

Difenolik Schiff Bazlarının Yumuşak Çelik ve
Alüminyumun HCl Çözeltisinde Korozyonuna Etkileri

Serpil Şafak

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Haziran 2010

The Effects of Diphenolic Schiff Bases on the Corrosion
of Mild Steel and Aluminium in HCl Solution

Serpil Şafak

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

June 2010

Difenolik Schiff Bazlarının Yumuşak Çelik ve
Alüminyumun HCl Çözeltisinde Korozyonuna Etkileri

Serpil Şafak

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 Serpil Şafak'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Difenolik Schiff Bazlarının Yumuşak Çelik ve Alüminyumun HCl Çözeltisinde Korozyonuna 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 çözeltisinde yumuşak çeliğin ve alüminyumun korozyonuna daha önce kullanılmamış beş farklı Schiff bazınının -1,5-bis[2-(2-hidroksi benzilidenamino)fenoksi] -3-oksopentan (D1), 1,5-bis[2-(5-kloro-2-hidroksi benzili denamino)fenoksi]-3-oksopentan (D2), 1,5-bis[2-(5-bromo-2-hidroksibenziliden amino) fenoksi]-3-oksopentan (D3), 1,4-bis[2-(2-hidroksibenziliden amino)fenoksi] bütan (B1), 1,4-bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]bütan (B2) – inhibitör etkinlikleri potansiyodinamik polarizasyon (PP), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemleriyle araştırılmıştır.

Potansiyodinamik polarizasyon ölçüm sonuçları, çalışmada kullanılan Schiff bazlarının hepsinin hem alüminyum hem de yumuşak çelik için inhibitör özelliğine sahip olduklarını göstermiştir. Her iki elektrokimyasal yöntemle yapılan ölçümler sonucunda inhibitör etkinliğinin artan inhibitör derişimi ile arttığı bulunmuştur. İnhibitör etkinliğinin derişimle artmasının moleküllerin yumuşak çelik ve alüminyum yüzeyine adsorpsiyonundan kaynaklandığı ve adsorpsiyonun Temkin adsorpsiyon izotermine uyduğu saptanmıştır. Temkin adsorpsiyon izotermlerinden yararlanarak adsorpsiyon denge sabiti ve adsorpsiyon serbest enerjisi değerleri hesaplanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemi sonuçlarının da elektrokimyasal yöntem sonuçları ile uyumlu olduğu ve her iki metal için inhibitör etkinliği araştırılan B1 ve B2 inhibitörleri için sıralamanın $B2 > B1$, alüminyum için inhibitör etkinliği araştırılan D1, D2 ve D3 inhibitörleri için ise $D3 > D2 > D1$ şeklinde olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Schiff bazlarının inhibitör etkinliği değerlerinin molekülün yapısıyla, metalin türü ve yüzey yüküyle ilişkili olduğu; bu nedenle molekül ya da metal değiştiğinde inhibitör etkinliği değerlerinin de değiştiği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alüminyum, yumuşak çelik, inhibitör, korozyon, Schiff bazı, HCl

SUMMARY

In this study, the effect of novel synthesized five Schiff base compounds, that have different functional groups, 1,5-bis[2-(2-hydroxybenzylideneamino)phenoxy]-3-oxopentane (D1), 1,5-bis[2-(5-chloro-2-hydroxybenzylideneamino)phenoxy]-3-oxopentane (D2), 1,5-bis[2-(5-bromo-2-hydroxybenzylideneamino)phenoxy]-3-oxopentane (D3), 1,4-bis[2-(2-hydroxybenzylideneamino)phenoxy]butane (B1) and 1,4-bis[2-(5-chloro-2-hydroxybenzylideneamino)phenoxy]butane (B2) – on the corrosion behaviour of mild steel and aluminium in 0.1 M HCl media were investigated by using potentiodynamic polarisation (PP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscope (SEM) methods.

Results of potentiodynamic polarisation measurements indicate that all used in this study Schiff bases were acting as inhibitors for both of aluminium and mild steel. All electrochemical measurements show that inhibition efficiencies increase with increasing inhibitor concentration. This reveals that inhibitive actions of inhibitors were mainly due to adsorption on mild steel and aluminium surfaces. Adsorption of these inhibitors obeys Temkin adsorption isotherm. Thermodynamic parameters of the adsorption equilibrium constant and free energy of adsorption of the related Schiff bases were calculated using Temkin adsorption isotherm. It has been reached as a conclusion that the results of scanning electron microscope methods (SEM) also fit to electrochemical methods and the order for B1 and B2, whose inhibitor efficiency has been studied for both metals, is $B2 > B1$, for D1, D2 and D3, whose inhibitor efficiency has been studied for aluminium, is $D3 > D2 > D1$. It was found that all studied Schiff bases behave as inhibitor and the protection ability of them depends on the molecular structures, species of metals and the surface charge of metals.

Keywords: Aluminium, mild steel, inhibitor, corrosion, Schiff base, HCl

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenmiş olan, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmamda, bana yol gösteren, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan, yardımlarını ve dostluğunu esirgemeyen değerli hocam 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'e çalışmalarına yorumlarıyla ışık tuttuğu için ve Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Hakan DAL'a çalışmamda inhibitör olarak kullandığım Schiff bazlarını sağladığı için teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmam sırasında bilgisini ve dostluğunu esirgemeyen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Görevlisi Sayın Dr. Berrin DURAN'a teşekkür ederim.

Deneylerde kullandığım cihazlar ve kimyasallar 200719308 nolu ESOGÜ araştırma projesinden sağlandığı için ESOGÜ Bilimsel Araştırma Komisyonu Başkanlığına teşekkür ederim.

Çalışmam esnasında yardımlarını ve desteklerini gördüğüm değerli arkadaşlarım Özlem AYKIN, İrem ÇAKMAKÇI, Birsen AGAT, Damla TOZDUMAN, İlçim CEYHUN' a ve tüm hayatım boyunca yanımda olan desteklerini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı.....	1
1.2. Kaynak Araştırması.....	2
2. TEORİK TEMELLER	8
2.1 Korozyon.....	8
2.2 Korozyonda Elektrokimyasal Mekanizma.....	8
2.3 Korozyon ve Elektrokimyasal Termodinamik.....	11
2.4. Korozyon ve Elektrokimyasal Kinetik.....	14
2.5. Pasiflik.....	17
2.6. Korozyonun İzlenmesi	18
2.7. Korozyon Hızının Hesaplanması.....	20
2.7.1. Tafel ekstrapolasyon yöntemi.....	20
2.7.2. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu.....	20
2.7.3. Polarizasyon direnci yöntemi.....	21
2.7.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	23
2.8. Korozyon Önleme Yöntemleri.....	25
2.9. İnhibitörler.....	26
2.9.1. İnhibitörlerin sınıflandırılması.....	26
2.9.1.1. Organik inhibitörler.....	27
2.9.2. İnhibitör etkinliğinin belirlenmesi.....	28
2.10. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon İzotermi.....	29

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.11. Çelik.....	33
2.11.1. Çeliğin önemi.....	33
2.11.2. Çeliğin özellikleri	33
2.11.3. Alaşım elementlerinin etkisi.....	33
2.12. Alüminyum.....	37
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	38
3.1. Kullanılan Elektrotlar.....	38
3.2. Çalışma Elektrodunun Hazırlanması.....	38
3.3. Kullanılan Maddeler.....	39
3.4. Deney Ortamının Saptanması.....	41
3.5. Deneylerin Yapılışı.....	42
4. DENEY SONUÇLARI.....	44
4.1. Yumuşak Çeliğin Korozyonuna Schiff Bazlarının Etkisi.....	44
4.1.1. Potansiyodinamik polarizasyon deney sonuçları.....	44
4.1.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) deney sonuçları.....	47
4.1.3. Elektron mikroskopu (SEM) analiz deney sonuçları.....	49
4.2. Alüminyumun Korozyonuna Schiff Bazlarının Etkisi.....	51
4.2.1. Potansiyodinamik polarizasyon deney sonuçları.....	51
4.2.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) deney sonuçları.....	56
4.2.3. Elektron mikroskopu (SEM) analiz deney sonuçları.....	60
5.TARTIŞMA.....	64
5.1.Yumuşak Çeliğin Korozyonuna Schiff Bazlarının Etkisi.....	64
5.2. Alüminyumun Korozyonuna Schiff Bazlarının Etkisi.....	68
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	76
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	78

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Alüminyum için Pourbaix diyagramı.....	12
2.2 Demir için Pourbaix diyagramı.....	13
2.3 Asitli ortamda korozyona uğrayan bir metal için E – log i eğrileri.....	16
2.4 Çözeltinin yükseltgenme gücüne (elektrot potansiyeline) bağlı olarak aktif pasif geçişli bir metalin korozyonu.....	17
2.5 Katodik E – log i polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeli Ekstrapolasyonu.....	21
2.6 Çizgisel polarizasyon eğrisi.....	22
2.7 Metal/çözelti ara yüzeyindeki elektrokimyasal eşdeğer devre.....	23
2.8 AC empedans yöntemiyle elde edilen Nyquist diyagramları.....	24
2.9 Adsorpsiyon reaksiyonu ile enerji değişim diyagramı.....	30
3.1 Deney elektrodu.....	38
3.2 Korozyon hücresi.....	41
3.3 Deney düzeneği.....	42
4.1 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde B1 içeren çözeltilerde yumuşak çelik için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri.....	45
4.2 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde B2 içeren çözeltilerde yumuşak çelik için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri.....	45
4.3 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde B1 içeren çözeltilerde yumuşak çelik için elde edilen Nyquist diyagramları.....	48
4.4 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde B2 içeren çözeltilerde yumuşak çelik için elde edilen Nyquist diyagramları.....	48
4.5 0.1 M HCl çözeltisi içerisinde çeliğin SEM görüntüsü.....	49
4.6 0.1 M HCl+ 1×10^{-4} M B1 içeren çözelti içerisinde yumuşak çeliğin SEM görüntüsü.....	50
4.7 0.1 M HCl+ 5×10^{-5} M B2 içeren çözelti içerisinde yumuşak çeliğin SEM görüntüsü.....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.8 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde D1 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri.....	51
4.9 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde D2 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri.....	52
4.10 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde D3 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri.....	52
4.11 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde B1 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri.....	53
4.12 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde B2 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri.....	53
4.13 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde D1 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Nyquist diyagramları.....	56
4.14 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde D2 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Nyquist diyagramları.....	57
4.15 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde D3 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Nyquist diyagramları.....	57
4.16 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde B1 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Nyquist diyagramları.....	58
4.17 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde B2 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Nyquist diyagramları.....	58
4.18 0.1 M HCl çözeltisi içerisinde alüminyumun SEM görüntüleri.....	60
4.19 0.1 M HCl+ 1×10^{-4} M B1 içeren çözelti içerisinde alüminyumun SEM görüntüsü.....	61
4.20 0.1 M HCl+ 5×10^{-5} M B2 içeren çözelti içerisinde alüminyumun SEM görüntüsü.....	61
4.21 0.1 M HCl+ 1×10^{-4} M D1 içeren çözelti içerisinde alüminyumun SEM görüntüsü.....	62
4.22 0.1 M HCl + 1×10^{-4} M D2 içeren çözelti içerisinde alüminyumun SEM görüntüsü.....	62
4.23 0.1 M HCl + 1×10^{-4} M D3 içeren çözelti içerisinde alüminyumun SEM görüntüsü.....	63

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.1 Yumuşak çeliğin 0.1 M HCl içerisinde B1 içeren çözeltide PP(▲) EIS(■) Temkin adsorpsiyon izotermi.....	65
5.2 Yumuşak çeliğin 0.1 M HCl içerisinde B2 içeren çözeltide PP(▲) EIS(■) Temkin adsorpsiyon izotermi.....	66
5.3 Alüminyumun 0.1 M HCl içerisinde B1 içeren çözeltide PP(▲) EIS(■) Temkin adsorpsiyon izotermi.....	69
5.4 Alüminyumun 0.1 M HCl içerisinde B2 içeren çözeltide PP(▲) EIS(■) Temkin adsorpsiyon izotermi.....	70
5.5 Alüminyumun 0.1 M HCl içerisinde D1 içeren çözeltide PP(▲) EIS(■) Temkin adsorpsiyon izotermi.....	70
5.6 Alüminyumun 0.1 M HCl içerisinde D2 içeren çözeltide PP(▲) EIS(■) Temkin adsorpsiyon izotermi.....	71
5.7 Alüminyumun 0.1 M HCl içerisinde D3 içeren çözeltide PP(▲) EIS(■) Temkin adsorpsiyon izotermi.....	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 İnhibitör etkinlikleri incelenen Schiff bazlarının formülleri ve Adlandırılması.....	39
4.1 Yumuşak çeliğin 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde Schiff bazları içeren çözeltilerde Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile elde edilen korozyon karakteristikleri.....	46
4.2 Yumuşak çeliğin 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde Schiff bazları içeren çözeltilerde EIS yöntemiyle elde edilen elektrokimyasal parametreleri.....	47
4.3 Alüminyumun 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde Schiff bazları içeren çözeltilerde Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile elde edilen korozyon karakteristikleri.....	55
4.4 Alüminyumun 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde Schiff bazları içeren çözeltilerde EIS yöntemiyle elde edilen elektrokimyasal parametreleri.....	59
5.1 Schiff bazlarının 0.1 M HCl içerisindeki yumuşak çelik için EIS ve PP yöntemleriyle elde edilen termodinamik adsorpsiyon parametreleri.....	66
5.2 Schiff bazlarının 0.1 M HCl içerisindeki alüminyum için EIS ve PP yöntemleriyle elde edilen termodinamik adsorpsiyon parametreleri.....	72

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı

Kullanım alanı çok geniş olan yumuşak çelik ve alüminyum üzerinde biriken korozyon ürünlerini ve istenmeyen maddelerin yüzeyden uzaklaştırılması, metalin işlenmesi ya da yeni proseslere hazırlanması amacıyla yüzeyi sülfürik asit veya hidroklorik asit ile temizlenmektedir. Ancak asitle temizleme sürecinde metal korozyona uğrayacağından, asidik ortam korozyonun önlenmesi önem kazanmaktadır. Korozyonun önlenmesinde pek çok yöntem bulunmakla birlikte kapalı sistemlerde asidik ortamda metali korozyondan korumak amacıyla inhibitörler kullanılmaktadır (Zucci, et al.,1991; Keleş, et al.,2008; Küstü, et al., 2007). İnhibitör kullanımı oldukça pratik bir yöntemdir. Yapılarında azot, kükürt veya oksijen gibi heteroatomlar bulunan organik inhibitörlerin asidik ortamda etkin inhibitörler olduğu bilinmektedir. İnhibitör etkinliği bilinen pek çok organik bileşik bulunmasına rağmen her zaman yeni organik inhibitörlerin belirlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Organik inhibitörler, yapılarında bulunan heteroatomlar üzerindeki eşleşmemiş elektron çiftleri ile metal etkileşimi sonucunda koordine kovalent bağ oluşumuyla yüzeye adsorplanarak ya da yapılarında bulunan adsorpsiyon merkezleri ile metal yüzeyine adsorplanarak inhibasyon sağlamaktadırlar. Adsorpsiyon süreci; organik molekülün kimyasal yapısına, metalin doğası ve yüzey yüküne, molekül üzerindeki yük dağılımına, aşındırıcı ortamın türüne bağlıdır.

Metallerin özellikle yüksek korozyon gözlenen asit çözeltileri içinde korunmasında organik inhibitörlerin kullanımı çok yaygındır. Azometin (-CH=N-) grubu içeren organik bileşikler olarak bilinen Schiff bazlarının asidik ortamdaki çelik, alüminyum ve alüminyum alaşımları için inhibitör etkinliklerini gösteren çalışmalar bulunmaktadır. Schiff bazlarının inhibitör uygulamalarındaki önemi, yüksek inhibasyon sağlamalarının yanında oldukça ucuz maddelerden kolay sentezlenebilir olmalarından da kaynaklanır.

Bu bileşiklerin yapılarında N, O, S gibi heteroatomların elektronik akım yoğunluğu yüksek olduğundan adsorpsiyon merkezi olarak kabul edilen çoklu bağlar içermeleri korozyon inhibitörü olmalarında etkindirler.

Organik inhibitörlerin farklı metallerin farklı ortamlardaki korozyonlarına etkilerinin incelendiği pek çok çalışma bulunmaktadır.

Bu çalışmada 0.1 M HCl içerisinde yumuşak çelik ve alüminyumun korozyonuna yapılarında heteroatomlar bulunan beş farklı Schiff bazlarının -1,5-bis[2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3-oksopentan (D1), 1,5-bis[2-(5-kloro-2-hidroksi benzilidenamino)fenoksi]-3-oksopentan (D2), 1,5-bis[2-(5-bromo-2-hidroksibenzili denamino) fenoksi]-3-oksopentan (D3), 1,4-bis[2-(2-hidroksibenziliden amino) fenoksi bütan (B1), 1,4-bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]bütan (B2) – inhibitör etkinliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans, yüzey analizi yöntemi olan taramalı eletron mikroskopu (SEM) yöntemleriyle araştırılması ve elde edilecek termodinamik ve elektrokimyasal parametreler ile inhibasyon mekanizmaları aydınlatılması, yapı-etki ilişkisinin araştırılması hedeflenmiştir.

1.2. Kaynak Araştırması

Korozyonun endüstriyel alanda yarattığı problemlerin farkına varılmasıyla korozyon önleme çalışmaları önem kazanmıştır. Bununla birlikte korozyondan korumak için inhibitör kullanılıyor. İnhibitör olarak organik maddelerin kullanımı da yaygınlaşmıştır. Kullanılan organik maddeler arasında en etkin inhibitör olan maddenin saptanması, organik maddeler fizikokimyasal özelliklere dayanan deneysel yöntemlerle yapılmıştır.

Bu bölümde yumuşak çelik ve alüminyum için yapılan bazı deneysel çalışmaların ve korozyon konusunu aydınlatabilecek bazı deneysel çalışmaların özeti yer alacaktır.

Behpour ve arkadaşları çalışmalarında farklı yapıdaki üç Schiff bazlarının 2-[[2-(sülfanilfenil)imino]metil]fenol (A), 2-[[2-(2-1-(4-metilfenil)metiliden]amino)-1-benzentiol (B) ve 2-[[2-(sülfanilfenil)ethanimidol]]fenol (C)– %15'lik HCl çözeltisinde inhibitör etkilerini elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), ağırlık azalması ve polarizasyon yöntemlerini kullanarak yumuşak çeliğin korozyonu için araştırmışlardır. İncelenen inhibitörlerin karma tip inhibitör olduğunu bulmuşlar ve inhibitör derişimiyle inhibitör etkinliği arttığını saptamışlardır. İnhibitör etkinliği sıralamasının $A \approx B > C$ şeklinde olduğunu ve bütün yöntemlerle elde edilen sayısal verilerdeki küçük farklılıklara rağmen aynı sıralamayı sağladığını bulmuşlardır. Moleküllerin metal yüzeyine adsorpsiyon süreçlerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu belirlemişler, Schiff bazlarının termodinamik parametrelerini (K_{ads} , ΔG_{ads}) Langmuir adsorpsiyon izotermlerini kullanarak hesaplamışlardır. Adsorpsiyon serbest enerji, ΔG_{ads} , değerinin negatif işaretli olması sonucunda adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu belirlemişlerdir. Buda düşük sıcaklıkta fiziksel adsorpsiyon olduğunu gösterdiğini saptamışlardır. Farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalarla E_a , ΔH^* , ΔG^* değerlerini hesaplamışlar ve aktivasyon enerjisinin inhibitörlü ortamda düştüğünü gözlemlemişlerdir. Buna göre düşük sıcaklıkta moleküllerin fiziksel adsorpsiyonla, yüksek sıcaklıkta ise kimyasal adsorpsiyonla yüzeye tutunduğunu önermişlerdir (Behpour, et al., 2008).

Artan koordinasyon sayısına göre sınıflandırılan üç farklı Schiff bazının 2-{(E)-[(2-hidroksietil)imino]metil}fenol (I), 2-[(E)-{(2-[(2-hidroksietil)amino]etil)imino}metil]fenol (II) ve 2,2'-{iminobis[etan-2,1-dinitrilo(E)metiliden]}difenol (III) 298 °K de 2 M HCl çözeltisi içerisindeki yumuşak çeliğin korozyonuna etkileri ağırlık azalması, polarizasyon ve EIS yöntemleriyle Küstü ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Ağırlık azalması sonuçlarına göre 10^{-2} derişiminde inhibitör etkinliği I, II, III için sırasıyla %67, %79, %93 olduğunu saptamışlardır buna göre bileşik III daha etkin olduğunu önermişlerdir. Potansiyodinamik polarizasyon sonuçlarına göre üç inhibitör de anodik ve katodik akım yoğunluklarını düşürdüğü için karma tip inhibitör olduğu sonucuna ulaşmışlar ve bileşik III için bunun daha belirgin olduğunu saptamışlardır. İnhibitör etkinliğinin adsorpsiyon merkez sayısına, metal-molekül etkileşim türüne, molekülün büyüklüğü ve molekül yapısı gibi bir çok faktöre bağlı olduğunu, bunların

bağlı olduğunu önermişlerdir. EIS sonuçlarına göre de inhibitör derişiminin artmasıyla polarizasyon direncinin arttığını, çift tabaka kapasitansının azaldığını saptamışlardır. Adsorpsiyon süreci Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır. Kullanılan bütün yöntemlerle elde edilen sonuçların üç bileşik içinde aynı olduğunu; Ligand ve donör atom sayısının fazla ve geometrisinin uygun olması nedeniyle bileşik III' ün en yüksek inhibasyonu sağladığını belirlemişler ve inhibitör etkinliği sıralamasını da III > II > I şeklinde olduğunu saptamışlardır (Küstü, et al.,2007).

Zhang ve Hua yumuşak çeliğin korozyon davranışına 1.0 M HCl çözeltisinde -1-bütül-3-metilimidozonyumklorür (BMIC) ve 1-bütül-3-metilimidozonyum hidrojen sülfat ([BMIM]HSO₄) - bileşiklerinin etkilerini EIS, potansiyodinamik polarizasyon, ağırlık azalması yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmalarının sonuçlarına göre her iki inhibitöründe karma inhibitör olduğunu inhibitör etkinliğinin, inhibitör derişimiyle arttığını ve inhibitör etkinliği sıralamasının [BMIM]HSO₄ > BMIC şeklinde olduğunu belirlemişlerdir. Adsorpsiyon inhibitörleri olduğu belirlenen bu moleküllerin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyacak şekilde adsorplandığını saptamışlardır. 5×10^{-3} derişiminde metalin farklı sıcaklıklarda korozyon davranışını incelemek amacıyla 303-333 °K sıcaklık aralığında yaptıkları deneyler sonucunda aktivasyon enerjisi, aktivasyon entropisi, aktivasyon entalpi değerleri ile birlikte termodinamik adsorpsiyon parametreleri olan adsorpsiyon denge sabiti (K_{ads}) ve standart adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG_{ads}) değerlerini hesaplamışlardır. Tüm bu sonuçlar adsorpsiyonun kendiliğinden ve fiziksel mekanizma ile gerçekleştiğini ve sürecin ekzotermik olduğunu göstermektedir (Zhang, et al.,2009).

Noor çalışmasında 0.5 M HCl çözeltisi içerisinde kuaternar N- heteroksiklik bileşikler olan 1-metil -4[4'(-X)- sitril]pidinyum iyodürlerin (X:-H,-Cl ve -OH) Al-Cu alaşımının korozyonuna inhibitör etkisini potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, ağırlık azalması yöntemlerini kullanarak araştırmıştır. İncelenen tüm bileşiklerin Al-Cu alaşımının asidik ortam korozyonuna karşı yüksek performanslı inhibitörler olduğu ve inhibitör performansının inhibitör derişimiyle arttığını gözlemlemiştir. Polarizasyon verileri H₂ çıkışı reaksiyonun

mekanizmasının değiştirmeden bileşiklerin katodik inhibitör olarak davrandığını göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda (30-70 °C) inhibitör etkinliği değerleri araştırılmış ve yüksek sıcaklıklarda da bütün bileşiklerin çok iyi korozyon inhibitörleri davranışı sergilediği belirlenmiştir. Moleküllerin metal yüzeyine adsorpsiyonla etkinlik sağladığını ve adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu belirlemiştir (Noor 2009).

Abd El Rehim ve arkadaşları çalışmalarında ağırlık azalması, potansiyodinamik polarizasyon (PP) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemlerini kullanarak saf Al, (Al+%6 Cu), (Al+%6 Si) alaşımları için 1.0 M HCl içerisinde 10-60 °C sıcaklık aralığında anyonik yüzey aktif madde olan sodyum dodesil benzen sülfonat kullanılmışlardır. Tüm yöntemlerle elde edilen sonuçlar yüzey aktif madde ilavesinin HCl asit içerisinde her üç metalinde korozyonunu önlediğini ve inhibasyonun metal yüzeyine yüzey aktif maddenin adsorpsiyonu ile gerçekleştiğini göstermiştir. PP deney sonuçlarına göre incelenen moleküllerin her üç metal içinde baskın olarak katodik inhibitör olduğunu önermişlerdir. İnhibitör etkinliğinin yüzey aktif madde derişimi ile artış gösterdiğini fakat artan sıcaklıkla azaldığını belirlemişlerdir. Adsorpsiyon süreci sonucunda gerçekleşen inhibitör etkinliğinin kritik misel derişimi civarında maksimum değere ulaştığını ve moleküllerin metal yüzeyine adsorpsiyonun Frumkin adsorpsiyon izotermine uyacak şekilde olduğunu saptamışlardır (Abd El Rehim, et al., 2002).

Lamaka ve arkadaşları kuanaldik asit, salisilaldoksim ve 8-hidroksikinolin organik bileşiklerinin 0.05 M NaCl çözeltilisi içerisindeki 2024 alüminyum alaşımının korozyonuna etkisini belirlemek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve dc polarizasyon yöntemleri yanında farklı yüzey analizleri yöntemleri (SEM/EDS, XPS, SKPFM) yöntemlerini kullanmışlardır. Koroziif ortama inhibitör eklenmesinin alaşım yüzeyinde ince, koruyucu adsorpsiyon tabakası oluşumu sonucunda korozyon hızını düşürdüğünü belirlemişlerdir. İnhibitör performansının intermetalik aktif bölgelerin pasifleşmesine dayandığini önermişlerdir (Lamaka, et al.,2007).

