

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BAZI MAKRO YAPILI AROMATİK SCHIFF BAZLARININ  
ASİDİK ORTAMDAKİ ÇELİK KOROZYONUNA İNHİBİTÖR  
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

**H. Derya LEÇE**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2008**

**Her hakkı saklıdır**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### BAZI MAKRO YAPILI AROMATİK SCHIFF BAZLARININ ASİDİK ORTAMDAKİ ÇELİK KOROZYONUNA İNHİBİTÖR ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

H. Derya LEÇE

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Kaan C. EMREGÜL

Sentezlenen yedi farklı Schiff bazının; (2,3,11,12-dibenzo-5,9-diaza-1,13-dioksi-4,8-siklopentadekadien), (2,3,11,12-dibenzo-5,9-diaza-1,13-dioksi-15-hidroksi-4,8-siklohekzadekadien), (2,3,11,12-dibenzo-5,9-diaza-1,13-dioksi-7,15-dihidroksi-4,8-siklohekzadekadien), (2,2'-[2,2'-{2-hidroksipropan-1,3diy1}bis(oksi)bis(2,1-fenilen)]bis(metan-1-yl-1-yliden)bis(azan-1-yl-1-yliden)difenol), (2,2'-[2,2'-{etan-1,2-diyl bis (oksi)}bis(2,1-fenilen)]bis(metan-1-yl-1-yliden)bis(azan-1-yl-1-yliden)difenol), (2,2'-[2,2'-{2-hidroksipropan-1,3diy1}bis(oksi)bis(2,1-fenilen)]bis(metan-1-yl-1-yliden)bis(azan-1-yl-1-yliden)dibenzonitril), (2,2'-[2,2'-{etan-1,2-diylbis(oksi)}bis(2,1-fenilen)]bis(metan-1-yl-1-yliden)bis(azan-1-yl-1-yliden)dibenzonitril), 2M HCl ortamında, çelik elektrot üzerindeki inhibisyon etkinlikleri polarizasyon ve empedans teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Bileşiklerin yapısı, molekül büyüklüğü ve süstitüent etkileri göz önünde bulundurulmuştur. Çalışılan bileşiklerin hepsinde derişimin artması ile inhibitör etkinliğinin arttığı, sıcaklığa bağlı olarak desorpsiyon hızının çok fazla değişmemesine bağlı olarak, sıcaklıkla inhibisyon etkinliğinin pek fazla değişmediği belirlenmiştir. Bileşiklerin inhibisyon mekanizmalarının daha iyi anlaşılması için bütün termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon Langmuir adsorpsiyon izotermine uyum göstermektedir.

**Ekim 2008, 99 sayfa**

**Anahtar Kelimeler :** Korozyon, inhibisyon, Schiff bazı, süstitüent, çelik

## ABSTRACT

Master Thesis

### DETERMINATION OF THE INHIBITOR EFFECT OF SOME MACROCYCLIC AROMATIC SCHIFF BASE COMPOUNDS FOR THE CORROSION OF STEEL IN ACIDIC MEDIA

H. Derya LEÇE

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof. Kaan C. EMREGÜL

The inhibitory effect of 7 different Schiff base compounds; (2,3,11,12-dibenzo-5,9-diazan-1,13-dioxy-4,8-cyclopentadecadien), (2,3,11,12-dibenzo-5,9-diazan-1,13-dioxy-15-hydroxy-4,8-cycloheptadecadien), (2,3,11,12-dibenzo-5,9-diazan-1,13-dioxy-7,15-dihydroxy-4,8-cycloheptadecadien), (2,2'-[2,2'-{2-hydroxypropane-1,3-diyl} bis (oxy) bis(2,1-phenylene)]bis(methan-1-yl-1-ylidene) bis (azan-1-yl-1-ylidene)diphenol), (2,2'-[2,2'-{ethane-1,2-diylbis(oxy)} bis(2,1-phenylene)]bis(methan-1-yl-1-ylidene) bis (azan-1-yl-1-ylidene)diphenol), (2,2'-[2,2'-{2-hydroxypropane-1,3-diyl} bis (oxy) bis (2,1-phenylene)]bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(azan-1-yl-1-ylidene)dibenzonitrile), (2,2'-[2,2'-{ethane-1,2-diylbis(oxy)} bis(2,1-phenylene)] bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis (azan-1-yl-1-ylidene) dibenzonitrile), on the corrosion of mild steel in 2M HCl has been investigated, using polarization and impedance techniques. The effect of substituents and their positions have also been evaluated. The results indicate the increase in concentration to effect the degree of inhibition. On the otherhand the increase in temperature showed almost no change in inhibition efficiencies due to low desorption rate. Also thermodynamic parameter were evaluated for the inhibition process. The inhibitors were observed to follow the Langmuir adsorption isotherm.

2008, 99 pages

**Key Words:** Corrosion, inhibition, Schiff base, substituent, steel

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim sırasında, yaptığım çalışmalarımı destekleyen ve yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında öneri, bilgi ve yardımlarını esirgemeyerek gelişimime katkıda bulunan, çalışmalarım süresince her anlamda bana destek olan danışman hocalarım Sayın Doç. Dr. Kaan C. EMREGÜL (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi) ve Sayın Prof. Dr. Orhan ATAKOL' a (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi) saygı ve sevgilerimle teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca, maddi ve manevi hiçbir desteğini esirgemeyip beni yalnız bırakmayan aileme sonsuz teşekkürler.

H. Derya LEÇE

Ankara, Kasım 2008

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
1. GİRİŞ .....	1
1.1 Korozyonun Tanımı ve Önemi .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER .....	4
2.1 Korozyonun Önlenmesi .....	4
2.1.1 Uygun malzeme seçimi .....	4
2.1.2 Doğru tasarım.....	4
2.1.3 Kaplamalar.....	5
2.1.4 Boyama veya asıl metale bir başka metal giydirme .....	5
2.1.5 Ortamın değiştirilmesi .....	5
2.1.5.1 Sıcaklığın değiştirilmesi .....	5
2.1.5.2 Hızın azaltılması .....	5
2.1.5.3 Oksijenin ya da yükseltgeycilerin uzaklaştırılması.....	6
2.1.5.4 Derişimin değiştirilmesi .....	6
2.1.6 Anodik koruma .....	6
2.1.7 Katodik koruma .....	6
2.1.8 İnhibitör kullanımı.....	7
2.2 İnhibitörler .....	7
2.2.1 İnhibitör çeşitleri .....	8
2.2.1.1 Anodik inhibitörler.....	9
2.2.1.2 Katodik inhibitörler .....	9
2.2.1.3 Adsorpsiyon inhibitörleri ( Karma inhibitörler ).....	10
2.2.2 Asitli ortamda inhibitörler.....	11
2.2.2.1 Asitli ortamda korozyon inhibitörlerinin metal yüzeyine adsorpsiyonu.....	12
2.2.2.2 Asitli ortamda metal yüzeyindeki yük.....	12

2.2.2.3 Asitli ortamda inhibitörün yapısı ve fonksiyonel grubu .....	12
2.2.2.4 Hidroklorik asit ortamı .....	13
2.3 Korozyon Hızının Ölçülmesi.....	14
2.3.1 Galvanostatik yöntem .....	14
2.3.2 Potansiyostatik yöntem .....	14
2.3.2.1 Tafel ekstrapolasyonu yöntemi .....	15
2.3.2.2 Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi.....	16
2.3.2.3 Polarizasyon direnci yöntemi .....	18
2.3.2.4 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi .....	20
2.4 Schiff Bazları .....	25
2.5 Konuyla İlgili Yapılan Çalışmalar.....	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	44
3.1 Cihaz.....	44
3.2 Hücre .....	44
3.3 Elektrotlar .....	44
3.4 Çalışma Elektroduna Uygulanan Önlemler .....	44
3.5 Çalışma Sırasında Kullanılan Çözeltiler .....	45
3.5.1 Hidroklorik asit çözeltisinin hazırlanması .....	45
3.5.2 Kullanılan Schiff bazlarının çözeltilerinin hazırlanması .....	45
3.6 Deneysel Metod .....	46
3.7 Çalışılan Schiff Bazlarının Sentezi .....	46
3.8 Yapılan Hesaplamalar .....	53
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	54
4.1 Bulgular .....	54
4.1.1 2M HCl için elde edilen deneysel veriler .....	54
4.1.1.1 Tafel eğrisi .....	54
4.1.1.2 Nyquist eğrisi.....	55
4.1.2 ( 1 ) numaralı bileşik için elde edilen deneysel veriler .....	56
4.1.2.1 Tafel eğrisi .....	56
4.1.2.2 Nyquist eğrisi .....	58
4.1.3 ( 2 ) numaralı bileşik için elde edilen deneysel veriler .....	60

4.1.3.1 Tafel eğrisi .....	60
4.1.3.2 Nyquist eğrisi .....	62
4.1.4 ( 3 ) numaralı bileşik için elde edilen deneysel veriler .....	64
4.1.4.1 Tafel eğrisi .....	64
4.1.4.2 Nyquist eğrisi .....	66
4.1.5 ( 4 ) numaralı bileşik için elde edilen deneysel veriler .....	68
4.1.5.1 Tafel eğrisi .....	68
4.1.5.2 Nyquist eğrisi .....	70
4.1.6 ( 5 ) numaralı bileşik için elde edilen deneysel veriler .....	72
4.1.6.1 Tafel eğrisi .....	72
4.1.6.2 Nyquist eğrisi .....	74
4.1.7 ( 6 ) numaralı bileşik için elde edilen deneysel veriler .....	76
4.1.7.1 Tafel eğrisi .....	76
4.1.7.2 Nyquist eğrisi .....	78
4.1.8 ( 7 ) numaralı bileşik için elde edilen deneysel veriler .....	80
4.1.8.1 Tafel eğrisi .....	80
4.1.8.2 Nyquist eğrisi .....	82
4.2 Tartışma .....	84
4.2.1 Derişim etkisi .....	84
4.2.2 Sıcaklık etkisi .....	85
4.2.3 Sübstitüent ve yapı etkisi .....	87
4.2.4 Adsorpsiyon izotermi ve termodinamik parametreler .....	88
4.2.5 Bazı termodinamik parametreler .....	89
5. SONUÇLAR .....	93
KAYNAKLAR .....	95
ÖZGEÇMİŞ .....	99

## SİMGELER DİZİNİ

A	örneğin yüzeyi
$\beta_a$	anodik Tafel sabiti
$\beta_c$	katodik Tafel sabiti
Afesh	2-hidroksiasetofenonetansülfonilhidrazon
BAMP	2-( 2- hidroksibenzilidenamino ) - 2 - metilpropan-1,3-diol
Br-Salesh	5-bromosalisilaldehitetansülfonilhidrazon
Cl-Salesh	5-klorosalisilaldehitetansülfonilhidrazon
D	örneğin yoğunluğu
DAen	1,4-Bis(2-formilfenil)-1,4-dioksi bütan
DAtn	1,5-Bis(2-formilfenil)-3-hidroksi-1,5-dioksi pentan
Ea	aktivasyon enerjisi
$E_{kor}$	korozyon potansiyeli
EDDB	etilendiamin N, N'-dibenziliden
EDDS	etilendiamin N, N'-disalisiliden
EDMDB	etilendiamin N, N'-di-(p-metoksibenziliden)
$\Delta G_{ads}$	adsorpsiyon serbest enerjisi
$\Delta H_{ads}$	adsorpsiyon entalpisi
$i_{kor}$	korozyon hızı
$K_{ads}$	adsorpsiyon katsayısı
NAMP	2-[ ( 2-hidroksinaftalin-1-yl) metilen amino ]-2- metilpropan-1,3- diol
Phv	4-[(hidroksi-3-hidroksimetil-benziliden)-amino]-1,5-dimetil-2-fenil-1,2- dihidro-pirazol-3-one
phz	4-amino-1,5-dimetil-2-fenil-1,2-dihidro-pirazol-3-one
PMP	2-[ ( piridin-2-ylimino) metil ] fenol
Rp	polarizasyon direnci
$\Delta S_{ads}$	adsorpsiyon entropisi
Salesh	salisilaldehit-etansülfonilhidrazon
Salhp	N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin
Salmop	N-(2-metoksifenil)salisilaldimin
Salmp	N-(2-metilfenil)salisilaldimin

Salnp.HCl	N-(2-nitrofenil)salisilaldimin.HCl
T	süre
TMP	N-( tiyofen-2-ylmetilen ) piridin-2-amino
vn	4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit
W	kütle azalması

