D. MALGAÇ, 2013

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

T.C.

NİĞDE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI

ASİDİK ORTAMDA BAZI SCHİFF BAZLARNIN KARBON ÇELİĞİ YÜZEYİNDE OLUŞTURDUĞU KORUYUCU FİLMİN ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONUNUN ARAŞTIRILMASI

DUYGU MALGAÇ

Eylül 2013

T.C.

NİĞDE ÜNİVESİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

ASİDİK ORTAMDA BAZI SCHİFF BAZLARININ KARBON ÇELİĞİ YÜZEYİNDE OLUŞTURDUĞU KORUYUCU FİLMİN ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONUNUN ARAŞTIRILMASI

DUYGU MALGAÇ

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Emel BAYOL

Eylül 2013

Duygu MALGAÇ tarafından **Yrd. Doç. Dr. Emel BAYOL** danışmanlığında hazırlanan "**Asidik Ortamda Bazı Schiff Bazlarının Karbon Çeliği Yüzeyinde Oluşturduğu Koruyucu Filmin Elektrokimyasal Karakterizasyonunun Araştırılması**" adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN

Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Üye : Yrd. Doç. Dr. Emel BAYOL

Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Üye : Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından ..../..../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun ..../..../20.... tarih ve ..... sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Doç. Dr. Osman SİVRİKAYA

MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Duygu MALGAÇ

ÖZET

ASİDİK ORTAMDA BAZI SCHİFF BAZLARININ KARBON ÇELİĞİ YÜZEYİNDE OLUŞTURDUĞU KORUYUCU FİLMİN ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONUNUN ARAŞTIRILMASI

MALGAÇ, Duygu
Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman :Yrd. Doç. Dr. Emel BAYOL

Eylül, 158 sayfa

Bu çalışmada, (*E*)-4-((*E*)-4-((*E*)-benzilidenamino)benzil)-*N*-benzilidenbenzenamin (DfB), 2-((*E*)-(4-((*E*)-4-((*E*)-2-idroksibenzilidenamino)benzil)fenilimino)metil)fenol (DfS) ve 2'-(1*E*,1'*E*)-(4,4'-metilenbis(4,1fenilen)bis(azan-1-yl-ylidin))bis(metan-1-yl-1ylidin)bis(4-metoksifenol) (DfMeO) isimli üç Schiff bazı sentezlenerek yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış ve karbon çeliğinin korozyon davranışı üzerine etkileri 1,0 M HCl çözeltisinde kısa ve uzun bekleme zamanlarında araştırılmıştır. Bu amaç için potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve lineer polarizasyon direnci teknikleri kullanılmıştır. Korozyon davranışı üzerine sıcaklığın etkisi, tüm inhibitör konsantrasyonlarının varlığında 298-328 K sıcaklık aralığında çalışılmıştır. İnhibitörlerin adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, çalışılan inhibitörlerin karma tip inhibitör olduğunu göstemiştir. Termodinamik analizler adsorpsiyon sürecinde hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonun birlikte meydana geldiğini göstermiştir. Karbon çeliğinin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Karbon çelik, Schiff Bazı, Asit korozyon, EIS, SEM

SUMMARY

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF THE PROTECTIVE FILM FORMED BY THE SOME SCHIFF'S BASE ON THE CARBON STEEL SURFACE IN ACID MEDIA

MALGAÇ, Duygu
Nigde University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Emel BAYOL

September 2013, 158 pages

In this study, three Schiff base compounds namely, (NE,N'E)-4,4'-methylenebis(N-benzylideneaniline) (DfB), 2,2'-(1E,1'E)-(4,4'-methylenebis(4,1-phenylene)bis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(methan-1-yl-1-ylidene)diphenol (DfS) and 2,2'-(1E,1'E)-(4,4'-methylenebis(4,1-phenylene)bis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(4-methoxyphenol) (DfMeO) has been synthesized and its the effect on the corrosion behaviour of carbon steel in 1.0 M HCl solution has been investigated in both short and long immersion times. For this purpose, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear polarization resistance techniques were used. The effect of temperature on the corrosion behaviour in the presence of all concentration of inhibitors was studied in the temperature range of 298 – 328 K. The adsorption is obeyed Langmuir adsorption isotherm. Potentiodynamic polarization measurements clearly reveal that the studied inhibitors are of mixed type. Thermodynamic analyses indicate that both physisorption and chemisorption probably occur in the adsorption process. The surface morphology of the carbon steel was examined by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM).

Keywords: Carbon steel, Schiff Base, Acid corrosion, EIS, SEM

ÖN SÖZ

Endüstride, demir ve alaşımları en çok kullanılan yapı malzemelerindendir. Bu nedenle, bu tür metallerin kullanımında karşımıza çıkan en büyük sorun korozyondur. Metalleri korozyondan korumanın en pratik yöntemlerinden biri, korozif bir ortama az miktarda eklendiğinde korozyonu yavaşlatan maddeler olan inhibitör kullanımıdır. Endüstrinin farklı alanlarında ve çeşitli teknolojik proseslerde asit çözeltileri kullanılmaktadır. Asitler içinde metal korozyonu ve bu ortamlarda inhibisyon çok önemlidir. Azot, kükürt ve fosfor gibi elektronegatif fonksiyonel atomlar içeren ya da yapısında konjuge çift bağ bulunduran Schiff bazı türündeki organik bileşiklerin asidik ortamdaki birçok metal ve alaşımlarının korozyonu üzerine inhibitör etki gösterdiği bilinmektedir.
Bu yüksek lisans çalışmasında, yeni sentezlenmiş olan imin grubu içeren ve yapısında azot ve oksijen gibi heteroatomları bulunduran üç farklı Schiff bazının, karbon çeliğin korozyonu üzerindeki inhibitör etkisi ve en verimli ortam koşulları belirlenmiştir. Sıcaklığa ve derişime bağlı deneylerden kinetik parametrelere geçilerek, söz konusu moleküllerin karbon çelik yüzeyindeki adsorpsiyonu incelenmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmamın yürütülmesi esnasında, çalışmalarıma yön veren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan danışman hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Emel BAYOL'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımda laboratuvar olanaklarını kullanmama izin veren Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanı Prof. Dr. Aydın DEMİRCAN'a teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarım sırasında destek ve yardımlarını esirgemeyen hocam Yrd. Doç. Dr. Yavuz SÜRME'ye teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezi, sadece bu çalışmam boyunca değil, tüm öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi koruyuculuğumu üstlenen babam Halim MALGAÇ ve annem Şükran MALGAÇ'a, kardeşim ve meslektaşım Burcu MALGAÇ'a anneannem Vasfiye BOZ'a ve yol arkadaşım İlkkan ATAŞ'a ithaf ediyorum.

Bu çalışmaya FEB2012/29 numaralı proje ile finansal destek sağlayan Niğde Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET iv
SUMMARY v
ÖN SÖZ vi
İÇİNDEKİLER vii
ÇİZELGELER DİZİNİ xi
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ xvi
SİMGE VE KISALTMALAR xvii
BÖLÜM I 1
GİRİŞ 1
BÖLÜM II 2
GENEL BİLGİLER 2
2.1 Korozyonun Tanımı ve Önemi 2
2.2 Potansiyel-pH Diyagramları 4
2.3 Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri 5
2.3.1 Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi 5
2.3.2 Polarizasyon direnci yöntemi 7
2.3.3 Alternatif akım (AC) impedansı yöntemi 8
2.4 Korozyonu Önleme Yöntemleri 11
2.4.1 Aktif koruma 11
2.4.1.1 Katodik koruma 11
2.4.1.2 Anodik koruma 12
2.4.2 Pasif koruma 12
2.4.2.1 Organik ve inorganik kaplama 12
2.4.2.2 İnhibitörlerle koruma 13
2.5 İnhibitör Etkinliklerinin Saptanmasında Dikkat Edilmesi Gereken İlkeler 18
2.6 Adsorpsiyon 19
2.6.1 Adsorpsiyon izotermleri 20
2.6.1.1 Freundlich adsorpsiyon izotermi 20
2.6.1.2 Langmuir adsorpsiyon izotermi 21

2.6.1.3 Temkin adsorpsiyon izotermi 22
2.6.1.4 Frumkin adsorpsiyon izotermi 23
2.6.1.5 Flory-Huggins adsorpsiyon izotermi 23
2.7 Schiff Bazları 23
BÖLÜM III 27
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 27
BÖLÜM IV 46
MATERYAL VE METOT 46
4.1 Materyal 46
4.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler 46
4.1.1.1 4,4'-diamino difenil metan 46
4.1.1.2 2-hidroksi-5-metoksi benzaldehit 46
4.1.1.3 Salisilaldehit 46
4.1.1.4 Benzaldehit 47
4.1.1.5 Metanol 47
4.1.1.6 HCl 47
4.1.1.7 Epoksi 47
4.1.1.8 Poliester, hızlandırıcı, sertleştirici 47
4.1.2 Elektrotlar 48
4.1.3 Kullanılan cihazlar 48
4.1.3.1 Elektrokimyasal analizör (CHI) 48
4.1.3.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM: LEO) 48
4.1.3.3 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM: VEECO) 48
4.1.3.4 Elektrikli mekanik parlatıcılı zımpara cihazı 48
4.1.3.5 Analitik terazi (SCALTEC) 49
4.1.3.6 Termostatlı su banyosu (NÜVE) 49
4.1.3.7 Su ceketi 49
4.1.3.8 Dijital termometre (NEL) 49
4.1.3.9 FT-IR cihazı (PERKIN-ELMER) 49
4.1.3.10 Erime noktası tayin cihazı (ELECTROTHERMAL) 50
4.1.3.11 Distile su cihazı (TERMAL) 50
4.1.3.12 Isıtıcılı manyetik karıştırıcı (VELP) 50
4.1.3.13 Etüv (NÜVE FN 400) 50
4.1.3.14 1H-NMR cihazı (BRUKER) 50

4.1.3.15 Ultraviyole spektrofotometresi (Shimadzu) 50
4.1.4 Kullanılan cam kaplar ve diğer malzemeler 50
4.1.4.1 Payreks cam beher 50
4.1.4.2 Payreks cam balon joje 50
4.1.4.3 Zımpara kağıdı 51
4.1.4.4 Demir testeresi 51
4.2 Metot 51
4.2.1 1,0 M HCl çözeltisinin hazırlanması 51
4.2.2 Stok 1,0 x 10^{-3} M'lık inhibitör çözeltilerinin hazırlanması ve seyreltilmesi . 51
4.2.2.1 Stok 1,0 x 10–3 M'lık DfMeO, DfS ve DfB çözeltilerinin hazırlanması 51
4.2.2.2 Çalışılacak inhibitör çözeltilerinin hazırlanması (seyreltme) 51
4.2.3. Schiff Bazlarının Sentezi 52
4.2.3.1 2,2'-(1*E*,1'*E*)-(4,4'-metilenbis(4,1fenilen)bis(azan-1-yl-ylidin)) bis(metan-1-yl-1ylidin)bis(4-metoksifenol) (DfMeO) 52
4.2.3.2 2-((*E*)-(4-((*E*)-4-((*E*)-2-hidroksibenzilidenamino)benzil)fenilimino)metil) fenol (DfS) 52
4.2.3.3 (*E*)-4-((*E*)-4-((*E*)-benzilidenamino)benzil)-*N*-benzilidenbenzenamin (DfB) 53
4.2.4 Schiff bazılarının karakterizasyonu 54
4.2.4.1 Schiff bazlarının erime noktası: 54
4.2.4.2 Schiff bazlarının FTIR spektrumu 54
4.2.4.3 Schiff bazının UV–vis spektrumu 56
4.2.4.4 Schiff bazlarının ^{1}H-NMR spektrumu 58
4.2.5 Elektrokimyasal Ölçümler 60
4.2.5.1 Alternatif akım (AC) impedans yöntemiyle polarizasyon direncinin belirlenmesi 61
4.2.5.2 Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle polarizasyon direncinin belirlenmesi 62
4.2.5.3 Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin belirlenmesi 64
4.2.6 Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi 65
4.2.7 Adsorpsiyon izotermlerinin belirlenmesi 66
4.2.8 Entalpi (ΔH°_{ads}) ve entropi (ΔS°_{ads}) değerlerinin belirlenmesi 70
4.2.9 Sıfır yük potansiyelinin belirlenmesi 72
4.2.10 Karbon çelik elektrotların yüzey morfolojilerinin belirlenmesi 73

BÖLÜM V 74
BULGULAR ve TARTIŞMA 74
5.1 EIS Bulguları ve Değerlendirilmesi 74
5.1.1 DfMeO'nun farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulguları 75
5.1.2 DfS'nin farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulguları 79
5.1.3 DfB'nin farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulguları 82
5.1.4 DfMeO'nun farklı sıcaklıklarda saptanan EIS bulguları 87
5.1.5 DfS'nin farklı sıcaklıklarda saptanan EIS bulguları 90
5.1.6 DfB'nin farklı sıcaklıklarda saptanan EIS bulguları 92
5.2. Lineer Polarizasyon Direnci Bulguları ve Değerlendirilmesi 96
5.3 Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri ve Bulgularının Değerlendirilmesi 97
5.3.1 DfMeO'nun potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi... 97
5.3.2 DfS'nin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi 100
5.3.3 DfB'nin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi 103
5.4 Aktivasyon Enerjisi Bulguları ve Değerlendirilmesi 108
5.5. Adsorpsiyon İzoterm Bulguları ve Değerlendirilmesi 110
5.6 Termodinamik parametrelerin (ΔS^{o}_{ads} ve ΔH^{o}_{ads}) değerlendirilmesi 115
5.7 Sıfır yük potansiyelinin değerlendirilmesi 118
5.8 Karbon Çelik Elektrotların Yüzey Fotoğraflarının Değerlendirilmesi 121
5.8.1 SEM bulguları 121
5.8.2 AFM bulguları 123
BÖLÜM VI 126
SONUÇLAR ve ÖNERİLER 126
6.1 Sonuçlar 126
6.2 Öneriler 126
KAYNAKLAR 129
ÖZ GEÇMİŞ 138
TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER (MAKALE, BİLDİRİ, POSTER VB.) 138

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. Farklı bekleme sürelerinde inhibitörsüz ve DfMeO içeren ortamlarda karbon çeliğinin impedans parametreleri 77
Çizelge 5.2. Farklı bekleme sürelerinde inhibitörsüz ve DfS içeren ortamlarda karbon çeliğinin impedans parametreleri 81
Çizelge 5.3. Farklı bekleme sürelerinde inhibitörsüz ve DfB içeren ortamlarda karbon çeliğinin impedans parametreleri 84
Çizelge 5.4. Farklı sıcaklıklarda DfMeO içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde EIS ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri 88
Çizelge 5.5. Farklı sıcaklıklarda DfS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde EIS ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri 90
Çizelge 5.6. Farklı sıcaklıklarda DfB içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde EIS ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri 93
Çizelge 5.7. İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda 297 K LPR ölçümlerinden belirlenen polarizasyon direnci (1 saat) 96
Çizelge 5.8. Değişik sıcaklıklarda DfMeO içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde karbon çeliğinin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri 99
Çizelge 5.9. Değişik sıcaklıklarda DfS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde karbon çeliğinin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri 102
Çizelge 5.10. Değişik sıcaklıklarda DfB içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde karbon çeliğinin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri 106
Çizelge 5.11. İnhibitör içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan E_a* değerleri (kJ/mol) 109
Çizelge 5.12. Langmuir adsorpsiyon izoterminden 298 K'de hesaplanan K_{ads} ve $\Delta G°_{ads}$ (kJ/mol) değerlerinin bekleme süresine göre değişimi 111
Çizelge 5.13. Farklı sıcaklıklarda üç inhibitör için hesaplanan termodinamik parametreler 114

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Demir-su sistemi için potansiyel-pH grafiği 5
Şekil 2.2. Korozyon hızının i_{cor}, belirlenmesi için anodik ve katodik Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline E_{cor}, ekstrapolasyonu 7
Şekil 2.3. Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen bir akım-potansiyel eğrisi 8
Şekil 2.4. Metal/çözelti ara yüzeyindeki potansiyel dağılımı (a) ve ara yüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şemaları; kabul edilen genel şema (b), önerilen yeni şema (Erbil, 1987) 9
Şekil 2.5. (2.12) bağıntısına göre çizilen şematik kompleks diyagram 11
Şekil 2.6. Evans diyagramlarında korozyon inhibitörlerinin etkilerinin gösterimi 13
Şekil 2.7. Amin klorürün asidik NaCl çözeltilerinde yumuşak demir yüzeyine çökmesinin şematik görünümü 18
Şekil 2.8. Freundlich Adsorpsiyon izotermi 20
Şekil 2.9. Langmuir adsorpsiyon izotermi 21
Şekil 2.10. Temkin adsorpsiyon izotermi 22
Şekil 2.11. İmin oluşum mekanizması 24
Şekil 3.1. SB1, SB2, SB3 ve SB4 Schiff bazlarının molekül yapıları 27
Şekil 3.2. İncelenen Schiff bazlarının moleküler yapıları 28
Şekil 3.3. INHB, INHS, INHF ve INHC Schiff bazlarının moleküler yapıları 29
Şekil 3.4. Çalışılan inhibitörün kimyasal yapısı 30
Şekil 3.5. Çalışılan MTMP Schiff bazının yapısı 31
Şekil 3.6. L_1 ve L_2 inhibitörlerinin kimyasal yapısı 32
Şekil 3.7. Schiff bazı furoin tiyosemikarbazonun yapısı 33
Şekil 3.8. CAP, CMPA ve CNPA moleküllerinin yapısı 34
Şekil 3.9. Çalışılan Schiff bazının yapısı 36
Şekil 3.10. Çalışılan inhibitörlerin kimyasal yapısı 38
Şekil 3.11. Schiff bazlarının kimyasal yapısı 39
Şekil 3.12. MIDX molekülünün yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun şematik gösterimi 40
Şekil 3.13. Schiff bazlarının yapısı 43
Şekil 4.1. 4,4'-diamino difenil metan'ın kimyasal yapısı 46

Şekil 4.2. 2-hidroksi-5-metoksi benzaldehit'in kimyasal yapısı 46
Şekil 4.3. Salisilaldehit'in kimyasal yapısı 47
Şekil 4.4. Benzaldehit'in kimyasal yapısı 47
Şekil 4.5. 2,2'-(1*E*,1'*E*)-(4,4'-metilenbis(4,1fenilen)bis(azan-1-yl-ylidin))bis(metan-1-yl-1ylidin)bis(4-metoksifenol) sentezi 52
Şekil 4.6. 2-((*E*)-(4-((*E*)-4-((*E*)-2-hidroksibenzilidinamino)benzil)fenilimino)metil)fenol sentezi 53
Şekil 4.7. (*E*)-4-((*E*)-4-((*E*)-benzilidinamino)benzil)-*N*-benzilidinbenzenamin sentezi 53
Şekil 4.8. DfMeO Schiff bazının FTIR spektrumu 54
Şekil 4.9. DfS Schiff bazının FTIR spektrumu 55
Şekil 4.10. DfB Schiff bazının FTIR spektrumu 55
Şekil 4.11. 4,4'-diamino difenilmetan'ın UV–Vis spektrumu 56
Şekil 4.12. DfMeO Schiff Bazı ve ve 2–hidroksi–5–metoksi benzaldehitin çakıştırılmış UV–vis spektrumları 57
Şekil 4.13. DfS Schiff Bazı ve salisilaldehitin çakıştırılmış UV–vis spektrumları 57
Şekil 4.14. DfB Schiff Bazı ve benzaldehitin çakıştırılmış UV–vis spektrumları 58
Şekil 4.15. DfMeO Schiff bazının ^{1}H-NMR spektrumu 58
Şekil 4.16. DfS Schiff bazının ^{1}H-NMR spektrumu 59
Şekil 4.17. DfB Schiff bazının ^{1}H-NMR spektrumu 60
Şekil 4.18. Deney düzeneği: a) AC impedans spektrumlarının elde edildiği deney düzeneği b) Çalışma elektrodunun şematik görünümü 61
Şekil 4.19. 298 K'de inhibitörsüz 1,0 M HCl çözeltisi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi 62
Şekil 4.20. 298 K'de 1,0 M HCl + 1,0x10^{-3} M DfMeO çözeltisi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi 63
Şekil 4.21. 298 K'de 1,0 M HCl çözeltisi ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi 65
Şekil 4.22. 1,0 M HCl + 1,0x10^{-4} M DfMeO çözeltisi için çizilen Arrhenius doğrusu . 66
Şekil 4.23. 298 K'de DfMeO Schiff bazı için elde edilen adsorpsiyon izotermleri 67
Şekil 4.24. 298 K'de DfS Schiff bazı için elde edilen adsorpsiyon izotermleri 68
Şekil 4.25. DfB Schiff bazı için 298 K'de elde edilen adsorpsiyon izotermleri 69
Şekil 4.26. Üç inhibitör için hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjisi değerlerinin sıcaklıkla değişimi 70

Şekil 4.27. DfMeO Schiff bazının ΔS°_{ads} değerlerinin ΔH°_{ads} değerlerine göre değişimi (izokinetik ilişki) 72
Şekil 4.28. DfB'nin sıfır yük potansiyelinin belirlenmesi 72
Şekil 5.1. Değişik derişimlerde DfMeO içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri 76
Şekil 5.2. Değişik derişimlerde DfS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri 80
Şekil 5.3. Değişik derişimlerde DfB içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri 83
Şekil 5.4. Değişik bekleme süreleri ve derişimlerde üç inhibitör için Nyquist eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliği değerleri 85
Şekil 5.5. Farklı derişimlerde DfMeO, DfS ve DfB içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 120 saat bekleme süresi sonunda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri 87
Şekil 5.6. Farklı sıcaklıklarda DfMeO içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri 89
Şekil 5.7. Farklı sıcaklıklarda DfS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri 91
Şekil 5.8. Farklı sıcaklıklarda DfB içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri 94
Şekil 5.9. Farklı sıcaklık ve derişimlerde üç inhibitör için Nyquist eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliği değerleri 95
Şekil 5.10. DfMeO içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri 98
Şekil 5.11. DfS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri 101
Şekil 5.12. DfB içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri 105
Şekil 5.13. Farklı sıcaklık ve derişimlerde üç inhibitör için potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliği değerleri 107
Şekil 5.14. 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl ile farklı derişimlerde inhibitör içeren ortamlarda elde edilen Arrhenius doğruları 109
Şekil 5.15. Karbon çeliğinin 298 K–328 K'de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + DfMeO içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermleri 112

Şekil 5.16. Karbon çeliğinin 298 K–328 K'de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + DfS içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermleri 113
Şekil 5.17. Karbon çeliğinin 298 K–328 K'de 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + DfB içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermleri 113
Şekil 5.18. Üç inhibitör molekülünün ΔS°_{ads} değerlerinin ΔH°_{ads} değerlerine göre değişimi (izokinetik ilişki) 118
Şekil 5.19. Üç inhibitör molekülünün sıfır yük potansiyelinin belirlenmesi 119
Şekil 5.20. Schiff bazlarının karbon çelik yüzeyine adsorpsiyonunun şematik gösterimi (a) DfMeO, (b) DfS, (c) DfB. 120

FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

Fotoğraf 4.1. Elektrikli mekanik parlatıcılı zımpara cihazı 49
Fotoğraf 4.2. Su banyosu (a) ve su ceketinin (b) genel görünümü 49
Fotoğraf 5.1. DfMeO içeren ve içermeyen asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş karbon çelik elektrotların 500 kat büyütülmüş yüzey mikrografları 122
Fotoğraf 5.2. DfS içeren ve içermeyen asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş karbon çelik elektrotların 500 kat büyütülmüş yüzey mikrografları 122
Fotoğraf 5.3. DfB içeren ve içermeyen asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş karbon çelik elektrotların 500 kat büyütülmüş yüzey mikrografları 122
Fotoğraf 5.4. 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş karbon çelik elektrodun AFM görüntüleri 124
Fotoğraf 5.5. 1,0x10–3 M DfMeO + 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş karbon çelik elektrodun AFM görüntüleri……..…124
Fotoğraf 5.6. $1{,}0x10^{-3}$ M DfS+ 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş karbon çelik elektrodun AFM görüntüleri 125
Fotoğraf 5.7. $1{,}0x10^{-3}$ M DfB+ 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş karbon çelik elektrodun AFM görüntüleri 125

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler	**Açıklama**
n	Sabit faz katsayısı
R_c	Yüsek transfer direnci
R_p	Polarizasyon direnci
R_f	Film direnci
R_{por}	Por (gözeneklerin) direnci
R_a	Birikinti direnci
C_{dl}	Çift tabaka kapasitansı

Kısaltmalar	**Açıklama**
EIS	Elektrokimyasal impedans spektrokospisi
LPR	Lineer polarizasyon direnci
PZC	Sıfır yük potansiyeli
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
AC	Alternatif akım
CPE	Sabit faz elementi
I	Akım
R	Direnç
T	Sıcaklık
K_{ads}	Adsorpsiyon denge sabiti
ΔS^{o}_{ads}	Adsorpsiyon entropisi
ΔG^{o}_{ads}	Adsorpsiyon serbest enerji
ΔH^{o}_{ads}	Adsorsiyon ısısı
E_a	Aktivasyon enerjisi
UV-Vis	Ultraviyole spektroskopisi
NMR	Nükleer manyetik rezonans
CHI	Elektrokimyasal analizör
FTIR	Kırmızı ötesi spektrokospisi
İE	İnhibisyon etkinliği

BÖLÜM I

GİRİŞ

Metaller, içinde bulundukları ortamın elementleri ile tepkimeye girerek önce iyon sonrada bileşik haline geçerler. Korozyon, metalik malzemelerin çevreleri ile etkileşerek doğadaki ilkel ve kararlı hallerine dönmesidir (Erbil, 2012).

Korozyonu önlemede değişik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler içinde inhibitör uygulamalarının önemi çok büyüktür. İnhibitör, korozif ortama eklendiği zaman korozyon hızını azaltan maddelerdir. Etkileri, anodik ve/veya katodik tepkimeleri yavaşlatarak korozyon hızını azaltma şeklindedir. Organik maddelerin inhibitör özelliği gösterebilmeleri için öncelikle metal yüzeyinde adsorplanmaları gerektiğinden, adsorplanabilme özelliklerinin yapıları ile olan ilişkileri ve adsorplanabilme potansiyelleri çok önemlidir. Korozyon inhibitörleri birçok sisteme eklenirler: Temizleme banyoları, soğutma sistemleri, çeşitli rafineri birimleri, kimyasal işlemler, buhar jeneratörleri vb. otomobil radyatörlerinde kullanılan antifriz karışımının içine veya ısıtma sisteminde kullanılan suyun içine de inhibitör katılır (Üneri, 1984).

Çalışmanın Amacı

Bu araştırmada; ilk aşamada amin olarak 4,4'-diamino difenil metan ve aldehit olarak ise 2-hidroksi-5-metoksi benzaldehit, salisilaldehit ve benzaldehit kullanılarak 2'-(1*E*,1'*E*)-(4,4'-metilenbis(4,1fenilen)bis(azan-1-yl-ylidin)) bis(metan-1-yl-1ylidin)bis(4-metoksifenol) **(DfMeO)**, 2-((*E*)-(4-((*E*)-4-((*E*)-2-idroksibenzilidenamino)benzil)fenilimino)metil)fenol **(DfS)** ve (*E*)-4-((*E*)-4-((*E*)-benzilidenamino)benzil)-*N*-benzilidenbenzenamin **(DfB)** Schiff bazlarının sentezlenmesi ve yapılarının FTIR, ^{1}H-NMR, UV-Vis, erime noktası tayini ile aydınlatılması amaçlanmıştır. Bir sonraki aşamada yeni sentezlemiş olduğumuz üç yeni bileşiğin, bileşimi bilinen karbon çeliğinin hidroklorik asit ortamındaki korozyon davranışına etkisi derişime, zamana ve sıcaklığa bağlı olarak elektrokimyasal yöntemler (elektrokimyasal impedans spektroskopisi, lineer polarizasyon direnci ve potansiyodinamik polarizasyon) kullanılarak incelenmesi, SEM ve AFM ile yüzey morfolojisinin belirlenmesi ve uygulamaya yönelik inhibitör maddelerin bulunması hedeflenmiştir.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

2.1 Korozyonun Tanımı ve Önemi

Korozyon genel olarak;

1) Maddelerin, metal ve alaşımların çevrelerinin çeşitli etkileri ile kimyasal ve elektrokimyasal değişimi ya da fiziksel çözünme sonucu aşınması,
2) Bir maddenin etrafı ile verdiği tepkimelerle bozulma ya da parçalanması,
3) Doğrudan mekanik olmayan etkenlerle maddenin parçalanması,
4) Oksitli minerallerden metal elde edilmesinin ters işlemi olarak tanımlanmaktadır.

Burada 1 ve 2 numaralı tanımlar daha çok tartışılacaktır. Çünkü metal ve alaşımlardan başka, endüstride yapı malzemesi olarak kullanılan; seramik, plastik, kauçuk, emaye ve cam, güneş ışınları ve kimyasal özdeklerle parçalanır, çelik fırınlarının astarları, çeşitli etkenler ile aşınır ve yüksek sıcaklıkta erime yolu ile metallerin elde edilmesinde, bir metal diğeri içinde çözünür (Üneri, 1998). Korozyon çalışmaları üç açıdan önemlidir.

Ekonomik açıdan: Korozyonla kaybolan ve işe yaramaz hale gelen metallerin, korozyon önlemleri ile kazanılması, bir başka deyişle kazanılmış malzemenin ömrünü uzatarak daha verimli olarak kullanılması sağlanır.

Güvenlik açısından: Çalışmakta olan sistemlerde, korozyon sonucu meydana gelecek dayanım zayıflaması, sistemin çökmesine ve önemli kazalara neden olabilir. Örneğin; nükleer santrallerde, güç merkezinin ve nükleer atıkların depolanması, taşınması vb. konularda güvenlik çok önemlidir. Korozyondan kaynaklanan ve beklenmedik anda ortaya çıkan arızalar, affedilmez niteliktedir.

Kaynakların korunması açısından: Dünya rezervlerinin sınırlı olması nedeniyle boşa giden her türlü emek ve enerji dışında, metalik malzemelerin geleceğe ait stokları da verimsizce kullanılmış olacaktır. Bu arada daha iyi bir şekilde değerlendirilebilecek olan insan emeğinin boşa gitmesini de küçümsememek gerekir (Erbil, 1985).

Değişik metaller, içinde bulundukları ortamın özelliklerine göre çeşitli şekillerde korozyona uğraralar. Başlıca korozyon tipleri pratik olarak on beş grup altında toplanabilir. Bunlar:

Genel korozyon, galvanik korozyon, farklı havalandırma korozyonu, çatlak korozyonu, filiform korozyonu, çukur korozyonu, taneler arası kıorozyon, seçimli korozyon, erozyonlu korozyon, aşınmalı korozyon, stres korozyonu, yorulmalı korozyon, hidrojen kırılganlığı, mikrobiyolojik korozyon, yüksek sıcaklık korozyonu şeklindedir.

Her türlü sulu ortam korozyonunun mekanizması elektrokimyasal bir pilin mekanizmasıyla aynıdır. Bir korozyon olayının mekanizmasını ayrıntılı olarak inceleyebilmek için aşağıdaki basamakları ele almak gerekir:

1) Elektrokimyasal pil mekanizmasında yürüyen korozyon tepkimesinin anot ve katot tepkimeleri ayrı ayrı ele alınmalıdır. Anotta çözünen metalin çözünme miktarı Faraday yasalarına uygun olarak yürür. Çözünen kütle ile elektrokimyasal pil mekanizmasına göre yürüyen olaylar bağlantılıdır.

2) Pil mekanizmasına göre yürüyen anot ve katot tepkimelerinin enerji ilişkilerinin bilinmesi gerekir. Bir tepkimenin kendiliğinden yürümesi tepkime serbest enerjisinin (ΔG) işaretine bağlıdır. Negatif işaretli olduğu koşullarda mutlak değerinin büyüklüğü oranında, tepkime kendiliğinden yürüme yönünde isteklidir.

3) Termodinamik olarak olanaklı olan korozyon tepkimelerinin son olarak kinetiğini araştırmak gerekir. Termodinamik incelemeler sonucu bir metalin bağışıklık koşullarında olduğu saptanırsa, korozyon tepkimesi termodinamik olarak olanaklı değildir. Termodinamik incelemeler sonucu metalin aktif koşularda olduğu saptanırsa korozyon olur ve korozyon hızı da oldukça büyüktür. Asitli ortamda demirin korozyonu bu koşullara örnek olarak gösterilebilir (Erbil, 1985).

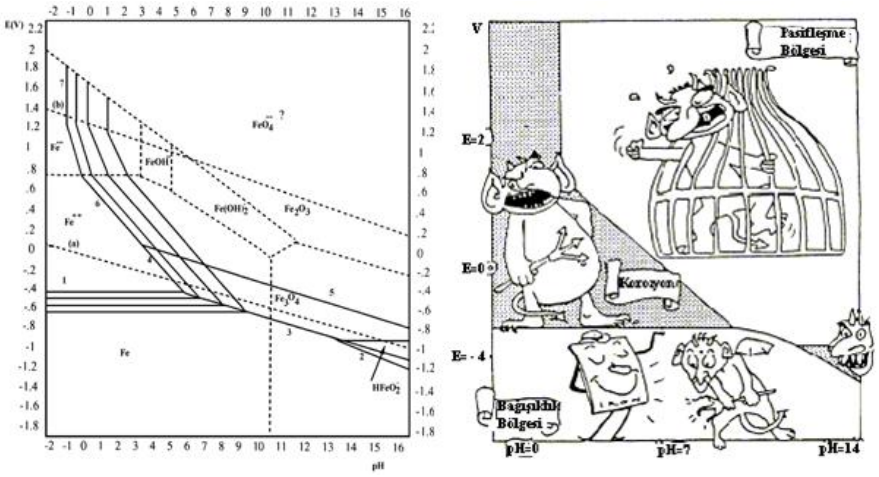
Korozyon olayları, kimyasal olaylar olarak cereyan ettiğinden korozyonun olup olmayacağı termodinamik yoldan bulunabilir. Çünkü tepkimeye giren maddeler ayrı ayrı fazlar şeklinde bir arada bulunabilmektedirler. Gerek metalik malzeme ve gerekse sulu korozif ortamın her ikisi de elektriksel bakımdan iletkendir. Bunların arasında meydana gelen kimyasal tepkimeler, elektrik yüklü taneciklerin faz sınırlarındaki

transferleri ile gerçekleşir. Bu sebeple sulu ortamdaki metallerin korozyonunu elektrolitik korozyon şeklinde tarif etmek mümkündür. Korozyon olan bir ortamda doğal olarak elektrokimyasal bir tepkime vardır. Her türlü elektrokimyasal tepkimenin "katot" olarak adlandırılan elektrot üzerinde yürüyeni "indirgenme", "anot" olarak adlandırılanı ise "yükseltgenme" tepkimesidir (Erbil, 1985).

2.2 Potansiyel-pH Diyagramları

Elektrokimyasal tepkime için "potansiyel-iyon aktifliği" arasında Nernst bağıntısına göre bir ilişki kurulabilmektedir. İyon aktifliği H^+ iyonlarının aktifliğini belirtiyorsa bu pH türünden ifade edilir. Bu durumda "potansiyel-iyon aktifliği" yerine "potansiyel-pH" ilişkisinden söz edilir. Bir ortamda olması muhtemel birçok tepkime vardır. Hepsini bir arada tasarlayabilmek için bir diyagram üzerinde göstermek gereklidir. İlk kez Pourbaix (1990) tarafından çizilen bu diyagramlara "Pourbaix diyagramları" ya da "potansiyel-pH diyagramları" denir.

Pourbaix diyagramlarında elektrokimyasal termodinamikten yararlanılmaktadır. Bu diyagramlarda söz konusu korozyon olayında ortamın pH'ı elektrot potansiyellerine karşı grafiğe geçirilmiştir (Pourbaix, 1990). Demirin potansiyel–pH diyagramı Şekil 2.1'de gösterildiği gibidir. Potansiyel ve pH'a bağlı olarak değişik iyon ya da oksitler oluşmaktadır. Bu diyagramda demir için bağışıklık, pasiflik ve korozyon bölgeleri olmak üzere üç bölge vardır. Değişik türler arasındaki çizgiler denge eğrileridir. İyonların oluştuğu bölgeler korozyon bölgesi, oksitlerin oluştuğu bölgeler ise pasiflik bölgesidir (Üneri, 1984).



Şekil 2.1. Demir-su sistemi için potansiyel-pH grafiği

Pourbaix diyagramları metallerin korozyonu hakkında yeterli bilgi vermez. Korozyon potansiyelinin tahminine yardımcı olurlar ve korozyon hızı hakkında hiç bilgi vermezler. Korozyon hızının ölçülmesi kinetik bir sorundur, korozyonun kinetiği bilinmelidir. Değişik yöntemlerle korozyon hızı ölçümleri yapılmalıdır (Bayol, 2005).

2.3 Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri

Elektrokimyasal yoldan korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metal üzerindeki anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımın ölçülmesidir. Dolaylı yoldan korozyon hızı ölçülmesinin özü akım-potansiyel ölçmesidir. Akım ya da potansiyelden biri denetimli olarak uygulanarak diğerinin değişimi kaydedilir. Akımın denetimli uygulanması halinde potansiyel değişimi ölçülür ve yöntem genel olarak "Kronopotansiyometrik yöntem" ya da "İntensiyostatik yöntem" olarak adlandırılır. Akımın değişik hızlarla sürekli değiştirilmesi ve buna karşılık değişen potansiyel değerlerinin sürekli kaydedilmesi de olanaklıdır. Bu durumda yöntemin adı "intensiyodinamik yöntem" dir (potansiyostatik yöntem). Potansiyelin denetlenerek akım değişiminin ölçülmesi ise "kronoamperometrik yöntem" dir. Bu yöntemin uygulanmasında da uygulanan sabit potansiyel değerlerine karşı kararlı akım değerleri ölçülür. Potansiyelin belirli hızlarda değiştirilerek bunu karşılayan akım şiddetinin ölçülmesi de "potansiyodinamik yöntem" dir (E=K.t, i=f(t)). Akım-potansiyel eğrisi elde edilirken çalışılacak potansiyel aralığı, korozyon hızının belirleneceği yönteme göre seçilir. Bu amaca yönelik başlıca iki elektrokimyasal yöntem bilinmektedir.

2.3.1 Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi

Korozyona uğrayan bir elektroda uygulanan dış potansiyel dengeden sapmayı sağlayan aşırı gerilimdir (η). Korozyon tepkimelerinde sadece aktivasyon denetiminin söz konusu olduğu Buttler-Volmer yaklaşımına göre, elektrotlar arasından akım (i) aşırı gerilim arasında aşağıdaki ilişki vardır.

$$i=i_0[e^{\alpha F\eta/RT} - e^{-(1-\alpha)F\eta/RT}], \qquad (2.1)$$

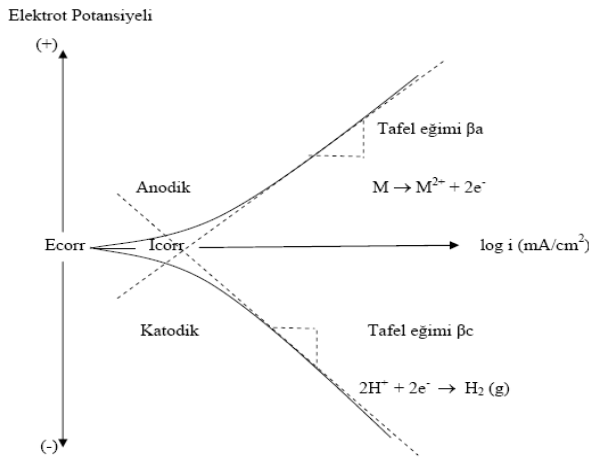
Burada i_0 yük değişim akım yoğunluğu, (η), tersinir elektrot potansiyelinden sapma (aşırı gerilim), α, yük transfer katsayısıdır. Korozyon potansiyelinden itibaren η aşırı gerilim altında devreden geçen i akımı da,

$$i=i_{kor}[e^{\alpha F\eta/RT} - e^{-(1-\alpha)F\eta/RT}] \qquad (2.2)$$

ile verilir. Burada i_{kor} korozyon akım yoğuluğu, η, potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan kısmını (aşırı gerilim) göstermektedir. Korozyon potansiyelinden itibaren yeterince yüksek anodik ya da katodik aşırı gerilimlerde, Tafel denklemi olarak bilinen,

$$\eta = \pm a \pm b \log i \qquad (2.3)$$

bağıntısı uygulanabilir. Bu bağıntıya göre η = 0 iken $i=i_{kor}$'dur. Tafel denklemine göre anodik potansiyel arttıkça akım yoğunluğunun sürekli artması gerekir. Ancak pasifleşen metallerde pasifleşme potansiyelinden sonra akım azalarak anodik akım pasiflik akımına ulaşır. Yani pasifleşme potansiyelinden sonra Tafel bağıntısı geçerliliğini yitirmektedir. Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Kuramsal olarak, korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlendiği akım korozyon akımıdır (Şekil 2.2). Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek doğrusal kısmı çok önemlidir ve bu bölgenin güvenli olması için, korozyon potansiyelinden en az 40–50 mV sonra başlaması ve akımın 10 kat artmasına kadar sürmesi gerekir. Akımın 10 kat artmasını sağlayacak potansiyel aralığı eğrinin doğruluğu içindir. Korozyon potansiyeli dolayındaki potansiyel aralığı ise; anodik eğrideki katodik akımın ya da katodik eğrideki anodik akımın katkılarını içerir. Ancak pratikte tafel eğrileri şekilde görüldüğü kadar düzgün olmazlar. Bu nedenle en uygun koşul araştırılır. Anodik ve katodik Tafel eğrilerinin her ikisi de birbirini korozyon potansiyelinde kestiğine göre, düzgün elde edilen bir tanesinin ekstrapolasyonu da yeterlidir. Eğrinin ekstrapolasyonu ile korozyon akımını eğri üzerinden okumak olanaklıdır.



Şekil 2.2. Korozyon hızının i_{cor}, belirlenmesi için anodik ve katodik Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline E_{cor}, ekstrapolasyonu

Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemi; aktivasyon denetimli tepkimeler için geçerlidir. Difüzyon denetimli tepkimelerde, korozyon akımı katodik sınır akımı büyüklüğündedir. Metalin pasif olduğu koşullarda ise korozyon akımı pasiflik akımına eşittir. Sözü edilen son iki durumda korozyon hızının ölçülmesi için sırasıyla katodik sınır akımının ya da pasiflik akımının ölçülmesi yeterlidir (Erbil, 1984).

2.3.2 Polarizasyon direnci yöntemi

Korozyon hızının belirlenmesinde, laboratuvar ve sahada kolayca uygulanabilen, elektrodun yüzey yapısını bozmayan elektrokimyasal bir teknik olan, polarizasyon direnci yöntemi kullanılır. Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının belirlenmesi için Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi, laboratuvar koşullarında kolayca uygulanabildiği halde uygulamada bazı zorlukları vardır. Akım-potansiyel eğrilerinin çizimi için gerekli düzen kurulsa bile, eğrilerin çizimi sırasında büyük akım geçeceğinden işletme koşullarında doğrudan uygulanması sakıncalıdır.
Oysa Stern ve Geary'e göre akım-potansiyel eğrilerinin korozyon potansiyeli dolayı çizgiseldir. Çizgisel olan ± 7mV'luk aralığın eğimi ile korozyon akımı arasında aşağıdaki bağıntı vardır:

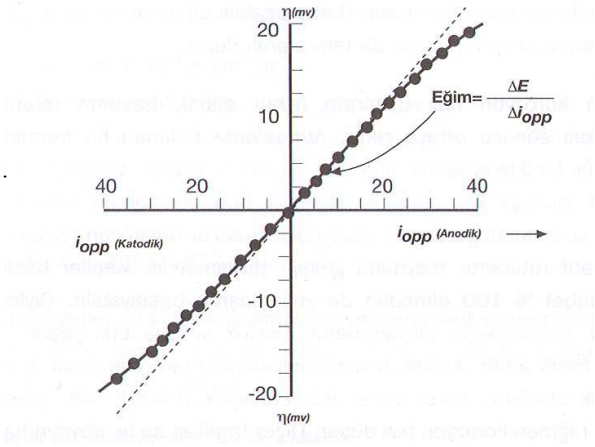
$$\Delta E / \Delta i = (1/i_{kor})[(b_a \,.\, b_c) / 2{,}3(b_a+b_c)] \quad (2.4)$$

$$B = (b_a \,.\, b_c) / 2{,}3(b_a+b_c) \quad (2.5)$$

$$R_p = (1/i_{kor}).B \quad (2.6)$$

$$i_{kor} = B.R_p^{-1} \quad (2.7)$$

Bu bağıntıda, R_p: Polarizasyon direnci, B ise anodik (b_a) ve katodik (b_c) Tafel eğimlerine bağlı bir sabittir. $\Delta E/\Delta i$ = akım-potansiyel eğrisinin eğimidir ve "polarizasyon direnci: R_p" olarak adlandırılır (x ekseni = i, y ekseni = E). Δi ya da ΔE farkı, sırasıyla korozyon potansiyelinden itibaren uygulanan akım ve potansiyeldir. Polarizasyon direncini belirlemek üzere çizilen bir eğri örnek olarak Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen bir akım-potansiyel eğrisi

Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi çok kolay ve hızlı bir yöntemdir. Deney elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasında ilk ölçülen potansiyel korozyon potansiyelidir. Bir üreteçten değişken bir direnç yardımıyla, deney elektrodu ile karşı elektrot arasına belirli akımlar uygulanır ve her akım uygulamasından sonra potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan miktarı kaydedilir. Korozyon potansiyeli sıfır noktası kabul edilerek 2 ya da 3 nokta daha belirlenirse (yaklaşık 10mV aralığında) hepsinden geçen ortalama bir doğru çizilerek eğimi hesaplanır. Aynı işlem hem anodik hem de katodik yönde uygulanır. Çizilen eğrinin eğimi polarizasyon direncidir. Bu nedenle iki yönde de aynı potansiyel aralığında çalışma zorunluluğu yoktur [Erbil, 1985; Wheat, 2002).

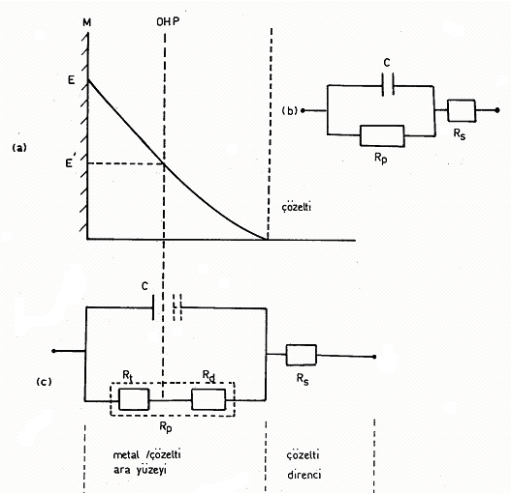
2.3.3 Alternatif akım (AC) impedansı yöntemi

Korozyon hızı belirleme yöntemlerinden birisi de elektrodun yüzey yapısını bozmayan elektrokimyasal bir teknik olan alternatif akım (AC) impedans tekniğidir. Yüksek

dirençli ortamlarda da ölçme yapılabilmesi, diğer yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır. Yöntemin özü, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım impedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Elektrot yüzeyine değişik frekans aralığında küçük genlikli, düşük frekanslı alternatif akım belli sürelerde uygulanmaktadır. Basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektriksel çift tabakanın kapasiteli bir kondansatöre eşdeğer olduğu varsayılarak Şekil 2.4b'deki elektronik eşdeğer devre verilmektedir. Şekil 2.4b'deki devreye göre toplam impedans (Z) aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$Z = R_S + \left(\frac{R_p}{1 + j\omega C R_p} \right) \tag{2.8}$$

(2.8) bağıntısında Rs çözelti direncini, ω alternatif akım frekansını ω=2πf göstermektedir ve $j = \sqrt{-1}$ dir.



M: Metal, **E:** Metalin elektrolit içindeki potansiyeli, **E':** Zeta potansiyeli, **OHP:** Dış Helmholtz tabakası, **C:** Çift tabakanın kapasite değeri, $\mathbf{R_t}$**:** Yük transfer direnci, $\mathbf{R_d}$**:** Difüz tabaka direnci, $\mathbf{R_p}$**:** polarizasyon direnci

Şekil 2.4. Metal/çözelti ara yüzeyindeki potansiyel dağılımı (a) ve ara yüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şemaları; kabul edilen genel şema (b), önerilen yeni şema (Erbil, 1987)

(2.8) bağıntısının düzenlenmesi ile

$$Z = R_S + \frac{R_p}{1 + (\omega C R_p)^2} - J \frac{\omega C R_p^{\,2}}{1 + (\omega C R_p)^2} \tag{2.9}$$

(2.9) bağıntısı elde edilir. Bu bağıntının sağ tarafındaki ilk iki terim gerçek impedans (Z'), son terim ise kompleks impedans (Z'') olarak tanımlanmaktadır.(2.9) bağıntısının sağ tarafındaki terimlerini;

$$Z' = R_s \frac{R_p}{1 + (\omega C R_p)^2} \tag{2.10}$$

$$Z'' = \frac{\omega C R_p^{\,2}}{1 + (\omega C R_p)^2} \tag{2.11}$$

Olarak yazıp (2.10) ve (2.11) bağıntıları arasında ω yok edilirse yarım daire denklemi elde edilir,

$$\left[Z' - \left(R_s + \frac{R_p}{2} \right) \right]^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \tag{2.12}$$

(2.12) bağıntısının ifade ettiği geometrik şekil, Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Şekil 2.5'ten kolayca görüleceği gibi (2.10) eşitliği yardımıyla;

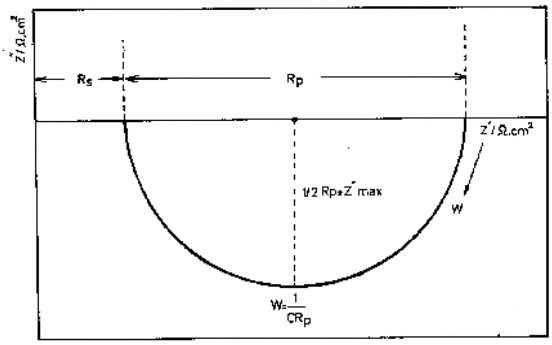
$$R_s + R_p = \lim_{\omega \to 0} (Z') \tag{2.13}$$

$$R_s = \lim_{\omega \to \infty} (Z') \tag{2.14}$$

Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde, ancak sistemin aktivasyon denetimli olması halinde polarizasyon direnci metal/çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen yük transfer direncine (R_t) karşılıktır. Diğer taraftan alternatif akım impedans yöntemiyle (2.10) ve (2.14) bağıntıları ve Şekil 2.5 yardımıyla elde edilen polarizasyon direncinin sadece yük transfer direncini ifade etmesi olanaksızdır. Şekil 2.4c 'de verilen eşdeğer devrede görüldüğü gibi A.C. yöntemi ile elde edilen R_p direnci iki bileşene ayrılmalıdır. Bu bileşenlerden biri metal/çözelti ara yüzeyinde yük transferi ile ilgili olan yük transfer direncidir (R_t). Diğer bileşen ise çift tabakanın difüz bölgesi ile ilgili olan difüz tabaka direncidir (R_d). Difüz tabakada yük transferi olmadığı bilinir ancak, iyon hareketlerine karşı (R_d) gibi bir direncin olacağı dikkate alınmalıdır. Buna göre toplam direnç yani polarizasyon direnci;

$$R_p = R_t + R_d \tag{2.15}$$

şeklinde olur.



Şekil 2.5. (2.12) bağıntısına göre çizilen şematik kompleks diyagram

Alternatif akım impedans yönteminde kullanılan teknik elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) olarak da belirtilir. Elde edilen sonuçlar Nyquist ve Bode diyagramları şeklinde gerçekleştirilir. Korozyon hızı belirlemek amacıyla yapılan ölçümler açık devre potansiyelinde yapılır. Genel olarak 5-10 mV genlik uygulanır. Bu yöntem yardımıyla ticari metal (demir, paslanmaz çelik, bakır gibi) yüzeyine elektrokimyasal olarak sentezlenen iletken polimer kaplamaların korozyon performanslarının belirlenmesi ve elde edilen diyagramların yorumlanması ile ilgili son yıllarda çok sayıda çalışma yapılmaktadır (Kousik vd., 2001; Patil vd., 2003; Tüken vd., 2007, Yalçınkaya vd., 2008).

2.4 Korozyonu Önleme Yöntemleri

2.4.1 Aktif koruma

2.4.1.1 Katodik koruma

Katodik koruma, metalin potansiyelini katodik yönde değiştirerek çözünmesini önleyen bir uygulamadır. Metallerin korozyona karşı katodik olarak korunmalarını sağlamak üzere uygulanan “katodik koruma potansiyeli” iki yoldan sağlanır:

1) <u>Bir dış enerji kaynağından potansiyel uygulayarak katodik koruma</u>: Bu amaçla bir elektroliz devresi kurulur. Devrede korunacak metal katot olacak şekilde bağlantı yapılır. Anot olarak dayanaklı bir metal ya da alaşım seçilir. Değişken bir direnç

aracılığı ile belirli bir miktar akım uygulayarak potansiyelin koruma potansiyeline gelmesi ve potansiyelin orada kalması sağlanır.

2) Kurban anot ile katodik koruma: Korunacak metalden daha aktif olan bir başka metal ya da alaşım, korunacak metale bağlanır. Aktif metal, çiftin anodu olacağından korunacak metal katot olur ve korozyona karşı korunmuş olur.

2.4.1.2 Anodik koruma

Anodik koruma, metalin potansiyelini korozyon potansiyeline göre daha anodik değerlerde tutarak korozyon hızının azaltılması yöntemidir. Bu yöntemin uygulanabilmesi metalin pasifleşmesi ile bağlantılıdır. Pasiflik bölgesinde uygulanan potansiyel, metalin daha fazla aşınmasını önler. Metal başlangıçta bir miktar çözünerek yüzeyini kapatır ve pasif bir tabaka oluşturur. Uygulanan anodik pasif potansiyelde, oluşan pasif tabakanın sürekliliği sağlanır. Bu yöntemle çalışılırken koşulların çok iyi araştırılması gerekmektedir. Yapılacak bir hata korozyonu daha da hızlandırabilir (Erbil, 1985).