Zheludkevich ve arkadaşları DC polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile 1,2,4- triazol, 3-amino-1,2,4 triazol, benzotriazol ve 2-merkaptobenzotiyazolün alüminyum alaşımı 2024 sodyum klorür ortamında korozyondan koruma performanslarını araştırmışlardır. Elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen sonuçlar, moleküllerin hem anodik hem de katodik korozyon sürecini azaltarak karma inhibitör davranışını sergilediğini göstermektedir. İnhibitör etkinliğinin molekül yapısına bağlı olduğunu ve inhibasyon mekanizmasının, alaşım yüzeyinde oluşan ince organik tabaka ile sağlandığını belirlemişlerdir (Zheludkevich, et al.,2005).

Keleş ve arkadaşları 0.5 M HCl ortamında korozyon inhibitörü olarak 6-Amino -m-kresol (ACr) ve yeni sentezlenmiş Schiff bazı 2-(3-hidroksibenzilidenmino)-5-metilfenol'ün (ACr-S) etkilerini polarizasyon, EIS ve lineer polarizasyon yöntemlerini kullanarak yumuşak çeliğin korozyonu için araştırılmışlardır. Polarizasyon sonuçlarına göre inhibitörlerin hem anodik hemde katodik akım yoğunluğunu düşürdüğü için karma tip inhibitör olduklarını ve inhibitör derişimi artmasıyla inhibitör etkinliğinin arttığını saptamışlardır. ACr-S molekülünün daha iyi inhibitör özelliği göstermesinin nedeni molekül yapısındaki π - elektronlarının varlığı ve ekstra fenil grubuna sahip olmasından kaynaklandığını tespit etmişlerdir. Moleküllerin, metal yüzeyine adsorpsiyon süreçlerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu saptamışlardır. Adsorpsiyon izotermelerinden hesaplanan K_{ads} değerleri her iki molekülün de metal yüzeyine kuvvetle adsorplanarak koruyucu bir tabaka oluştuğunu göstermiştir (Keleş, et al., 2008).

Behpour ve arkadaşları dört tane yeni sentezlenmiş Schiff bazlarının -N-[(E)-1-(2-tienil)metiliden]-N-(4- {[(Z)-1-(2-tienil)metiliden] amino} fenil)amin (PA), N-[(Z)-1-(2-tienil)metiliden]- N- [4- (4- { [(Z)-1-(2-tienil) metiliden] amino} benzen) fenil] amin (BPA), N-[(E)-1-(2-tienil) metiliden] -N- {4- [(Z)- 1 - (2-tienil)metiliden] amino} fenoksi)fenil]amin (PPA) ve N-[(E)-1-(2-tienil)metiliden] -N - { 4 - [(4 - { [(Z)-1-(2-tienil)metiliden] amino} fenil)-sülfonil]fenil} amin (PSPA)- 1 M HCl çözeltisi içerisinde polarizasyon, EIS ve ağırlık azalması yöntemlerini kullanılarak 304 paslanmaz çeliğin korozyon davranışı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Polarizasyon eğrilerine göre çalışılan Schiff bazlarının karma tip inhibitör olduğunu ve

inhibitör etkinliğinin derişim, sıcaklık, inhibitörün kimyasal yapısı ile değişim gösterdiğini saptamışlardır. İnhibitörlerin metal yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu adsorpsiyon parametreleri (ΔG_{ads} , K_{ads}) hesaplamışlardır. İncelenen moleküllerin inhibitör etkinliği değerleri arasındaki farkın molekül yapısındaki π elektronlarının dekolizasyonu adsorpsiyon merkezindeki elektron yoğunluğu ve metal yüzeyindeki molekül yerleşimi gibi faktörlere bağlı olduğunu belirlemişlerdir (Behpour, et al., 2009).

Behpour ve arkadaşları yeni sentezlenmiş iki tane Schiff bazının – SB₁: 2-(-1-metil-3-[(2-sülfonilfenil)imino]bütiliden}amino)-1-benzentiyol ve SB₂: 2-(-1,2-difenil-2-[(2-sülfonilfenil)imino]etiliden}amino)- 1-benzentiyol – %15'lik hidroklorik asit çözeltisinde içerisinde elektrokimyasal empedans ve tafel polarizasyon yöntemlerini kullanarak bakırın korozyonu için araştırmışlardır. İncelenen Schiff bazlarının karma inhibitör olarak davrandığını ve SB₁, SB₂ arasındaki inhibitör etkinliği farkının moleküllerin kimyasal yapıları ile ilişkili olduğunu gözlemlemişlerdir. Moleküllerin metal yüzeyine adsorpsiyon yoluyla inhibasyon sağladığını ve metal molekül etkileşiminde molekülün yapısındaki –C=N grubu ve aromatik halkada bulunan Π elektronları ve –SH grubunun etkili olduğu bulunmuştur. Langmuir adsorpsiyon uyacak şekilde metal yüzeyine adsorplanan inhibitörlerin SB₂ > SB₁ inhibitör etkinliği sıralamasını izlediğini belirlemişlerdir (Behpour, et al.,2008)

BÖLÜM 2

TEORİK TEMELLER

2.1 Korozyon

Genel anlamda korozyon, malzemenin içinde bulunduğu ortamın, kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu uğradığı bir bozunmadır. Korozyonun asıl nedeni, metallerin metal hallerinde kararlı olmayışlarıdır. Metaller termodinamik yasalara uyarak doğadaki en kararlı bileşiklerine diğer bir deyişle kendi doğal hallerine dönüşme eğilimi gösterirler, bir başka deyişle korozyona uğrarlar. Korozyon reaksiyonları Au, Pt, Ir, Pd gibi soy metaller dışındaki metallerin kararsızlığı ya da dış kaçak akımların etkisi sonucu oluşur (Üneri, 1998; Aksüt, 1982).

Korozyon olayının oluşmasına neden olan pek çok faktör vardır. Metalin doğası ve ortam şartları bunların başında gelmektedir. Doğadaki en korozif ortamlar sulu ortamlardır. Saf su korozif olmamasına rağmen içerisinde oksijen, karbondioksit, asitler, bazlar, asit tuzları, oksitleyici maddeler ve çözünmüş katılar gibi maddeler bulundurlarsa korozif özellik gösterir.

2.2 Korozyonda Elektrokimyasal Mekanizma

Metallerin sulu çözeltideki korozyonu elektron alış verişi ile belirlenen yükseltgenme – indirgenme reaksiyonlarıyla el ele giden tipik bir elektrokimyasal olay olup buna elektrokimyasal korozyon denir.

Sulu çözeltilerde, elektrot yüzeyi ile elektrolit arasındaki reaksiyon sonucu metal atomları iyon haline geçer ve metal iyonları elektrolite, açığa çıkan elektronlar ise ters tarafa metale gider. Elektrokimyasal korozyon metal atomlarının değerlik elektronları ile ilgili bir olaydır. Elektrokimyasal korozyonun oluşması için iki elektrot ve bu elektrotlar arasında elektrik iletimi olabilecek şekilde bağlantı sağlanmalıdır.

Elektrotlardan birinin yüzeyindeki metal atomları yükseltgenir diğesinde indirgenir. Yükseltgenme olan elektroda anot, indirgenme olana katot denilir.

Bir korozyon olayının yürüyebilmesi için bazı koşulların bir araya gelmesi gerekir.

1. Anot ve katot bölgeleri olmalıdır.
2. Anot ve katot arasında potansiyel farkı bulunmalıdır.
3. Anot ve katodu birleştiren elektronik ya da metalik iletken bir yol bulunmalıdır.

Elektrokimyasal bir reaksiyon olan korozyon reaksiyonu, sulu ortamlarda metal-çözelti arayüzeyinde gerçekleşen anot ve katot reaksiyonları sonucudur. Anodik reaksiyon; metal atomlarının elektron vererek yükseltgenmeleri sonucu metal iyonlarına dönüşmesiyle gerçekleşir. Anodik reaksiyonda pozitif yüklü iyonların yüklerinin toplamına eşit sayıda elektron serbest hale geçer. Genel olarak aşağıdaki gibi gösterilir.



Anodik reaksiyonlarla demirin ve alüminyumun çözünmesi



Reaksiyonlarıyla gösterilebilir.

Katodik reaksiyonlarda ise anot bölgesinde üretilen elektronlar harcanarak indirgenme reaksiyonları gerçekleşir. Katodik bölgede gerçekleşebilecek indirgenme reaksiyonları;

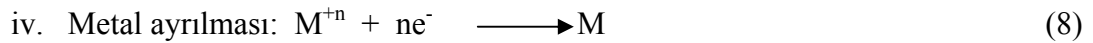
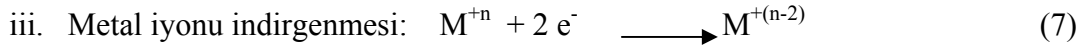
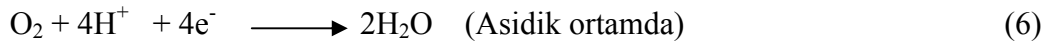
i. Hidrojen çıkışı yoluyla yürüyen katot reaksiyonu :

Çözelti içinde bulunan H^+ iyonları katottan elektron alarak önce H atomu haline geçerler. Bu metal iyonları hidrojen yüzeyinde adsorplanırlar. Hidrojen atomlarının gaz halinde uzaklaşabilmeleri için katot üzerinde yeteri kadar hidrojen atomunun adsorplanması gerekmektedir. Bu durum metal yüzeyinde aşırı gerilime neden olur.



ii. Oksijen indirgenmesi yoluyla yürüyen katot reaksiyonu:

Ortamda çözülmüş halde bulunan oksijen, katot bölgesinden elektron alarak hidroksit haline dönüşür (Yalçın vd., 1995).



Korozyon olayının oluşması sırasında birden çok yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonu bir arada yürüyebilir. Elektrokimyasal bir pilde olduğu gibi korozyon hücrelerinde de olduğu gibi anotta oluşan elektronlar katotta harcanmak zorundadır. Faraday yasalarına göre anot reaksiyonu ile katot reaksiyonu birbirine eşdeğerdir (Üneri, 1998).

Korozyon sırasında metal – çözelti arayüzeyinde gerçekleşen anodik ve katodik reaksiyonların belirlenmesi ve mekanizmalarının incelenmesi amacıyla şu üç koşul göz önünde bulundurulmalıdır.

1. Faraday yasalarına göre anotta çözünen metal miktarı, elektrik miktarı ile orantılı olduğundan korozyon olayında anot ve katot reaksiyonları ayrı ayrı düşünülmelidir.

2. Anot ve katot reaksiyonlarının enerji ilişkilerinin bilinmesi gerekir.

3. Termodinamik olarak olası korozyon hızı kimyasal kinetik ile belirlendiğinden, bu şekilde oluşacak korozyon reaksiyonlarının kinetiğini araştırılması gerekmektedir.

2.3 Korozyon ve Elektrokimyasal Termodinamik

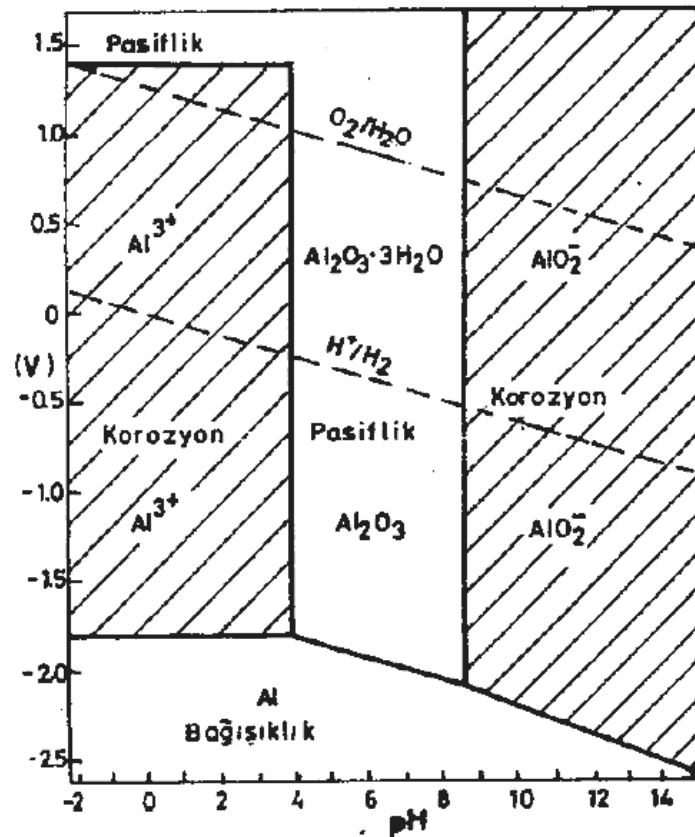
Termodinamik yasalara göre, bir reaksiyonun kendiliğinden yürüyüp yürümeyeceği serbest enerji (ΔG) değişiminin büyüklüğüne ve işaretine bağlıdır. Bir reaksiyonun kendiliğinden yürüyebilmesi için $\Delta G < 0$ koşulu gerekmektedir.

Sulu çözeltilerdeki korozyon olayı, kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar üzerinden gerçekleştiği için korozyon olayını açıklamada kimyasal termodinamik yeterli olmaz ve elektrokimyasal termodinamikten yararlanır. Elektrokimyasal dengelerde kullanılan basınç ve derişim parametreleri yanında birde elektrot potansiyeli, E , kullanılmaktadır.

Korozyon çalışmalarında metallerin denge potansiyellerinden yararlanır. Bir metalin denge potansiyeli bir karşılaştırma elektroduna karşı ölçülür. Kurşun, kadmiyum, kalay, nikel, kobalt, talyum, demir, krom, mangan, alüminyum, sodyum, seryum, potasyum, stronsiyum, berilyum, ve lityum gibi denge potansiyelleri hidrojenin denge potansiyelinden küçük olan metaller, sulu çözeltilerde hidrojen gazı çıkışı ile çözünürler ve bu tür metallerin korozyon eğilimleri diğer metallere göre fazladır. Denge potansiyelleri hidrojenin denge potansiyelinden (0 Volt) büyük ve oksijenin denge potansiyelinden (+1.23 Volt) küçük olan antimon, bizmut, bakır ve gümüş hidrojen gaz çıkışı ile korozyona uğramak yerine oksijen içeren çözeltiler içerisinde korozyona uğrarlar. Denge potansiyeli oksijenin denge potansiyelinden (+1.23 Volt) büyük olan altın gibi metaller ise genel olarak sulu çözeltilerde korozyona uğramazlar.

Bir metalin denge potansiyeline göre korozyona uğraması gerektiği halde korozyona uğramaması ya da korozyona uğramaması gerekirken korozyona uğraması sık rastlanan bir durumdur. Bu durum korozyon olaylarının, metalin standart elektrot potansiyelleri dizisine göre beklenenden çok daha karışık olduğunu gösterir. Genellikle

bir metal korozyona uğradığında çok çeşitli reaksiyonlar bir arada oluşur. Böyle karmaşık olayları incelemek için en uygun yol grafiksel yöntemdir. Grafik yöntemiyle elektrokimyasal diyagramlar, elektrot potansiyeli ordinata, ortam pH sı apsise alınarak gösterilir. Bu grafiklere Pourbaix – pH grafikleri denir (Üneri, 1998; Pourbaix, 1960; Yalçın, vd.1999).

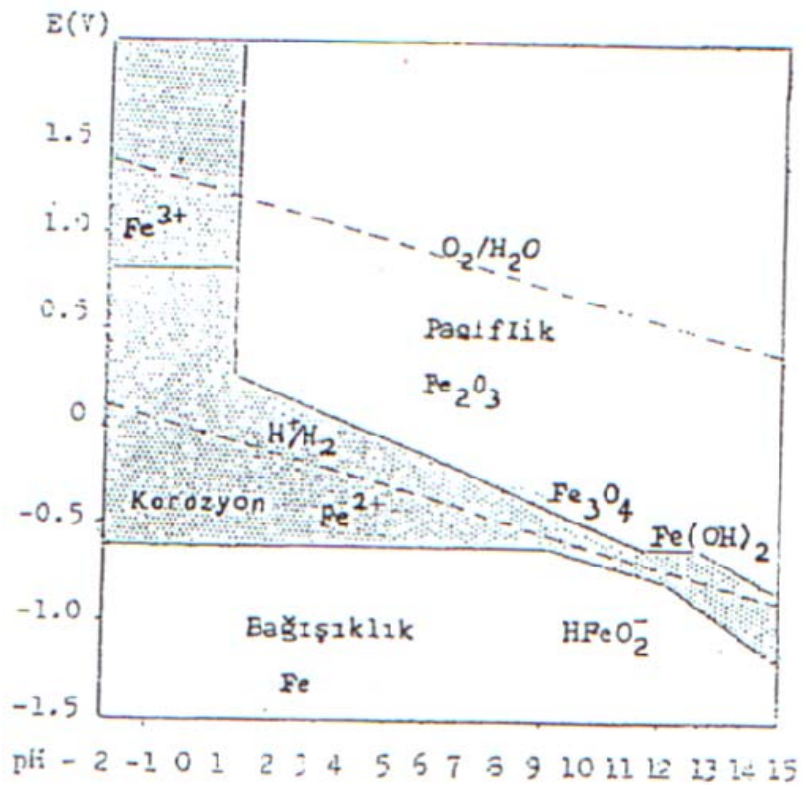


Şekil 2.1. Alüminyum için Pourbaix diyagramı

Korozyon olayına termodinamik yaklaşım yolu Pourbaix'in geliştirdiği potansiyel – pH diyagramları ile genelleştirilmiştir. Potansiyel – pH diyagramları en genel anlamda metal, iyon ve oksitlerin termodinamik kararlılığa sahip oldukları alanları gösterirler, yani bir faz diyagramı özelliği taşırlar. Komşu alanları birbirinden ayıran sınırlar kimyasal ve elektrokimyasal dengeleri tanımlarlar. (şekil 2.1) (Doruk,1982).

Pourbaix diyagramlarının kullanım alanları:

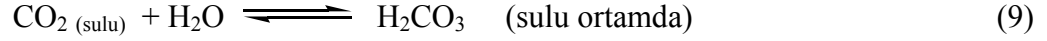
1. Bir reaksiyonun kendiliğinden yürüyüp yürümeyeceğinin tahmini
2. Korozyon sonucu oluşacak bileşiklerin tahmini
3. Korozyon ortamında bulunan korozyon önleyici ya da hızını azaltıcı faktörlerin tahmin edilmesi metalin durumunu ifade etmektedir.



Şekil 2.2. Demir için Pourbaix diyagramı

Şekil 2.2 de demir için Pourbaix'in önerdiği potansiyel – pH diyagramında , demir – su sisteminde gerçekleşen reaksiyonlar reaksiyon ortamına ve potansiyele bağlılıkları açısından 4 farklı grupta incelenmiştir (Scully, 1990).

1. H^+ iyonları ve e içermeyen reaksiyonlar



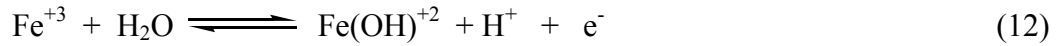
2. pH a bağılı reaksiyonlar



3. Potansiyele bağılı reaksiyonlar



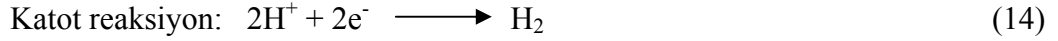
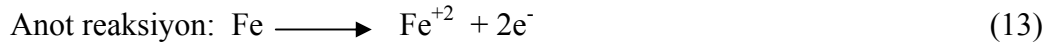
4. Hem pH a hemde potansiyele bağılı reaksiyonlar



2.4. Korozyon ve Elektrokimyasal Kinetik

Korozyon olayını açıklarken, meydana gelen reaksiyonların incelenmesi kadar korozyonun hızınında saptanması gerekir. Termodinamik ve elektrokimyasal termodinamikten yararlanarak söz konusu korozyon olayında hangi reaksiyonların yürüyebilecekleri 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.

Bir korozyon olayında yürüyen reaksiyonların, elektrokimyasal bir hücrede yürüyen reaksiyonlara benzerliğini göstermek için bir demir parçasının indirgeyici bir asit çözeltisine daldırıldığında demirin asit içindeki korozyonu sırasında aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir.



Böyle bir devreye R direnci devreye sokularak sistemden akım geçmemesi sağlanarak, denge durumunda yük aktarımının olmadığı durum yani anodik akım yoğunluğunun katodik akım yoğunluğuna eşit olduğu durum ($i_a = i_c$) için V yüksek dirençli voltmetresi ile iki hücre arasındaki denge potansiyeli ya da pilin EMK' sıdır (E_d).

$$E_d = e_{c,d} - e_{a,d} \quad (15)$$

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

$$\Delta G = -nFE_d \quad (16)$$

eşitliği ile pilin serbest enerji değişimi, dolayısıyla pil reaksiyonunun kendiliğinden yürüyüp yürümeyeceğini saptamak mümkündür.

Bir korozyon sürecinde anodik reaksiyonda üretilen elektronların katodik reaksiyonda harcanma hızı korozyon hızını verir. Eğer ortamda birden fazla katodik reaksiyon yer alıyorsa korozyon hızı da artacaktır.

Sulu çözelti içine daldırılan bir elektrot yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların davranışı, elektrot yüzeyi ile çözelti arasında oluşan potansiyel farkına bağlıdır. Devreden akım geçerken ölçülen potansiyel değeri, E_i , denge durumunda ölçülen potansiyel değerinden, E_d , farklıdır.

$$E_i < E_d \text{ ise akım negatif ve elektrot potansiyeli indirgenme yönündedir.} \quad (17)$$

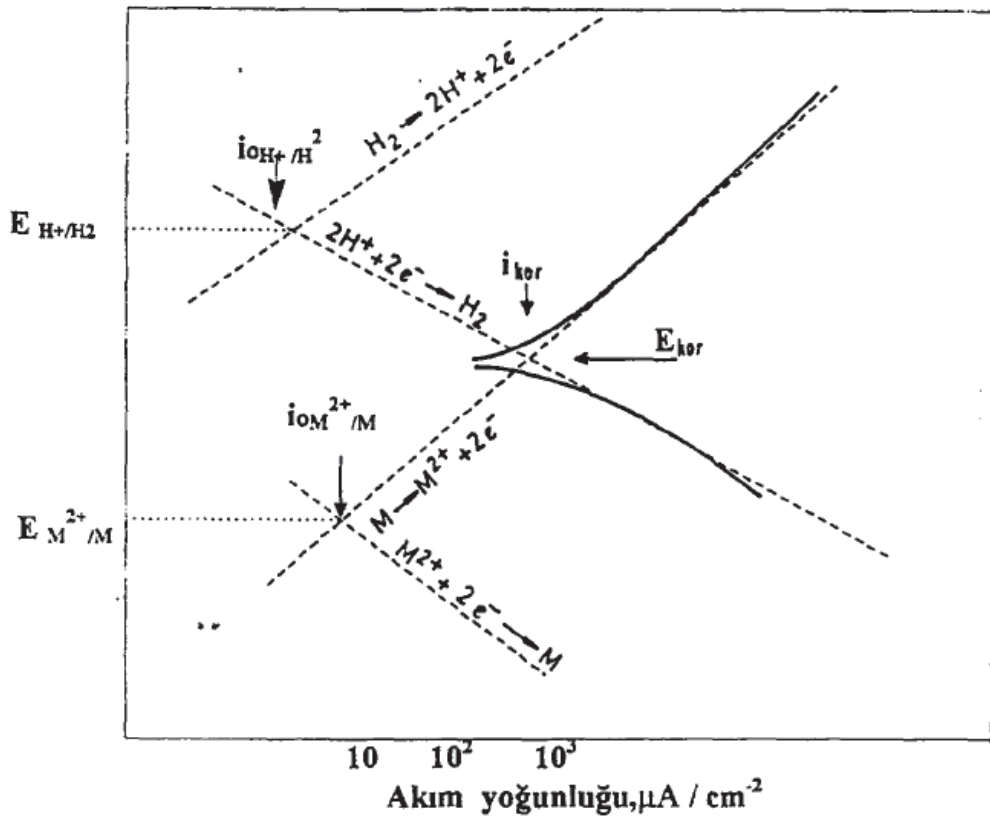
$$E_i > E_d \text{ ise akım pozitif ve elektrot potansiyeli yükseltgenme yönündedir.} \quad (18)$$

$$E_i = E_d \text{ ise dış devreden akım geçmemektedir.} \quad (19)$$

Bir pilin aşırı gerilimi söz konusu ise aşağıdaki gibi gösterilir.

$$\eta = E_i - E_d \quad (20)$$

Akım altında ölçülen potansiyel değerleri, devreden geçen akıma, i , karşı grafiğe geçirilerek akım – potansiyel eğrileri elde edilir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Asitli ortamda korozyona uğrayan bir metal için E – log i eğrileri

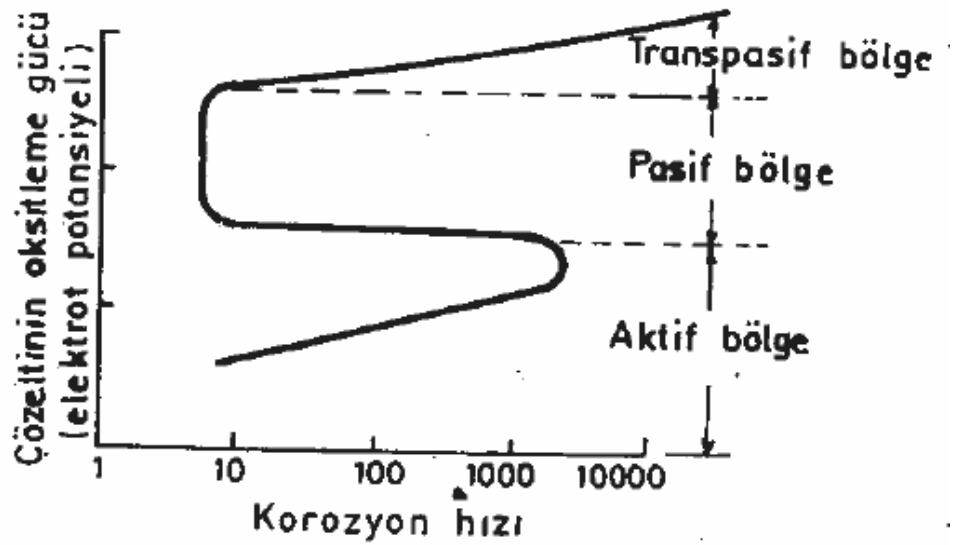
Metalin yükseltgenme reaksiyonunu veren doğru ile hidrojen iyonlarının indirgenme reaksiyonunu veren doğrunun kesişme noktasında hidrojen iyonlarının indirgenme hızı, i_{H^+ / H_2} , metalin yükseltgenme hızına, $i_{M^+ / M^{+2}}$, eşittir.

$$i_{H^+ / H_2} = i_{M^+ / M^{+2}} = i_{kor} \quad (21)$$

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

2.5. Pasiflik

Metal yüzeyinde oluşan koruyucu bir tabaka sayesinde metalin korozyon eğiliminin azalması pasiflik olarak tanımlanabilir. Şekil 2.4'de pasifleşen bir metalin durumu gösterilmiştir..