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Tafel eğrisi .....	16
Şekil 2.2 Polarizasyon eğrisi .....	19
Şekil 2.3 Nyquist grafiği .....	23
Şekil 2.4 Bode grafiği .....	25
Şekil 2.5 Schiff bazı sentezi .....	25
Şekil 2.6 1998 yılında Shokry ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları.....	26
Şekil 2.7 2001 yılında Bilgiç ve Çalışkan'ın çalıştıkları Schiff bazları.....	27
Şekil 2.8 2003 yılında Hosseini ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları.....	28
Şekil 2.9 2003 yılında Emregül, Kurtaran ve Atakol'un çalıştıkları Schiff bazları .....	29
Şekil 2.10 2004 yılında Agrawal ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları.....	29
Şekil 2.11 2004 yılında Yurt ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları .....	30
Şekil 2.12 2004 yılında Emregül ve Atakol'un çalıştıkları Schiff bazları .....	31
Şekil 2.13 2005 yılında Yurt ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları .....	32
Şekil 2.14 2005 yılında Sorkhabi ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları .....	33
Şekil 2.15 2005 yılında Sorkhabi ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları .....	33
Şekil 2.16 2005 yılında Aytaç ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları.....	34
Şekil 2.17 2005 yılında Talati ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları .....	35
Şekil 2.18 2005 yılında Emregül ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları.....	36
Şekil 2.19 2006 yılında Emregül ve Hayvalı'nın çalıştıkları Schiff bazları .....	37
Şekil 2.20 2006 yılında Esteshamzade ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları .....	38
Şekil 2.21 2006 yılında Ashassi-Sorkhabi ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları .....	39
Şekil 2.22 2006 yılında Emregül ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları.....	40
Şekil 2.23 2006 yılında Yurt ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları .....	41
Şekil 2.24 2007 yılında Küstü ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları.....	41
Şekil 2.25 2008 yılında Leçe ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları.....	42
Şekil 3.1 Çalışılan Schiff bazlarının sentezi sırasında kullanılan dialdehit türevleri .....	46
Şekil 4.1 2M HCl için 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K' deki LSV eğrileri.....	54
Şekil 4.2 2M HCl için 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K' deki EIS eğrileri .....	55
Şekil 4.3 298 K' de 2M HCl ve ( 1 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen polarizasyon eğrileri.....	56

Şekil 4.4 298 K'de 2M HCl ve ( 1 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen Nyquist eğrileri .....	58
Şekil 4.5 298 K'de 2M HCl ve ( 2 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen polarizasyon eğrileri.....	60
Şekil 4.6 298 K'de 2M HCl ve ( 2 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen Nyquist eğrileri .....	62
Şekil 4.7 298 K'de 2M HCl ve ( 3 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen polarizasyon eğrileri.....	64
Şekil 4.8 298 K'de 2M HCl ve ( 3 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen Nyquist eğrileri .....	66
Şekil 4.9 298 K'de 2M HCl ve ( 4 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen polarizasyon eğrileri.....	68
Şekil 4.10 298 K'de 2M HCl ve ( 4 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen Nyquist eğrileri .....	70
Şekil 4.11 298 K'de 2M HCl ve ( 5 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen polarizasyon eğrileri .....	72
Şekil 4.12 298 K'de 2M HCl ve ( 5 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen Nyquist eğrileri .....	74
Şekil 4.13 298 K'de 2M HCl ve ( 6 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen polarizasyon eğrileri .....	76
Şekil 4.14 298 K'de 2M HCl ve ( 6 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen Nyquist eğrileri .....	78
Şekil 4.15 298 K' de 2M HCl ve ( 7 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen polarizasyon eğrileri .....	80
Şekil 4.16 298 K'de 2M HCl ve ( 7 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen Nyquist eğrileri .....	82
Şekil 4.17 Çalışılan bileşikler için çeşitli sıcaklıklarda $\ln i_{corr}$ 'a karşı $1/T$ grafiği .....	86
Şekil 4.18 ( 7 ) numaralı bileşiğin çeşitli sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon izotermi .....	88
Şekil 4.19 ( 7 ) numaralı bileşiğin tüm sıcaklıklarda $G/T$ 'ye karşı $1/T$ grafiği.....	90

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Belirlenen konsantrasyonlar için kullanılan inhibitör miktarları .....	45
Çizelge 3.2 Çalışılan Schiff bazları ve kısaltmaları.....	51
Çizelge 4.1 2M HCl için 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K'deki korozyon parametreleri .....	54
Çizelge 4.2 2M HCl için farklı sıcaklıklardaki polarizasyon dirençleri .....	55
Çizelge 4.3 ( 1 ) numaralı bileşik için farklı sıcaklıklardaki korozyon parametreleri....	57
Çizelge 4.4 ( 1 ) numaralı bileşik için empedans metoduyla elde edilmiş polarizasyon dirençleri ve inhibitör etkinlikleri .....	59
Çizelge 4.5 ( 2 ) numaralı bileşik için farklı sıcaklıklardaki korozyon parametreleri....	61
Çizelge 4.6 ( 2 ) numaralı bileşik için empedans metoduyla elde edilmiş polarizasyon dirençleri ve inhibitör etkinlikleri .....	63
Çizelge 4.7 ( 3 ) numaralı bileşik için farklı sıcaklıklardaki korozyon parametreleri....	65
Çizelge 4.8 ( 3 ) numaralı bileşik için empedans metoduyla elde edilmiş polarizasyon dirençleri ve inhibitör etkinlikleri .....	67
Çizelge 4.9 ( 4 ) numaralı bileşik için farklı sıcaklıklardaki korozyon parametreleri....	69
Çizelge 4.10 ( 4 ) numaralı bileşik için empedans metoduyla elde edilmiş polarizasyon dirençleri ve inhibitör etkinlikleri .....	71
Çizelge 4.11 ( 5 ) numaralı bileşik için farklı sıcaklıklardaki korozyon parametreleri ..	73
Çizelge 4.12 ( 5 ) numaralı bileşik için empedans metoduyla elde edilmiş polarizasyon dirençleri ve inhibitör etkinlikleri .....	75
Çizelge 4.13 ( 6 ) numaralı bileşik için farklı sıcaklıklardaki korozyon parametreleri ..	77
Çizelge 4.14 ( 6 ) numaralı bileşik için empedans metoduyla elde edilmiş polarizasyon dirençleri ve inhibitör etkinlikleri .....	79
Çizelge 4.15 ( 7 ) numaralı bileşik için farklı sıcaklıklardaki korozyon parametreleri ..	81
Çizelge 4.16 ( 7 ) numaralı bileşik için empedans metoduyla elde edilmiş polarizasyon dirençleri ve inhibitör etkinlikleri .....	83
Çizelge 4.17 ( 7 ) numaralı bileşik için 298 K'de elde edilen kaplanma kesirleri .....	84
Çizelge 4.18 298 K' de ( 7 ) numaralı bileşik için, derişime bağılı olarak bazı korozyon parametrelerinin değerlendirilmesi .....	85
Çizelge 4.19 Çalışılan Schiff bazlarının çeşitli sıcaklıklarda $10^{-2}$ M'da $E_a$ değerleri....	86

Çizelge 4.20 ( 1 ) numaralı bileşik için elde edilen termodinamik parametreler .....	91
Çizelge 4.21 ( 2 ) numaralı bileşik için elde edilen termodinamik parametreler .....	91
Çizelge 4.22 ( 3 ) numaralı bileşik için elde edilen termodinamik parametreler .....	91
Çizelge 4.23 ( 4 ) numaralı bileşik için elde edilen termodinamik parametreler .....	92
Çizelge 4.24 ( 5 ) numaralı bileşik için elde edilen termodinamik parametreler .....	92
Çizelge 4.25 ( 6 ) numaralı bileşik için elde edilen termodinamik parametreler .....	92
Çizelge 4.26 ( 7 ) numaralı bileşik için elde edilen termodinamik parametreler .....	92

## 1. GİRİŞ

Korozyon, metalik malzemelerin kullanıldığı her ortamda oluşabilen doğal bir olaydır. Sebep olduğu maddi kayıplar yanında çevreyi kirleten, insan hayatını tehlikeye sokan bir değişimdir. Günlük yaşantımızın her anında korozyon olayıyla karşılaşmamız mümkündür. Korozyon dayanımı hakkında bilmediklerimiz yaşamımıza mal olabilir. Örneğin, oldukça zor koşullarda üretilen metallerin geri dönüşümleri, ekonomik açıdan olduğu kadar insan sağlığı bakımından da oldukça önemlidir. Korozyon ürünlerinin besin maddeleri ve ilaçların içine sızması da tehlikeli sonuçlar doğurur. Korozyon, çürüyen yapıların çökmesine ve yüksek maliyetli cihazların bozulmasına neden olurken aynı zamanda çevre kirliliğine de sebep olmaktadır. Gelişmiş ülkelerde, örneğin Amerika'da son on yılda nüfusun yoğun olduğu bölgelerde endüstriyel kirliliğe yol açan korozyonun yıllık maliyeti 15 milyar dolar olup, yıllık korozyon ve korozyondan korunma harcamaları ise yaklaşık 8 milyar dolardır.

### 1.1 Korozyonun Tanımı ve Önemi

Korozyon, metalik malzemelerin katı, sıvı ve gazlar tarafından aşındırılması ile özelliklerini kaybetmesi ve kullanılmaz hale gelmesi olarak tanımlanır.

Endüstride kullanılan metallerin çoğu sulu ortamlarda, doğal zeminlerde ve buna benzer şartlarda kararlı değildirler. Metallerin hemen hemen hepsi (saf olarak bulunan altın ve platin hariç) doğada oksit, sülfat ve karbonat bileşikleri halinde bulunurlar. İnsan gücü yanında önemli miktarda hammadde ve enerji tüketilerek saf hale getirilirken enerji kapasiteleri artar ve entropileri (düzensizlikleri) azalır. Fakat saf hale getirilmiş metaller "Termodinamik Yasalar" a uyarak doğada buldukları daha kararlı bileşiklerine dönme eğilimi gösterirler. Böylece metaller korozyon sonucu doğada buldukları kararlı oksit, sülfat gibi minerallere dönüşürler. Endüstride malzeme olarak çokça kullanılan demirin korozyonu sonucu oluşan pasın kimyasal analizi, pasın demir oksitten oluştuğunu göstermiştir.

Günümüzde Korozyon Kontrolü çok önemli bir konu olduğu halde pratikte yeteri kadar

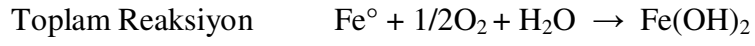
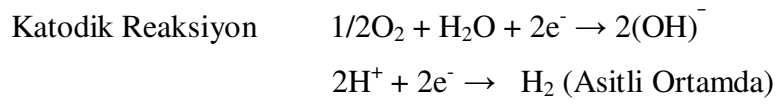
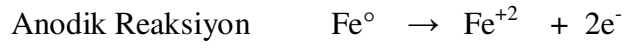
üzerinde durulmamakla birlikte endüstriyel yatırım ve üretim maliyetlerini etkileyen en önemli faktördür. Korozyon nedeniyle ülkelerin uğradıkları malzeme, enerji, emek ve bilgi kaybının yıllık değeri "Gayri Safi Milli Gelir" in %3,5 ile %5'i düzeyindedir. Ülkemiz için bu kaybın %4,5 civarında olduğu tahmin edilmektedir. Bu ise yılda 2,5 milyar dolarlık bir kayıp demektir. Fakat ne yazık ki bu durum ülkemizin farkında bile olmadığı bir durumdur. Gelişmiş ülkelerde korozyon hızının ölçülmesi ve korozyondan korunma önlemlerinin alınabilmesi için sürekli araştırmalar yapılmaktadır. Korozyonu önleme çalışmaları sırasında büyük miktarda harcamalara gereksinim olduğu açıktır.