2.4.2 Pasif koruma

2.4.2.1 Organik ve inorganik kaplama

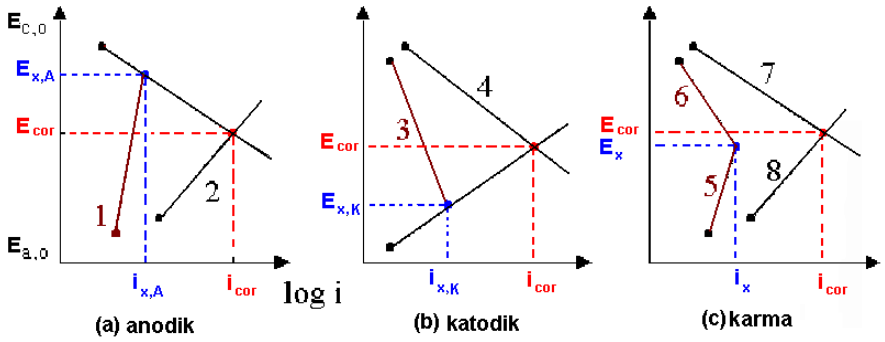
Metalin yüzeyini kaplayarak korozif ortamla bağlantısını kesmek, korozyondan koruma uygulamalarının en yaygın olanlarından biridir. Kaplamalar organik boyalarla veya metalik boyalarla yapılabilir. Kaplamanın iyi yapılabilmesi için kaplama yapılacak metalin yüzeyinin temiz ve kuru olması gerekmektedir. Kaplama iyi yapılmazsa, yani yüzeyde kaplanmamış metal kısımlar bulunursa kaplanmamış yüzeylerde korozyon daha hızlanır ve kaplanmamış halinden daha hızlı korozyon devam eder. Organik kaplamalar çeşitli boyalar, laklar, polimer maddeler kullanılarak yapılabilir. Organik boyalardan başka metalin yüzeyini kaplamada polivinilklorür (PVC), politetrafloretilen (teflon), epoksi reçineler, polistirenbütadien (Buna S) gibi termoplastik, termoset ve plastikler kullanılmaktadır (Erbil, 1984).

Metalik kaplamalarda, kaplama metali, kaplanacak malzemeden daha soy ise bu tür kaplama katodik kaplamadır. Kaplamanın çok sıkı olması ve yüzeyinin iyi kapanması

gerekir. Kaplama metali kaplanacak malzemeden daha az soy ise kaplama anodik kaplamadır. Kaplama metali kurban anot gibi etkir. Bu tür kaplamalarda yüzeyin kapatıcı olması şart değildir. İnorganik metalik olmayan kaplamalarda yüzey camsı maddelerle kaplanabilir veya yüzey uygun bir oksitle kaplanarak korozyona karşı bir koruma sağlanabilir.

2.4.2.2 İnhibitörlerle koruma

Korozif bir ortama az miktarda eklendiğinde korozyonu yavaşlatan maddelere inhibitör denir. İnhibitörler genelde organik bileşiklerdir, metal yüzeyinde adsorplanarak metalin çözünme ve metal yüzeyinde indirgenme tepkimelerini azaltırlar. Etkileri anodik ve/veya katodik tepkimeleri yavaşlatarak korozyon hızını azaltma şeklindedir. İnhibitörler, etkidikleri elektrokimyasal tepkime türüne göre Evans tarafından üç gruba ayrılmıştır (Şekil 2.6). Toplam korozyon tepkimesinin anodik dalını yavaşlatan inhibitörler "anodik inhibitörler", katodik dalını yavaşlatanlar "katodik inhibitörler", her iki dalı birlikte yavaşlatanlar ise "karma inhibitörler" olarak adlandırılmıştır. Bir inhibitör sadece anodik tepkimeyi önlüyorsa ya anot yüzeyine adsorplanan pozitif yüklü iyonlar nedeni ile metal iyonlarının çözeltiye geçişi zorlaşmakta ya da elektrodun pasifleşmesi sonucu korozyon tepkimesinin süreceği aktif alan azalmaktadır. Anodik inhibitörlerin tersine katodik inhibitörler metal yüzeyini kısmen pasifleştirme gibi bir özelliğe sahip değildirler.



Şekil 2.6. Evans diyagramlarında korozyon inhibitörlerinin etkilerinin gösterimi

Katodik inhibitörler, oksijen iyonlaşması, oksijenin katoda difüzyonu ve hidrojen iyonlarının indirgenmesi gibi katodik tepkimelerin basamaklarının ilerleme hızını yavaşlatarak korozyon hızını azaltırlar. Bu olaylar ise metal yüzeyinde bölgesel

korozyon oluşturmazlar. Karma inhibitörlerin etkilerini, ölçülen potansiyele göre tahmin etmek zordur. İnhibitörün ortamda bulunmadığı (i_1) ve ortamda bulunduğu (i_2) koşullarda saptanan korozyon akımları arasındaki farktan etkinlikleri saptanır. Çoğu zaman korozyon potansiyelleri fazla değişmez. Sistemin özelliklerine göre, anodik ya da katodik inhibitörlerin de karma inhibitör gibi davranması olanaklıdır.

Anodik inhibitörler:

Genel olarak anodik inhibitörler anyonlardır. Anyonlar anot bölgelerine doğru göç ederler, çoğu kez oksijenin de etkisiyle metali pasifleştirirler. Anodik inhibitörler genelde; ortofosfat, silikat, nitrit ve kromat gibi birçok inorganik inhibitörlerdir ve organik benzoat türü maddelerdir. Bir inhibitör sadece anodik reaksiyonu önlüyorsa, anot yüzeyinde adsorplanan pozitif yüklü iyonlar nedeniyle metal iyonlarının çözeltiye geçiş hızı azalmakta ya da metalin pasifleşmesi sonucu korozyon hızı azalmaktadır. Anodik inhibitörler korozyon potansiyelini pozitif değerlere kaydırarak metal yüzeyini pasifleştirdikleri için bu inhibitörlere "pasifleştirici inhibitörler" denilebilir. Anodik inhibitörler katodik inhibitörlerden daha etkindir. Bununla birlikte anodik inhibitörler ortama az miktarda eklendiklerinde korozyon hızını artırarak tehlikeli olabilirler. Bu nedenle anodik inhibitörler yeterince güvenli değildir.

Katodik inhibitörler:

Asitli ortamlarda hidrojen indirgenmesi, nötr ya da yaklaşık nötr ortamlarda oksijen indirgenmesi gibi katodik tepkime üzerine etkiyerek korozyon hızını yavaşlatan inhibitörlere katodik inhibitörler denir. Genel olarak bu inhibitörler katyonlardır. Katot bölgelerine göç ederler, kimyasal ya da elektrokimyasal olarak çökelirler ve yüzeyi yalıtırlar. Katodik inhibitörler katodik tepkimelerin ilerleme hızlarını yavaşlatarak korozyon hızını azaltır ve korozyon potansiyelini negatif değerlere kaydırır. Katodik inhibitörlerin korozyon hızını yavaşlatması iki türlü olabilir:

a) Metal yüzeyinde katot tepkimesinin sürdüğü alan küçüldüğü için hız azalır.
b) Katodik tepkime basamaklarından biri yavaşlatılarak korozyon hızı azaltılır.

Katodik inhibitörler bölgesel korozyona neden olmadığı için güvenli inhibitörlerdir. Çözelti içinde yeter miktarda bulunmasalar bile bir tehlike söz konusu değildir. Etkinliği daha az olmakla birlikte pratikte daha çok kullanılmaktadır.

Karma inhibitörler:

Karma inhibitörler hem anodik hem de katodik tepkimeler üzerine etkirler. Karma inhibitörler korozyon potansiyelini fazla değiştirmez, korozyon akımını küçültürler. (Erbil, 1984). Çeşitli inhibitörlerin etkinliği oksijen ya da kalsiyum iyonları ile daha çok artmaktadır. Araştırmalar iki inhibitörün birlikte eklenmesinin inhibitör etkisini arttırdığını ve küçük inhibitör derişimlerinde çukurcuk korozyonu tehlikesini de giderdiğini göstermiştir. Değişik iyonların metal yüzeyinde adsorplanma dereceleri onların adsorpsiyon enerjileri ile ilişkilidir ve en çok adsorplanabilenin etkinliği gözlenir. Bu tip karma inhibitörler çoğu kez, kromat ya da nitrit gibi oksitleyici bir özdek ile ortofosfat ya da silikat gibi çöktürücü bir özdekten oluşurlar. Örnek olarak otomobil radyatörlerinde en sık kullanılan nitrit + benzoat karışımı, tuzlu suda etkin olan kromat + ortofosfat karışımı verilebilir. Birçok durumlarda anodik ve katodik inhibitörler birlikte kullanılırlar, polifosfat + kromat gibi maddelerdir (Erbil, 1985; Üneri, 1998).

Asitli ortamda kullanılan inhibitörler:

Asitler, endüstrinin farklı alanlarında ve birçok teknolojik proseste kullanılırlar. Bu nedenle asitler içinde metal korozyonu ve böylece asitli ortamlarda inhibisyon çok önemlidir. Endüstride asit çözeltilerinin kullanıldığı alanlar; makine konstrüksiyonlarında ve metalürjide, yüzey tabakalarının uzaklaştırılması için yapılan pikling işlemleri, güç santrallerinde ve ısı mühendisliğinde ısı transfer düzeneklerinde yüzey filmleri ya da değişik tortular, bu arada korozyon ürünlerinin uzaklaştırılmasında, atom santrallerinin aktiviteyi sızdırmaması için kurulan izolasyon düzeneklerinin temizlenmesinde, petrol ve gaz endüstrisinde yüzeyde oluşan çeşitli birikintilerin giderilmesinde, roket teknolojisinde, birçok kimyasal ve petro kimyasal üretimi yapan endüstri dallarında, asit endüstrisinde v.b. olarak sıralanabilir. Asitli ortamlarda metal korozyonu birçok madde tarafından önlenebilir. Bunlar klorür, bromür, iyodür iyonları, karbon monoksit, periyodik sistemin 5. ve 6. grubundaki azot, fosfor, arsenik, oksijen,

sülfür, selenyum gibi elementleri yapısında bulunduran birçok organik maddelerdir. Organik moleküller yapılarında hetero atom grupları dışında ikili ya da üçlü bağlar bulundururlarsa daha etkin inhibitör özelliği gösterirler. Proteinler ve polisakkaritler gibi büyük molekül ağırlığına sahip organik moleküller de inhibitör özelliğine sahiptirler. Asitli ortamlarda metal korozyonuna karşı kullanılan inhibitörler çok çeşitli olmakla birlikte genel olarak kullanılanlar organik bileşiklerdir.

Adsorpsiyon inhibitörleri (iki yanlı etkiyen organik inhibitörler):

Bu inhibitörler en geniş sınıfı oluştururlar. Genel olarak bu inhibitörler organik bileşiklerdir, metal yüzeyinde adsorplanarak metalin çözünme ve metal yüzeyinde indirgenme tepkimelerini azaltırlar. Bu tip inhibitörler metalin bütün yüzeyinde adsorplandıklarından genel olarak çift etkiye sahiptirler, yani hem anodik hem de katodik olayları engellerler. Ama etkileri çoğu kez birbirinin aynı değildir.

Bu inhibitörler üç grupta toplanabilirler:
(1) Organik nitrit ve aminler gibi azot içeren bileşikler,
(2) HS^- ya da halkada kükürt içeren bileşikler,
(3) Hem kükürt hem azot içerenler, özellikle tiyokarbamitler.

Aminlerin adsorpsiyonu amin-metal bağlarının gücüne ve aminin çözünürlüğüne bağlıdır. Amin-metal bağının gücü azot atomunun elektron yoğunluğunun büyük olması ve bu elektronların koordinat bağ oluşturma kapasitesi ile ilgilidir. Alifatik aminlerin inhibitör gücü aşağıda verilen sıraya göre artar.
$NH_3 < RNH_2 < R_2NH < R_3N$
R,metil, propil, bütil ya da amil grupları olabilir.

Kükürt içeren inhibitörler genellikle azot bileşiklerinden daha etkindirler. Çünkü kükürt azottan daha iyi elektron vericidir, yani kükürdün adsorpsiyona götüren koordinat bağları oluşturma eğilimi daha büyüktür. Çoğu kez inhibitörün etkinliği molekül kütlesi ile artar. Sülfür inhibitörleri için (tiyol ve sülfürler) inhibitör etkisi aşağıdaki sıraya göre artar:
Metil < Etil < Propil < Bütil < Amil

Organik maddelerin inhibitör özelliği gösterebilmeleri için öncelikle metal yüzeyinde adsorplanmaları gerektiğine göre, adsorplanabilme özelliklerinin yapıları ile olan ilişkileri ve adsorplanabilme potansiyelleri çok önemlidir. Bir organik bileşiğin inhibitör olarak etkinliği, temel olarak aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi korozif ara yüzeyde su molekülünün yerine geçerek metal yüzeyinde tutulma eğilimine bağlıdır (Asshassi-Sorkhabi vd., 2006; Mallaiya vd., 2011; Solmaz vd., 2011).

$$Org_{(sol)} + nH_2O_{(ads)} \rightleftharpoons Org_{(ads)} + nH_2O_{(sol)}$$

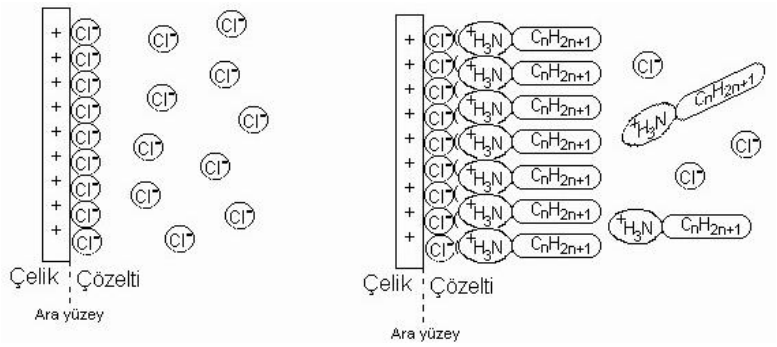
Adsorplanma özelliği; organik bileşiğin fonksiyonel yapısı, adsorplanabilme potansiyeli ve adsorpsiyonun gerçekleştiği gruplar üzerindeki elektron yoğunluğuna bağlıdır. Organik moleküllerde bulunan fonksiyonel grupların etkisi, elektron yoğunluğunun bu gruplar üzerinde daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Birçok organik molekül azot, sülfür, oksijen, selenyum ya da fosfor gibi atomlar içeren en az bir fonksiyonel gruba sahiptir. Sözü edilen atomlar, oldukça elektronegatif olup, aromatik hidrokarbonlar ya da siklik bileşikler gibi üzerinde elektron dağılımının sürekli değiştiği moleküllerde bile polarlaşmayı kolaylaştırmaktadır. Fonksiyonel gruplarda bulunan bazı elementlerin adsorpsiyona katkılarının aşağıdaki sıraya göre değiştiği ileri sürülmektedir:

Selenyum > sülfür > azot > oksijen

İnhibitörlerin yapısındaki aromatik halka ve çoklu bağlarda bulunan π–elektronları ile O, N, P, S v.b heteroatomlarını içeren işlevsel gruplardaki bağ yapmamış elektron çiftleri, geçiş metallerinin boş d-orbitallerine verilerek, bu moleküllerin metal yüzeyine kimyasal olarak tutunmaları sağlanır. Ayrıca, çökme, kompleks oluşumu, fiziksel tutunma v.b mekanizmalarla da inhibitör molekülleri metal yüzeyine tutunurlar (Luo vd., 1998a; Luo vd., 1998b).

Asidik ortamda alkil aminler ($R\text{-}NH_2$) protonlanarak, $R\text{-}NH_3^+$ oluştururlar. Pozitif yüklü çelik yüzeyine tutunamazlar, dolayısıyla alkil aminler, H_2SO_4 ortamında iyi bir inhibitör etkisi göstermezler. Klorürlü ortamda, negatif yüklü Cl^- iyonları pozitif yüklü çelik yüzeyine tutunurlar. Şekil 2.7'de görüldüğü gibi çift tabaka içinde;

$R\text{-}NH_3Cl \rightleftharpoons R\text{-}NH_3^+ + Cl^-$'ye ayrışır ($K_{çç} = [R\text{-}NH_3^+]\,[Cl^-]$). Çift tabakadaki (ara yüzeydeki) $[R\text{-}NH_3^+]$ ve $[Cl^-]$ çarpımı, çözünürlük çarpımına ulaştığında çift tabakada alkilaminyum klorür çökerek, koruyucu bir film tabakası oluşturur (Luo vd., 1998b).



Şekil 2.7. Amin klorürün asidik NaCl çözeltilerinde yumuşak demir yüzeyine çökmesinin şematik görünümü

Metal yüzeyine adsorpsiyon ile moleküllerin, korozyon süreci sırasında anodik ve/veya katodik tepkimeleri kontrol ettikleri ve inhibisyon etkinliğinin doğrudan doğruya adsorplamış inhibitörlerin miktarıyla orantılıdır. Adsorpsiyon prosesi süresince, inhibitör molekülünün işlevsel grubu ve yapısı önemli rol oynamakta ve metal yüzeyine nötral organik bileşiklerin adsorpsiyonu sırasında bir elektron transferi gerçekleşmektedir. Nötral türlere ek olarak protonlanmış inhibitör molekülleri katyonik formlarıyla negatif yüklenmiş metal yüzeyine, elektrostatik olarak da adsorplanırlar.

2.5 İnhibitör Etkinliklerinin Saptanmasında Dikkat Edilmesi Gereken İlkeler

Metal korozyonuna etkiyen faktörler çok çeşitli olduğundan inhibitör uygulamalarının etkin olabilmesi için bazı faktörlere dikkat edilmesi gerekmektedir.

Metalin türü; Metalin türü, inhibitör etkinliğini etkilemektedir. İnhibitörlerin etkinliği metalden metale farklıdır. Her hangi bir inhibitör bazı metaller için tamamen inhibitör etkisi gösterirken bir başka metal için aşındırıcı, tehlikeli bir iyon olabilmektedir. O**rtamın bileşimi;** İnhibitörlerin her metal için ayrı etki göstermeleri nedeniyle birden fazla metalin bir arada kullanıldığı sistemlerde sorun çıkabilir. Bu durumda tüm metalleri birlikte koruyabilecek karışımlar hazırlamak gerekir.

Çözeltinin pH'sı; İnhibitör kullanırken inhibitörün kullanılacağı ortama uygun seçilmesi gerekir. Asitli ortamlarda inhibitör etkinliği olan bir madde nötür veya bazik

bir ortamda etkin olmayabilir. Bütün inhibitörlerin etkin olduğu bir pH aralığı vardır. İnhibitör seçilirken kullanılacak sitemin pH'sı göz önüne alınmalıdır.

Çözelti sıcaklığı; Sıcaklığın etkisi inhibitörleri olumsuz yönde etkiler. Sıcaklığın artması inhibitörlerin etkinliği arttırabilir veya azaltabilir.

İnhibitörlerin yeterince etkin olabilmeleri için ortamda belirli derişimde bulunmaları gerekmektedir. İnhibitörün etkin olduğu en düşük derişimde kullanılması da ekonomik açıdan gereklidir. Ayrıca inhibitörler suda çözünmeli ve çevreye zararlı olmamalıdır. Sanayideki gelişmeye paralel olarak çevre sorunları önem kazanmıştır. İnhibitörün kullanımı sırasında kaçaklar ve belirli bir kullanım devresinden sonra dışarıya atılmaları çevre sorunları yaratabilir. Bunun için inhibitör seçimi yaparken titiz davranmak gerekmektedir (Erbil, 1985).

2.6 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olarak tarif edilebilir. Derişimin artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalması halinde de negatif adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon; atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunması şeklinde de ifade edilebilir. Tutunan taneciklerin, yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya, adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması eşitlik 2.16'ya göre adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \qquad (2.16)$$

Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısının -20 $kJmol^{-1}$ civarında olduğu tutunmalara, fiziksel adsorpsiyon, -200 $kJmol^{-1}$ civarında olan tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında, adsorplanan tanecikler (atom, molekül ya da iyon) ile katı yüzeyi arasında zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir (Sarıkaya, 2000).

2.6.1 Adsorpsiyon izotermleri

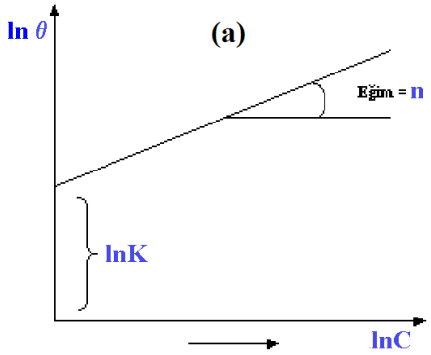
Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir (Sarıkaya, 2000).

2.6.1.1 Freundlich adsorpsiyon izotermi

Deneysel verilere dayanarak Freundlich izoterminde C; inhibitör derişimi, K; adsorpsiyon-desorpsiyon denge sabiti ve "n"de bir sabiti göstermektedir. Yukarıdaki bağıntı;

$$\ln\theta = \ln K + n \ln C \qquad (2.17)$$

şeklinde gösterilir ve ln θ ile ln C arasında grafik çizilirse Şekil 2.8'de görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan *ln K*, doğrunun eğiminden de "n" sabiti bulunur (Martinez, 2002).



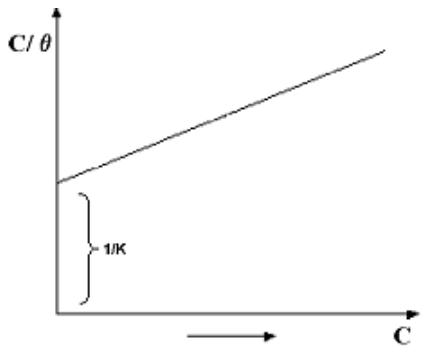
Şekil 2.8. Freundlich Adsorpsiyon izotermi

2.6.1.2 Langmuir adsorpsiyon izotermi

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel Ödülü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881–1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Langmuir, adsorpsiyonun tek moleküllü, adsorpsiyon dengesinin dinamik ve adsorpsiyon hızının madde derişimi ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile orantılı olduğu varsayımına dayanarak adsorpsiyon için kendi adı ile bilinen aşağıdaki bağıntıyı önermiştir (Sarıkaya, 2000).

$$(C / \theta) = (1/K) + C \qquad (2.18)$$

Burada θ: Kaplama kesri, C: İnhibitör derişimi, K: Adsorpsiyon denge sabitidir. C/θ ile C arasında grafik çizilirse Şekil 2.9'da görülen doğru elde edilir. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktadan 1/K bulunur (Emregül, 2003).



Şekil 2.9. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon hızı çıplak yüzey kesri ve bu yüzeye çarpan moleküllerin bulunduğu gazın basıncı ile doğru orantılıdır. Bir başka deyişle, çıplak yüzeye çarpan moleküllerin, aktivasyon enerjisi (E_a) ya da daha fazlasına sahip olanlarından, yüzeyde tutunabilenlerin sayısı, adsorpsiyon hızını vermektedir. Desorpsiyon hızı ise örtülü yüzey kesri ile doğru orantılıdır. Birinci dereceden bir kimyasal tepkime gibi ilerleyen desorpsiyon sırasında, yüzeyde titreşen adsorplanan-adsorplayıcı bağlarının, aktivasyon enerjisi (E_d) ya da daha fazlasına sahip olanlarından kopabilenlerin sayısı desorpsiyon hızını vermektedir.

Langmuir'in teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayandırılmıştır.

- Katı yüzeyi belli sayıda adsorpsiyon merkezi içerir. Herhangi bir sıcaklık ve basınçta dengede bu adsorpsiyon bölgelerinin θ gibi bir kesri adsorplanan moleküller tarafından işgal edilmiştir, 1-θ gibi bir kesri ise işgal edilmemiş durumdadır. Buna göre yüzeyin örtülü kesri θ ve örtülü olmayan kesri ise 1-θ olarak gösterilebilir.
- Her bir adsorpsiyon merkezine bir molekül tutunabilir.
- Adsorpsiyon ısısı bütün adsorpsiyon merkezleri için aynıdır ve yüzeyin örtülü kesrine, θ, bağlı değildir.
- Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiç bir etkileşme yoktur. Bir molekülün işgal edilmemiş bir merkeze bağlanması veya işgal ettiği bir noktayı terk etme şansı komşu adsorpsiyon merkezlerinin dolu olup olmamasına bağlı değildir (Sarıkaya, 2000).

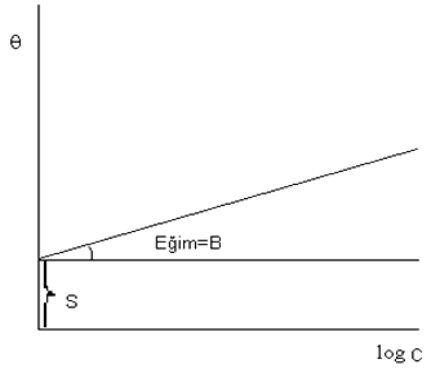
2.6.1.3 Temkin adsorpsiyon izotermi

Daha çok bir kimyasal adsorpsiyonu belirten Temkin İzotermi ise şu bağıntı ile verilemektedir.

$$\theta = B \log C + S \qquad (2.19)$$

Burada, θ, kaplama kesri; C, inhibitör derişimi, B ve S sabitlerdir.

Temkin adsorpsiyon izoterminin daha çok orta büyüklükteki kaplanma kesirlerinde ($0,2<\theta< 0,8$) geçerli olduğu kabul edilmektedir ve adsorpsiyon ısısına gereksinim vardır. θ-logC grafiği çizilerek doğrunun θ eksenini kestiği yerden S, eğimden B sabiti bulunur (Bayol, 2005).



Şekil 2.10. Temkin adsorpsiyon izotermi

2.6.1.4 Frumkin adsorpsiyon izotermi

Frumkin izotermini veren denklem

$$KC = [\theta/1-\theta] \exp [-2a\theta] \quad (2.20)$$

Yukarıda verilen denklemdeki adsorpsiyon denge sabitini bulmak için denklem düzenlenerek

$$\ln[\theta/C(1-\theta)] - \ln K = 2a\theta \quad (2.21)$$

denklem (2.21) elde edilir. ln [θ/C(1-θ)]' nın θ'ya karşı grafiği çizilir (Tekir, 2006).

2.6.1.5 Flory-Huggins adsorpsiyon izotermi

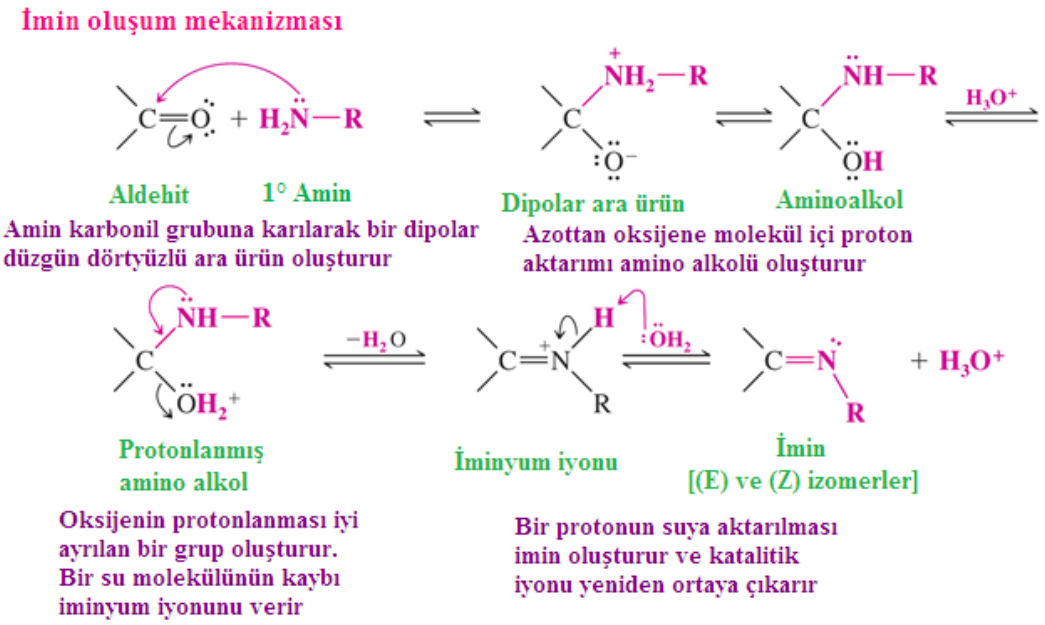
Flory-Huggins izotermini veren denklem

$$\log\left(\frac{\theta}{C}\right) = \log xK + x\log(1-\theta) \quad (2.22)$$

şeklindedir. C inhibitör konsantrasyonu, K adsorpsiyon denge sabiti, x bir inhibitör molekülü ile değiştirilmiş önceki adsorbe su moleküllerinin sayısı anlamına gelir. log(θ/C)'ye karşı log(1-θ) grafiği çizilerek K değeri hesaplanır.

2.7 Schiff Bazları

İlk defa 1864 yılında Alman kimyacısı H. Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondensasyonundan sentezlenen (Schiff, 1869) ve azometin grubu içeren ligandlara "Schiff Bazları" denir. Bu bileşiklerin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri oldukça geniş çaplı incelenmiştir. Aldehit ve ketonlar; primer (birincil R-NH_2) aminlerle tepkime vererek iminleri (RCH=NR veya R_2C=NR) oluştururlar. Ürün (E) ve (Z) izomerlerinin bir karışımıdır.



Şekil 2.11. İmin oluşum mekanizması

Schiff bazları türedikleri aminlerden daha güçlü korozyon inhibisyon etkinliği gösterirler. Çünkü Schiff bazı molekülünde boş π* orbitalleri bulunmaktadır. π* orbitalleri, geçiş metallerinin d-orbitallerinden elektronu geri alarak (geri bağlanma) var olan metal- inhibitör bağını stabilize ederler, bu durum aminlerde mümkün değildir (Hosseini vd., 2003).

Korozyon çalışmalarında Schiff bazı, sentez tepkimesi sırasında yan ürün oluşumunun az olması, ucuz ve kolay elde edilebilmesi, yüksek saflıkla elde edilebilmesi, π orbitalleri içermesi, aromatik halkada V. ve VI. gruptaki elementleri (azot, fosfor, arsenik, oksijen, sülfür, selenyum) içeren Schiff bazlarının sentezinin yapılabilmesigibi nedenlerden dolayı tercih edilmektedir (Çalışkan, 2012).

Günümüzde, yapılan çalışmalar incelendiğinde, Schiff bazı sentezlerinin ciddi boyutlarda çalışıldığı görülmektedir. Literatürde Schiff bazlarının katalitik ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesinin yanında, hem yeni tür bileşikler elde etmeye hem de farklı uygulama alanları bulmaya yönelik çalışmalar devam etmektedir. Azot, kükürt ve fosfor gibi elektronegatif fonksiyonel atomlar içeren ya da yapısında konjuge çift bağ bulunduran Schiff bazı türündeki organik bileşiklerin asidik ortamdaki birçok metal ve alaşımlarının korozyonu üzerine etkisi araştırılmaktadır (Cruz vd., 2004).
Schiff bazları, metal yüzeyinde adsorplanarak inhibitör etkisi göstermektedirler. Schiff bazlarının adsorpsiyon yoluyla korozyon inhibisyon mekanizmasını öngörmek için

metalin korozyon mekanizmasının bilinmesi gerekmektedir. Hidroklorik asitte demirin ve çeliğin korozyonu için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir. Bu mekanizmaya göre demirin anodik çözünmesi aşağıdaki basamakları izlemektedir (Solmaz vd., 2008; Keleş vd., 2008):

$$Fe + Cl^- \rightleftharpoons (FeCl^-)_{ads} \quad (2.23)$$

$$(FeCl^-)_{ads} \rightleftharpoons (FeCl)_{ads} + e^- \quad (2.24)$$

$$(FeCl)_{ads} \rightleftharpoons FeCl^+ + e^- \quad (2.25)$$

$$FeCl^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + Cl^- \quad (2.26)$$

Katodik hidrojen çıkışı aşağıdaki basamakları izlemektedir (Zhang vd., 2009; Yurt vd., 2004):

$$Fe + H^+ \rightleftharpoons (FeH^+)_{ads} \quad (2.27)$$

$$(FeH^+)_{ads} + e^- \rightarrow (FeH)_{ads} \quad (2.28)$$

$$(FeH)_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow Fe + H_2 \quad (2.29)$$

Asidik ortamda Schiff bazı molekülleri protonlanmış türler halinde bulunurlar (Asshassi-Sorkhabi vd., 2006). Protonlanmış Schiff bazı moleküllerinin inhibitör performansı üç adsorpsiyon mekanizmasıyla açıklanmaktadır (Ahamad vd., 2010b):

Adsorpsiyon, metalin yüzeyine adsorplanmış anyonlar [$(FeCl^-)_{ads}$türleri] dolayısıyla negatif yüklenmiş yüzey ile inhibitörün pozitif yükü arasındaki elektrostatik etkileşimle meydana gelir. Protonlanmış haldeki molekülün pozitif yüklü kısmı, negatif yüklü yüzeye yönlenmektedir (fiziksel adsorpsiyon).

Protonlanmış moleküller, hidrojen iyonlarıyla yarış halinde çeliğin katodik bölgelerinde adsorplanırlar. Böylece, katodik tepkimenin polarizasyon aktivasyonu artar (fiziksel adsorpsiyon).

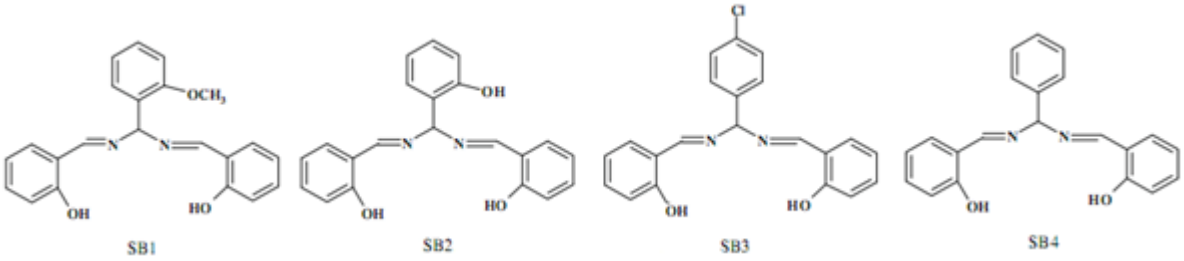
Schiff bazlarının kimyasal adsorpsiyonu, Schiff bazlarının π orbitalleri ve/veya Schiff bazlarının protonlanarak fiziksel olarak adsorplanmış hallerinin deprotonlanmasıyla

oluşan azot ve oksijen atomlarının üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinin metalin boş d orbitaliile etkileşiminden meydana gelmektedir (kimyasal adsorpsiyon).

BÖLÜM III

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Soltani vd. (2010), 2,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonu üzerine N, N'-bis (salisilidin)-2-metoksifenil **(SB1)**, N, N'- bis salisilidin)-2-hidroksifenil **(SB2)**, N, N'- bis (salisilidin)-4-klorofenil metandiamin **(SB3)**, N, N'- bis (salisilidin)-fenil metandiamin **(SB4)** dört double Schiff bazının inhibisyon etkisini potansiyodinamik polarizasyon eğrisi, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, kütle kaybı ölçümleri ile çalışmışlardır.

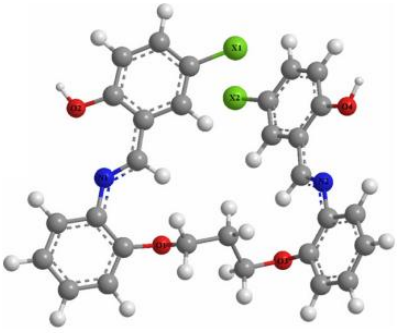


Şekil 3.1. SB1, SB2, SB3 ve SB4 Schiff bazlarının molekül yapıları

İnhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon akımı azalmış, korozyon potansiyeli hafifçe daha pozitif değerlere kaymış ve inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. Bu inhibitörler anodik ve katodik Tafel eğimlerinde hiçbir değişikliğe neden olmamıştır. İnhibitörler ilk olarak çelik yüzeyine adsorplanmış, anodik ve katodik reaksiyon mekanizmalarını etkilemeksizin sadece demir yüzeyinin reaksiyon bölgelerini bloke ederek korozyonu engellemiştir. İnhibitörler Langmuir adsorpsiyon izotermine göre çelik yüzey üzerine adsorplanmıştır. Adsorpsiyon izoterminden adsorpsiyon süreci için bazı termodinamik veriler hesaplanmıştır. Schiff bazlarının negatif $\Delta G°_{ads}$ değerleri, adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermiştir. 25 °C'de SB1, SB2, SB3 ve SB4 inhibitörlerinin sırasıyla $\Delta G°_{ads}$ değerleri -38,73 kJ/mol, -36,75 kJ/mol, -35,04 kJ/mol, ve -35,75 kJ/mol olarak bulunmuştur. E_a, ΔH^*, ΔS^* gibi kinetik aktivasyon parametreleri inhibisiyon süreci ve korozyon üzerine sıcaklığın etkisi ile değerlendirilmiştir. Sıcaklık arttıkça dört double Schiff bazının inhibisyon etkinliği azalmıştır. İkinci benzen halkasında kesişen fark OH ve OCH_3 gruplarının yer değiştirmelerinden kaynaklanmaktadır. Elektrot yüzeyi ile etkileşen benzen halkası ve OH ya da OCH_3 gruplarının O atomlarının etkisinin C=N gruplarının etkisinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Yüzey alanı ile

etkileşen ikinci benzen halkası SB1 ve SB2' de göz önüne alındığında SB3 ve SB4'ten daha iyi davranmıştır. Kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmış E_{LUMO}, E_{HOMO}, ΔE ve dipol moment (μ) hesaplanmıştır ve karşılık gelen inhibisyon etkinliği ile ilişkili olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon serbest enerji değerleri ve kuantum kimyasal hesaplamalar bu Schiff bazlarının adsorpsiyonun iki tip yani fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermiştir.

Yurt vd. (2010), çalışmalarında yeni sentezlenen üç Schiff bazının yani, 1,3-bis[2-(2hidroksi benzilidinamino) fenoksi] propan **(P1)**, 1,3-bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenzilidinamino)fenoksi] propan **(P2)** ve 1,3-bis[2-(5-bromo-2-hidroksibenzilidinamino) fenoksi] propan'ın **(P3)**, 0,1 M HCl içindeki yumuşak çeliğin korozyonuna etkisini potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır.

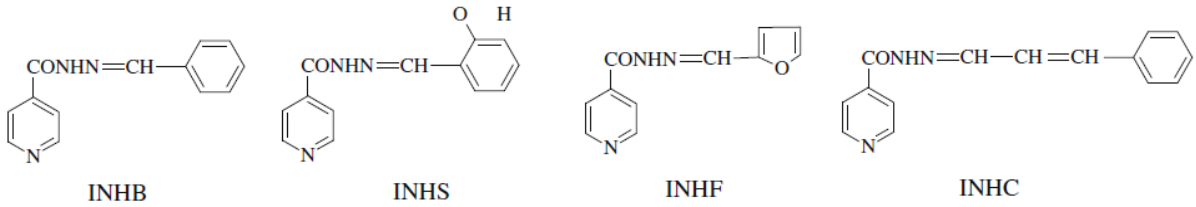


Şekil 3.2. İncelenen Schiff bazlarının moleküler yapıları
(P1; X=H, P2; X=Cl, P3; X=Br)

Polarizasyon ölçümleri, çeliğin asidik korozyonuna P2 ve P3'ün çoğunlukla katodik inhibitör olarak davrandığını P1'in karma tip inhibitör olarak davrandığını göstermektedir. İnhibisyonu incelenen Schiff bazlarının etkinlik değerleri P1> P3> P2 şeklindedir. Brom ve klor ile substitue olmuş benzen halkası içeren P3 ve P2 Schiff bazlarının inhibisyon etkinliği sübstitue olmamış benzen halkası içeren P1 Schiff bazı ile karşılaştırıldığında azalmıştır. Bu farklılık Br ve Cl gibi elektron alıcı grupların varlığı ile açıklanmıştır. P2 ve P3'te benzen halkası üzerinde Cl ve Br atomlarının varlığı imin grubu, oksijen ve ayrıca benzen halkası üzerindeki yük yoğunluğunun azalması gerektiğini göstermiştir. Tüm elektrokimyasal ölçümler, inhibitör konsantrasyonu arttıkça inhibisyon etkinliğinin arttığını göstermiştir. Bu çoğunlukla çelik yüzeyinde adsorplanan inhibitörlerin engelleyici etkilerini ortaya koymuştur. Bu

inhibitörlerin adsorpsiyonu Temkin adsorpsiyon izotermine uymuştur. Temkin izoterminden hesaplanan negatif ΔG_{ads} değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermiştir. P1, P2 ve P3 Schiff bazlarının 25 ºC'de 0,1 M HCl çözeltisinde ΔG_{ads} değerleri sırasıyla -51,141 kJ/mol, -48,882 kJ/mol ve -49,239 kJ/mol olarak bulunmuştur. İnhibitörlerin adsorpsiyon yetenekleri ve onların moleküler yapıları arasındaki ilişki MNDO yarı-deneysel yöntem tarafından kuantum kimyasal parametreleri kullanılarak incelenmiştir. Hesaplanan kuantum kimyasal parametreler Schiff bazlarının kimyasal mekanizma ile çelik yüzeyinde adsorbe olduğunu göstermiştir.

Ahamad vd. (2010), çalışmalarında N'-(fenilmetilen)izonikotinohidrazid **(INHB)**, N'-(2-hidroksibenzilidin) izonikotinohidrazid **(INHS)**, N'-(furan-2-ylmetilen) izonikotinohidrazid **(INHF)** ve N'-(3-fenil-allilidin) izonikotinohidrazid **(INHC)** dört Schiff bazının 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliği korozyondan koruma etkilerini kütle kaybı, elektrokimyasal ölçümler ve kuantum kimyasal hesaplamaları kullanarak incelemişlerdir.

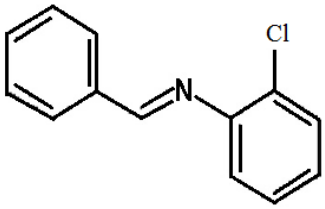


Şekil 3.3. INHB, INHS, INHF ve INHC Schiff bazlarının moleküler yapıları

Tüm bileşikler optimum konsantrasyonlarında % 90'ın üzerinde inhibisyon etkinliği göstermiştir. 35 °C'de gerçekleştirilen kütle kaybı ölçümlerinde inhibitör konsantrasyonu arttıkça inhibisyon etkinliği artmış, maksimum inhibisyon etkinliği (%E), optimum konsantrasyonlarda elde edilmiştir. INHB, INHS, INHF inhibitörleri için 300 ppm'de sırasıyla % 92,9, % 90,5, % 93,8 olarak ve INHC için 200 ppm'de % 99,5 olarak bulunmuştur. Korozyon aktivasyon enerjisi (E_a) ve diğer termodinamik parametrelerin korozyona karşı koruma mekanizmaları ayrıntılı olarak hesaplanmıştır. Korozyon aktivasyon enerjisi değerleri 1,0 M HCl çözeltisi ve optimum konsantrasyonlarda INHB, INHS, INHF, INHC içeren çözeltilerde sırasıyla 29,159 kJ/mol, 77,438 kJ/mol, 87,787 kJ/mol, 81,828 kJ/mol ve 52,713 kJ/mol olarak bulunmuştur. Yumuşak çelik yüzeyinde inhibitörlerin adsorpsiyonu Langmiur adsorpsiyon izotermine uymaktadır. İzotermden elde edilen negatif $\Delta G°$ ve $\Delta H°$

değerleri yumuşak çelik yüzeyinde Schiff bazlarının adsorpsiyonun kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. Polarizasyon çalışmalarında, optimum konsantrasyonlarda Schiff bazı varlığında korozyon potansiyelinde (E_{cor}) fazla bir değişim gözlenmezken korozyon akım yoğunluğu ($İ_{cor}$) azalmıştır. Çalışılan Schiff bazları hem anodik hem katodik reaksiyonlar üzerine etki ederek karma tip inhibitör olarak davranmışlardır. Polarizasyon ölçümleri sonucunda inhibisyon etkinliği sıralaması INHC > INHF > INHB > INHS şeklindedir. Yüksek sıcaklıklarda inhibitör moleküllerinin desorpsiyonu arttığından sıcaklık artışı ile Schiff bazlarının inhibisyon etkinliği azalmıştır. Hesaplanan kuantum kimyasal özellikleri yani, elektron ilgisi (EA) ve moleküler bant boşluğu (ΔE_{MBG}), deneysel inhibisyon etkinliği ile iyi bir ilişki göstermiştir. Schiff bazlarının artan inhibisyon etkinliğine karşın daha düşük EA ve ΔE_{MBG} değerleri elde edilmiştir.

Patel vd. (2011), çalışmalarında o-Kloroanilin-N-benzilidin'i (o-CANB) yeni bir korozyon inhibitörü olarak sentezlemiş ve 1,0 M hidroklorik asitte saf alüminyum'un korozyonuna karşı inhibitör performansını kimyasal yöntem (kütle kaybı), polarizasyon yöntemi ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) kullanarak araştırmışlardır.



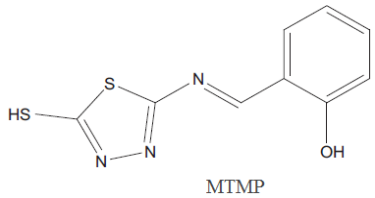
o-CANB

Şekil 3.4. Çalışılan inhibitörün kimyasal yapısı

35-65°C arasında asidik ortamda gerçekleştirilen kütle kaybı ölçümlerinde o-CANB konsantrasyonu arttıkça inhibisyon etkinliği artmış ve maksimum değer % 99'un üzerine çıkmıştır ancak sıcaklık arttıkça inhibisyon etkinliği azalmıştır. İnhibitör konsantrasyonu arttıkça inhibisyon etkinliğinin artması inhibitörün adsorpsiyon inhibitörü olduğunu göstermiştir. İnhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla azalması metal yüzeyinde inhibitör moleküllerinin desorpsiyonunu göstermektedir. Polarizasyon ölçümleri yüksek konsantrasyonlarda korozyon potansiyelinin negatife kaydığını ve inhibitör moleküllerinin anodik reaksiyondan çok katodik reaksiyon üzerine etki ettiğini göstermiştir. Bunun sonucunda inhibitörün katot üzerinde baskın bir etki ile karma tip olduğu ortaya çıkmıştır. İmpedans ölçümleri inhibitörün konsantrasyonunda bir artış ile

yük transfer direncinin (R_{ct}) arttığını ve çift tabaka kapasitansın (C_{dt}) azaldığını göstermiştir. Kütle kaybı, polarizasyon yöntemi ve EIS ölçümlerinden elde edilen inhibisyon etkinliği değerlerinin birbirleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Asit çözeltisinde metal yüzeyine inhibitörün adsorpsiyonu Langmiur adsorpsiyon izotermine uymuştur. Adsorpsiyon izoterminden elde edilen ΔG_{ads} değeri -32,6 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔG_{ads} değerinin negatif olması asdsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini -32,6 kJ/mol olması adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermiştir.

Solmaz vd. (2011), çalışmalarında 2-((5-merkapto-1,3,4-tiadiazol-2-ylimino)metil)fenol (MTMP) Schiff bazının 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çelik korozyonuna inhibisyon etkisini kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon eğrisi, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve lineer polarizasyon direnci gibi teknikler kullanarak araştırmışlardır.

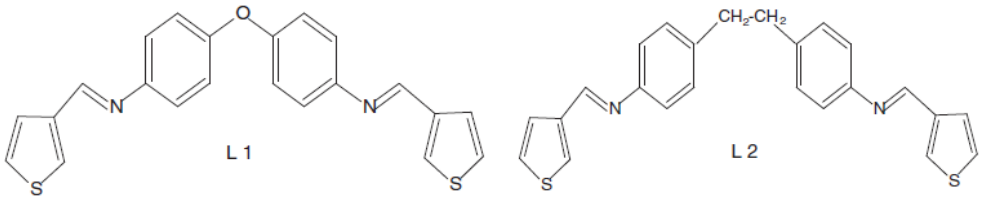


Şekil 3.5. Çalışılan MTMP Schiff bazının yapısı

Kütle kaybı ölçümlerinde konsantrasyon arttıkça Schiff bazı moleküllerinin metal yüzeyinde adsorplandığı ve kütle kaybının azaldığı görülmüştür. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen değerler kütle kaybında hesaplanan değerler ile paralel olarak bulunmuştur. İnhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon potansiyeli negatif değerlere kaymış korozyon akımı azalmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Schiff bazının hem anodik çözünme reaksiyonlarını hem de katodik hidrojen indirgenme reaksiyonlarını inhibe ettiğini göstermiştir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisinde Schiff bazı konsantrasyonu arttıkça R_p değeri artmış CPE değeri azalmıştır. MTMP moleküllerinin adsorpsiyonu çift tabakanın kalınlığını artırmış ve kapasitansı azaltmıştır. LPR ölçümleri ile de % İE ve R_p değerleri elde edilmiştir. Elde edilen bu değerle EIS ölçümleri ile elde edilen değerler ile karşılaştırıldığında paralellik gözlenmiştir. MTMP Schiff bazı 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonu üzerine kayda değer inhibisyon etkinliği göstermiştir. Polarizasyon ölçümleri Schiff bazının katodik reaksiyon kontrollü karma tip inhibitör olduğunu göstermiştir.

İnhibisyon etkinliği inhibitör konsantrasyonuna bağlı olup 1,0 mM MTMP'de % 97 olmuştur. MTMP'nin kayda değer inhibisyon etkinliği ele alındığında inhibitör moleküllerinin aktif merkezler üzerinden elektrot yüzeyinde adsorplanarak korozyonu önlediği görülmüştür. MTMP moleküllerinin yumuşak çelik üzerine adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Langmuir adsorpsiyon izoterminden elde elden K_{ads} değerinden ΔG^o_{ads} değeri -39,18 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. ΔG^o_{ads} değerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ve -40 kJ/mol'e yakın olması adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyondan çok kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermiştir.

Issaadi vd. (2011), çalışmalarında iki Schiff bazının 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonu üzerine inhibisyon etkisini elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve Tafel polarizasyon ölçümleri kullanarak araştırmışlardır. Schiff bazları 4,4'-bis(3-karboksaldehit tiyofen) difenil diimino eter **(L_1)** ve 4,4'-bis(3- karboksaldehit tiyofen) difenil diimino etan **(L_2)**, 3-karboksaldehit tiyofen ve karşılık gelen amin kullanılarak sentezlenmiştir.

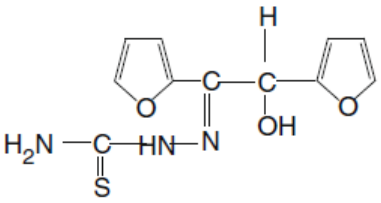


Şekil 3.6. L_1 ve L_2 inhibitörlerinin kimyasal yapısı

Tafel polarizasyon ölçümlerinden korozyon potansiyeli (E_{cor}), anodik ve katodik Tafel eğimleri (b_a, b_c) ve korozyon akım yoğunluğu (i_{cor}) değerleri elde edilmiştir. Sentezlenen Schiff bazları konsantrasyon arttıkça yumuşak çelik korozyonunun hem anodik hem de katodik reaksiyonlarını inhibe etmiştir. Sentezlenen inhibitörlerin eklenmesi ile anodik çözünme azalmış katodik hidrojen indirgenme reaksiyonu gecikmiştir. Polarizasyon eğrileri her iki bileşiğinde karma tip (katodik/anodik) inhibitör olduğunu ve bileşiklerin konsantrasyonunun artması ile inhibisyon etkinliğinin (% İE) arttığını göstermiştir. $5x10^{-3}$ M'da L_1 için maksimum inhibisyon etkinliği % 92, aynı konsantrasyonda L_2 için % 88,6 olarak belirlenmiştir. Molekülün simetrik parçaları boyunca elektronik yoğunluğu değiştiren oksijen atomunun köprü etkisi nedeniyle L_1 ve L_2'nin inhibisyon etkinliği arasında farklılık olmuştur. Bu inhibitörler anodik ve katodik

Tafel eğrilerinde değişikliğe neden olmuş ve sentezlenen inhibitörlerin farklı konsantrasyonlarının varlığında E_{cor} değelerinin kaydığı gözlenmiştir. EIS ölçümlerinde inhibitör konsantrasyonu arttıkça R_p değerleri artmış C_{dl} değerleri azalmıştır. Elde edilen R_p değerlerinden de % İE değerleri hesaplanmış ve Tafel polarizasyon ölçümlerinden elde edilen değerlerle aynı olarak bulunmuştur. İnhibisyon etkinliklerinin moleküler yapı ve konsantrasyona bağlı olduğu ileri sürülmüştür. Bileşiklerin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Langmuir adsorpsiyon izoterminden K_{ads} değerleri L_1 ve L_2 için sırasıyla $7{,}74x10^3$ ve $4{,}46x10^3$ olarak elde edilmiş ve bu değerlerden ΔG^o_{ads} değerleri sırasıyla -32,16 kJ/mol ve -30,79 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. ΔG^o_{ads}'nin negatif değerleri metal yüzeyine bu moleküllerin adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ve -40 kJ/mol'den düşük olması adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermiştir.

Jacob vd. (2010), çalışmalarında heterosiklik bir Schiff bazı olan furoin tiyosemikarbazon'un (FTSC) 1,0 M HCl çözeltisinde 30 °C'de yumuşak çeliğin korozyonuna inhibisyon etkisini kütle kaybı, Tafel polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniklerini kullanarak araştırmışlardır.