Şekil 2.4. Çözeltinin yükseltgenme gücüne (elektrot potansiyeline) bağlı olarak aktif pasif geçişli bir metalin korozyonu

Pasifleşen bir metal ya da alaşımın durumu üç bölgeye ayrılarak incelenebilir. Bunlar aktif bölge, pasif bölge ve transpasif bölgedir. Aktif bölgede metalin durumu pasifleşmeyen normal bir metalin durumuna özdeştir. Çözeltinin yükseltgenme potansiyelinde biraz artış, korozyon hızının hızla artmasına neden olur. Eğer daha çok yükseltgeyici eklenirse, korozyon hızı birden bir azalma gösterir. Bu pasif bölgenin başlamasını gösterir ve yükseltgeyicinin daha çok artırılması metalin korozyon hızını

ya çok az değiştirir ya da değiştirmez (pasiflik bölgesi). Yükseltgeyici derişiminin çok arttırılması durumunda ya da çok kuvvetli yükseltgeyiciler yanında yükseltgenme gücünün ya da potansiyelin arttırılmasıyla korozyon hızı yeniden artar. Bu bölgeye de transpasif bölge denir.

Aktif – pasif – transpasif geçişi gösteren metaller orta ve yüksek yükseltgeyici gücü olan ortamlarda pasifleşirler. Çok yüksek yükseltgenme gücü olan ortamlarda bu malzemeler korozyona karşı dirençlerini yitirirler (Üneri, 1998).

2.6. Korozyonun İzlenmesi

Korozyon hızı ölçüm 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).

Elektrokimyasal olmayan korozyon tespit yöntemleri

- Korozyon hasarlarının göz veya mikroskop ile incelenmesi: Bu yöntem daha çok yerel korozyon türlerinde kullanılmaktadır. Metelin mikroskop altında incelenmesi ya da metal üzerine uygulanan renkli indikatör çözeltilerinin kullanılmasıyla gerçekteşir.
- Kimyasal analiz yöntemi ile inceleme: Korozyon hızı reaksiyon sırasında harcanan oksijen hacmi veya açığa çıkan hidrojen gazının miktarının ölçülmesiyle ya da çözeltide meydana gelecek metal iyon artışının kimyasal analizi ile belirlenebilir. Korozyon hızının düşük olduğu durumlarda kolorimetrik yöntem, polarografik yöntem ve atomik absorpsiyon yöntemi gibi duyarlı analiz yöntemleri kullanılarak çözeltideki metal iyon derişimi saptanarak korozyon hızı hesaplanabilir.

- Kalınlık Ölçümü Yöntemi: Korozyon sonucu yüzeyden ayrılan metal miktarı kalınlık ölçümleri ile hesaplanarak korozyon hızı kalınlık cinsinden verilebilir. Bunun için yılda inç, yılda mm, yılda mil olarak korozyon hızları ifade edilmektedir (Üneri, 1998).
- Elektriksel yöntem: Tel şeklinde düzgün olarak korozyona uğrayan bir metalin korozyon hızı, telin direncinin ölçülmesiyle hesaplanabilir. Telin direnci, kesit alanı ile ters orantılı olduğundan, korozyon sonucu kesit alanının azalması ile korozyon direnci artacaktır. Bir diğer elektriksel yöntem ise kapasitans ölçümleridir. Bu yöntemle de yüzeyde oluşan oksit filminin kalınlığından korozyon hızı saptanabilir (Wraglen, 1985).

Korozyon hızının izlenmesi sırasında kullanılan elektrokimyasal yöntemler ise dört grupta incelenebilir.

- Potansiyodinamik yöntem: Bu yöntemde potansiyelin belirli hızlarla değiştirildiği akım – potansiyel eğrileri elde edilir. Akım – potansiyel eğrilerindeki tepelerin potansiyelleri tepe akımları ve potansiyel değiştirme hızları arasındaki ilişkiler sadece korozyon hızı hakkında değil, korozyonun mekanizması hakkında da bilgi verir (Üneri, 1981).
- Potansiyostatik yöntem: Polarizasyon eğrilerini elde etmek için en sık kullanılan yöntemdir. İncelenecek metalin potansiyeli ayarlandıktan sonra akımın yönü ve miktarı ölçülerek polarizasyon eğrileri elde edilir. Bu eğrilerden de korozyon akımı ve korozyon hızı hesaplanabilir.
- Galvonastatik yöntem: Bu yöntemde sabit akım uygulanarak potansiyel değişimi izlenir. Belirli bir akım, direnç değiştirilerek elektroda uygulanır. Bu akımları karşılayan potansiyellerde voltmetre yardımı ile ölçülür (Üneri, 1998).

- Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS): Bu yöntem, dışarıdan uygulanan potansiyelin etkisini azaltmak amacıyla doğru akım yerine alternatif akım (AC) ve potansiyel uygulanarak, yüzey yapısını fazla bozmadan hızlı sonuç alınmasını sağlayan elektrokimyasal bir yöntemdir (Erbil, 1987; Erbil 1999).

2.7. Korozyon Hızının Hesaplanması

Metal veya alaşımların korozyona karşı dirençlerini belirleyebilmek ve birbirleriyle karşılaştırabilmek için korozyon hızları verilmelidir. Korozyon hızı ölçüm yöntemleriyle elde edilen veriler kullanılarak % inhibasyon şeklinde ifade edilir.

2.7.1. Tafel ekstrapolasyon yöntemi

Tafel ekstrapolasyon yönteminde asitli bir ortama daldırılan bir M metali yüksek dirençli bir voltmetre ile korozyon potansiyeli, E_{kor} , ölçülebilir. Şekil 2.3'de görüldüğü üzere korozyon potansiyelinden (E_{kor}) başlayarak metale anodik akım verilirse tepkimeye göre M metalinin yükseltgenmesini karşılayan artı eğimli tafel eğrisi elde edilir.



Korozyon potansiyelinden başlanarak katodik akım verilirse negatif eğimle gösterilen katodik Tafel eğrisi elde edilir.

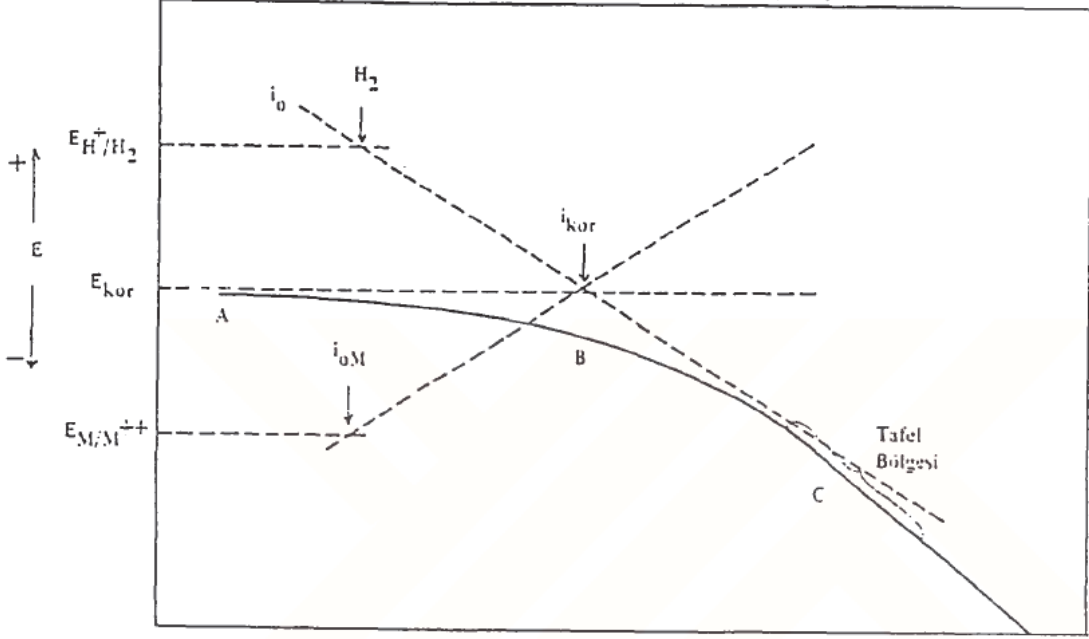


Anodik ve katodik Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları uzatılarak kesim noktalarından korozyon potansiyeli, E_{kor} , korozyon hızı, i_{kor} , hesaplanabilir (Üneri, 1998).

2.7.2. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu

Katodik polarizasyon eğrileri yardımıyla korozyon hızı belirlemede sadece katodik polarizasyon eğrisi kullanılır. Bu yöntemle korozyon hızı Şekil 2.5'de

görüldüğü gibi katodik Tafel eğrisinin çizgisel kısmının korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile belirlenir.



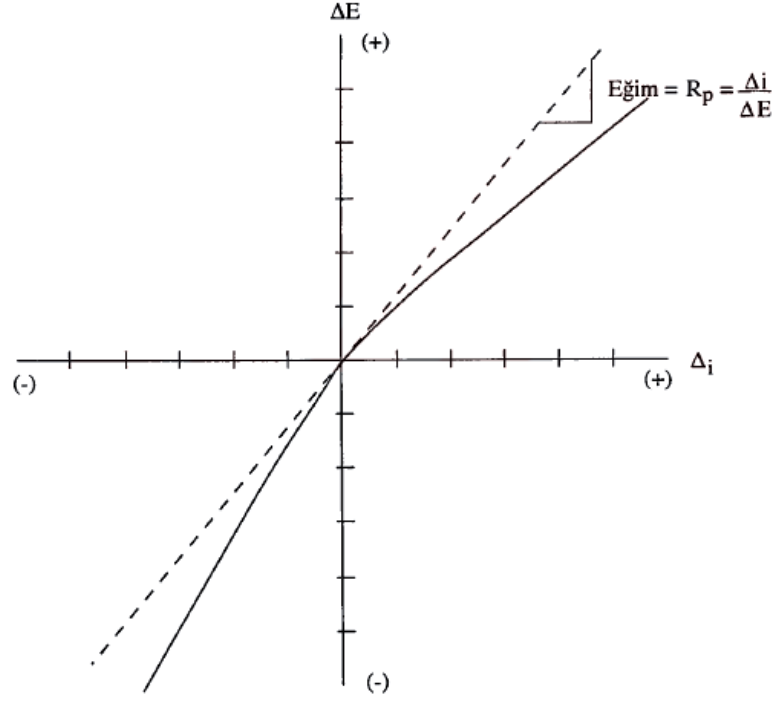
Şekil 2.5. Katodik E – log i polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeli ekstrapolasyonu

Bu yöntemle korozyon hızlarını belirlemek ve denetlemek mümkündür. Ancak sadece bir indirgenme olayının görüldüğü sistemlere uygulanır, indirgenme olaylarının fazla olduğu sistemlerde Tafel bölgesinde sapma olur.

2.7.3. Polarizasyon direnci yöntemi

Stern ve Geary tarafından aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen korozyon potansiyeli civarında uygulanan Δi akımı etkisiyle oluşan ΔE potansiyel farkı arasında çizgisel bir bağıntı bulmuşlardır.

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{kor} (\beta_a + \beta_c)} \quad (24)$$



Şekil 2.6. Çizgisel polarizasyon eğrisi

Bu bağıntıda β_a ve β_c karşılıklı anodik ve katodik Tafel sabitlerdir. i_{kor} , korozyon akım yoğunluğunu, Stern ve Geary denkleminin korozyon hızını veren eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$i_{kor} = B \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (25)$$

Polarizasyon direncinin tersi korozyon hızı ile orantılıdır ve orantı sabiti çizgisel $E - \log i$ polarizasyon eğrilerinin bir fonksiyonudur. Tafel sabitleri β_a ve β_c elde edilebilirse korozyon hızı formülden bulunabilir. Bir sistemde β_a ve β_c değerleri bilinmiyorsa, $\beta_a = \beta_c = 0.12$ V alınarak B katsayısı;

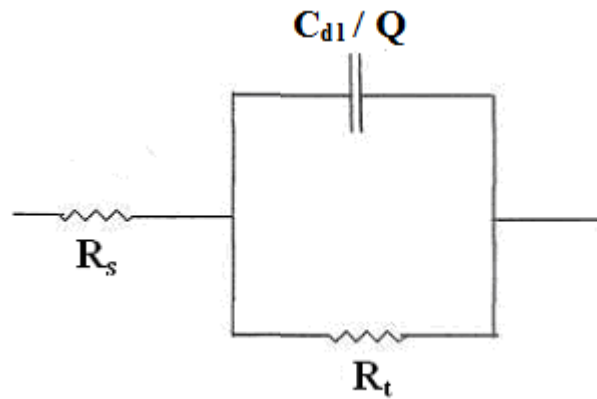
$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \quad (26)$$

eşitliğinden yararlanılarak bulunan 0.026 V olarak hesaplanır. Potansiyel değiştirilerek akım değerleri okunarak $\Delta E / \Delta i$ değerleri belirlenebilir (Şekil 2.6) (Üneri, 1998; Yalçın 1999).

2.7.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniğinde korozyon potansiyeli civarında doğru akım yerine alternatif akım verilir. Bunun nedeni, dışarıdan uygulanan potansiyelin etkisinin azaltılmak istenmesidir. Korozyon potansiyeline ulaşıncaya kadar yüzey bir yöne doğru anodik ya da katodik olarak polarize olarak değiştirilmiştir ve yüzey yapısını fazla bozmadan hızlı sonuç alınmasını sağlayan elektrokimyasal bir yöntemdir.

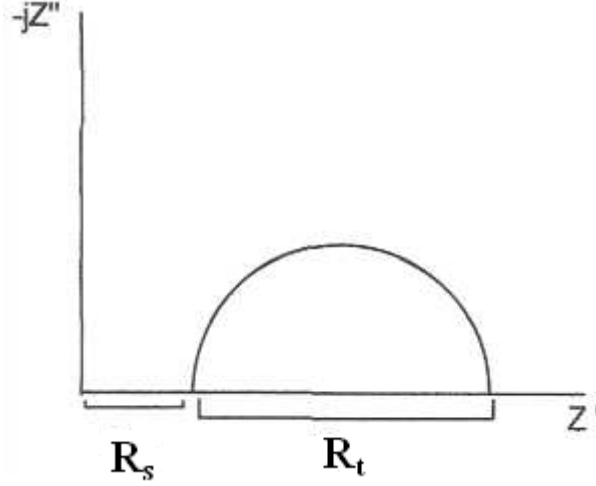
Elektrokimyasal bir sistemde metal/çözelti ara yüzeyinde normal direnç etkisi ile birlikte kapasitif direnç metal/OHP arasında, indüktif direnç ise difüz tabaka ve çözelti içine doğru etkin olmaktadır. Tüm dirençler dikkate alındığında metal / çözelti arayüzeyinde Şeki 2.7'deki gibi eşdeğer bir devre düşünülebilir.



Şekil 2.7. Metal/çözelti ara yüzeyindeki elektrokimyasal eşdeğer devre

Burada R_s , çözelti direnci, R_t , elektrokimyasal korozyon tepkimesindeki yük transfer direncini, C_{dl} ise çift tabaka kapasitans değerini, Q ise sabit faz elementini

göstermektedir. Yüzey pürüzsüz ise ideal kapasitans C_{dl} , yüzey pürüzlü ise ideallikten sapar ve sabit faz elementi Q kullanılır.



Şekil 2.8. AC empedans yöntemiyle elde edilen Nyquist diyagramı

Bu üç bileşen diyagram ile gösterilebilir. Düşük frekanslarda polarizasyon direnci ve çözelti direnci birlikte ölçülürken yüksek frekanslarda yalnızca çözelti 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 2.8).

Empedans karmaşık sayı şeklinde Eşitlik 27 ifadesi ile gösterilebilir.

$$Z = Z' + jZ'' \quad (27)$$

2.8. Korozyon Önleme Yöntemleri

Korozyonu tamamen önlemek mümkün olmasa da farklı yöntemler kullanarak korozyon hızını düşürmek mümkündür. Korozyonu önlemek için kullanılacak yöntemin belirlenmesi sırasında ortamın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesi gerekir. Korozyondan koruma yöntemleri genellikle şunlardır.

- Yüksek saflıktaki malzeme kullanılması: Malzeme içindeki farklı bölgeler farklı potansiyele sahip olduklarından korozyon pili oluştururlar. Eğer malzeme saf olarak kullanılırsa bu bölgeler ortadan kalkacağından korozyondan korunmuş olur.
- Malzemeye alaşım elementi ilavesi: Çelik, yüzeyde koruyucu oksit tabakası oluşturan alaşım elementleri (Cr, Ni) ilavesi ile korozyondan korunabilirler.
- Özel ısıl işlemler: Isıl işlem ile homojen bir iç yapı elde edilebilir. Gerilim giderme tavlama ile gerilme korozyonu önlenir.
- Uygun tasarım: Uygun bir tasarım ile temas korozyonu önlenir. İki ayrı parça birbirinden izolasyon malzemesi ile ayrılırsa korozyon pili oluşumu önlenir.
- Katodik koruma: Anot olarak korozyona uğrayan metal elektrik üretir. Korozyondan korunmak istenilen parçaya daha aktif bir metal bağlanarak veya dışarıdan, anoda takviye olarak doğrudan doğru akım elektrik verilerek korunacak metalin anot olarak çözünmesi engellenir. Korunacak metalden daha aktif olan metal, anot görevi görür (kurban anot), parça da katot olur.
- Anodik koruma: Anodik korumanın katodik korumadan farkı; katodik korumada, korunan metal katot olarak tutulurken, anodik korumada anot olarak tutulur. Anodik korumada temel prensip pasiflik oluşturmaktır. Anodik koruma, sınırlı sayıdaki alaşıma, sınırlı sayıdaki çevre şartlarında kullanılabilir. Daha komplike olduğu için çok az kullanılır.

- Yüzey kaplama: Korozyona uğrayacak metal, krom, nikel gibi metalik yağlı boya, seramik vs. gibi metalik olmayan malzemelerle kaplandığında korozyon oluşumu önlenir.
- İnhibitör kullanma: Korozyon ortamına az miktarda katıldıklarında metal ya da alaşımın korozyon hızını azaltan maddelere inhibitör denir. İnhibitörler koruyucu oksit filmi oluşturur veya korozyona sebep olan elementlere (oksijen gibi) kimyasal olarak etkisiz hale getirir. İnhibitörler genellikle kapalı sistemlerde kullanılır (Can, 2006).

2.9. İnhibitörler

Ortamına az miktarda katıldığında korozyon hızını azaltan maddelere korozyon inhibitörü denir. Korozyona karşı dayanıklı fakat pahalı olan bir malzeme kullanmak yerine bazı halde ortamına inhibitör katılarak daha ucuz malzemelerin kullanılması yoluna gidilir. İnhibitör kullanımı çukur tipi korozyona karşı en ekonomik çözüm yoludur.

İnhibitörlerin korozyon hızını azaltıcı etkileri çeşitli şekillerde gerçekleşir. Bazı inhibitörler metal yüzeyinde ince bir film oluşturarak, metal ile çevresi arasındaki reaksiyon hızını yavaşlatırlar. Bazı halde ortamda bulunan korozyon yapıcı bileşenin, örneğin çözünmüş oksijenin inhibitör tarafından kimyasal olarak bağlanması ile korozyon önlenir (Yalçın, vd, 2002).

2.9.1. İnhibitörlerin sınıflandırılması

İnhibitörler, buldukları ortamda verdikleri reaksiyonlara, koruma biçimlerine yapılarına göre farklı şekillerde sınıflandırılabilirler.

1. Verdikleri reaksiyonlara göre

- Anodik inhibitörler
- Katodik inhibitörler
- Karma inhibitörler

2. Koruma biçimlerine göre

- Yüzeyde çökelek oluşturanlar
- Yüzeyde adsorplananlar
- Buharfazı inhibitörler
- Pasifleştiriciler

3. Yapılarına göre

- Anorganik inhibitörler
- Organik inhibitörler

2.9.1.1. Organik inhibitörler

Bu inhibitörler en geniş sınıfı oluştururlar. Genel olarak bu inhibitörler organik bileşiklerdir, metal yüzeyinde adsorplanarak metalin çözünme ve metal yüzeyinde indirgenme reaksiyonlarını azaltırlar. Bu yüzden metalin bütün yüzeyinde adsorlandıklarından hem anodik hem de katodik etkiye sahiptir. Organik inhibitörlerin performansını etkileyen faktörler şu şekilde sıralanabilir:

- Organik bileşiğin hacmine
- Karbon zinciri uzunluğuna
- Metale bağlanma kuvveti
- Fonksiyonel grupların sayısı ve bağ cinsi
- Metal yüzeyinde çözünmeyen katı kompleks oluşumu

Bu tip inhibitörler üç grupta toplanabilir;

1. Organik nitrit ve aminler gibi azot içeren bileşikler
2. HS⁻ ya da S²⁻ ya da halkada kükürt içeren bileşikler
3. Hem kükürt hem azot içerenler, özellikle tiyokarbamidler

Organik inhibitörler genellikle metal yüzeyinde adsorplanarak inhibasyon sağlarlar ve etkinlikleri derişimle artış gösterir. Organik inhibitörlerin metal yüzeyine adsorpsiyonu inhibitörün iyonik yüküne, molükül yapısına ve metalin yüzey yüküne bağlıdır (Üneri, 1998).

Organik inhibitörlere; aminler, kuarter amonyum tuzları, polimerler, sülfonatlar ve yüzey aktif maddeler örnek verilebilir.

2.9.2. İnhibitör etkinliğinin belirlenmesi

İnhibitör etkinliklerinin, IE, hesaplanması kullanılan yöntemlere göre farklılık göstermektedir.

1. Ağırlık azalması yöntemine göre;

$$IE = \left[1 - \frac{W_{\text{inhibitörlü}}}{W_{\text{inhibitörsüz}}} \right] \times 100 \quad (28)$$

2. Tafel ekstrapolasyon yöntemine göre;

$$IE = \left[1 - \frac{i_{\text{inhibitörsüz}}}{i_{\text{inhibitörlü}}} \right] \times 100 \quad (29)$$

3. Polarizasyon direnci yöntemine göre

$$IE = \left[1 - \frac{1/Rp_{\text{inhibitörlü}}}{1/Rp_{\text{inhibitörsüz}}} \right] \times 100 \quad (30)$$

4. EIS yöntemine göre;

$$IE = \left[1 - \frac{1/Rp_{\text{inhibitörlü}}}{1/Rp_{\text{inhibitörsüz}}} \right] \times 100 \quad (31)$$

2.10. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon İzotermi

İnhibitör moleküllerinin metallerin korozyonunun önleminde adsorpsiyon sürecinin büyük bir rolü vardır. Adsorpsiyon sürecini nicel olarak en iyi şekilde incelemek için kullanılan metal – inhibitör – elektrolit sisteminin adsorpsiyon izotermi çizilmelidir. Bu amaçla sabit sıcaklıkta inhibitör etkinliği derişimin fonksiyonu olarak ölçülerek adsorpsiyon izotermi elde edilir. Böyle bir sistem için çizilen adsorpsiyon izotermi; adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG_{ads} , adsorpsiyon denge sabiti, K_{ads} , adsorbe olan moleküller arasındaki etkileşim ve moleküllerle yüzeydeki metal atomları arasındaki etkileşim gibi adsorpsiyon süreci hakkında bilgi vermektedir.

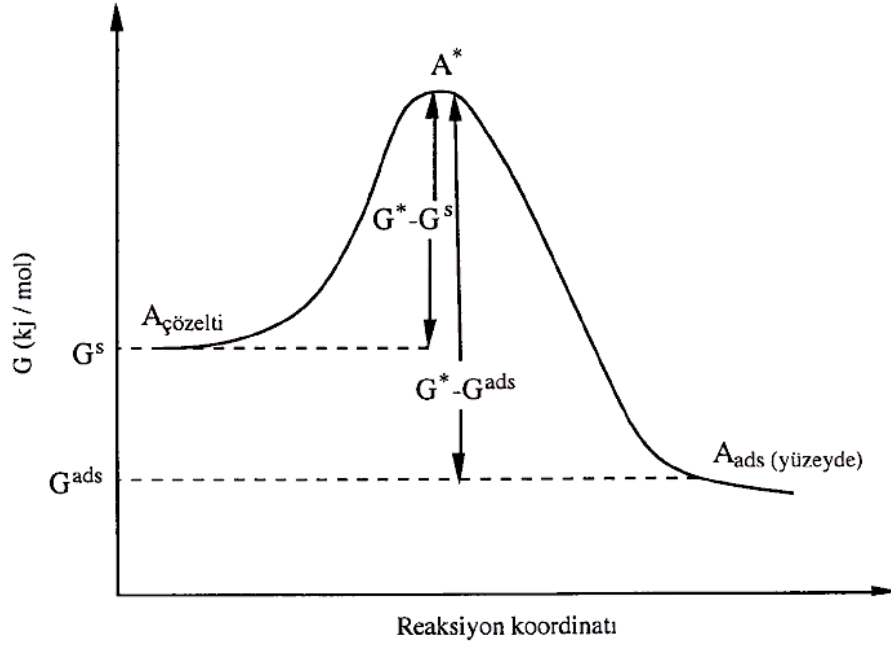
Çözelti ve metal yüzeyindeki değişimler arasındaki en basit bağıntılar yüzeyin monomoleküler tabakayla kaplandığı zamanki durumu göz önüne alarak çıkartılmış ve yüzeydeki derişim kaplanma kesriyle ifade edilmiştir. Kaplanma kesri, θ , aşağıdaki eşitlikte gösterilir.

$$\theta = \left[1 - \frac{v}{v_0} \right] \quad (32)$$

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,

$$\theta = \left[1 - \frac{i}{i_0} \right] \quad (33)$$

eşitliğiyle de ifade edilebilir. Bu eşitlikte i inhibitörlü ortamdaki korozyon akımını, i_0 ise inhibitörsüz ortamdaki korozyon akımını göstermektedir.



Şekil 2.9. Adsorpsiyon reaksiyonu ile enerji değişim diyagramı

Adsorpsiyon izoterm bağıntıları çözeltiden katı faza geçiş sırasındaki entalpi veya serbest enerji değişimi düşünülerek aktiflenmiş kompleks bağıntısından yararlanılarak çıkartılır.