Elektrokimyasal reaksiyonlara eğilimlerinin yüksek olmasından dolayı, korozyonun en fazla görüldüğü malzeme metallerdir. Metallerin korozyona uğrama miktarları oksijene olan ilgileriyle alakalıdır. Serbest halde kararlı olan (titanyum vb) metallerin korozyon dayanımları daha yüksekken, oksijen ilgisi nispeten daha fazla olan (demir vb) metaller daha kolay oksitlenme eğilimindedirler. Metallerin korozyona uğramaları için ana kriter oksijen ilgileri olmakla beraber, bunun yanı sıra birçok yan etken de metallerin korozyona uğramasına neden olmaktadır. Mesela alüminyum oksijen ilgisinin iyi olmasından dolayı korozyon direnci yüksek bir malzeme halini alır. Şöyle ki alüminyumun dış yüzeyi çok hızlı oksitlenir ve yüzey tamamen oksitlendikten sonra oksitlenme durur ve daha alt yüzeylerin oksitlenmesi engellenir. Yani yüzey oksitlenmeye karşı alüminyum oksitle kaplanmış olur.

Üretim kolaylıkları ve düşük maliyetinin olması birçok yerde çelik ve demir kullanımını yaygınlaştırmıştır. Bu nedenle metallerin korozyonları içerisinde en önemli ve tehlikeli boyutta olan demirin korozyonudur. Özellikle boru hatlarında ve tanklarda metalin üzeri korozyona karşı korunma amaçlı kaplanmaktadır. Ancak bu kaplamanın herhangi bir noktasında oluşabilecek muhtemel tahribat sonucunda belli noktadan başlayarak çok hızlı şekilde korozyon mekanizması çalışmaya başlar.

Korozyon sırasında anodik (elektron veren, yükseltgenme) reaksiyonlar ile katodik (elektron alan, indirgenme) reaksiyonları birlikte yürür.

Demir metalinin bulunduğu ortamdaki anodik ve katodik reaksiyonlar şunlardır:



## **2. KURAMSAL TEMELLER**

Korozyondan kaçınılması her ne kadar imkansız ise de onun zararlarını önemli derecede azaltmak mümkündür. Zararları azaltmak için öncelikle yapılması gereken, korozyona hangi ortamların, nasıl etki ettiğini bilmektir. Korozyona etki eden parametreler aşağıda belirtilmektedir :

1. Ortamın etkisi
2. Sıcaklığın etkisi
3. Malzeme seçiminin etkisi
4. Taneler arası özellik farkları
5. Sistem dizaynı
6. Sistemin bulunduğu ortamın oksijen konsantrasyonu
7. Zemin elektriksel özgül direncinin etkisi

### **2.1 Korozyonun Önlenmesi**

Korozyon nedeniyle ülkelerin yaptığı parasal harcamalar ve dünyamızın doğal kaynaklarının hızlı harcamayla tüketilebileceği sorunuyla karşı karşıya olmamız, korozyonun önlenmesi ile ilgili yapılan çalışmaların son yıllarda önem kazanmasına neden olmuştur. Korozyonun önlenme yolları aşağıda belirtildiği gibidir :

#### **2.1.1 Uygun malzeme seçimi**

Metalin çalışma ortamına uygun birbiriyle galvanik çift oluşturmayacak şekilde malzeme seçiminin yapılması, korozyonu başlamadan engellemenin en önemli şartıdır.

#### **2.1.2 Doğru tasarım**

Sistemler dizayn edilirken, korozyona sebebiyet verebilecek durumların göz önüne alınarak karşı tedbirlerin alınması korozyonu önleyici bir etkidir.

### **2.1.3 Kaplamalar**

Epoksi, polietilen, galvaniz vb. kaplama malzemeleriyle metalin dış ortamla irtibatı kesilerek elektrokimyasal korozyonun engellenmesi sağlanır. Etkili bir yöntem olmasının yanı sıra beraberinde birtakım riskleri de getirmektedir. Herhangi bir dış etkenle kaplamanın açılması durumunda, kaplamanın açıldığı bölge ile kaplamalı bölge arasında potansiyel fark olacak ve bunun sonucu olarak kaplamasız bölgede galvanik korozyon görülecektir.

### **2.1.4 Boyama veya asıl metale bir başka metal giydirme**

Bir metalin üzerine levha halinde bir diğer metal, iki metal beraber silindirlenerek geçirilir. Örneğin bir nikel ve bir demir levha sıcakta beraber silindirlenerek çelik üzerine nikel giydirilir. Genellikle üstteki katman daha incedir. Dayanıklılığı yüksek olan alüminyum alaşımlarını çoğu kez korozyona daha dayanıklı yapmak için ticari saf alüminyum giydirilir. Çünkü alaşımlar gerilim korozyonuna yatkındırlar.

### **2.1.5 Ortamın değiştirilmesi**

Ortamın değiştirilmesi korozyonun azalmasını sağlayan önemli etkenlerden biridir. Ortamın değiştirilmesi çoğu kez şöyledir :

#### **2.1.5.1 Sıcaklığın değiştirilmesi**

Sıcaklığın düşürülmesi genel olarak korozyon hızında önemli bir azalmaya neden olur. Sıcaklığın düşürülmesiyle desorpsiyonun azalması bu durumu açıklamaktadır. Ancak bazı koşullarda sıcaklığın değişmesi korozyon hızına az etkir.

#### **2.1.5.2 Hızın azaltılması**

Bu çoğu zaman korozyonu denetlemek için uygulanan kullanışlı bir yöntemdir. Genellikle hız korozyonu arttırsa da bazı kural dışı olanlar da vardır. Paslanmaz çelik

gibi pasifleşen metal ve alaşımlar genel olarak korozyona karşı hareketli ortamlarda, korozyona karşı hareketsiz ortamlardan daha dayanıklıdır. Çok hızlı hareketlerden her zaman kaçınılmalıdır, çünkü erozyon olabilir.

#### **2.1.5.3 Oksijenin ya da yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması**

Bu yol çok eski bir korozyon denetleme tekniğidir. Kaynama kazanlarına gönderilen su, çok miktarda parça çelik arasından geçirilerek havası uzaklaştırılabilir. Günümüzde modern uygulamada ek olarak vakum işlemi, inert gaz püskürtme ya da oksijeni harcayan malzemeler kullanılarak havanın oksijeni giderilebilmektedir.

#### **2.1.5.4 Derişimin değiştirilmesi**

Genellikle korozif malzemenin derişiminin azaltılması korozyon üzerine etkir. Pek çok işlemden korozif özdek o ortamda rastgele bulunur ve korozyona neden olan madde uzaklaştırılınca korozyon azalır.

Pek çok durumda bu değiştirmeler korozyonu önemli derecede düşürür, ama değişmeler büyük bir özenle yapılmalıdır.

#### **2.1.6 Anodik koruma**

Bir metali anodik olarak korumak ancak potansiyostat kullanarak olanaklıdır. Potansiyostatlar bir yandan elektroliz devresine akım veren bir elektrik kaynağı, diğer yandan elektroliz hücresinde bir metalin potansiyelini önceden saptanan belirli değerlerde tutmak için gereken akım şiddetini ayarlamak üzere akım kaynağını düzenleyici bir organdan oluşurlar.

#### **2.1.7 Katodik koruma**

Katodik koruma sistemlerinin tatbiki için bir elektrolit ortama ihtiyaç duyulmaktadır. Bu da katodik korumanın atmosfer ortamında uygulamasını mümkün kılmamaktadır.

Katodik koruma özellikle boru hatları, bina çelik donatıları, deniz içi yapılar, gemiler ve depolama tanklarında uygulanmaktadır. Katodik koruma korozyona uğrayan metallerin katot olarak polarizasyonunu gerektirir. Bu korunacak metali daha aktif bir metal ile eşleyerek sağlanacağı gibi dıştan akım uygulayarak da gerçekleştirilebilir.

### **2.1.8 İnhibitör kullanımı**

İnhibitörler ortama çok az ilave edildiğinde bile, korozyon hızını azaltan, durduran veya denetleyen maddeler olarak tanımlanmaktadır.

### **2.2 İnhibitörler**

İnhibitörler (yavaşlatıcılar) bir ortama az miktarda eklendiği zaman korozyon hızını azaltan hatta ihmal edilecek düzeye getirebilen maddeler olarak tanımlanır. Çok çeşitli tip ve bileşimde inhibitörler bulunmuştur. İnhibitörler ya anot tepkimelerini, ya katot tepkimelerini, ya da her ikisinin hızlarını azaltarak korozyon hızını yavaşlatırlar. Son yıllarda yapılan çalışmalar inhibisyon mekanizmalarını açıklarken, inhibitörlerin korozyonu yavaşlatma görevini aşağıda verilen yollardan yaptığını vurgulamaktadır:

- 1) Yüzeyle ince bir film olarak adsorplanarak,
- 2) Kalın bir korozyon ürünü oluşumunu etkileyerek,
- 3) Koruyucu birikinti oluşturarak,
- 4) Korozyonu oluşturan bileşeni uzaklaştırarak,
- 5) Korozyonu oluşturan bileşenin etkinliğini gidererek,

Bazen bu etkilerden birkaçı bir arada etkiyerek korozyon hızını azaltmaktadır.

İnhibitörlerin etkinliği çeşitli yollardan belirlenebilmektedir ve bunlardan inhibitör etkinliğe etki eden başlıca faktörler aşağıda belirtilmektedir:

- 1) Organik molekülün büyüklüğü
- 2) Aromatik veya konjüge bağlanma

- 3) Karbon zincir uzunluğu
- 4) Metalin bağlanma veya kompleks oluşturma gücü
- 5) Molekülde bağlanan atom veya grup sayısı ( $\pi$  veya  $\sigma$  bağı olabilir)
- 6) Molekül üzerinde eşlenmemiş elektron çifti bulunduran elementler ( örneğin; N, O, S, P )
- 7)  $\pi$  bandı orbital sayısı ( çift ve üçlü bağlar )

İnhibitörler çoğu kez ortamda değişmeden kalır. Temel işlevi, metal yüzeyini kapatarak metal/ortam arayüzeyinin direncini arttırmaktır. Bazı inhibitörler yüzeyi örterken bazıları da yüzeyde kapatıcı bir tabakanın oluşumuna yardımcı olur. Etkinin biçimi tamamıyla yüzey ve ortam koşullarına bağlıdır. Söz konusu ortamlar çok değişken olduğundan her ortamda kullanılacak inhibitörün türü de farklı olmaktadır.

Korozyon inhibitörleri kimyasal maddelerdir. Ortama düşük konsantrasyonlarda eklendiklerinde bile korozyon derecesini azaltmakta etkilidirler. İnhibitör etkisinin hesaplanması şu şekilde olur:

$$\text{İnhibitör Etkisi (\%)} = 100 ( CR_{\text{inhibitörsüz}} - CR_{\text{inhibitörlü}} ) / CR_{\text{inhibitörsüz}}$$

$CR_{\text{inhibitörlü}}$  : İnhibitör içeren sistemin korozyon hızı

$CR_{\text{inhibitörsüz}}$  : İnhibitör içermeyen sistemin korozyon hızı

Genel olarak, inhibitör konsantrasyonu arttıkça, inhibisyon etkisi artar. Örneğin, iyi bir inhibitör %95 inhibisyon verdiğinde konsantrasyonu %0,008 ve %90 inhibisyon verdiğinde ise konsantrasyonu %0,004 olmalıdır.

### 2.2.1 İnhibitör çeşitleri

İnhibitörler ya anot tepkimelerini, ya katot tepkimelerini, ya da her ikisinin hızlarını azaltarak korozyon hızını yavaşlatırlar. Yavaşlattıkları tepkime türüne göre inhibitörler 3 grupta sınıflandırılırlar :

### 2.2.1.1 Anodik inhibitörler

Genel olarak anodik inhibitörler anyonlardır. Anyonlar anot bölgelerine doğru göç ederler, çoğu kez oksijenin de etkisiyle metali pasifleştirirler. Anodik inhibitörler genelde inorganik maddelerdir ( ortofosfat, silikat, nitrit ve kromat gibi bir çok inorganik inhibitörler ve organik olarak da benzoat ). Yükseltgeyici olmayan inhibitörler ancak çözülmüş oksijenin katkısıyla etkin olurlar. Bu tip inhibitörler anodik reaksiyonu önlerler.

Anodik inhibitörler çok etkin ve geniş çapta kullanılmakta iseler de, istenmeyen bazı özelliklere sahiptirler. İnhibitör miktarı yeterli olmadığı ya da giderek azaldığı zaman tüm anot yüzeyinin örtülemediği durumla karşılaşılır. Bunun sonucu olarak küçük anot ve büyük katot çifti durumu ortaya çıkar. Bu durum çok tehlikelidir ve çukurcuk korozyonuna neden olmaktadır. Bu nedenle anodik inhibitörlere çoğu kez “tehlikeli inhibitörler” denir.