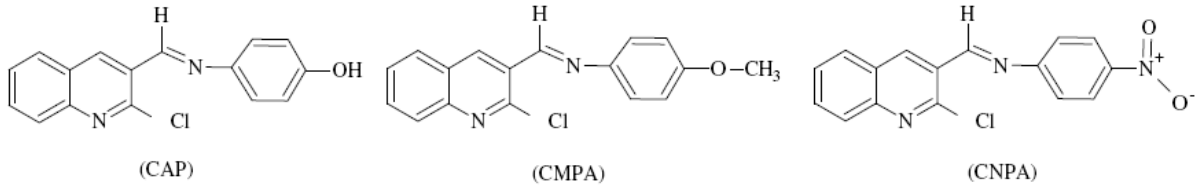
FTSC

Şekil 3.7. Schiff bazı furoin tiyosemikarbazonun yapısı

Furoin tiyosemikarbazon (FTSC) HCl ortamında düşük konsantrasyonlarda bile yumuşak çeliğe karşı iyi bir korozyon inhibisyon etkinliği göstermiştir. Kütle kaybı ölçümleri farklı konsantrasyonlarda ve yedi gün boyunca gerçekleştirilmiş konsantrasyon arttıkça kütle kaybı azalmış zaman arttıkça kütle kaybı artmıştır. ilk 24 saat için yüzde inhibisyon etkinliği değerleri hesaplanmış konsantrasyon arttıkça bu değer artmıştır. Konsantrasyon arttıkça inhibisyon etkinliğinin artması Schiff bazı moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonunu göstermiştir. Schiff bazının yüksek inhibisyon etkinliği göstermesine FTSC molekülünde sülfür, oksijen, azot atomlarının ve azometin grubunun varlığı neden olmuştur. İnhibisyon etkinliği sıcaklıkla da değerlendirilmiş yüksek sıcaklıklarda metal yüzeyine adsorplanan inhibitör

moleküllerinin desorpsiyonu gerçekleştiğinden sıcaklık arttıkça inhibisyon etkinliğinin azaldığı bulunmuştur. Schiff bazı ve amini olan tiyosemikarbazid'in inhibisyon etkinliği kıyaslanmış –C=N- grubunun varlığı nedeniyle Schiff bazının tiyosemikarbazid'den yüksek inhibisyon etkinliğine sahip olduğu bulunmuştur. Tafel polarizasyon ölçümlerinde kritik inhibitör konsantrasyonunda ($2x10^{-3}$ M) maksimum etkinlik elde edildikten sonra inhibitör konsantrasyonu arttıkça ($3x10^{-3}$ M) inhibisyon etkinliği azalmıştır. Schiff bazı anodik ve katodik reaksiyonlar üzerine etki ederek karma tip inhibitör olarak davranmıştır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümlerinde konsantrasyon arttıkça CPE değerleri azalmıştır. Elektriksel çift tabakanın kalınlığındaki artma ya da bölgesel dielektrik sabitindeki azalma CPE değerlerinde azalmaya neden olmuştur. Yumuşak çelik yüzeyinde furoin tiyosemikarbazonun adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur.

Prabhu vd. (2008), çalışmalarında 4-{[(1Z)-(2-klorokinolin-3-yl)metilen]amino} fenol (CAP), N-[(1Z)-(2-klorokinolin-yl)metilen]-N-(4-metoksifenil)amin (CMPA) ve N-[(1E)-(2-klorokinolin-3-yl)metilen]-N-(4-nitrofenil)amin'in (CNPA) 1,0 M HCl'de 300 K'de yumuşak çelik korozyonu üzerine inhibisyon etkinliğini kütle kaybı, polarizasyon ve elektrokimyasal impedans tekniklerini kullanarak araştırmışlardır.



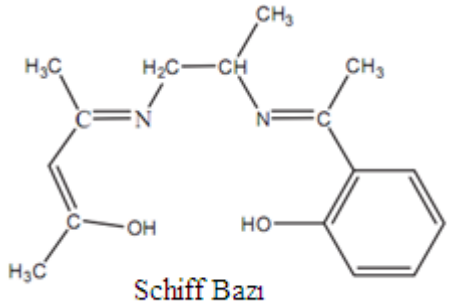
Şekil 3.8. CAP, CMPA ve CNPA moleküllerinin yapısı

Kütle kaybı ölçümleri sonucunda üç Schiff bazının da konsantrasyon arttıkça inhibisyon etkinliği artmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmalarında katodik eğriler anodik eğrilerden daha fazla polarize olmuştur. Korozyon potansiyeli E_{cor}, anodik ve katodik Tafel eğimleri (b_a, b_c), korozyon akım yoğunluğu icor ve inhibisyon etkinliği değerleri (%İE) elde edilmiştir. Üç Schiff bazında da konsantrasyon arttıkça korozyon potansiyeli katodik değerlere kaymış inhibisyon etkinliği artmıştır. Maksimum inhibisyon etkinliği $30x10^{-5}$ M CAP içeren çözeltide % 97 olarak elde edilmiştir. Polarizasyon eğrileri düşük akım yoğunluğu bölgelerine kaymış, inhibitör konsantrasyonu arttıkça b_c değerleri artmıştır. Yüksek b_c değerleri katodik indirgenme hızının yavaşladığını göstermiştir. Schiff bazları anodik reaksiyondan daha çok katodik reaksiyonu etkilemiş

ve eklenen Schiff bazları yumuşak çelik yüzey üzerinde hidrojen indirgenme reaksiyonunun hızını kontrol etmiştir. Schiff bazları iyi bir inhibitör olarak davranmış ve konsantrasyon arttıkça inhibisyon etkinliği artmıştır. Schiff bazlarının çalışmada kullanılan konsantrasyonları çok küçük olduğu halde ($0,6x10^{-5}$ - $30,0x10^{-5}$ M) aktivitesi büyüktür. Yüksek aktiflik ve etkinlik muhtemelen aromatik halkalar ve C=N grubunun varlığından kaynaklanmaktadır. İnhibisyon etkinliği değerleri CMPA ve CNPA göre CAP'ın daha büyüktür. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi çalışmalarında konsantrasyon arttıkça yük transfer direnci artmış, kapasitans değerleri azalmıştır. Kapasitansın azalması ile bölgesel dielektrik sabiti azalmış ve elektriksel çift tabakanın kalınlığı artmıştır. İnhibitör etkinlik sıralaması CAP > CMPA > CNPA şeklindedir. Fenolik (-OH) grup O atomu üzerindeki bağ yapmamış elektronların varlığı nedeniyle (kuvvetlice aktif) elektron vericidir, imin -N(>C=N) üzerinde elektron yoğunluğu artar. Metal ile CAP moleküllerinin bağlayıcılığı ile daha yüksek inhibisyon etkinliği göstermiştir. Ancak metoksi ($-OCH_3$) grubu (orta derecede aktif) fenolik (-OH) grubundan daha zayıf elektron vericidir ve CMPA CAP'den az inhibisyon etkinliği göstermiştir. Diğer taraftan nitro ($-NO_2$) grubu elektron çekicidir (kesinlikle deaktif) vemetal ile imin-N bağınınzayıfolmasına neden olduğundan CNPA en düşük inhibisyon etkinliğini göstermiştir. Bazı yumuşak çelik örnekleri SEM ile incelenmiştir. SEM görüntüleri 1,0 M HCl çözeltisine daldırılmış metal örneklerinin yüzeylerinin çukur ve boşluklarla dolu ve korozyon ürünleri ile kaplı pürüzlü bir yüzeye sahip olduğunu ancak inhibitör çözeltisine daldırılmış örneklerin yüzeyinin pürüzsüz ve daha iyi koşullara sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu inhibitör moleküllerinin korozyon hızını yavaşlattığını ve çelik yüzey üzerinde organik film oluşturarak demirin çözünmesini engellediğini göstermiştir. SEM görüntüleri katodik reaksiyon hızında eşzamanlı azalma ile anodik bölgelerin sayısında azalma olduğunu göstermiştir. Bütün inhibitörlerin Langmuir adsorpsiyon izotermine göre yumuşak çelik yüzeyinde adsorplandığı bulunmuştur. Adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG_{ads}) -40,387 kJ/mol olarak bulunmuş, bu değerin düşük ve negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden ve fiziksel olduğunu göstermiştir. Sağlanan inhibisyon etkinliği aromatik halkalar ve elektronca zengin N atomunun varlığı nedeniyle inhibitör molekülleri tarafından sağlanmıştır.

Mallaiya vd. (2011), yumuşak çelik korozyonu için 2,6-Pentandion ve 1,2-propilendiamin'den sentezlenen yeni Schiff bazının korozyona karşı koruma etkinliği

1,0 M HCl ve 0,5 M H_2SO_4 çözeltilerinde kütle kaybı ölçümleri, elektrokimyasal impedans ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerini kullanarak incelemişlerdir.

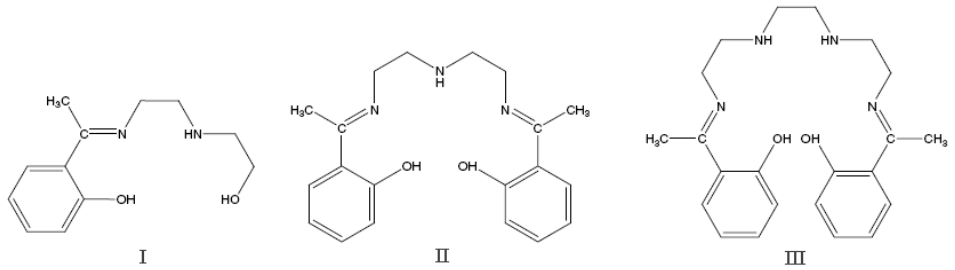


Şekil 3.9. Çalışılan Schiff bazının yapısı

Kütle kaybı ölçümleri HCl ve H_2SO_4 ortamlarında inhibitör konsantrasyonu arttıkça inhibisyon etkinliğinin arttığını göstermiştir. Her iki asit çözeltisinde de maksimum inhibisyon etkinliği 600 mg/L inhibitör konsantrasyonunda elde edilmiş ve yaklaşık % 92 olarak bulunmuştur. İnhibitör moleküllerinin korozyonu önleme yeteneği benzen halkasında ve >C=N parçasında bulunan π elektronları ve O ve N atomları üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftini kullanarak Fe atomları ile güçlü ya da zayıf kimyasal bağlar oluşturma eğiliminden kaynaklanmaktadır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile 1,0 M HCl ve 0,5 M H_2SO_4 çözeltilerinin her ikisinde de inhibitör konsantrasyonu arttıkça R_{ct} değerlerinin arttığı, C_{dl} değerlerinin azaldığı bulunmuştur. İnhibitör konsantrasyonundaki artma ile R_{ct} değerlerindeki artış inhibitör molekülleri tarafından yüzey kaplamanın arttığını göstermiştir. İnhibitör konsantrasyonundaki artma ile C_{dl} değerlerindeki azalma elektriksel çift tabakanın kalınlığında bir artma ya da bölgesel dielektrik sabitinde azalma nedeniyle metal/çözelti ara yüzeyinde su yerine Schiff bazı moleküllerinin adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Metal/çözelti ara yüzeyinde Schiff bazının adsorpsiyonu ile su moleküllerinin kademeli olarak yer değiştirmesi korozyonu azalttığından C_{dl} değerleri azalmıştır. Polarizasyon ölçümleri ile korozyon potansiyeli (E_{cor}), katodik ve anodik Tafel eğimleri (β_a ve β_c), yüzey kaplama kesri ve inhibitör etkinliği değerleri elde edilmiştir. İnhibitör konsantrasyonunda artma ile β_a ve β_c değerleri değişmesine rağmen yüksek β_c değeri, anodik reaksiyondan daha çok katodik reaksiyonu geciktirdiğini göstermiştir. İnhibitör konsantrasyonu arttıkça her iki asidik ortamda da E_{cor} değeri negatif değerlere kaymıştır. Schiff bazı 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 M HCl çözeltisinden daha iyi inhibisyon etkinliği göstermiştir. Elektrokimyasal ölçümlerle elde edilen değerler ile kütle kaybı ölçümleriyle elde edilen

değerler aynı olarak bulunmuştur. İnhibisyonun her iki asidik ortamda da karma tip olduğu gözlenmiştir. Metal-çözelti ara yüzeyinde sıfır yük potansiyeli (PZC) inhibisyon mekanizması sağlamak için inhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltilerin her ikisinde de tespit edilmiştir. Açık devre potansiyelinde yumuşak çeliğin yüzey yükü, inhibitörlü ve inhibitörsüz 0,5 M H_2SO_4 ve 1,0 M HCl çözeltilerinde pozitif olarak bulunmuştur. İnhibitörsüz HCl ve H_2SO_4 çözeltilerinde anodik çözünmenin mekanizması, yumuşak çelik yüzeye Cl^- ve SO_4^{2-} anyonlarının art arda tersinir adsorpsiyonunu içerir. Protonlanmış moleküller Cl^- ve SO_4^{2-} iyonları aracılığıyla yumuşak çelik yüzey üzerine adsorbe olurlar, Cl^- ve SO_4^{2-} iyonları protonlanmış organik inhibitörler ve pozitif yüklü metal yüzey arasında köprü oluştururlar. İnhibitör ortama bağlı olarak klorür veya sülfat köprüleri üzerinden metal yüzeyinde film oluşturmuştur. Korozyon hızının sıcaklığa bağlılığı ayrıca 27-50 ºC sıcaklık aralığında incelenmiştir. İnhibisyon etkinliği her iki asidik ortamda da sıcaklık arttıkça artmış aktivasyon enerjisi değerleri azalmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri (E_a), metal yüzey üzerinde inhibisyon film oluşumunun kemisorpsiyon yoluyla meydana geldiğini göstermiştir. Adsorpsiyon denge sabiti (K_{ads}) ve adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG_{ads}) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Çeşitli adsorpsiyon izotermleri test edilmiş ve deneysel veriler Langmuir adsorpsiyon izotermi ile iyi uyum sağlamıştır. Langmuir adsorpsiyon izoterminden elde edilen ΔG_{ads} değerleri 1,0 M HCl ve 0,5 M H_2SO_4 çözeltilerinde sırasıyla −36,079 kJ/mol ve −38,663 kJ/mol olarak elde edilmiştir. ΔG_{ads}'nin negatif değerleri inhibitör moleküllerinin çelik yüzey üzerine adsorpsiyonunun kuvvetli bir etkileşimle ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir. ΔG_{ads} değerinin -40 kJ/mol'den yüksek olması adsorpsiyonun kimyasal adsropsiyon olduğunu gösterir. Hesaplanan ΔG_{ads} değerleri -20 kJ/mol'den uzak ve -40 kJ/mol'e yakın olduğundan yumuşak çelik yüzey üzerine Schiff bazlarının adsorpsiyonu hem fiziksel hem de kimyasal etkileşimleri içerir.

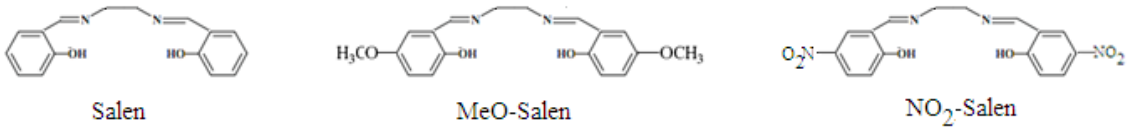
Emregül vd. (2006), çalışmalarında isimleri (E)-2-(1-(2-(2-hidroksietilamino)etilimino)etil)fenol **(I)**, 2,20-(1E,10E)-1,10-(2,20-azandiylbis(etan-2,1-diyl)bis(azan-1-yl-1-ylidene)) bis(ethan-1-yl-1-ylidin)difenol **(II)** ve 2,20-((2E,12E)-3,6,9,12-tetraazatetradeka-2,12-dien-2,13-diyl)difenol **(III)** olan üç Schiff bazının 2,0 M HCl çözeltisinde çeliğin korozyon davranışı üzerine etkilerini 298 K'de kütle kaybı ölçümleri, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır.



Şekil 3.10. Çalışılan inhibitörlerin kimyasal yapısı

Kütle kaybı ölçümleri üç Schiff bazının konsantrasyonunun artması ile korozyon hızının azaldığını sonuç olarak inhibisyon etkinliğinin arttığını göstermiştir. Schiff bazlarının üçünün de 10^{-2} M konsantrasyonda inhibisyon etkinlikleri bileşikler (I), (II), (III) için sırasıyla % 79, % 86, % 94 olarak elde edilmiştir. Bu ölçümler bileşik (III)'ün inhibisyon etkinliğinin daha yi olduğunu göstermiştir. İnhibisyon etkinliği sıralaması III>II>I şeklindedir. İnhibisyon etkinliği molekül yapısı ve büyüklüğü, etkileşim modu, adsorpsiyon merkezleri gibi birçok faktöre bağlıdır. Molekül büyüklüğü ve yapının etkisi I ve II bileşiklerine göre, bileşik III'ün yapısındaki farklılıktan kolayca görülebilir. Bileşik III daha büyük ve bu yüzden daha etkindir. İnhibisyon özelliğini etkileyen bir başka faktör koordinasyon bölgeleridir. Söz konusu olan diğer bileşiklere gör bileşik III yüksek koordinasyon bölgelerine sahiptir. Etkin adorpsiyon; yapıda elektronegatif oksijen ve azot atomlarının varlığının, ikili bağların ve aromatik sistemin p elektronları sonucudur. Polarizasyon ölçümleri üç Schiff bazınında konsantrasyonlarının artmasıyla anodik ve katodik akım yoğunluklarının azaldığını ve korozyon potansiyelinin (E_{cor}) pozitif değerlere kaydığını göstermiştir. Polarizasyon ölçümlerinden elde edilen bu sonuçlar üç Schiff bazının da karma tip inhibitör olarak davrandıklarını göstermiştir. EIS ölçümleri üç Schiff bazının da konsantrasyonu arttıkça polarizasyon direncinin (R_p) arttığını çift tabaka kapasitansının (C_{dl}) azaldığını göstermiştir. Metal üzerinde inhibitörlerin adsorpsiyonu aktif bölgeleri bloke etmiş ve korozyonu engellemiştir. İnhibisyon etkinliği zamanla da değerlendirilmiş ve üç bileşik için de zaman geçtikçe inhibisyon etkinliğinin azaldığı belirlenmiştir. Bütün kullanılan metodlarla elde edilen inhibisyon etkinliği değerleri iyi bir uyum göstermiştir. Schiff bazlarının adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyom izotermine uymuş ve izotermden elde edilen K_{ads} değerlerinden ΔG_{ads} değerleri hesaplanmıştır. ΔG_{ads} değerleri I, II, III sırasıyla için -19 kJ/mol, -21,2 kJ/mol ve -22,4 kJ/mol olarak bulunmuştur. Negatif ΔG_{ads} değerleri metal yüzeyine inhibitör molekülerinin adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu göstermiştir.

Bayol vd. (2008), çalışmalarında 1,0 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyonuna N,N'-bis(salisiliden)-1,2-etilendiamin (Salen), N,N'-bis(5-metoksisalisiliden)-1,2-etilendiamin (MeO-Salen) ve N,N'-bis(5-nitrosalisiden)-1,2-etilendiamin (NO_2-Salen) Schiff bazlarının inhibisyon etkisini EIS, LPR ve Tafel polarizasyon ölçümleri ile incelemişlerdir.

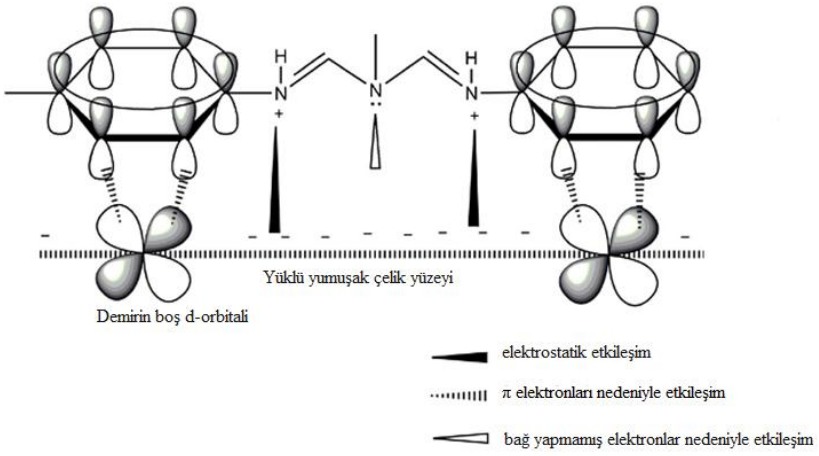


Şekil 3.11. Schiff bazlarının kimyasal yapısı

MeO-Salen için maksimum inhibisyon elde edildiği bildirilmiştir. Sonuçlar, Schiff bazlarının derişiminin arttığında inhibisyon etkinliğinin de arttığını göstermiştir. Polarizasyon eğrileri, Schiff bazlarının anodik inhibitörler gibi davrandığını ortaya koymuştur. Schiff bazlarının yüzey adsorpsiyonunun, çift tabaka kapasitansında azalmaya ve polarizasyon direncinde artışa yol açtığı belirtilmiştir. İnhibisyon etkisinin, benzen halkasına bağlı fonksiyonel gruplarının türüne kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu ifade edilmiştir. Adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden oluştuğu ve Langmuir adsoprsiyon izotermi modeline uyduğu bildirilmiştir. SEM tekniğinin, Schiff bazı moleküllerinin hem yokluğunda hem de varlığında yumuşak çeliğin yüzey morfolojilerini belirlemek için uygulandığı ifade edilmiştir. Yüzeyin inhibitörsüz ortamda çok bozuk olduğu, Salen ve MeO-Salen içeren ortamlarda daha az bozulduğu bunun Salen ve MeO-Salen moleküllerinin elektrot yüzeyine adsorpsiyonundan kaynaklandığı belirtilmiştir. NO_2-Salen içeren ortamda ilk bakışta yüzeyin çok bozulduğu, inhibitörsüz ortama göre yüzeyin daha düzgün olduğu, ancak bu Schiff bazının korozyon inhibitöründen çok korozyon stimülatörü olarak davrandığı öne sürülmüştür.

Singh vd. (2012), çalışmalarında 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde yumuşak çelik korozyonuna N,N'-[(methylimino)dimethylidyne]di-2,4-xylidine (MIDX)'in inhibisyon etkisini çalışmışlardır. H_2SO_4 ortamında pozitif yüklü yumuşak çelik yüzeyine negatif yüklü SO_4^{2-} iyonları tutunarak metal yüzeyi negatif yüklenmiştir. H_2SO_4 çözeltisinde MIDX molekülleri imin grubu üzerinden protonlanmıştır. MIDX molekülü; protonlanmış imin grubu, delokalize π elektronları ve N atomu üzerindeki bağ yapmamış elektron çifti ile

üç adsorpsiyon bölgesine sahiptir. İnhibitör, protonlanmış imin grubu aracılığıyla korozyona uğramış çelik yüzeyi ile elektrostatik olarak etkileşir, fiziksel adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Fiziksel adsorpsiyon dışında MIDX molekülleri bir dereceye kadar metal yüzeyine kimyasal olarak adsorplanır. İnhibitör molekülleri, Fe atomlarının boş d orbitalleri ile inhibitör moleküllerinin π- elektronlarının yanı sıra hetero atomların bağ yapmamış elektronlarının etkileşimi sayesinde kimyasal olarak adsorplanmıştır. π elektronlarının kısmi aktarımı ve N atomu üzerinde bulunan bağ yapmamış elektron çifti yumuşak çelik yüzeyine MIDX'in adsorpsiyonunda rol oynamıştır.



Şekil 3.12. MIDX molekülünün yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun şematik gösterimi

Keleş (2011), çalışmasında 2-[(4-fenoksi-fenilimino)metil]-fenol (APS) isimli Schiff bazı bileşiğinin yumuşak çeliğin korozyonuna karşı inhibisyonu farklı sıcaklıklarda (25-55°C) elektrokimyasal ölçümler kullanarak araştırmıştır. APS'nin inhibisyon etkinliği konsantrasyon arttıkça artmış ve $1{,}0x10^{-4}$ M dışında çalışılan tüm konsantrasyonlarda sıcaklığın artması ile de inhibisyon etkinliği artmıştır. Yumuşak çeliğin zamana bağımlılığı 1,0 M HCl çözeltisinde APS'nin varlığında ve yokluğunda ayrıca çalışılmıştır. APS'nin inhibisyon etkinliği en yüksek değere 24 saatte ulaşmış ve yüksek inhibisyon etkinliği 120 saate kadar devam etmiştir. Yüksek inhibisyon etkinliği APS'nin korozyona karşı inhibisyonunun uzun süreli olduğunu kanıtlamıştır. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, APS moleküllerinin çalışılan tüm sıcaklıklarda hem anodik hem de katodik reaksiyonları inhibe ederek karma tip inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda APS moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermi ile uyumlu bulunmuştur.

Termodinamik parametreler (ΔG_{ads}, ΔH_{ads} ve ΔS_{ads}) yumuşak çelik üzerine APS adsorpsiyonu için her sıcaklıkta bulunmuş ve tartışılmıştır. Negatif ΔG_{ads} değerleri yumuşak çelik yüzeyine APS'nin adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu göstermiştir. ΔG_{ads} değerleri sıcaklığın artması ile artmış böylece adsorpsiyonun sıcaklık artışı tarafından tecih edildiğini göstermiştir. ΔS_{ads} değerleri sıcaklığın artması ile azalmıştır. APS'nin adsorpsiyonu ile oluşan düzen sıcaklığın etkisi ile oluşan düzensizliği geçersiz kılmaktadır. ΔH_{ads} değerleri pozitif bulunmuş ve bu sonuç inhibitör moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermiştir. ΔH_{ads} değerleri sıcaklığın artması ile azalmıştır. Sulu çözeltiden inhibitörlerin adsorpsiyonu, yumuşak çelik yüzeyinde su molekülleri ve sulu faz içindeki organik bileşim arasında yer değiştirme süreci gibi görülebilir. Yumuşak çeliğin yüzey morfolojisi SEM analizi ile incelenmiştir. SEM incelemeleri, 120 saat maruz kalma süresi boyunca agresif ortama APS eklenerek 1,0 M HCl içinde yumuşak çelik korozyonunun azalmış olduğunu ortaya koymuştur. İnhibitörsüz 1,0 M HCl çözeltisi ile muamele edilen yüzeye göre yumuşak bir yüzey gözlenmiştir.

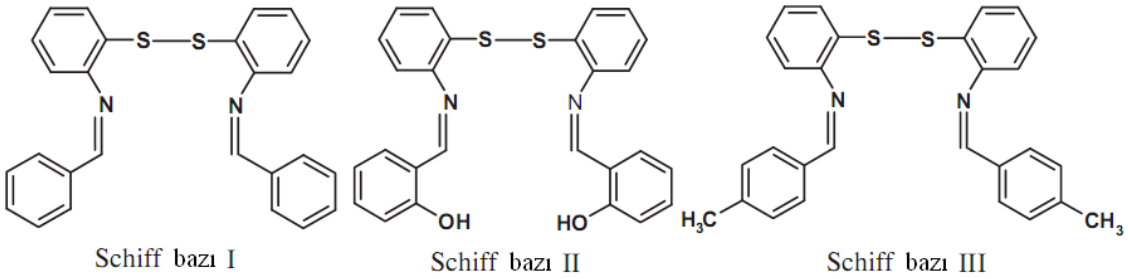
El Rehim ve arkadaşları, 2010 yılında yayımladıkları çalışmalarında P(o-fenilendiamin), P(oPD) bileşiğinin 1,0 M HCl'de yumuşak çeliğin korozyon hızı üzerine inhibisyon özelliklerini potansiyodinamik polarizasyon ve kütle kaybı ölçümlerini kullanarak 298 - 308 K'de araştırmışlardır. P(oPD) 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyon hızını azaltarak korozyon inhibitörü olarak davranmıştır. İnhibisyon etkinliği, geliştirilen polimerin konsantrasyonunun artması ile artmış sıcaklığın artması ile azalmıştır. İnhibisyon adsorpsiyon yoluyla gerçekleşmiştir ve metal yüzey üzerinde koruyucu film tabakasının oluşumu korozif ortam ile metalin doğrudan temasını engellemiştir. P(oPD)'nin adsorpsiyonu Langmuir izotermi ile uyumlu bulunmuştur. Termodinamik aktivasyon parametreleri ($\Delta G°$, $\Delta H°$ ve $\Delta S°$) hesaplanmıştır.

Benabdellah vd. (2011), çalışmalarında yumuşak çelik üzerine 1,0 M HCl içinde 2-merkapto-benzimidazol'ün (2MBI) inhibisyon etkisini 308 K'de kütle kaybı ölçümleri ve elektrokimyasal teknikler (impedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon) kullanarak araştırmışlardır. 2MBI konsantrasyonu ile inhibisyon etkinliği artarak 10^{-3} M'da % 98'e ulaşmıştır. Polarizasyon eğrileri 2MBI'nın karma tip inhibitör olarak davrandığını belirtmiştir. Çeşitli yöntemlerle elde edilen inhibisyon etkinliği

değerleri birbirleriyle uyumlu bulunmuştur. EIS ölçümleri ile inhibitör konsantrasyonu ile transfer direncinin arttığı, C_{dl} değerlerinin azaldığı bulunmuştur. İnhibitör konsantrasyonundaki artma ile C_{dl} değerlerindeki azalma, elektriksel çift tabakanın kalınlığında bir artma ya da bölgesel dielektrik sabitinde azalma nedeniyle metal/çözelti ara yüzeyinde 2MBI'nın adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. 1,0 M HCl'de çeliğin korozyon davranışı üzerine sıcaklığın etkisi, çeşitli konsantrasyonlarda 2MBI varlığında ve yokluğunda 308 K'den 353 K'e kadar değişen sıcaklıklarda çalışılmıştır. Sıcaklığın artması ile inhibisyon etkinliği azalmıştır. Adsorpsiyon ısısı (ΔH^o_{ads}), adsorpsiyon entropisi (ΔS^o_{ads}) ve adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG^o_{ads}) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Negatif ΔG^o_{ads} değerleri çelik yüzey üzerine adsorplanan tabakanın kararlı ve adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Ayrıca ΔG^o_{ads} değerlerinin sıcaklık ile hafifçe arttığı belirlenmiştir. ΔH^o_{ads}'nin negatif değerleri inhibitör adsorpsiyonunun ekzotermik bir süreç olduğunu göstermektedir. Genellikle endotermik süreç tümüyle kemisoprsiyon olarak nitelendirilirken ekzotermik bir süreç ya fiziksel ya kimyasal ya da her ikisinin bir karşımı anlamına gelmektedir. Ekzotermik bir süreçte fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyondan ayrılabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon ısısı -100 kJ/mol'e yaklaşırken fiziksel adsorpsiyon ısısı -40 kj/mol'den daha düşüktür. ΔS^o_{ads} değerleri pozitiftir ve sıcaklık artışı ile düzenli bir azalma ya da artış gözlenmemiştir. 2MBI'nın farklı konsantrasyonlarında korozyon reaksiyonu için kinetik parametreler belirlenmiştir. 2MBI'nın varlığında aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri inhibitörsüz asit çözeltisininkinden daha yüksek bulunmuştur. İnhibitörün varlığında E_a'nın artması fiziksel adsorpsiyon mekanizmasını belirtmektedir. 1,0 M HCl içinde yumuşak çelik yüzey üzerine 2MBI'nın adsorpsiyonu Langmuir izoterm modelini izlemiştir.

Behpour vd. (2011), çalışmalarında S_2N_2-Schiff bazlarını yeni sentezlemişler ve yapılarını IR spektroskopi, ^{1}H-NMR ve elementel analiz ile aydınlatmışlardır. Bu S_2N_2-Schiff bazlarının % 15 hidroklorik asit çözeltisindeki 304 paslanmaz çeliğin korozyonuna etkisi incelenmiştir. Schiff bazı içeren hidroklorik asit içindeki çeliğin Tafel eğrileri, hem katodik hem de anodik bölgeler için inhibisyon göstermiştir. Ayrıca, çift tabaka kapasitansı ve yük transfer direnci değerleri, Nyquist eğrilerinden elde edilmiştir. Schiff bazlarının inhibisyon etkinliği, inhibitör derişimindeki ve sıcaklıktaki artış ile artmıştır. Ayrıca, çalışılan inhibitörlerin deneysel verileri Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Langmuir adsorpsiyon izoterminden ΔG^o_{ads} değerleri Schiff bazı I,

Schiff bazı II ve Schiff bazı III için sırasıyla -39,9 kJ/mol, -38,2 kJ/mol ve -37,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Korozyon inhibisyonu üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiş ve metal yüzeyine inhibitörlerin kimyasal olarak adsorplandıkları sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.13. Schiff bazlarının yapısı

Solmaz (2010), çalışmasında 0,5 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyonuna 5-[(E)-4-fenilbüta-1,3-dienilidenamino]-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol (PDTT) Schiff bazının inhibisyon etkisini hem kısa hem de uzun bekleme sürelerinde çalışılmıştır. Bu amaçla, potansiyodinamik polarizasyon, EIS, LPR, hidrojen gazı oluşumu, bekleme süresinin bir fonksiyonu olarak açık devre potansiyelinin değişimi, SEM ve AFM teknikleri kullanılmıştır. PDTT Schiff bazı, 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonunu önemli derecede önlemiştir. Yüksek inhibisyon etkinliği, çelik yüzeyine inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonuyla aktif bölgelerin engellenmesine bağlanmıştır. Schiff bazının yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir izotermine uymuştur. Langmuir izoterminden ΔG^{o}_{ads} değeri hesaplanmış ve -40,16 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔG^{o}_{ads}'nin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ve -40 kJ/mol'e yakın olması adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon yerine kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermiştir.

Döner vd. (2013), çalışmalarında inhibitör olarak 3-[(2-hidroksi-benzilidin)-amino]-2-tiyokso-tiazolidin-4-on **(HBTT)** moleküllerinin 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyon davranışına etkilerini lineer polarizasyon direnci (LPR), potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniklerini kullanarak araştırmışlardır. Yüzey karakterizasyonu için SEM kullanılmıştır. HBTT, yumuşak çeliğin korozyonuna karşı mükemmel inhibisyon etkisi göstermiştir. İnhibitör molekülleri ilk olarak yumuşak çelik yüzeyine adsorplanmış ve asidik atak için ulaşılabilir reaksiyon bölgelerini bloke etmiştir. İnhibitörün adsorpsiyonu Langmuir izotemine uymuş ve fiziksel adsorpsiyondan çok kimyasal adsorpsiyon olduğu

bulunmuştur. Langmuir izoterminden ΔG^o_{ads} değeri hesaplanmış ve -39,08 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔG^o_{ads}'nin değeri yumuşak çelik yüzeyi ve inhibitör molekülleri arasında güçlü etkileşim olduğunu ve fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun her ikisinin de gerçekleştiğini belirtmiştir. Metalin yüzey yükü belirlenmiş ve pozitif bulunmuştur. H_2SO_4 ortamında pozitif yüklü yumuşak çelik yüzeyine negatif yüklü SO_4^{2-} iyonları tutunarak metal yüzeyi negatif yüklenmiştir. H_2SO_4 çözeltisinde HBTT molekülleri imin grubu üzerinden protonlanmıştır. İnhibitör, protonlanmış imin grubu aracılığıyla korozyona uğramış çelik yüzeyi ile elektrostatik olarak etkileşmiştir.

Tang vd. (2012), 2-(4-pyridil)-benzimidazol'ün (PBI), 1,0 M HCl içinde yumuşak çeliğin korozyonuna karşı inhibisyon performansını kütle kaybı ve elektrokimyasal ölçümler kullanılarak araştırmışlardır. İnhibisyon etkinliği, inhibitör konsantrasyonunun arttıkça artmış ancak asit konsantrasyonu ve sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. MD ve DFT simülasyonlarından elde edilen teoritik sonuçlar PBI'nın adsorpsiyonunun demir yüzeyi ve PBI molekülü arasında koordinat bağlarının oluşmasına bağlı olduğunu ve çalışılan üç bileşik arasında en yüksek bağlanma enerjisinin demir yüzeyi ve PBI molekülü arasında olduğunu ortaya koymuştur. PBI moleküllerinin adsorpsiyonu Langmuir izotermine uymuştur. Langmuir izoterminden hesaplanan ΔG^o_{ads} değeri -32,37 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔG^o_{ads}'nin değeri, PBI'nın yumuşak çelik yüzeyine kimyasal adsorpsiyon ile birlikte fiziksel adsorpsiyon meydana geldiğini göstermiştir.

Negm vd. (2012), çalışmalarında dört kuaterner N,N-pentan-2,4-diyilidindipiridin-4-amin (NDSI), N,N-(3-benzilidinpentan-2,4-diyilidin)dipiridin-4-amin (NBDSI), N,N-[3-(4-metoksibenzilidin)pentan-2,4-diyilidin]dipiridin-4-amin (NMDSI) ve N,N-[3-(4-klorobenzilidin)pentan-2,4-diyilidine] dipiridin-4-amin (NCDSI) Schiff dibazlarının karbon çeliğin korozyonuna inhibisyon etkilerini, gravimetrik ölçümler ve polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) kullanarak araştırmışlardır. Konsantrasyon ve farklı bekleme sürelerinin etkisi çalışılmıştır. Sonuçlar karbon çeliğinin korozyon reaksiyonları için inhibitörlerin iyi inhibitör olduğunu göstermiştir. Polarizasyon eğrileri inhibitörlerin karma tip inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. EIS spektrumları bir kapasitif lup sergilemiş ve inhibitif yeteneğini onaylamıştır. İnhibitör etkinliği inhibitör konsantrasyonu arttıkça artmıştır. İnhibitörlerin adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Langmuir izoterminden hesaplanan ΔG^o_{ads} değerleri 298 K'de NDSI, NBDSI, NMDSI ve NCDSI inhibitörleri

için sırasıyla, -32,58 kJ/mol, -30,25 kJ/mol, -31,39 kJ/mol ve -30,39 kJ/mol olarak bulunmuştur. Negatif ΔG^{o}_{ads} değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermiştir. ΔG^{o}_{ads} değerlerinin -32,58 kJ/mol ve -30,25 kJ/mol arasında yer alması, çalışılan Schiff dibazlarının hem fiziksel hem de kimyasal olarak adsorplandıklarını ortaya koymuştur.

BÖLÜM IV

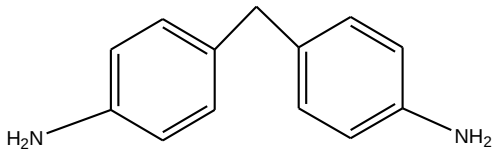
MATERYAL VE METOT

4.1 Materyal

4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışma sırasında kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Tüm kimyasal maddeler tekrar saflaştırılmadan kullanıldı.

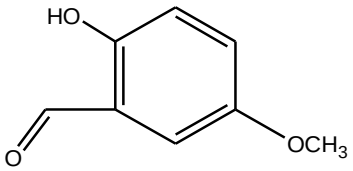
4.1.1.1 4,4'-diamino difenil metan, Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany) firmasından temin edildi [(32950): 198,26 g/mol]. Schiff bazlarının sentezinde amin olarak kullanıldı.



4,4'-diamino difenil metan

Şekil 4.1. 4,4'-diamino difenil metan'ın kimyasal yapısı

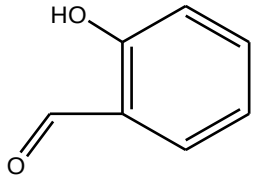
4.1.1.2 2-hidroksi-5-metoksi benzaldehit, Fluka (Steinheim, Germany) firmasından temin edildi [(55544): 152,15 g/mol, 1,221 kg/L]. Schiff bazlarının sentezinde aldehit olarak kullanıldı.



2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit

Şekil 4.2. 2-hidroksi-5-metoksi benzaldehit'in kimyasal yapısı

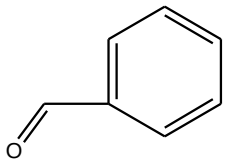
4.1.1.3 Salisilaldehit, Merck (Hohenbrunn, Germany) firmasından temin edildi [(8.00640.1000): 122,12 g/mol, 1,17 kg/L]. Schiff bazlarının sentezinde aldehit olarak kullanıldı.



Salisilaldehit

Şekil 4.3. Salisilaldehit'in kimyasal yapısı

4.1.1.4 Benzaldehit, Merck (Hohenbrunn, Germany) firmasından temin edildi [(801756.2500): 106,12 g/mol, 1,05 kg/L]. Schiff bazlarının sentezinde aldehit olarak kullanıldı.



Benzaldehit

Şekil 4.4. Benzaldehit'in kimyasal yapısı

4.1.1.5 Metanol, Merck (Darmstad, Germany) firmasından temin edildi [(1.06007.2500):32,04 g/mol, 0,79 kg/L]. Schiff bazlarının sentezinde ve saflaştırılmasında kullanıldı.

4.1.1.6 HCl, Merck (Darmstad, Germany) firmasından temin edildi. Elektrokimyasal testlerde analitik saflıktaki HCl [Merck (1.00317,2500): 36,461 g/mol, %37-38, 1,19 kg/L] kullanıldı.

4.1.1.7 Epoksi: ticari epoksi, elektrodun çözeltiye temas etmeyen bölümünü kapatmak için kullanıldı.

4.1.1.8 Poliester, hızlandırıcı, sertleştirici: Ticari poliester, hızlandırıcı ve sertleştirici, elektrotları gömmek için kullanıldılar.

4.1.2 Elektrotlar

Çalışma Elektrodu: Alanı 0,5024 cm^2 ve kütlece % bileşimi C: 0,712, Al: 0,018, Si: 0,244, P: 0,024, S: 0,022, Ti: 0,008, V: 0,021, Cr: 0,010, Mn: 0,688, Co: 0,014, Ni: 0,045, Cu: 0,092, Nb: 0,031, Mo: 0,002, Sn: 0,004 ve Fe: 98,064 olan karbon çeliği çalışma elektrodu olarak kullanıldı.

Karşı Elektrot: 1x1 cm boyutlarında saf platin karşı elektrot olarak kullanıldı.

Referans Elektrot: Ag/AgCl (3,0 M KCl) referans elektrot olarak kullanıldı.

4.1.3 Kullanılan cihazlar

4.1.3.1 Elektrokimyasal Analizör (CHI): Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, elektrokimya araştırma laboratuvarında bulunan bilgisayar entegreli CHI 660B model analizör ile Ag/AgCl referans, Pt karşı elektrot ve karbon çeliği ise çalışma elektrodu olarak üç elektrot tekniğiyle elektrokimyasal ölçümlerde kullanıldı.

4.1.3.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM: LEO): Elektrotların yüzey fotoğraflarının elde edilmesinde, Erciyes Üniversitei Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Leo 440 model taramalı elektron mikrokobu kullanıldı.

4.1.3.3 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM: VEECO): Erciyes Üniversitei Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Veeco Multimode 8 Nanoscope 3D model AFM cihazı ile elektronların ayrıntılı yüzey fotoğrafları çekildi.

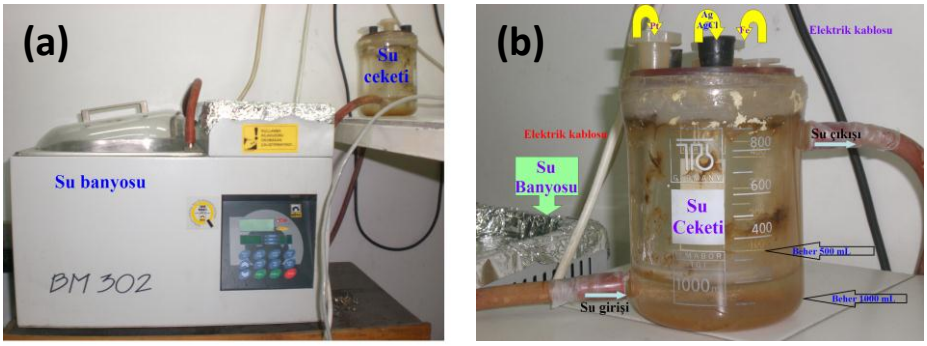
4.1.3.4 Elektrikli mekanik parlatıcılı zımpara cihazı: Özel olarak imal ettirildi. Üzerinde çeşitli kalınlıklarda zımpara kağıdı yerleştirilen dönen bir çark bulunmaktadır. Elektrodun çözelti ile temas eden yüzeyini parlatmak için kullanıldı.

Fotoğraf 4.1. Elektrikli mekanik parlatıcılı zımpara cihazı

4.1.3.5 Analitik terazi (SCALTEC): Çözelti hazırlamada kimyasal maddelerin tartılması için Scaltec SBA 31 marka 0,1 mg' a duyarlı analitik terazi kullanıldı.

4.1.3.6 Termostatlı su banyosu (NÜVE): Sıcaklığın korozyona etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde, çözeltilerin sıcaklıklarını sabit tutmak amacıyla NÜVE BM302 marka su banyosu kullanıldı.

4.1.3.7 Su ceketi: Çözelti sıcaklığını sabit tutmak için özel olarak imal ettirdiğimiz bir cam hücre kullanıldı (Fotoğraf 4.2a). Bir motor yardımıyla su banyosundan alınan su, bu hücre içinden geçirildikten sonra tekrar su banyosuna geri verildi (Fotoğraf 4.2).



Fotoğraf 4.2. Su banyosu (a) ve su ceketinin (b) genel görünümü

4.1.3.8 Dijital termometre (NEL): Çözeltilerin sıcaklıklarını ölçmek amacıyla NEL ET101 marka termometre kullanıldı

4.1.3.9 FT-IR cihazı (PERKIN-ELMER): Sentezlenen Schiff bazlarının yapısının aydınlatılmasında bölümümüz araştırma laboratuvarında bulunan Perkin-Elmer marka RXI FT-IR model cihaz kullanıldı.

4.1.3.10 Erime noktası tayin cihazı (ELECTROTHERMAL): Sentezlenen Schiff bazının erime sıcaklığının belirlenmesinde bölümümüzde bulunan Electrothermal marka A9100 model maksimum 400°C'e kadar ölçüm yapabilen 1°C'e duyarlı cihaz kullanıldı.

4.1.3.11 Distile su cihazı (TERMAL): Sentezlerde ve elektrokimyasal çalışmalarda bölümümüz elektrokimya araştırma laboratuvarında bulunan Termal Marka M 113500D model 3 L/saat kapasiteli distile su cihazı kullanıldı.

4.1.3.12 Isıtıcılı manyetik karıştırıcı (VELP): Çözeltileri ısıtmak ve karıştırmak amacıyla bölümümüz elektrokimya araştırma laboratuvarında bulunan Velp Scientifica ESP Stirrer marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanıldı.

4.1.3.13 Etüv (NÜVE FN 400): Sentezlenen Schiff bazlarının kurutulmasında kullanıldı.

4.1.3.14 ^{1}H-NMR cihazı (BRUKER): Sentezlenen Schiff bazlarının yapısının aydınlatılmasında, Erciyes Üniversitei Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Bruker marka 400 MHz'lik NMR cihazı kullanıldı.

4.1.3.15 Ultraviyole spektrofotometresi (Shimadzu): Sentezlenen Schiff bazlarının yapı tayinleri bölümümüzde bulunan Shimadzu marka A 160 model çift ışın yollu UV-Vis spektrofotmetresi kullanılarak gerçekleştirildi.

4.1.4 Kullanılan cam kaplar ve diğer malzemeler

4.1.4.1 Payreks cam beher: Elektrokimyasal ölçüm yapmak amacıyla 150 mL'lik beherler kullanıldı.

4.1.4.2 Payreks cam balon joje: Çözeltilerin hazırlanmasında ve seyrelmesi için 50-1000 mL'lik payreks cam balon jojeler kullanıldı.

4.1.4.3 Zımpara kağıdı: 60 (en kalın), 150 (kalın), 600 (ince) ve 1200 numara zımpara kağıtları, elektrotların çözeltiyle temas edecek olan yüzeylerini parlatmak için kullanıldı.

4.1.4.4 Demir testeresi: Elektrodun yüzeyinden paralel kesit almak için kullanıldı. Piyasadan temin edildi.

4.2 Metot

4.2.1 1,0 M HCl çözeltisinin hazırlanması

Yaklaşık 12 M'lık HCl'den 82,7 mL alınarak 1000 mL'lik balon jojeye konuldu. Distile su ile 1000 mL'ye tamamlandı.

4.2.2 Stok 1,0x10^{-3} M'lık inhibitör çözeltilerinin hazırlanması ve seyreltilmesi

4.2.2.1 Stok 1,0x10^{-3} M'lık DfMeO, DfS ve DfB çözeltilerinin hazırlanması

DfMeO'nun mol kütlesi 468,224 g 'dır. 1 L çözeltide 468,224 g DfMeO çözülürse derişimi 1 M olur. 468,224 g x [(1000 mg) / 1 g] / (1000 mL/ 1L) = 468,224 mg/ mL
[468,224 g / 468,224 g/mol] / 1 L = 1 mol / 1 L = 1 M'lık çözelti
468,224 mg DfMeO 1000 mL'de çözülürse çözeltinin derişimi: {[468,224 mg / 468,224 g/mol] x (1g / 1000 mg) }/ 1 L = 1,0 x 10^{-3} M olur. **468,224 mg DfMeO**, tartım kâğıdı ile duyarlı bir şekilde tartıldı. Bir huni yardımıyla kantitatif olarak 1000 mL'lik balon jojeye aktarıldı. Üzerine 1,0 M HCl çözeltisi eklendi ve manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözüldü. Aynı işlemler **406,176 mg DfS** ve **374,0 mg DfB** ile tekrarlandı.

4.2.2.2 Çalışılacak inhibitör çözeltilerinin hazırlanması (seyreltme)

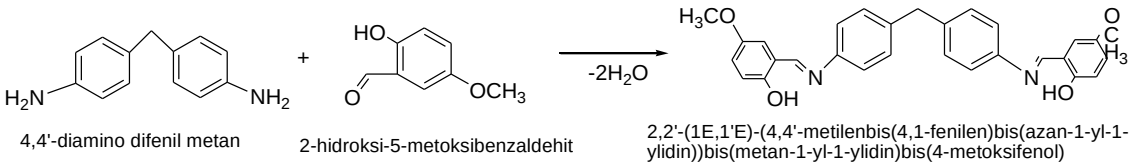
$\mathbf{M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2}$ formülü kullanılarak 1,0x10^{-4} M, 2,5x10^{-4} M, 5,0x10^{-4} M ve 7,5x10^{-4} M'lık çözeltiler için 1,0x10^{-3} M'lık stok DfMeO çözeltisinden alınacak hacimler hesaplandı. 100'er mL 1,0x10^{-4} M, 2,5x10^{-4} M, 5,0x10^{-4} M ve 7,5x10^{-4} M'lık çözeltiler için sırasıyla 10, 25, 50 ve 75 mL 1,0x10^{-3} M'lık çözeltiden alınarak 100 mL'ye 1,0 M

HCl çözeltisi ile tamamlandı**.** DfS ve DfB Schiff bazları için de aynı işlemler kullanılarak çözeltiler hazırlandı.

4.2.3 Schiff Bazlarının Sentezi

4.2.3.1 2,2'-(1*E*,1'*E*)-(4,4'-metilenbis(4,1fenilen)bis(azan-1-yl-ylidin))bis(metan-1-yl-1ylidin)bis(4-metoksifenol) (DfMeO)

Çalışılan DfMeO Schiff bazı, 2-hidroksi-5-metoksi benzaldehit ve 4,4'diamino difenil metan'ın kondensasyon tepkimesi ile hazırlanmıştır. 1,9827 g 4,4'diamino difenil metan ve 2,5 mL (3,04 g) 2-hidroksi-5-metoksi benzaldehit 30'ar mL metanol ile manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak ayrı ayrı çözülmüştür. 2-hidroksi-5-metoksi benzaldehit çözeltisi 4,4'diamino difenil metan çözeltisi üzerine yavaşça eklenmiştir. Geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldıktan sonra oluşan turuncu renkli Schiff bazı süzülmüştür. Süzülen Schiff bazı metanol ile yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırılmış ve 40 °C'de etüvde kurutulmuştur. Elde edilen DfMeO Schiff bazının kütlesi 4,663 g'dır.



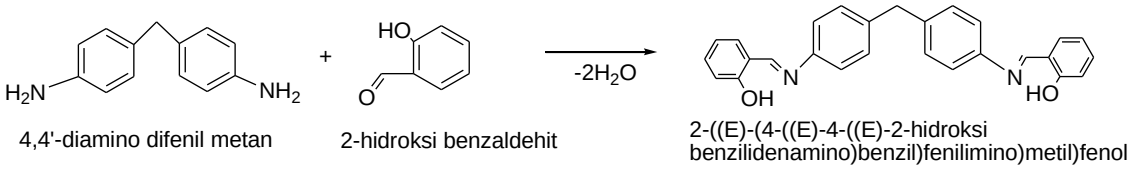
Şekil 4.5. 2,2'-(1E,1'E)-(4,4'-metilenbis(4,1fenilen)bis(azan-1-yl-ylidin))bis(metan-1-yl-1ylidin)bis(4-metoksifenol) sentezi

<u>Verimin hesaplanması:</u> Şekil 4.5'deki denklem gereğince 304,4 g aldehit ile teorik olarak 502,67 g Schiff bazı elde edilmelidir. Bu çalışmada kullanılan aldehit miktarı 3,044 g'dır. Schiff bazının miktarı (3,044 x 502,67)/304,4=5,0267 g olmalıdır.4,663 g elde edilmiştir. Verim= (4,663 g/ 5,0267 g) x 100 = 92,76 ≅ % 93.

4.2.3.2 2-((*E*)-(4-((*E*)-4-((*E*)-2-hidroksibenzilidenamino)benzil)fenilimino)metil) fenol (DfS)

Çalışılan DfS Schiff bazı, salisilaldehit ve 4,4'diamino difenil metan'ın kondensasyon tepkimesi ile hazırlanmıştır. 1,9827 g 4,4'diamino difenil metan ve 2,1 mL (2,44 g) salisilaldehit 30'ar mL metanol ile manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak ayrı ayrı çözülmüştür. Salisilaldehit çözeltisi 4,4'diamino difenil metan çözeltisi üzerine yavaşça

eklenmiştir. Geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldıktan sonra oluşan sarı renkli Schiff bazı süzülmüştür. Süzülen Schiff bazı metanol ile yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırılmış ve 40 °C'de etüvde kurutulmuştur. Elde edilen DfS Schiff bazının kütlesi 3,9486 g'dır.