A maddesinin çözeltiden yüzeye adsorpsiyonundan ara ürün olarak A^* aktif kompleksi oluşan bir reaksiyon düşünülürse;



Çözeltideki adsorplanan derişimi c , aktiflenmiş kompleksin molar serbest enerjisi G^* ve çözeltideki serbest enerjisi G^s ise (Şekil 2.9).

A maddesinin çözültüden yüzeye geçiş hızı (adsorpsiyon) $= k_a c(1 - \theta)e^{-(G^* - G^s / RT)}$

A maddesinin yüzeyden çözültüye geçiş hızı (desorpsiyon) $= k_d \theta e^{-(G^* - G_{\text{ads}} / RT)}$

Dengede adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olacağından;

$$V_{\text{ads}} = V_{\text{des}}$$

$$k_a c(1 - \theta)e^{-(G^* - G^s / RT)} = k_d \theta e^{-(G^* - G_{\text{ads}} / RT)} \quad (34)$$

Buradan kaplanma kesrini çözültüdeki derişime bağlayan eşitlik elde edilir.

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = (\text{sabit})c e^{(G_{\text{ads}} - G^s / RT)} \quad (35)$$

Burada $(G_{\text{ads}} - G^s)$, 1 mol maddenin yüzeye adsorpsiyonu sırasında açığa çıkan molar adsorpsiyon serbest enerjisini gösterir.

$$\Delta G_{\text{ads}} = G_{\text{ads}} - G^s \quad (36)$$

ise eşitlik şu şekilde yazılabilir.

$$\frac{1}{1 - \theta} = \frac{k_a}{k_d} (e^{-\Delta G_{\text{ads}} / RT}) c \quad (37)$$

Bu eşitlikte adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitleri ve adsorpsiyon serbest enerji ilişkisini gösteren kısım adsorpsiyon denge sabitini, K_{ads} , ifade etmektedir.

$$\frac{1}{1-\theta} = K_{\text{ads}} c \quad (38)$$

Adsorpsiyon olayında adsorplanan moleküller arasındaki etkileşim ve yüzeyin heterojen olması büyük önem taşır. Bu nedenle adsorpsiyon izotermi moleküller arası etkileşimi gösteren bir sabit, f , eklenmiştir. f sabiti moleküller arası etkileşimi gösteren bir sabit olup, pozitif değer alması moleküller arası çekimi gösterirken, negatif değerleri ise moleküller arası itmeyi gösterir. Eşitlik 38'den yararlanılarak birçok adsorpsiyon izotermi türetilmiştir. Bu izotermilerden bazıları şunlardır (Szlarska – Smilowska, 1991; Antropov, 1977).

$$\text{Frumkin adsorsiyon izotermi; } \frac{\theta}{1-\theta} e^{\pm f\theta} = K_{\text{ads}} c \quad (39)$$

$$\text{Temkin adsorpsiyon izotermi; } \frac{\theta}{1-\theta} e^{f\theta} = K_{\text{ads}} c \quad (40)$$

$$\text{Langmuir adsorpsiyon izotermi; } \frac{\theta}{1-\theta} = K_{\text{ads}} c \quad (41)$$

$$\text{Hill de Boer adsorsiyon izotermi; } \frac{\theta}{1-\theta} e^{\theta/(1-\theta)} (-f\theta) = K_{\text{ads}} c \quad (42)$$

$$\text{Parson adsorsiyon izotermi; } \frac{\theta}{1-\theta} e^{[2-\theta/(1-\theta)^2]} e^{(-f\theta)} = K_{\text{ads}} c \quad (43)$$

İzoterm eşitliklerindeki yer alan adsorpsiyon denge sabiti, K_{ads} , adsorpsiyon serbest enerji değişimi, ΔG_{ads} , ile aşağıdaki eşitlikte görüldüğü gibi bir ilişki içerisinde.

$$K_{\text{ads}} = (1/55.5) e^{-\Delta G_{\text{ads}}/RT} \quad (44)$$

2.11. Çelik

2.11.1. Çeliğin önemi

Genel olarak bileşiminde % 2 ye kadar karbon içeren demir esaslı malzemelerin hepsi çelik olarak tanımlanır. Bu karbon yanında az miktarlarda mangan, silisyum, kükürt, ve fosfor bulunan demir karbon alaşımlarının tümü çelik adı altında toplanır.

Kullanım alanı ve dayanıklılığı nedeniyle endüstride en çok kullanılan metaller arasındadır. Çelik, ısıtma kazanları, makine parçaları, petrol taşıma boruları ve inşaat sektöründe kullanılmaktadır.

2.11.2. Çeliğin özellikleri

Çelik % 50 den fazla demir içeren çeşitli elementlerin oluşturduğu alaşımdır. Bu elementlerin en önemlisi karbondur. İçerdiği karbon türüne göre aşağıdaki gibi sınıflandırılır.

- % 0 – 0.25 C : Düşük karbonlu çelik
- % 0.25 – 0.60 C : Orta karbonlu çelik
- % 0.60 – 1.50 C : Yüksek karbonlu çelik

2.11.3. Alaşım elementlerinin etkisi

Çelikte arıtılamayan elementler dışında, çelik içine özellikle katılan alaşım yapıcı birçok element bulunur. Çeliğin belirli özelliklerini kuvvetlendirmek veya zayıflatmak amacıyla belli oranlarda katılan elementlere alaşım elementleri denir. Bunların çeliğin özelliklerine etkileri şöyledir.

Karbon

Çeliğin temel alaşım elementidir. Karbon miktarının artmasıyla birlikte alaşımsız çeliklerin dayanımı ve sertliği önemli ölçüde arttırılabilir. Karbon miktarı arttıkça çeliğin sünekliği, dövülebilirliği ve kaynak edilebilirliği azalır, ısıl işlemlerde çatlama ve deformasyon eğilimi artar.

Mangan

Mangan çeliğin dövülebilme özelliğini iyileştirilir. Kaynak kabiliyetini olumsuz olarak etkilemez, bu nedenle düşük karbonlu, fakat nispeten yüksek dayanımlı kaynak edilebilir çeliklere % 1.6 'ya kadar Mn ilave edilebilir. Manganın sertlik ve dayanma özelliği karbon miktarına bağlıdır. Yüksek karbonlu çeliklerdeki etkisi düşük karbonlu çeliklere oranla daha fazladır.

Silisyum

Çelik üretiminde oksijen giderici olarak kullanılan temel elementlerden biridir. Çelikte bulunan silisyum miktarı, üretim tarzına bağlı olarak değişir. Silisyum, çeliğin mukavemetini ve sertliğini artırır. Fakat etkisi mangandan azdır. Buna ilaveten çeliğin sertleşebilirliğini ve aşınmaya karşı dayanımını artırıcı etki yapar.

Kükürt

Hammaddelerin çelik bünyesine geçen, özellikle yüksek sıcaklıklarda kırılmalık özelliği veren, talaş kırılmasına neden olan kükürt yalnızca otomot çeliklerinde kullanılan ve bunun dışında istenmeyen bir elementtir. Yüksek saflık aranmadığı durumlarda en yüksek kükürt miktarı % 0.006 civarındadır.

Fosfor

Kükürtte olduğu gibi fosforda çelik bileşimine hammaddeden kaynaklanarak giren ve düşük sıcaklıklarda % 0.2'nin üzerindeki fosfor miktarı çeliğin kırılgan bir yapıda olmasına neden olur ve yalnızca otomot çeliklerde kullanılır. Çelik içerisindeki oranı % 0.06 dan yüksek olmamalıdır.

Krom

Paslanmaz çeliklerin temel alaşım elementleridir. Karbür yapıcı element olduğundan, çekme dayanımını ve yüksek sıcaklık dayanımını artırır.

Nikel

Çeliğin dayanımını artırır bu artış silisyum ve mangana göre daha azdır, ancak dayanım artarken süneklilikte önemli bir azalma olmaz. Krom kadar olmasa da sertleşebilirliği de artırır.

Bakır

Atmosferik korozyon direncini artırmak için çeliğe ilave edilen bakırın miktarı % 0.2 ile % 0.05 Cu arasında olmalıdır. % 0.5'ten itibaren bakırlı çelikler, 500 °C' in üstünde ısıtılıp su vermekle kısmi su alırlar. % 1.0 oranına kadar malzemenin soğuk ve sıcak direnci yüksektir. Böyle çelik numunesi 1080 °C' nin üstünde dövüldüğünde, yüzey çatlaması görülür ve bu etki nikel ilavesiyle önlenir. Bakır çeliğin, akma ve çekme dayanımını artırırken elastikiyetini azaltır.

Molibden

Çeliğin sertleşebilirliğini, çekme dayanımını ve yüksek sıcaklığa dayanımını artırır. Yüksek miktarda bulunması, çeliğin dövülmesini güçleştirir. Krom nikeller birlikte kullanıldığında akma ve çekme dayanımını artırır.

Alüminyum

En güçlü oksijen giderici elementtir. Azot ile kuvvetli nitrür oluşturur. Isıtmada tane kabalaşmasını önler ve çeliğin yaşlanma eğilimini azaltır. Çelik üretiminde taneleri inceltir.

Vanadyum

Çeliğin sertleşebilirliğini artırır. Azot ile birleşip nitrür oluşturarak, ferritik yapıda tane küçülmesini sağlar. Bu nedenle, çentik dayanımını da yükseltir. Kuvvetli karbür yapıcı olduğundan, aşınmaya ve sıcağa dayanımı artırmak için takım çeliklerinde volframla, sıcağa dayanıklı çeliklerde krom ile birlikte katılır.

Oksijen

Oksijenin oluşturduğu oksit kalıntıları son derece zararlı olduğundan dolayı çeliğin bileşiminde mutlaka uzaklaştırılmalıdır.

Hidrojen

Çelik malzemelerinin asitle temizlenmesinden, kullanılan hurdalardan, katkı maddelerinden veya atmosferdeki nemden kaynaklanan hidrojen, çeliğin katı iç yapısında kılcal çatlaklar oluşturarak yorulma direncini azaltır. Bu yüzden çelikten hidrojen uzaklaştırılmalıdır.

Azot

Alaşsız çeliklerde kristaller arası gerginliği, kırılabilirliği artırması bakımından zararlı dokuyu sabit tutması, özellikle sıcak akma sınırını ve çekme dayanımını artırması bakımından yararlıdır. Yüzeyde nitrür oluşturarak çok sert yüzeyler elde edilmesini sağlamaktadır (Yalçın, vd, 2002; Şanbaşıoğlu,1985).

2.12. Alüminyum

Alüminyum gümüş renkte sünek bir metaldir. Atom numarası 13, atom ağırlığı 27g/mol, yoğunluğu 2,7 gr/cm³ tür. Doğada genellikle boksit cevheri halinde bulunur ve oksidasyona karşı üstün direnci ile tanınır. Bu direncin temelinde pasivasyon özelliği yatar. Endüstrinin pek çok kolunda milyonlarca farklı ürünün yapımında kullanılmakta olup dünya ekonomisi içinde çok önemli bir yeri vardır. Alüminyumdan üretilmiş yapısal bileşenler uzay ve havacılık sanayi için vazgeçilmezdir. Hafiflik ve yüksek dayanım özellikleri gerektiren taşımacılık ve inşaat sanayisinde geniş kullanım alanı bulur. Ticari olarak 1889 yılında başlamıştır. 1914 yılına kadar elektroliz dışı yöntemler ile üretilmiş ve çok pahalı bir metal olarak endüstriye girememiştir. Elektroliz yöntemi ile üretim bulunduktan sonra geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Günümüzde çelikten sonra en çok kullanılan metalik malzeme alüminyum ve alaşımlarıdır. Alüminyum ve alaşımları teknikte kullanılmasının en önemli nedenleri yoğunluk, elektrik iletkenliği ve korozyon dayanımıdır. Alüminyumun hem sünebilirlik ve hem de dövülebilirlik özelliği iyidir. 0.008 mm kalınlığına kadar ince plaka yapılabilir.

Alüminyum yer kabuğunda çok fazla bulunan bir elementtir. Toprağı oluşturan kil tabakaları esas olarak alüminyum silikat bileşimidir. Yer kabuğunda demir yaklaşık % 5 oranında bulunduğu halde alüminyum % 8 oranında bulunur. Buna rağmen bu bileşiklerden alüminyum üretilemez. Alüminyum ancak bauxite ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) minarelinde üretilir.

Atmosfere ve diğer birçok ortama karşı alüminyum korozyona dayanımı oldukça yüksektir. Alüminyum demirden daha aktif bir metal olmasına karşın korozyona karşı daha dayanıklı oluşu alüminyum yüzeylerinde oluşan ince bir oksit tabakası ile açıklanmaktadır. Kuru atmosferde alüminyum yüzeyinde, yaklaşık 2.5-3 nm kalınlığında koruyucu bir oksit tabakası meydana gelmektedir.

Alüminyum ve alüminyum alaşımlarının soğukta bile çok iyi şekil alabilir olması ve folyo gibi çok ince levha haline getirilebilmesi ve ısı iletme kabiliyetinin de yüksek olduğu da söylenebilir (Yalçın vd., 2002).

BÖLÜM 3

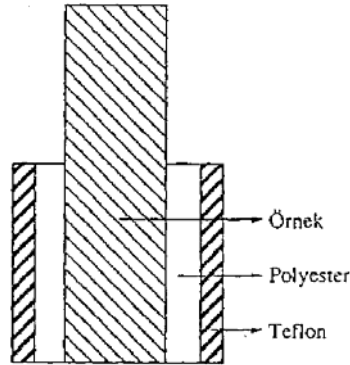
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Elektrotlar

Deneylerde çalışma elektrodu olarak yumuşak çelik ve alüminyumdan hazırlanmış elektrotlar, referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür elektrot ($\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-$), 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 elektrotları yumuşak çelik (bileşimi; % 0.134 C, % 0.0514 Ni, % 0.555 Mn, % 0.0117 P, % 0.200 Si, % 0.0258 S ve % 99.022 Fe) ve alüminyum (bileşimi; % 0.5 Fe, % 0.05 Zn, % 0.2 Si, % 0.005 Ti, % 0.1 Cu, % 99.145 Al) metallere alınmış silindirik çubukların teflon içine yerleştirilip polyester ile izole edilmesi ile açıkta kalan yüzeyin alanı çelik ve alüminyum için sırasıyla 0.1963 cm^2 ve 0.2884 cm^2 olarak hazırlanmıştır (Şekil 3.1).



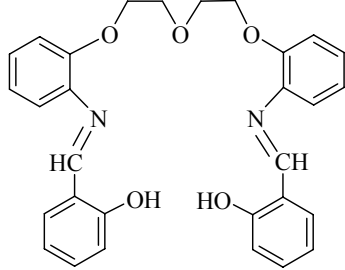
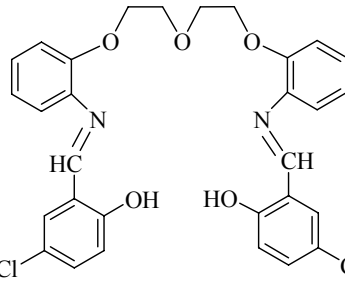
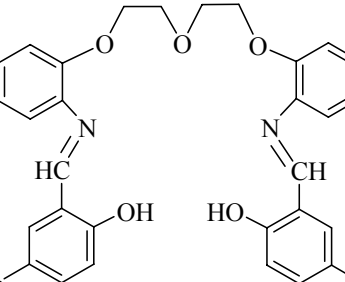
Şekil 3.1. Deney elektrodu

Hazırlanan çalışma elektrodunun yüzeyi her deney öncesinde Forcipol 1V model taşlama parlatma cihazı ile farklı kalınlıktaki (800, 1000, 1200 grid) zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra saf su ile yıkanarak deneylere hazırlanmıştır.

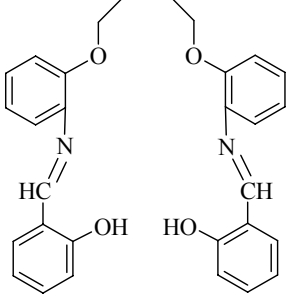
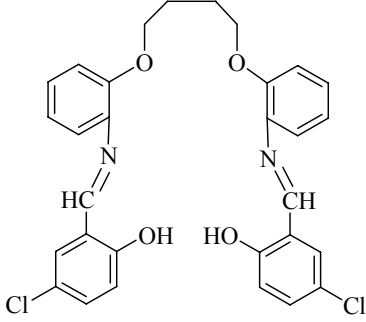
3.3. Kullanılan Maddeler

a. İnhibitörler

Çizelge 3.1. İnhibitör etkinlikleri incelenen Schiff bazlarının formülleri ve Adlandırılması

Kısaltma	Molekül formülü	Bileşik adlandırması
D1		1,5-Bis[2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3-oksopentan
D2		1,5-Bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3-oksopentan
D3		1,5-Bis[2-(5-bromo-2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]-3-oksopentan

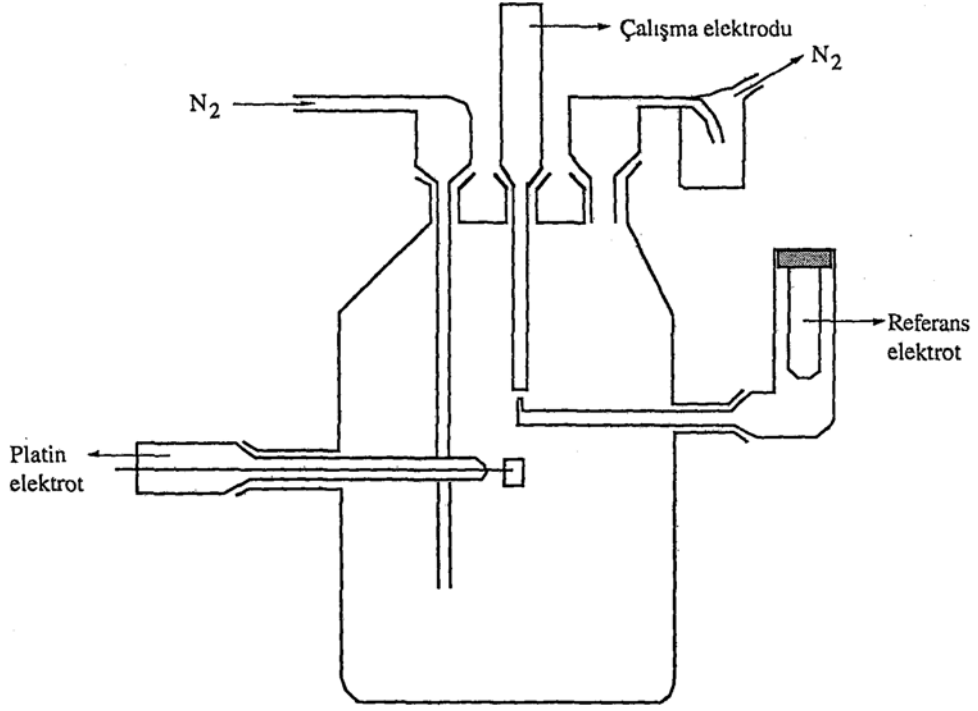
Çizelge 3.1.(devam) İnhibitör etkinlikleri incelenen Schiff bazlarının formülleri ve adlandırılması

B1		1,4-Bis[2-(2-hidroksibenziliden amino)fenoksi]bütan
B2		1,4-Bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenziliden amino)fenoksi]bütan

b. Asit: Hidroklorik asit (HCl) Reidel – deHaen

c. Çözücü: Dimetilsülfoksit (DMSO) Fluka

d. Azot Gazı (N₂) Oksan, % 99,9 saflıkta



Şekil 3.2. Korozyon hücresi

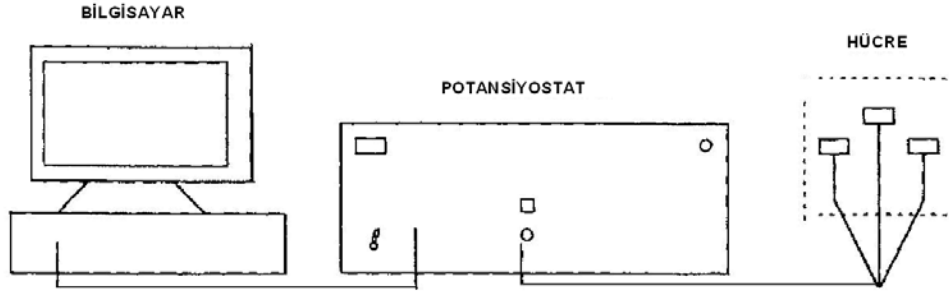
3.4. Deney Ortamının Saptanması

Tüm inhibitörlerin derişime bağı etkisini incelemek amacıyla maddelerin çözünebileceği ve optimum inhibasyon sağlayabileceği derişim aralığını belirleyebilmek için 1×10^{-8} M ve 1×10^{-4} M derişim aralığında çözeltileri hazırlanmış ve uygun derişim aralığının 10×10^{-5} M- 1×10^{-5} M olduğu saptanmıştır. Özellikle 5×10^{-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. Şekil 3.2' deki korozyon hücresinde 0.1 M HCl ortamında deneyler çözeltiden N_2 gazı geçirilerek O_2 'nin uzaklaştırılmasıyla oksijensiz ortamda $25^\circ C$ sıcaklıkta yapılmıştır.

Elektrokimyasal yöntemlerle yapılan deneyler B1 için beş farklı derişimlerinde ($1 \times 10^{-5} \text{M}$, $3 \times 10^{-5} \text{M}$, $5 \times 10^{-5} \text{M}$, $7 \times 10^{-5} \text{M}$, $10 \times 10^{-5} \text{M}$) gerçekleştirilmiştir. B2 molekülünün $5 \times 10^{-5} \text{M}$ derişim üzerinde çözünebilmesi amacıyla farklı çözücüler de denenmiş fakat çözünlük sağlanamamıştır. Çalışılan diğer moleküllerle kıyaslama yapılabilmesi için B2'nin DMSO ile çözünebildiği üç farklı derişimde çalışılarak elde edilen sonuçlar verilmiştir.

3.5. Deneylerin Yapılışı

Korozyon hücresi ve ölçümlerin yapıldığı Gamry Reference 600 Potansiyostat/Galvanostat arasındaki gerekli elektriksel bağlantılar yapılarak (Şekil 3.3)



Şekil 3.3. Deney düzeneği

Yumuşak çelik ve alüminyum numunelerden hazırlanan çalışma elektrotları farklı kalınlıktaki zımpara kağıtlarıyla parlatıldıktan sonra saf suyla yıkanarak daha önceden korozyon hücresine konmuş olan deney çözeltisine daldırılmıştır. Çelik için 30, alüminyum için 45 dakika süreyle azot gazı geçirilerek çözeltilerden oksijen gazı uzaklaştırılmıştır. Deney süresince hem oksijeni uzaklaştırmak hem de çözeltiyi karıştırmak amacıyla azot gazı geçirilmesine devam edilmiştir. Ölçümler üç bölmeli elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilmiş, karşı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak ise $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-$ kullanılmıştır. Gerekli elektriksel bağlantılar yapıldıktan sonra 30-45 dakika sistemin dengeye gelmesi beklenmiş ve sistem dengeye

geldiğinde denge potansiyeli (korozyon potansiyeli) belirlenmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, denge potansiyelinde 0.05 Hz – 10⁵ Hz frekans aralığında ve 5 mV AC sinyal büyüklüğünde gerçekleştirilmiştir.

Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, belirlenen denge potansiyeline göre çelik için ±400 mV, alüminyum için (-250) - (+600) mV potansiyel aralığında 0.5 mV/s tarama hızıyla elde edilmiştir. Deney sonucunda ölçülen akım değerlerinin logaritması alınarak Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon potansiyelleri ve korozyon akımları belirlenmiştir.

BÖLÜM 4

DENEY SONUÇLARI

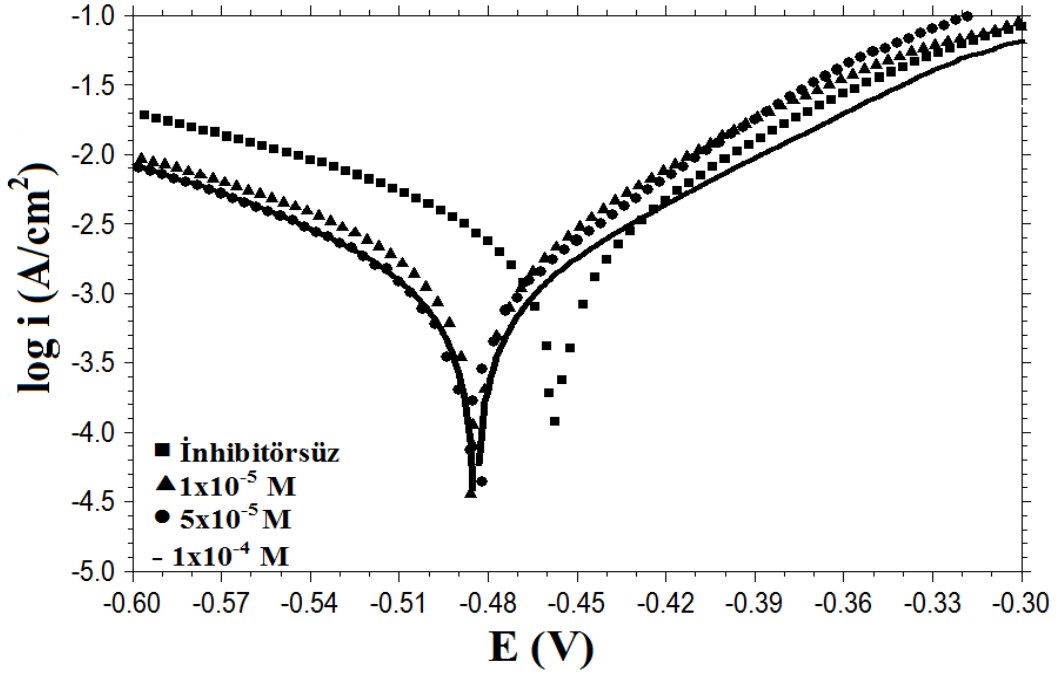
4.1. Yumuşak Çeliğin Korozyonuna Schiff Bazlarının Etkisi

B1 ve B2 bileşiklerinin 0.5 M HCl ortamında yumuşak çeliğin korozyonu üzerinde etkilerini incelemek amacıyla potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve yüzey analizi (SEM) yöntemleri kullanılmıştır.