### 2.2.1.2 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 ederek kimyasal ya da elektrokimyasal olarak çökelirler ve yüzeyi yalıtırlar. Bir örnek olarak asitli çözeltide demirin çözünmesini engelleyen  $As^{+3}$  ve  $Sb^{+3}$  iyonları verilebilir. Bu iyonların hidrojenin açığa çıkma tepkimesini engelledikleri sanılmaktadır. Bunun sonucu olarak bu maddeler asitli çözeltilerde etkindirler, ama katodik indirgenmeyi denetleyen tepkime oksijenin indirgenmesi gibi başka bir tepkimeye etkin değildirler.

Sert sularda bulunan kalsiyum hidrokarbonat ve özel olarak eklenen magnezyum, manganez, nikel ve çinko tuzları da korozif ortama ilave edildiğinde katot reaksiyonlarını engelleyerek korozyon hızını azaltırlar. Bu maddeler katodik tepkime

ürünü olan bazla birleşerek güç çözünen bileşiklere dönüşürler (  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{Zn(OH)}_2$  gibi). Böylece katodik bölgelerde koruyucu bir film oluşturarak, indirgenme tepkimesini ve oksijenin metal yüzeyine erişmesini engellerler.

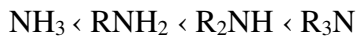
### 2.2.1.3 Adsorpsiyon inhibitörleri ( Karma inhibitörler )

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 toplanabilir:

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

Aminlerin adsorpsiyonu amin-metal bağlarının gücüne ve aminin çözünürlüğüne bağlıdır. Amin-metal bağının gücü azot atomunun elektron yoğunluğunun büyük olması ve elektronların koordinat bağ oluşturma kapasitesiyle ilgilidir. Alifatik aminlerin inhibitör gücü aşağıda verilen sıraya göre artar.



R, metil, propil, butil ya da amin grupları olabilir.

Kükürt içeren inhibitörler genellikle azot bileşiklerinden daha etkindir. Çünkü kükürt azottan daha iyi elektron vericidir, yani kükürdün 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:

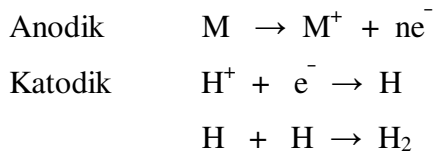
Metil < Etil < Propil < Butil < Amil

Genel olarak organik korozyon inhibitörleri yavaşlatma görevini aşağıdaki şekillerde yaparlar:

- 1) Metal yüzeyine molekül kimyasal olarak adsorplanır.
- 2) Molekül metal iyonuyla kompleks oluşturarak katı örgüsünde kalır.
- 3) Korozyon yapan maddeyi nötr yapar.
- 4) Korozyon yapan maddeyi adsorplar.

### 2.2.2 Asitli ortamda inhibitörler

Asit çözeltisi içindeki metalin korozyonu birçok maddeyle inhibe edilir. Bunlar klor içeren tuzlar, karbonmonoksit ve birçok organik bileşikler bilhassa periyodik cetveldeki V. ve VI. gruptaki elementler (azot, fosfor, arsenik, oksijen, sülfür, selenyum) ve çoklu bağ içeren (özellikle üç bağ içeren) organik bileşikler inhibitör olarak etkilidir. Asit içerisinde inhibitör ilk olarak metal yüzeyine adsorbe olur. Genellikle asit içerisinde oksijen çıkışı olur. Adsorbe olan inhibitör katodik ya da anodik veya her iki elektrokimyasal korozyon reaksiyonunu yavaşlatırlar. Asitli ortamdaki metalin korozyon reaksiyonları aşağıda belirtildiği gibidir:



İnhibitörün mekanizmasını değiştiren faktörler:

- 1) İnhibitörün konsantrasyonu,
- 2) Asidin pH'ı,
- 3) Asidin anyonunun niteliği,
- 4) Çözelti içinde başka maddelerin bulunması,
- 5) Metalin niteliği,

- 6) İkinci bir inhibitör bulunması,
- 7) İkinci inhibitörün oluşturduğu denge derişimleri şeklinde sıralanabilir.

İnhibitörün etkime mekanizmasını molekülün kimyasal yapısı (fonksiyonlu grubun elektron yoğunluğu) ve hidrokarbon molekülünün büyüklüğü de etkiler.

#### **2.2.2.1 Asitli ortamda korozyon inhibitörlerinin metal yüzeyine adsorpsiyonu**

İnhibitif etki genellikle kaplanmış yüzeyin ( $\theta$ ) kesriyle orantılıdır. Küçük yüzey alanında ( $\theta < 0,1$ ) adsorplanmış inhibitörün etkisi korozyon reaksiyonunu önlemede büyük yüzey alanına göre daha iyi olabilir.

#### **2.2.2.2 Asitli ortamda metal yüzeyindeki yük**

Adsorpsiyon olduğunda, elektrostatik çekici kuvvet metal-çözelti arayüzeyinde iyonik yükler veya adsorplanmış maddenin dipolleri ve metalin elektrik yükü arasındadır. Çözeltide, metal yüzeyindeki yük, metalin potansiyelini gösterir. Metalin potansiyeli çok pozitif olduğunda, anyonun adsorpsiyonu tercih edilir. Metalin potansiyeli çok negatif olduğunda katyonun adsorpsiyonu tercih edilir.

#### **2.2.2.3 Asitli ortamda inhibitörün yapısı ve fonksiyonel grubu**

İnhibitörler metale elektron transferi yaparak metal yüzeyinde koordinasyon bağı yapar. Bu reaksiyon metalin düşük enerjideki boş orbitaline elektron vermesiyle olur. Adsorplanmış maddeden elektron transferi oldukça gevşek bağ yapmış elektronlarla olur. Anyonlar ve çift elektron ya da  $\pi$  elektron sistemi içeren nötral organik bileşikler (özellikle üçlü bağ ya da aromatik halka içeren bileşikler) bunlara örnek verilebilir. Bu bileşiklerin fonksiyonel gruplarındaki elektron yoğunluğu inhibitif etkiyi artırır. Bunların koordinasyon bağları kuvvetlidir. Bu yüzden elektron transferi kolaydır ve bundan dolayı adsorpsiyonları oldukça iyidir.

Yüzeyin kaplanmasında inhibitörün yan grupları da önem taşır. Yan gruplar ya itici veya çekici etki gösterir. Eğer molekül geniş hidrokarbon molekülleri içeriyorsa çekici etki gösterir. Zincir uzunluğu arttıkça komşu molekül arasındaki Van Der Waals kuvveti de artar. Böylece güçlü adsorpsiyonla yüzey kaplanır. İyon ya da molekül dipol içeriyorsa itici etki görülür. Zayıf adsorpsiyonla yüzey kaplanır.

Yaptığımız çalışmaların hepsi HCl ortamında gerçekleştirildiği için asit ortamlarından sadece HCl ortamına değinilecektir.

#### **2.2.2.4 Hidroklorik asit ortamı**

Demir ve çelik için bu ortamda etkin olan inhibitörler, genellikle azot içeren bileşiklerdir. Örnek olarak; alkil ve aril aminler, doymuş ve doymamış azot içeren halkalı bileşikler, kondenzasyon ürünleri, anilin, toluidin ile birlikte formaldehit ve ketonlar, etoksilat aminler, nitritler, aldoksimez, ketoksimez ve imidazolin türevleri verilebilir.

Çeliğin asit içerisindeki korozyonunda N-alkilamonyum bileşiklerinin inhibisyon etkisi fazladır. N-alkil zincir uzunluğu arttıkça inhibitif etki artar. Maksimum etkinlik C<sub>10</sub> – C<sub>12</sub> zincirinde görülmektedir.

Alkil aminler, benzil quanilyum, alkilbenzil quanilyum tuzları, n-alkilmetil amonyum, n-alkil pridinyum, n-alkilbenzil pridinyum, n-alkil quanilyum ve n-alkil izoquanilyum tuzlarının alkil zincirleri uzun olanlar (C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>) yüksek inhibitör etkinliğine sahiptirler. Genel olarak uygun konsantrasyonları 10<sup>-4</sup> - 5x10<sup>-3</sup> mol/L dir.

Hidroklorik asit ortamında genel olarak kullanılan maddelerden biri de heksametilentetraamindir. Hidroklorik asit ile birlikte yavaş bir reaksiyon verir. Reaksiyon sonunda kolayca buharlaşabilen klorometil eter ve bisklorometil eter oluşur. Bu bileşikler doğada yüksek kansorejen etki gösterirler.

Sülfür içeren bileşikler de (ör: merkaptanlar, tiyoeterler, sülfonyum bileşikleri, sülfoksitler, tiyosiyanatlar, tiyoöreler, ditiyokarbametler vb. ) hidroklorik asit ortamında kullanılabilirler. Ancak bu inhibitörlerin kullanımı sağlığa zararlıdır. Çünkü reaksiyon sonunda H<sub>2</sub>S oluşur. Karbon çelik içine hidrojen girmesi sonucu hidrojen gevretmesi görülür. Metalin içine hidrojen girmesi sonucu H<sub>2</sub>S çıkar, formaldehitin eklenmesiyle H<sub>2</sub>S miktarı azaltılabilir. Merkaptanlar, tiyokrezoller HCl ortamında kullanılan kükürt içeren inhibitörlerdir.

## **2.3 Korozyon Hızının Ölçülmesi**

### **2.3.1 Galvanostatik yöntem**

Polarizasyon eğrilerinin elde edilmesinde, yakın zamana kadar galvanostatik yöntem uygulanmaktaydı. Bu yöntemde göre, anodik ya da katodik polarizasyon eğrisi elde etmek üzere, incelenen metal anot olarak bağlanıp, belirli bir akım, R direnci değiştirilerek, bu elektrotlara uygulanır ve onları karşılayan potansiyeller yüksek dirençli bir voltmetreyle ölçülmektedir.

### **2.3.2 Potansiyostatik yöntem**

Polarizasyon eğrilerini elde etmek için geniş ölçüde potansiyostatik yöntem kullanılmaktadır. Burada potansiyostatlar bir yandan elektroliz devresine akım veren bir elektrik kaynağı olmakla birlikte, diğer yandan da elektroliz hücresinde söz konusu metalin potansiyelini önceden belirlenen bir değerde tutmak için gereken akım şiddetini ayarlamaktadırlar. Bu ayarlamayı özel düzenleyiciler aracılığıyla gerçekleştirirler.

Potansiyostatik yöntemde incelenecek metalin potansiyeli ayarlandıktan sonra akımın yönü ve miktarı ölçülerek polarizasyon eğrileri elde edilir. Polarizasyon eğrileri elle çizildiği gibi, otomatik kaydedicilerle de çizilebilir.

Karma potansiyel kuramı korozyon hızı belirlemesi için uygulanan dört yöntemde temel oluşturur:

- 1) Tafel-ekstrapolasyonu yöntemi
- 2) Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi
- 3) Çizgisel polarizasyon yöntemi ya da polarizasyon direnci yöntemi
- 4) Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

### 2.3.2.1 Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

Tafel ekstrapolasyonu yönteminde, korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri deneysel olarak belirlenir ve bunların çizgisel olan kısımları uzatılarak kesim noktalarından o sistem için korozyon hızı  $i_{kor}$  ve korozyon potansiyeli  $E_{kor}$  belirlenir.

Asitli bir ortama daldırılan M metali hidrojen çıkararak korozyona uğruyorsa, yüksek dirençli bir voltmetre kullanılarak korozyon potansiyeli  $E_{kor}$  ölçülebilir.

Bu potansiyelden başlayarak metale anodik akım verilirse M metalinin yükseltgenmesini karşılayan ( $M \rightarrow M^{+2} + 2e^{-}$ ) artı eğilimli anodik Tafel eğrisi elde edilir. Korozyon potansiyelinden başlayarak katodik akım verilirse eksi eğimle gösterilen ve tam çizilen doğru kesimi bölgesi ( katodik Tafel eğrisi ) elde edilir. Anodik ve katodik Tafel eğrilerinin doğrusal kesimlerinin ekstrapolasyonundan korozyon potansiyeli  $E_{kor}$  ve korozyon hızı  $i_{kor}$  belirlenir.