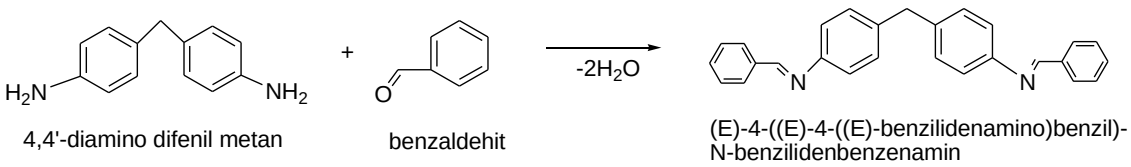


Şekil 4.6. 2-((*E*)-(4-((*E*)-4-((*E*)-2-hidroksibenzilidenamino)benzil)fenilimino)metil)fenol sentezi

Verimin hesaplanması: Şekil 4.6'daki denklem gereğince 244,24 g aldehit ile teorik olarak 442,51 g Schiff bazı elde edilmelidir. Bu çalışmada kullanılan aldehit miktarı 2,4424 g'dır. Schiff bazının miktarı (2,4424 x 442,51)/244,24= 4,4251 g olmalıdır. 3,9486 g elde edilmiştir. Verim= (3,9486 g/ 4,4251 g) x 100 = 89,23 = % 89

4.2.3.3 (*E*)-4-((*E*)-4-((*E*)-benzilidenamino)benzil)-*N*-benzilidenbenzenamin (DfB)

Çalışılan DfB Schiff bazı, benzaldehit ve 4,4'diamino difenil metan'ın kondensasyon tepkimesi ile hazırlanmıştır. 1,9827 g 4,4'diamino difenil metan ve 2,05 mL (2,12 g) benzaldehit 30'ar mL metanol ile manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak ayrı ayrı çözülmüştür. Benzaldehit çözeltisi 4,4'diamino difenil metan çözeltisi üzerine yavaşça eklenmiştir. Geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldıktan sonra oluşan beyaz renkli Schiff bazı süzülmüştür. Süzülen Schiff bazı metanol ile yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırılmış ve 40 °C'de etüvde kurutulmuştur. Elde edilen DfB Schiff bazının kütlesi 3,5611 g'dır.



Şekil 4.7. (*E*)-4-((*E*)-4-((*E*)-benzilidenamino)benzil)-*N*-benzilidenbenzenamin sentezi

Verimin hesaplanması: Şekil 4.7'deki denklem gereğince 212,0 g aldehit ile teorik olarak 410,27 g Schiff bazı elde edilmelidir. Bu çalışmada kullanılan aldehit miktarı

2,120 g'dır. Schiff bazının miktarı (2,120 x 410,27)/212,0= 4,1027 g olmalıdır. 3,5611 g elde edilmiştir. Verim= (3,5611 g/ 4,1027 g) x 100 = 86,8 ≅ % 87.

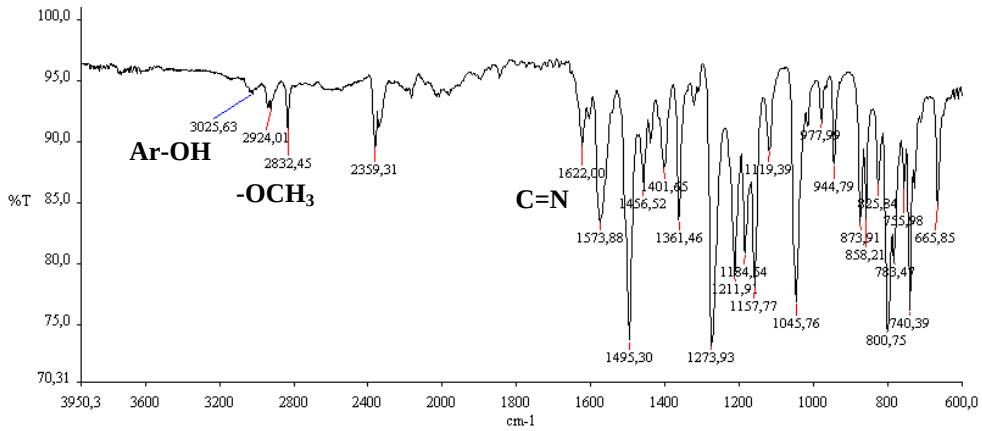
4.2.4 Schiff bazlarının karakterizasyonu

4.2.4.1 Schiff bazlarının erime noktası

DfMeO 217 °C'de DfS 210 °C'de ve DfB 145 °C'de eridi.

4.2.4.2 Schiff bazlarının FTIR spektrumu

Cihazın örnek konulan bölümüne çok az miktarda Schiff bazları, cihazın mikro spatülüyle yerleştirildi, spektrumlar alındı ve spektrumlar Şekil 4.8, 4.9, 4.10'da verildi. DfMeO Schiff bazının FTIR spektrumunda yeni oluşan C=N piki 1622 cm^{-1}'de gözlendi. Aldehitin yapısında bulunan sübstitüentlerden gelen $–OCH_3$ ve Ar-OH pikleri sırasıyla; 2832 cm^{-1} ile 3025 cm^{-1}'de görüldü. 4,4'-diamino difenil metan'ın yapısında bulunan –NH gerilmesine ait pik Schiff bazı spektrumunda görülmedi.

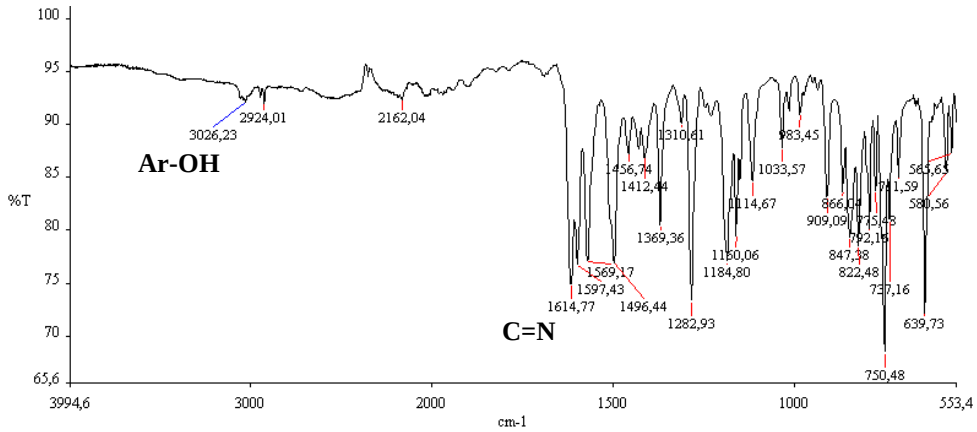


Şekil 4.8. DfMeO Schiff bazının FTIR spektrumu

Literatürde 2-hidroksi-5-metoksi benzaldehitin yapısında bulunan Ar-OH piki 3318 cm^{-1}'de ve C=O piki 1718 cm^{-1}'de görüldüğü belirtilmektedir. DfMeO Schiff bazında 1718 cm^{-1}'de pik görülmemesi ortamda aldehit kalmadığını göstermektedir.

DfS Schiff bazının FTIR spektrumunda yeni oluşan C=N piki 1614 cm^{-1}'de gözlendi. Aldehitin yapısında bulunan Ar-OH piki 3026 cm^{-1}'de görüldü. 4,4'diamino difenil

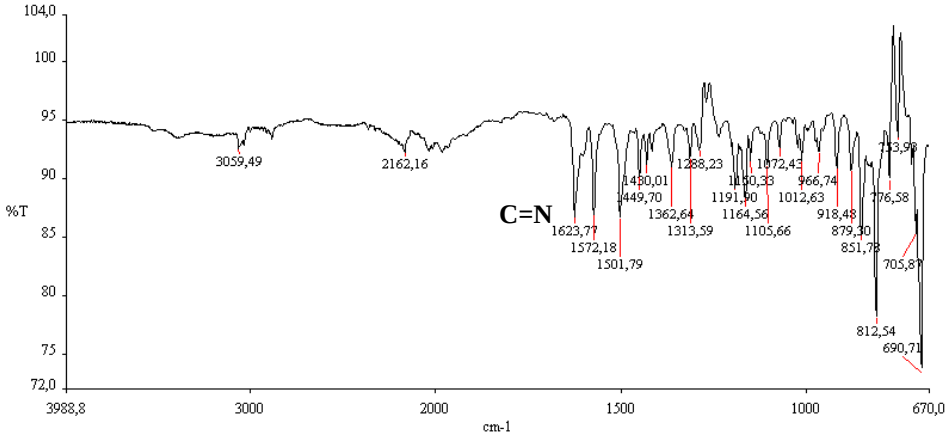
metan'ın yapısında bulunan –NH gerilmesine ait pik Schiff bazı spektrumunda görülmedi.



Şekil 4.9. DfS Schiff bazının FTIR spektrumu

Literatürde salisilaldehitin yapısında bulunan Ar-OH piki 3074 cm^{-1}'de ve C=O piki 1668 cm^{-1}'de görüldüğü belirtilmektedir. DfS Schiff bazında 1668 cm^{-1}'de pik görülmemesi ortamda aldehit kalmadığını göstermektedir.

DfB Schiff bazının FTIR spektrumunda yeni oluşan C=N piki 1623 cm^{-1}'de gözlendi. 4,4'diamino difenil metan'ın yapısında bulunan –NH gerilmesine ait pik Schiff bazı spektrumunda görülmedi.

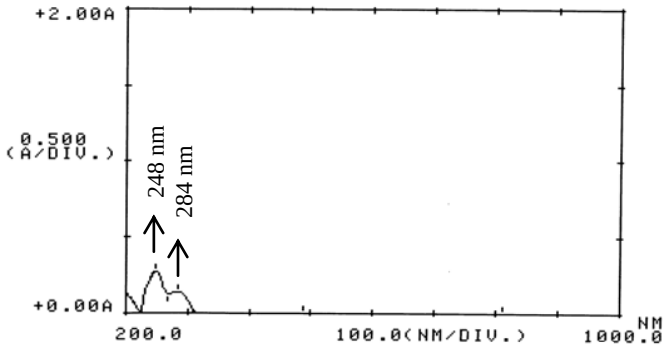


Şekil 4.10. DfB Schiff bazının FTIR spektrumu

Literatürde benzaldehitin yapısında bulunan C=O pikinin 1709 cm^{-1}'de görüldüğü belirtilmektedir. DfB Schiff bazında 1709 cm^{-1}'de pik görülmemesi ortamda aldehit kalmadığını göstermektedir.

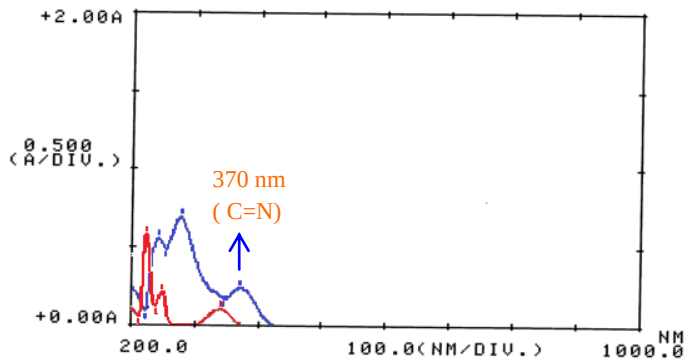
4.2.4.3 Schiff bazlarının UV–vis spektrumu

Diklorometan'da $1{,}0x10^{-5}$ M 4,4'-diamino difenil metan, 2-hidroksi-5-metoksi benzaldehit, salisilaldehit, benzaldehit ve DfMeO, DfS, DfB Schiff bazı moleküllerinin çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler cihazın kuvartz hücresine aktarıldı ve 200–1000 nm dalga boyu aralığında UV-Vis spektrumları elde edildi. Dalga boyuna karşı absorbans değişimini veren spektrumlar Şekil 4.11 – 4.14'te verildi. Benzen bileşiklerinin UV–vis spektrumları, kullanılan çözücülere ve halkadaki sübstitüentlere göre değişkenlik gösterebilir. Şekil 4.11'de 4,4'-diamino difenilmetan'nın UV-Vis spektrumunda; 248 nm ve 284 nm'de gözlenen pikler benzendeki (konjüge çift bağların) π–π* geçişlerini ve yapısında bulunan amin grubundaki n–π* geçişlerinden kaynaklanan absorpsiyon bantlarıdır.



Şekil 4.11. 4,4'-diamino difenilmetan'ın UV–Vis spektrumu

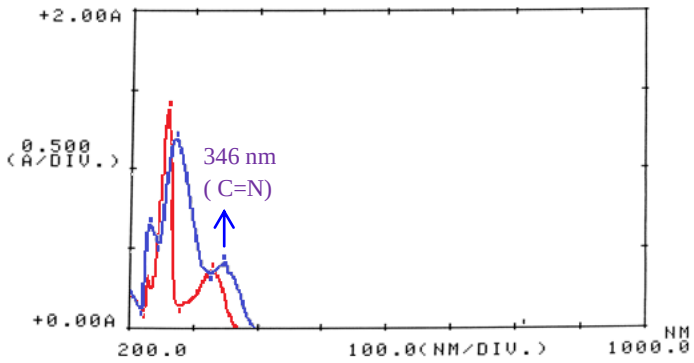
Şekil 4.12'deki 2–hidroksi–5–metoksi benzaldehitin ve sentezlenen DfMeO Schiff bazının çakışıtırılmış UV–vis spektrumunda 2–hidroksi–5–metoksi benzaldehite ait 234 nm, 262 nnm ve 368 nm'de üç pik gözlenmektedir. Bu pikler ise konjüge çift bağların π–π* elektronik geçişine karşılık gelmektedir. 4,4'-diamino difenilmetan ve 2–hidroksi–5–metoksi benzaldehitin karakteristik piklerine ek olarak 370 nm'de C=N bağının n–π* geçişine ait pik görülmektedir. Bu yeni oluşan pik, literatürde de belirtildiği gibi Schiff bazının başarılı bir şekilde sentezlendiğinin bir başka kanıtıdır.



(mavi spektrum: DfMeO Schiff Bazı Kırmızı spektrum: 2–hidroksi–5–metoksi benzaldehit)

Şekil 4.12. DfMeO Schiff Bazı ve ve 2–hidroksi–5–metoksi benzaldehitin çakıştırılmış UV–vis spektrumları

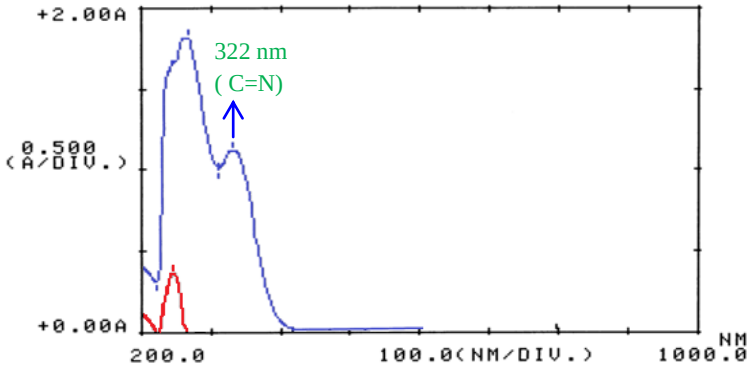
Şekil 4.13'deki Salisilaldehitin ve sentezlenen DfS Schiff bazının çakışıtırılmış UV–vis spektrumunda salisilaldehite ait 258 nm ve 328 nm'de iki pik gözlenmektedir. Bu pikler ise konjüge çift bağların π–π* elektronik geçişine karşılık gelmektedir. 4,4'-diamino difenilmetan ve salisilaldehitin karakteristik piklerine ek olarak 346 nm'de C=N bağının n–π* geçişine ait yeni bir pik görülmektedir. Bu yeni oluşan pik, literatürde de belirtildiği gibi Schiff bazının başarılı bir şekilde sentezlendiğinin bir başka kanıtıdır.



(mavi spektrum: DfS Schiff Bazı Kırmızı spektrum: Salisilaldehit)

Şekil 4.13. DfS Schiff Bazı ve salisilaldehitin çakıştırılmış UV–vis spektrumları

Şekil 4.14'deki benzaldehitin ve sentezlenen DfB Schiff bazının çakışıtırılmış UV–vis spektrumunda benzaldehite ait 245 nm'de pik gözlenmektedir. Bu pik konjüge çift bağların π–π* elektronik geçişine karşılık gelmektedir. 4,4'-diamino difenilmetan ve benzaldehitin karakteristik piklerine ek olarak 322 nm'de C=N bağının n–π* geçişine ait yeni bir pik görülmektedir. Bu yeni oluşan pik, literatürde de belirtildiği gibi Schiff bazının başarılı bir şekilde sentezlendiğinin bir başka kanıtıdır.

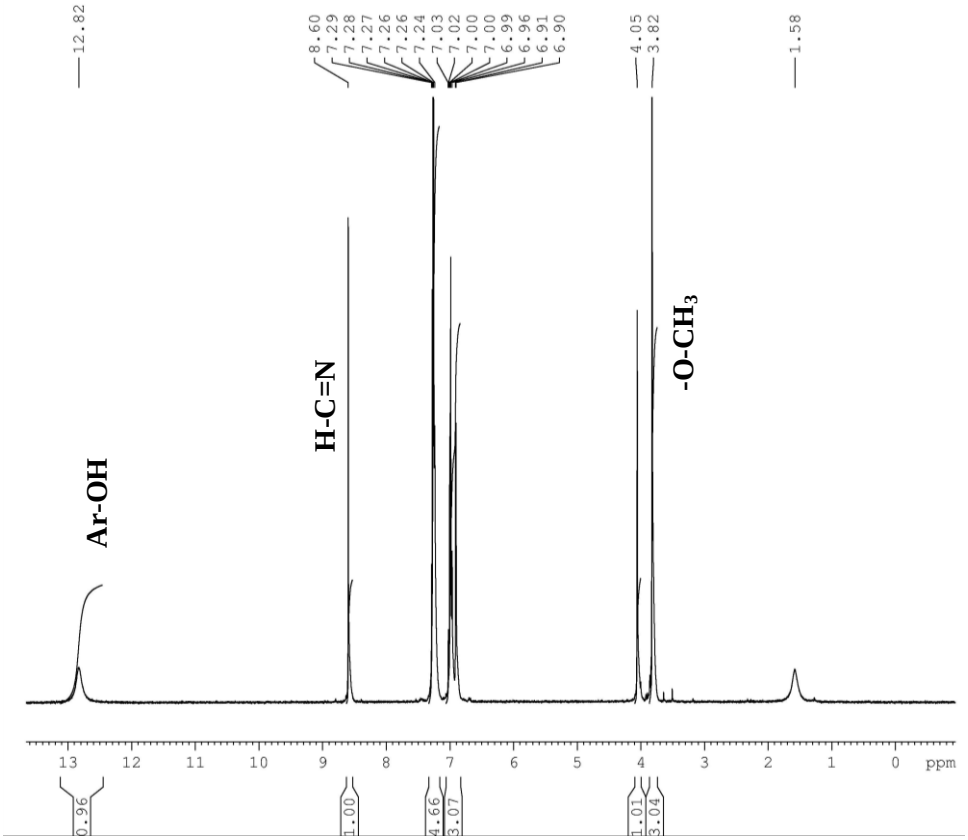


(mavi spektrum: DfB Schiff Bazı Kırmızı spektrum: benzaldehit)

Şekil 4.14. DfB Schiff Bazı ve benzaldehitin çakıştırılmış UV–vis spektrumları

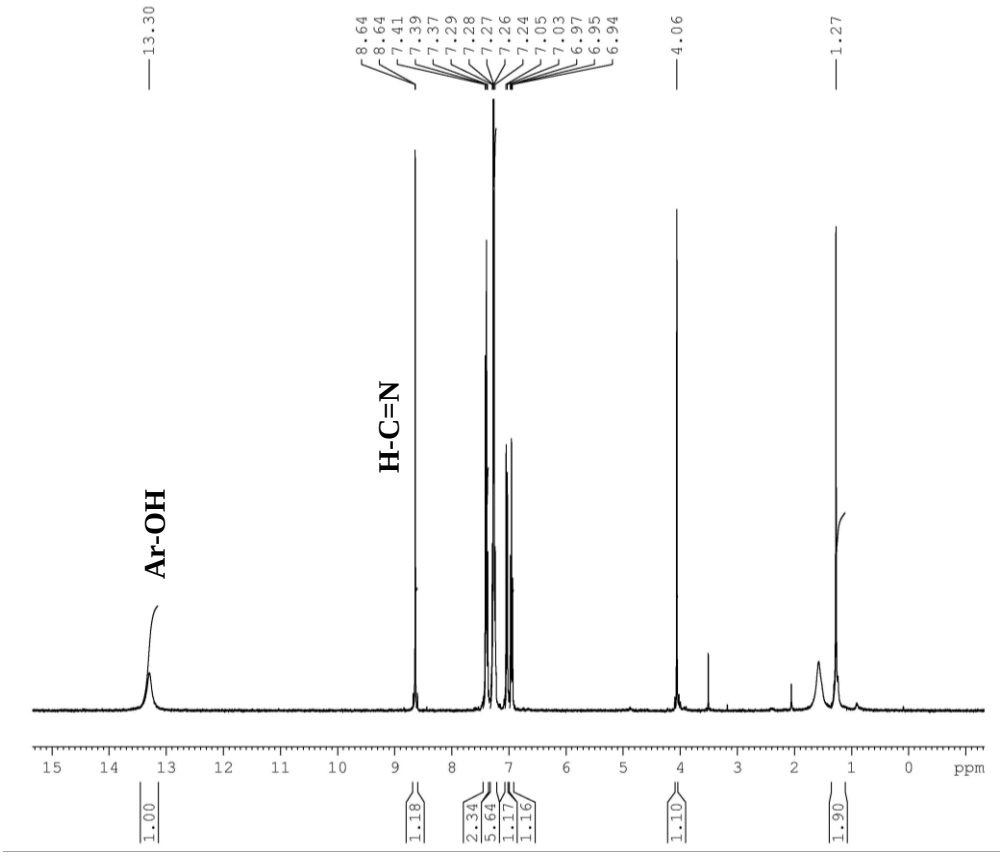
4.2.4.4 Schiff bazlarının ^{1}H-NMR spektrumu

Schiff bazları $CDCl_3$'te çözülerek ^{1}H-NMR analizi yapıldı. Şekil 4.15-4.17'de ^{1}H-NMR spektrumu verildi.



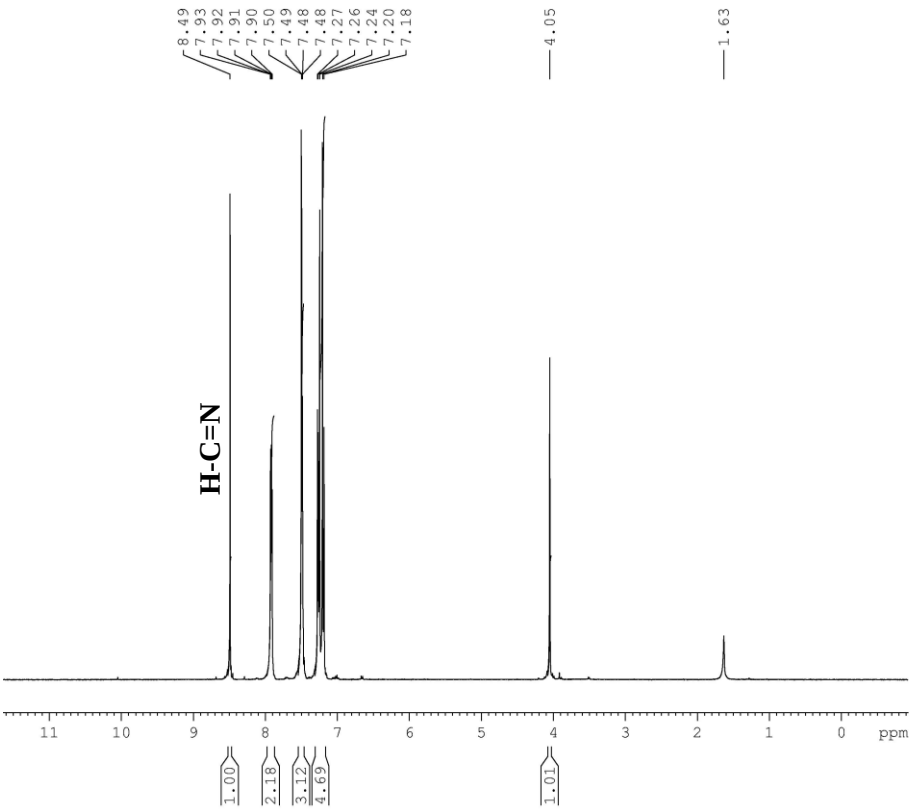
Şekil 4.15. DfMeO Schiff bazının ^{1}H-NMR spektrumu

DfMeO Schiff bazının ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, δ ppm) spektrumunda saptanan önemli pikler; aromatik halkaya bağlı 14 H'nin multiplet (m) pikleri (m, Ar-14H) 6,90–7,29 ppm'de izlenmektedir. DfMeO Schiff bazının imin grubuna bağlı hidrojen (s, 1H, HC=N) 8,60 ppm'de görülmektedir.



Şekil 4.16. DfS Schiff bazının ^{1}H-NMR spektrumu

DfS Schiff bazının ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, δ ppm) spektrumunda saptanan önemli pikler; aromatik halkaya bağlı 16 H'nin multiplet (m) pikleri (m, Ar-16H) 6,94–7,41 ppm'de izlenmektedir. DfS Schiff bazının imin grubuna bağlı hidrojen (s, 1H, HC=N) 8,64 ppm'de görülmektedir.



Şekil 4.17. DfB Schiff bazının ^{1}H-NMR spektrumu

DfB Schiff bazının ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, δ ppm) spektrumunda saptanan önemli pikler; aromatik halkaya bağlı 18 H'nin multiplet (m) pikleri (m, Ar-18H) 7,18–7,93 ppm'de izlenmektedir. DfB Schiff bazının imin grubuna bağlı hidrojen (s, 1H, HC=N) 8,49 ppm'de görülmektedir.

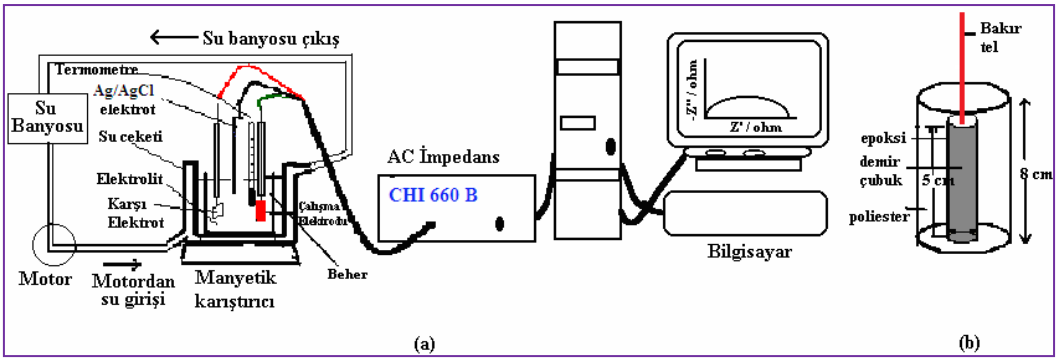
4.2.5 Elektrokimyasal Ölçümler

Kimyasal bileşimi bilinen elektrotlar çalışma elektrotu olarak kullanıldı ve elektrolit etkisine bırakılan alan dışındaki yüzeyler ince epoksi reçinesiyle kapatıldıktan sonra poliester reçinesi içine gömülerek sadece bir yüzü çözelti ile temasta olması için açık bırakıldı. Açık bırakılan yüzey elektrolit çözelti içine daldırılmadan önce sırasıyla 60, 150, 600, 1200'lik zımpara kağıdı ile temizlendi. İncelenen elektrot yüzeylerinin çalışılan farklı ortamlardaki korozyon davranışları; üç elektrot tekniği ile (çalışma elektrotu, karbon çeliği, referans elektrot, Ag/AgCl, karşı elektrot, platin) elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve lineer polarizasyon direnci (LPR), yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri gibi elektrokimyasal yöntemler uygulanarak

belirlenip sıcaklığın etkisini araştırmak amacıyla da değişik derişimlerde ($1{,}0x10^{-4}$ M-$1{,}0x10^{-3}$ M) ve sıcaklıklarda (298-328 K) çalışılmıştır.

4.2.5.1 Alternatif akım (AC) impedans yöntemiyle polarizasyon direncinin belirlenmesi

Karbon çeliğinin elektrokimyasal davranışı, üç elektrot tekniği ile 298-328 K'de 1,0 M HCl çözeltisine inhibitör katılmadan, 1,0 M HCl içerisine inhibitör olarak $1{,}0x10^{-4}$M, $2{,}5x10^{-4}$ M, $5{,}0x10^{-4}$ M, $7{,}5x10^{-4}$ M ve $1{,}0x10^{-3}$ M'lık sentezlen DfMeO Schiff bazı molekülü katılarak AC impedans yöntemiyle belirlendi. Sentezlenen DfS ve DfB Schiff bazları için de aynı derişim aralığında karbon çeliğinin davranışı aynı yöntemle belirlendi. Bu amaçla, Şekil 4.18'de şematik olarak gösterilen deney düzeneği kullanıldı. Çözeltiye; çalışma elektrotu olarak karbon çeliği, karşı elektrot olarak platin (Pt) ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl daldırılıp bir saat bekleme süresi sonunda karbon çeliğinin referans elekroda karşı açık devre potansiyeli belirlenmiştir. 5 mV genlikte ve 10^5 Hz ile $5x10^{-3}$ Hz frekans aralığında tarama yapılarak impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir. Cihazdan elde edilen direnç değerleri elektrotun yüzey alanı (0,5024 cm^2) ile çarpılarak grafiklerde düzenlemeler yapılmıştır. EIS snuçlarına göre inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlardaki sonuçlara göre iki çeşit eşdeğer devre modeli Bölüm 5'de önerilmiştir.



Şekil 4.18. Deney düzeneği: a) AC impedans spektrumlarının elde edildiği deney düzeneği b) Çalışma elektrodunun şematik görünümü

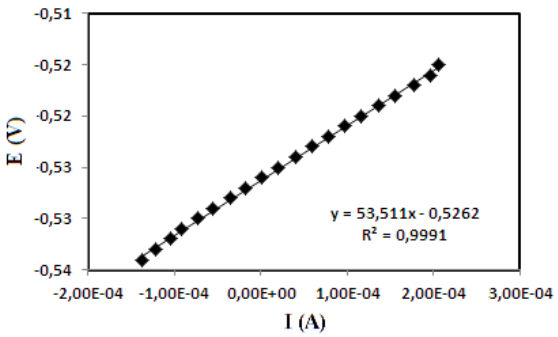
Önerilen elektriksel eşdeğer devre modelleri Bölüm 5'te Şekil 5.1-5.3'te ve bir, 24, 72 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda Nyquist eğrilerinden elde edilen impedans

parametreleri; çözelti direnci (R_s), polarizasyon direnci (R_p), sabit faz elementi (CPE) ve inhibisyon etkinliği değerleri (% İE) Bölüm 5'te Çizelge 5.1-5.3'te verildi.

4.2.5.2 Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle polarizasyon direncinin belirlenmesi

Çalışmanın bu bölümünde, karbon çeliğinin elektrokimyasal davranışı üç elektrot tekniği ile 298 K'de 1,0 M HCl ortamında, bu ortama inhibitör olarak $1{,}0x10^{-4}$M, $2{,}5x10^{-4}$ M, $5{,}0x10^{-4}$ M, $7{,}5x10^{-4}$ M ve $1{,}0x10^{-3}$ M'lık sentezlen DfMeO Schiff bazı molekülü katılarak ve katılmadan, bir başka teknik olan polarizasyon direnci yöntemiyle (LPR) belirlenmiştir. Sentezlenen DfS ve DfB Schiff bazları için de karbon çeliğinin davranışı polarizasyon direnci yöntemi ile belirlenmiştir. Çözeltiye; çalışma elektrotu olarak karbon çeliği, karşı elektrot olarak platin (Pt) ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl daldırılıp bir saat bekleme süresi sonunda, inhibitörsüz ve inhibitörlü her çözeltide, karbon çeliğinin referans elektroda karşı açık devre potansiyeli belirlenmiştir. 0,1 mV/s tarama hızıyla, ±10 mV'luk potansiyel değişimi sağlanarak, akım potansiyel (I-E) grafikleri oluşturulmuştur. Cihazdan elde edilen direnç değerleri elektrotun yüzey alanı (0,5024 cm^2) ile çarpılmıştır.

Örnek olarak inhibitörsüz çözelti için Şekil 4.19 verildi. Şekil 4.19'da görüldüğü gibi, korozyon potansiyeli dolayında, akım-potansiyel eğrisi, doğrusal olarak değiştiğinden, doğrunun eğimi $^*R_p$'yi vermektedir (eğim= 53,51 Ω bu değer karbon çeliğin yüzey alanı ile çarpılarak; $^*R_p$ = 53,51 Ω x 0,5024 cm^2 = 26,88 Ω.cm^2 = 27 Ω.cm^2).



Şekil 4.19. 298 K'de inhibitörsüz 1,0 M HCl çözeltisi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi

İkinci örnek eğri olarak 1,0 M HCl + 1,0x10^{-3} M DfMeO çözeltisi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi verildi (Şekil 4.20). Bu derişim ve diğer derişimler için çizilen eğrilerin eğiminin tersinden hesaplanan $^{*}R_p$ değerleri Bölüm 5'te Çizelge 5.7'de verildi.

<u>1,0 M HCl + 1,0x10^{-3} M DfMeO çözeltisi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisinden $^{*}R_p$ değerinin hesaplanması</u>

Şekil 4.20'de verilen doğru denklemi: **y = 736,06x - 0,5046**'dır.

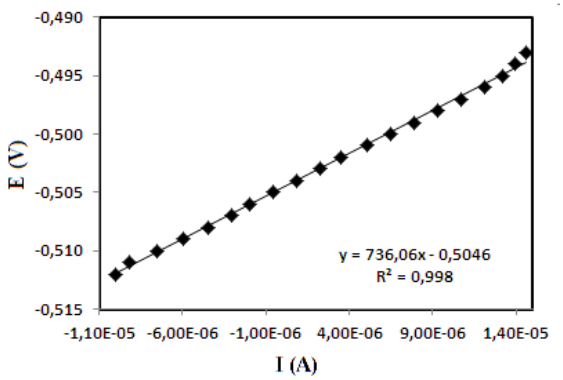
Doğrunun eğimi $^{*}R_p$'yi vermektedir. Bu doğrunun eğimi = 736,06 Ω

Bulunan $^{*}R_p$ değeri karbon çeliğin yüzey alanı ile çarpılarak;

$^{*}R_p$ = 736,06 Ω x 0,5024 cm^2

$^{*}R_p$ = 369,8 Ω.cm^2

$^{*}R_p$ = 370 Ω.cm^2 olarak bulundu. Bölüm 5'te Çizelge 5.7'deki sonuçlar bu şekilde tam sayıya tamamlanarak verildi.



Şekil 4.20. 298 K'de 1,0 M HCl + 1,0x10^{-3} M DfMeO çözeltisi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi

<u>İnhibisyon etkinliği (% *İE) değerlerinin hesaplanması</u>

Karbon çelik elektrodun $^{*}R_p$ değeri inhibitörsüz ortamda 27 Ω, 1,0 M HCl + 1,0x10^{-3} M DfMeO çözeltisininki 370 Ω bulundu. % *İE değeri aşağıdaki eşitlikle hesaplanmaktadır:

% *İE = [($^{*}R_{p\ inhibitörlü}$ – $^{*}R_{p\ inhibitörsüz}$) / $^{*}R_{p\ inhibitörlü}$] x 100

% *İE = [(370 Ω – 27 Ω) / 370 Ω] x 100

% *İE = % 92,7'dir.

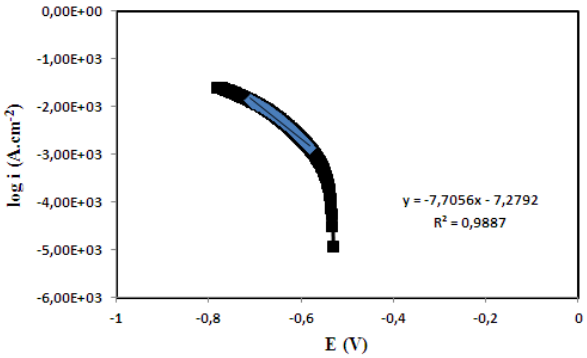
Diğer Schiff bazlarının tüm derişimleri için de hesaplamalar yapıldı ve bulgular Bölüm 5 ’te Çizelge 5.7’de verildi.

4.2.5.3 Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin belirlenmesi

298 K, 308 K, 318 K ve 328 K’de 1,0 M HCl ve bu ortamlara $1{,}0x10^{-4}$M, $2{,}5x10^{-4}$ M, $5{,}0x10^{-4}$ M, $7{,}5x10^{-4}$ M ve $1{,}0x10^{-3}$ M’lık sentezlen DfMeO Schiff bazı molekülü ilave edilmiş çözeltilerde yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek karbon çeliğinin elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Aynı işlemler sentezlenen DfS ve DfB Schiff bazları için de tekrarlanmıştır. Karbon çelik elektrotun referans elektrota karşı açık devre potansiyeli ölçüldükten sonra, 1 mV/s tarama hızıyla önce katodik yöne doğru (-250 mV), daha sonra anodik yöne doğru (+250 mV) tarama yapıldı. Cihazdan elde edilen log i değerleri elektrotun yüzey alanına (0,5024 cm^2) bölünerek yarı logaritmik [log i ($A.cm^{-2}$)] akım yoğunluğu değerleri belirlendi. Korozyon potansiyelleri (E_{kor}) doğrudan cihazdan okunarak bu eğrilerden, korozyon potansiyelleri (E_{kor}), Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile akım yoğunluğu (i_{kor}), katodik Tafel sabiti ($-\beta_c$) değerleri belirlenip akım yoğunluğu değerlerinden inhibisyon etkinliği (%İE) değerleri hesaplanmış ve Bölüm 5’te tartışılmıştır.
Akım yoğunluğu ve katodik Tafel sabitlerinin hesaplanmasına ilişkin örnekler, aşağıda verildi.

<u>Akım yoğunluğu değerlerinin hesaplanması (i_{kor}):</u>

Şekil 4.21’deki doğrunun denklemi: **y = –7,7056 x–7,2792**
E_{kor} = –0,530 V doğrudan cihazdan okundu. Bu değer denklemdeki “x” yerine konulursa
(log i_{kor}) = [(–7,7056) (–0,530)]–7,2792
log i_{kor} = –3,1952
Akım yoğunluğu değerinin anti logaritması alınırsa
Antilog (-3,1952) = $6{,}3797x10^{-4}$
i_{kor}= $6{,}3797x10^{-4}$ A bu değer 10^6 ile çarpılarak,
Akım yoğunluğu değeri = $6{,}3797x10^{-4}$ A x 10^6 μA/A = 637,97 μA olarak hesaplanmış ve yüzey alanına (0,5024 cm^2) bölünerek
i_{kor} = 637,97 μA/0,5024 cm^2 = 1270 $\mu A.cm^{-2}$ olarak hesaplandı. Bölüm 5’te Çizelge 5.8-5.10 ‘da ve metin içinde i_{kor} değerleri $\mu A.cm^{-2}$ olarak tartışıldı.



Şekil 4.21. 298 K'de 1,0 M HCl çözeltisi ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi

Katodik Tafel sabitinin hesaplanması ($-\beta_c$):

298 K'de 1,0 M HCl çözeltisi ile elde edilen katodik Tafel sabiti Şekil 4.21'de verilen eğrinin denkleminden, eğimin tersi alınarak bulundu.

Doğrunun denklemi: **y = –7,7056 x–7,2792**

Eğim = $-7{,}7056\ A.cm^{-2}V^{-1}$

Katodik Tafel eğimi = $\beta c = 1 / -7{,}7056\ A.cm^{-2}V^{-1} = -0{,}1298\ V.dec^{-1}$

$\beta_c = -0{,}1298\ V\ dec^{-1} \times 1000\ mV / 1\ V = -129{,}8\ mV\ dec^{-1}$

Aynı işlemler 308 K, 318 K ve 328 K'de 1,0 M HCl ile tekrarlandı. Daha sonra 298–328 K'de; $1{,}0x10^{-4}$ M, $2{,}5x10^{-4}$ M, $5{,}0x10^{-4}$ M, $7{,}5x10^{-4}$ M ve $1{,}0x10^{-3}$ M DfMeO, DfS ve DfB Schiff bazlarını içeren çözeltiler ile aynı şekilde çalışıldı. Tüm bulgular Çizelge 5.8–5.10'da verildi.

4.2.6 Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

Arrhenius denklemi aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$k = A.e^{(-Ea^*/RT)}$

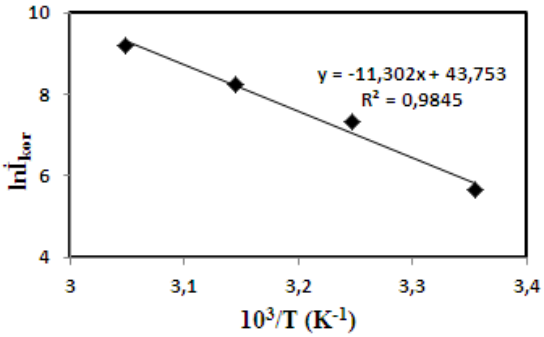
Bu denklemde; "k" tepkime hızı (inhibitör varlığında veya yokluğunda korozyon hızı), "A" Arrhenius sabiti (frekans faktörü), "E_a^*" aktivasyon enerjisi (korozyon aktivasyon enerjisi), "R" genel gaz sabiti, "T" ise mutlak sıcaklığı göstermektedir.

Korozyonun aktivasyon enerjisinin (E_a^*) hesaplanmasına örnek:

E_a^*'ları belirlemek için 1,0 M HCl ortamında ve bu ortama inhibitör olarak $1{,}0x10^{-4}$ M, $2{,}5x10^{-4}$ M, $5{,}0x10^{-4}$ M, $7{,}5x10^{-4}$ M ve $1{,}0x10^{-3}$ M DfMeO katılmış çözeltilerin 298 K–

328 K aralığındaki i_{kor} değerleri kullanıldı. E_a^*'yı hesaplamak için ln i_{kor}'a karşı 1/T grafiği çizilerek Arrhenius doğruları elde edildi. Aynı işlemler DfS ve DfB Schiff bazları ile tekrarlandı. Elde edilen 16 Arrhenius doğrusunun tümü Bölüm 5'te Şekil 5.14'te verildi.

Örnek E_a^* hesabı: 1,0 M HCl + 1,0x10^{-4} M DfMeO çözeltisi için elde edilen doğrunun eğiminden E_a^* değeri aşağıda gösterildiği gibi hesaplandı (Şekil 4.22).



Şekil 4.22. 1,0 M HCl + 1,0x10^{-4} M DfMeO çözeltisi için çizilen Arrhenius doğrusu

Şekil 4.22'de verilen doğru denklemi: **y = –11,302x + 43,753**'tür. Bu doğrunun eğiminden E_a^* bulunur.

Eğim = –11,302 x 10^3 1/K^{-1} = –E_a^*/R

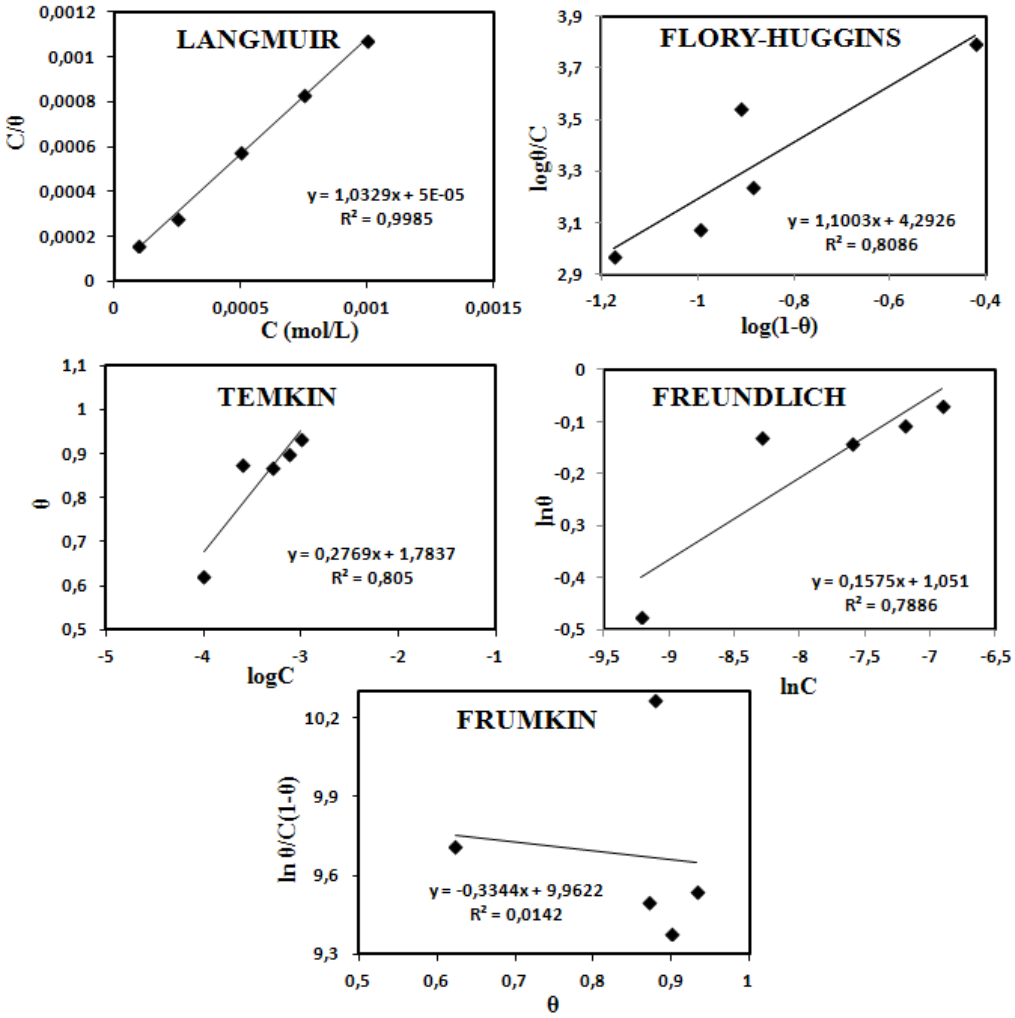
E_a^*= –(–11,302 x10^3 1/K^{-1} x 8,314 J/mol.K) = 93965 J/mol

E_a^*= 93965 J/mol x (1kJ/1000 J) = 93,965 kJ/mol'dür.

Diğer 16 doğrunun eğimlerinden E_a^* değerleri aynı şekilde hesaplandı ve bulgular Bölüm 5'te Çizelge 5.11'de verildi.

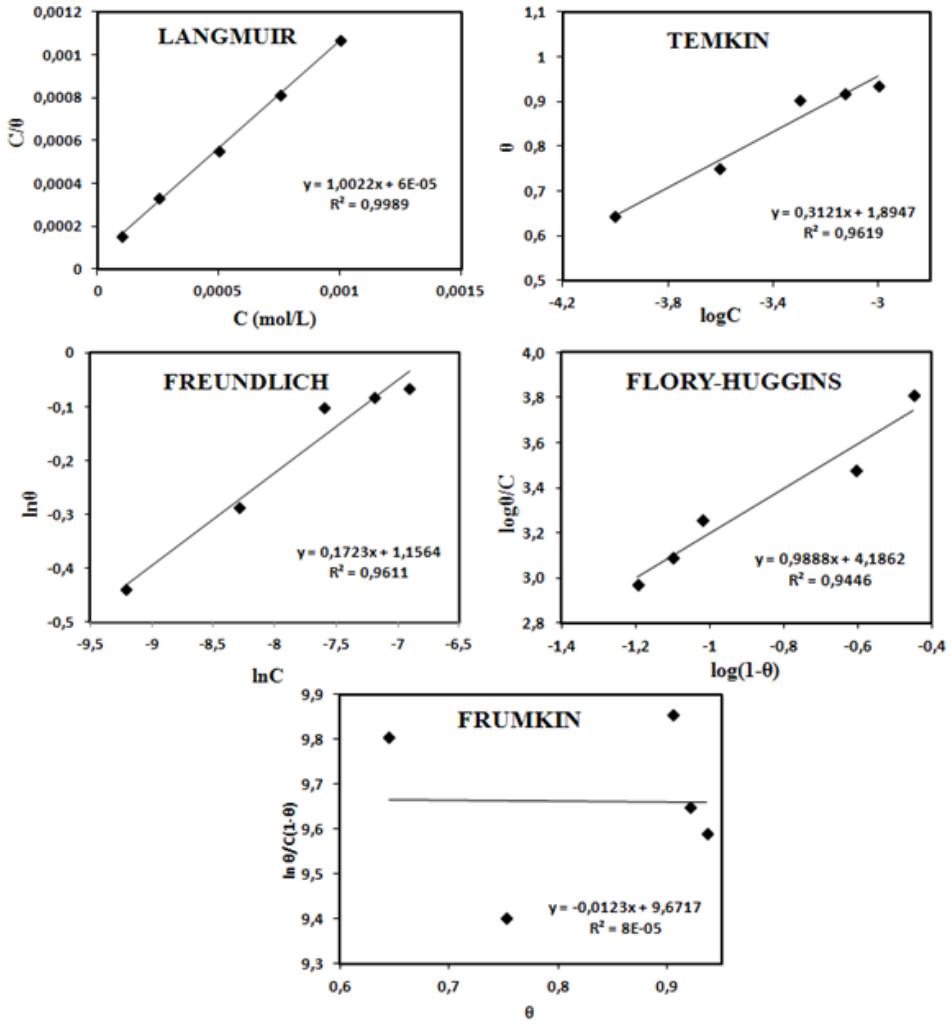
4.2.7 Adsorpsiyon izotermlerinin belirlenmesi

İnhibitör ve metal yüzeyi arasındaki ilişkiyi saptamak için adsorpsiyon izotermleri kullanılmaktadır. Adsorpsiyonun, hangi izoterme uyduğunun belirlenmesi için beş farklı (Langmuir, Flory-Huggins, Temkin, Frumkin ve Freundlich) adsorpsiyon izotermi çizildi ve bu izotermler aşağıda Şekil 4.23-25'te gösterildi.



Şekil 4.23. 298 K'de DfMeO Schiff bazı için elde edilen adsorpsiyon izotermleri

Adsorpsiyon izotermi belirlenirken bir saat denge sonunda EIS yönteminden saptanan yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanıldı. Çizilen grafikler içerisinde en yüksek R^2 değeri, Langmuir adsorpsiyon izotermi ile elde edildiğinden tüm moleküllerin karbon çelik yüzeyine adsorpsiyonunun, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğuna karar verildi (Şekil 4.23–4.25).



Şekil 4.24. 298 K'de DfS Schiff bazı için elde edilen adsorpsiyon izotermleri

Langmuir adsorpsiyon izoterminden; adsorpsiyon denge sabiti (K_{ads}) ve adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG^o_{ads}) değerlerinin hesaplanması:

Şekil 4.25'deki Langmuir adsorpsiyon izotermine ait denklem: y = 1,029x + 5x10^{-5} (R^2= 0,999)'dur.

Bu doğrunun "y" eksenini kestiği noktadan (kayma değerinden) 1/K hesaplanır.