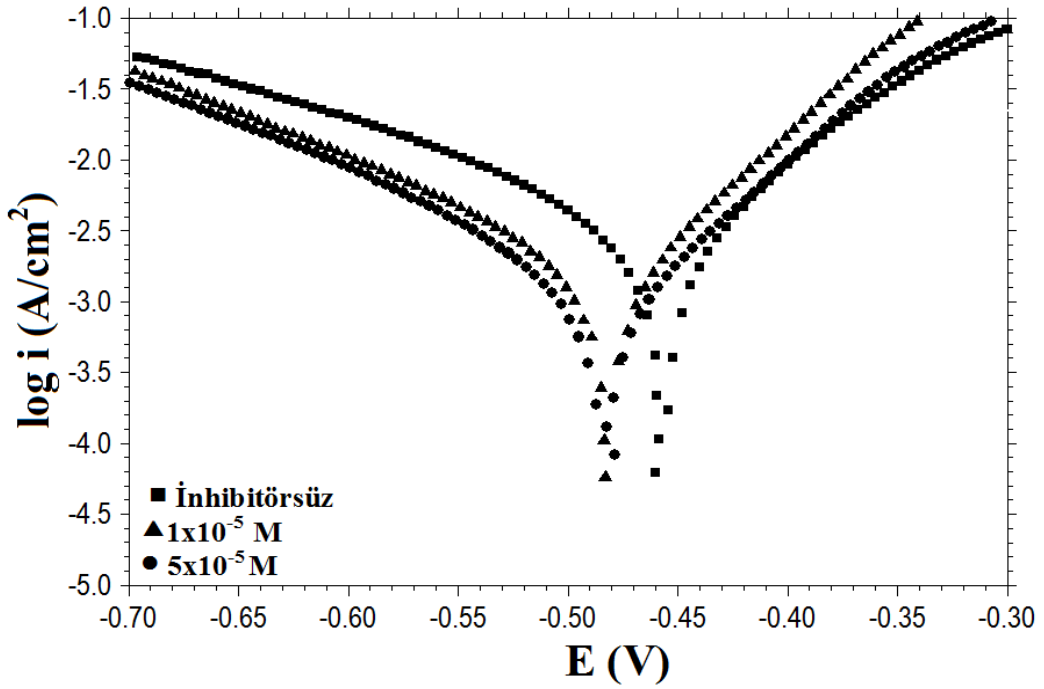
4.1.1. Potansiyodinamik polarizasyon deney sonuçları

0.1 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonuna B1 ve B2'nin inhibitör etkilerinin belirlenmesi amacıyla farklı inhibitör derişimlerinde potansiyodinamik polarizasyon deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de sırasıyla B1 ve B2'nin üç farklı derişimlerini içeren 0.1M HCl ortamında yumuşak çelik için elde edilen E-logi eğrileri verilmektedir. Ancak şekillerde karmaşayı önlemek amacıyla bazı derişimlerdeki E-logi eğrileri verilmemiştir; B1 için üç farklı derişimdeki B2 için iki farklı derişimdeki E-logi eğrileri verilmiştir.

Elde ettiğimiz E-logi eğrilerinden Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle β_a , β_c , i_{kor} değerleri saptanmış, i_{kor} değerlerinden kaplanma kesri, θ ve inhibitör etkinliği, IE, değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen bu korozyon karakteristikleri Çizelge 4.1'de toplu olarak verilmektedir.



Şekil 4.1. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde B1 içeren çözeltilerde yumuşak çelik için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri



Şekil 4.2. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde B2 içeren çözeltilerde yumuşak çelik için elde edilen Tafel polarizasyon eğriler

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

İnhibitör	Cx10⁻⁵ (mol/L)	E_{kor} (mV)	İ_{kor} (µA)	β_a	β_c	İE (%)	θ
—	—	-442.00	719.70	98.00	-209.00	—	—
B1	1	-476.00	366.87	88.75	-174.41	49.0	0.490
	3	-478.00	305.69	81.52	-156.25	57.5	0.575
	5	-471.42	249.49	70.67	-155.27	65.3	0.653
	7	-471.42	227.58	72.11	-139.27	68.3	0.683
	10	-476.09	201.34	91.18	-128.21	72.0	0.720
B2	1	-467.10	316.22	70.25	-155.40	56.0	0.560
	3	-475.52	282.88	81.74	-157.23	60.6	0.606
	5	-470.14	231.00	73.26	-155.50	67.9	0.679

Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Çizelge 4.1 incelendiğinde derişim arttıkça hem anodik hem de katodik akım yoğunluklarının küçüldüğü, inhibitör etkinliğinin arttığı görülebilir. Şekillerde de görüldüğü gibi Schiff bazları katodik akım yoğunlukları yanında yüksek derişimlerde anodik akım yoğunluklarını da düşürmekte, artan derişimle korozyon potansiyeli, E_{kor}, değerlerini negatife kaydırmaktadır. Bu sonuçlar B1 ve B2'in karma inhibitör olarak davrandığını ancak katodik korozyon reaksiyonu üzerinde daha etkin olduklarını göstermektedir (Küstü et al.,2007;Behpour, et al.,2008). Çizelge 4.1'de, elde edilen inhibitör etkinliği değerleri Schiff bazlarının inhibitör etkinliklerinin B2>B1 sıralamalarını izlediği görülmektedir

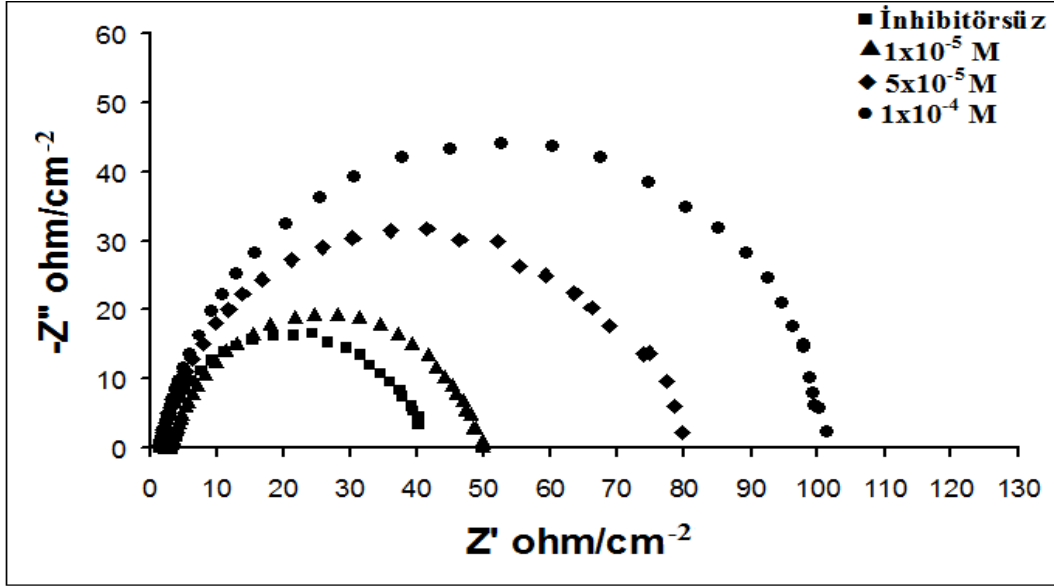
4.1.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) deney sonuçları

0.1 M HCl çözeltisi içerisinde çeliğin korozyonuna B1 ve B2'nin inhibitör etkilerinin belirlenmesi amacıyla beş farklı inhibitör derişimin de EIS yöntemi ile korozyon testleri yapılmıştır. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te sırasıyla B1 için üç, B2 için iki farklı derişimlerini içeren 0.1 M HCl ortamında yumuşak çelik için elde edilen Nyquist diyagramları verilmektedir.

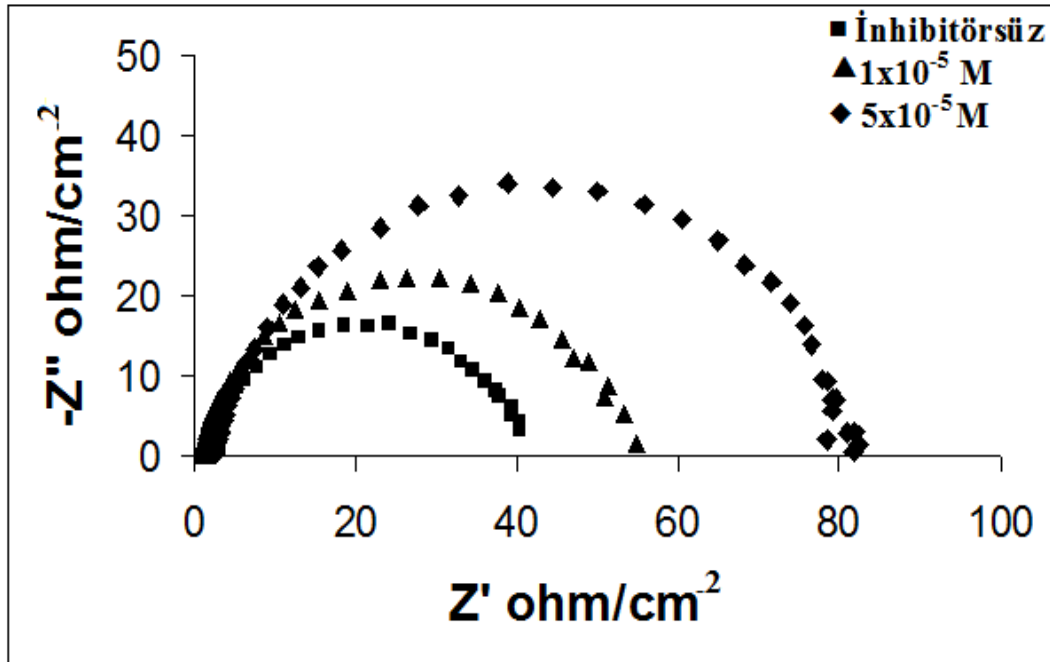
İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda elde edilen Nyquist diyagramları bir kapasitif lup göstermektedir. Kapasitif lup korozyon sürecindeki yük transferi ve yüzeyde oluşan koruyucu film tabakası ile ilişkilidir. Elde edilen Nyquist diyagramları ZSimpWin 3.21 yazılımı kullanılarak analiz edilmiş; çeliğin korozyonu Şekil 2.7'de verilen eşdeğer devre ile tanımlanmıştır (Lowmunkhang, et al, 2010; Abdel-Gaber, et al, 2009). Önerilen eşdeğer devrenin içeriği ve Nyquist diyagramlarından yararlanılarak belirlenen çözelti direnci, R_s , yük transfer direnci, R_t , değerleri, Q sabit faz elementi değerleri Çizelge 4.2'de toplu olarak verilmektedir.

Çizelge 4.2. Yumuşak çeliğin 0.1M HCl ortamında farklı derişimlerde Schiff bazları içeren çözeltilerde EIS yöntemiyle elde edilen elektrokimyasal parametreleri

İnhibitör	$C \times 10^{-5}$ (mol/L)	R_s (Ω/cm^2)	Q ($\text{Ss}^{-n}/\text{cm}^2$)	n	R_t (Ω/cm^2)	E_{kor} (mV)	İE (%)	θ
—	—	1.467	2.11×10^{-4}	0.88	39.6	-474.1	—	—
B1	1	2.997	2.56×10^{-4}	0.86	46.9	-476.0	15.6	0.156
	3	2.301	1.55×10^{-4}	0.88	64.3	-478.0	38.4	0.384
	5	1.554	1.61×10^{-4}	0.89	74.8	-471.4	47.0	0.470
	7	0.658	1.11×10^{-4}	0.95	76.1	-471.4	48.0	0.480
	10	1.606	1.59×10^{-4}	0.88	102.3	-476.1	61.3	0.613
B2	1	0.997	1.327×10^{-4}	0.93	50.2	-467.1	21.1	0.211
	3	2.788	1.819×10^{-4}	0.87	69.2	-475.5	42.7	0.427
	5	2.304	1.565×10^{-4}	0.88	79.9	-470.1	50.4	0.504



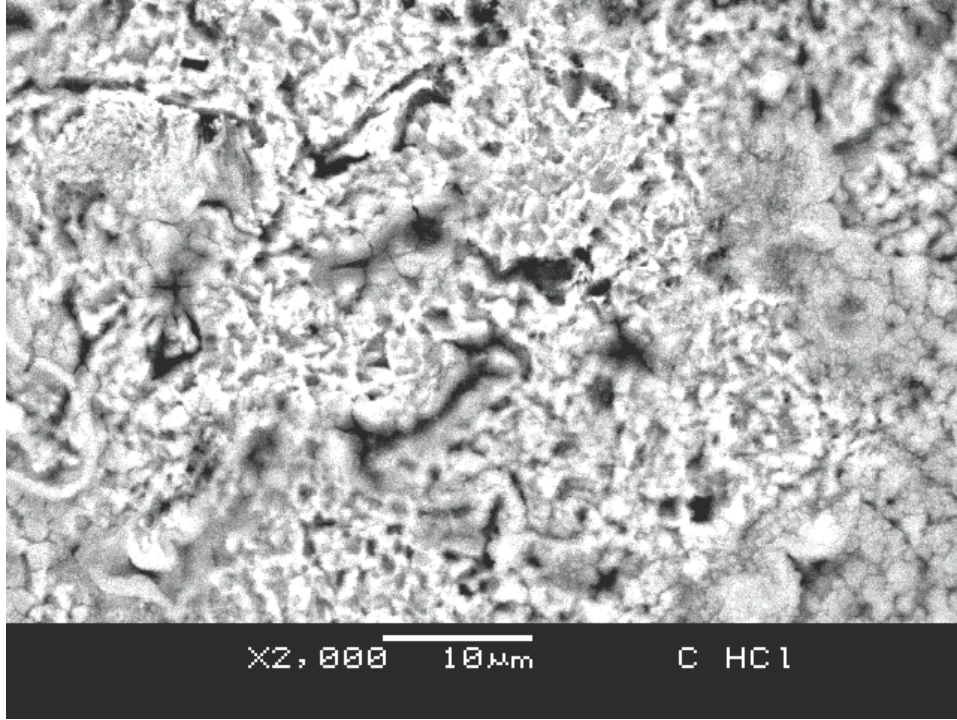
Şekil 4.3. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde B1 içeren çözeltilerde yumuşak çelik için elde edilen Nyquist diyagramları



Şekil 4.4. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde B2 içeren çözeltilerde yumuşak çelik için elde edilen Nyquist diyagramları

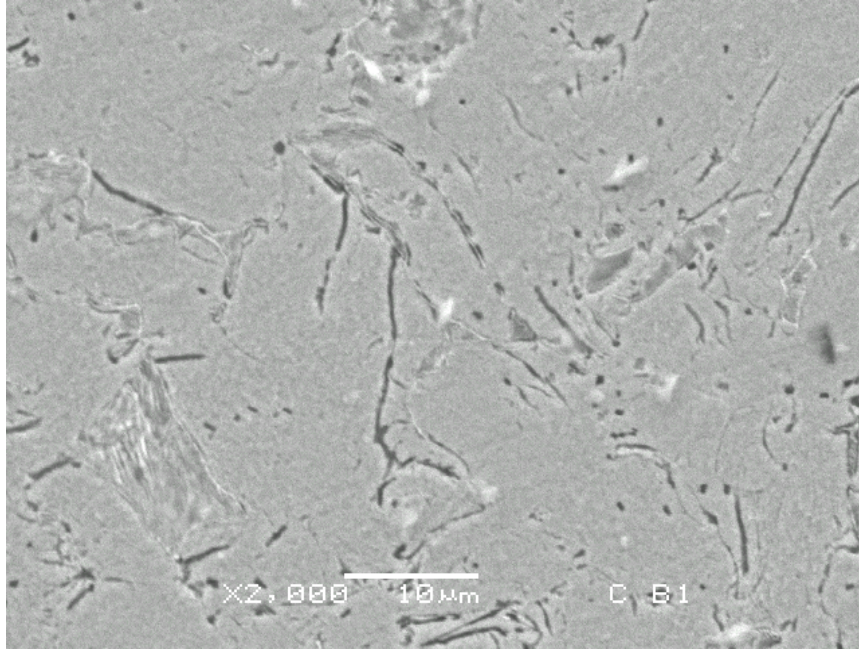
4.1.3. Elektron mikroskopu (SEM) analiz deney sonuçları

Yüzey analizleri için çelik numuneler 0.1 M HCl, 1×10^{-4} M B1 ve 5×10^{-5} M B2 içeren 0.1 M HCl çözeltilerinde 24 saat bekletildikten sonra çıkarılıp saf suyla yıkanarak analizlere hazırlanmıştır. B serilerinin yüzey analizleri için SEM ile alınmış yüzey görüntüleri Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de sırasıyla inhibitörsüz, B1 ve B2 için verilmiştir.

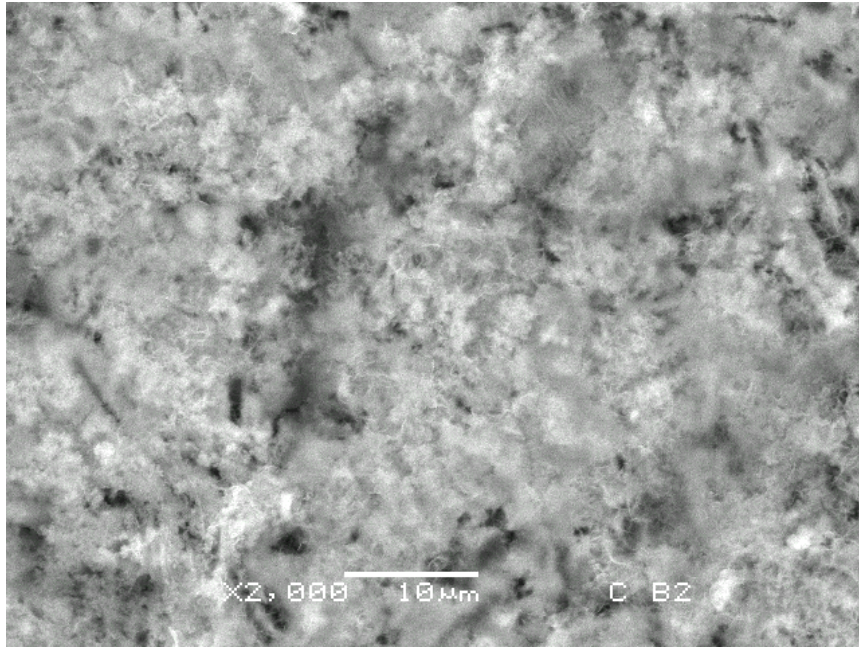


Şekil 4.5. 0.1 M HCl çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin SEM görüntüsü

Şekillerde verilen SEM görüntüleri incelendiğinde asidik ortamda metal yüzeyinin tümünde aşınma gözlenirken, inhibitörlü ortamlarda aşınmanın belirgin ölçüde azaldığı, özellikle Şekil 4.7'de yüzeyde bulutsu bir tabaka halinde inhibitörün biriktiği görülmektedir. SEM analiz sonuçları, potansiyodinamik polarizasyon ve EIS yöntemleriyle elde edilen $B2 > B1$ inhibitör etkinliği sıralamalarını doğrulamaktadır.



Şekil 4.6. 0.1 M HCl+ 1x10⁻⁴M B1 içeren çözelti içerisinde yumuşak çeliğin SEM görüntüsü

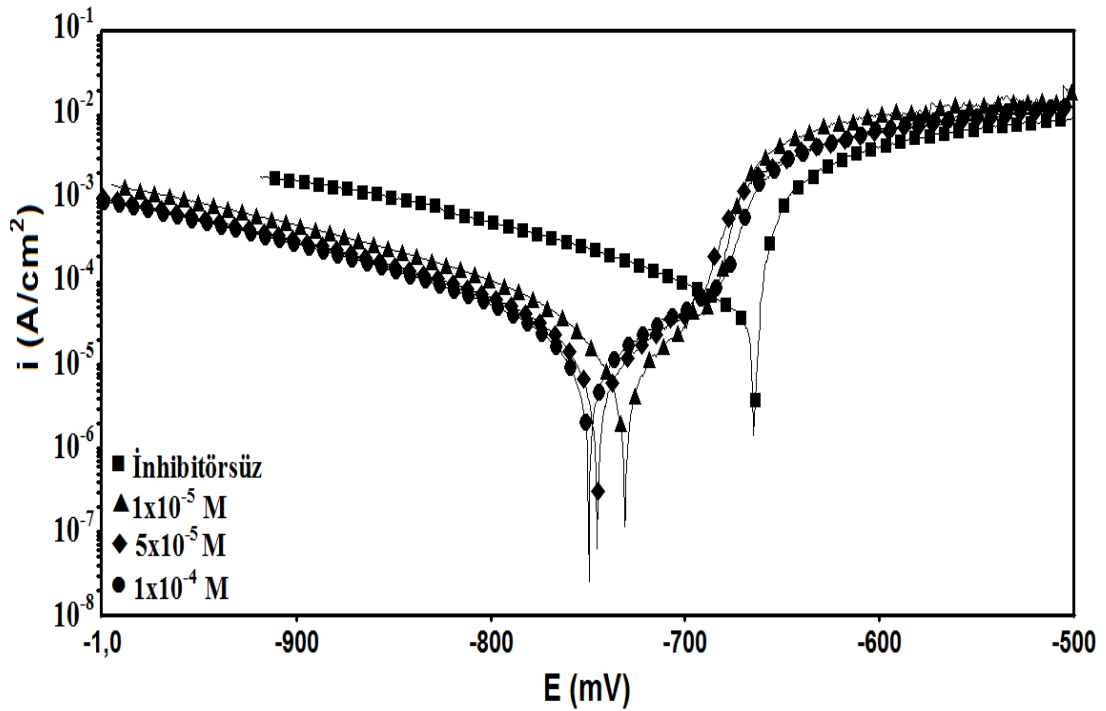


Şekil 4.7. 0.1 M HCl+ 5x10⁻⁵M B2 içeren çözelti içerisinde yumuşak çeliğin SEM görüntüsü

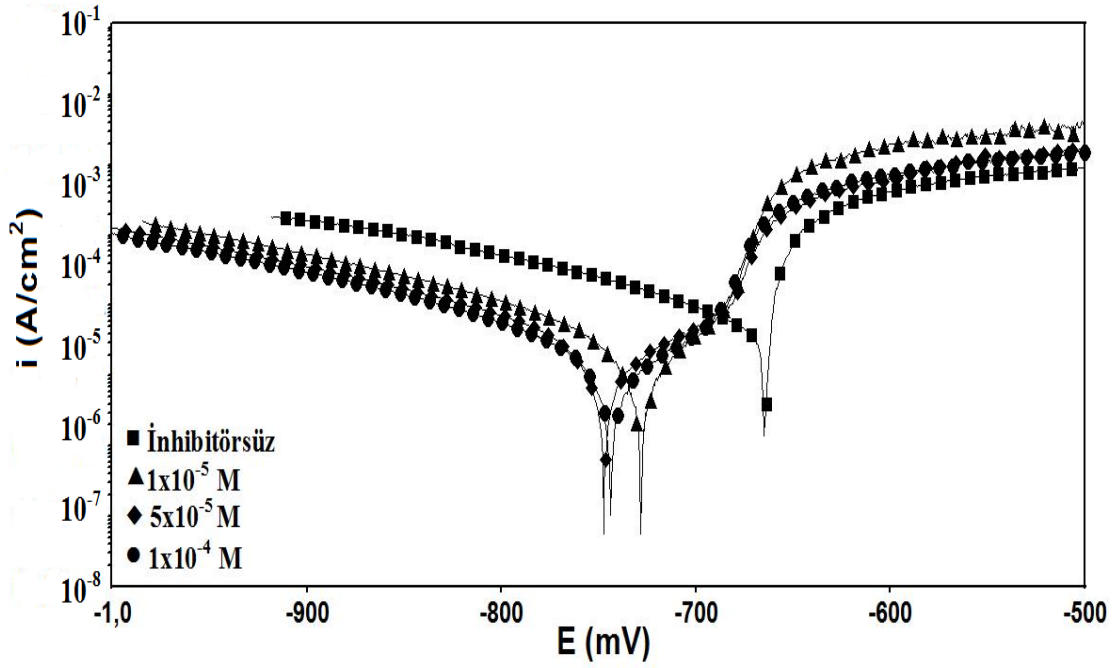
4.2. Alüminyumun Korozyonuna Schiff Bazlarının Etkisi

4.2.1. Potansiyodinamik polarizasyon deney sonuçları

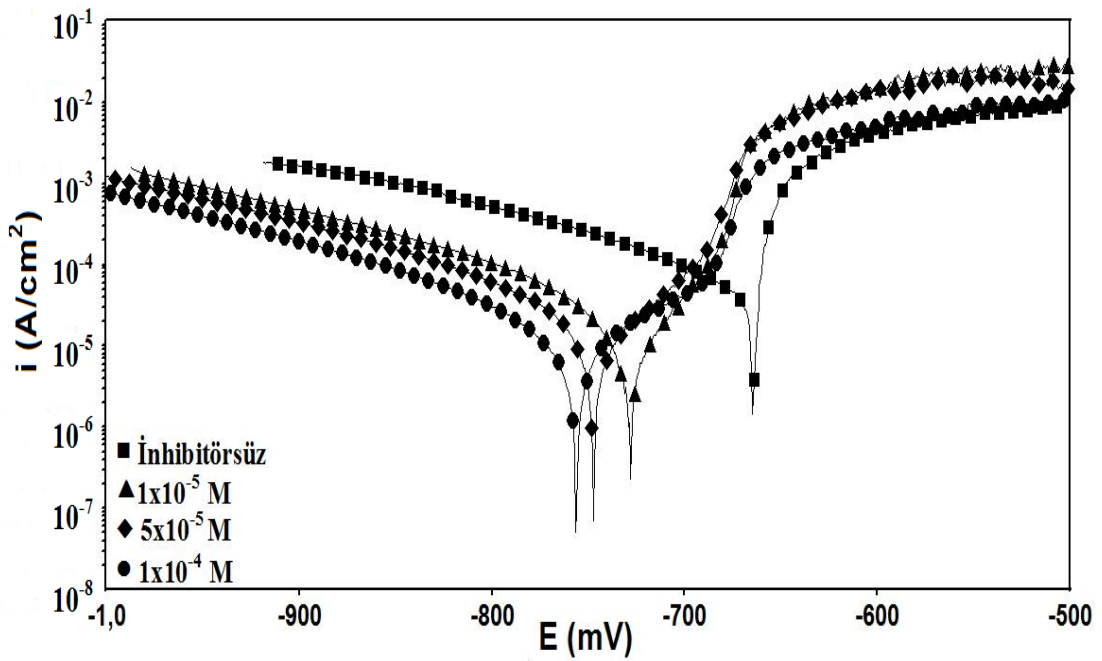
0.1 M HCl çözeltisinde alüminyumun korozyonuna D1, D2, D3, B1 ve B2'nin inhibitör etkilerinin belirlenmesi amacıyla beş farklı inhibitör derişiminde potansiyodinamik polarizasyon deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12'de sırasıyla D1, D2, D3, B1 ve B2'nin farklı derişimi için 0.1M HCl ortamında alüminyum için elde edilen E-log i eğrileri verilmektedir. Ancak şekillerde karmaşayı önlemek amacıyla bazı derişimlerdeki E-log i eğrileri verilmemiş; B2 için iki diğeri için üç farklı derişimdeki E-log i eğrileri verilmiştir.