Bir sistem için denge tepkimesinde, akım yoğunluğu ( $i_0$ ) sabit olduğunda bağıntı aşağıdaki gibidir:

$$\eta_a = -a_a + b_a \log i \quad (a_a = 2,3 \beta_a \log i_0 \text{ ve } b_a = 2,3 \beta_a).$$

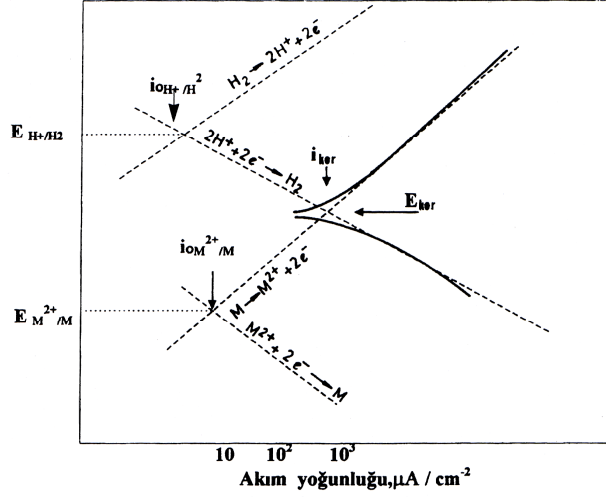
Katodik bağıntı şu şekilde verilir:

$$\eta_c = -2,3 \beta_c \log i/i_0$$

Daha genel biçimiyle bağıntı aşağıdaki gibidir:

$$\eta_c = a_c - b_c \log i \quad (b_c = 2,3 \beta_c \text{ ve } a_c = 2,3 \beta_c \log i_0)$$

Aktivasyon aşırı gerilimi ile, akım yoğunluğu arasındaki bağıntıları yarı logaritmik olarak veren yukarıdaki bağıntılara Tafel Bağıntıları denir. Tafel sabitleri denilen  $a_a$ ,  $a_c$ ,  $\beta_a$ , ve  $\beta_c$  elektrotta yürüyen olaylara ve elektrodun bulunduğu ortama göre değişirler. Tafel bağıntılarında 0,052 volttan daha büyük aşırı gerilimlerde, aşırı gerilim  $\eta$ ,  $\log i$  ile çizgisel olarak değişir. Bu eğrilerin eğimleri  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  ye bağlıdır.  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  ise aktarım katsayılarına ve alınıp verilen elektron sayısına bağlıdır. Eğrilerin durumları ise  $a_a$  ve  $a_c$  ile, dolayısıyla yük değişimi akım yoğunluğu  $i_0$ , aktarım sayısı  $\alpha$  ve alınıp verilen elektron sayısı ile değişir.



Şekil 2.1 Tafel eğrisi

### 2.3.2.2 Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi

Katodik polarizasyon eğrileri yardımıyla korozyon hızı belirlenmesi yöntemi 1955'de Stern tarafından önerilmiştir (Üneri 1998). Bu yöntemde polarizasyon eğrisi yalnız katodik bölüm için elde edilir. Katodik polarizasyon eğrisi tercih edilir, çünkü ölçülmesi daha kolaydır. Katodik polarizasyon eğrisinden yararlanarak korozyon hızı belirlenebilir.

Platin gibi inert bir metalden yapılan yardımcı elektrot aracılığıyla, deney elektroduna katodik akım verilir. Devreden geçen akım bir i ampermetresi yardımıyla ölçülür. Bu ölçümler basit galvanostik yöntemle yapılamaz, potansiyostatik yöntem kullanılır.

Havası uzaklaştırılmış bir çözelti içine daldırılmış bir M metaline katodik akımı uygulamadan önce, metal örneğinin karşılaştırma elektroduna karşı voltmetrede ölçülen potansiyeli korozyon potansiyelidir ( $E_{kor}$ ). Elektrot potansiyeli katodik yönde değiştirilerek, ölçülen akım yoğunluklarının logaritmaları potansiyele karşı grafiğe geçirilir.

Eğri küçük akımlarda çizgisel değildir, ama yüksek akımlarda, yarı logaritmik çizimde, çizgisel olur. Uygulanan katodik akım, indirgenme olayını karşılayan akımla yükseltgenme ya da çözünme olayını karşılayan akım arasındaki farka eşittir. Yüksek akım yoğunluklarında, uygulanan akım gerçek uygulamada katodik akıma yaklaşır, çünkü ilgili anodik akım ihmal edilebilir. Uygulanan polarizasyon eğrisi, korozyon potansiyelinden 50 mV daha aktif bir potansiyelden sonra yarı logaritmik çizimde çizgisel olur.

İdeal koşullar sağlandığında Tafel ekstrapolasyon yönteminin duyarlılığı kütle azalması yöntemi duyarlılığına eşit ya da ondan büyüktür. Bu teknik ile çok küçük korozyon hızını belirleyebilme, sistemin korozyon hızını belirleyebilme ve sistemin hızını sürekli olarak denetleyebilme imkanı vardır (bir polarizasyon eğrisi 10 dakika ya da daha kısa sürede elde edilebilir).

Belirtilen bu yöntemle kısa sürede sonuç alınabilir ve duyarlık derecesi yüksektir. Ancak bu yöntemin uygulanmasında bir çok sınırlamalar vardır. Akla yakın bir doğruluk için Tafel bölgesi en az on kat bir akım yoğunluğu bölgesinde uzanmalıdır. Birçok sistemlerde bu duruma, derişim polarizasyonu ve diğer etkenler nedeniyle erişilemez. Ayrıca, bu yöntem yalnız bir indirgenme olayı içeren sistemlere uygulanır. Çünkü birden çok indirgenme olayının yürüdüğü sistemlerde Tafel bölgesinde sapma olur. Kısacası katodik polarizasyon eğrisi Tafel bölgesinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu çok yararlıdır ve korozyon hızının çabuk belirlenmesinde bazı

durumlarda kullanılabilir (özellikle direnç polarizasyonu nedeniyle anodik Tafel eğrisi elde edilemiyorsa).

### 2.3.2.3 Polarizasyon direnci yöntemi

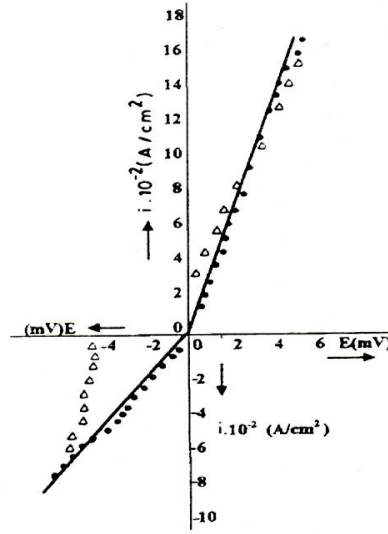
Bu yöntem ilk kez 1955’de Simmons ve 1957’de Skold ve Larson tarafından ortaya atılmıştır. Yöntemin kuramsal temelleri ise 1957’de Stern ve Geary tarafından belirlenmiştir. Korozyon hızını belirlemek için “çizgisel polarizasyon yöntemi ya da polarizasyon direnci yöntemi” son zamanlarda oldukça yaygın olarak uygulanmaya başlanmıştır.

Stern ve Geary ’ye göre aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyeli dolayında uygulanan  $\Delta i$  akımı etkisiyle oluşan  $\Delta E$  potansiyel farkı arasında aşağıda verilen çizgisel bir bağıntı vardır:

$$\Delta E / \Delta i = (\beta_a \times \beta_c) / 2,3 i_{kor} (\beta_a + \beta_c)$$

Burada  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  karşılıklı olarak anodik ve katodik Tafel sabitleridir,  $i_{kor}$ , korozyon akım yoğunluğunu gösterir. E (ya da  $\eta$ ) ile i arasındaki bağıntı üstel bir bağıntı ise de korozyon potansiyeli dolaylarında, ilgili bağıntılarda bazı ihmaller yaparak yukarıdaki bağıntı çıkarılabilir. Ancak bu çizgisel bağıntı en çok 10 mV’ a kadar uygulanabilmektedir. Genel olarak 7 mV dan sonra çizgisellikten sapma başlamaktadır. Stern ve Geary denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$i_{kor} = B \Delta i / \Delta E \quad (\text{bu ifadede; } B = (\beta_a \times \beta_c) / 2,3 (\beta_a + \beta_c) \text{ dir.})$$



Şekil 2.2 Polarizasyon eğrisi

Denkleme göre polarizasyon direncinin tersi korozyon hızı ile orantılıdır ve orantı sabiti B, çizgisel E-log i polarizasyon eğimlerinin bir fonksiyonudur. Eğer anodik ve katodik tepkimelerin Tafel sabitleri  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  elde edilebilirse korozyon hızı denklemden doğrudan hesaplanabilir. Çok duyarlı belirlemeler söz konusu değilse  $\beta$  ların literatür değerleri kullanılabilir. Eğer daha duyarlı belirlemeler yapmak gerekiyorsa sabitler polarizasyon eğrilerinden (Şekil 2.2) belirlenmelidir.

Yöntem hem alternatif akım, hem de doğru akım tekniğine göre uygulanmaktadır. Doğru akım tekniğinde, biri karşılaştırma elektrodu olmak üzere üç elektrot tekniği, birbirine benzer metalden yapılmış üç elektrot tekniği ve az çok özdeş iki elektrot tekniği uygulanmaktadır. Korozyon akımı ile kütle azalması arasındaki bağıntı Faraday yasalarına göre şöyle verilebilir:

$$\dot{I}_{kor} = (\Delta P \times F \times n) / (\Delta t \times M)$$

Burada  $\Delta P$ : kütle azalması, F: Faraday, n: korozyonu söz konusu olan metalin çözeltiliye geçme değeri, M: o metalin iyon gramının kütlesi,  $\Delta t$ : zaman aralığıdır.

Saatteki korozyon hızını hesaplamak için  $\Delta t$  60 x 60 = 3600 saniye olarak alınır. Yukarıdaki bağıntı ile Stern ve Geary bağıntısı birleştirilirse;

$\Delta P = (B \times \Delta i \times \Delta t \times M) / (\Delta E \times F \times n)$  bağıntısı elde edilir.

Polarizasyon direnci yönteminin bugünkü durumu üzerine yapılan araştırmalarda, bu yöntemin korozyon araştırmalarında ve korozyonla savaşta diğer yöntemlerden üstün olarak kullanılabilceğini, uygulamasının kolay olduğunu, kullanılan aygıtların diğer yöntemlere oranla daha ucuza sağlanabileceğini belirtilmektedir. Ayrıca araştırmalar, diğer yöntemlerle belirlenmesi olanaklı olmayan çok küçük korozyon hızlarının ölçülebileceğini, ortalama bir korozyon hızı belirlenmesinden başka herhangi bir andaki korozyon hızını belirleme üstünlüğüne sahip olduğunu, korozyon hızı belirlemelerinin çok kısa zamanda yapılabildiğini, incelenmesi söz konusu metalin korozyon hızının bulunduğu yerden alınmaksızın yerinde belirlenebileceğini de göstermektedir. Polarizasyon direnci yöntemi ile sadece korozyon hızı değil, bağıl korozyon hızı söz konusu olduğunda da, çok duyarlı sonuçlar elde edilebilmektedir.

Bu yöntem, yer altında gömülü bulunan boruların korozyon hızının belirlenmesinde olduğu kadar, canlılarda ameliyatlarda kullanılan metallerin korozyon hızlarının (kırıkları saptamak için kullanılan metal bağlantılar) ve şiddetli nükleer radyasyonlar altındaki korozyon hızlarının belirlenmelerinde de uygulanabilmektedir.

#### **2.3.2.4 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi**

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi ile korozyon, yarı iletkenler, piller, elektrolizli kaplama ve elektroorganik sentezlerle çalışılabilir. EIS ölçümleri, elektrot kapasitansı ve yük transfer kinetiği hakkında bilgi verir. Bu yöntemle serbest kinetik ve mekanizması hakkında bilgilere ulaşmamız mümkündür.

Elektrokimyasal reaksiyon elektrot arayüzeyinde geçer. Empedans ölçümlerinde, elektrokimyasal reaksiyon resistör (rezistans) ve kapasitörün spesifik bileşimini içeren bir elektronik devreye benzetilir. Bir ya da daha fazla eşdeğer devreyle elektrokimyasal sistem arasında ilişki kurarak empedans eğrileri elde edilir.