1/K = 5x10^{-5} buradan K = 20000 bulundu. K_{ads} yardımıyla ΔG^o_{ads} hesaplanır. K_{ads} ve ΔG^o_{ads} arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5}\exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right)$$

$$20000 = \frac{1}{55,5}\exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{8,314\,Jmol^{-1}K^{-1}}\right)$$

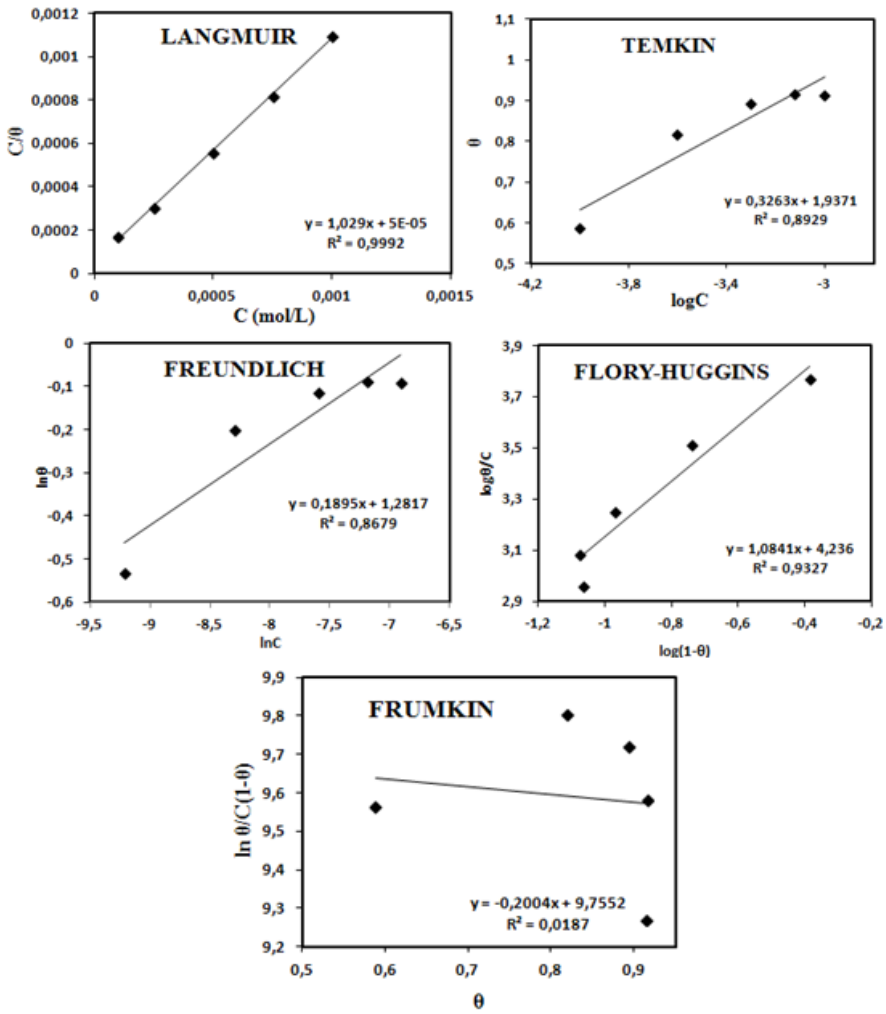
$$1110000 = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{2477{,}572\,Jmol^{-1}}\right)$$

$$\ln 1110000 = \ln \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{2477{,}572\,Jmol^{-1}}\right)$$

$13{,}9200 = -\Delta G^{o}_{ads} / 2477{,}572\ J.mol^{-1}$

$-\Delta G^{o}_{ads} = 34487{,}482\ J.mol^{-1} \times (1\ kJ/1000\ J)$

$\Delta G^{o}_{ads} = -\ 34{,}487\ kJ.mol^{-1}$

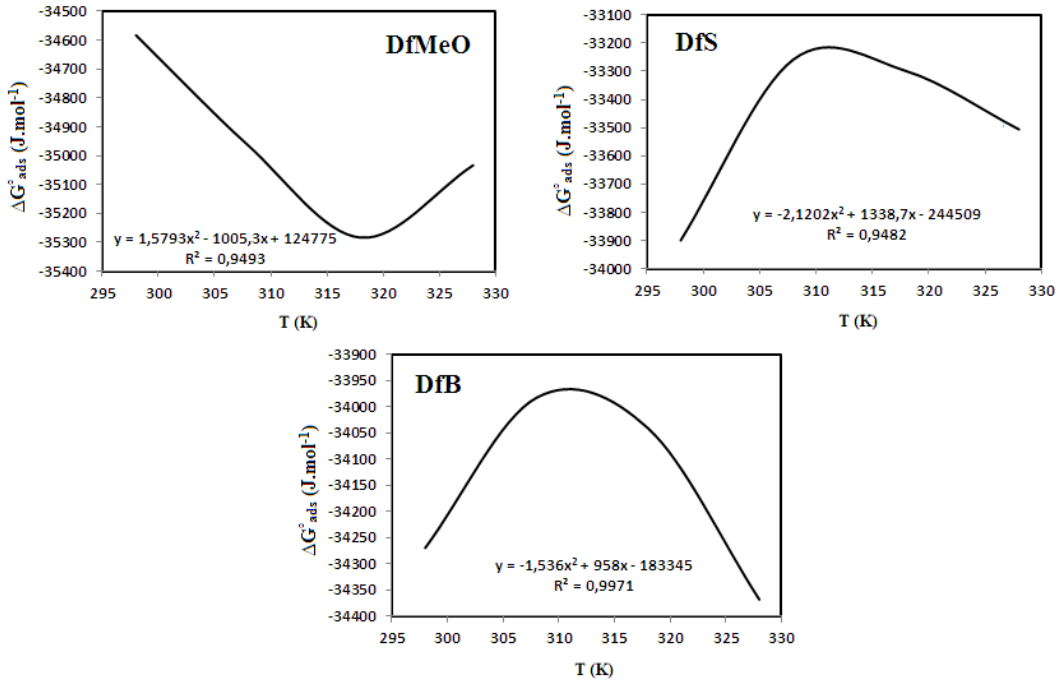


Şekil 4.25. DfB Schiff bazı için 298 K'de elde edilen adsorpsiyon izotermleri

Hesaplanan K_{ads} ve ΔG°_{ads} değerlerinin elektrotların farklı çözeltilerde, farklı bekletilme sürelerine göre değişimini saptamak için aynı işlemler 24, 72 ve 120 saat bekleme süresi sonunda tekrarlandı. Tüm değerler Bölüm 5'te Çizelge 5.12'de verildi.

4.2.8 Entalpi (ΔH°_{ads}) ve entropi (ΔS°_{ads}) değerlerinin belirlenmesi

Üç inhibitörün Langmuir adsorpsiyon izotermlerinden saptanan ΔG°_{ads} değerlerinin mutlak sıcaklığa karşı değişimi grafiğe geçirildi ve Şekil 4.26 elde edildi. Adsorpsiyon entropisi ve adsorpsiyon ısısı gibi termodinamik adsorpsiyon parametreleri, farklı matematiksel metotlar kullanılarak hesaplanabilmektedir. Çizilen grafikler içerisinde en yüksek R^2 değeri (R^2=0,9971), 2°'den polinom denklemi ile elde edildiğinden adsorpsiyon entropisinin hesaplanmasında bu denklemin kullanılmasına karar verildi.



Şekil 4.26. Üç inhibitör için hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjisi değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.26'daki 2°'den DfB'nin denkleminin sabit basınçta türevi alınarak ΔS°_{ads} hesaplandı.

$(dG/dT)_p = -\Delta S^{\circ}_{ads}$

$dG = -SdT + VdP$ (sabit basınç)

$dG = -SdT$ eşitliği elde edilir.

$y = -1{,}536x^2 + 958x - 183345$

$\Delta G^{\circ}_{ads} = -1{,}536T^2 + 958T - 183345$

$(dG/dT)_p = -1{,}536T^2 + 958T - 183345$

$-\Delta S^{\circ}_{ads} = -3{,}072T + 958 - 0$ denkleminden her bir sıcaklıktaki adsorpsiyon entropisi değerleri hesaplandı.

Örnek: DfB'nin 298 K'de ΔS°_{ads} değerinin hesaplanması

– ΔS°_{ads} = -3,072T +958

– ΔS°_{ads} = -3,072(298) + 958

– ΔS°_{ads} = -915,46 +958

– ΔS°_{ads} = 42,54 J/mol

$\Delta S^{\circ}_{ads,298}$ = – 0,04254 kJ/mol'dür.

Diğer sıcaklıklar için de ΔS°_{ads} değerleri aynı şekilde hesaplandı ve bulgular Bölüm 5'te Çizelge 5.13'te verildi.

Örnek: DfB'nin 298 K'de adsorpsiyon ısısının (ΔH°_{ads}) hesaplanması

ΔS°_{ads} değerleri hesaplandıktan sonra aşağıdaki temel termodinamik eşitlikte ΔS°_{ads} değerleri yerine koyularak, her sıcaklık için ΔH°_{ads} değerleri hesaplandı.

$$\Delta G^{\circ}_{ads}=\Delta H^{\circ}_{ads}-T\Delta S^{\circ}_{ads}$$

Bölüm 5'te Çizelge 5.13'te verilen ΔG°_{ads} ile yukarıda hesaplanan ΔS°_{ads} değerleri yerine konularak ΔH°_{ads} hesaplanır.

– 34,2694 kJ/mol = ΔH°_{ads} – [298 K x (– 0,04254 kJ/mol)] = ΔH°_{ads}– (–12,677)

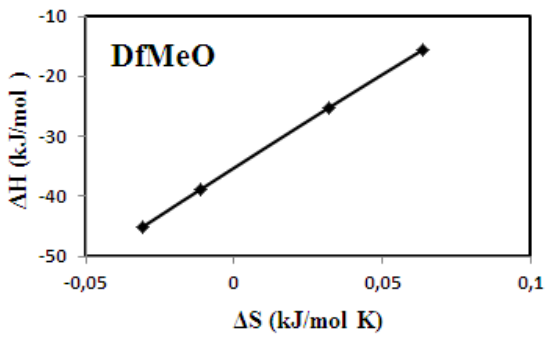
ΔH°_{ads} = –46,93 kJ/mol

ΔH°_{298} = –46,93 kJ/mol olarak bulundu.

Diğer sıcaklıklar için de ΔH°_{ads} değerleri aynı şekilde hesaplandı. İnhibitör olarak kullanılan diğer iki bileşik için de aynı işlemler yapıldı ve bulgular Bölüm 5'te Çizelge 5.13'te verildi.

İzokinetik ilişkinin belirlenmesi

ΔS°_{ads}'nin ΔH°_{ads}'a göre değişimi çizilerek izokinetik ilişki saptandı. Bunun için Çizelge 5.13'ün verileri kullanıldı. DfMeO Schiff bazı için ΔS°_{ads} değerlerinin ΔH°_{ads} değerlerine göre değişimini gösteren grafik Şekil 4.27'de verildi. İki değişken arasındaki ilişkiler lineer olduğundan, izokinetik ilişki olarak değerlendirildi. Üç inhibitöre ait ΔS°_{ads} değerlerinin ΔH°_{ads} değerlerine göre değişimini gösteren grafikler Bölüm 5 Şekil 5.18'de verildi.



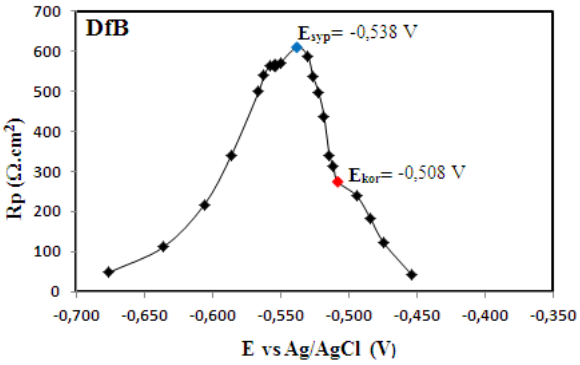
Şekil 4.27. DfMeO Schiff bazının ΔS°_{ads} değerlerinin ΔH°_{ads} değerlerine göre değişimi (izokinetik ilişki)

4.2.9 Sıfır yük potansiyelinin belirlenmesi

Bir çözelti içinde inhibitörün metal yüzeyine adsorplanabilmesi o metalin sıfır yük potansiyeline (E_{syp}) bağlıdır. Karbon çelik elektrodun yüzey yükünü belirlemek için 1,0 M HCl çözeltisine inhibitör ilave edilerek bir saat bekleme süresi sonunda korozyon potansiyelinde ve farklı potansiyellerde EIS ölçümleri yapıldı. Bu ölçümlerden bulunan R_p değerleri elektrodun yüzey alanıyla çarpılarak potansiyele karşı grafiğe geçirildi ve Şekil 4.28 elde edildi. Elde edilen eğrilerde maksimum noktalar E_{syp}'yi göstermektedir. Örneğin 1,0 M HCl + $1{,}0 \times 10^{-3}$ M DfB'de karbon çelik elektrodun denge potansiyeli (korozyon potansiyeli: E_{kor}) -0,508 V, E_{syp} -0,538 V olarak belirlendi.

$\psi = E_{kor} - E_{syp}$

ψ = -0,508 – (- 0,538) = 0,03 V olarak hesaplandı. Aradaki fark pozitif olduğu için karbon çelik elektrodun yüzeyinin pozitif yüklü olduğuna karar verildi.



Şekil 4.28. DfB'nin sıfır yük potansiyelinin belirlenmesi

4.2.10 Karbon çelik elektrotların yüzey morfolojilerinin belirlenmesi

$1{,}0x10^{-3}$ M DfMeO, DfS, DfB içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298 K'de 120 saat süreyle karbon çelik elektrotlar bekletildi. Karbon çelik elektrotlar bir demir testeresi yardımıyla yüzeyden 0,5 cm uzaklıktaki mesafeden kesilerek yüzey morfolojileri ve yüzey analizleri, SEM ile belirlendi. SEM tekniği ile karbon çeliği yüzeyine inhibitörlerin etkilerinin incelendiği çalışmada elde edilen yüzey mikrografları Bölüm 5'te Fotoğraf 5.1-5.3'te verildi. Ayrıca inhibitör içermeyen ve $1{,}0x10^{-3}$ M DfMeO, DfS, DfB içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde 298 K'de 120 saat süreyle bekletilen karbon çelik elektrotların yüzey morfolojileri AFM ile de incelendi. Elde edilen üç boyutlu yüzey mikrografları Bölüm 5'te Fotoğraf 5.4-5.7'de verildi.

BÖLÜM V

BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmanın birinci aşamasında 2,2'-(1*E*,1'*E*)-(4,4'-metilenbis(4,1fenilen)bis(azan-1-yl-ylidin))bis(metan-1-yl-1ylidin)bis(4-metoksifenol) **(DfMeO)**, 2-((*E*)-(4-((*E*)-4-((*E*)-2-idroksibenzilidenamino)benzil)fenilimino)metil)fenol **(DfS)** ve (*E*)-4-((*E*)-4-((*E*)-benzilidenamino)benzil)-*N*-benzilidenbenzenamin **(DfB)** Schiff bazları Bölüm 4'te anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Schiff bazlarının erime noktası belirlenmiştir. Yapıları FTIR, UV-vis ve ^{1}H-NMR ile aydınlatılmış ve ilgili spektrumlar Bölüm 4'te Şekil 4.8-4.10, Şekil 4.11-4.14 ve Şekil 4.15-4.17'de verilmiştir. Çalışmanın ikinci aşaması DfMeO, DfS ve DfB Schiff bazlarının karbon çeliğinin hidroklorik asit ortamındaki korozyon davranışına, inhibitör etkilerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bunun için inhibitör içermeyen ve inhibitör olarak 1,0x10^{-4} M, 2,5x10^{-4} M, 5,0x10^{-4} M, 7,5x10^{-4} M ve 1,0x10^{-3} M DfMeO, DfS ve DfB Schiff bazlarını içeren 1,0 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltilerle 298 K'de bir saat sonunda EIS ve LPR, 298–328 K'de EIS ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ayrıca 120 saat sonunda potansiyodinamik polarizasyon ve 24, 72, 120 saat sonunda da EIS ölçümleri yapılmış, elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir. 120 saat sürenin sonunda elektrotların yüzey morfolojileri SEM ve AFM tekniği ile incelenmiştir.

5.1 EIS Bulguları ve Değerlendirilmesi

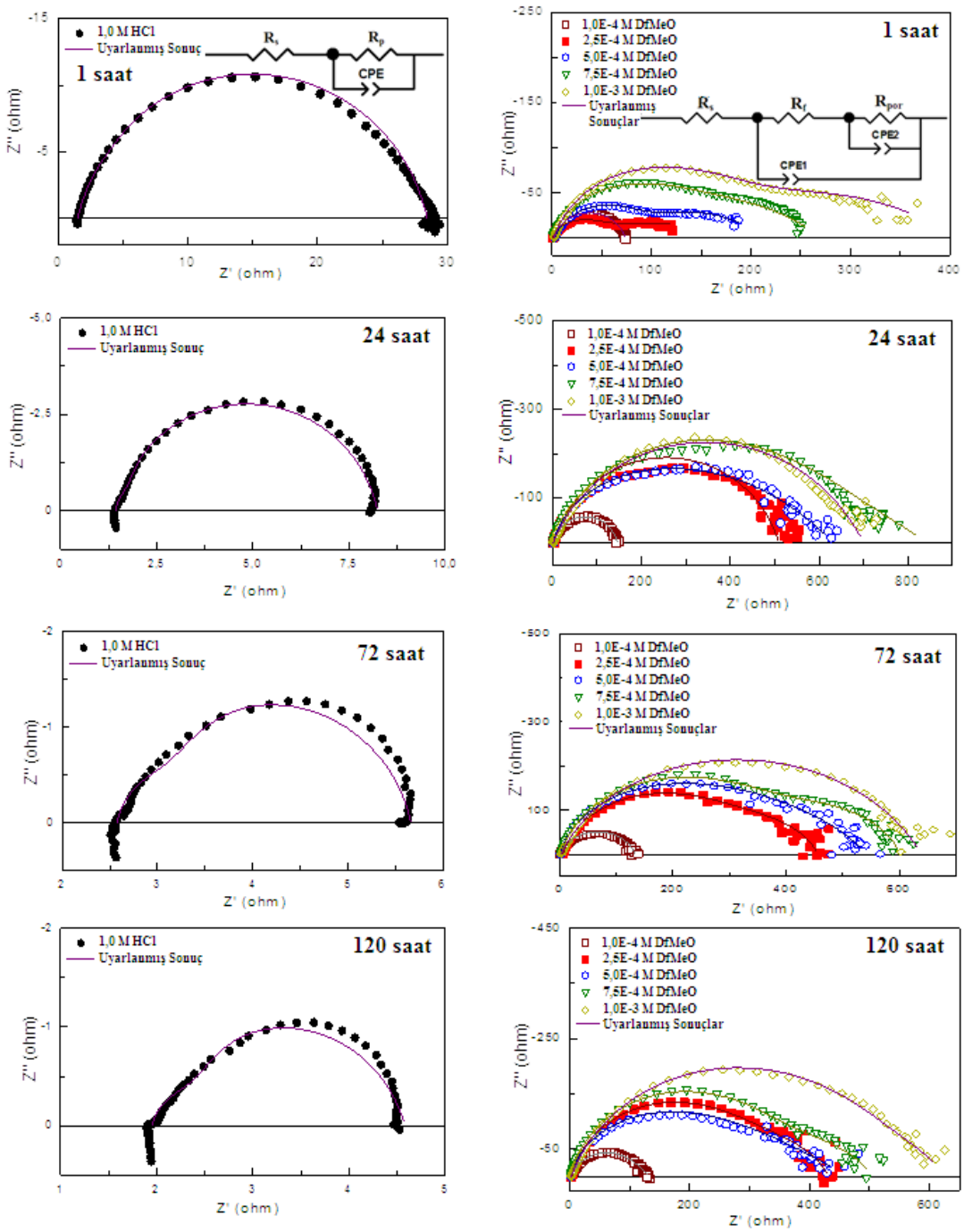
Elektrokimyasal impedans spektroskopisi metaller üzerinde organik inhibitörlerin koruyucu özelliklerinin araştırılmasında kullanılan hızlı ve kolay bir yöntemdir. Metal/çözelti ara yüzeyini bozmadığı için bu yöntemle daha güvenilir sonuçlar elde edilmektedir (Erbil, 1988). Bu nedenle, karbon çeliğinin elektrokimyasal davranışını belirlemek için; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0x10^{-4} M, 2,5x10^{-4} M, 5,0x10^{-4} M, 7,5x10^{-4} M ve 1,0x10^{-3} M DfMeO, DfS ve DfB Schiff bazlarını içeren 1,0 M HCl ortamlarında bir, 24, 72 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir. CHI 660B model elektrokimyasal analizör cihazından elde edilen deneysel veriler "txt uzantılı" dosyalar halinde kaydedilerek bu verilerden ZView yazılımı yardımıyla sistemin eşdeğer devresi oluşturulmuş ve Şekil 5.1–5.3'te verilmiştir. Şekil 5.1–5.3'te inhibitörlü ortamlarda önerilen eşdeğer devre modelinin

inhibitörsüz ortamda önerilen eşdeğer devre modelinden farklı olduğu görülmektedir. İnhibitörsüz ortamdaki eşdeğer devre modelinde; R_s, R_p ve CPE bulunurken, inhibitörlü ortamlarda; R_s, R_f, R_{por} {$R_p = R_f + R_{por}$, ($R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a$)}, CPE1 (film kapasitansı) ve CPE2 (çift tabaka kapasitansı) bulunmaktadır. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda bir, 24, 72 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda elde edilen impedans diyagramları yarım elips şeklinde olmuştur (Şekil 5.1–Şekil 5.3) (Behpour vd., 2008). Şekil 5.1–Şekil 5.3'ten net bir şekilde görüldüğü gibi tüm inhibitörlü ortamlarda yüksek frekans bölgesinde oluşan yarım dairelerin yarıçapları, inhibitörsüz ortamlardakinden daha büyük olmuş ve inhibitör derişimi arttıkça yarıçaplar da artmıştır. Literatürde benzer bulgular birçok araştırmada rapor edilmiştir (Emregül ve Atakol, 2004; Prabhu vd., 2008; Soltani vd., 2010; Yurt vd., 2010; Patel vd., 2011; Gopiraman vd., 2012). Nyquist eğrilerinden elde edilen impedans parametreleri; çözelti direnci (R_s), polarizasyon direnci (R_p), sabit faz katsayısı (n), sabit faz elementi (CPE: Constant phase element) ve inhibisyon etkinliği değerleri (% İE) Çizelge 5.1'de verilmiştir. İnhibitörsüz çözeltide bir saat sonunda R_s değeri 1,5 Ω bulunmuştur. İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde R_p değeri 27 Ω olmuştur. Bu ortama inhibitör eklendikçe, R_p değerleri de artmıştır. İnhibitörsüz ortamda "n" 0,863 iken inhibitörlü ortamlarda biraz daha küçük değerler almıştır. Farklı bekleme süreleri sonunda yapılan EIS ölçümlerine ek olarak 120 saat sonunda potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri de yapılmıştır. Değişik bekleme sürelerinin dışında değişik sıcaklıklarda da çalışılarak 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K'de EIS ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri yapılmış ve değerlendirilmiştir. Ayrıca, bir saat bekleme süresi sonunda LPR ile de ölçümler yapılmış ve bulguları değerlendirilmiştir.

5.1.1 DfMeO'nun farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulguları

DfMeO içeren 1,0 M HCl ortamında 1, 24, 72 ve 120 saat sonunda elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 5.1 ve bu eğrilerden elde edilen parametreler Çizelge 5.1'de verilmiştir. Bir saat bekleme süresi sonunda değişik derişimlerde DfMeO içeren ortamlarda polarizasyon direnci değerlerinin dağılım aralığı: 72–400 Ω'dur. Direnç değerlerinden hesaplanan % İE değerleri, ortama inhibitör eklendikçe artmıştır. İnhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı: % 62–93 olmuştur. İnhibisyon etkinliği en yüksek değerini $1{,}0 \times 10^{-3}$ M'lık DfMeO çözeltisinde almış ve % 93 olmuştur (Çizelge 5.1). İnhibitörsüz ortamda CPE değeri 758 $\mu F/cm^2$ iken, ortama inhibitör ilave

edildiğinde azalmıştır. Bu değerlerin dağılım aralığı: DfMeO'da 453–168 μF/cm^2'dir. En düşük CPE değeri 1,0x10^{-3} M Schiff bazı içeren çözeltide 168 μF/cm^2 olmuştur.



$R_p = R_f + R_{por}$ ($R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a$)

(R_s: Çözelti direnci, R_{ct}: Yük transfer direnci, R_d: Difüz tabaka direnci, R_a: Metal/çözelti ara yüzeyinde birikmiş türlerin direnci, R_f: Film direnci, R_{por}: Por direnci, CPE_1: Film kapasitansı, CPE_2: Çift tabaka kapasitansı)

Şekil 5.1. Değişik derişimlerde DfMeO içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Korozyon potansiyeli değeri inhibitörsüz ortamda –0,535 V iken DfMeO derişiminin artmasıyla daha pozitif potansiyellere kaymıştır (Çizelge 5.1).

Şekil 5.1'de net bir şekilde görüldüğü gibi her bekleme süresinde, tüm inhibitörlü ortamlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin yarıçapları, inhibitörsüz ortamlardakinden daha büyük olmuş ve inhibitör derişimi arttıkça yarıçaplar da artmıştır.

Çizelge 5.1. Farklı bekleme sürelerinde inhibitörsüz ve DfMeO içeren ortamlarda karbon çeliğinin impedans parametreleri

C (M) / Zaman	E_{kor} (V)	R_s (Ω)	R_p (Ω)	CPE ($\mu F.cm^{-2}$)	CPE n	İE (%)
1 saat						
0	-0,535	1,5	27	758	0,863	-
$1,0x10^{-4}$	-0,518	1,9	72	330	0,878	62
$2,5x10^{-4}$	-0,521	1,4	221	227	0,860	88
$5,0x10^{-4}$	-0,491	3,0	207	453	0,804	87
$7,5x10^{-4}$	-0,487	1,5	268	197	0,834	90
$1,0x10^{-3}$	-0,507	2,5	400	168	0,839	93
24 saat						
0	-0,519	1,4	7	11286	0,873	-
$1,0x10^{-4}$	-0,511	2,2	144	799	0,866	95
$2,5x10^{-4}$	-0,522	3,1	506	268	0,827	99
$5,0x10^{-4}$	-0,539	2,5	630	91	0,891	99
$7,5x10^{-4}$	-0,532	3,2	840	160	0,799	99
$1,0x10^{-3}$	-0,531	1,7	698	68	0,972	99
72saat						
0	-0,519	2,6	3	45606	0,872	-
$1,0x10^{-4}$	-0,514	1,8	131	1000	0,839	98
$2,5x10^{-4}$	-0,537	5,6	451	196	0,862	99
$5,0x10^{-4}$	-0,541	1,6	542	96	0,894	99
$7,5x10^{-4}$	-0,548	2,6	599	106	0,875	99,5
$1,0x10^{-3}$	-0,542	2,3	637	69	0,973	99,5
120 saat						
0	-0,518	2,0	3	94430	0,830	-
$1,0x10^{-4}$	-0,520	2,9	130	1158	0,826	99
$2,5x10^{-4}$	-0,544	3,4	428	184	0,872	99
$5,0x10^{-4}$	-0,529	2,4	460	93	0,899	99
$7,5x10^{-4}$	-0,548	2,5	502	107	0,886	99,5
$1,0x10^{-3}$	-0,541	2,7	621	430	0,793	99,6

İmpedans diyagramlarından belirlenen impedans parametreleri ve hesaplanan % İE değerleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. Şekil 5.1'de görüldüğü gibi inhibitörlü çözeltilerde Nyquist eğrilerinde, biri yüksek diğeri düşük frekans bölgesinde hafif bozulmuş iki kapasitif lup oluşmaktadır. Yüksek frekans bölgesindeki birinci lup R_{ct} ve R_d, ikinci lup

ise R_f ve diğer birikmiş türleri (korozyon ürünleri, inhibitör molekülleri vb) göstermektedir (Solmaz vd., 2008).

DfMeO içermeyen ortamda karbon çeliğinin polarizasyon direnci 24 saat bekleme süresi sonunda 7 Ω iken, 120 saat sonra 3 Ω olmuştur. Direnç değerleri 24 saat sonunda $1{,}0x10^{-4}$ M, $2{,}5x10^{-4}$ M, $5{,}0x10^{-4}$ M, $7{,}5x10^{-4}$ M ve $1{,}0x10^{-3}$ M DfMeO içeren çözeltilerde sırasıyla 144 Ω, 506 Ω, 630 Ω, 840 Ω ve 698 Ω olmuştur. Diğer bekleme süreleri için R_p'nin dağılım aralığı: 72 saat için 131–637 Ω ve 120 saat için 130–621 Ω olmuştur. Bu sonuç, DfMeO derişimi arttıkça yüzeyde oluşan koruyucu filmin büyüdüğü ve metal yüzeyinin çok iyi örtüldüğü şeklinde yorumlanabilir. Aynı derişimlerde saptanan % İE'nin dağılım aralığı: % 62–99,6 olmuştur. Bekleme süresi arttıkça, 24. saatte dirençte artış olmuş, 72 ve 120 saat sonunda direnç değerleri fazla değişmemiştir ve % İE değerlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Örneğin; $1{,}0x10^{-3}$ M DfMeO ile bir, 24, 72 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda hesaplanan % İE değerleri sırasıyla; % 93, 99, 99,5, 99,6 olmuştur. Bu bulgulara göre DfMeO'nun, asidik ortamda uzun süre bekletilen karbon çeliği için iyi bir korozyon inhibitörü görevi yaptığı sonucu çıkarılabilir (Çizelge 5.1). Çizelge 5.1'de görüldüğü inhibitörsüz ortamda elde edilen CPE değerleri inhibitörlü ortamda elde edilenlerden yüksek olmuştur. DfMeO derişiminin artmasıyla; polarizasyon direnci ve inhibisyon etkinliği değerlerindeki artış ve CPE değerlerindeki azalış, bazı araştırmacıların da belirttikleri gibi çelik yüzeyine tutunan organik moleküllerin sayısının artışından kaynaklanmaktadır (Bayol vd., 2008; Solmaz vd., 2011). Çizelge 5.1'de gösterildiği gibi DfMeO derişiminin artması R_p değerlerini arttırmış ve genellikle CPE değerlerini azaltmıştır. CPE'deki azalma, yerel dielektrik sabitindeki azalmadan ve/veya çift tabakanın kalınlığındaki artmadan kaynaklanmaktadır (Ashassi-Sorkhabi vd., 2008; Jacob ve Parameswaran, 2010). Bu olayların sebebi; metal yüzeyine inhibitör moleküllerin adsorpsiyonu sonucunda, metal yüzeyinde önceden adsorplanan diğer iyonların ve su moleküllerinin aşamalı olarak yer değiştirmesidir. İyon ve su moleküllerinden daha büyük DfMeO moleküllerinin adsorpsiyonu, çift tabaka kalınlığındaki artma nedeniyle kapasitansı azaltmaktadır (Behpour vd., 2009). Metal/çözelti ara yüzeyinde inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu, R_p değerlerini arttırmaktadır.

5.1.2 DfS'nin farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulguları

DfS içeren 1,0 M HCl ortamında 1, 24, 72 ve 120 saat sonunda elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 5.2 ve bu eğrilerden elde edilen parametreler Çizelge 5.2'de verilmiştir. Bir saat bekleme süresi sonunda değişik derişimlerde DfS içeren ortamlarda polarizasyon direnci değerlerinin dağılım aralığı: 76–423 Ω'dur. Direnç değerlerinden hesaplanan % İE değerleri, ortama inhibitör eklendikçe artmıştır. İnhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı: % 64-94 olmuştur. İnhibisyon etkinliği en yüksek değerini $1{,}0x10^{-3}$ M'lık DfS çözeltisinde almış ve % 94 olmuştur (Çizelge 5.2). İnhibitörsüz ortamda CPE değeri 758 $\mu F/cm^2$ iken, ortama inhibitör ilave edildiğinde azalmıştır. Bu değerlerin dağılım aralığı: DfS'de 283–167 $\mu F/cm^2$'dir. En düşük CPE değeri $7{,}5x10^{-4}$ M Schiff bazı içeren çözeltide 167 $\mu F/cm^2$ olmuştur (Çizelge 5.2). Korozyon potansiyeli değeri inhibitörsüz ortamda –0,535 V iken DfS derişiminin artmasıyla daha pozitif potansiyellere kaymıştır (Çizelge 5.2).

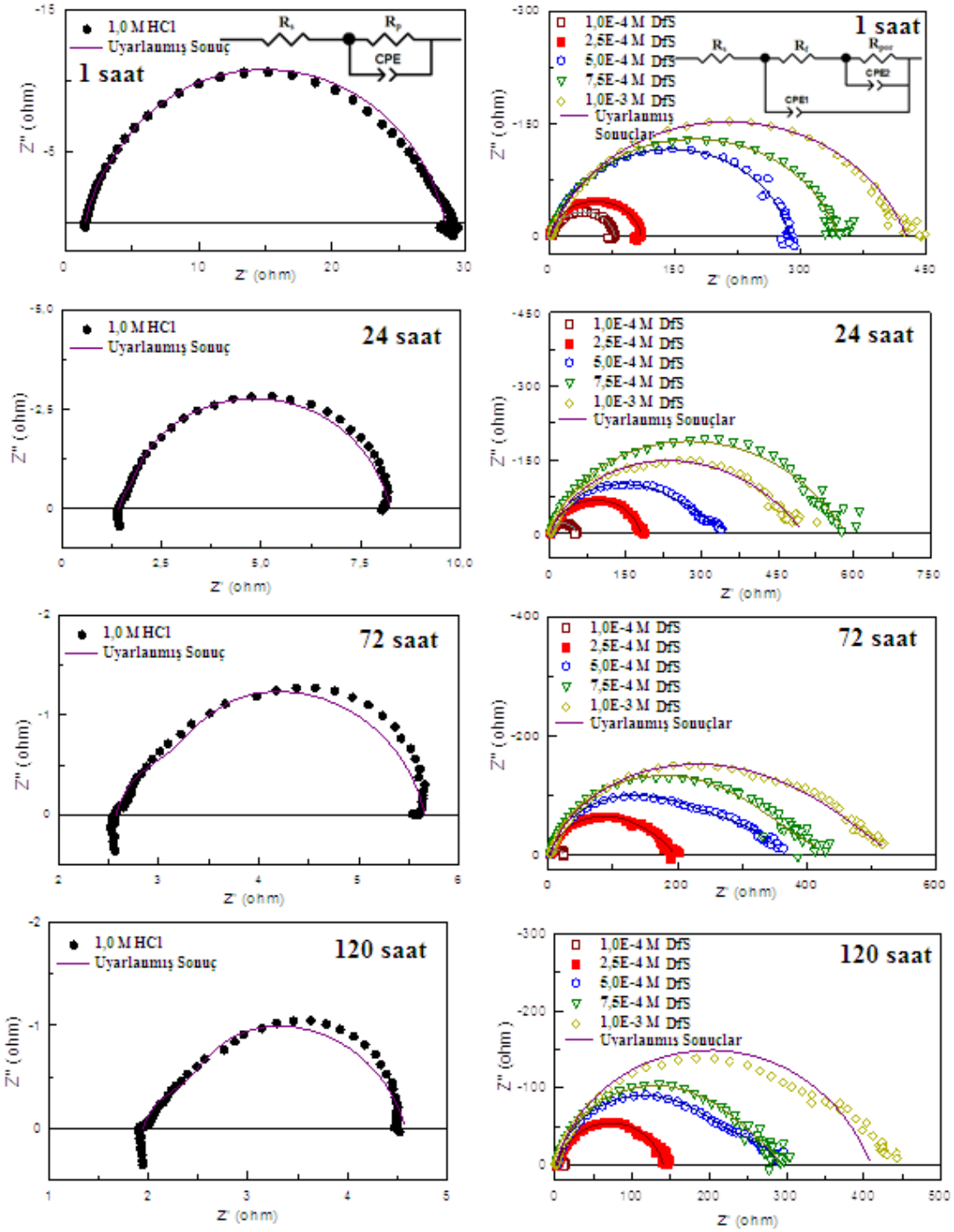
DfS'nin farklı bekleme süreleri sonunda saptanan Nyquist diyagramları Şekil 5.2'de verilmiştir. DfMeO içeren ortamda da anlatıldığı gibi, Şekil 5.2'deki diyagramlar da yarım elips şeklinde olmuşlardır. Her bekleme süresince DfS içeren çözeltilerde de kapasitif lupun çapı, derişimin artmasıyla önemli ölçüde artmıştır (Şekil 5.2).

$1{,}0x10^{-4}$ M hariç diğer derişimlerde, 24 saatin sonunda kapasitif lupun çapı 1 saate göre artmış, 72 ve 120 saat sonunda fazla değişmemiştir. DfS için impedans diyagramlarından belirlenen impedans parametreleri ve hesaplanan % İE değerleri Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2'de görüldüğü gibi bekleme süresi uzadıkça polarizasyon direnci azalmıştır. Direnç değerleri 24 saat sonunda $1{,}0x10^{-4}$ M, $2{,}5x10^{-4}$ M, $5{,}0x10^{-4}$ M, $7{,}5x10^{-4}$ M ve $1{,}0x10^{-3}$ M DfS içeren çözeltilerde sırasıyla 49 Ω, 177 Ω, 353 Ω, 584 Ω ve 500 Ω olmuştur.

Diğer bekleme süreleri için R_p'nin dağılım aralığı: 72 saat için 22–534 Ω ve 120 saat için 9–409 Ω olmuştur. Bu sonuç, DfMeO'da olduğu gibi DfS derişimi arttıkça yüzeyde oluşan koruyucu filmin büyüdüğü ve metal yüzeyinin çok iyi örtüldüğü şeklinde

yorumlanabilir. Aynı derişimlerde saptanan % İE'nin dağılım aralığı: % 64–99 olmuştur.



$R_p = R_f + R_{por}$ ($R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a$)

(R_s: Çözelti direnci, R_{ct}: Yük transfer direnci, R_d: Difüz tabaka direnci, R_a: Metal/çözelti ara yüzeyinde birikmiş türlerin direnci, R_f: Film direnci, R_{por}: Por direnci, CPE_1: Film kapasitansı, CPE_2: Çift tabaka kapasitansı)

Şekil 5.2. Değişik derişimlerde DfS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Çizelge 5.2. Farklı bekleme sürelerinde inhibitörsüz ve DfS içeren ortamlarda karbon çeliğinin impedans parametreleri

C (M) / Zaman	E_{kor} (V)	R_s (Ω)	R_p (Ω)	CPE ($\mu F.cm^{-2}$)	CPE n	İE (%)
1 saat						
0	-0,535	1,5	27	758	0,863	-
$1,0x10^{-4}$	-0,522	3,1	76	283	0,898	64
$2,5x10^{-4}$	-0,520	1,4	109	210	0,898	75
$5,0x10^{-4}$	-0,504	2,6	285	182	0,870	90
$7,5x10^{-4}$	-0,514	3,1	342	167	0,816	92
$1,0x10^{-3}$	-0,504	2,8	423	228	0,790	94
24 saat						
0	-0,519	1,4	7	11286	0,873	-
$1,0x10^{-4}$	-0,510	2,1	49	1743	0,885	86
$2,5x10^{-4}$	-0,519	2,2	177	737	0,837	96
$5,0x10^{-4}$	-0,521	2,9	353	211	0,883	98
$7,5x10^{-4}$	-0,532	2,2	584	178	0,862	99
$1,0x10^{-3}$	-0,535	2,0	500	67	0,934	99
72saat						
0	-0,519	2,6	3	45606	0,872	-
$1,0x10^{-4}$	-0,509	3,0	22	934	0,985	86
$2,5x10^{-4}$	-0,519	3,5	191	653	0,876	98
$5,0x10^{-4}$	-0,541	2,1	360	228	0,872	99
$7,5x10^{-4}$	-0,523	3,1	435	186	0,872	99
$1,0x10^{-3}$	-0,550	2,9	534	149	0,870	99
120 saat						
0	-0,518	2,0	3	94430	0,830	-
$1,0x10^{-4}$	-0,510	3,4	9	8903	0,862	71
$2,5x10^{-4}$	-0,517	3,4	137	815	0,856	98
$5,0x10^{-4}$	-0,549	2,6	288	224	0,876	99
$7,5x10^{-4}$	-0,516	2,2	288	204	0,869	99
$1,0x10^{-3}$	-0,550	1,2	409	125	0,886	99

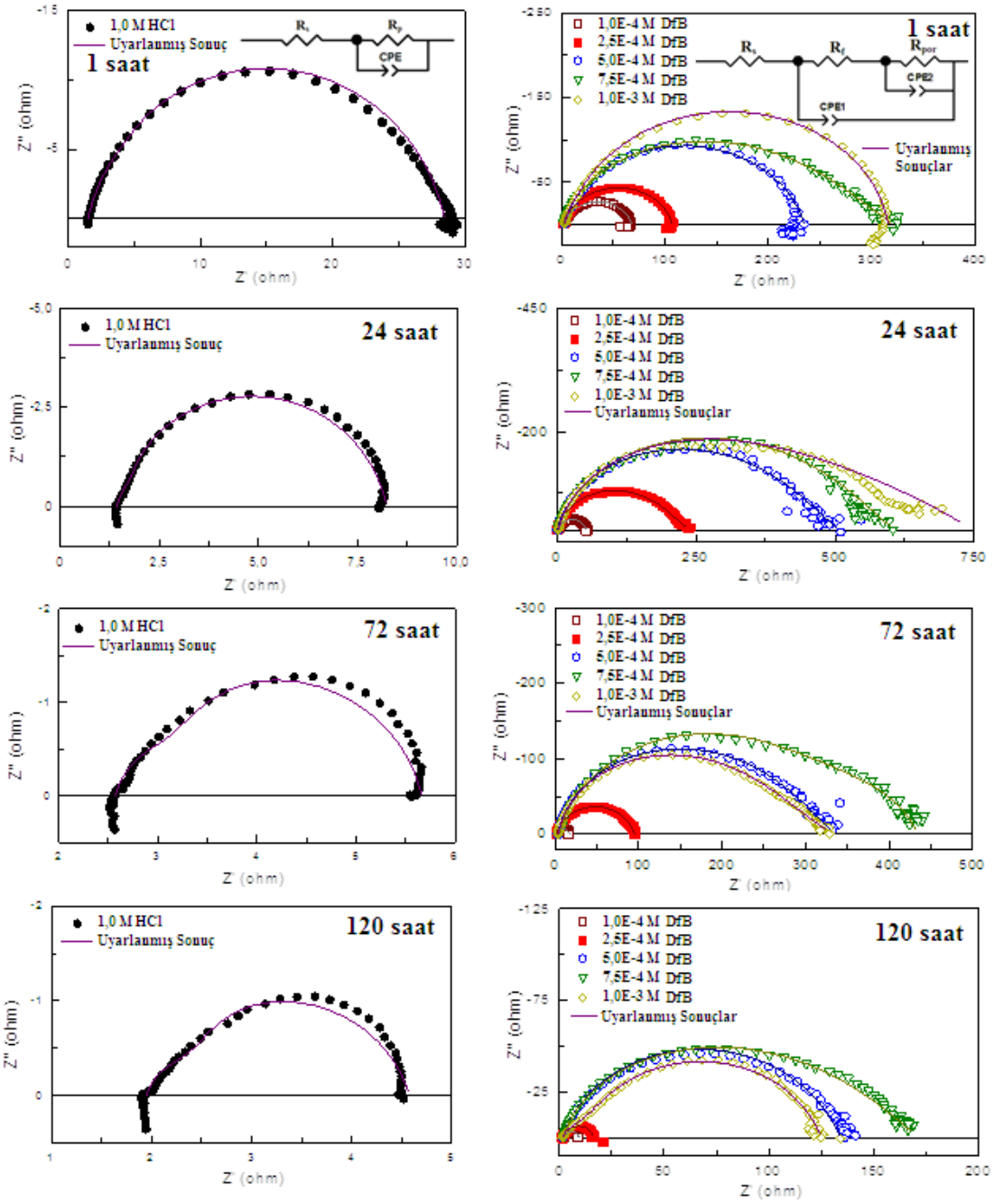
Bekleme süresi arttıkça, 24. saatte dirençte artış olmuş, 72 ve 120 saat sonunda direnç değerleri fazla değişmemiştir ve % İE değerlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Örneğin; $1,0x10^{-3}$ M DfS ile bir, 24, 72 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda hesaplanan % İE değerleri sırasıyla; % 94, 99, 99, 99 olmuştur. Bu bulgulara göre DfS'nin, asidik ortamda uzun süre bekletilen karbon çeliği için iyi bir korozyon inhibitörü görevi yaptığı sonucu çıkarılabilir.

5.1.3 DfB'nin farklı bekleme süreleri sonunda saptanan EIS bulguları

DfB içeren 1,0 M HCl ortamında 1, 24, 72 ve 120 saat sonunda elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 5.3 ve bu eğrilerden elde edilen parametreler Çizelge 5.3'te verilmiştir. Bir saat bekleme süresi sonunda değişik derişimlerde DfB içeren ortamlarda polarizasyon direnci değerlerinin dağılım aralığı: 66–314 Ω'dur. Direnç değerlerinden hesaplanan % İE değerleri, ortama inhibitör eklendikçe artmıştır. İnhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı: DfB'de % 59–91 olmuştur İnhibisyon etkinliği en yüksek değerini $7{,}5x10^{-4}$ M'lık DfB çözeltisinde almış ve % 92 olmuştur (Çizelge 5.3). İnhibitörsüz ortamda CPE değeri 758 $\mu F/cm^2$ iken, ortama inhibitör ilave edildiğinde azalmıştır. Bu değerlerin dağılım aralığı: DfB'de 410–104 $\mu F/cm^2$'dir. En düşük CPE değeri $1{,}0x10^{-3}$ M Schiff bazı içeren çözeltide 104 $\mu F/cm^2$ olmuştur. Korozyon potansiyeli değeri inhibitörsüz ortamda –0,535 V iken DfB derişiminin artmasıyla daha pozitif potansiyellere kaymıştır (Çizelge 5.3).

DfB'nin farklı bekleme süreleri sonunda saptanan Nyquist diyagramları Şekil 5.3'te verilmiştir. DfMeO ve DfS'de de anlatıldığı gibi, Şekil 5.3'teki diyagramlar da yarım elips şeklinde olmuşlardır. Her bekleme süresince DfB içeren çözeltilerde de kapasitif lupun çapı, derişimin artmasıyla önemli ölçüde artmış, her derişimde 24 saat sonunda kapasitif lupun çapı artarken, 72 ve 120 saatin sonunda azalmıştır (Şekil 5.3).

Çizelge 5.3'te görüldüğü gibi DfB derişiminde bekleme süresi arttıkça 24. saatte dirençte artış olmuş, 72 ve 120 saat sonunda direnç değerleri azalmıştır ve % İE değerlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Örneğin; $1{,}0x10^{-3}$ M DfB içeren çözeltilerde bir, 24, 72 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda R_p değerleri sırasıyla 314, 745, 329 ve 123 Ω olmuştur. Direnç değerleri 24 saat sonunda $1{,}0x10^{-4}$ M, $2{,}5x10^{-4}$ M, $5{,}0x10^{-4}$ M, $7{,}5x10^{-4}$ M ve $1{,}0x10^{-3}$ M DfB içeren çözeltilerde sırasıyla 50 Ω, 240 Ω, 508 Ω, 605 Ω ve 745 Ω olmuştur. Diğer bekleme süreleri için R_p'nin dağılım aralığı: 72 saat için 15–329 Ω ve 120 saat için 7–169 Ω olmuştur. Bu sonuç DfB derişimi arttıkça yüzeyde oluşan filmin büyüdüğü ve metal yüzeyinin çok iyi örtüldüğü şeklinde yorumlanabilir. Aynı derişimlerde saptanan % İE'nin dağılım aralığı: % 59–99 olmuştur.



$R_p = R_f + R_{por}$ ($R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a$)

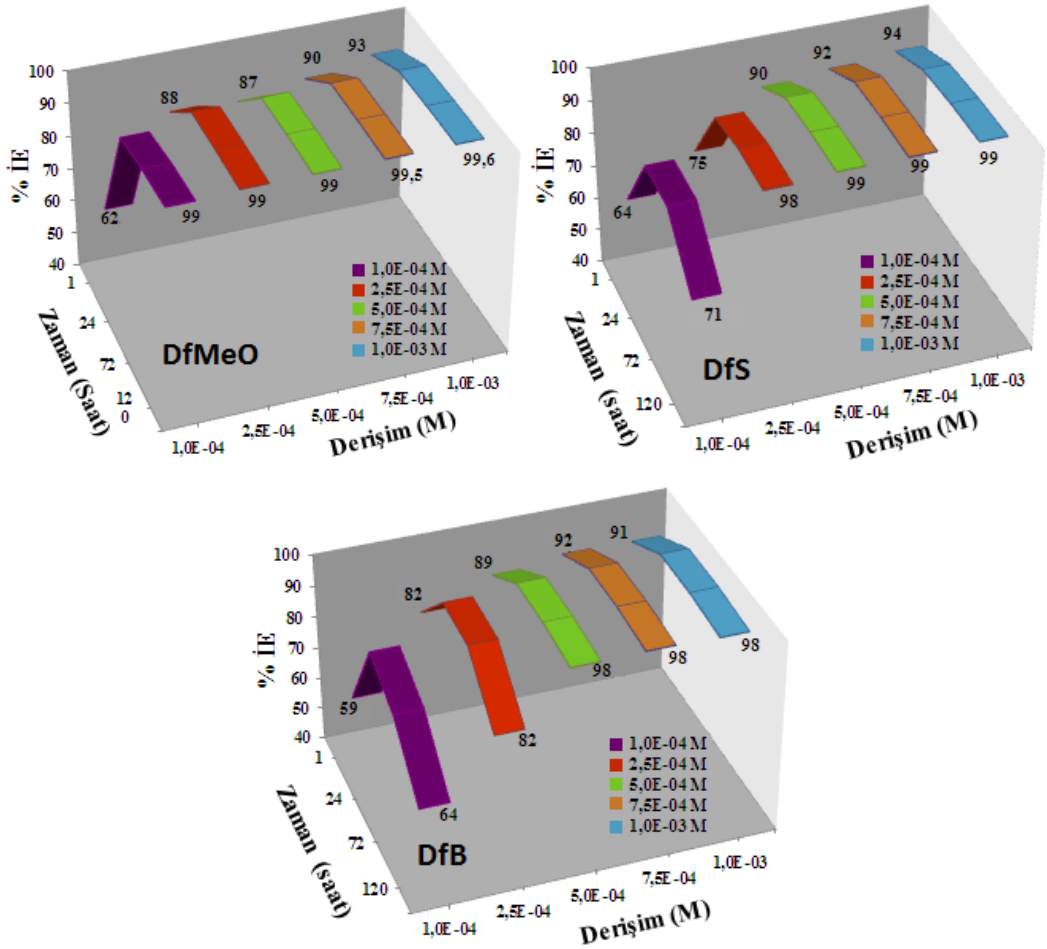
(R_s: Çözelti direnci, R_{ct}: Yük transfer direnci, R_d: Difüz tabaka direnci, R_a: Metal/çözelti ara yüzeyinde birikmiş türlerin direnci, R_f: Film direnci, R_{por}: Por direnci, CPE_1: Film kapasitansı, CPE_2: Çift tabaka kapasitansı)

Şekil 5.3. Değişik derişimlerde DfB içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde farklı bekleme süreleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Çizelge 5.3. Farklı bekleme sürelerinde inhibitörsüz ve DfB içeren ortamlarda karbon çeliğinin impedans parametreleri

C (M) / Zaman	E_{kor} (V)	R_s (Ω)	R_p (Ω)	CPE ($\mu F.cm^{-2}$)	CPE n	İE (%)
1 saat						
0	-0,535	1,5	27	758	0,863	-
$1,0x10^{-4}$	-0,517	2,5	66	410	0,873	59
$2,5x10^{-4}$	-0,521	2,1	149	261	0,879	82
$5,0x10^{-4}$	-0,491	2,1	253	211	0,859	89
$7,5x10^{-4}$	-0,504	1,7	320	105	0,918	92
$1,0x10^{-3}$	-0,490	2,3	314	104	0,909	91
24 saat						
0	-0,519	1,4	7	11286	0,873	-
$1,0x10^{-4}$	-0,51	2,6	50	1369	0,911	86
$2,5x10^{-4}$	-0,519	1,8	240	298	0,924	97
$5,0x10^{-4}$	-0,521	1,5	508	139	0,921	99
$7,5x10^{-4}$	-0,532	2,7	605	100	0,900	99
$1,0x10^{-3}$	-0,535	2,6	745	79	0,894	99
72saat						
0	-0,519	2,6	3	45606	0,872	-
$1,0x10^{-4}$	-0,508	1,6	15	4987	0,938	80
$2,5x10^{-4}$	-0,512	1,6	93	809	0,848	97
$5,0x10^{-4}$	-0,526	3,3	334	151	0,931	99
$7,5x10^{-4}$	-0,547	4,7	430	160	0,850	99
$1,0x10^{-3}$	-0,541	3,2	329	96	0,895	99
120 saat						
0	-0,518	2,0	3	94430	0,830	-
$1,0x10^{-4}$	-0,511	2,2	7	10528	0,917	64
$2,5x10^{-4}$	-0,507	1,6	15	1760	0,962	82
$5,0x10^{-4}$	-0,539	1,9	132	148	0,898	98
$7,5x10^{-4}$	-0,568	2,4	169	72	0,945	98
$1,0x10^{-3}$	-0,519	1,8	123	316	0,818	98

Üç inhibitör bileşiği için zamana ve derişime bağlı olarak Nyquist eğrilerinden belirlenen % İE değerlerinin daha net görülebilmesi için üç boyutlu zaman-derişim-%İE grafikleri Şekil 5.4'te verilmiştir. Bu grafikler; artışın devam ettiği ve azalmanın başladığı inhibisyon etkinliği değerlerini daha kolay anlaşılır bir şekilde ifade etmektedirler.



Şekil 5.4. Değişik bekleme süreleri ve derişimlerde üç inhibitör için Nyquist eğrilerinden hesaplanan inhibisyon etkinliği değerleri

Çizelge 5.1-Çizelge 5.3'te verilen % İE değerleri birbirleriyle kıyaslanarak hangi inhibitörün daha etkin olduğuna karar verilebilir. En düşük derişimde ($1{,}0x10^{-4}$ M) DfMeO, DfS ve DfB Schiff bazlarını içeren çözeltilerde saptanan % İE değerleri sırasıyla bir saat bekleme süresi sonunda; % 62, 64 ve 59 olmuştur. Yirmi dört saat bekleme süresi sonunda saptananlar ise; % 95, 86 ve 86'dır. 72 saatlik bekleme süresi sonunda saptanan değerler; % 98, 86 ve 80'dir. Bekleme süresi 120 saat olduğunda elde edilen % İE değerleri; % 99, 71 ve 64 olmuştur. Bu değerlerden DfMeO Schiff bazının DfS ve DfB Schiff bazlarından daha etkin bir inhibitör olduğu görülmektedir.

DfMeO, DfS ve DfB'nin % İE değerleri 24. saatin sonuna kadar artmış, 72. saatten sonra değişmemiştir. En yüksek derişimde ($1{,}0x10^{-3}$ M) 120. saatin sonunda inhibisyon etkinliği DfMeO için % 99,6, DfS için % 99 ve DfB için % 98 olmuştur.