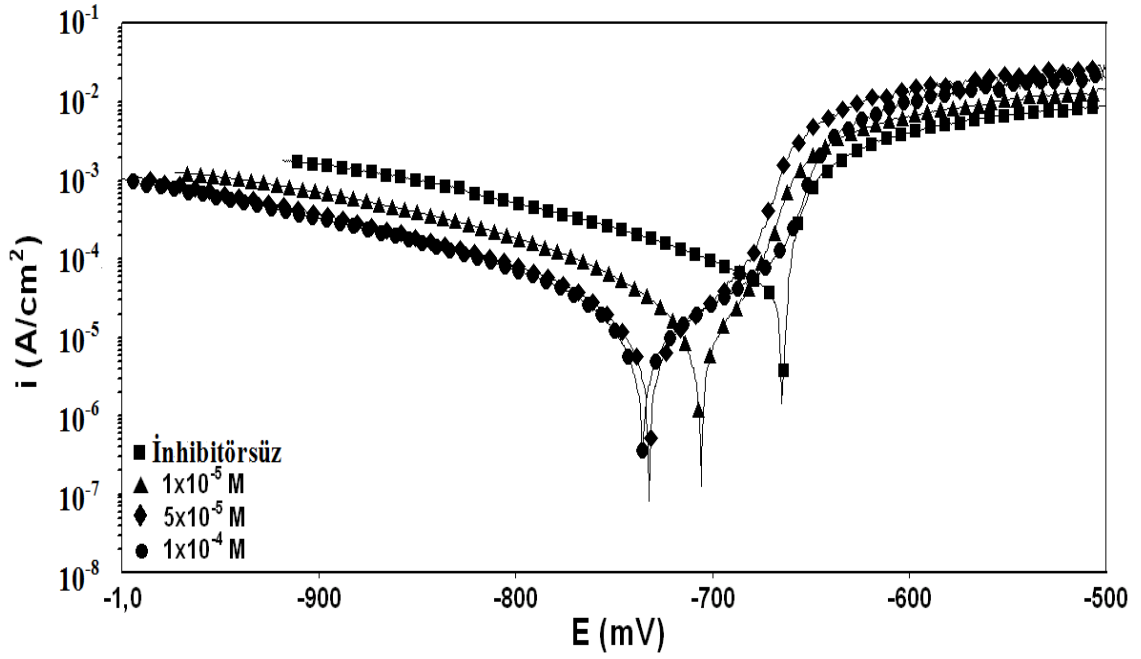
Şekil 4.8. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde D1 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri



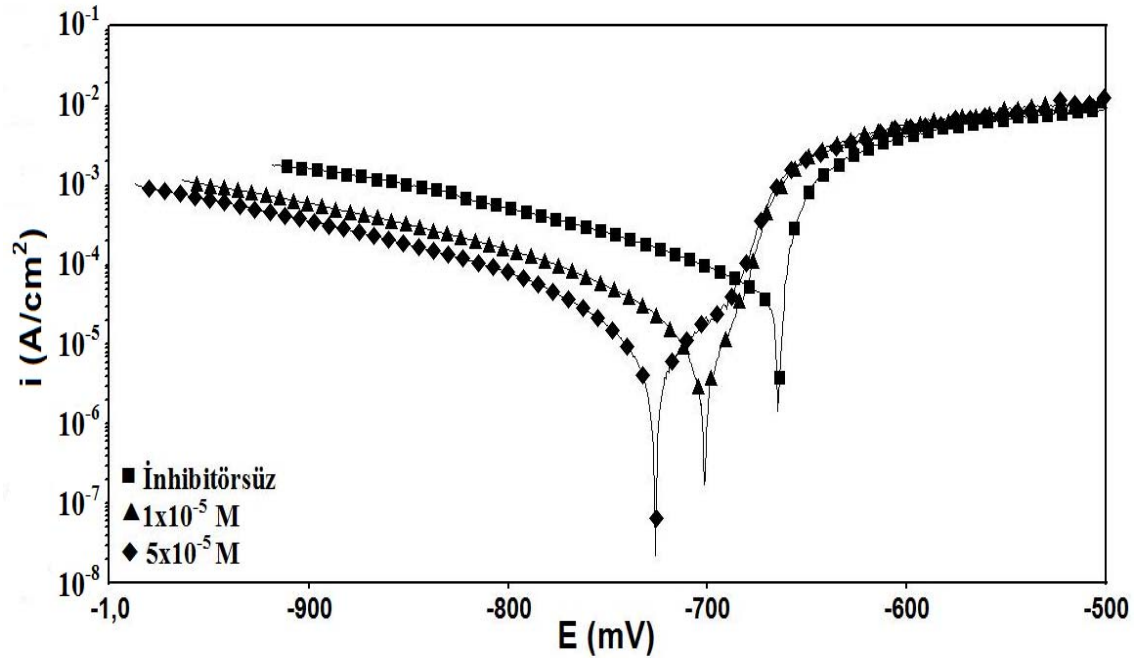
Şekil 4.9. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde D2 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri



Şekil 4.10. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde D3 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri



Şekil 4.11. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde B1 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri



Şekil 4.12. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde B2 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri

E-logi eğrilerinde anodik eğri üzerinde doğrusal bölge gözlenemediğinden katodik Tafel eğimi, β_c ve korozyon akımı, i_{kor} , değerleri katodik Tafel doğrusunun korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemiyle belirlenmiştir. Bununla birlikte E-logi eğrilerinden korozyon potansiyeli, E_{kor} ve i_{kor} değerlerinden kaplanma kesri, θ ve inhibitör etkinliği, IE , değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen bu korozyon karakteristikleri Çizelge 4.3’de toplu olarak verilmektedir.

Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Çizelge 4.3 incelendiğinde derişim arttıkça katodik akım yoğunluklarının küçüldüğü ve bu etkinin artan derişimle arttığı, E_{kor} değerlerinin daha soy potansiyel değerlerine kaydığı görülmektedir. Anodik bölgede bir pasifleşme aralığı gözlenmiştir. Bu pasifleşme yüzeydeki koruyucu tabaka oksit filmi olabilir. Bu sonuçlar tüm moleküllerin 0.1 M HCl içerisinde alüminyumun korozyonu için katodik inhibitör olarak davrandığını, bu etkinin derişim arttıkça artığını göstermektedir (Bereket, et al,2001). Çizelge 4.4’de verilen inhibitör etkinliği değerleri, Schiff bazlarının inhibitör etkinliklerinin $D3>D2>D1$, $B2>B1$ sıralamalarını izlediği görülmektedir.

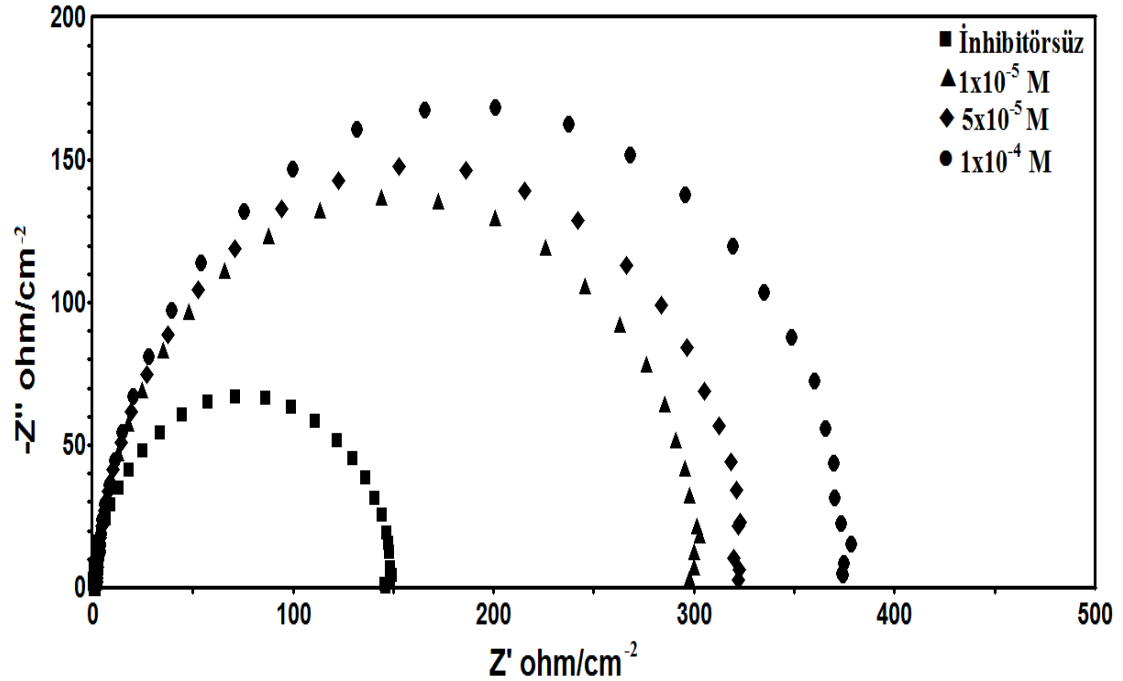
Çizelge 4.3. Alüminyumun 0.1M HCl ortamında farklı derişimlerde Schiff bazları içeren çözeltilerde Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile elde edilen korozyon karakteristikleri

İnhibitör	$C \times 10^{-5}$ (mol/L)	E_{kor} (mV)	i_{kor} (μA)	β_c	iE (%)	θ
—	—	-664.07	266.67	-161.46	—	—
B1	1	-705.40	138.73	-138.88	48.0	0.480
	3	-724.80	119.49	-150.37	55.2	0.552
	5	-736.40	102.14	-147.54	61.7	0.617
	7	-726.40	84.55	-149.09	68.3	0.683
	10	-735.50	82.50	-131.87	69.1	0.691
B2	1	-701.40	121.42	-147.36	54.5	0.545
	3	-731.04	116.97	-146.97	56.2	0.562
	5	-726.11	98.12	-155.96	63.2	0.632
D1	1	-730.49	149.15	-153.84	44.0	0.440
	3	-739.04	126.89	-144.92	52.4	0.524
	5	-745.06	119.16	-153.06	55.3	0.553
	7	-744.49	96.66	-147.78	63.7	0.637
	10	-748,90	90.15	-140.91	66.2	0.662
D2	1	-728.41	145.83	-144.92	45.3	0.453
	3	-742.84	116.67	-144.23	56.2	0.562
	5	-748.62	114.41	-136.98	57.1	0.571
	7	-746.96	90.00	-138.88	66.2	0.662
	10	-744.07	84.00	-137.93	68.5	0.685
D3	1	-727.91	116.94	-137.93	56.1	0.561
	3	-740.95	96.00	-131.00	64.0	0.640
	5	-747.33	87.50	-128.75	67.2	0.672
	7	-754.50	83.50	-136.36	68.6	0.686
	10	-756.65	69.20	-144.92	74.0	0.740

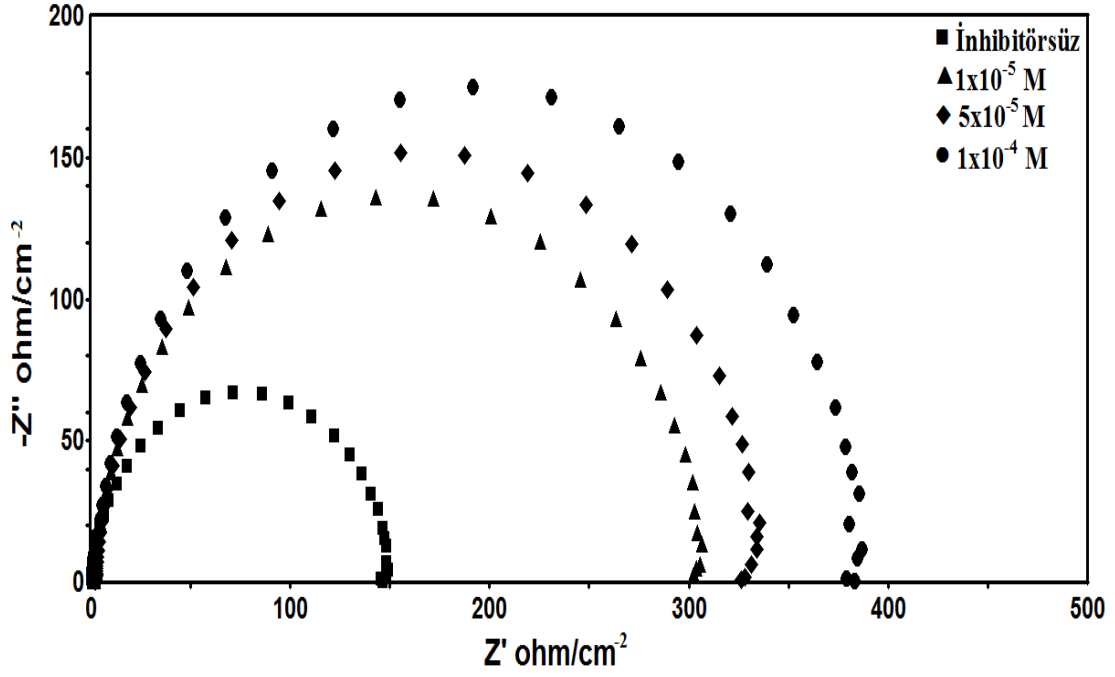
4.2.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) deney sonuçları

0.1 M HCl çözeltisine alüminyumun korozyonuna D1, D2, D3, B1 ve B2'nin inhibitör etkilerinin belirlenmesi amacıyla beş farklı inhibitör derişiminde EIS yöntemi ile korozyon testleri yapılmıştır. Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17 'de sırasıyla D1, D2, D3, B1'in üç ve B2'nin iki derişimini içeren 0.1 M HCl ortamında alüminyum için elde edilen Nyquist diyagramları verilmektedir.

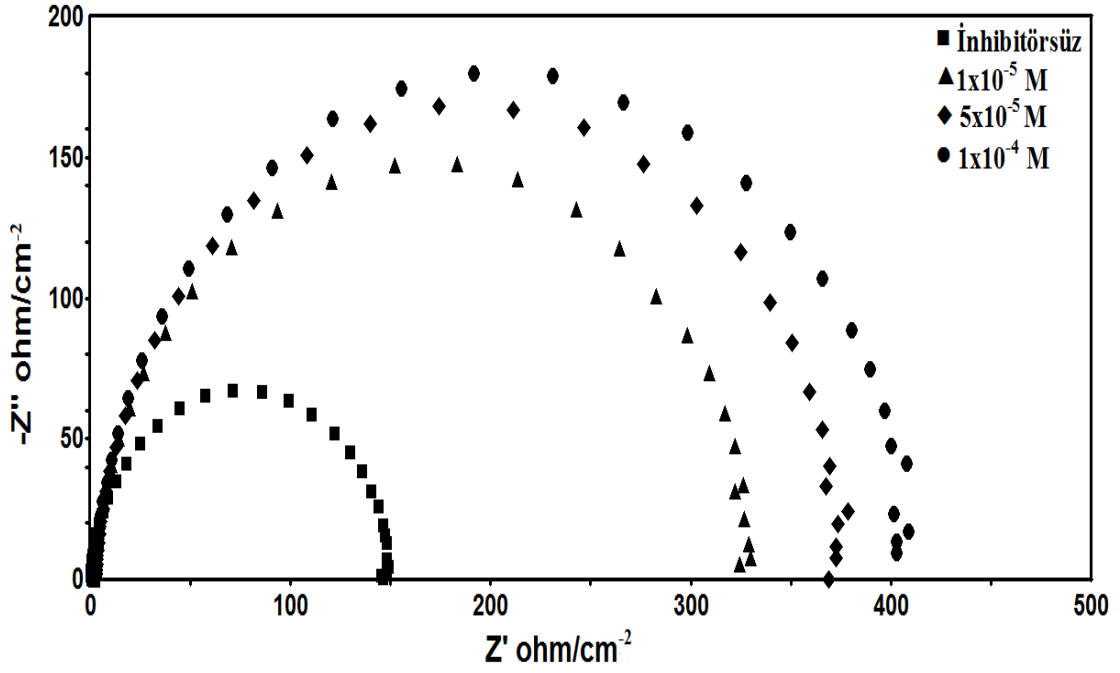
İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda elde edilen Nyquist diyagramları bir kapasitif lup göstermektedir. Elde edilen Nyquist diyagramları ZSimpWin 3.21 yazılımı kullanılarak analiz edilmiş; alüminyumun korozyonu Şekil 2.7'de verilen eşdeğer devre ile tanımlanmıştır (Lowmunkhang, et al, 2010; Abdel-Gaber, et al, 2009).



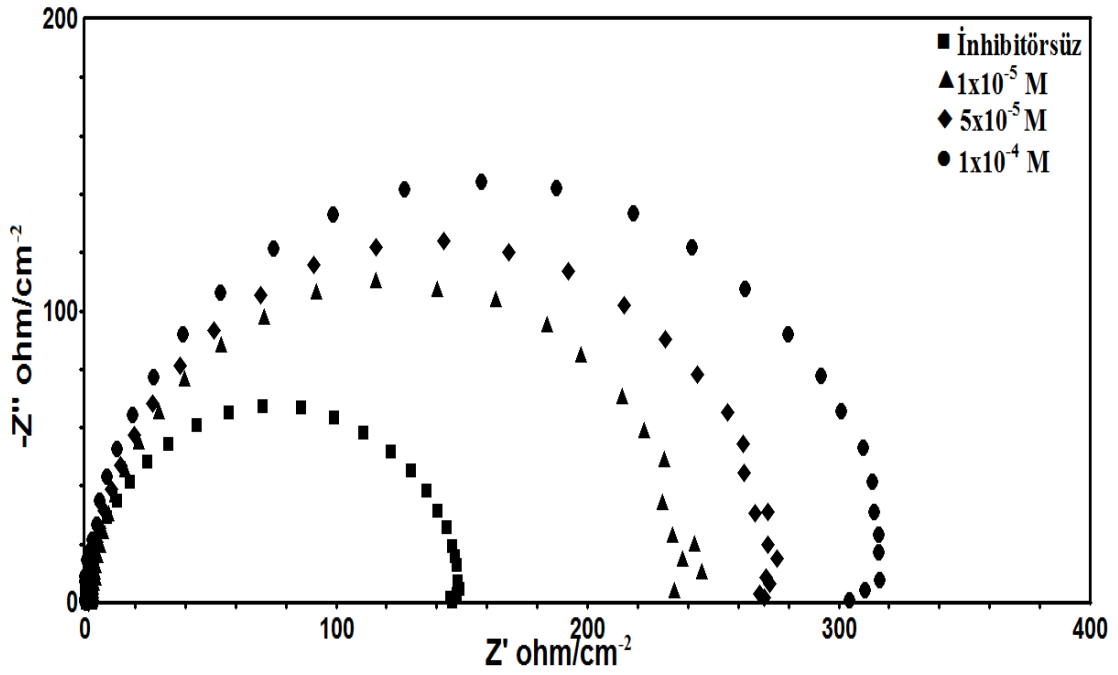
Şekil 4.13. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde D1 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Nyquist diyagramları



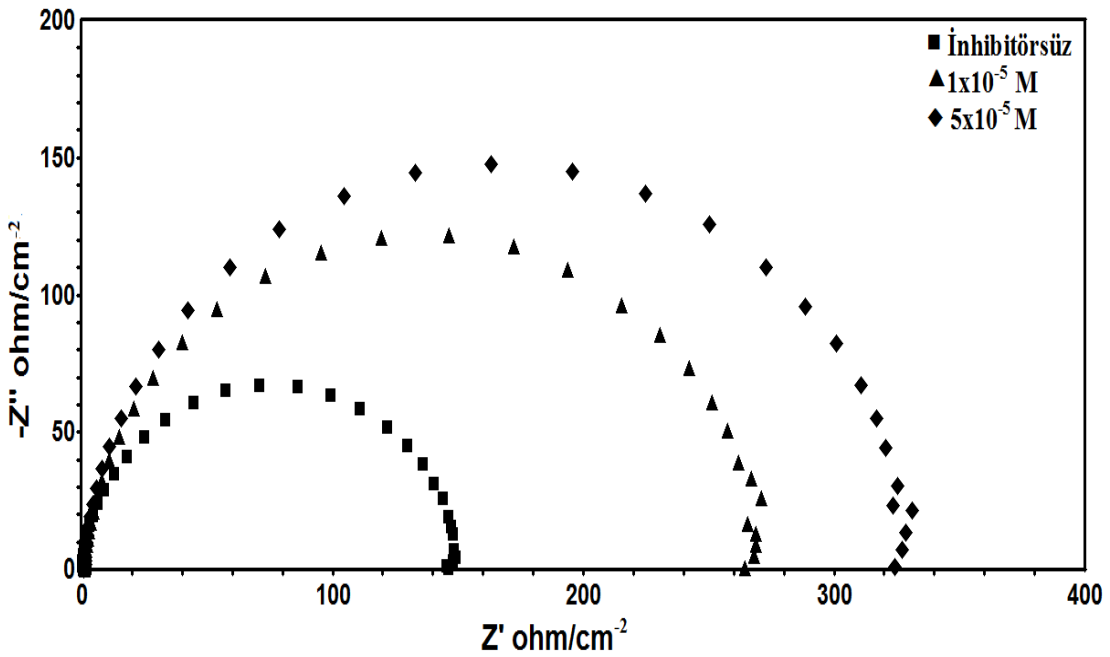
Şekil 4.14. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde D2 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Nyquist diyagramları



Şekil 4.15. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde D3 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Nyquist diyagramları



Şekil 4.16. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde B1 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Nyquist diyagramları



Şekil 4.17. 0.1 M HCl ortamında farklı derişimlerde B2 içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen Nyquist diyagramları

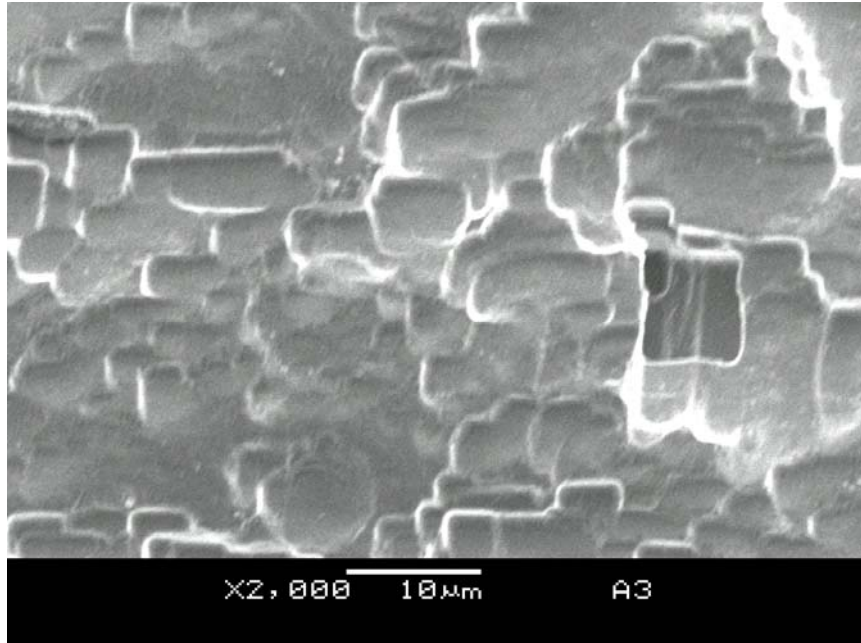
Çizelge 4.4. Alüminyumun 0.1M HCl ortamında farklı derişimlerde Schiff bazları içeren çözeltilerde EIS yöntemiyle elde edilen elektrokimyasal parametreleri

İnhibitör	$C \times 10^{-5}$ (mol/L)	R_s (Ω/cm^{-2})	Q ($\text{Ss}^{-n}/\text{cm}^2$)	n	R_t (Ω/cm^{-2})	E_{kor} (mV)	$\dot{I}E$ (%)	θ
—	—	0.357	3.286×10^{-5}	1	143.5	-766	—	—
B1	1	2.534	2.665×10^{-5}	0.93	244.2	-694	41.2	0.412
	3	1.342	2.775×10^{-5}	0.95	264.2	-742	45.6	0.456
	5	1.348	3.028×10^{-5}	0.94	274.4	-752	47.7	0.477
	7	1.689	3.747×10^{-5}	0.92	305.1	-734	52.3	0.523
	10	0.251	1.210×10^{-5}	0.95	307.0	-729	53.2	0.532
B2	1	1.125	2.945×10^{-5}	0.94	270.6	-743	46.7	0.467
	3	1.238	2.706×10^{-5}	0.94	295.6	-746	51.4	0.514
	5	0.855	1.950×10^{-5}	0.95	326.6	-736	56.1	0.561
D1	1	0.940	2.718×10^{-5}	0.96	300.0	-751	52.2	0.522
	3	1.878	2.615×10^{-5}	0.94	302.4	-743	52.6	0.526
	5	1.364	2.240×10^{-5}	0.94	325.1	-758	55.8	0.558
	7	1.630	2.416×10^{-5}	0.94	337.7	-743	57.5	0.575
	10	1.586	1.703×10^{-5}	0.94	375.8	-731	61.8	0.618
D2	1	1.590	1.959×10^{-5}	0.94	304.6	-747	52.8	0.528
	3	0.773	1.499×10^{-5}	0.96	304.8	-732	53.0	0.530
	5	2.147	3.007×10^{-5}	0.94	337.6	-755	57.5	0.575
	7	2.824	2.211×10^{-5}	0.94	348.4	-745	58.9	0.589
	10	1.633	1.787×10^{-5}	0.95	386.2	-742	62.9	0.629
D3	1	1.801	2.972×10^{-5}	0.94	330.6	-736	56.6	0.566
	3	2.482	2.147×10^{-5}	0.94	360.4	-738	60.2	0.602
	5	2.256	2.129×10^{-5}	0.93	376.4	-739	61.9	0.619
	7	1.848	1.867×10^{-5}	0.93	388.7	-718	63.1	0.631
	10	1.973	1.931×10^{-5}	0.93	407.3	-730	64.8	0.648

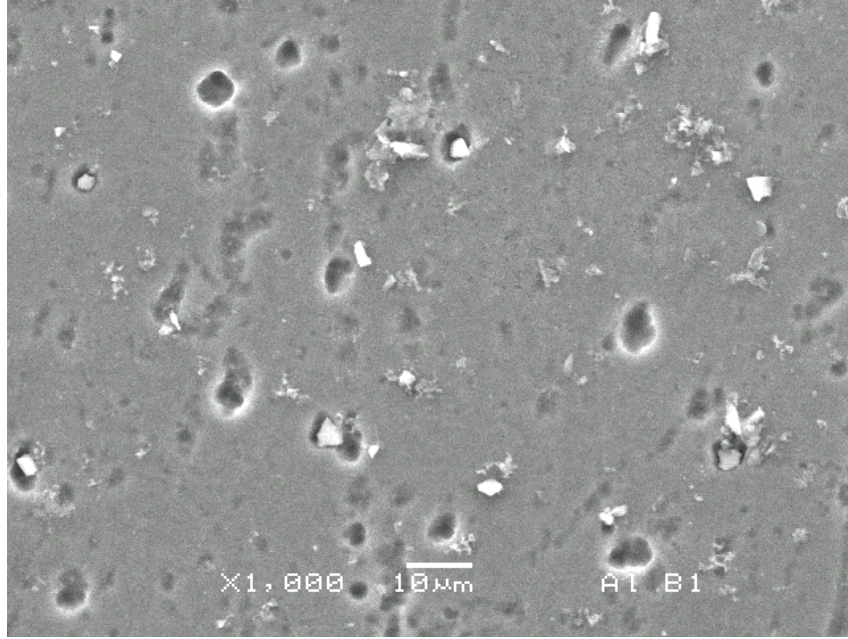
Nyquist diyagramlarında görülen kapasitif lup anodik ya da katodik korozyon reaksiyonlarında oluşan ara ürünlerle metal yüzeyinin kaplandığını göstermektedir. Schiff bazlarını içeren çözeltilerde EIS yöntemiyle elde edilen inhibitör etkinliği değerleri (Çizelge 4.4) incelendiğinde, derişim arttıkça yük transferi ile ilişkili olan polarizasyon direnci değerlerinin arttığı görülmektedir. Direncin artışı, yüzeyde oluşan koruyucu tabaka ile ilişkili olup, direnç artışı ile yük transfer reaksiyonunun engellendiğini göstermektedir (Abd El Rehim, et al.,2002). Bu etki yük transfer sürecinin inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda alüminyumun çözünme reaksiyonunun hız belirleyen basamak olduğunu göstermektedir.