Seri resistans  $R_0$  (ohmik direnç) elektrolit direncini temsil eder. Yüzeydeki filmler ve teller hücreyle birleştirilir. Bu şekilde sistem ölçülür. Paralel direnç  $R_t$  ile gösterilir. Bu yük transfer direncidir ve korozyon reaksiyon derecesini belirler.  $C_{dl}$  çift tabaka kapasitansı, elektrot elektrolit arayüzeyinde bulunur. Elektrot yüzeyi, elektrolit içindeki zıt yükteki maddelere eşit değerde yüklenir. Denge kurulur. Ara yüzeyin dayanıklı bölgelerinde yükler sırayla dağılır. İyon transfer derecesi tespit edilir. Yüksek frekanslarda, kapasitans ( $C_{dl}$ ) sadece seri dirence ( $R_0$ ) yöneltir. Frekans azaldıkça kapasitans iletimi azalır ve  $R_t$ 'nin yanıtı artar. Frekans sıfıra yaklaştığında kapasitör iletimi durur ve hücrenin empedansı  $R_t$  ve  $R_0$ 'dan ölçülür.

Eklenen element Warburg empedanstan bulunur. Bu empedans frekansın kareköküyle orantılıdır ( $1/(\omega)^{1/2}$ ). Bu oran yüksek ve düşük frekanslarda geçerlidir. Difüzyon ise sadece düşük frekanslarda bu orantıya uyar. Difüzyon tabaka etkisi düşük frekanslarda eksenin reel bölümünde empedansın bükülmesine sebep olur. Çift yarım daire verir.

Elektrokimyasal hücre elektronik modeli temsil eder. Elektronik devre eşdeğer devre olarak da bilinir. Doğru akım (Dc) teoride direnç ohm kuralıyla tanımlanır. Dc teoride;

$$E = I \times R$$

Dc potansiyeli (E) devreye uygulanabilir. Son akım ölçülür ve direnç hesaplanır. Potansiyelin birimi volt (V), akımın birimi amper (A), ve direncin birimi ohm ( $\Omega$ ) dur.

Alternatif akım (Ac) teorisinde;

$$E = I \times Z$$

Potansiyel E, akım I ve empedans Z ile gösterilir. Akım ve potansiyel dalgalı biçimde olan genliktir. Sinüs akım dalgası şu şekilde tanımlanır;

$$I = A \times \sin(\omega t + \Phi)$$

Bu formülde;

I= akım

$\omega$ = frekans=  $2\pi f$

A= maksimum akım şiddeti

$\Phi$ = değişen faz' dır.

Vektör analizi, genlik ve fazın dalgalı formunu tanımlamaya yardımcı olduğu için kullanışlı bir metottur. Akım dalgalı form vektörü üç farklı yolla gösterilir. Birinci gösterimde vektörün bittiği noktada x ve y koordinatlarının değeri verilir. İkinci yaklaşımda vektör kesinlikle bir açı ( $\theta$ ) ve III büyüklüğüyle belirtilir. Üçüncü yaklaşımda açılar gerçek I' ve sanal I'' ile belirtilir. I' koordinat değeri j ile çarpılır.

$$j = (-1)^{1/2} \quad I_{\text{toplamlam}} = I' + I''j$$

Benzer şekilde Ac gerilim vektörü şu şekilde gösterilir:

$$E_{\text{toplamlam}} = E' + E''j$$

Ac empedansın gösterimi ise:

$$Z_{\text{toplamlam}} = Z' + Z''j$$

Elektrokimyasal sistem eşdeğer elektriksel devrenin terimleriyle gösterilebilir. Bu sistemde  $R_0$  kararsız (dengesiz) direnç, çalışma elektrodu ve referans elektrot arasındaki dirençtir.  $R_p$  polarizasyon direnci elektrot/çözelti arayüzeyindedir.  $R_p$  elektrokimyasal reaksiyonun derecesinden hesaplanır.

Kapasitans ölçümleri adsorpsiyon ve desorpsiyon reaksiyonları hakkında bilgi verir. Difüzyon kontrollü elektrokimyasal reaksiyonlar, polarizasyon direncinden çok yük transfer direncine bağlıdır.

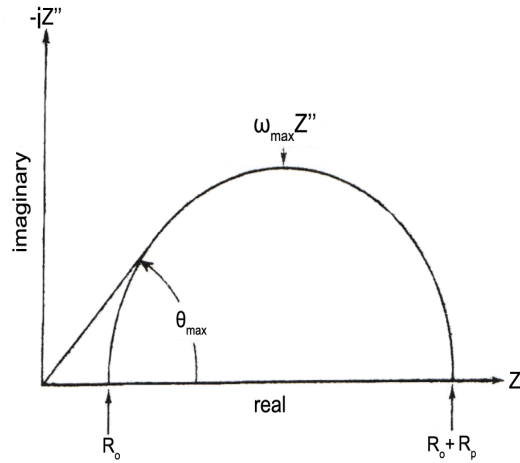
Ac empedans ölçümlerinin amacı elektrokimyasal sistemi doğrulamak, elektrokimyasal sisteme uygun eşdeğer devre modelini kurmaktır. Bu sistem için karakteristik frekans 0,001-10000 Hz aralığındadır.

Ac empedans ölçümlerinin deneysel verileri çeşitli frekanslardadır. E' ve E'' gerçek ve sanal gerilimin komponentleri ve I' ve I'' gerçek ve sanal akımın komponentleri olarak gösterilir. Gerçek empedans Z' ve sanal empedans Z'' olarak gösterilir. Verilerden uygulanan her frekans için değişen faz ve toplam empedans hesaplanabilir. Sadece elde edilen eğrinin biçimine bakarak kimyasal sistemin doğru davranışı bulunabilir.

Nyquist grafiğinde (Şekil 2.3) Z'' ne karşı Z' çizilir. Bu grafik bir devreye uygun gelmektedir. Bu grafikten;

$$\omega^{\theta_{\max}} = 1/CR_p[(1+R_p)/R_0]^{1/2} \quad \omega^{\theta_{\max}} = 2\pi f^{\theta_{\max}}$$

kullanılarak R<sub>0</sub>, R<sub>p</sub> ve C<sub>dl</sub> hesaplanabilir.



Şekil 2.3 Nyquist grafiği

Bode grafiğinin Nyquist grafiğine göre daha fazla avantajı vardır. Bode grafiğinde ölçümler uzun zaman almaz, düşük frekanslarda R<sub>p</sub> belirlenebilir. Nyquist grafiği yüksek frekanslarda verilerin ekstrapolasyonunda daha etkilidir. Veriler dağınık olduğu zaman Bode grafiği, tam yarım daire şeklindeyse Nyquist grafiği tercih edilir.

Frekans elektrokimyasal sistemin davranışına bağlıdır. Elektrokimyasal sistem Bode grafiğiyle Nyquist grafiğine nazaran daha iyi belirlenebilir. Bazı elektrokimyasal reaksiyonlar, bir derece belirleme basamağından daha fazla olabilir. Her bir basamak sistem-empedans bileşenini temsil eder ve tam sabit dereceyi verir. Ac empedans verileri tek basamağı ayırabilir ve tek reaksiyon derecesi ya da bekleme zamanı hakkında bilgi verir.

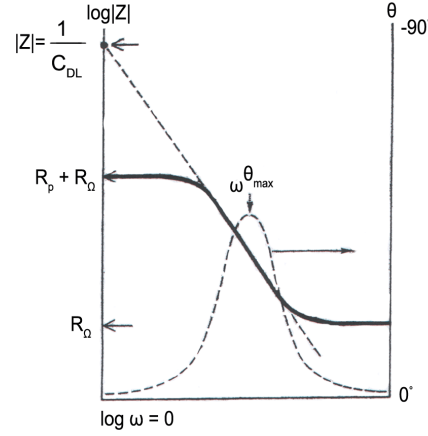
Bode grafiğinin Nyquist grafiğinden üstün avantajları vardır. Grafikte frekansın logaritması kullanılır. Grafik çok geniş frekans aralığında verilir. Bode grafiğinde frekans logaritmik olarak apsiste verilir. Böylelikle geniş empedans alanı bu apside yerleştirilir. Bu durum Bode grafiğinin bir avantajıdır. Empedans kuvvetle frekansa bağlıdır.

$\log |Z|$  ve  $\log \omega$  eğrileri  $R_p$  ve  $R_0$  değerleridir. Yüksek frekanslarda, ohmik direnç empedanstan üstündür ve  $\log (R_0)$  yüksek frekanstaki horizontal eğriden okunur. Düşük frekanslarda, polarizasyon direnci  $\log (R_0 + R_p)$ 'yi verir. Bu değer düşük frekanstaki horizontal yaydan okunabilir. Orta frekanslarda, grafik düz çizgi şeklindedir ve bunun eğimi -1'dir. Bu çizginin  $\log |Z|$  ekstrapolasyonunda apsis  $\omega = 1$  ( $\log \omega = 0$ ,  $f = 0,16$  Hz)  $C_{dl}$  ile ilişkisi şu şekildedir:

$$|Z| = 1/C_{dl}\omega \quad \omega = 2\pi f$$

Çift tabaka kapasitansı  $C_{dl}$  su eşitlikle hesaplanır:

$$\omega_{\theta_{max}} = [(1/C_{dl}R_p)(1+R_p/R_0)]^{1/2}$$

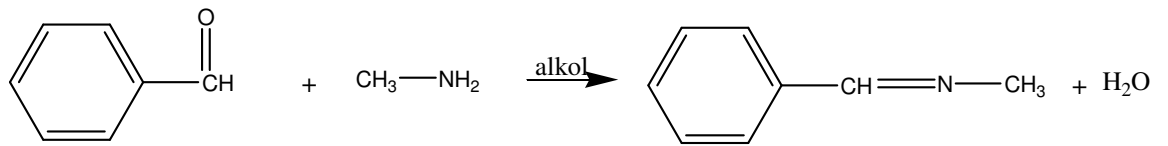


Şekil 2.4 Bode grafiği

Bode grafiği (Şekil 2.4) Nyquist grafiğine göre daha kullanışlı bir metottür. Ölçüm zamanı kısadır. Veriler dağınık olduğu zaman Bode grafiği daha uygundur. Bazı elektrokimyasal reaksiyonlar bir derece basamağından daha fazladır. Her bir basamak sistem empedans komponentlerini temsil eder ve tam reaksiyon derece sabitini verir. Elektrokimyasal empedans deneyleri bu basamakları ayırt eder ve takip eden basamak dereceleri ya da bekleme zamanları hakkında bilgi verir. Bode grafiğinin dezavantajı ise eğer devrenin değeri değişirse eğrinin biçimi de değişmektedir.

## 2.4 Schiff Bazları

Karbonil bileşiği ve primer aminden nötral ortamda, genellikle alkollü çözeltilerde kondenzasyon reaksiyonları sonucunda meydana gelir.



Şekil 2.5 Schiff bazı sentezi

Korozyon çalışmalarında Schiff bazlarının tercih edilme sebepleri;

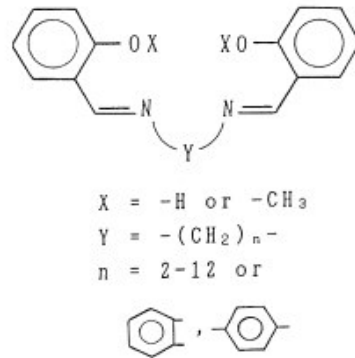
- 1) Sentezi sırasında yan ürün oluşumunun az olması,
- 2) Yüksek saflıkla elde edilebilmeleri,

- 3) Aromatik halkada V. ve VI. gruptaki elementleri (azot, fosfor, arsenik, oksijen, sülfür, selenyum) içeren Schiff bazlarının sentezinin yapılabilmesi,
- 4)  $\pi$  orbitalleri içermeleri,
- 5) Ucuz ve kolay elde edilebilmeleri şeklinde sıralanabilir.

## 2.5 Konuyla İlgili Yapılan Çalışmalar

Schiff bazları ile ilgili yapılan korozyon çalışmaları etkin olarak 1990'lı yıllarda başlamıştır. Göze çarpan ilk çalışma 1995 yılında Gomma ve arkadaşları tarafından alüminyum için yapılmıştır. Bu çalışmada N-salisiliden, N,N'-dibenziliden kullanılarak HCl ortamında alüminyumun korozyonu araştırılmış, Schiff bazlarının anilin ve etilendiamin bileşiklerine kıyasla daha etkin birer inhibitör oldukları belirtilmiştir. Araştırmacılar bu etkinin esasen azot atomu üzerindeki elektronlardan kaynaklandığını vurgulamışlardır.