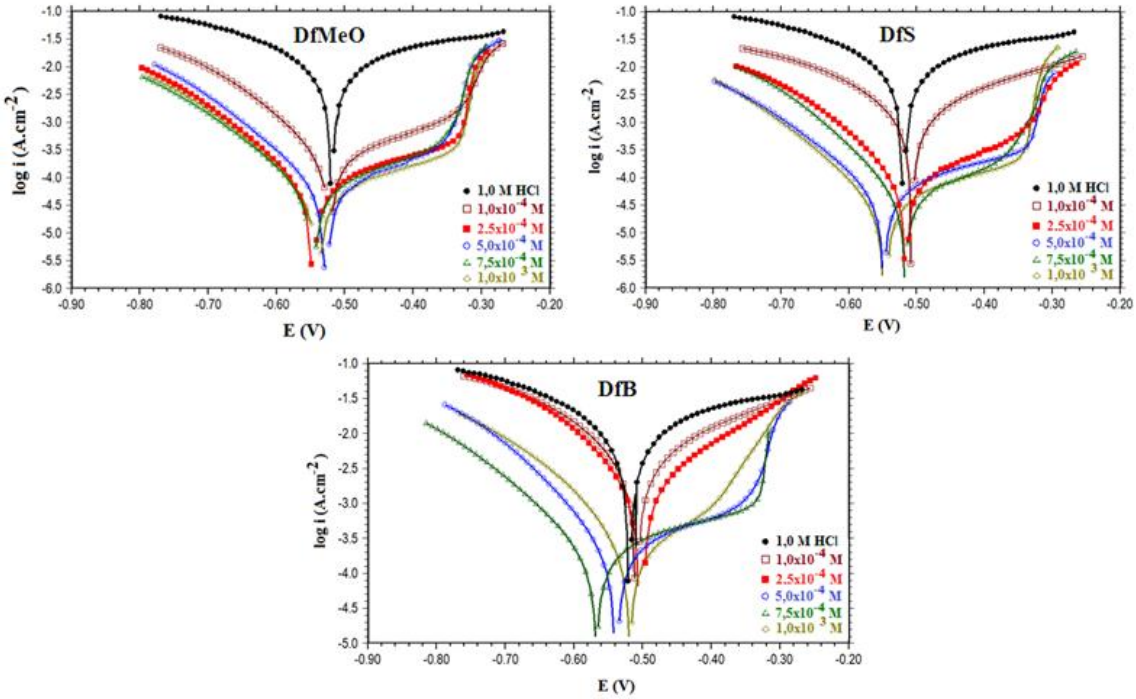
Çizelge 5.1-Çizelge 5.3 ve Şekil 5.4'ün verileri karşılaştırılarak üç inhibitör maddenin 1, 24, 72 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda inhibisyon etkinliği sıralaması aşağıdaki gibidir:

DfMeO > DfS > DfB

İnhibitör etkinliği araştırılan DfMeO, DfS ve DfB Schiff bazları için; R_p değerlerindeki artış, CPE değerlerindeki azalma, dolayısıyla inhibisyon etkinliğindeki artış, inhibitör derişimi arttıkça karbon çelik yüzeyine tutunan organik molekül sayısının arttığının bir kanıtıdır. Bu durum, Negm ve arkadaşlarının söylediği gibi, muhtemelen elektrot yüzeyindeki su moleküllerinin inhibitör molekülleriyle yer değiştirmesinin bir sonucudur. Çünkü inhibitör molekülleri Helmholtz modeline uygun olarak çift tabaka kalınlığını artırarak kapasitansı azaltmaktadır (Negm vd., 2011). Benzer bulgular, birçok araştırmacı tarafından da rapor edilmiştir. Örneğin, Schiff bazlarının derişimi arttıkça inhibisyon etkinliğinin de arttığı bildirilmiştir. Araştırmacılar, bunun sebebinin inhibitörlerin temel olarak yumuşak çelik yüzeyine adsorplanarak etki gösterdiklerini söylemişlerdir (Soltani vd., 2010; Solmaz vd., 2011). Negm ve arkadaşları 0,5 M'lık HCl çözeltisi içindeki karbon çeliğin impedans cevabının, Schiff bazlarının eklenmesinden sonra değiştiğini belirtmişlerdir. Yerel dielektrik sabitinin ve/veya elektriksel çift tabakanın kalınlaşmasından kaynaklanan C_{dl} değerlerindeki azalma, inhibitör moleküllerinin metal/çözelti ara yüzeyinde adsorplanarak etki ettiğini vurgulamaktadır. Schiff bazı ilavesi C_{dl} değerlerinde azalmaya sebep olmaktadır. Schiff bazlarının etkin adsorpsiyonu nedeniyle C_{dl} değeri her zaman inhibitör varlığında, inhibitör olmadığı ortama göre daha küçüktür (Negm vd., 2011).

Farklı bekleme sürelerinde EIS ölçümleri yapılan ortamlarda 120 saat sonunda potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri de yapılmış yarı logaritmik akım-potansiyel grafikleri Şekil 5.5'te verilmiştir.

Korozyon potansiyeli inhibitörsüz ortamda -0,520 V iken inhibitör içeren ortamlarda negatife kaymış ve en negatif değerler $7{,}5 \times 10^{-4}$ M DfMeO içeren ortamda -0,547 V, $1{,}0 \times 10^{-3}$ M DfS içeren ortamda -0,549 V, $7{,}5 \times 10^{-4}$ M DfB içeren ortamda -0,566 V olmuştur. Yarı logaritmik akım potansiyel eğrilerinden görüldüğü gibi karbon çeliğinin 1,0 M HCl içeren ortamda bekleme süresi arttıkça çözünen yüzey alanı önemli derecede arttığı için akım yoğunluğu yüksek olmuştur.



Şekil 5.5. Farklı derişimlerde DfMeO, DfS ve DfB içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 120 saat bekleme süresi sonunda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Çalışılan bütün derişimlerde DfMeO içeren ortamlarda hem anodik hemde katodik akım yoğunluğu değerleri inhibitör içeremeyen ortama göre önemli ölçüde azalmıştır. DfS ve DfB içeren ortamlarda özellikle yüksek derişimlerde hem anodik hem de katodik akım yoğunluğun azaldığı net bir şekilde görülmektedir. Karbon çeliği yüzeyinde oluşan koruyucu inhibitör tabakası korozif ortama maruz kalan aktif yüzey alanını azaltarak hem demirin çözünmesi hem de hidrojen indirgenmesini geciktirerek karbon çeliğini korozyondan korumuştur.

5.1.4 DfMeO'nun farklı sıcaklıklarda saptanan EIS bulguları

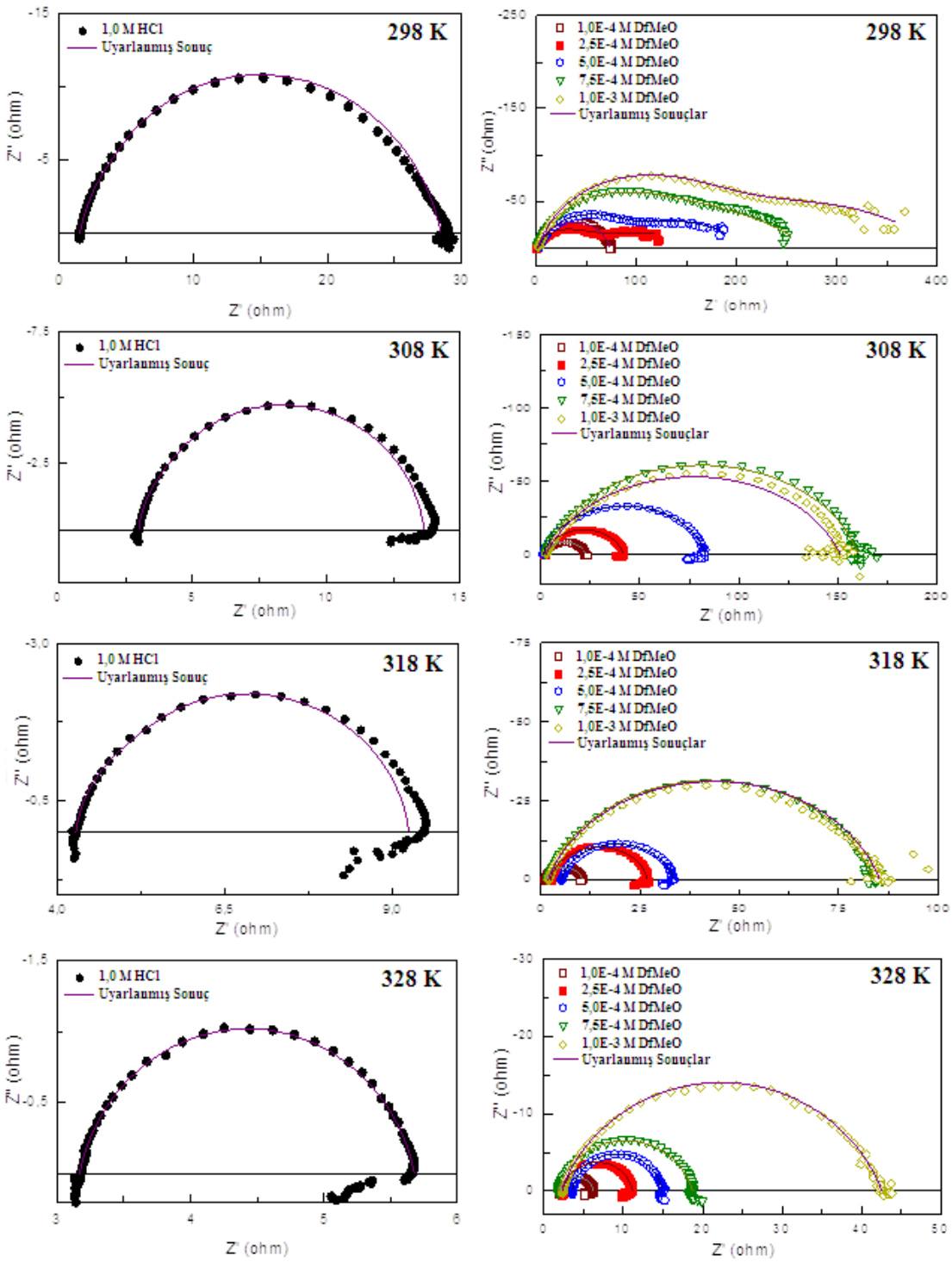
DfMeO'nun değişik derişimlerde 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K'de elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 5.6'da verilmiştir. Şekil 5.6'daki eğrilerden hesaplanan korozyon parametreleri; R_s, R_p, n CPE ile % İE değerleri Çizelge 5.4'te verilmiştir.

İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K sıcaklıklarda R_p değeri sırasıyla 27 Ω, 11 Ω, 5 Ω ve 3 Ω olmuştur. Bu ortama inhibitör eklendiğinde, DfMeO derişimi arttıkça çalışılan tüm sıcaklıklarda R_p değeleri de artmıştır (Çizelge 5.4).

Çizelge 5.4. Farklı sıcaklıklarda DfMeO içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde EIS ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri

DfMeO Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	E_{kor} (V)	R_s (Ω)	R_p (Ω)	CPE (μF/cm^2)	n	İE (%)
1,0 M HCl	298	-0,535	1,5	27	758	0,863	-
	308	-0,522	3,0	11	651	0,928	-
	318	-0,513	4,3	5	1126	0,932	-
	328	-0,510	3,2	3	2900	0,870	-
$1,0x10^{-4}$	298	-0,518	1,9	72	330	0,878	62
	308	-0,519	2,2	34	698	0,876	69
	318	-0,513	1,2	11	960	0,884	53
	328	-0,504	2,0	4	2283	0,893	40
$2,5x10^{-4}$	298	-0,521	1,4	221	227	0,860	88
	308	-0,515	2,3	39	285	0,904	73
	318	-0,515	2,4	24	563	0,894	80
	328	-0,503	2,4	9	855	0,891	72
$5,0x10^{-4}$	298	-0,491	3,0	207	453	0,804	87
	308	-0,506	1,4	82	225	0,863	87
	318	-0,506	5,1	28	468	0,856	82
	328	-0,499	3,6	11	692	0,899	78
$7,5x10^{-4}$	298	-0,487	1,5	268	197	0,834	90
	308	-0,504	2,3	176	196	0,836	94
	318	-0,504	1,9	82	289	0,835	94
	328	-0,501	1,8	17	765	0,835	85
$1,0x10^{-3}$	298	-0,507	2,5	400	168	0,839	93
	308	-0,516	3,0	148	245	0,789	93
	318	-0,516	1,9	83	323	0,817	94
	328	-0,506	2,4	40	580	0,771	94

Çalışılan tüm sıcaklıklarda en yüksek R_p değeri $1,0x10^{-3}$ M DfMeO içeren çözeltilerde olmuş, 298 K'de 400 Ω, 308 K'de 148 Ω, 318 K'de 83 Ω ve 328 K'de 40 Ω olmuştur. DfMeO derişimi arttıkça R_p değerleri artarken, sıcaklık arttıkça R_p değerleri azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkinliği değeri de en yüksek DfMeO derişimide ($1,0x10^{-3}$ M) saptanmıştır (% 94). İnhibitörsüz ortamda sabit faz elementi (CPE) değeri 298 K'de 758 μF/cm^2, 308 K'de 651 μF/cm^2, 318 K'de 1126 μF/cm^2 ve 328 K'de 2900 μF/cm^2 iken, ortama DfMeO ilave edildiğinde çalışılan tüm sıcaklıklarda ve genel olarak tüm derişimlerde azalmış, en yüksek derişimlerde 298 K'de 168 μF/cm^2, 308 K'de 245 μF/cm^2, 318 K'de 323 μF/cm^2 ve 328 K'de 580 μF/cm^2 olmuştur (Çizelge 5.4).



Şekil 5.6. Farklı sıcaklıklarda DfMeO içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Şekil 5.6 incelendiğinde, polarizasyon direnci değerleri; DfMeO derişimi arttıkça artmış, sabit faz elementi değerleri azalmıştır. Sıcaklık artışıyla inhibisyon etkinliği değerleri düşük derişimlerde azalırken yüksek derişimlerde fazla değişmemiştir. Sıcaklığın artmasıyla polarizasyon direncindeki azalma, çift tabaka kapasitansındaki

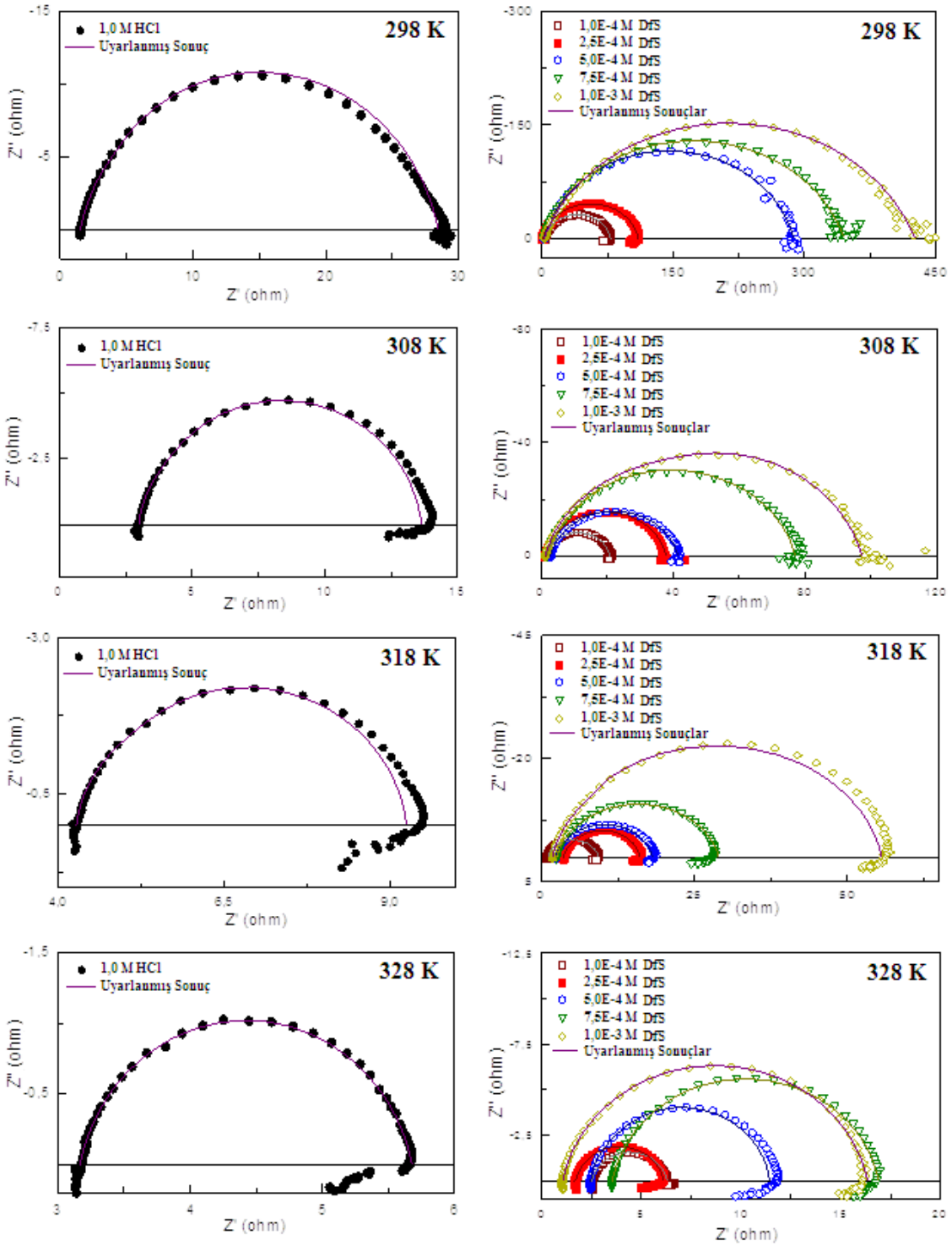
artma, sıcaklık artışına bağlı olarak karbon çeliğinin yüzeyine tutunan DfMeO molekül sayısının azaldığının bir kanıtıdır. Sabit faz elementi katsayısı ("n"), inhibitörsüz ortamlarda 0,863-0,932 iken inhibitörlü ortamlarda daha küçük değerler almıştır (0,771-0,904). Bu düşme organik moleküllerin çift tabakaya yerleşmesi sonucu ideal kapasitörden sapmasını göstermektedir. Korozyon potansiyeli değerlerinin dağılım aralığı 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K sıcaklıklarda inhibitörsüz ortamlarda -0,510 V ile -0,535 V iken, inhibitörlü ortamlarda ise -0,487 V – -0,521 V arasında değişmiştir. İnhibitör içeren ortamlarda korozyon potansiyel değerleri daha pozitif olmuştur.

5.1.5 DfS'nin farklı sıcaklıklarda saptanan EIS bulguları

DfS'nin değişik derişimlerde 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K'de elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 5.7'de verilmiştir. Şekil 5.7'deki eğrilerden hesaplanan korozyon parametreleri; R_s, R_p, n, CPE ile %İE değerleri Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5. Farklı sıcaklıklarda DfS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde EIS ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri

DfS Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	E_{kor} (V)	R_s (Ω)	R_p (Ω)	CPE (μF/cm^2)	n	İE (%)
1,0 M HCl	298	-0,535	1,5	27	758	0,863	-
	308	-0,522	3,0	11	651	0,928	-
	318	-0,513	4,3	5	1126	0,932	-
	328	-0,510	3,2	3	2900	0,870	-
$1,0x10^{-4}$	298	-0,522	3,1	76	283	0,898	64
	308	-0,521	1,7	19	519	0,905	45
	318	-0,515	1,0	8	1018	0,892	40
	328	-0,510	2,5	4	1827	0,890	33
$2,5x10^{-4}$	298	-0,520	1,4	109	210	0,898	75
	308	-0,520	1,6	36	386	0,901	71
	318	-0,509	3,6	12	549	0,924	60
	328	-0,503	1,6	5	967	0,857	44
$5,0x10^{-4}$	298	-0,504	2,6	285	182	0,870	90
	308	-0,514	3,0	39	413	0,877	72
	318	-0,511	2,3	16	519	0,898	68
	328	-0,498	2,5	9	730	0,936	72
$7,5x10^{-4}$	298	-0,514	3,1	342	167	0,816	92
	308	-0,507	1,8	75	276	0,863	86
	318	-0,505	2,4	26	418	0,869	81
	328	-0,497	3,6	13	655	0,889	81
$1,0x10^{-3}$	298	-0,504	2,8	423	228	0,790	94
	308	-0,524	1,3	96	256	0,852	89
	318	-0,502	1,8	54	255	0,891	91
	328	-0,495	1,1	15	520	0,882	84



Şekil 5.7. Farklı sıcaklıklarda DfS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K sıcaklıklarda R_p değeri sırasıyla 27 Ω, 11 Ω, 5 Ω ve 3 Ω olmuştur. Bu ortama inhibitör eklendiğinde, DfS derişimi arttıkça çalışılan tüm sıcaklıklarda R_p değeleri de artmıştır (Çizelge 5.5).

Çalışılan tüm sıcaklıklarda en yüksek R_p değeri $1,0x10^{-3}$ M DfS içeren çözeltilerde olmuş, 298 K'de 423 Ω, 308 K'de 96 Ω, 318 K'de 54 Ω ve 328 K'de 15 Ω olmuştur. DfS derişimi arttıkça R_p değerleri artarken, sıcaklık arttıkça R_p değerleri azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkinliği değeri de en yüksek DfS derişimide ($1,0x10^{-3}$ M) saptanmıştır (% 94). Sabit faz elementi (CPE) değeri ortama DfS ilave edildiğinde çalışılan tüm sıcaklıklarda ve derişimlerde azalmış, en yüksek derişimlerde 298 K'de 228 $\mu F/cm^2$, 308 K'de 256 $\mu F/cm^2$, 318 K'de 255 $\mu F/cm^2$ ve 328 K'de 520 $\mu F/cm^2$ olmuştur (Çizelge 5.5).

Şekil 5.7 incelendiğinde, polarizasyon direnci değerleri; DfS derişimi arttıkça artmış, sabit faz elementi değerleri azalmıştır. Sıcaklık artışıyla inhibisyon etkinliği değerleri azalmıştır. Sıcaklığın artmasıyla polarizasyon direncindeki azalma, çift tabaka kapasitansındaki artma, sıcaklık artışına bağlı olarak karbon çeliğinin yüzeyine tutunan DfS molekül sayısının azaldığının bir kanıtıdır. Sabit faz elementi katsayısı ("n"),inhibitörlü ortamlarda daha küçük değerler almıştır (0,790-0,936). Bu düşme organik moleküllerin çift tabakaya yerleşmesi sonucu ideal kapasitörden sapmasını göstermektedir. Korozyon potansiyeli değerlerinin dağılım aralığı 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K sıcaklıklarda inhibitörsüz ortamlarda -0,510 V ile -0,535 V iken, inhibitörlü ortamlarda ise -0,495 V – -0,522 V arasında değişmiştir.

5.1.6 DfB'nin farklı sıcaklıklarda saptanan EIS bulguları

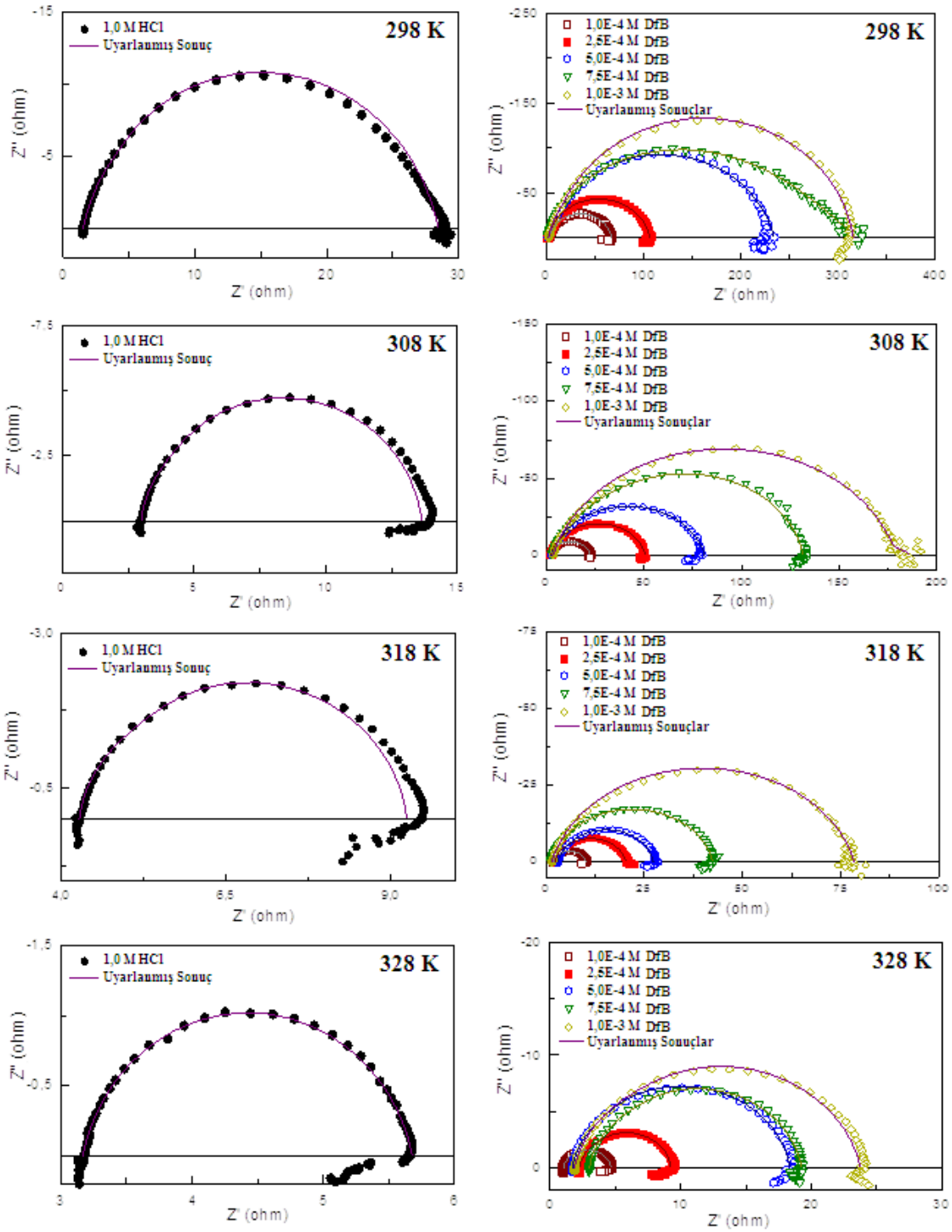
DfB'nin değişik derişimlerde 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K'de elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 5.8'de verilmiştir. Şekil 5.8'deki eğrilerden hesaplanan korozyon parametreleri; R_s, R_p, n, CPE ile % İE değerleri Çizelge 5.6'da verilmiştir.

İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K sıcaklıklarda R_p değeri sırasıyla 27 Ω, 11 Ω, 5 Ω ve 3 Ω olmuştur. Bu ortama inhibitör eklendiğinde, DfB derişimi arttıkça çalışılan tüm sıcaklıklarda R_p değeleri de artmıştır (Çizelge 5.6).

Çizelge 5.6. Farklı sıcaklıklarda DfB içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde EIS ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri

DfB Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	E_{kor} (V)	R_s (Ω)	R_p (Ω)	CPE (μF/cm^2)	n	İE (%)
1,0 M HCl	298	-0,535	1,5	27	758	0,863	-
	308	-0,522	3,0	11	651	0,928	-
	318	-0,513	4,3	5	1126	0,932	-
	328	-0,510	3,2	3	2900	0,870	-
$1,0x10^{-4}$	298	-0,517	2,5	66	410	0,873	59
	308	-0,518	1,8	21	509	0,916	49
	318	-0,516	2,0	8	895	0,905	40
	328	-0,508	1,0	4	1465	0,927	30
$2,5x10^{-4}$	298	-0,521	2,1	149	261	0,879	82
	308	-0,513	2,4	48	309	0,900	78
	318	-0,509	2,2	18	761	0,893	73
	328	-0,504	2,2	7	823	0,933	64
$5,0x10^{-4}$	298	-0,491	2,1	253	211	0,859	89
	308	-0,508	2,6	78	234	0,869	86
	318	-0,509	3,1	24	329	0,911	80
	328	-0,494	1,7	17	696	0,911	85
$7,5x10^{-4}$	298	-0,504	1,7	320	105	0,918	92
	308	-0,502	3,0	129	144	0,887	92
	318	-0,506	1,2	41	296	0,885	88
	328	-0,498	3,0	16	449	0,911	84
$1,0x10^{-3}$	298	-0,490	2,3	314	104	0,909	91
	308	-0,508	3,4	182	180	0,842	94
	318	-0,504	1,7	77	288	0,856	94
	328	-0,498	1,9	22	390	0,880	89

Çalışılan tüm sıcaklıklarda en yüksek R_p değeri $1,0x10^{-3}$ M DfB içeren çözeltilerde olmuş, 298 K'de 314 Ω, 308 K'de 182 Ω, 318 K'de 77 Ω ve 328 K'de 22 Ω olmuştur. DfB derişimi arttıkça R_p değerleri artarken, sıcaklık arttıkça R_p değerleri azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkinliği değeri de en yüksek DfB derişimide ($1,0x10^{-3}$ M) saptanmıştır (% 94). Sabit faz elementi (CPE) değeri, ortama DfB ilave edildiğinde çalışılan tüm sıcaklıklarda ve derişimlerde azalmış, en yüksek derişimlerde 298 K'de 104 μF/cm^2, 308 K'de 180 μF/cm^2, 318 K'de 288 μF/cm^2 ve 328 K'de 390 μF/cm^2 olmuştur (Çizelge 5.6).

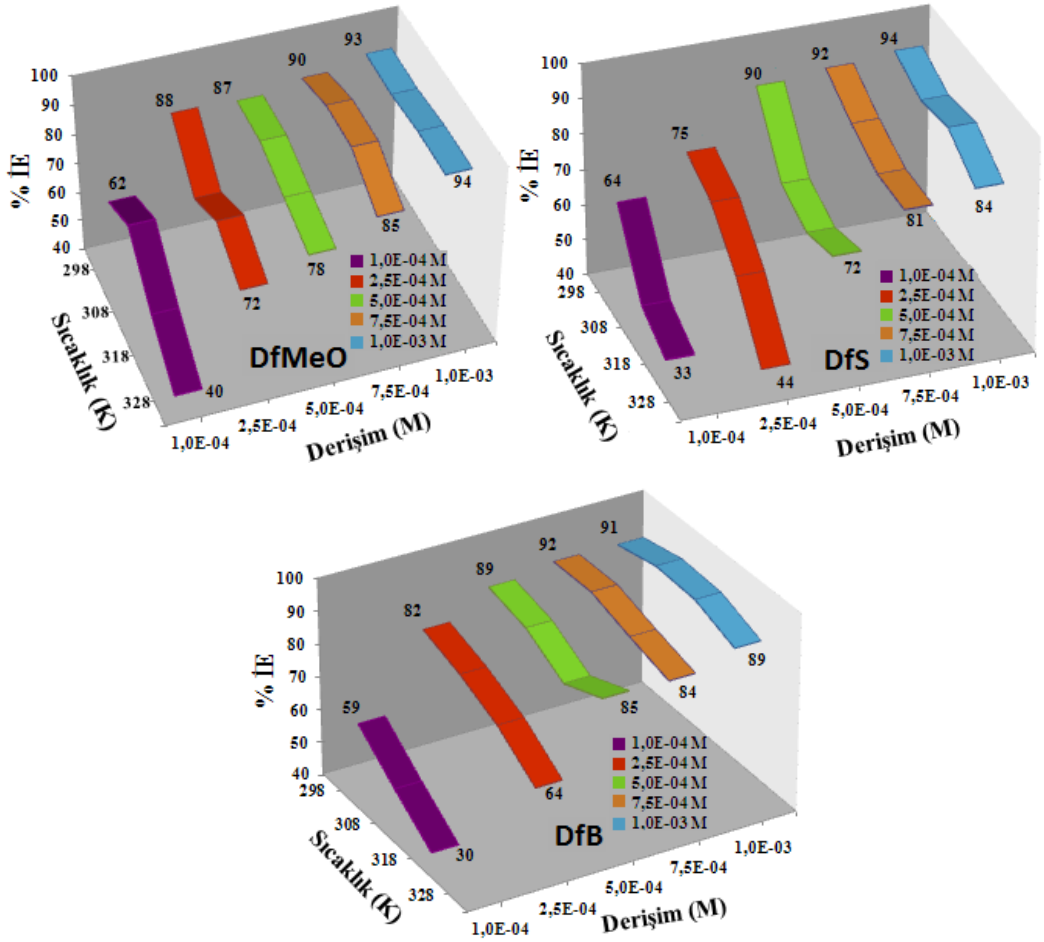


Şekil 5.8. Farklı sıcaklıklarda DfB içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Şekil 5.8 incelendiğinde, polarizasyon direnci değerleri; DfB derişimi arttıkça artmış, sabit faz elementi değerleri azalmıştır. Sıcaklık artışıyla inhibisyon etkinliği değerleri düşük derişimlerde azalmış yüksek derişimlerde fazla değişmemiştir. Sıcaklığın artmasıyla polarizasyon direncindeki azalma, çift tabaka kapasitansındaki artma,

sıcaklık artışına bağlı olarak karbon çeliğinin yüzeyine tutunan DfB molekül sayısının azaldığının bir kanıtıdır. Sabit faz elementi katsayısı ("n"), inhibitörlü ortamlarda daha küçük değerler almıştır (0,842-0,933). Bu düşme organik moleküllerin çift tabakaya yerleşmesi sonucu ideal kapasitörden sapmasını göstermektedir. Korozyon potansiyeli değerlerinin dağılım aralığı 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K sıcaklıklarda inhibitörsüz ortamlarda -0,510V ile -0,535 V iken, inhibitörlü ortamlarda ise -0,490 V – -0,521 V arasında değişmiştir.

Üç inhibitör bileşiği için sıcaklığa ve derişime bağlı olarak Nyquist eğrilerinden belirlenen % İE değerlerinin daha net görülebilmesi için üç boyutlu sıcaklık-derişim-%İE grafikleri Şekil 5.9'da verilmiştir. Bu grafikler; artışın devam ettiği ve azalmanın başladığı inhibisyon etkinliği değerlerini daha kolay anlaşılır bir şekilde ifade etmektedirler.



Şekil 5.9. Farklı sıcaklık ve derişimlerde üç inhibitör için Nyquist eğrilerinden hesaplanan inhibisyon etkinliği değerleri

Çizelge 5.4 - Çizelge 5.6'da verilen % İE değerleri birbirleriyle kıyaslanarak hangi inhibitörün daha etkin olduğuna karar verilebilir. En düşük derişimde ($1{,}0x10^{-4}$ M) DfMeO, DfS ve DfB Schiff bazlarını içeren çözeltilerde saptanan % İE değerleri sırasıyla 298 K'de; % 62, 64 ve 59 olmuştur. 308 K'de; % 69, 45 ve 49 olmuştur. 318 K'de saptananlar ise; % 53, 40 ve 40'dır. 328 K'de saptanan değerler; % 40, 33 ve 30'dur. En yüksek derişimde ($1{,}0x10^{-3}$ M) 328 K'de inhibisyon etkinliği DfMeO için % 94, DfS için % 84 ve DfB için % 89 olmuştur. Genel olarak DfMeO içeren ortamlarda sıcaklık arttıkça inhibisyon etkinliğindeki azalma en az olmuştur. Bu sonuçlar DfMeO'nun elektrot yüzeyine diğer iki inhibitörden daha iyi adsorplandığını göstermiştir.

5.2. Lineer Polarizasyon Direnci Bulguları ve Değerlendirilmesi

Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle bir saat bekleme süresi sonunda saptanan $^{*}R_p$ ve % *İE değerleri Çizelge 5.7'de verilmiştir. İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde $^{*}R_p$ değeri 27 Ω iken ortama inhibitör eklendiğinde artmıştır. Lineer polarizasyon direnci değerlerinin dağılım aralığı: DfMeO'da 71-371 Ω, DfS'de 67–454 Ω ve DfB'de 63–286 Ω'dur. En yüksek $^{*}R_p$ değeri $1{,}0x10^{-3}$ M'lık DfS çözeltisinde 454 Ω olmuştur (Çizelge 5.7).

Çizelge 5.7. İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda 298 K LPR ölçümlerinden belirlenen polarizasyon direnci (1 saat)

	DfMeO		**DfB**		**DfS**	
C (mol/L)	**$^{*}R_p$ (Ω)**	**%İE**	**$^{*}R_p$ (Ω)**	**%İE**	**$^{*}R_p$ (Ω)**	**%İE**
0	27	-	27	-	27	-
$1{,}0x10^{-4}$	71	62	63	57	67	60
$2{,}5x10^{-4}$	122	78	94	71	103	74
$5{,}0x10^{-4}$	186	86	228	88	288	91
$7{,}5x10^{-4}$	278	90	341	92	369	93
$1{,}0x10^{-3}$	371	93	286	91	454	94

(*): Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle saptanan değerler

Bir saat bekleme süresi sonunda $^{*}R_p$ değerlerinden hesaplanan % *İE değerleri ortama inhibitör eklendikçe artmış ve dağılım aralığı: DfMeO'da % 62–93, DfS'de % 60–94 ve

DfB'de % 57–91 olmuştur. İnhibisyon etkinliği en yüksek değerini $1,0x10^{-3}$ M'lık DfS çözeltisinde almış ve % 94 olmuştur (Çizelge 5.7).

5.3 Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri ve Bulgularının Değerlendirilmesi

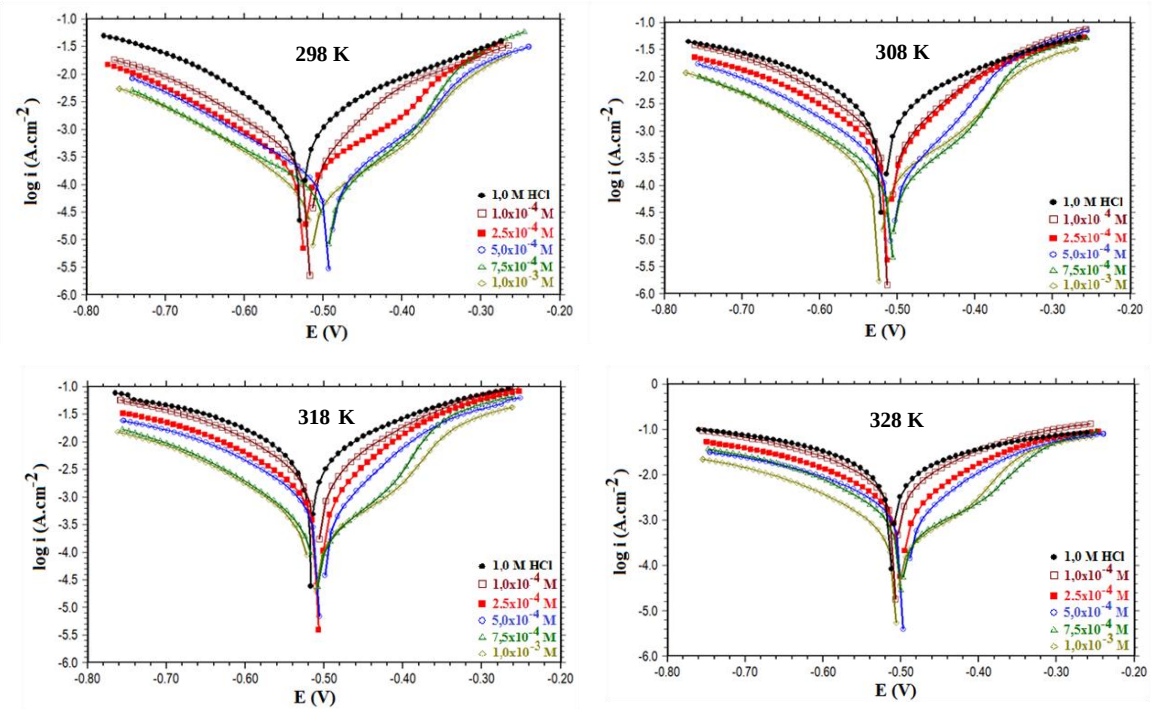
Bir başka elektrokimyasal yöntem olan potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle, karbon çeliğinin elektrokimyasal davranışı; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü ortamlarda 298 K'de ve sıcaklığın inhibisyona etkisini belirleyebilmek için; 308, 318 ve 328 K'de yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek incelenmiştir. Elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 5.10 - Şekil 5.12'de, bu eğrilerden elde edilen potansiyodinamik polarizasyon parametreleri Çizelge 5.8 - Çizelge 5.10'da verilmiş ve değerlendirilmiştir.

5.3.1 DfMeO'nun potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi

Yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden karbon çeliğinin 1 saat sonunda doğrudan okunan E_{kor} değerleri inhibitörsüz ortamda 298 K'de -0,530 V iken 308 K'de -0,521 V, 318 K'de -0,517 V ve 328 K'de -0,512 V olmuştur (Çizelge 5.8). Ortama inhibitör olarak DfMeO eklendiğinde E_{kor} değerleri daha pozitif potansiyellere kaymıştır. DfMeO derişimi $1,0x10^{-4}$ M, $2,5x10^{-4}$ M, $5,0x10^{-4}$, $7,5x10^{-4}$ M ve $1,0x10^{-3}$ M olan çözeltilerde 298 K'de sırasıyla -0,517 V, -0,525 V, -0,493 V, -0,494 V ve -0,510 V olmuştur. İnhibitörsüz ve en yüksek derişimde inhibitör içeren çözeltideki maksimum potansiyel değişimi 20 mV'tur (0,530 – 0,510 = 0,020 V x 1000 mV/ 1 V = 20 mV).

İnhibitörsüz ortamda 298 K'de i_{kor} değeri 1273 $\mu A/cm^2$ iken, inhibitör derişimi arttıkça azalmış sırasıyla 286, 216, 107, 68 ve 63 $\mu A/cm^2$ olmuştur. Tüm çözeltilerde, inhibitör derişimi arttıkça korozyon akım yoğunluğu değerleri düşmüş inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. İnhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı % 78–95 olmuştur. DfMeO'nun, Şekil 5.10'da net bir şekilde görüldüğü gibi katodik Tafel eğrileri paraleldir. Bu durum, Zhang ve arkadaşlarının belirttiği gibi hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının inhibitör varlığıyla etkilenmediği şeklinde yorumlanabilir (Zhang vd., 2012). Katodik Tafel sabiti ($-\beta_c$) inhibitörsüz ortamda 130 mV/dec iken inhibitörlü ortamlarda 114 mV/dec–130 mV/dec aralığında değişmektedir. DfMeO içeren ve içermeyen ortamlarda hesaplanan katodik

Tafel sabitlerinin fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının inhibitörden etkilenmediğini göstermektedir. Asidik ortamda DfMeO'nun derişiminin artması hem anodik hem de katodik akım yoğunluğunu azaltmakta (Şekil 5.10) ve korozyon potansiyelini fazla değiştirmemektedir. Bu nedenlerle DfMeO'nun HCl'li ortamda karma–tip inhibitör olarak davrandığı düşünülmektedir. Çalışılan bütün DfMeO derişimlerinde katodik bölgede derişimin artmasıyla akım yoğunluğu değerlerinin inhibitörsüz ortamdan düşük olduğu Şekil 5.10'da görülmektedir. Anodik bölgede ise özellikle $1{,}0x10^{-4}$ M ve $2{,}5x10^{-4}$ M derişimlerinde akım yoğunluğunun – 0,300 V'a kadar azaldığı ve bu potansiyelden sonra potansiyel ne kadar arttırılırsa arttırılsın elde edilen eğrilerin akım yoğunluğu değerlerinin değişmediği ve inhibitörsüz çözeltide elde edilen eğrinin akım yoğunluğu değerine yaklaştığı görülmektedir. Bu potansiyelden sonra inhibitör molekülleri yüzeyden desorbe olmaktadır.



Şekil 5.10. DfMeO içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Sıcaklığın inhibisyona etkisini belirleyebilmek için; farklı derişimlerde DfMeO içeren ve içermeyen 1,0 M HCl'li ortamda 298 K'de çalışıldıktan sonra 308 K, 318 K ve 328 K'de aynı çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 5.10'da verilmiştir. Katodik Tafel eğrileri; 298 K'de olduğu gibi 308 K, 318 K ve 328 K'de de paraleldir. Yüksek sıcaklıklarda elde edilen eğrilerden de hidrojen çıkışının aktivasyon

kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının inhibitör varlığıyla etkilenmediği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 5.8. Değişik sıcaklıklarda DfMeO içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde karbon çeliğinin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

C (M)	Sıcaklık (K)	E_{kor} (V/Ag/AgCl)	$-\beta_c$ (mV/dec)	$İ_{kor}$ ($\mu A/cm^2$)	İE (%)
1,0 M HCl	298	-0,530	130	1273	-
	308	-0,521	214	3726	-
	318	-0,517	240	7677	-
	328	-0,512	290	16170	-
$1,0x10^{-4}$	298	-0,517	117	286	78
	308	-0,514	156	1495	60
	318	-0,511	169	3790	51
	328	-0,502	240	9773	40
$2,5x10^{-4}$	298	-0,525	121	216	83
	308	-0,513	143	748	80
	318	-0,507	168	1689	78
	328	-0,501	216	4510	72
$5,0x10^{-4}$	298	-0,493	124	107	92
	308	-0,509	124	322	91
	318	-0,506	170	1247	84
	328	-0,497	222	2867	82
$7,5x10^{-4}$	298	-0,494	130	68	95
	308	-0,506	123	159	96
	318	-0,508	124	332	96
	328	-0,500	167	1851	89
$1,0x10^{-3}$	298	-0,510	114	63	95
	308	-0,524	121	192	95
	318	-0,514	130	371	95
	328	-0,506	150	842	95

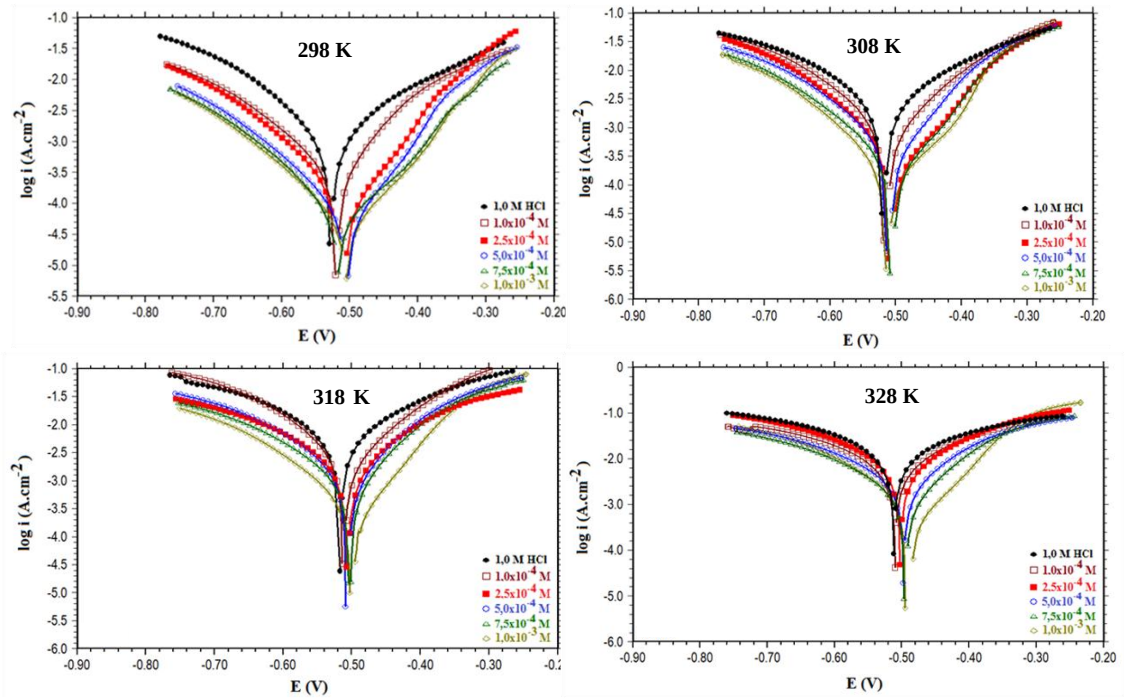
Şekil 5.10'daki eğrilerden 308–328 K'de hesaplanan korozyon parametreleri Çizelge 5.8'de verilmiştir. 1,0 M HCl çözeltisinde 308 K, 318 K ve 328 K'de saptanan; E_{kor} değerleri sırasıyla –0,521 V, –0,517 V ve –0,512 V, i_{kor} değerleri de sırasıyla 3726, 7677 ve 16170 $\mu A/cm^2$'dir (Çizelge 5.8). İnhibitörsüz ortamda sıcaklık arttıkça i_{kor} değerleri de artmıştır. Düşük derişimlerde ($1,0x10^{-4}$ M, $2,5x10^{-4}$ M ve $5,0x10^{-4}$ M) DfMeO moleküllerini içeren 1,0 M HCl'li ortamda E_{kor} değerlerinin dağılımı –0,497 V ile –0,514 V arasında değişmektedir. Aynı çözeltilerdeki i_{kor} değerleri ise 322 $\mu A/cm^2$ – 9773 $\mu A/cm^2$ arasında değişmektedir. Akım yoğunluğu değerlerinden hesaplanan % İE değerlerinin dağılım aralığı % 40 – % 92 arasında olmuştur. Daha yüksek derişimlerde ($7,5x10^{-4}$ M ve $1,0x10^{-3}$ M) DfMeO içeren ortamlarda ise E_{kor} değerlerinin dağılımı –

0,500 V ile –0,524 V arasında değişmektedir. i_{kor} değerlerinin 159 μA/cm^2 – 1851 μA/cm^2, % İE değerleri de % 89 – % 96 arasında değişmiştir (Çizelge 5.8). Sıcaklık 298 K'den 328 K'e kadar arttırıldığında, hem inhibitörsüz hem de inhibitörlü ortamda, iyonik iletkenlik arttığından, i_{kor} değerleri de artmıştır (Çizelge 5.8). İnhibitörlü ortamlarda hesaplanan i_{kor} değerleri inhibitörsüz ortamlarda elde edilenlerinkinden çok daha küçük olmuştur. İnhibitörlü ortamda sıcaklık artışıyla i_{kor} değerlerinin artşının daha az olması, inhibitör moleküllerinin, metalin çözünmesi sonucu oluşan korozyon ürünleriyle birlikte metal yüzeyini kapattığı şeklinde düşünülebilir.

İnhibitör, korozyon potansiyelini tüm sıcaklıklarda daha anodik değerlere kaydırmıştır. Çalışılan tüm sıcaklıklarda ortama inhibitör ilavesiyle i_{kor} değerleri azalmıştır. En yüksek derişimde (1,0x10^{-3} M) sıcaklık 298 K'den 328 K'e arttırıldığında, i_{kor} değerlerinden hesaplanan % İE değerleri, tüm sıcaklıklarda % 95 olmuştur. Görüldüğü gibi sıcaklık artışı inhibisyon etkinliği değerlerini etkilememiştir. Düşük derişimlerde (1,0x10^{-4} M, 2,5x10^{-4} M ve 5,0x10^{-4} M) DfMeO çözeltilerinin inhibisyon etkinliği değerleri, sıcaklığın artmasıyla azalmış ancak yüksek derişimlerde (7,5x10^{-4} M ve 1,0x10^{-3} M) inhibisyon etkinliği değerleri sıcaklık artışından fazla etkilenmemiştir. Bu durum, inhibitör moleküllerinin, korozyon ürünleriyle birlikte metal yüzeyine *etkin* bir şekilde adsorplandıkları şeklinde yorumlanmıştır. İnhibitörlü ortamlarda aynı sıcaklık aralığında -β_c değerleri, 114 mV/dec – 240 mV/dec olarak hesaplanmıştır. Çalışılan tüm sıcaklıklarda inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda hesaplanan katodik Tafel sabitlerinin fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının sıcaklık ve inhibitörden etkilenmediğini göstermektedir (Osman vd., 2003).

5.3.2 DfS'nin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi

Karbon çeliğinin elektrokimyasal davranışı 298 K–328 K'de 1,0 M HCl ve bu ortamlara 1,0x10^{-4} M – 1,0x10^{-3} M DfS ilave edilmiş çözeltilerde incelenmiştir. Karbon çeliğinin 298 K'de inhibitörsüz ortamdaki E_{kor} değeri –0,530 V iken DfS içeren ortamlarda DfS derişimi arttıkça E_{kor} değerleri, inhibitörsüz ortama göre daha pozitif potansiyellere kaymış ve 1,0x10^{-4} M, 2,5x10^{-4} M, 5,0x10^{-4}, 7,5x10^{-4} M ve 1,0x10^{-3} M DfS içeren çözeltilerde sırasıyla –0,521 V, –0,519 V, –0,505 V, –0,515 V ve –0,504 V olmuştur (Çizelge 5.9 ve Şekil 5.11).



Şekil 5.11. DfS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

İnhibitörsüz ortamda 298 K'de i_{kor} değeri 1273 μA/cm^2 iken, ortama DfS ilave edildiğinde daha küçük değerler almış, yukarıda belirtilen derişimlerde derişim arttıkça azalmış, sırasıyla 354, 218, 75, 73 ve 50 μA/cm^2 olmuştur. İnhibitörsüz ortamda -β_c değeri 130 mV/dec iken inhibitörlü ortamlarda 107 mV/dec – 124 mV/dec aralığında değişmektedir. DfS içeren ve içermeyen ortamlarda hesaplanan -β_c değerlerinin, fazla değişmemesi, DfMeO'da da belirtildiği gibi hidrojen oluşum mekanizmasının DfS'den etkilenmediğini göstermektedir.

Sıcaklığın inhibisyona etkisini belirleyebilmek için; farklı derişimlerde DfS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl'li ortamda 298 K'de çalışıldıktan sonra 308 K, 318 K ve 328 K'de aynı çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 5.11'de verilmiştir. Katodik Tafel eğrileri; DfMeO'da da olduğu gibi paraleldir. Yüksek sıcaklıklarda elde edilen eğrilerden de hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının inhibitör varlığıyla etkilenmediği sonucuna varılmıştır. İnhibitörsüz ve en düşük derişimde (1,0x10^{-4} M) DfS içeren çözeltideki maksimum potansiyel değişimi 9 mV'tur. Asidik ortamda DfS'nin derişiminin artması hem anodik hem de katodik akım yoğunluğunu azaltmakta (Şekil 5.11) ve korozyon potansiyelini

fazla değiştirmemektedir. Bu nedenlerle DfS'nin 1,0 M HCl'li ortamda karma-tip inhibitör olarak davrandığı düşünülmektedir.