4.2.3. Elektron mikroskopi (SEM) analiz deney sonuçları

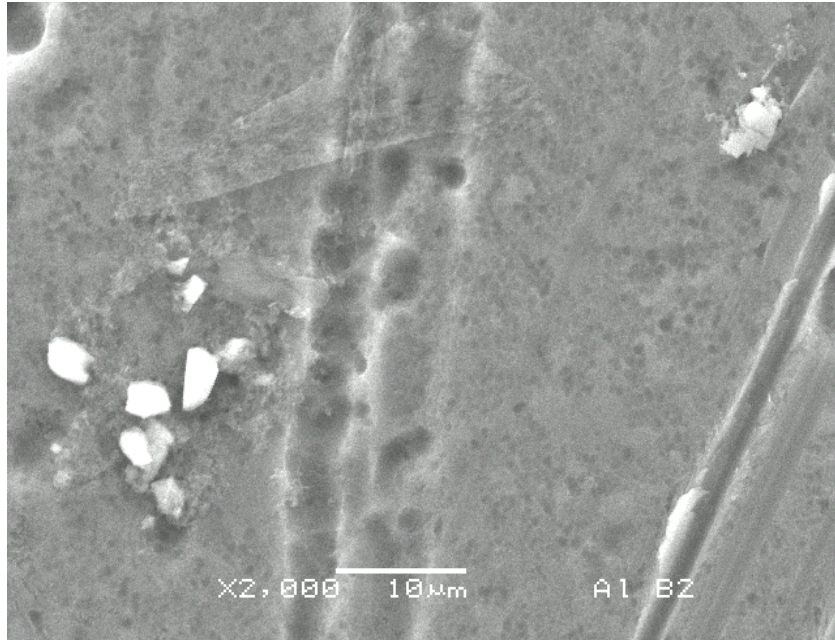
Yüzey analizleri için alüminyum numuneler 0.1 M HCl ve $1 \times 10^{-4} \text{M}$ D1, D2, D3, B1 ve $5 \times 10^{-5} \text{M}$ B2 içeren 0.1 M HCl çözeltilerinde 24 saat bekletildikten sonra çıkarılıp saf suyla yıkanarak analizlere hazırlanmıştır. 0.1 M HCl, B ve D serilerinin yüzey analizleri için SEM ile alınmış yüzey görüntüleri Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22 ve Şekil 4.23 sırasıyla inhibitörsüz, B1, B2, D1, D2 ve D3 için verilmiştir.



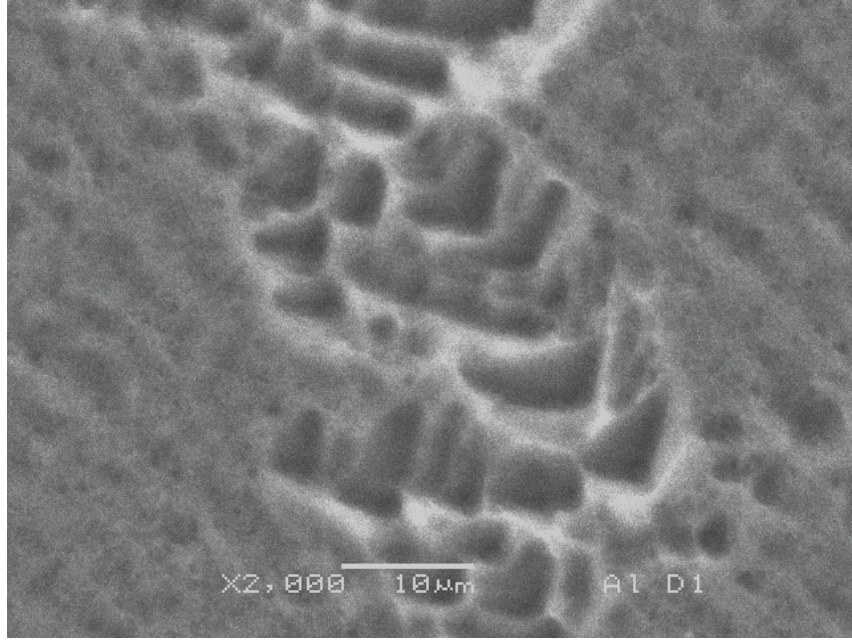
Şekil 4.18. 0.1 M HCl çözeltisi içerisinde alüminyumun SEM görüntüsü



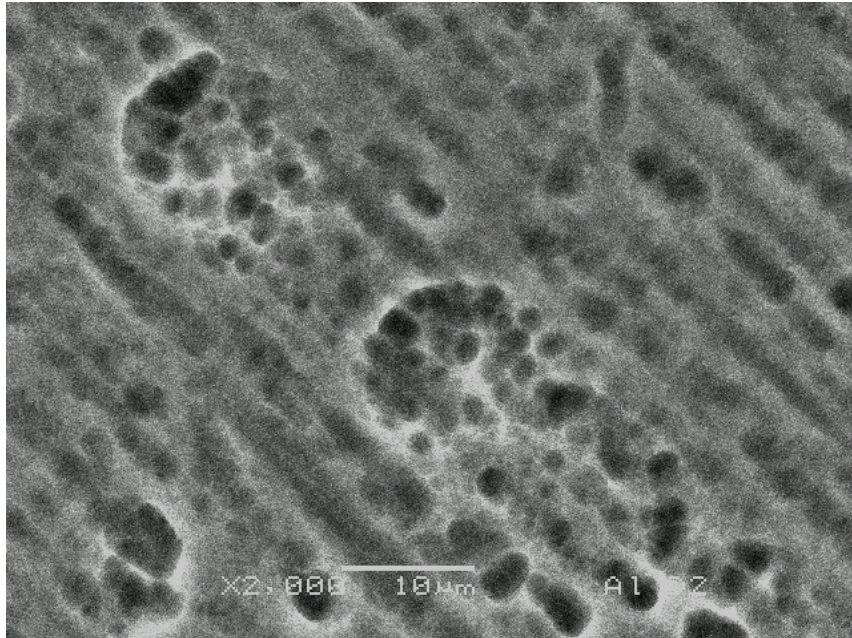
Şekil 4.19. 0.1 M HCl+ 1x10⁻⁴ M B1 içeren çözelti içerisinde alüminyumun SEM görüntüsü



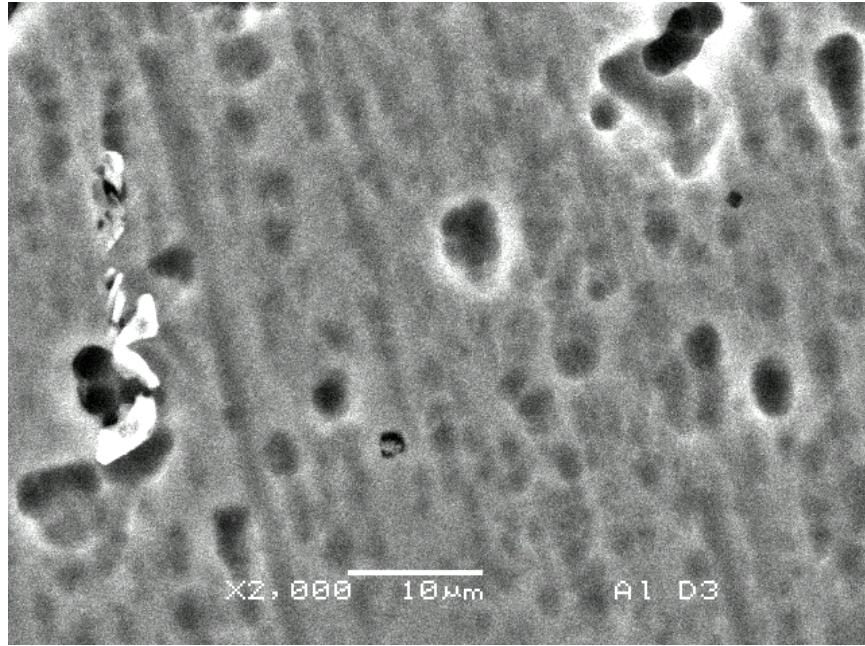
Şekil 4.20. 0.1 M HCl+ 5x10⁻⁵ M B2 içeren çözelti içerisinde alüminyumun SEM görüntüsü



Şekil 4.21. 0.1 M HCl+ 1×10^{-4} M D1 içeren çözelti içerisinde alüminyumun SEM görüntüsü



Şekil 4.22. 0.1 M HCl + 1×10^{-4} M D2 içeren çözelti içerisinde alüminyumun SEM görüntüsü



Şekil 4.23. 0.1 M HCl + 1×10^{-4} M D3 içeren çözelti içerisinde alüminyumun SEM görüntüsü

Şekil 4.18’da 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 (Na Kyung-Hwan, et al, 2006; Lee Woo-Jin, et al, 1999) düzensiz kalınlıktaki oksit filminden kaynaklanmaktadır (Sherif, 2005). İnhibitörlü ortamlarda elde edilen SEM görüntülerinde ise aynı anda korozyon nedeniyle aşınmanın belirgin ölçüde azaldığı ve yüzeyde inhibitörün biriktiği gözlenmektedir. SEM analiz sonuçları, Potansiyodinamik polarizasyon ve EIS, yöntemleriyle elde edilen $B2 > B1$, $D3 > D2 > D1$ inhibitör etkinliği sıralamalarını doğrulamaktadır.

BÖLÜM 5

TARTIŞMA

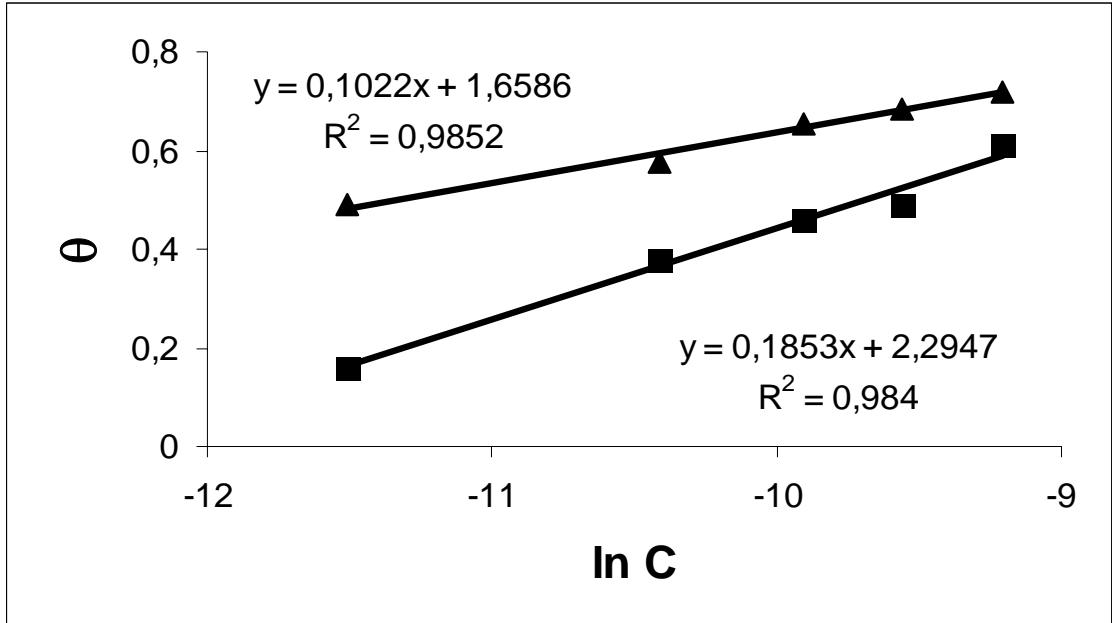
5.1.Yumuşak Çeliğin Korozyonuna Schiff Bazlarının Etkisi

0.1 M HCl ortamında potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleriyle B1 ve B2'nin yumuşak çeliğin korozyon davranışları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Polarizasyon eğrileri (Şekil 4.1-2), incelenen Schiff bazlarının karma inhibitör olarak davrandığını göstermektedir.

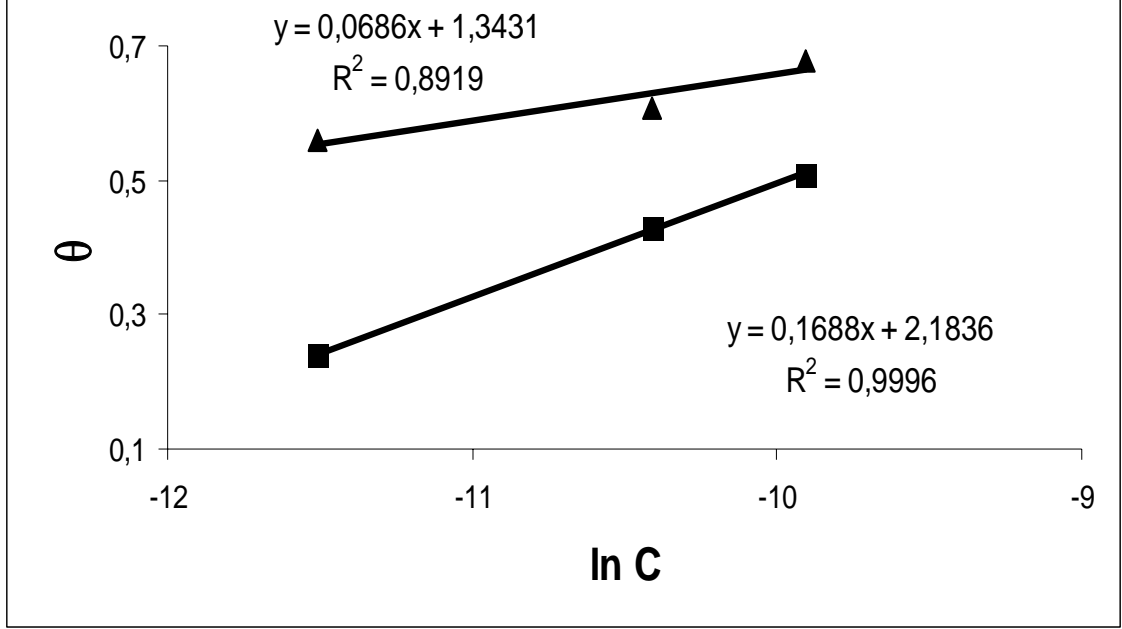
İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda elde edilen Nyquist diyagramları (Şekil 4.3-4) bir kapasitif lup göstermektedir. Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi Schiff bazlarını içeren ortamlarda elde edilen polarizasyon direnci değerleri inhibitör derişimi ile artış göstermektedir. Bu etki yük transfer sürecinin inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda çeliğin çözünme reaksiyonunda hız belirleyen basamak olduğunu göstermektedir (Khamis et al, 2000). Potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi elde edilen sonuçlar inhibitörler için aynı sıralamayı izlemektedir.

Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2 incelendiğinde derişim artıkça inhibitör etkinliğinin arttığı görülmektedir. İnhibitör etkinliğinin derişimle artışı, inhibitör özellikleri araştırılan her iki Schiff bazının da asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyonu için adsorpsiyon inhibitörü olarak davrandıklarını göstermektedir. İnhibitörlerin adsorpsiyon süreci, molekülün yapısına ve molekül üzerindeki yük dağılımına, metalin doğası ve yüzey yüküne bağlıdır. Adsorpsiyonu kantitatif olarak inceleyebilmenin en iyi yolu adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesidir. Schiff bazlarının metal yüzeyine adsorpsiyon davranışını incelemek amacıyla Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilen kaplanma kesri ve derişim değerleri kullanılarak birçok adsorpsiyon izotermi denenmiş ve Schiff bazlarının tümünün çelik yüzeyine adsorpsiyonunun Temkin adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur (Eşitlik 40) (Szlarska- Smialowska,1991).

Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’te 0.1 M HCl içerisinde farklı derişimlerde sırasıyla B serisi için potansiyodinamik polarizasyon, PP, elektrokimyasal empedans, EIS, sonuçlarından yararlanılarak hesaplanan θ değerlerinin $\ln c$ ’ye karşı çizilmesinden elde edilen Temkin adsorpsiyon izotermi verilmektedir. İzotermilerden yararlanarak hesaplanan adsorpsiyon denge sabiti, K_{ads} , ve adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG_{ads} , değerleri Çizelge 5.1’de verilmektedir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında eşik değeri olarak bilinen -40 kJ.mol^{-1} adsorpsiyon serbest enerji değeri göz önüne alındığında, elde edilen sonuçlar adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olduğunu ve kimyasal adsorpsiyon mekanizmasına uyduğunu göstermektedir (Atkins,1999). Ayrıca f değerlerinin pozitif olması, adsorpsiyona katkı sağlayacak moleküller arası etkileşimi ifade etmektedir. Bu etki ise yüzeyin kaplanmasındaki artışa; dolayısıyla adsorpsiyon enerjisindeki artışa neden olmaktadır.



Şekil 5.1. Yumuşak çeliğin 0.1 M HCl içerisinde B1 içeren çözeltide PP(▲) EIS(■) Temkin adsorpsiyon izotermi



Şekil 5.2. Yumuşak çeliğin 0.1 M HCl içerisinde B2 içeren çözeltide PP(▲) EIS(■) Temkin adsorpsiyon izotermi

Çizelge 5.1. Schiff bazlarının 0.1 M HCl içerisindeki yumuşak çelik için EIS ve PP yöntemleriyle elde edilen termodinamik adsorpsiyon parametreleri

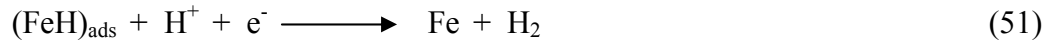
İnhibitör	EIS			PP		
	K_{ads} ($dm^{-3}mol$)	ΔG_{ads} ($kJmol^{-1}$)	f	K_{ads} ($dm^{-3}mol$)	ΔG_{ads} ($kJmol^{-1}$)	f
B1	2.38×10^5	-40.652	5.39	11.17×10^6	-50.159	9.784
B2	4.12×10^5	-42.007	5.92	318.37×10^6	-58.459	14.577

Asidik ortamda pozitif yüklü olan çelik yüzeyine çözeltideki Cl^- iyonları, yapılarındaki negatif yüklü aktif merkezler aracılığı ile veya yapılarındaki asidik ortamda protonlanmış olan imin grubundaki N atomu aracılığı ile Schiff bazları adsorplanabilir. Pozitif yüklü metal yüzeyine protonlanmış Schiff bazlarının veya

anyonların adsorpsiyon mekanizmalarını açıklayabilmek için çeliğin asidik ortamdaki korozyon reaksiyonları bilinmelidir. Oksijensiz ortamda HCl çözeltisi içerisinde demir ya da çeliğin çözünme mekanizması aşağıdaki basamakları izler (Morad, et al,1995). Bu mekanizmaya göre, demirin anodik çözünmesi;



Katodik hidrojen çıkışı ise;



Adsorpsiyon inhibitörleri olan Schiff bazlarının pozitif yüklü metal yüzeyine adsorpsiyonu sırasında metal-çözelti ara yüzeyinde 4 çeşit etkileşim söz konusudur;

1. Protonlanmış pozitif yüklü Schiff bazları ile negatif yüklü metal (Eşitlik 45’de oluşan $(\text{FeCl}^-)_{\text{ads}}$) arasındaki elektrostatik etkileşim veya hidrojen iyonları (Eşitlik 49) ile yarışmalı olarak metalin katodik bölgeleriyle etkileşimi sonucu (fiziksel adsorpsiyon),

2. Moleküldeki elektron çifti içeren yüksüz atomlarla (O) metal arasında koordine kovalent bağ oluşumu (kimyasal adsorpsiyon),

3. Protonlanmış azot atomlarının deprotonizasyonundan sonra azotun ortaklanmamış elektronları ve heterosiklik halkanın π elektronları ile metalin d orbitallerinin etkileşmesi (kimyasal adsorpsiyon),

4. 1 ve 3. basamağın bir arada olması (Shorky ,et al,1998).

Adsorpsiyon izotermi 0.1 M HCl içerisindeki çelik yüzeyine Schiff bazlarının adsorpsiyonunun kimyasal adsorpsiyon mekanizmasına uyduğunu göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyonun ön basamağı olan fiziksel adsorpsiyon, protonlanmış haldeki Schiff bazları ve $(\text{FeCl})_{\text{ads}}$ türü arasındaki elektrostatik etkileşim sonucu olmaktadır. Protonlanmış haldeki Schiff bazında bulunan O atomlarındaki eşleşmemiş elektronlar ile metal ve heteroaromatik halka ile metal arasında koordine kovalent bağ yani kimyasal adsorpsiyon oluşabilir. Ayrıca protonlanmış halde fiziksel adsorpsiyona uğramış Schiff bazlarının katodik bölgede deprotonizasyonundan sonra azot atomları üzerindeki eşleşmiş elektronlar ile metal arasında koordine kovalent bağ oluşumu ile ve Schiff bazlarının aromatik halkalarındaki π orbitalleri ile demirin d orbitalleri arasında π -d etkileşmesi nedeniyle kimyasal adsorpsiyon gerçekleşebilir.

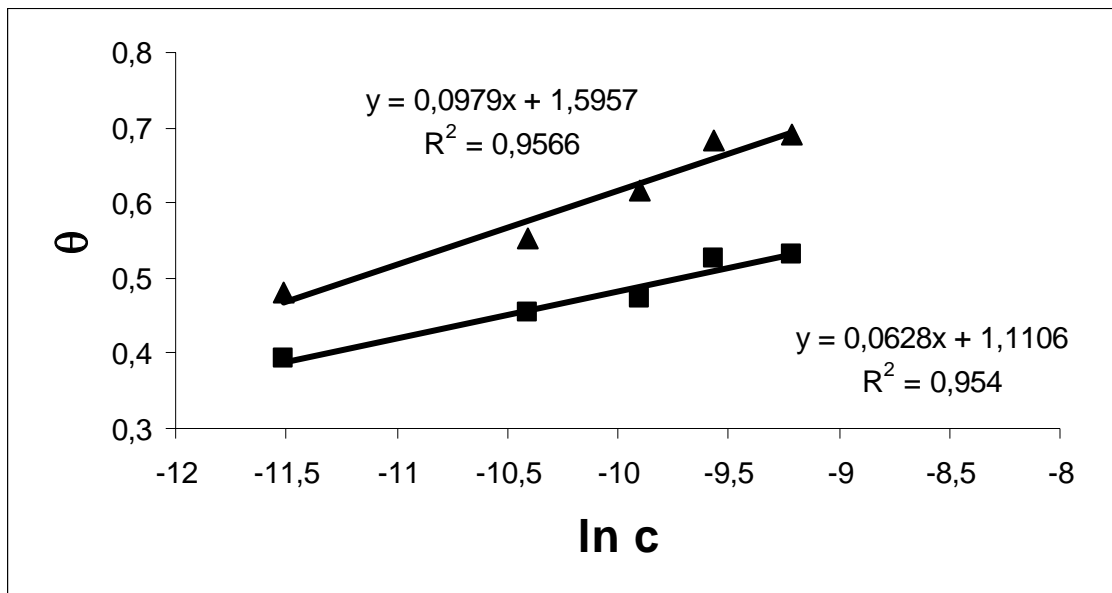
İnhibitör etkinliklerinin sıralamalarındaki farklılık imin grubuna bağlı substituentlerin imin grubunun elektron yoğunluğunu artırması ve eksiltmesiyle yakından ilişkilidir. Molekülde Cl gibi elektronegatif bir atomun varlığı molekülün yük yoğunluğunu değiştirerek adsorpsiyonu aktive veya inhibe edeceği bilinmektedir (Ashassi-Sorkhabi et al, 2005). Bu atomların varlığı, moleküldeki etkin adsorpsiyon merkezleri üzerindeki yük yoğunluğunu azaltarak kimyasal adsorpsiyonu inhibe edebileceği gibi, kendileri üzerinden metal yüzeyine molekülün fiziksel adsorpsiyonunu sağlayarak çözeltideki Cl^- iyonlarının yüzeye adsorpsiyonunu (Eşitlik 45) engellemek suretiyle de kimyasal adsorpsiyonu aktive edebilir. Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi Schiff bazlarının yapılarında yer alan elektronegatif Cl atomu ek adsorpsiyon merkezleri olarak davranarak inhibitör etkinliğini arttırmaktadır.