Shokry *et al.* (1998) yılında, yaptıkları çalışmada çelik üzerine Schiff bazlarının etkisi su ve asit ortamlarında polarizasyon ve empedans yöntemleri ile araştırılmıştır. Çalışmada Schiff bazı olarak çeşitli salisilaldehit türevleri kullanılmıştır. (Şekil 2.6)

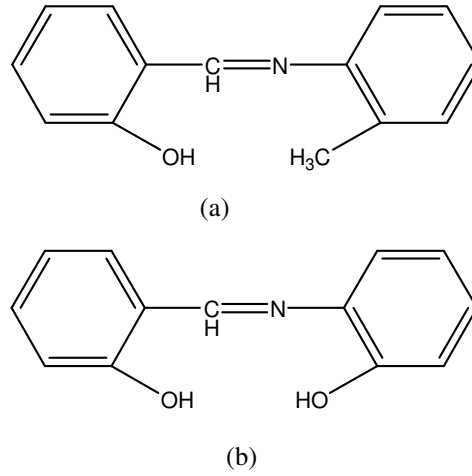


Şekil 2.6 1998 yılında Shokry ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları

Yapılan çalışmanın sonucu olarak Schiff bazlarının artan konsantrasyon ve metilen grupları ile daha etkin birer inhibitör gibi davrandıkları belirtilmiştir.

Bilgiç *et al.* (1999) yılında, yaptıkları çalışmada N-(1-toluidin) salisilaldiminin inhibitör etkisini polarizasyon teknikleri ile araştırılmıştır. Bu çalışmada bileşiğin krom nikel çeliği için HCl ortamında etkin bir inhibitör olduğu belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın artması ile inhibitör etkinliğinin arttığı tespit edilmiştir. Araştırmacılar, inhibitör etkinliğinin fenolik ve imin gruplarının demir ile koordinasyon bağı oluşturması sonucu ortaya çıktığını vurgulamışlardır.

Bilgiç ve Çalışkan,(2001) yılında 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında krom nikel çeliği çalışma elektrodu olarak kullanmışlar ve polarizasyon tekniği ile aşağıdaki Schiff bazlarıyla çalışmışlardır (Şekil 2.7).



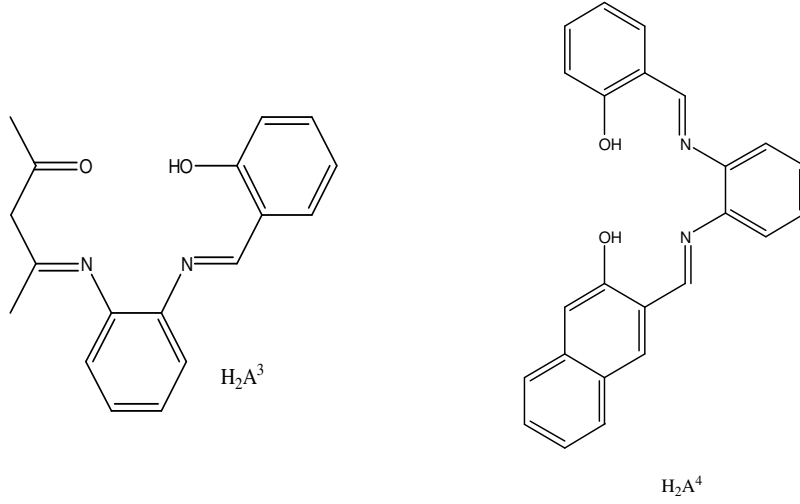
Şekil 2.7 2001 yılında Bilgiç ve Çalışkan'ın çalıştıkları Schiff bazları

( a ) : N-(1-toluidin)salisilaldimin

( b ) : N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin

Adsorpsiyon hem aromatik sistemin  $\pi$  elektronlarının hem de elektronegatif O ve N atomlarının etkisi sonucudur. İki bileşiğin de adsorpsiyon etkisi hemen hemen aynıdır. Bunun sebebini iki molekülün de yapılarının benzer olmasına bağlamışlardır.

Hosseini *et al.* (2003) yılında, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında çelik elektrot ile kütle kaybı, polarizasyon ve empedans tekniklerini kullanarak aşağıdaki Schiff bazlarıyla çalışmışlardır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 2003 yılında Hosseini ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları

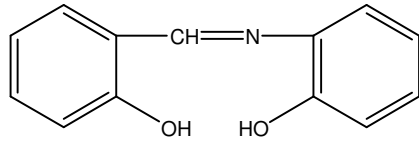
H<sub>2</sub>A<sup>3</sup>: N,N'-orto-fenilen(salisilaldimin-asetilaseton-imin)

H<sub>2</sub>A<sup>4</sup>: N,N'-orto-fenilen(salisilaldimin-2-hidroksi-1-naftaldimin)

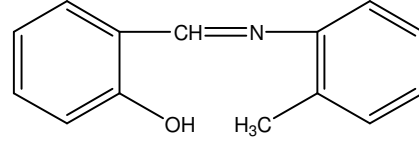
İnhibitör etkinliği: H<sub>2</sub>A<sup>4</sup> > H<sub>2</sub>A<sup>3</sup>

Adsorpsiyon hem aromatik sistemin  $\pi$  elektronlarından, hem de elektronegatif O ve N atomlarından kaynaklanmaktadır. H<sub>2</sub>A<sup>4</sup> bileşiğinin inhibitör etkinliğinin büyük olmasının sebebini ise molekül ağırlığının büyük olmasına ve molekül yapısının farklı olmasına bağlamışlardır.

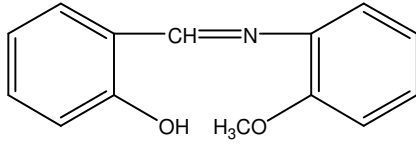
Emregül *et al.* (2003) yılında, 1 M HCl asit ortamında çelik elektrot ile yaptıkları bir çalışmada aşağıda verilen Schiff bazlarının inhibitör etkisi araştırılmıştır (Şekil 2.9).



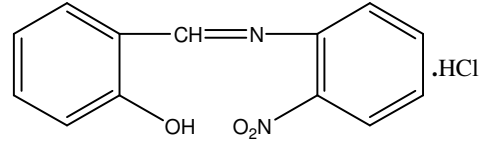
N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin  
Salhp



N-(2-metilfenil)salisilaldimin  
Salmp



N-(2-metoksifenil)salisilaldimin  
Salmop



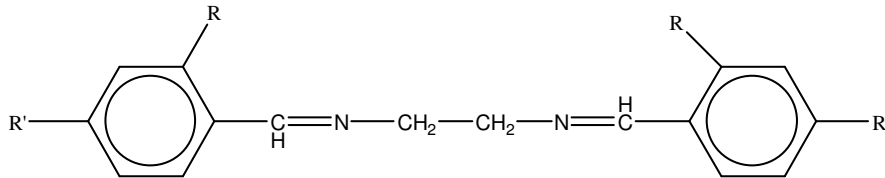
N-(2-nitrofenil)salisilaldimin.HCl  
Salnp.HCl

Şekil 2.9 2003 yılında Emregül, Kurtaran ve Atakol'un çalıştıkları Schiff bazları

Bileşiklerin inhibitör etkinliği aşağıdaki sırada azalmaktadır.

Salmp > Salhp > Salmop > Salnp.HCl

Agrawal *et al.* (2004) yılında, 0,25 M ve 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında çinko ile aşağıdaki Schiff bazlarıyla çalışmışlardır (Şekil 2.10).



R = R' = H EDDB    R = H , R' = -OCH<sub>3</sub> EDMDB    R = OH , R' = H EDSS

Şekil 2.10 2004 yılında Agrawal ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları

EDDB : etilendiamin N, N'-dibenziliden

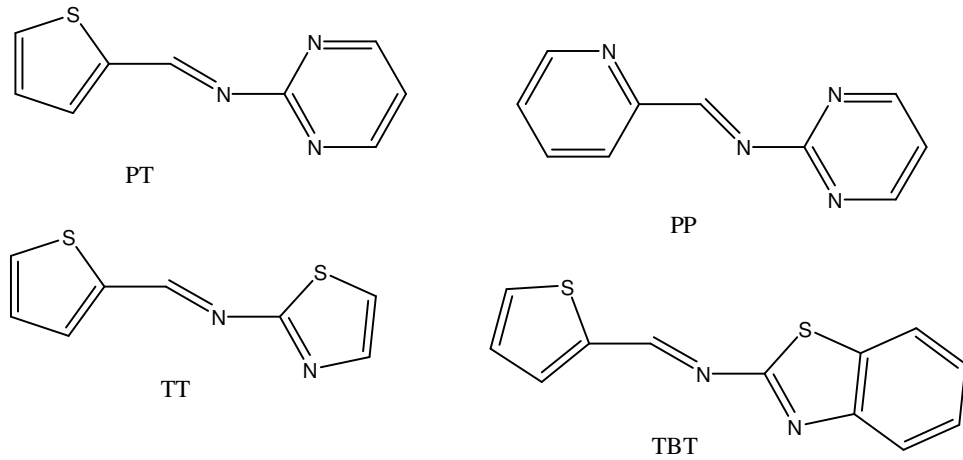
EDMDB : etilendiamin N, N'-di-(p-metoksibenziliden)

EDSS : etilendiamin N,N'-disalisiliden

Inhibitör etkinliği : EDDB < EDMDB < EDSS

Bileşiklerdeki inhibitör etkinliklerinin farklı olması, halkaya bağlı olan gruplardan kaynaklanmaktadır. Bileşiklerdeki  $-OCH_3$  ve  $-OH$  grupları indüktif etki göstererek benzen halkasını aktive ederler.

Yurt *et al.* (2004) yılında, 0.1 M HCl ortamında çalışma elektrodu olarak karbon çelik kullanarak, aşağıdaki Schiff bazlarıyla (Şekil 2.11) polarizasyon ve empedans teknikleri ile çalışmışlardır.



Şekil 2.11 2004 yılında Yurt ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları

PT : 2-((1E)-2-aza-2-pirimidin-2-ylvinil)tiyofen

PP : 2-((1Z)-1-aza-2-(2-piridil)vinil)pirimidin

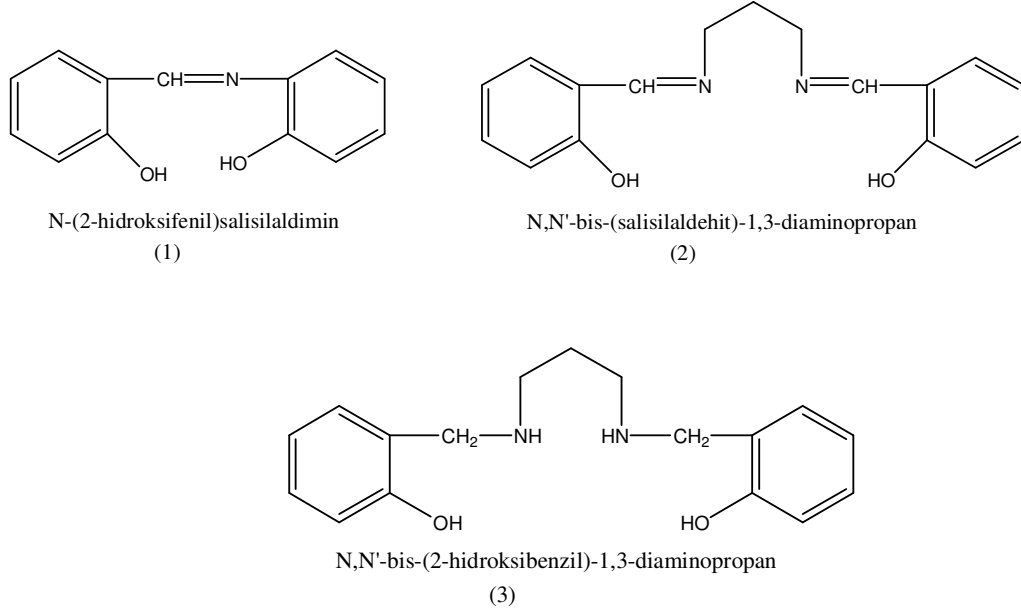
TT : 2-((1E)-2-aza-2-(1,3-tiazol-2-yl)vinil)tiyofen

TBT : 2-((1Z)-1-aza-2-(2-tienil)vinil)benzotiazol

İnhibitör etkinliği : PT > PP > TT > TBT

İnhibitör etkinliklerinin bu şekilde sıralanmasını “PT bileşiğinin halkasındaki  $\pi$  elektronlarının, PP bileşiğinkinden daha fazla olması PT bileşiğinin inhibitör etkinliğinin daha fazla olmasına neden olmaktadır. Serbest  $\pi$  elektronlarının bulunması ( $-C=N$ ) bağındaki azot üzerinde elektron yoğunluğunun artmasına sebep olmaktadır. TT bileşiğinde ise tiazol grubunun bulunması, inhibisyon etkisinin PT bileşiğinden daha küçük olmasına neden olmaktadır” şeklinde yorumlamışlardır.