Çizelge 5.9. Değişik sıcaklıklarda DfS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde karbon çeliğinin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

C (M)	Sıcaklık (K)	E_{kor} (V/Ag/AgCl)	$-\beta_c$ (mV/dec)	$İ_{kor}$ ($\mu A/cm^2$)	İE (%)
1,0 M HCl	298	-0,530	130	1273	-
	308	-0,521	214	3726	-
	318	-0,517	240	7677	-
	328	-0,512	290	16170	-
$1,0x10^{-4}$	298	-0,521	124	354	72
	308	-0,519	148	1560	58
	318	-0,514	172	4670	39
	328	-0,510	310	9891	39
$2,5x10^{-4}$	298	-0,519	113	218	83
	308	-0,512	117	607	84
	318	-0,508	225	2667	65
	328	-0,503	238	9597	41
$5,0x10^{-4}$	298	-0,505	107	75	94
	308	-0,514	134	705	81
	318	-0,509	180	2118	72
	328	-0,498	226	4438	73
$7,5x10^{-4}$	298	-0,515	108	73	94
	308	-0,509	122	331	91
	318	-0,505	178	1356	82
	328	-0,497	198	2672	84
$1,0x10^{-3}$	298	-0,504	107	50	96
	308	-0,515	109	234	94
	318	-0,503	133	514	93
	328	-0,495	154	2061	87

Ortama DfS eklenmesinin DfMeO eklenmesinde olduğu gibi, katodik bölgede akım değerlerini azalttığı, anodik bölgede ise –0,300 V'a kadar azalttığı ve bu potansiyelden sonra DfS'nin tüm derişimlerinde potansiyel ne kadar arttırılırsa arttırılsın elde edilen eğrilerin akım değerlerinin değişmediği ve inhibitörsüz çözeltide elde edilen eğrinin akım değerine yaklaştığı görülmektedir. Şekil 5.11'deki eğrilerden 308 K–328 K'de hesaplanan korozyon parametreleri Çizelge 5.9'da verilmiştir. Tüm derişimlerde DfS içeren çözeltilerin 308 K–328 K'de saptanan E_{kor} değerlerinin dağılım aralığı –0,495 V ile –0,519 V olmuştur (Çizelge 5.9). Düşük derişimlerde ($1,0x10^{-4}$ M, $2,5x10^{-4}$ M ve $5,0x10^{-4}$ M) DfS molekülünü içeren 1,0 M HCl'li ortamda E_{kor} değerlerinin dağılımı –0,487 V ile –0,514 V arasında değişmektedir. Aynı çözeltilerdeki i_{kor} değerleri ise 607

$\mu A/cm^2$ – 9891 $\mu A/cm^2$ arasında değişmektedir. Akım yoğunluğu değerlerinden hesaplanan % İE değerlerinin dağılım aralığı ise % 39 ile % 94 arasında olmuştur. Daha yüksek derişimlerde ($7,5x10^{-4}$ M ve $1,0x10^{-3}$ M) DfS içeren ortamlarda ise i_{kor} değerleri 234 $\mu A/cm^2$ ile 2672 $\mu A/cm^2$ arasında, % İE değerleri ise % 82 ile % 96 arasında değişmiştir (Çizelge 5.9). En yüksek derişimde DfS ($1,0x10^{-3}$ M) ilave edilmiş 1,0 M HCl çözeltisinde karbon çelik elektrodun E_{kor} değerlerinin artan sıcaklığa göre (308 K–328 K) sırasıyla –0,515 V, –0,503 V ve –0,495 V olarak ölçülmüştür. Aynı çözeltilerde akım yoğunluğu değerleri de sırasıyla; 234, 514 ve 2061 $\mu A/cm^2$ ve % İE değerleri de sırasıyla % 94, % 93 ve % 87 olarak hesaplanmıştır. Beklenildiği gibi her derişimde sıcaklık arttıkça i_{kor} değerleri de artmıştır. İnhibitörlü ortamlarda hesaplanan i_{kor} değerleri inhibitörsüz ortamlarda hesaplanan i_{kor} değerlerinden daha küçük olmuştur. Sıcaklık 298 K'den 328 K'e kadar arttırıldığında, hem inhibitörsüz hem de inhibitörlü ortamda, iyonik iletkenlik arttığından, i_{kor} değerleri artmıştır (Çizelge 5.9). Tüm çözeltilerde, inhibitör derişimi arttıkça korozyon akım yoğunluğu değerleri düşmüş inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. % İE değerlerinin dağılım aralığı % 39–96 olmuştur. Düşük derişimlerde ($1,0x10^{-4}$ M, $2,5x10^{-4}$ M ve $5,0x10^{-4}$ M) DfS çözeltilerinin inhibisyon etkinliği değerleri, sıcaklığın artmasıyla azalmış ancak yüksek derişimlerde ($7,5x10^{-4}$ M ve $1,0x10^{-3}$ M) inhibisyon etkinliği değerleri sıcaklık artışından fazla etkilenmemiştir.

İnhibitörsüz ortamda $-\beta_c$ değeri 130 mV/dec – 290 mV/dec arasında değişirken, DfS içeren ortamlarda 107 mV/dec – 310 mV/dec arasında değişmektedir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda hesaplanan katodik Tafel sabitlerinin, fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının sıcaklık ve inhibitörden etkilenmediğini göstermektedir (Osman vd., 2003).

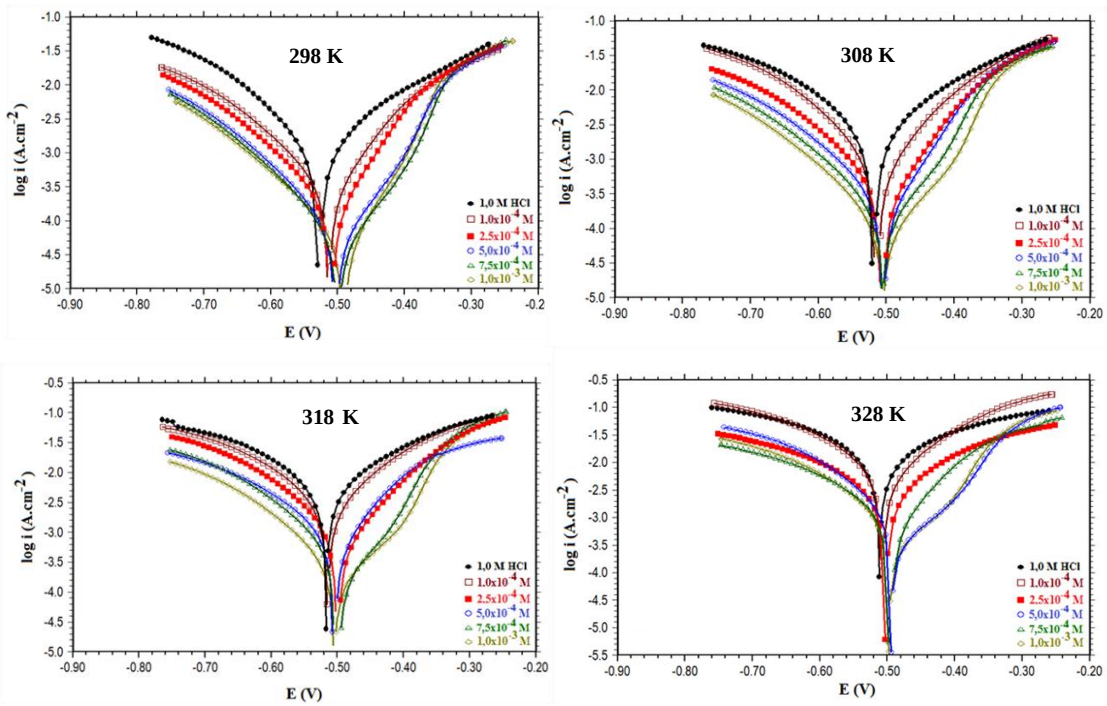
5.3.3 DfB'nin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi

Karbon çeliğinin elektrokimyasal davranışı 298 K–328 K'de 1,0 M HCl ve bu ortamlara $1,0x10^{-4}$ M – $1,0x10^{-3}$ M DfB ilave edilmiş çözeltilerde incelenmiştir. Karbon çeliğinin 298 K'de inhibitörsüz ortamdaki E_{kor} değeri –0,530 V iken DfB içeren ortamlarda DfB derişimi arttıkça E_{kor} değerleri, inhibitörsüz ortama göre daha pozitif potansiyellere kaymış ve $1,0x10^{-4}$ M, $2,5x10^{-4}$ M, $5,0x10^{-4}$, $7,5x10^{-4}$ M ve $1,0x10^{-3}$ M DfB içeren

çözeltilerde sırasıyla –0,515 V, –0,513 V, –0,505 V, –0,501 V ve –0,493 V olmuştur (Çizelge 5.10 ve Şekil 5.12).

İnhibitörsüz ortamda 298 K'de i_{kor} değeri 1273 μA/cm^2 iken, inhibitör derişimi arttıkça azalmıştır. DfB derişimi 1,0x10^{-4} M, 2,5x10^{-4} M, 5,0x10^{-4}, 7,5x10^{-4} M ve 1,0x10^{-3} M olan çözeltilerde sırasıyla 377, 220, 93, 68 ve 60 μA/cm^2 olmuştur. Asidik ortamda DfB'nin derişiminin artması hem anodik hem de katodik akım yoğunluğunu azaltmakta (Şekil 5.12) korozyon potansiyelini fazla değiştirmemektedir. Bu nedenlerle DfB'nin 1,0 M HCl'li ortamda karma-tip inhibitör olarak davrandığı düşünülmektedir.

Çalışılan inhibitörlü tüm çözeltilerde, inhibitör derişimi arttıkça inhibisyon etkinliği değerleri de artmıştır. İnhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı % 70–95 olmuştur. İnhibitörsüz ortamda $-\beta_c$ değeri 130 mV/dec iken inhibitörlü ortamlarda 108 mV/dec – 126 mV/dec aralığında değişmiştir. DfB içeren ve içermeyen ortamlarda hesaplanan $-\beta_c$ değerlerinin, fazla değişmemesi, DfMeO ve DfS'de de belirtildiği gibi hidrojen oluşum mekanizmasının DfB'den etkilenmediğini göstermektedir. Şekil 5.12'de net bir şekilde görüldüğü gibi, katodik Tafel eğrileri; DfMeO ve DfS'de de olduğu gibi paraleldir. Bu durum, Zhang ve arkadaşlarının belirttiği gibi, hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının inhibitör varlığıyla etkilenmediği sonucuna varılmıştır (Zhang vd., 2012). Sıcaklığın inhibisyona etkisini belirleyebilmek için; farklı derişimlerde DfB içeren ve içermeyen 1,0 M HCl'li ortamda 298 K'de çalışıldıktan sonra 308 K, 318 K ve 328 K'de aynı çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 5.12'de verilmiştir. Katodik Tafel eğrileri; 298 K'de olduğu gibi 308 K, 318 K ve 328 K'de de paraleldir (Şekil 5.12). Yüksek sıcaklıklarda elde edilen eğrilerden de hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının DfB varlığıyla etkilenmediği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.12. DfB içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298–328 K'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Şekil 5.12'deki eğrilerden hesaplanan korozyon parametreleri Çizelge 5.10'da verilmiştir. Düşük derişimlerde ($1{,}0x10^{-4}$ M, $2{,}5x10^{-4}$ M ve $5{,}0x10^{-4}$ M) DfB molekülünü içeren 1,0 M HCl'li ortamda E_{kor} değerlerinin dağılımı –0,494 V ile –0,517 V arasında değişmektedir. Aynı çözeltilerdeki i_{kor} değerlerininki ise 93 μA/cm^2–11648 μA/cm^2 arasında değişmektedir. Akım yoğunluğu değerlerinden hesaplanan % İE değerleri % 28 – % 93 arasında olmuştur. Daha yüksek derişimlerde ($7{,}5x10^{-4}$ M ve $1{,}0x10^{-3}$ M) DfB içeren ortamlarda ise i_{kor} değerleri 60 μA/cm^2 – 1959 μA/cm^2, % İE değerleri ise % 88 – % 96 arasında değişmiştir (Çizelge 5.10).

Sıcaklık 298 K'den 328 K'e kadar arttırıldığında, hem inhibitörsüz hem de DfB'li ortamda, iyonik iletkenlik arttığından, i_{kor} değerleri artmıştır DfB'li ortamlarda hesaplanan i_{kor} değerleri inhibitörsüz ortamlarda elde edilenlerinkinden daha küçük olmuştur. Çalışılan tüm sıcaklıklarda; derişim arttıkça i_{kor} değerleri azalmıştır (Çizelge 5.10).

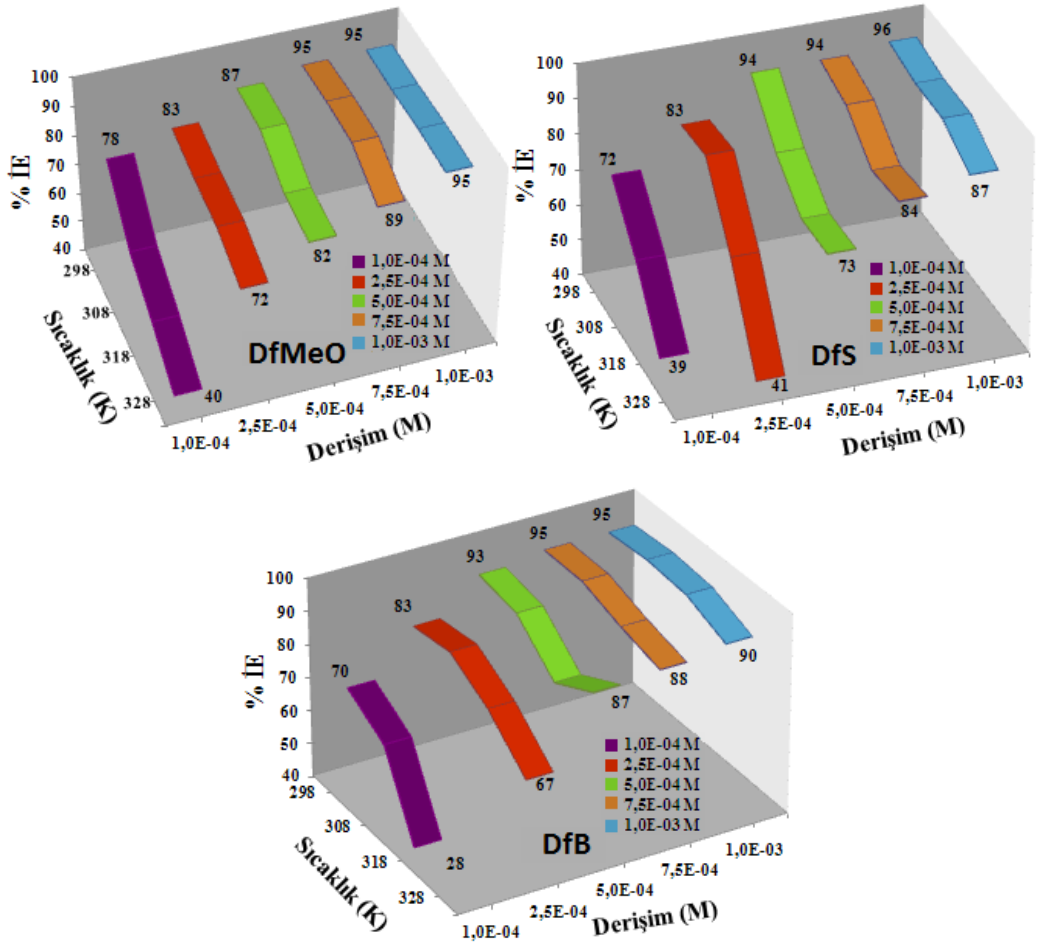
Çizelge 5.10. Değişik sıcaklıklarda DfB içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde karbon çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

C (M)	Sıcaklık (K)	E_{kor} (V/Ag/AgCl)	$-\beta_c$ (mV/dec)	$İ_{kor}$ ($\mu A/cm^2$)	İE (%)
1,0 M HCl	298	-0,530	130	1273	-
	308	-0,521	214	3726	-
	318	-0,517	240	7677	-
	328	-0,512	290	16170	-
$1,0x10^{-4}$	298	-0,515	126	377	70
	308	-0,517	143	1391	63
	318	-0,516	216	5036	34
	328	-0,509	227	11648	28
$2,5x10^{-4}$	298	-0,513	119	220	83
	308	-0,509	136	564	85
	318	-0,502	156	1715	78
	328	-0,503	232	5314	67
$5,0x10^{-4}$	298	-0,505	111	93	93
	308	-0,507	134	340	91
	318	-0,508	200	1520	80
	328	-0,494	162	2115	87
$7,5x10^{-4}$	298	-0,501	108	68	95
	308	-0,505	125	200	95
	318	-0,505	139	716	91
	328	-0,498	226	1959	88
$1,0x10^{-3}$	298	-0,493	115	60	95
	308	-0,506	123	139	96
	318	-0,505	131	376	95
	328	-0,498	178	1560	90

En yüksek derişimde ($1,0x10^{-3}$ M) artan sıcaklığa bağlı olarak i_{kor} değerlerinden hesaplanan % İE değerleri, % 95, % 96, % 95 ve % 90 olmuştur. Görüldüğü gibi sıcaklık artışı korozif ortamdaki karbon çeliğinin korozyonunu fazla arttırmamıştır. İnhibisyon etkinliği değerleri; $1,0x10^{-4}$ M ve $2,5x10^{-4}$ M DfB içeren ortamlarda sıcaklık arttıkça belirgin bir şekilde azalmış, derişiminin artması ile fazla değişmemiştir.

İnhibitörsüz ortamda $-\beta_c$; 130 mV/dec – 290 mV/dec arasında değişirken, DfB içeren ortamlarda 108 mV/dec – 227 mV/dec arasında değişmiştir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda hesaplanan $-\beta_c$ değerlerinin, çok fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının sıcaklık ve inhibitörden etkilenmediğini göstermektedir (Osman vd., 2003).

Üç inhibitör bileşiği için sıcaklığa ve derişime bağlı olarak akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen % İE değerlerinin daha net görülebilmesi için üç boyutlu sıcaklık – derişim – % İE grafikleri Şekil 5.13'te verilmiştir. Bu grafikler; artışın devam ettiği ve azalmanın başladığı inhibisyon etkinliği değerlerini daha kolay anlaşılır bir şekilde ifade etmektedirler.



Şekil 5.13. Farklı sıcaklık ve derişimlerde üç inhibitör için potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden hesaplanan inhibisyon etkinliği değerleri

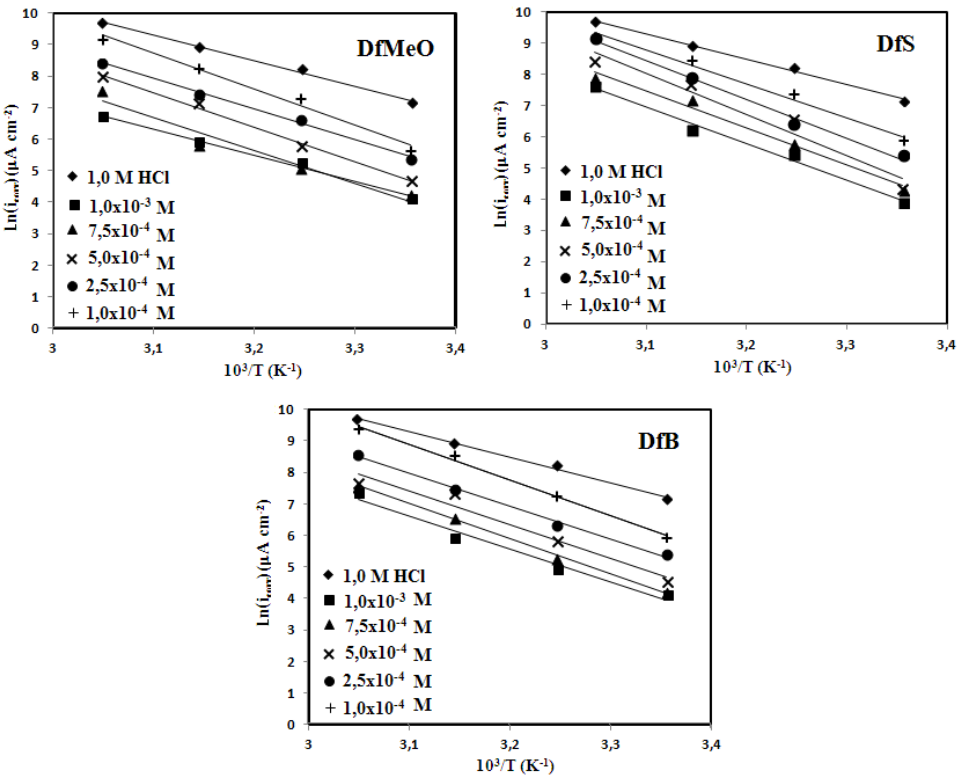
Çizelge 5.8 - Çizelge 5.10'da verilen % İE değerleri birbirleriyle kıyaslanarak hangi inhibitörün daha etkin olduğuna karar verilebilir. En düşük derişimde ($1{,}0x10^{-4}$ M) DfMeO, DfS ve DfB Schiff bazlarını içeren çözeltilerde saptanan % İE değerleri sırasıyla 298 K'de; % 78, 72 ve 70 olmuştur. 308 K'de; % 60, 58 ve 63 olmuştur. 318 K'de saptananlar ise; % 51, 39 ve 34'tür. 328 K'de saptanan değerler; % 40, 39 ve 28'dir. En yüksek derişimde ($1{,}0x10^{-3}$ M) 328 K'de inhibisyon etkinliği DfMeO için % 95, DfS için % 87 ve DfB için % 90 olmuştur. Genel olarak DfMeO içeren ortamlarda sıcaklık arttıkça inhibisyon etkinliğindeki azalma en az olmuştur. Bu sonuçlar

DfMeO'nun elektrot yüzeyine diğer iki inhibitörden daha iyi adsorplandığının kanıtıdır. Bu sonuçlar EIS sonuçları ile uyumludur.

5.4 Aktivasyon Enerjisi Bulguları ve Değerlendirilmesi

İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda beş farklı derişimde; $1{,}0x10^{-4}$M, $2{,}5x10^{-4}$ M, $5{,}0x10^{-4}$ M, $7{,}5x10^{-4}$ M ve $1{,}0x10^{-3}$ M DfMeO, DfS veya DfB Schiff bazlarını içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde aktivasyon enerjisi (E_a^*) değerleri saptanmıştır. Bunun için 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K'de potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen i_{kor} den $ln\ i_{kor}$'un 1/T'ye göre değişimi çizilerek Şekil 5.14'teki Arrhenius doğruları elde edilmiştir. On altı doğrunun eğiminden, inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda E_a^* hesaplanarak Çizelge 5.11'de verilmiştir. İnhibitörsüz ortamda E_a^* 67,97 kJ/mol bulunmuştur. DfMeO, DfS ve DfB Schiff bazlarını içeren ortamlarda E_a^* değerleri, inhibitörsüz ortamda elde edilen değerlerden daha yüksek değer almıştır. E_a^*'nın dağılım aralığı; DfMeO, DfS ve DfB içeren ortamlarda sırasıyla 68,67 – 93,96 kJ/mol ve 90,43 – 108,99 kJ/mol ve 86,56 – 94,29 kJ/mol olmuştur.

Düşük derişimlerde inhibitör içeren ortamlarda aktivasyon enerjisi artmıştır. Bu artış adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin sıcaklığın artması ile desorpsiyon yönüne kaydığını ve adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel olduğunu göstermiştir (Ayati vd., 2011; Benabdellah vd., 2011; Zhang vd., 2012). En yüksek derişimde inhibitör içeren ortamlarda, adsorplanan inhibitörün miktarı fazla olduğu için sıcaklık artması inhibisyon etkinliğini fazla değiştirmemiştir. Bu sonuçlarda aktivasyon enerjisinin değişmemesi ya da çok az değişmesi şeklinde olmuş ve inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonunun kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. Elde edilen sonuçlar Schiff bazlarının düşük derişimlerde fiziksel, yüksek derişimlerde kimyasal ve güçlü olarak adsorplandığı şeklinde yorumlanmıştır (Oguzie vd., 2005; Li vd., 2012).



Şekil 5.14. 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl ile farklı derişimlerde inhibitör içeren ortamlarda elde edilen Arrhenius doğruları

Çizelge 5.11. İnhibitör içermeyen ve içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde saptanan E_a* değerleri (kJ/mol)

İnhibitör Derişimi (M)	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)		
	DfMeO	DfS	DfB
0	67,97	67,97	67,97
$1,0x10^{-4}$	93,96	90,43	94,29
$2,5x10^{-4}$	80,79	104,12	86,56
$5,0x10^{-4}$	91,25	108,99	88,75
$7,5x10^{-4}$	86,03	99,49	92,22
$1,0x10^{-3}$	68,67	97,28	86,90

Bazı araştırmalarda, E_a'nın inhibitörlü ortamda inhibitörsüz ortamdakinden daha yüksek olduğunu bulunmştur. 1-metil-4[4'(-X)-stirilpiridinyumiyodür (X: – H, – CH_3 ve – OCH_3) türevlerinin 1,5 M HCl içinde yumuşak çelik üzerine inhibisyon etkilerinin $5,0x10^{-5}$ – $5,0x10^{-4}$ M konsantrasyon aralığında incelendiği bir çalışmada E_a değerleri inhibitör yokluğunda 42,43 kJ/mol olarak saptanmıştır. İnhibitör derişimi arttıkça aktivasyon enerjisi artmış ve $5,10^{-4}$ M inhibitör içeren çözeltilerde E_a değerleri I-H, II-CH_3 ve III-OCH_3 inhibitörleri için sırasıyla 81,64 kJ/mol, 78,68 kJ/mol ve 89,80 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre inhibitörlerin yumuşak çelik yüzeyine

adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğu rapor edilmiştir (Noor ve Al-Moubaraki, 2008). İnhibitör içeren bir ortamda belirlenen E_a değeri inhibitör içermeyen ortamda belirlenen E_a değerine kıyasla daha yüksek ise; bu durum inhibitör moleküllerinin yüzeye fiziksel adsorpsiyonları ile ilişkilendirilirken, tersi bir durum yani inhibitör içeren bir ortamda belirlenen E_a değeri inhibitör içermeyen ortamda belirlenen E_a değerine kıyasla daha düşük ise bu durum da inhibitör moleküllerinin yüzeye kimyasal adsorpsiyonları ile ilişkilendirilmiştir (Popova vd., 2003).

Bir başka araştırmada, 1,0 M HCl ortamında yeni disimetrik biskuarterner amonyum tuzu (DBAL)'nin Q235 çeliğin adsorpsiyon davranışına inhibitör etkisini inceledikleri çalışmada, sıcaklık arttıkça inhibitörün inhibisyon etkinliğinin arttığını bulmuşlardır. Aktivasyon enerjisinin inhibitör içeren ortamlarda inhibitörsüz ortamdan daha düşük olduğunu bulmuşlar ve bu sonucun DBAL molekülünün Q235 çeliği üzerinde güçlü kimyasal adsorpsiyonla tutunduğunu belirtmişledir (Zhang vd., 2012).

5.5. Adsorpsiyon İzoterm Bulguları ve Değerlendirilmesi

Organik bir molekülün metal/çözelti ara yüzeyine adsorpsiyonu çözelti içindeki organik moleküllerin metal yüzeyindeki su molekülleri ile yer değiştirmesi sonucu gerçekleştiği bilinmektedir (Herrag vd., 2010; Solmaz, 2010).

$$[\text{İnhibitör}]_{\text{çöz}} + [nH_2O]_{ads} \leftrightarrow [\text{İnhibitör}]_{ads} + [nH_2O]_{\text{çöz}}$$

burada $[\text{İnhibitör}]_{\text{çöz}}$ ve $[\text{İnhibitör}]_{ads}$ sırasıyla çözelti içinde bulunan ve metal yüzeyine adsorplanmış olan inhibitör molekülleri, $H_2O(_{ads})$ metal yüzeyindeki su molekülleri ve n bir organik molekül ile yer değiştiren su molekülü sayısıdır. İnhibitör moleküllerinin su molekülleri ile yer değiştirmeleri inhibitör ile metal arasındaki elektrostatik etkileşime bağlıdır. Bununla birlikte bir inhibitör molekülü ile yer değiştirecek su molekülü sayısı inhibitör molekülünün büyüklüğüne ve metal yüzeyine doğru olan yönlenmesine bağlıdır (Keleş, 2008).

Metal/çözelti ara yüzeyindeki moleküler adsorpsiyonun, temel olarak korozyon inhibisyonu şeklindeki bir mekanizmaya dayandığı düşünülerek, metal yüzeyi ile inhibitör arasındaki ilişkiyi tanımlamak ve adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğunu

belirlemek amacıyla Bölüm 4.2.7'de tüm inhibitörler için beşer farklı (Langmuir, Flory-Huggins, Temkin, Frumkin ve Freundlich) adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Adsorpsiyon izotermlerinin çiziminde 298 K'de 1–120 saatlik bekleme süreleri sonunda EIS yönteminden saptanan yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanılmıştır. R^2= 0,950'nin üzerindeki değerler, güvenilir kabul edilmektedir (Sümbüloğlu, 1997). DfMeO, DfS ve DfB moleküllerinin karbon çelik yüzeyine adsorpsiyonlarının, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu kabul edilmiştir.

Langmuir izotermi aşağıdakileri varsaymıştır;

Metal yüzeyi belli sayıda adsorpsiyon bölgeleri içerir ve her bölge bir adsorbat tutar.

ΔG^{o}_{ads} bütün bölgeler için aynıdır ve θ'ya bağlı değildir.

Adsorbatların birbiriyle etkileşimi yoktur yani ΔG^{o}_{ads} üzerinde adsorbatları hiçbir yan etkisi yoktur (Moretti vd., 1994; Singh vd., 2011).

Langmuir adsorpsiyon izoterminden farklı bekleme süreleri sonunda hesaplanan K_{ads} ve ΔG^{o}_{ads} değerleri Çizelge 5.12'de verilmiştir.

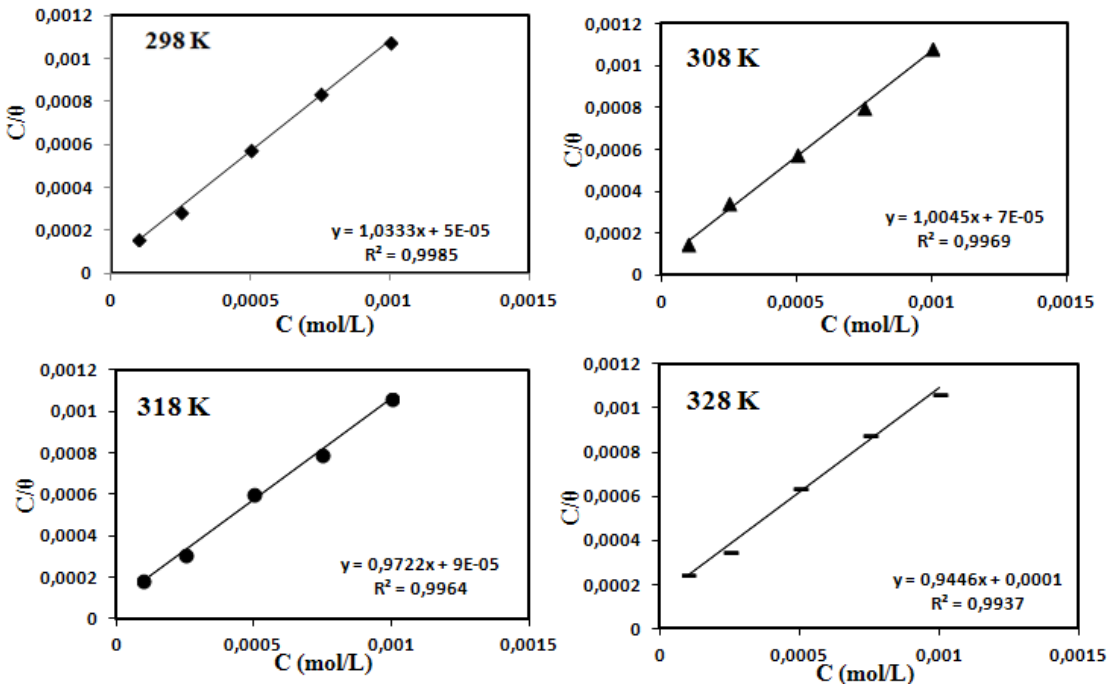
Çizelge 5.12. Langmuir adsorpsiyon izoterminden 298 K'de hesaplanan K_{ads} ve ΔG^{o}_{ads} (kJ/mol) değerlerinin bekleme süresine göre değişimi

Süre (saat)	İnhibitör					
	DfMeO		DfS		DfB	
	K_{ads}	ΔG^{o}_{ads}	K_{ads}	ΔG^{o}_{ads}	K_{ads}	ΔG^{o}_{ads}
1	$2{,}08 \times 10^4$	-34,58	$1{,}58 \times 10^4$	-33,90	$1{,}83 \times 10^4$	-34,27
24	$3{,}45 \times 10^5$	-41,54	$7{,}87 \times 10^4$	-37,88	$8{,}55 \times 10^4$	-38,09
72	$6{,}67 \times 10^5$	-43,18	$9{,}17 \times 10^4$	-38,26	$5{,}68 \times 10^4$	-37,07
120	$7{,}14 \times 10^5$	-43,35	$4{,}07 \times 10^4$	-36,24	$1{,}83 \times 10^4$	-34,27

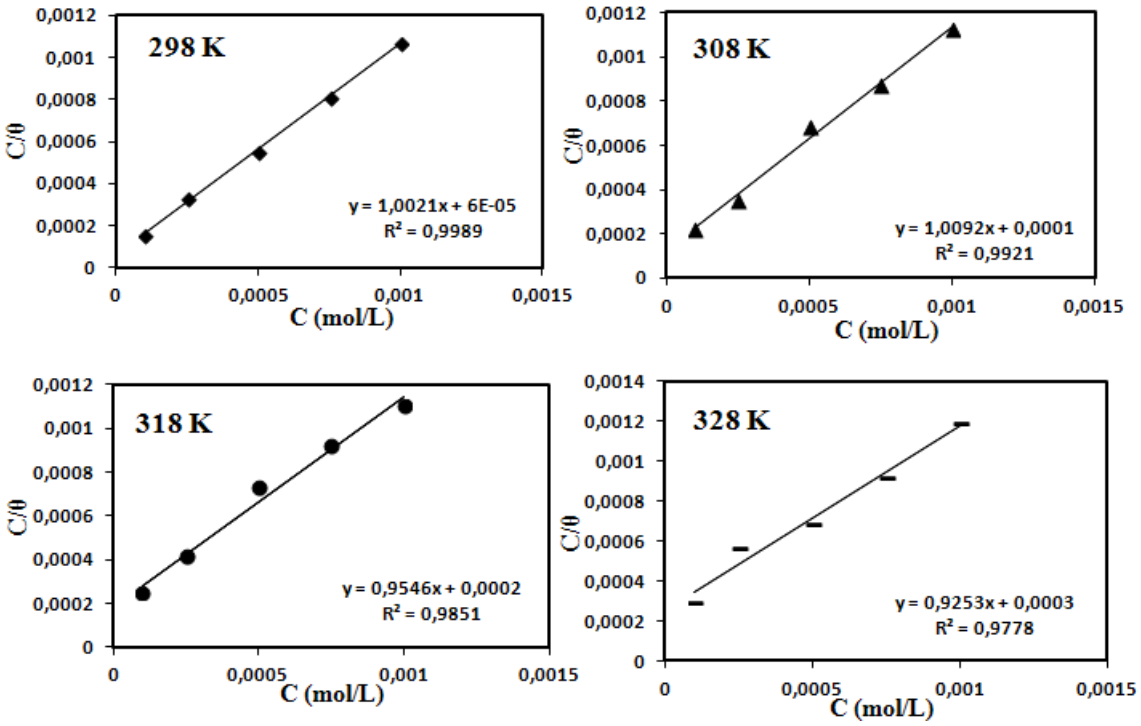
Tüm inhibitörlerin K_{ads} değerleri çok yüksek bulunmuştur. $-\Delta G^{o}_{ads}$ değerlerinin dağılım aralıkları DfMeO içeren çözeltilerde 34,58 – 43,35 kJ/mol, DfS içeren çözeltilerde 33,90 – 38,26 kJ/mol ve DfB içeren çözeltilerde ise 34,27 – 38,09 kJ/mol olmuştur. 298 K'de 1–120 saatlik bekleme süreleri sonunda EIS yöntemiyle saptanan K_{ads} değerlerinin çok büyük olması ve ΔG^{o}_{ads} değerlerinin büyük negatif değerler alması, üç inhibitör molekülünün de karbon çelik yüzeyine *kendiliğinden* etkin bir şekilde adsorplanarak inhibitör etkisi gösterdikleri ve adsorpsiyonlarının fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun olduğu iki tip etkileşimi içerdiği önerilebilir. Schiff Bazı içeren asidik ortamda bekleme süresinin artması ile $-\Delta G^{o}_{ads,}$ değerlerinin daha negatif değerler alması

adsorpsiyon tabakasının kalınlığının arttığı şeklinde yorumlanabilir. Ancak DfB ve DfS içeren ortamlarda 120 saat bekleme süresi sonunda metal/inhibitor arayüzeyine agresif iyonların ulaşmasıyla film üzerinde bazı kusurların oluşmasından dolayı $-\Delta G^{\circ}_{ads,}$ değerleri pozitife kaymıştır.

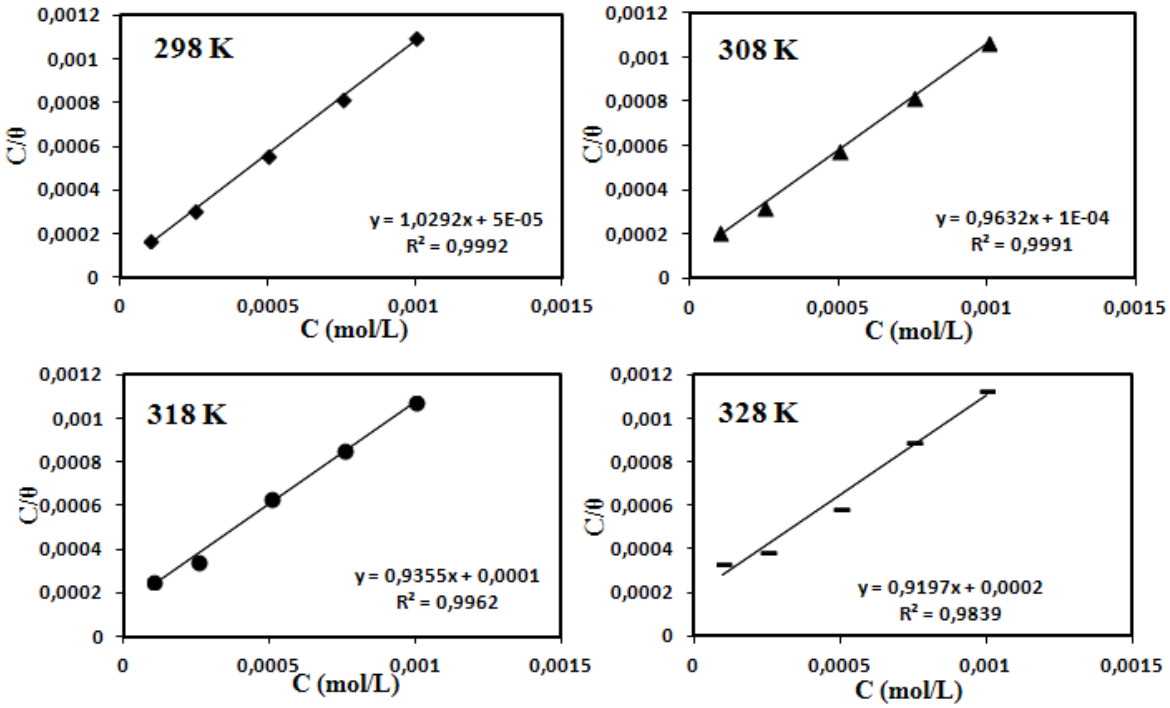
Sıcaklığın ΔG°_{ads} değerine etkisini belirlemek amacıyla dört farklı sıcaklıkta (298 K–328 K) bir saat denge sonunda EIS yönteminden DfMeO Schiff bazının beş derişimi için saptanan yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanılarak her dört sıcaklıkta Langmuir adsorpsiyon izotermleri çizildi. Farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermleri Şekil 5.15'de verildi. Aynı işlemler DfS ve DfB Schiff bazları ile tekrarlandı. Langmuir adsorpsiyon izotermleri Şekil 5.15–5.17'de verildi.



Şekil 5.15. Karbon çeliğinin 298 K–328 K'de 1,0 M HCl + DfMeO içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermleri



Şekil 5.16. Karbon çeliğinin 298 K–328 K'de 1,0 M HCl + DfS içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermleri



Şekil 5.17. Karbon çeliğinin 298 K–328 K'de 1,0 M HCl + DfB içeren ortamlardaki Langmuir adsorpsiyon izotermleri

Bu izotermlerden saptanan ΔG°_{ads} ve K_{ads} değerleri Çizelge 5.13'de verildi. Üç inhibitör için saptanan K_{ads} değerleri tüm sıcaklıklarda büyük olmuştur. 298 - 328 K sıcaklık aralığında negatif ΔG^{o}_{ads} değerleri; DfMeO, DfS ve DfB Schiff bazları için sırasıyla 34,584 – 35,287 kJ/mol, 33,258 – 33,899 kJ/mol ve 33,982 – 34,368 kJ/mol olmuştur. Hesaplanan ΔG°_{ads} değerlerinin çalışılan bütün sıcaklıklarda negatif olması inhibitör moleküllerinin tutunmalarının kendiliğinden olduğunu kanıtlamaktadır (Amar vd., 2007).

Metal/çözelti ara yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon kimyasal ya da fiziksel olabilir. Genellikle ΔG°_{ads} değerleri -20 kJ/mol'e yakın veya daha düşükse yüklü metal yüzeyi ve yüklü moleküller arasındaki elektrostatik etkileşim söz konusudur (fiziksel adsorpsiyon); -40 kJ/mol'e yakın veya daha yüksek ise koordinasyon tipi metal bağı oluşturmak için organik moleküllerden metal yüzeyine yük paylaşımı veya aktarımı gerçekleşir (kimyasal adsorpsiyon) (Moretti ve Guidi, 2002; Noor and Al-Moubaraki, 2008; Ayati vd., 2011; Nataraja vd., 2011).

Çizelge 5.13. Farklı sıcaklıklarda üç inhibitör için hesaplanan termodinamik parametreler

İnhibitör/ *T* (K)	K_{ads}	ΔG^{o}_{ads} **(kJ/mol)**	ΔS^{o}_{ads} **(J/mol K)**	ΔH^{o}_{ads} **(kJ/mol)**
DfMeO				
298	20790	–34,584	63,90	-15,54
308	15337	–34,965	32,30	-25,17
318	11261	–35,284	-11,40	-38,91
328	6840	–35,033	-30,80	-45,14
DfS				
298	15773	-33,899	-75,20	-56,31
308	7874	-33,258	-32,80	-43,36
318	5316	-33,299	-9,60	-36,35
328	3906	-33,506	52,0	-16,45
DfB				
298	18315	– 34,269	-42,54	-46,93
308	10449	– 33,982	-11,80	-37,62
318	7037	– 34,041	18,90	-28,03
328	5359	– 34,368	49,60	-18,10

Çizelge 5.13'de görüldüğü gibi 298 - 328 K sıcaklık aralığında DfMeO, DfS ve DfB Schiff bazlarına ait ΔG°_{ads} değerlerinin sıcaklık arttıkça değişmemesi, inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonunun sıcaklık artışından etkilenmediğini, sonuçta fiziksel

etkileşim ve kimyasal adsorpsiyonun bir arada olduğunu göstermektedir. Birçok araştırmacı ΔG°_{ads} değerlerinin -20 kJ/mol ve -40 kJ/mol arasında değerler almasını inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonunun sadece fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olmadığını, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun birlikte gerçekleştiğini belirtmişlerdir (Moretti ve Guidi, 2002; Noor and Al-Moubaraki, 2008; Ayati vd., 2011; Nataraja vd., 2011; Singh vd., 2011;4 Gopiraman vd., 2012; Sing vd., 2012; Gourlat vd., 2013).

Çalışılan üç inhitörde, inhibitör derişimi arttıkça inhibisyon etkinliğinin artması, sıcaklık arttıkça özellikle yüksek derişimlerde etkinliğin fazla değişmemesi, ΔG^{o}_{ads} değerlerinin negatif ve mutlak değerlerinin büyük olması, inhibitör moleküllerinin demir yüzeyine kendiliğinden etkin bir şekilde adsorplanarak, elektrodun korozyonu sonucu oluşan Fe^{2+} iyonlarının difüzyonunu azaltarak ve hidrojen indirgenme reaksiyonunu yavaşlatarak inhibitör etkisi gösterdiğini, adsorpsiyonun güçlü fiziksel adsorpsiyon olduğunu, demir yüzeyine adsorplanmış tabakanın kararlı olduğunu kanıtlamaktadır.

5.6 Termodinamik parametrelerin (ΔS°_{ads} ve ΔH°_{ads}) değerlendirilmesi

Termodinamik adsorpsiyon parametreleri, adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG°_{ads}), adsorpsiyon entropisi (ΔS°_{ads}) ve adsorpsiyon ısısı (ΔH°_{ads}) olarak bilinir. Bu termodinamik parametreler, farklı matematiksel teknikler kullanılarak hesaplanabilir. Bölüm 5.5'te belirlenen ΔG°_{ads} değerleri, mutlak sıcaklığa karşı grafiğe geçirilerek üç inhibitör için ikinci dereceden üç polinom eğrisi elde edilmiştir. Bu eğrilerden hesaplanan adsorpsiyon entropisi ve adsorpsiyon ısısı Çizelge 5.13'de verilmiştir. DfMeO Schiff bazı için ΔS°_{ads} değeri 298 K ve 308 K'de 63,90 J/mol.K ve 32,30 J/mol.K, 318 K ve 328 K'de – 11,40 J/mol.K ve - 30,80 J/mol.K bulunmuştur. Sıcaklığın artması ile entropi değerleri azalmıştır. Entropideki bu azalma, sıcaklık arttıkça inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonuyla oluşan düzenin arttığının bir kanıtıdır (Keleş, 2011). Adsorpsiyon sürecinden önce inhibitör molekülleri başlangıçta serbestçe düzensiz bir şekilde hareket edebilirken adsorpsiyon sürecinde metal yüzeyine düzenli bir şekilde tutunurlar (Mu vd., 2005). DfMeO molekülleri çözelti içerisinde başlangıçta serbestçe hareket ederken, adsorpsiyon başladıktan sonra bu moleküller düzenli biçimde sıralanmakta ve böylece entropi azalmaktadır. İnhibitör moleküllerinin çelik yüzeyine

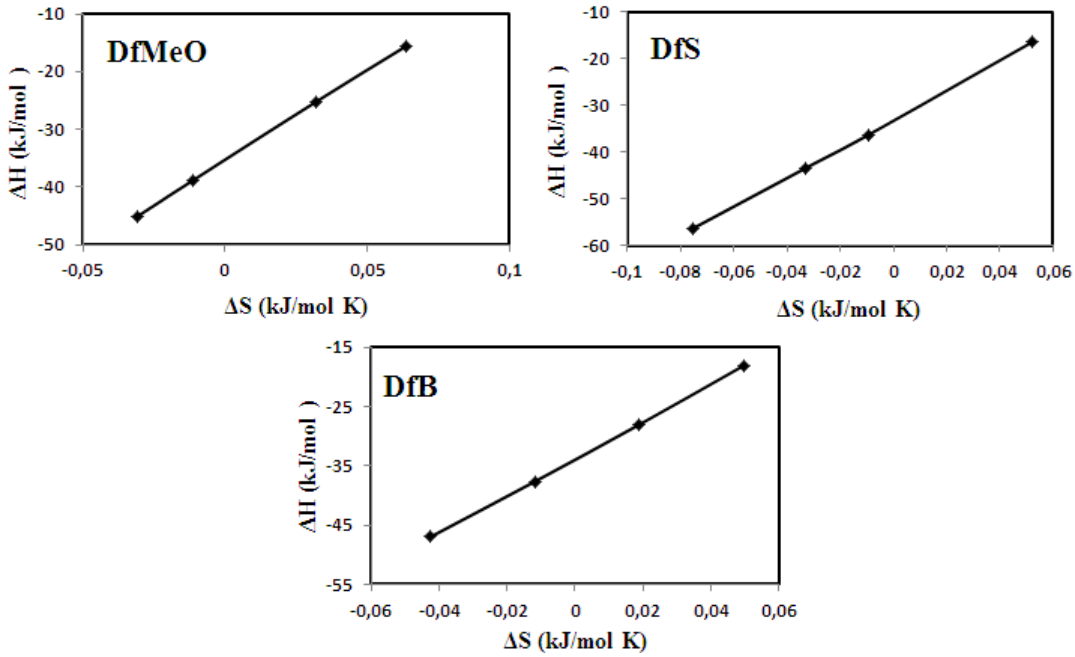
adsorpsiyonu daha düzenli bir istiflenmeye sebep olduğundan entropide azalma olmaktadır (Mu vd., 2005; Noor ve Al-Moubaraki, 2008). Özetle ΔS^{o}_{ads} değerlerinin negatif olması adsorpsiyon sürecinin, entropi değerlerini azalttığı anlamına gelmektedir. DfS Schiff bazı için ΔS^{o}_{ads} değeri 298 K, 308 K ve 318 K'de - 75,20 J/mol.K, - 32,80 J/mol.K, -9,60 J/mol.K, 328 K'de 52,00 J/mol.K bulunmuştur. DfB Schiff bazı için ΔS^{o}_{ads} değeri 298 K ve 308 K'de -42,54 J/mol.K ve -11,80 J/mol.K, 318 K ve 328 K'de 18,90 J/mol.K ve 49,60 J/mol.K bulunmuştur. DfS ve DfB Schiff bazlarını içeren asidik ortamlarda sıcaklığın artması ile entropi değerleri artmıştır. Sıcaklık arttıkça entropi değerlerinin artması inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonuyla oluşan düzenin azaldığını göstermektedir. DfS ve DfB'de ΔS^{o}_{ads} değerlerinin negatiften pozitife değişmesi (298 K'den 328 K'e), çözeltide bulunan su moleküllerinin inhibitör molekülleri ile yer değiştirmesi sonucu düzensizliğin artması ile açıklanabilir. Benzer sonuçlar Ashassi-Sorkhabi vd. 2005 yılında yaptıkları çalışmada, benzilidin-piridin-2-yl- amin (A), (4-benzilidin)-piridin-2-yl amin (B) ve (4-kloro-benzilidin)-piridin-2-yl-amin (C) Schiff bazlarının 1,0 M HCl içerisinde yumuşak çelik korozyonuna inhibisyonunu araştırmışlardır. Schiff bazlarının adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. $1{,}0 \times 10^{-2}$ M inhibitör varlığında 25-43 ºC aralığında scıaklığın etkisini de çalışmışlardır. ΔG_{ads}, ΔH_{ads} ve ΔS_{ads} gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. A Schiff bazı için ΔS_{ads} değerleri 25 ºC'de -42,88 J/mol K, 34 ºC'de -41,79 J/mol K ve 43 ºC'de -34,43 J/mol K olmuştur. B Schiff bazı için ΔS_{ads} değerleri 25 ºC'de -74,46 J/mol K, 34 ºC'de -69,15 J/mol K ve 43 ºC'de -64,17 J/mol K olmuştur. C Schiff bazı için ΔS_{ads} değerleri 25 ºC'de -111,00 J/mol K, 34 ºC'de -104,52 J/mol K ve 43 ºC'de -98,41 J/mol K olmuştur. Sıcaklık arttıkça entropi artmıştır.

ΔH^{o}_{ads} değerleri, DfMeO'da sıcaklığın artmasıyla artarken, DfS ve DfB'de sıcaklığın artması ile azalmıştır. 298 - 328 K sıcaklık aralığında – ΔH^{o}_{ads} değerleri; DfMeO, DfS ve DfB Schiff bazları için sırasıyla 15,54 – 45,14 kJ/mol, 56,31 – 16,45 kJ/mol ve 46,93 – 18,10 kJ/mol olmuştur. Negatif ΔH^{o}_{ads} değerleri inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. DfMeO'da sıcaklık arttıkça entalpi değerlerinin daha negatife kayması yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyonu, DfS ve DfB'de sıcaklık arttıkça entalpi değerlerinin daha pozitife kayması yüksek sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyonun olduğunu düşündürmektedir. Sonuç olarak, bütün Schiff Bazları için hesaplanan ΔG^{o}_{ads} ve ΔH^{o}_{ads} değerlerinden adsorpsiyon mekanizmasının hem

elektrostatik adsorpsiyonu hem de kimyasal adsorpsiyonu içerdiği şeklinde yorumlanabilir.

İnhibitör moleküllerinin ekzotermik adsorpsiyonu (ΔH_{ads}<0) ya fiziksel adsorpsiyonu, ya kimyasal adsorpsiyonu ya da her ikisinin bir karışımını içerebilirken; endotermik adsorpsiyonu (ΔH_{ads}>0) kimyasal adsorpsiyon olarak nitelendirilmektedir (Bentiss vd., 2005; Bouklah vd., 2006; Ousslim vd., 2009). Saptanan ΔH^{o}_{ads} değerleri; DfMeO, DfS ve DfB Schiff bazları için çalışılan tüm sıcaklıklarda negatif olmuştur. Negatif ΔH^{o}_{ads} değerleri, inhibitör moleküllerinin adsorpsiyon süreçlerinin ekzotermik olduğunu ortaya koymuştur. Ekzotermik süreçte, ΔH^{o}_{ads}'nin mutlak değeri göz önüne alınarak fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyondan ayrılmaktadır. ΔH^{o}_{ads}'nin değeri 40 kJ/mol'den daha düşükse fiziksel adsorpsiyon 100 kJ/mol'e yaklaşıyorsa kimyasal adsorpsiyondur (Noor ve Al-Moubaraki, 2008; Ayati vd., 2011). Yumuşak çelik üzerine 1,5 M HCl içinde 1-metil-4[4'(-X)-stiril piridinyum iyodür (X: – H,– CH_3 ve – OCH_3) türevlerinin inhibisyon etkisinin farklı sıcaklıklarda (25-60°C) araştırıldığı bir çalışmada, I-H, I-CH_3 ve I-OCH_3 inhibitörleri için ΔH^{o}_{ads} değerleri sırasıyla -46,47 kJ/mol, -52,65 kJ/mol ve -54,51 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu çalşımada ΔH^{o}_{ads} değerlerinin yaygın fiziksel adsorpsiyon ısısından daha büyük ancak yaygın kimyasal adsorpsiyon ısısından daha küçük olması nedeniyle fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ikisinin birlikte gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Aynı sonuçlar başka araştırmacılar tarafından da elde edilmiştir (Noor ve Al-Moubaraki, 2008).