5.2. Alüminyumun Korozyonuna Schiff Bazlarının Etkisi

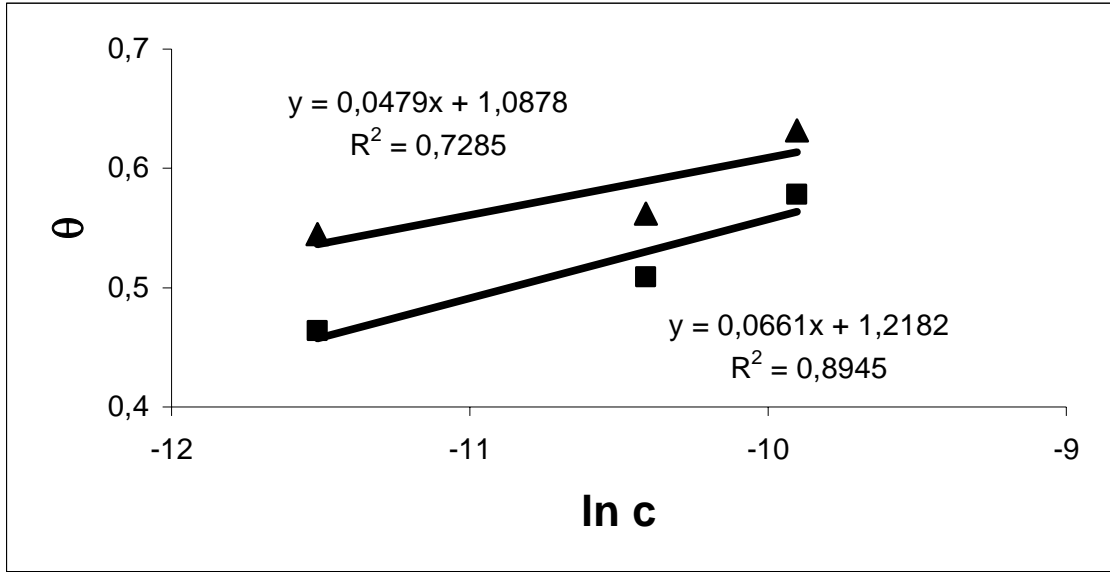
Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4’de, Schiff bazlarının derişimleri arttıkça inhibitör etkinliğinin arttığı görülmektedir. İnhibitör etkinliğinin derişimle artışı, inhibitör özellikleri araştırılan beş Schiff bazının da adsorpsiyon inhibitörü olarak davrandıklarını göstermektedir. Schiff bazlarının asidik ortamda alüminyum yüzeyine adsorpsiyon davranışını incelemek amacıyla Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4’te verilen kaplanma kesri ve

derişim değerleri kullanılarak birçok adsorpsiyon izotermi denenmiş ve Schiff bazlarının tümünün alüminyum yüzeyine adsorpsiyonunun Temkin adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur (Eşitlik 40).

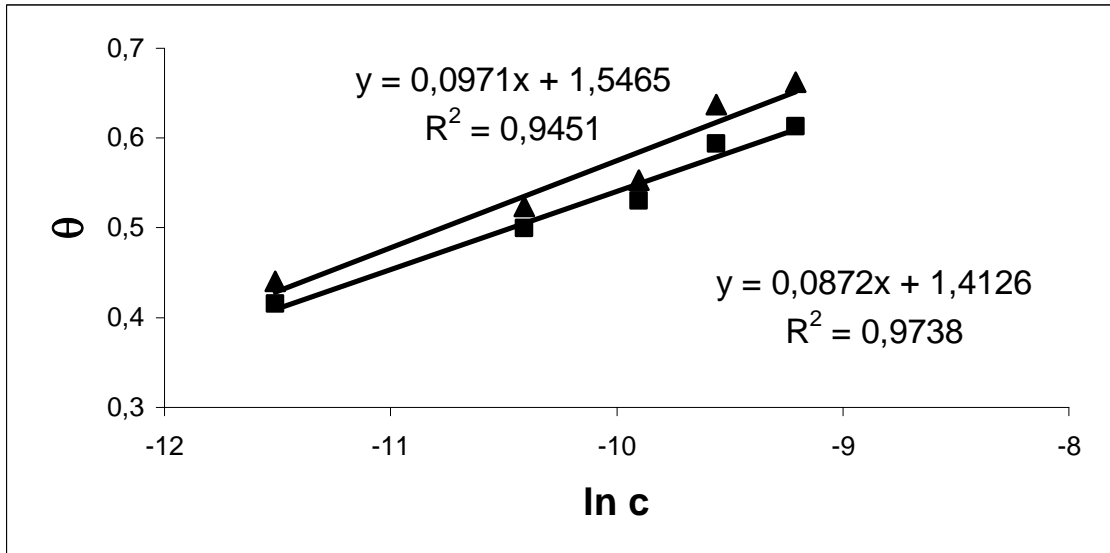
şekil 5.3-7’de 0.1 M HCl içerisinde farklı derişimlerde sırasıyla B1, B2, D1, D2 ve D3 inhibitörleri için PP ve EIS deney sonuçları ile hesaplanan θ değerlerinin $\ln c$ ’ye karşı çizilmesinden elde edilen Temkin adsorpsiyon izotermi verilmektedir. İzotermilerden yararlanarak hesaplanan adsorpsiyon denge sabiti, K_{ads} , ve adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG_{ads} , değerleri izelge 5.2’de verilmektedir. Her iki yöntemle hesaplanan adsorpsiyon serbest enerji değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir (izelge 5.2). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında eşik değeri olarak bilinen -40 kJmol^{-1} adsorpsiyon serbest enerji değeri göz önüne alındığında, elde edilen sonuçlar adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olduğunu ve kimyasal adsorpsiyon mekanizmasına uyduğunu göstermektedir. Ayrıca f değerlerinin pozitif olması, moleküller arası etkileşimin varlığıyla yüzeyin kaplanmasındaki artışa katkıda bulunduğunu göstermektedir.



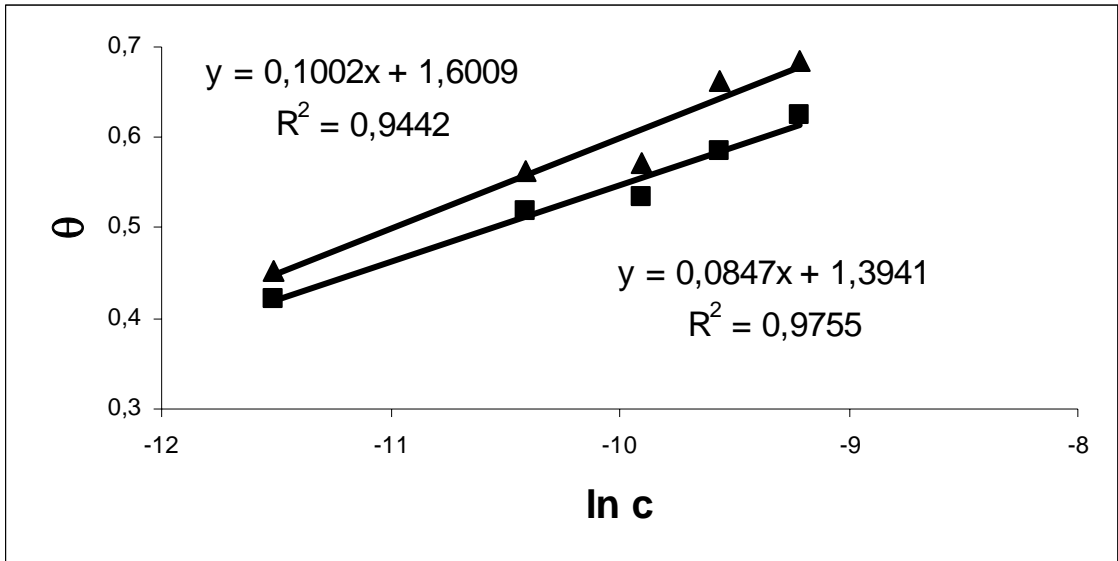
şekil 5.3. Alüminyumun 0.1 M HCl içerisinde B1 içeren zeltide PP(▲) EIS(■) Temkin adsorpsiyon izotermi



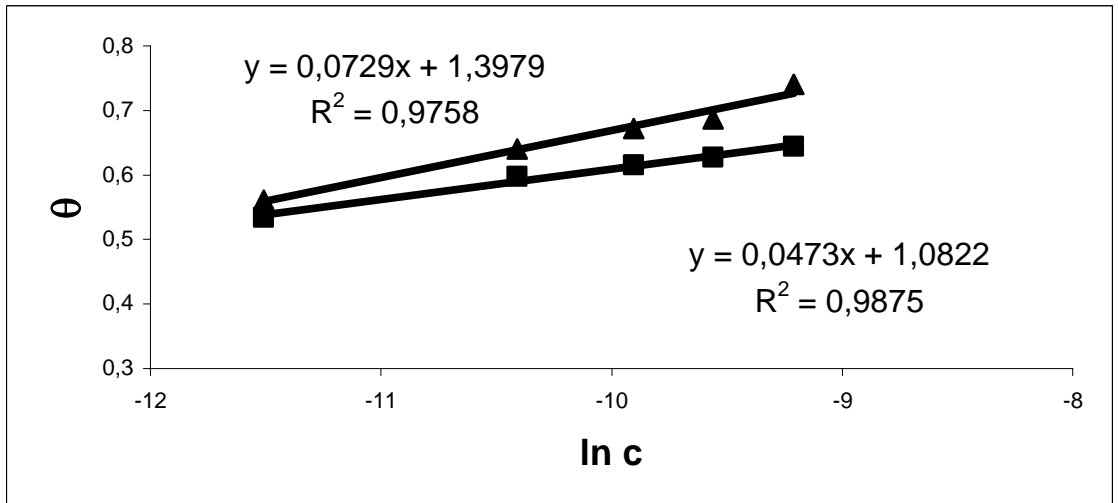
Şekil 5.4. Alüminyumun 0.1 M HCl içerisinde B2 içeren çözeltide PP(▲) EIS(■) Temkin adsorpsiyon izotermi



Şekil 5.5 Alüminyumun 0.1 M HCl içerisinde D1 içeren çözeltide PP(▲) EIS(■) Temkin adsorpsiyon izotermi



Şekil 5.6. Alüminyumun 0.1 M HCl içerisinde D2 içeren çözeltide PP(▲) EIS(■) Temkin adsorpsiyon izotermi



Şekil 5.7. Alüminyumun 0.1 M HCl içerisinde D3 içeren çözeltide PP(▲) EIS(■) Temkin adsorpsiyon izotermi

Çizelge 5.2. Schiff bazlarının 0.1 M HCl içerisindeki alüminyum için EIS ve PP yöntemleriyle elde edilen termodinamik adsorpsiyon parametreleri

İnhibitör	EIS			PP		
	K_{ads} ($dm^{-3}mol$)	ΔG_{ads} ($kJmol^{-1}$)	f	K_{ads} ($dm^{-3}mol$)	ΔG_{ads} ($kJmol^{-1}$)	f
B1	4.79×10^6	-53.793	15.92	1.199×10^7	-50.359	10.21
B2	1.009×10^8	-55.640	15.13	7.290×10^9	-66.249	20.88
D1	1.074×10^7	-50.088	11.46	8.202×10^6	-49.418	10.29
D2	1.406×10^7	-50.755	11.80	8.623×10^6	-49.542	9.98
D3	8.641×10^9	-66.671	21.14	2.115×10^8	-57.474	13.71

Metal yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeri olarak tanımlanan pH_{zch} değerinin alüminyum için 9.1 olduğu bilinmektedir. (Tschapek, et al,1976) . Buna göre 0.1 M HCl çözeltisi içerisinde $pH=1$ olduğundan metal yüzeyi pozitif yüklüdür. Pozitif yüklü metal yüzeyine Cl^- iyonları ve yapılarındaki negatif yüklü aktif merkezler aracılığı ile Schiff bazları adsorplanabilir. Ancak asidik ortamda Schiff bazlarının yapılarında bulunan imin grubundaki N atomu protonlu haldedir. Pozitif yüklü metal yüzeyine protonlanmış Schiff bazlarının adsorpsiyon mekanizmasını açıklayabilmek için alüminyumun asidik ortamdaki korozyon reaksiyonları bilinmelidir. Oksijensiz ortamda HCl çözeltisi içerisinde alüminyumun korozyonu için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir (Awady, et al,1993). Bu mekanizmaya göre, alüminyumun anodik çözünmesi aşağıdaki basamakları izler:



Katodik hidrojen çıkışı ise aşağıdaki basamakları izler:



Protonlanmış Schiff bazlarının Eşitlik 54'de oluşan $\text{AlCl}_{\text{ads}}^-$ ile elektrostatik etkileşimi sonucu yüzeye tutunmasıyla, $\text{AlCl}_{\text{ads}}^-$ ara ürünün AlCl_2^+ 'e yükseltgenmesi önlenmektedir. Cl^- iyonları ile protone Schiff bazlarının elektrostatik etkileşimi adsorbe klorür iyonlarının stabilizasyonunu artırarak hız belirleyen basamağı (Eşitlik 53) engeller. Bunun yanında protonlanmış Schiff bazı molekülleri, hidrojen iyonları (Eşitlik 54) ile yarışmalı olarak metalin katodik bölgelerine adsorplanarak katodik hidrojen çıkışı reaksiyonunu önleyebilir. Diğer taraftan inhibitör molekülleri benzen halkasında bulunan Br ve Cl gibi negatif yük merkezleri üzerinden pozitif yüklü metal yüzeyine adsorplanabilirler (Hackerman, et al, 1958).

Schiff bazlarının adsorpsiyon serbest enerji değerleri, 0.1 M HCl içerisindeki alüminyum yüzeyine moleküllerin adsorpsiyonunun kimyasal adsorpsiyon mekanizmasına uyduğunu göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyonun ön basamağı olan fiziksel adsorpsiyon protonlanmış haldeki Schiff bazları ve $\text{AlCl}_{\text{ads}}^-$ arasındaki elektrostatik etkileşimi veya moleküldeki Cl ve Br atomlarıyla metalin etkileşimi sonucu olmaktadır. Protonlanmış haldeki Schiff bazında bulunan O ve N atomlarındaki eşleşmemiş elektronlar ile metal arasında koordine kovalent bağ yani kimyasal adsorpsiyon oluşabilir. Ayrıca protonlanmış halde fiziksel adsorpsiyona uğramış Schiff bazlarının katodik bölgede deprotonizasyonundan sonra azot atomları üzerindeki eşleşmiş elektronlar ile metal arasında koordine kovalent bağ oluşumu ile veya Schiff bazlarının aromatik halkalarındaki π orbitalleri ile alüminyumun d orbitalleri arasında π -d etkileşmesi nedeniyle kimyasal adsorpsiyon gerçekleşebilir. İnhibitör etkinliği sıralaması $\text{D}_3 > \text{D}_2 > \text{D}_1$ ve $\text{B}_2 > \text{B}_1$ şeklindedir. Bu sıralamalar molekülde Cl ya da Br varlığının inhibitör etkinliğini arttırdığını ortaya koymaktadır. Elektronegatif atomlar

olan Br ve Cl atomları molekül yapısında ek adsorpsiyon merkezleri olarak davranarak kimyasal adsorpsiyonun ön basamağı olan fiziksel adsorpsiyonu aktive etmektedirler.

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 katodik bölgeye bağlanması sonucunda deprotonize olarak molekülün yapısındaki N ve O atomları üzerindeki eşleşmemiş elektronlar ya da π 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. D serisi incelendiğinde D1 molekülünün inhibitör etkinliğinin en düşük olduğu gözlenmiştir. D1 molekülünün ek adsorpsiyon merkezlerine sahip olmamasından dolayı molekülün yüzeye adsorplanması D2 ve D3 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. B serisi kendi içinde incelendiğinde Cl⁻ içeren B2 molekülünde halojen atomu içermeyen içeren B1 molekülüne göre inhibitör etkinliğinin daha fazla olduğu görülmektedir. Aynı etki yapısında Cl⁻ içeren D2 ve Br⁻ içeren D3 molekülleri için de geçerlidir. Cl⁻ ve Br⁻ gibi negatif yük merkezleri ek adsorpsiyon merkezi olarak davranmalarının yanı sıra N üzerindeki eşleşmemiş bağ elektronlarını da etkileyerek adsorpsiyonda önemli rol oynar. Cl⁻ iyonu Br'dan daha elektronegatif olduğundan elektronları çekme yeteneği daha fazladır. Yapısında Br⁻ 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⁻ içeren inhibitörlerde daha fazladır. Bu nedenle, yapısında Br⁻ iyonu içeren moleküllerin Cl⁻ iyonu içeren moleküllere göre daha yüksek inhibitör etkinliğine sahip olduğu görülmüştür.

0.1M HCl içerisinde yumuşak çeliğin ve alüminyumun korozyon davranışlarına farklı yapıdaki beş Schiff bazının etkileri incelendiğinde; her iki metal içinde inhibitör özellikleri incelenen B serisinin asidik ortamda inhibitör özelliği gösterdiğini, ancak yumuşak çeliğin korozyonunun önlenmesinde daha etkili oldukları saptanmıştır. Aynı yapıdaki moleküllerden oluşan D ve B serilerinin inhibitör etkinlikleri sıralamaları incelendiğinde alüminyum metali için molekül büyüdükçe inhibitör etkinliği değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu etki büyük molekülerde molekülün metal yüzeyinde kaplayarak izole ettiği alanın daha büyük olması ve kimyasal adsorpsiyonda etkin olabilecek O sayısının artması ile ilişkili olabileceği sonucunu ortaya koymaktadır. Her iki metal için molekül serilerinin inhibitör etkinliği değerleri incelendiğinde, seriler içerisinde inhibitör performansı sıralamalarında metal türüne bağlı olarak farklılıklar gözlenmiştir. Bu sonuçlar, inhibitör davranışlarında moleküllerin yapısı ve büyüklüğü kadar metal türünün ve doğasının da inhibitör performansında etkili olacağını göstermiştir.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

- İnhibitör özellikleri araştırılan Schiff bazlarının 0.1 M HCl ortamında yumuşak çelik ve alüminyumun korozyonunda inhibitör özelliği gösterdiği; korozyondan koruma yeteneklerinin yumuşak çelik için $B2>B1$, alüminyum için ise $D3>D2>D1$, $B2>B1$ sıralamalarını izlediği bulunmuştur.
- 0.1 M HCl içerisinde yumuşak çeliğin korozyonu için karma inhibitör, alüminyumun korozyonu için katodik inhibitör özelliği gösteren Schiff bazlarının inhibitör etkinliği değerlerinin derişim artıkça arttığı belirlenmiştir.
- Metal yüzeyine adsorbe olmak suretiyle elektrot-elektrolit etkileşimini engelleyerek inhibitör etkisi gösteren difenolik türdeki Schiff bazlarının metal yüzeyine adsorpsiyonunun Temkin adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon serbest enerji değerlerinin, $\Delta G_{ads} < -40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ olması adsorpsiyonun kendiliğinden ve kimyasal adsorpsiyon mekanizması ile olduğunu göstermektedir.
- Molekül yapısında Cl ve Br gibi elektronegatif atom bulunması durumunda inhibitör etkinliğinin artması molekülün metal yüzeyine bu atomlar aracılığıyla da bağlanarak yüzeyde daha iyi tutunabileceğini göstermektedir.
- Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları göre asidik ortamda metal yüzeyinde aşınma gözlemlenirken inhibitörlü ortamda ise aşınmanın belirgin bir şekilde azaldığı gözlenmiştir.
- Bu çalışmanın ışığında, molekül yapısında yeralan ve adsorpsiyon merkezi olarak davranarak inhibitör etkisini arttıran N, O, Cl ve Br gibi heteroatomlar içeren yeni ve farklı organik inhibitör çalışmaları yapılabilir.

- Bir yüzey analizi yöntemi olan EDX (enerji yayımlı X-ışını spektroskopisi) yönteminden yararlanılarak yüzeydeki element yüzdeleri hesaplanabilir ve yüzeyin morfolojisi aydınlatılabilir.
- Molekülün elektronik karakterinin ya da metal türünün inhibasyon mekanizması üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla kuantum kimyasal hesaplamalar yapılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abd El Rehim, S.S., Hassan, H.H., Amin, M.A., 2002, *Materials Chemistry and Physics*, 78, 337.
- Abdel- Gaber, A.M., Masoud, M.S., Khalil, E.A., Shehota, E.E., *Corrosion Science*, 51, 2009, 3021-3024
- Aksüt, A.A., 1982, *Standart Ekonomik ve Teknik Dergi*, 21, 18-31
- Antropow, L.I., 1977, *Theoretical Elektrochemistry*, Mir Puplichers, Moskova, 272-276.
- Ashassi-Sorkhabi, H., Shaabani, B., Seifzadeh, D., 2005, *Appl. Surf. Sci.*, 239, 154-164
- Ashassi- Sorkhabi, H., Seifzadeh, D., Hosseini, M.G. 2008, *Corrosion Science*, 50, 3363.
- Atkins, P.W., 1999, *Physical Chemistry*, 6th edition, Oxford University Press, 857.
- Awady, A.A., Abd-El-Nabey B.A., Aziz S.G., J., 1993, *Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 795 – 802.
- 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, 6 p
- Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Salavati- Niasari, M., Ebrahimi., B., 2008, *Materials Chemistry and Physics*, 107, 153.
- Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Soltani, N., Salavati- Niasari, M., 2009, *Corrosion Science*
- Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Soltani, N., Salavati - Niasari, M., Hamadani, M., Gandomi, A., 2008, *Corrosion Science*, 50, 2172.
- Bereket, G., Yurt, A., 2001, *Corrosion Science*, 43, 1179-1195.
- Can, A., Ç., *Malzeme Bilgisi*, 2006, Birsen Yayınevi, İstanbul, 109.
- Doruk, M., 1982, *Korozyon ve Önlenmesi*, ODTÜ, Mühendislik Fakültesi Yayınları, 70.
- Erbil, M., 1987, *Doğa, J. Turk. Chem.*, 11, 100.
- Erbil, M., 1999, *Chim. Acta, Turcica Journal*, 34, 1.
- Erbil, M., 2002, VIII. Uluslararası Korozyon Sempozyumu, Osmangazi Üniversitesi Basımevi, Eskişehir, 29-40.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- El-Shafei, Abd El- Maksoud, S.A., Fouda, A.S., 2004, Corrosion Science,46,579.
- Hackerman, N., Kaesche H., Electrochem J. Soc., 105, 191-198.
- Keleş, H., Keleş, M., Dehri, İ., 2008, Materials Chemistry and Physics,112,173.
- Khamis, E., Ameer, M.A., Alandis, N.M. and Al-Senani, G.,2000, Corrosion, 56, 2, 127-138 .
- Küstü, C., Emregül, K.C., Atakol, O., 2007, Corrosion Science,49,2800p.
- Kyung- Hwan, Na, Su- II, Pyun, 2007Corrosion Science,49, , 2663-2675.
- Lamaka, S.V., Zheludkevich, M.L, Yasaku, K.A., Montemor, M.F., Ferreira, M.G.S., 2007, Elektrochimica Acta, 52,7231
- Lowmunkhang, P., Ungthararak, D., Sutthivaiyakit, P., Corrosion Science, 52, 2010, 30-36
- Morad, M., Morvan, J. and Pagetti, J., 1995 Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors (8SEIC), Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez V, Suppl. N. 10, 159.
- Mutluay, H., 1996, Malzeme Bilgisi, Beta Basım, Ankara, 113,114.
- Naderi, E., Jafari, A. H., Ehteshamzadeh, M., Hosseini, M. G., 2009, Materials Chemistry and Physics, 115, 852.
- Noor, E.A., 2009, Materials Chemistry and Physics 114, 533.
- Pourbaix, M., 1973, Lectures on Elektrochemical Corrosion, Plenum Pres, New York, 185, 201, 244, 271.
- Üneri, S., 1981, Korozyon Mühendisliği, Segem, Ankara,133.
- Üneri, S., 1982, Asıltılar Kimyası, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 126-128.
- Üneri, S., 1998, Korozyon ve Önlenmesi, Korozyon Derneği, Poyraz Ofset, Ankara, 9, 12, 54, 122, 248.
- Wraglen, G., 1985, An Introduction to Corrosion and Protection of Metals, Chapman and Hall Ltd., Newyork, 166.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Woo-Jin, Lee, Su-II, Pyun, 2000, Materials Science ve Materials Science and engineering A279, 130- 137.
- Scully, J.C., 1990, The Fundamentals of Corrosion, 3rd Edition, Pergamon Press, 70,77,130.
- Shorky, H., Yuasa, M., Sekine, I. Issa, R.M., El-Baradie, H.Y., Gomma, G.K, 1998, Corrosion. Science., 40, 12, 2173-2186
- Schweitzer, P.A., Corrosion Engineering Handbook, 1996, New York, 557.
- Sherif, E. M., Park, S., 2005, Effects of 1,4-naphthoquinone on aluminum corrosion in 0.50 M sodium chloride solutions, Electrochemica Acta 51, 1313-1321, 9 p.
- Szlarska-Smialowska, Z., Proceedings of Advanced Study Institute on Electrochemical and Optical Techniques for the Study and Monitoring of Metallic Corrosion (edited by M.G.S. Ferreira and C.A. Melenderes), 1991, NATO ASI Series E: Applied Sciences, , Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 203, 285 .
- Szlarska-Smialowska, Z.,1991, Elektrochemical and Optical Techniques for the Study and Monitoring of Metallic Corrosion, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 545-551.
- Şanbaşoğlu, S.,1985,Standart Çeliklerin Uluslararası Eşdeğerleri, MKE matbası, Ankara, 15-18. Tschapek, M., Wasowski, C., Torres Sanchez, R.M., 1976 The p.z.c. and i.e.p. of γ -Al₂O₃ and TiO₂ J. Electroanal. Chem., 74, 167-176
- Yalçın, H., Koç, T.,1995, Korozyon ve Katodik Koruma, Form Ofset, Ankara, 105.
- Yalçın, H., Gürü, M., 2002, Malzeme Bilgisi, Palme, Ankara, 60, 64, 69-72.
- Yalçın, H., Koç, T., 1999, Elektrokimya, Palme, Ankara, 103.
- Zhang, Q.B., Hua, Y.X., 2009, Elektrochimica Acta, 54, 1881.
- Zhang, O., Hua, Y., 2009, Corrosion inhibition of aluminum in hydrochloric acid solution by alkylimidazolium ionic liquids, Materials Chemistry and Physics, 57-64, 8 p.
- Zheludkevich, M.L, Yasaku, K.A., Poznyak, S.K.,Ferreira, M.G.S., 2005, Corrosion Science, 47, 3368.
- Zucchi, F., Trabenelli,G., and Brunoro, G., 1992, Corrosion Science 15,1135.