin Prensipleri ve Pratiği*, Segem, 121 s.
- Üneri, S., 1988, *Metallerin Çukurcuk Korozyonu, I. Korozyon Sempozyumu*, 1-29.
- Üneri, S., 1998 *Korozyon ve Önlenmesi*, Ankara, 413 s.
- Yalçın. H., 1999, *Elektrokimya*, Palme Yayıncılık, 177 s.
- Yalçın, H., Gürü, M., 2002, *Malzeme Bilgisi*, Palme Yayıncılık, 502 s.
- Weissbach, W., 2000, *Malzeme Bilgisi ve Muayenesi*, (Çev. S.Anık, E. S. Anık, M. Vural), Birsen Yayınevi, 413 s.
- Woo-Jin, L., Su-II, P., 2000, Role of prior cathodic polarization in the pitting corrosion of pure aluminium in acidic chloride solution, *Science and Engineering*, A 279, 130-137.
- Wranglen, G., 1985, *An İntroduction to Corroison and Protection of Metals*, Chapman and Hall Ltd., Cambridge, 583 p.
- Zhang, O., Hua, Y., 2009, Corrosion inhibition of aluminum in hydrochloric acid solution by alkylimidazolium ionic liquids, *Materials Chemistry and Physics*, 57-64.