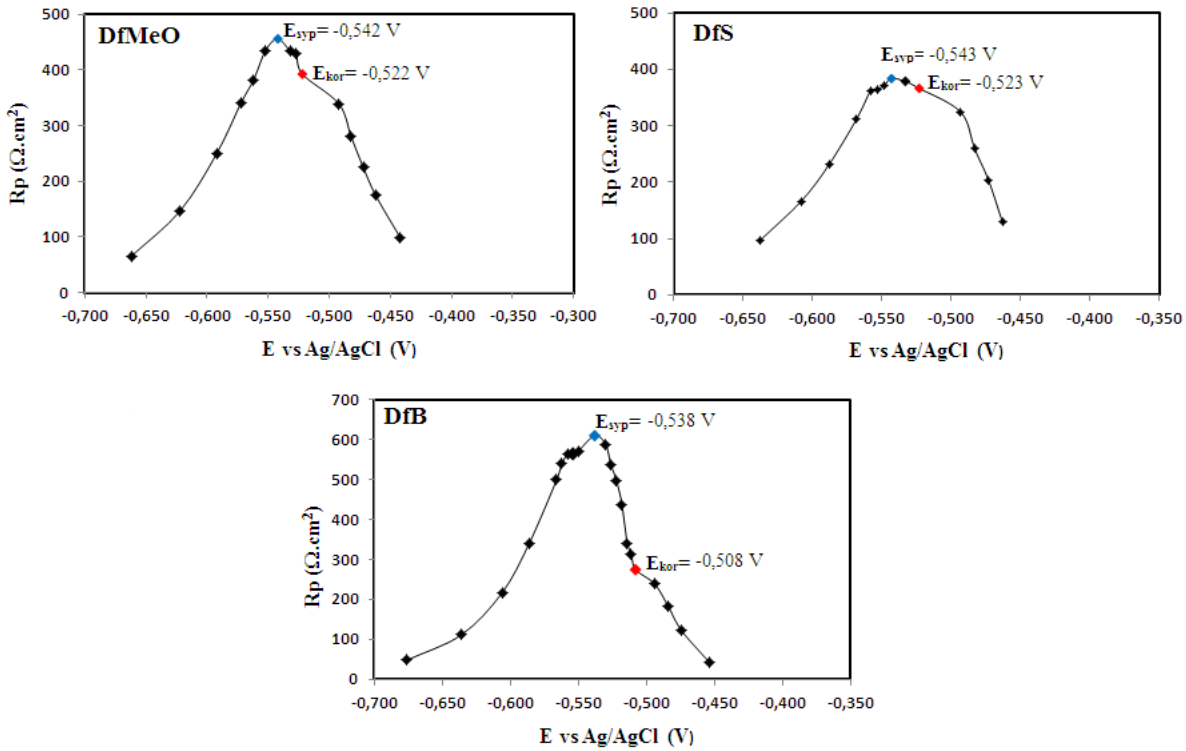
ΔS^{o}_{ads}'nin ΔH^{o}_{ads}'a göre değişimi çizilerek üç inhibitör için elde edilen grafikler Şekil 5.18'de verilmiştir. Grafikler lineer olduğu için iki değişken arasındaki ilişkinin izokinetik ilişki olduğu ortaya çıkmıştır (El-Batouti vd., 2003).



Şekil 5.18. Üç inhibitör molekülünün ΔS°_{ads} değerlerinin ΔH°_{ads} değerlerine göre değişimi (izokinetik ilişki)

5.7 Sıfır yük potansiyelinin değerlendirilmesi

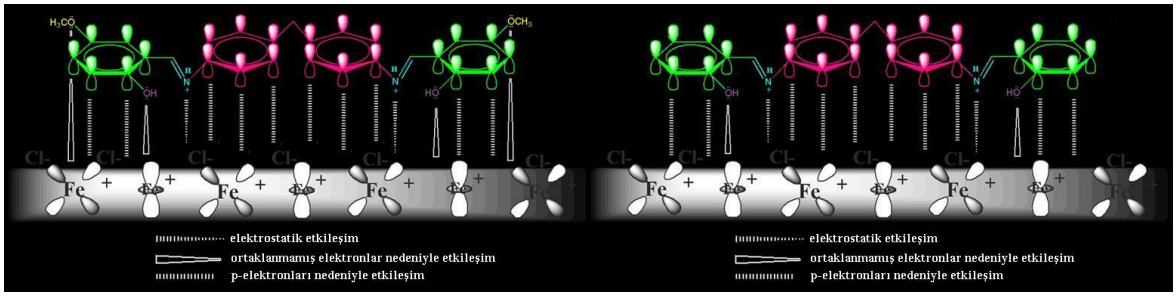
Korozyon koşullarında metallerin farklı yüklerde bulunması, inhibitörlerin seçiciliğinde önemli bir etkendir. İnhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonunda; metalin yapısı ve yüzey yükü, kullanılan elektrolitin türü, kullanılan inhibitörün yapısı etkilidir. Metalin yüzey yükü metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektriksel alandan kaynaklanmaktadır. Bu sebeple yüzey yükü sıfır yük potansiyelinin (E_{syp}) korozyon potansiyeliyle (E_{kor}) karşılaştırılmasıyla belirlenir. Metalin yüzey yükü eğer negatif ise elektrot yüzeyi negatif yüklüdür ve katyonların adsorpsiyonu söz konusudur. Eğer pozitif ise elektrot yüzeyi pozitif yüklüdür ve metal yüzeyine anyonların adsorpsiyonu söz konusudur. Çalışılan üç inhibitör için E_{kor}–E_{syp} farkları pozitif bulunmuştur. Bu durumda çalışma elektrotlarının yüzeyleri pozitif yüklüdür.



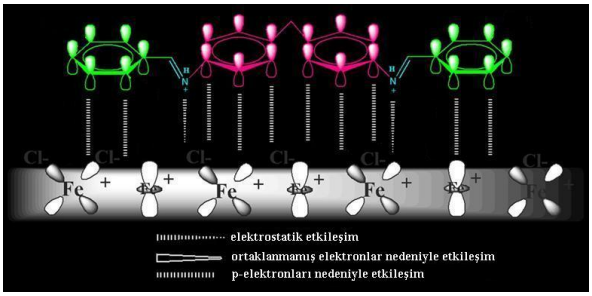
Şekil 5.19. Üç inhibitör molekülünün sıfır yük potansiyelinin belirlenmesi

Pozitif yüklü karbon çelik yüzeyine protonlanmış Schiff bazı moleküllerinin adsorpsiyonu elektrostatik itme nedeniyle zordur (Mallaiya vd., 2011; Yadav vd., 2012). Klorür iyonlarının varlığında daha küçük hidrasyon derecesine sahip özel bir adsorpsiyon belirgin olarak beklenmektedir. Özel adsorpsiyon olarak arayüzeyin çözelti tarafının yükü pozitiften negatife değişmektedir ve katyonların elektrostatik adsorpsiyonunu sağlamaktadır. Protonlanmış moleküller karbon çelik yüzeyine Cl^- iyonlarının vasıtasıyla adsorplanmakta bu şekilde klorür iyonları protonlanmış organik inhibitörler ve pozitif yüklü metal yüzeyi arasında bağlantı köprüleri oluşturmaktadır (Lebrini vd., 2010; Outirite vd., 2010).

Schiff bazlarının hidroklorik asit çözeltisinde karbon çelik yüzeyine adsorpsiyonu Şekil 5.20'de gösterildiği gibi açıklanabilir.



(a) (b)



(c)

Şekil 5.20. Schiff bazlarının karbon çelik yüzeyine adsorpsiyonunun şematik gösterimi (a) DfMeO, (b) DfS, (c) DfB.

Organik molekülleri içeren metal çözelti arayüzeyinde dört tip adosrpsiyon yer alabilir.

(i) yüklü metal ve yüklü moleküller arasındaki elektrostatik etkileşim (Fiziksel adsorpsiyon),

(ii) metal ile p-elektronlarının etkileşimi (Kimyasal adsorpsiyon),

(iii) metal ile moleküldeki ortaklanmamış elektron çifti arasındaki etkileşim (Kimyasal adsorpsiyon) ve

(iv) yukarıdakilerin bir kombinasyonu

Schiff bazı molekülleri üç adsorpsiyon bölgesine sahiptir; protonlanmış imin grubu, delokalize p-elektronları ve hetero atomlar üzerinde bulunan ortaklamamış elektron çiftidir. Protonlanmış imin grubu karbon çelik yüzeyi üzerine adsorplanmış Cl^- iyonları ile elektrostatik olarak etkileşir ve fiziksel adsorpsiyon gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyona ek olarak Schiff bazlarının protonlanmamış formunun yalnız elektron çifti, inhibitör moleküllerinin p-elektronları ve hetero atomlar üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri ile demir yüzeyindeki boş d-orbitalleri arasında koordine kovalent bağ oluşarak kimyasal adsorpsiyon gerçekleşir (Badr, 2009; Mallaiya vd., 2011).

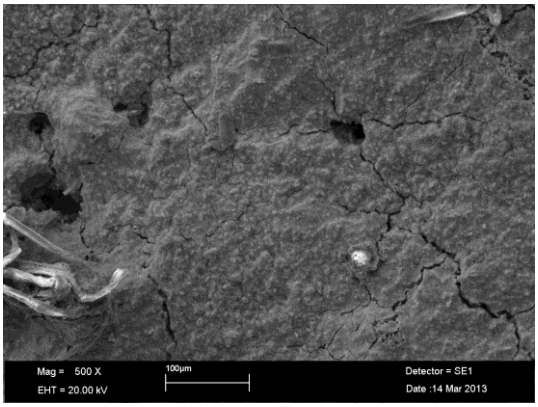
İnhibitörlerin etkisi benzen halkası üzerindeki sübstitüe fonksiyonel grupların türüne bağlıdır. Çalışılan Schiff bazları fonksiyonel gruplarına göre karşılaştırılmıştır. DfMeO DfS ve DfB'ye göre iyi etkinlik gösteren korozyon inhibitörü olarak bulunmuştur. DfS molekülleri metal ile daha fazla bağ yapmış böylece yüksek inhibisyon etkinliği göstermiştir. Fenolik (-OH) grubu oksijen atomu üzerindeki elektron çiftlerinin varlığı nedeniyle elektron verici (güçlü aktif) bir gruptur bu yüzden imin (>C=N) üzerindeki elektron yoğunluğu artar. DfS inhibitörünün benzen halkasına bağlı bir hidroksi (-OH) grubu vardır ancak DfMeO inhibitörü benzen halkasına bağlı bir hidroksi (-OH) grubu ve bir metoksi (OCH_3) grubuna sahiptir. Bu yüzden DfMeO inhibitörü DfS inhibitöründen biraz daha yüksek inhibisyon etkinliği göstermiştir. DfB inhibitörünün benzen halkasına bağlı grubu yoktur ve bu nedenle daha az inhibisyon etklinliği göstermiştir. İnhibitör moleküllerinin adsorpsiyonunun güçlü ve daha karalı olduğu sübstitüentlerin elektron verici özelliğinin artması ile artmış ve **DfB < DfS < DfMeO** şeklinde olmuştur.

5.8 Karbon Çelik Elektrotların Yüzey Fotoğraflarının Değerlendirilmesi

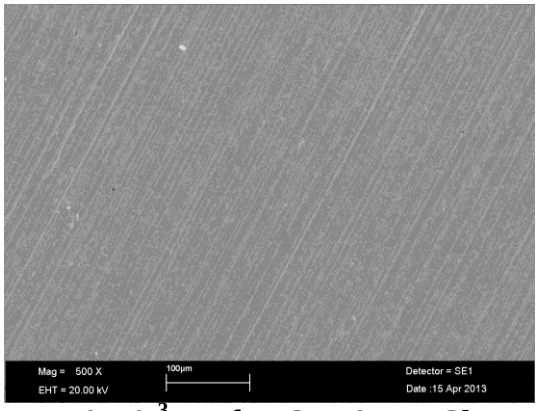
İnhibitörsüz ve $1{,}0 \times 10^{-3}$ M derişimde inhibitör içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde, 298 K'de 120 saat süreyle bekletilmiş olan elektrotların yüzey morfolojilerini belirlemek için ayrıntılı yüzey analizleri SEM ve AFM ile incelenmiştir.

5.8.1 SEM bulguları

Elektrotların SEM tekniği ile incelenmiş ve 500 kat büyütülmüş yüzey mikrografları Fotoğraf 5.1– Fotoğraf 5.3'te verilmiştir. Bu mikrograflardan kolayca görüldüğü gibi asidik inhibitörsüz ortamda bekletilmiş elektrot yüzeylerinde girintili-çıkıntılı, çukurcuk görünümünde büyük kara lekeler gözlenmektedir. Asidik ortama eklenen inhibitör derişimi arttıkça yüzeylerin daha düz bir görünüm aldığı, kara lekelerin (çukurcuk) hem sayıca azaldığı hem de küçüldükleri izlenmektedir. Elektrot yüzeyleri en düşük derişimde en pürüzlü, kara lekeler oldukça büyük ve çok sayıda, en yüksek derişimde ise en pürüzsüz yapıdadır (Fotoğraf 5.1– Fotoğraf 5.3).

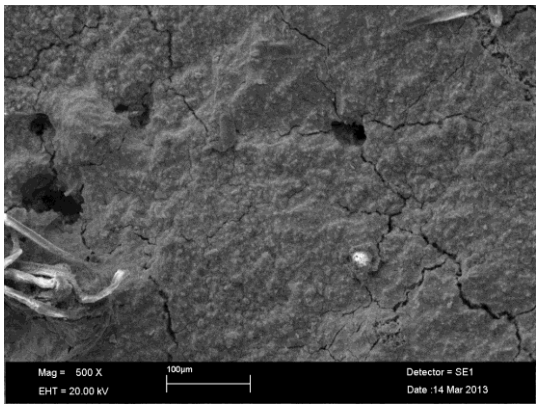


1,0 M HCl

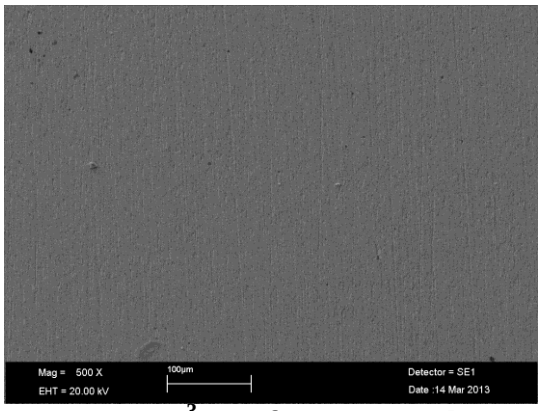


1,0x10^{-3}M DfMeO+1,0 M HCl

Fotoğraf 5.1. DfMeO içeren ve içermeyen asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş karbon çelik elektrotların 500 kat büyütülmüş yüzey mikrografları

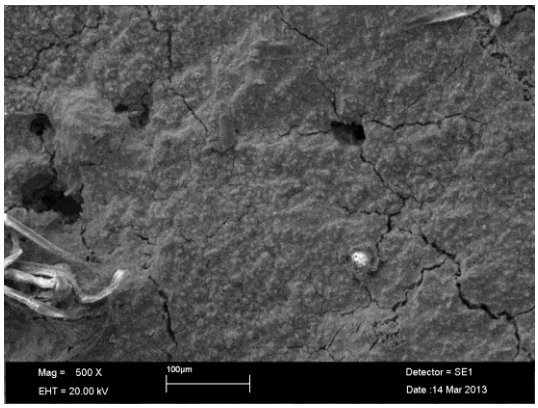


1,0 M HCl

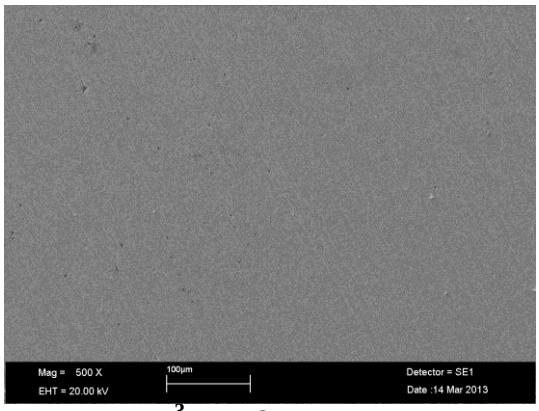


1,0x10^{-3} M DfS+1,0 M HCl

Fotoğraf 5.2. DfS içeren ve içermeyen asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş karbon çelik elektrotların 500 kat büyütülmüş yüzey mikrografları



1,0 M HCl



1,0x10^{-3} M DfB +1,0 M HCl

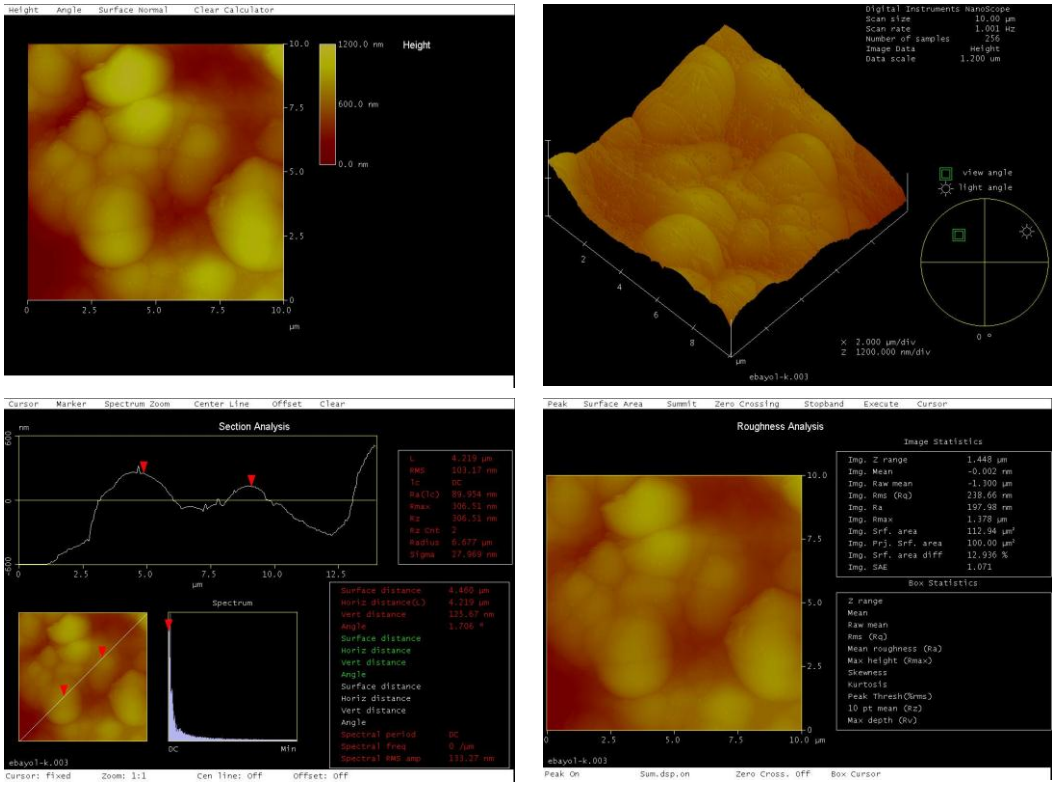
Fotoğraf 5.3. DfB içeren ve içermeyen asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş karbon çelik elektrotların 500 kat büyütülmüş yüzey mikrografları

5.8.2 AFM bulguları

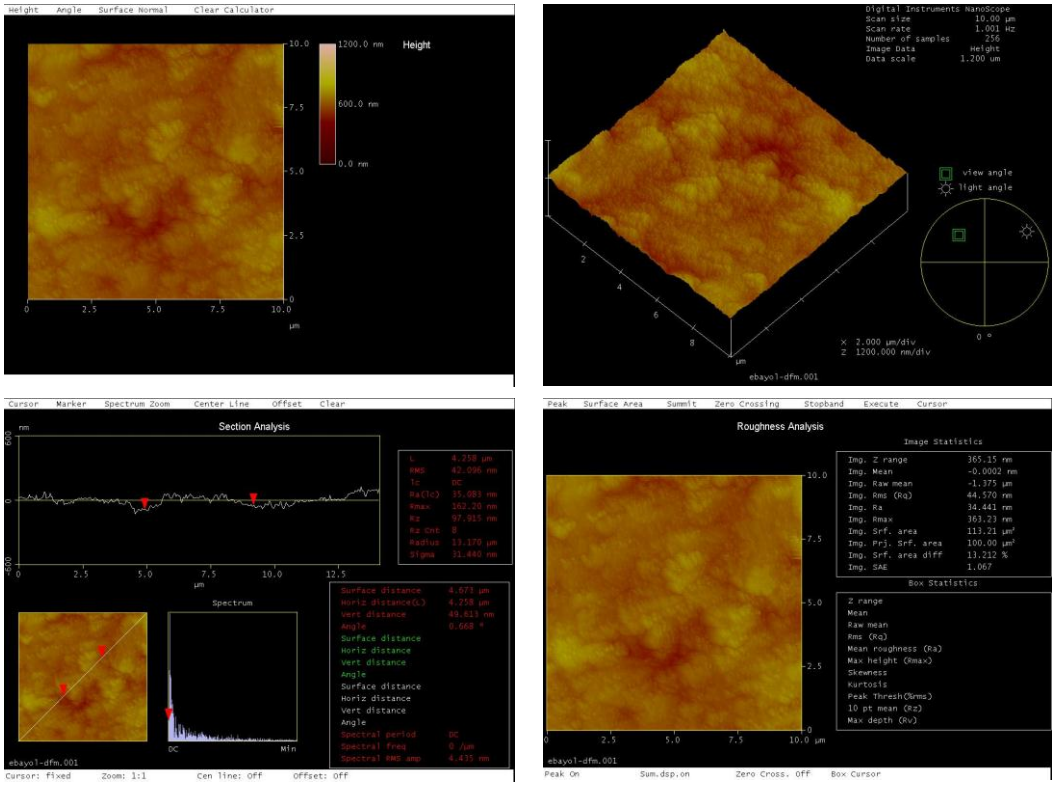
Atomik kuvvet mikroskopisi yeni bir teknolojidir. Hemen bütün alanlarda nano seviyede çalışmak için çok yönlü ve kullanışlı bir tekniktir. Bu teknik, kimyasal ya da mühendislik süreçlerinde kullanımı moleküler seviyede görüntüler elde edilebildiği veya yüzeylerin doğrudan görüntüleri alınabildiği için çok değerlidir. Atomik seviyeye yakın çözünürlüğe sahip üç boyutlu görüntüler elde edilebilmekte ve ayrıca yüzey özellikleri, yüzey morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey esnekliği hakkında önemli bilgiler vermektedir (Hilal vd., 2006). Ayrıca son zamanlarda inhibitörlerin metal/çözelti ara yüzeyine etkilerini incelemek amacıyla da kullanılmaya başlanmıştır (Döner vd., 2011).

Karbon çelik yüzeyinin 1,0 M HCl çözeltisinde 120 saat bekletildikten sonra elde edilen iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri Fotoğraf 5.4'te, inhibitör içeren ($1{,}0 \times 10^{-3}$ M) 1,0 M HCl çözeltilerinde 120 saat bekledikten sonra elde edilen iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri Fotoğraf 5.5 - Fotoğraf 5.7'de verilmiştir.

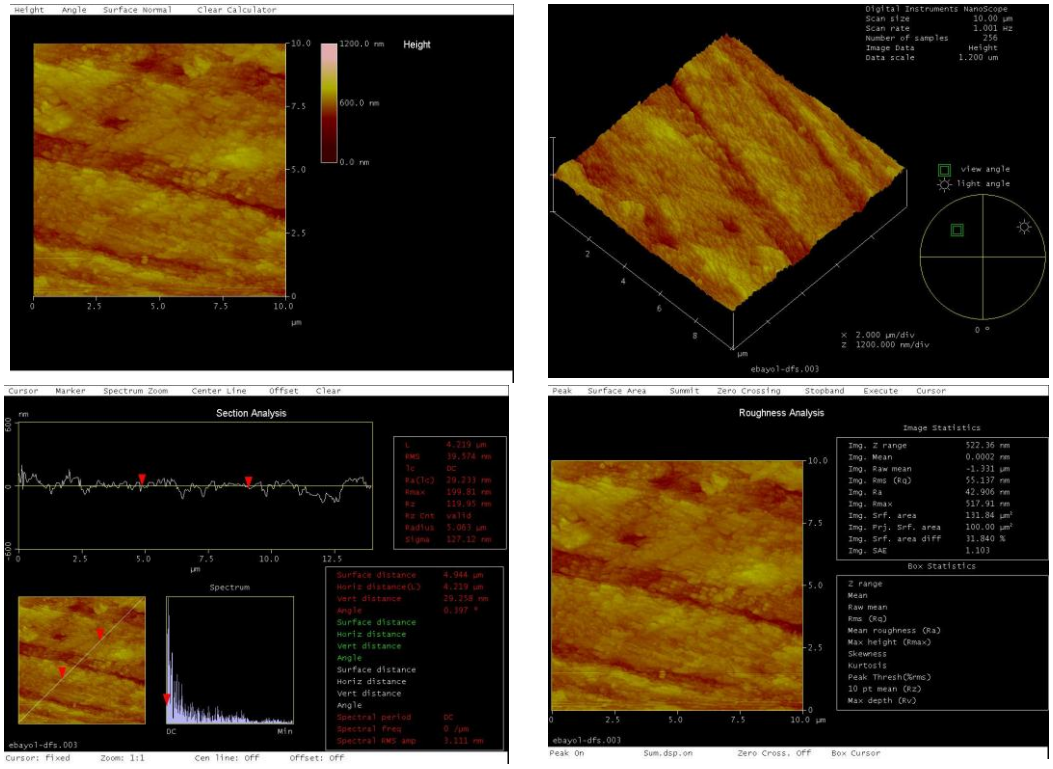
Fotoğraf 5.4'ten görüldüğü gibi karbon çelik elektrot yüzeyi korozif çözeltiden oldukça etkilenerek büyük ve geniş boşluklara sahip pürüzlü bir yüzeye dönüşmüştür. Yüzeyin ortalama pürüzlülüğü 306,51 nm olmuştur. Ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri; DfMeO, DfS ve DfB için sırasıyla 162,20 nm, 199,81 nm ve 275,66 nm olmuştur. İnhibitörlü çözeltilerde bekletilen elektrot yüzeylerinin daha düzgün bir yapıya sahip oldukları AFM tekniğiyle de belirlenmiştir. Bu bulgular inhibitör içeren çözeltilerin korozyona karşı karbon çelik yüzeyini koruduğunun bir başka kanıtıdır. En düşük yüzey pürüzlülüğü değeri DfMeO ile elde edilmiştir. Üç inhibitör bileşiği içerisinde DfMeO'nun karbon çeliğini diğerlerinden daha iyi koruduğu ortaya çıkmıştır. Ayrıca elde edilen AFM bulguları SEM ve EIS bulguları ile uyumlu olmuştur (Solmaz, 2010; Döner vd., 2011)



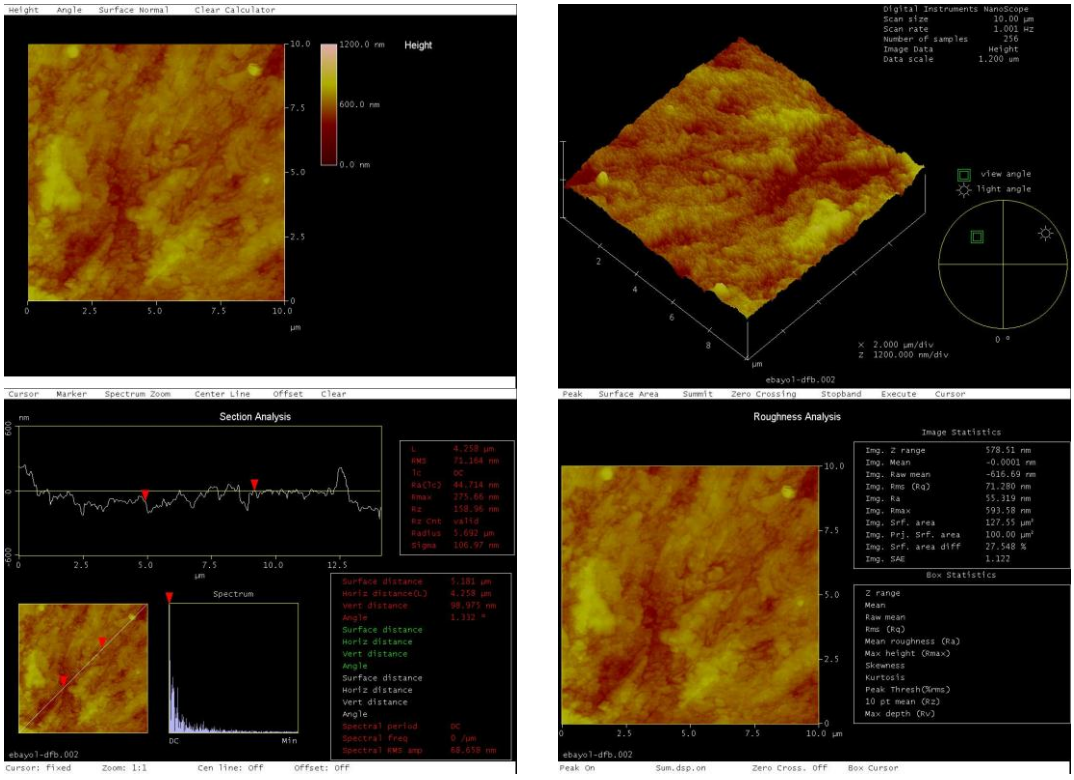
Fotoğraf 5.4. 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş karbon çelik elektrodun AFM görüntüleri



Fotoğraf 5.5. 1,0x10^{-3} M DfMeO + 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş karbon çelik elektrodun AFM görüntüleri



Fotoğraf 5.6. 1,0x10^{-3} M DfS+ 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş karbon çelik elektrodun AFM görüntüleri



Fotoğraf 5.7. 1,0x10^{-3} M DfB+ 1,0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş karbon çelik elektrodun AFM görüntüleri

BÖLÜM VI

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışma; yeni sentezlediğimiz DfMeO, DfS ve DfB Schiff bazlarının 1,0 M HCl ortamındaki karbon çeliğinin korozyon davranışına, inhibitör etkilerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bunun için inhibitör içermeyen ve inhibitör olarak $1{,}0x10^{-4}$ M, $2{,}5x10^{-4}$ M, $5{,}0x10^{-4}$ M, $7{,}5x10^{-4}$ M ve $1{,}0x10^{-3}$ M DfMeO, DfS ve DfB içeren 1,0 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltilerle 298 K'de bir saat sonunda EIS ve LPR, 298–328 K'de EIS ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ayrıca 120 saat sonunda potansiyodinamik polarizasyon ve 24, 72, 120 saat sonunda da EIS ölçümleri yapılmış, elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir.

6.1 Sonuçlar

Bir aromatik amin olan 4,4'diamino difenil metan ile birer aromatik aldehit olan 2–hidroksi–5–metoksi benzaldehit, salisilaldehit ve benzaldehit'in kondensasyon tepkimeleri ile literatüre göre yeni olan 2,2'-(1*E*,1'*E*)-(4,4'-metilenbis(4,1fenilen)bis(azan-1-yl-ylidin))bis(metan-1-yl-1ylidin)bis(4-metoksifenol) (DfMeO), 2-((*E*)-(4-((*E*)-4-((*E*)-2-idroksibenzilidenamino)benzil)fenilimino)metil)fenol (DfS) ve (*E*)-4-((*E*)-4-((*E*)-benzilidenamino)benzil)-*N*-benzilidenbenzenamin (DfB) Schiff bazları sentezlenmiş ve yapıları FTIR, UV-vis ve ^{1}H-NMR analizleriyle aydınlatılmıştır.

1. Bir ve 24 saat bekleme süreleri sonunda DfMeO, DfS ve DfB $1{,}0x10^{-4}$ M iken % İE dağılımı sırasıyla % 62–95 ve % 64–86 ve % 59–86 olmuştur.72 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda DfMeO, DfS ve DfB $1{,}0x10^{-4}$ M iken % İE dağılımı sırasıyla % 98–99, % 86–71 ve % 80–64 olarak saptanmıştır. Tüm derişimlerde % İE değerlerine göre zamana bağlı etkinlik sıralaması:

DfMeO > DfS > DfB olmuştur.

İmpedans bulgularının sonuçlarına göre; R_p değerlerindeki artış, CPE değerlerindeki azalma, dolayısıyla inhibisyon etkinliğindeki artış, inhibitör derişimi arttıkça karbon çelik yüzeyine tutunan organik molekül sayısının arttığının bir kanıtı olarak ileri sürülmüştür.

2. Tüm çözeltilerde, her sıcaklıkta inhibitör derişimi arttıkça % İE değerleri de artmıştır. Asidik ortamda DfMeO, DfS ve DfB derişimlerinin artması hem anodik hem de katodik akım yoğunluğunu azaltmakta ve korozyon potansiyelini fazla değiştirmemektedir. Bu nedenlerle DfMeO, DfS ve DfB'nin 1,0 M HCl'li ortamda karma-tip inhibitör olarak davrandığı sonucuna varılmıştır.

3. Schiff bazları düşük konsantrasyonlarda ilk önce fiziksel olarak adsorplanırken, konsantrasyon arttıkça kimyasal adsorpsiyon tercih edilmiştir. Metal yüzey üzerine inhibitor moleküllerinin adsorpsiyonu Langmiur adsorpsiyon izotermine uymuştur.

4. Bekleme zamanı ile $-\Delta G^{\circ}_{ads}$ ve K_{ads} değerlerindeki artma, adsorpsiyon mekanizmasının bekleme zamanı ile kimyasal adsorpsiyona doğru eğilim gösterdiğini düşündümüştür.

5. $-\Delta G^{\circ}_{ads}$, $-\Delta H^{\circ}_{ads}$ ve ΔS°_{ads} gibi termodinamik adsorpsiyon parametreleri inhibitörlerin kendiliğinden, ekzotermik süreçte adsorplandıklarını ve adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun bir kombinasyonu olduğunu göstermiştir. ΔS^{o}_{ads}'nin ΔH^{o}_{ads}'a göre değişimi çizilerek üç inhibitör için üç grafik elde edilmiştir. Grafikler lineer olduğu için iki değişken arasındaki ilişkinin izokinetik ilişki olduğu ortaya çıkmıştır.

6. PZC ölçümleri asidik çözeltide karbon çelik yüzeyinin pozitif yüklü olduğunu göstermiştir.

7. Asidik inhibitörsüz ortamda bekletilmiş elektrot yüzeylerinin SEM görüntülerinde girintili-çıkıntılı, çukurcuk görünümünde büyük kara lekeler gözlenmiştir. Asidik ortama eklenen inhibitör derişimi arttıkça yüzeylerin daha düz bir görünüm aldığı, kara lekelerin (çukurcuk) hem sayıca azaldığı hem de küçüldükleri izlenmiştir. İnhibitörlü çözeltilerde bekletilen elektrot yüzeylerinin düzgün bir yapıya sahip oldukları AFM tekniğiyle de belirlenmiştir. İnhibitörsüz ortamda yüzeyin ortalama pürüzlülüğü 306,51 nm olmuştur. İnhibitörlü ortamlarda ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri; DfMeO, DfS ve DfB için sırasıyla 162,20 nm, 199,81 nm ve 275,66 nm olmuştur. Bu bulgular, inhibitör içeren çözeltilerin korozyona karşı karbon çelik yüzeyini koruduğunun bir başka kanıtı olarak öne sürülmüştür. Bu yöntemle inhibitörlerin etkinlik sıralaması: DfMeO (162,20 nm) > DfS (199,81 nm) > DfB (275,66 nm) olmuştur. Yüz yirmi saatin sonunda DfMeO'nun en iyi inhibitör etki gösterdiği saptanmıştır. DfMeO ile ilgili bu bulgu SEM ve EIS bulguları ile uyumlu olmuştur.

6.2 Öneriler

Çalışılan Schiff bazlarının asidik ortamda pikling işlemleri için uygun inhibitörler olduğunu ve karbon çelik yüzeyinin pratik olarak temizlenmesi işlemlerinde özellikle $1{,}0x10^{-3}$ M DfMeO içeren asidik çözeltinin inhibitör çözeltisi olarak kullanılmasını önermekteyiz.

KAYNAKLAR

Abd El Rehim, S.S., Sayyah, S.M., El-Deeb, M.M., Kamal, S.M., Azooz, R.E., "Poly(o-phenylenediamine) as an inhibitor of mild steel corrosion in HCl solution", ***Materials Chemistry and Physics*** ,123, 20–27, 2010.

Ahamad, I., Prasad, R., Quraishi, M.A., "Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions", ***Corrosion Science***, 52, 933–942, 2010a.

Ahamad I., Prasad R., Quraishi M.A., "Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media", ***Corrosion Science***, 52, 1472–1481, 2010b.

Amar, H., Tounsi, A., Makayssi, A., Derja, A., Benzakour, J. and Outzourhit, A., "Corrosion inhibition of Armco iron by 2-mercaptobenzimidazole in sodium chloride 3% media", ***Corrosion Science***, 49, 2936-2945, 2007.

Ashassi-Sorkhabi, H., Shaabani and B., Seifzadeh, D., "Corrosion inhibition of mild steel by some Schiff base compounds in hydrochloric acids" ***Applied Surface Science***, 239, 154–164, 2005.

Asshassi-Sorkhabi, H., Shabani, B., Aligholipour, B., Seifzadeh, D., "The effect of some Schiff bases on the corrosion of aluminum in hydrochloric acid solution" ***Applied Surface Science***, 252, 4039–4047, 2006.

Ashassi-Sorkhabi, H., Seifzadeh, D., and Hosseini M.G., "EN, EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one, 7-dimethylamin on mild steel corrosion in 1 M HCl solution", ***Corrosion Science,*** 50, 3363-3370, 2008.

Ayati, N.S., Khandandel, S., Momeni, M., Moayed, M.H., Davoodi, A. and Rahimizadeh, M., "Inhibitive effect of synthesized 2-(3-pyridyl)-3,4-dihydro-4quinazolinone as a corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid", ***Materials Chemistry and Physics***, 126, 873-879, 2011.

Badr, G.E., “The rolme thiosemicarbazide derivatives as corrosion inhibitors for C-steel in acidic dia”, ***Corrosion Science***, 51, 2529–2536, 2009.

Bayol, E., Hekzametilentetramin’in klorürlü ve sülfatlı ortamlarda çeliğin korozyon davranışına etkilerinin incelenmesi, Doktora Tezi, ***N.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü***, Niğde, s. 35-38, 2005.

Bayol, E., Gürten, T., Gürten, A.A. and Erbil, M., “Interactions of some Schiff base compounds with mild steel surface in hydrochloric acid solutions”, ***Materials Chemistry and Physics***, 112, 624-630, 2008.

Behpour M., Ghoreishi S.M., Soltani N., Salavati-Niasari M., Hamadanian M., Gandomi A., “Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution”, ***Corrosion Science***, 50, 2172–2181, 2008.

Behpour M., Ghoreishi S.M., Mohammadi N., Salavati-Niasari M., “Investigation of the inhibiting effect of N-[(Z)-1-phenylemethyleidene]-N-{2-[(2-{[(Z)-1phenylmethylidene]amino}phenyl)disulfanyl] phenyl} amine and its derivatives on the corrosion of stainless steel 304 in acid media”, ***Corrosion Science***, 53, 3380–3387, 2011.

Benabdellah, M., Tounsi, A., Khaled, K.F. and Hammouti, B., “Thermodynamic, chemical and electrochemical investigations of 2-mercapto benzimidazole as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solutions”, ***Arabian Journal of Chemistry*** 4, 17-24, 2011.

Bentiss, F., Lebrini, M. and Lagrenee, M., “Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(*n*-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system”,***Corrosion Science***, 47, 2915-2931, 2005.

Bouklah, M., Benchat, N., Hammouti, B., Aouniti, A., Kertit, S., “Thermodynamic characterisation of steel corrosion and inhibitor adsorption of pyridazine compounds in 0.5 M H_2SO_4”, ***Materials Letters***, 60, 1901-1905, 2006.

Çalışkan E., Karbon Çeliğinin Hidroklorik Asit Çözeltisindeki Korozyonuna Allantoin Molekülünden Sentezlenen Schiff Bazının İnhibitör Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, ***Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Osmaniye, s. 37-40, 2012.

Cruz, J., Martinez, R., Genesca, J. and Ochoa, E.G., "Experimental and Theoretical Study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an Inhibitor of Carbon Steel Corrosion in Acid Media", ***Journal of Electroanalytical Chemistry*** 566, 111-121, 2004.

Döner A., Solmaz R., Özcan M., Kardaş G., "Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution", ***Corrosion Science***, 53, 2902–2913, 2011.

Döner, A., Şahin, E., Kardaş, G. and Serindağ, O., "Investigation of corrosion inhibition effect of 3-[(2-hydroxy-benzylidene)-amino]-2-thioxo-thiazolidin-4-one on corrosion of mild steel in the acidic medium", ***Corrosion Science,*** 66, 278–284, 2013.

El-Batouti, M., Sadek, O.M. and F.Assaad, F., "Kinetics and thermodynamics studies of copper exchange on Na–montmorillonite clay mineral", ***Journal of Colloid and Interface Science***, 259, 223–227, 2003.

Emregül, K.C., Hayvalı, M., "Studies on the Effect of Vanillin and Protocatechualdehyde on the Corrosion of Steel in Hydrochloric Acid", ***Material Chemistry and Physics***, 83, 209–216, 2003.

Emregül K.C., and Atakol, O., "Corrosion inhibition of iron in 1M HCl solution with Schiff base compounds and derivatives", ***Materials Chemistry and Physics***, 83, 373–379, 2004.

Emregül, K. C., Düzgün, E., Atakol, O., "The application of some polydentate Schiff base compounds containing aminic nitrogens as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media", ***Corrosion Science***, 48, 3243–3260, 2006.

Erbil, M., Korozyon İnhibitöleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması, ***Segem***, Ankara, s: 3–146, 1984.

Erbil M., Korozyon–1: ***Segem***, Ankara, 1985.

Erbil, M., Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi, Doğa, TU Kim. D.C., 11/3, 100–111, 1987.

Erbil, M., "The determination of corrosion rates by analysis of AC impedance diagrams", ***Chimica Acta Turcica***, 1, 59–70, 1988.

Erbil, M., Korozyon (İlkeler – Önlemler), ***Poyraz Ofset***, Ankara, s:1-3, 2012.

Gopiraman, M., Selvakumaran, N., Kesavan, D. and Karvembu, R., "Adsorption and corrosion inhibition behaviour of *N*-(phenylcarbamothioyl)benzamide on mild steel in acidic medium", ***Progress in Organic Coatings***, 73, 104-111, 2012.

Gourlat, C.M., Esteves-Souza, A., Martinez-Huitle, C.A., Rodrigues, C.J.F., Maciel, M.A.M. and Echevarria, A., "Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors", ***Corrosion Science***, 67, 281-291, 2013.

Herrag L., Hammouti B., Elkadiri S., Aouniti A., Jama C., Vezin H., Bentiss F., "Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: Experimental and theoretical investigations", ***Corrosion Science***, 52, 3042–3051, 2010.

Hilal, N., Bowen, W.R., Alkhatib L., Ogunbiyi, O., A Review of atomic force microscopy applied to cell interactions with membranes, Chem. Eng. Research Design., 84 (A4), 282–292, 2006.

Hosseini M., Mertens S. F. L., Ghorbanic M. and Arshadi M.R., "Asymmetrical Schiff Bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media", ***Materials Chemistry and Physics***, 78, 800-808, 2003.

Issaadi, S., Douadi, T., Zouaoui, A., Chafaa S., Khan, M.A., Bouet, G., "Novel thiophene symmetrical Schiff base compounds as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media", ***Corrosion Science***, 53, 1484–1488, 2011.

Jacob, K. S. and Parameswaran, G., "Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by Schiff base furoin thiosemicarbazone", ***Corrosion Science***, 52, 224–228, 2010.

Keleş H., Yumuşak Çeliğin Asidik Ortamdaki Korozyonuna Bazı Organik Maddelerin İnhibitör Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, ***Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Adana, s. 102, 2008.

Keleş, H., Keleş, M., Dehri, I., Serindağ, O., "The inhibitive effect of 6-amino-mcresol and its Schiff base on the corrosion of mild steel in 0.5M HCI medium", ***Materials Chemistry and Physics***, 112, 173–179, 2008.

Keleş, H., "Electrochemical and thermodynamic studies to evaluate inhibition effect of 2-[(4-phenoxy-phenylimino)methyl]-phenol in 1 M HCl on mild steel", ***Materials Chemistry and Physics***, 130, 1317–1324, 2011.

Kousik, G., Pitchumani, S., ve Renganathan, N.G., "Electrochemical Characterization of Polythiophene-Coated Steel", ***Progress in Organic Coatings***, 43, 286-291, 2001.

Lebrini, M., Robert, F., Vezin, H., Roos, C., "Electrochemical and quantum chemical studies of some indole derivatives as corrosion inhibitors for C38 steel in molar hydrochloric acid" ***Corrosion Science***, 52, 3367–3376, 2010.

Li, X., Deng, S., Fu, H., "Allyl thiourea as a corrosion inhibitor for cold rolled steel in H_3PO_4 solution", ***Corrosion Science***, 55, 280–288, 2012.

Luo, H., Guan, Y.C. and Han, K.N., "Inhibition of Mild Steel Corrosion by Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate and Sodium Oleate in Acidic Solution", ***Corrosion***, 54/8, 619–627, 1998a.

Luo, H., Guan, Y.C. and Han, K.N., "Corrosion Inhibition of Mild Steel by Aniline and Alkyl Amine in Acidic Solution", ***Corrosion***, 54/9, 721–731, 1998b.

Mallaiya, K., Subramaniam, R., Srikandan, S. S., Gowri, S., Rajasekaran, N., Selvaraj, A., "Electrochemical characterization of the protective film formed by the unsymmetrical Schiff's base on the mild steel surface in acid media", ***Electrochimica Acta***, 56, 3857–3863, 2011.

Martinez, S., Stern, I., "Thermodynamic Characterization of Metal Dissolution and Inhibitor Adsorption Processes in the Low Carbon Steel/Mimosa tannin/Sulphuric Acid System", ***Applied Surface Science***, 199, 83–89, 2002.

Moretti, G., Quartarone, G., Tassan, A. and Zingales A., “Inhibition of mild steel corrosion in 1 M sulphuric acid through indole”, ***Materials and Corrosion***, 45, 641–647, 1994.

Moretti, G. and Guidi, F., “Tryptophan as copper corrosion inhibitor in 0.5 M aerated sulfuric acid”, ***Corrosion Science***, 44, 1995-2011, 2002.

Mu, G., Li, X., Liu, G., “Synergistic inhibition between tween 60 and NaCl on the corrosion of cold rolled steel in 0.5 M sulfuric acid” ***Corrosion Science,*** 47, 1932-1952, 2005.

Nataraja, S.E., Venkatesha, T.V., Manjunatha, K., Poojary, B., Pavithra, M.K. and Tandon, H.C., “Inhibition of the corrosion of steel in hydrochloric acid solution by some organic molecules containing the methylthiophenyl moiety”, ***Corrosion Science***, 53, 2651-2659, 2011.

Negm, N.A., Ghuiba, F.M. and Tawfik, S.M., “Novel isoxazolium cationic Schiff base compounds as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid”, ***Corrosion Science***, 53, 3566–3575, 2011.

Negm, N.A., Badr, E.A., Aiad, I.A., Zaki, M.F. and Said, M.M., “Investigation the inhibitory action of novel diquaternary Schiff dibases on the acid dissolution of carbon steel in 1 M hydrochloric acid solution”, ***Corrosion Science***, 65, 77–86, 2012.

Noor, E.A., Al-Moubaraki A.H., “Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitör adsorption processes in mild steel/1-methyl-4-[4’(-X)-styryl pyridinium iodides/hydrochloric acid systems”, ***Materials Chemistry and Physics***, 110, 145–154, 2008.

Oguzie, E.E., Onuoha, G.N., Onuchukwu, A.I., “Inhibitory mechanism of mild steel corrosion in 2M sulphuric acid solution by methylene blue dye”, ***Materials Chemistry and Physics***, 89, 305–311, 2005.

Osman, M.M., El-Ghazawy, R.A., Al-Sabagh, A.M., “Corrosion inhibitor of some surfactants derived from maleic-oleic acid adduct on mild steel in 1 M H_2SO_4”, ***Materials Chemistry and Physics***, 80, 55–62, 2003.

Ousslim, A. Quiniti, K. Bekkouch, A. Eldrissi, B. Hammouti, “Thermodynamic Study Of Corrosion And Inhibitor Adsorption Processes Onto C38 Steel/Piperazines/Phosphoric Acid Systems”, ***Surface Review and Letters***, 16, 609-615, 2009.

Outirite, M., Lagrenee, M., Lebrini, M., Traisnel, M., Jama, C., Vezin, H., Bentiss, F., “AC impedance, X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory studies of 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles as efficient corrosion inhibitors for carbon steel surface in hydrochloric acid solution”, ***Electrochimica Acta***, 55, 1670–1681, 2010.

Patel, A.S., Panchal, V.A., Mudaliar, G.V., Shah, N.K., “Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of Al-Pure by organic Schiff base in hydrochloric acid”, ***Journal of Saudi Chemical Society***, 17, 53-59, 2013.

Patil, S., Sainkar, S.R., ve Patil, P.P., “Poly(o-anisidine) Coatings on Coper: Synthesis, Characterization and Evaluation of Corrossion Protection Performance”, ***Applied Surface Science***, 225, 204-216, 2003.

Prabhu, R.A., Venkatesha, T.V., Shanbhag, A.V., Kulkarni, G.M., Kalkhambkar, R.G., “Inhibition effects of some Schiff’s bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution”, ***Corrosion Science***, 50, 3356–3362, 2008.

Popova, A., Sokolova, E., Raıcheva, S., and Chrıstov, M., “AC and DC Study of The Temperature Effect on Mild Steel Corrosion in Acid Media in The Presence of Benzimidazole Derivatives”, ***Corrosion Science***, 45, 33-58, 2003

Pourbaix, M., “Thermodynamics and Corrosion”, ***Corrosion Science***, 30, 963–988, 1990.

Sarıkaya, Y., Fizikokimya, ***Gazi Büro Kitabevi***, Ankara, 2000.

Schiff, H., “Untersuchungen über Salicinderivate”, ***Annalen der Chemie***, 150, 193-200, 1869.

Singh A. K., Shukla, S. K., Quraishi, M.A., Ebenso, E. E., “Investigation of adsorption characteristics of N,N’-[(methylimino)dimethylidyne] di-2,4-xylidine as corrosion

inhibitor at mild steel/sulphuric acid interface", ***Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers***, 43, 463–472, 2012

Singh A.K., Shukla, S.K., Singh, M. and Quraishi, M.A., "Inhibitive effect of ceftazidime on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution", ***Materials Chemistry and Physics***, 129, 68-76, 2011.

Solmaz, R., Kardas¸ G., Yazıcı, B., Erbil, M., "Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media", ***Colloids and Surface A,*** 312, 7–17, 2008.

Solmaz, R., "Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid", ***Corrosion Science***, 52, 3321–3330, 2010

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

Soltani, N., Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Naeimi, H., "Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by some double Schiff bases", ***Corrosion Science***, 52, 1351–1361, 2010.

Sümbüloğlu, K., Sümbüloğlu, V., Biyoistatistik, 7. Baskı, ***Hatiboğlu Yayınevi***, Ankara, 1997.

Tekir O., "Fındık Zurufundan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, ***Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Sakarya, s. 3-4, 2006.

Tüken, T., Tansuğ, G., Yazıcı, B., ve Erbil, M., "Poly(N-methyl pyrrole) and Its Copolymer with Pyrrole for Mild Steel Protection" ***Surface Coatıngs Technology***, 202, 146-154, 2007.

Umoren, S.A. and Ebenso, E.E., "The synergistic effect of polyacrylamide and iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in H2SO4", ***Materials Chemistry and Physics*** ,106, 387–393, 2007.

Üneri, S., Korozyon İnhibitörlerinin Prensipleri ve Pratiği, ***Segem***, Ankara, s. 121, 1984.

Üneri, S., Korozyon ve Önlenmesi, ***Korozyon Derneği***, Ankara, 1998.

Yadav, D.K., Quraishi, M.A., Maiti, B., "Inhibition effect of some benzylidenes on mild steel in 1 M HCl: An experimental and theoretical correlation", ***Corrosion Science***, 55, 254–266, 2012.

Yalçınkaya, S., Tüken, T., Yazıcı, B., ve Erbil, E., "Electrochemical Synthesis and Corrosion Performance of Poly(pyrrole-co-oanisidine)", ***Progress in Organic Coatings***, 62, 236–244, 2008.

Yurt, A., Balaban, A., Üstün Kandemir, S., Bereket, G., Erk, B., "İnvestigation on some Schiff bases as HCl coroison inhibitors for carbon steel", ***Materials Chemistry and Physics***, 85, 420–426, 2004.

Yurt, A., Duran, B. and Dal, H., "An experimental and theoretical investigation on adsorption properties of some diphenolic Schiff bases as corrosion inhibitors at acidic solution/mild steel interface", ***Arabian Journal of Chemistry***, doi:10.1016/j.arabjc.2010.12.010 (Article in press). (2010).

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

Zhang, F., Tang, Y., Cao, Z., Jing, W., Wu, Z. and Chen Y., "Performance and theoretical study on corrosion inhibition of 2-(4-pyridyl)-benzimidazole for mild steel in hydrochloric acid", ***Corrosion Science***, 61, 1–9, 2012.

Zhang, J., Song, W.W., Shi, D.L., Niu, L.W., Li, C.J., Du, M., "A dissymmetric bis-quaternary ammonium salt gemini surfactant as effective inhibitor for Q235 steel in hydrochloric acid", ***Progress in Organic Coatings***, 75, 284– 291, 2012.

Wheat, H.G., "Using Polymers to Minimize Corrosion of Steel in Concrete", ***Cement and Concrete Composites***, 24, 119–126, 2002.

ÖZ GEÇMİŞ

Duygu Malgaç 26.10.1989 tarihinde Niğde'de doğdu. İlk, orta ve lise öğretimini Niğde'de tamamladı. 2007 yılında girdiği Niğde Üniversitesi Kimya Bölümü'nden Haziran 2011'de mezun oldu. 2011-2012 Öğretim yılında Niğde Üniversitesi Kimya Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı.

TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER (MAKALE, BİLDİRİ, POSTER VB.)

Bu tez çalışmasından, 1 (bir) adet poster üretilmiştir. Bu üretilen çalışma aşağıda sunulmuştur.

Malgaç, D. And Bayol, E., "Inhibition effect of DfS on the corrosion of carbon steel in acid media", ***10th International Electrochemistry Meeting,*** Konya, s: 53, 4-8 September, 2013.