Emregül ve Atakol (2004) yılında, 1 M HCl ortamında çalışma elektrodu olarak demir kullanarak aşağıdaki Schiff bazlarıyla çalışmışlardır (Şekil 2.12).

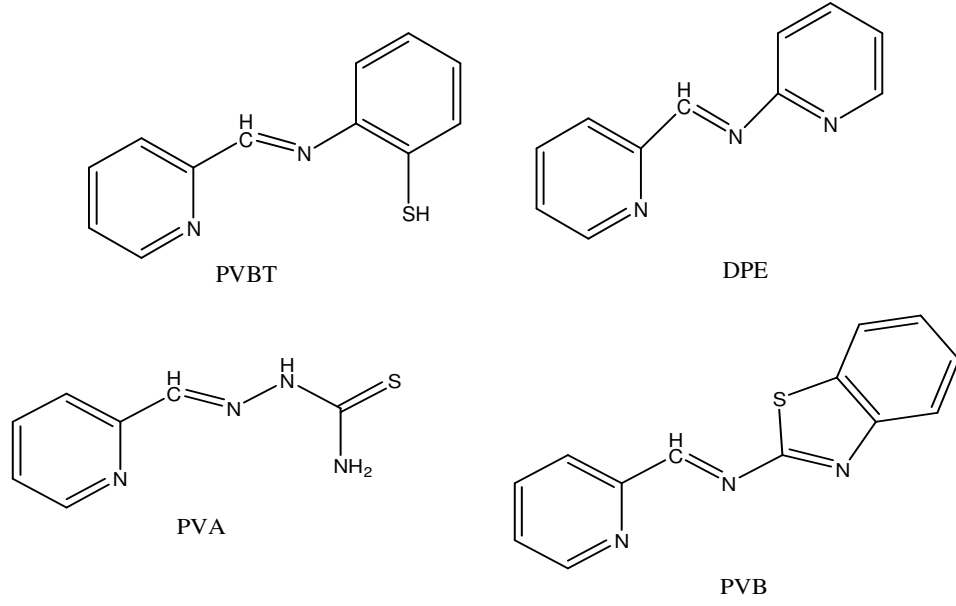


Şekil 2.12 2004 yılında Emregül ve Atakol'un çalıştıkları Schiff bazları

İnhibitör etkinliği : (3) > (2) > (1)

Adsorpsiyon gerek aromatik sistemin  $\pi$  elektronları gerekse elektronegatif O ve N atomlarının etkisi sonucudur. (2) numaralı bileşiğin molekül ağırlığı (1) numaralı bileşikten fazla olduğu için inhibitör etkisi daha fazladır. (1) ve (2) numaralı bileşikte molekülün adsorpsiyonu fenolik grup ve imin gruplarının arasındadır. (3) numaralı bileşikte ise; fenolik grup ve elektronegatif azot atomu arasındadır. En yüksek inhibisyon etkisi (3) numaralı bileşikte dir. Asit çözeltisinde (3) numaralı bileşik çok kararl ıdır.

Yurt *et al.* (2005) yılında, 0.1 M HCl asit ortamında çalışma elektrodu olarak karbon çelik kullanmışlar ve aşağıdaki Schiff bazlarıyla (Şekil 2.13), polarizasyon ve empedans teknikleri kullanarak çalışmışlardır.



Şekil 2.13 2005 yılında Yurt ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları

PVBT : 2-((1Z)-1-aza-2-(2-piridil)vinil)benzen-1-tiyol

DPE : (1Z)-1-aza-1,2-di(piridil)ethen

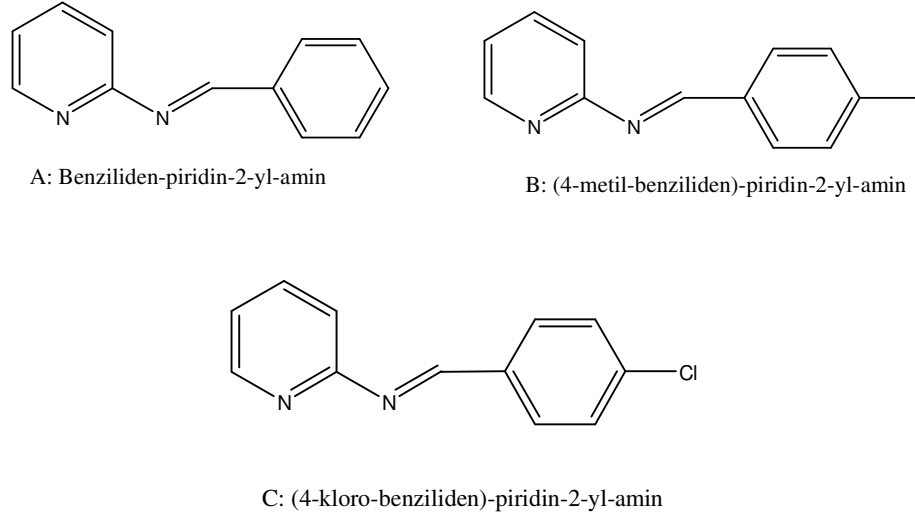
PVA : [(1Z)-1-aza-2-(2-piridil)vinil]amino]benzen-1-tiyon

PVB : 2-((1Z)-1-aza-2-(2-piridil)vinil)benzotiazol

İnhibitör etkinliği : PVBT > DPE > PVA > PVB

PVBT ve DPE bileşiklerinin inhibitör etkinliklerinin farklı olması PVBT bileşğinde bulunan tiyofenol grubudur. –SH grubu imin bağı üzerinde elektron yoğunluğunun artmasına sebep olmakta ve bu nedenle PVBT bileşğinin inhibitör etkinliği DPE bileşğine göre daha fazla görülmektedir.

Ashassi-Sorkhabi *et al.* (2005) yılında 1 M HCl ortamında çalışma elektrodu olarak çelik kullanarak ağırlık azalması, polarizasyon ve empedans teknikleri kullanarak aşağıdaki Schiff bazlarıyla çalışmışlardır (Şekil 2.14).

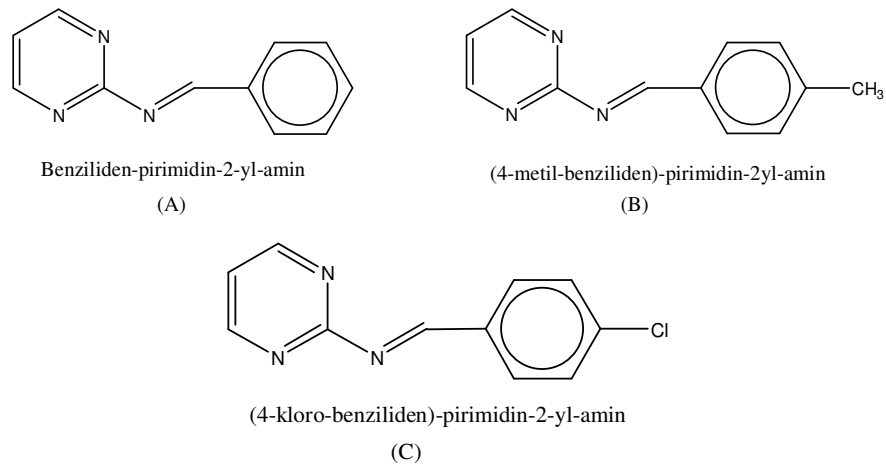


Şekil 2.14 2005 yılında Sorkhabi ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları

İnhibitör etkinliği : C > B > A

Bazın yapısındaki elektron salıcı grup, (-C=N-) bağındaki azot üzerinde elektron yoğunluğunun artmasına sebep olmaktadır. Klor içeren Schiff bazının inhibisyon etkisi daha fazladır.

Ashassi-Sorkhabi *et al.* (2005) yılında, 1 M HCl ortamında çelik elektrot kullanarak yaptıkları bir başka çalışmada elektron salıcı grupların artırılmasının inhibitör etkinliğine etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla aşağıda verilen Schiff bazlarını kullanmışlardır (Şekil 2.15).

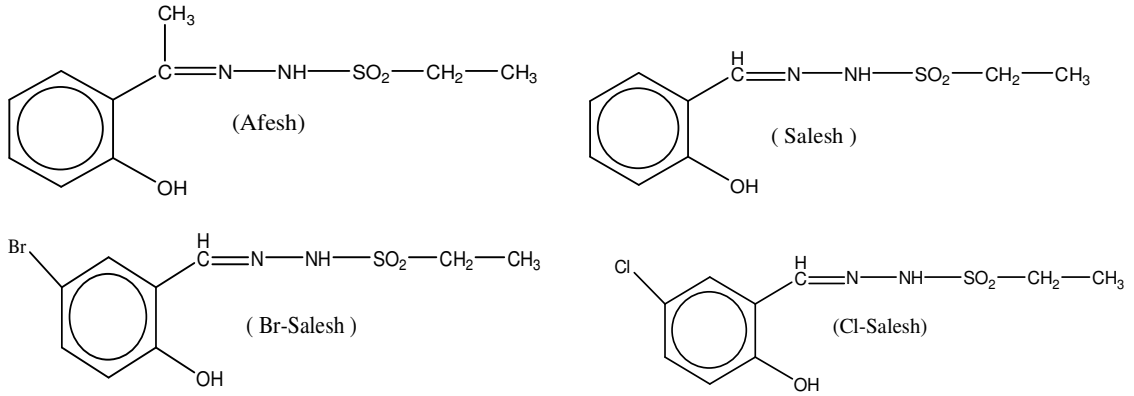


Şekil 2.15 2005 yılında Sorkhabi ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları

İnhibitör etkinliği : (C) > (B) > (A)

Yapılan çalışmada, Schiff bazın yapısında elektron salıcı grup olmasının, (-C=N-) bağındaki azot üzerinde elektron yoğunluğunu arttıracığı ve buna bağlı olarak, inhibisyon derecesinin artacağı gösterilmektedir. Bu durum, yapısında klor bağlı olan (C) bileşiğinin en yüksek inhibitör etkinliği göstermesini açıklamaktadır.

Aytaç *et al.* (2005) yılında, 0.1 M HCl ortamında, çalışma elektrodu olarak alüminyum kullanarak, aşağıdaki Schiff bazlarıyla (Şekil 2.16) hidrojen ölçümü ve empedans teknikleri ile çalışmışlardır.



Şekil 2.16 2005 yılında Aytaç ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları

Afesh : 2-hidroksiasetofenonetansülfonilhidrazon

Salesh : Salisilaldehit-etansülfonilhidrazon

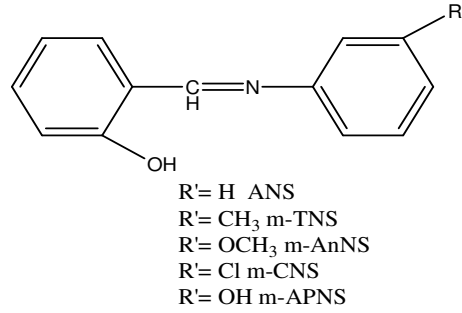
Br-Salesh : 5-bromosalisilaldehitetansülfonilhidrazon

Cl-Salesh : 5-klorosalisilaldehitetansülfonilaldehit

İnhibitör etkinliği : Afesh < Salesh < Cl-Salesh < Br-Salesh

Br-Salesh bileşiğinin molekül ağırlığının, Cl-Salesh bileşiğinden daha fazla olması nedeniyle inhibitör etkinliği en fazla olan bileşik Br-Salesh' tir. Afesh'deki metil grubu sterik engel yaratması adsorpsiyonu zorlaştırmaktadır. Bu yüzden de elektrot yüzeyinde Afesh bileşiğinin adsorplanması Salesh'e göre daha az olur.

Talati *et al.* (2005) yılında, 0.25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında çalışma elektrodu olarak çinko kullanarak aşağıdaki Schiff bazlarıyla (Şekil 2.17) polarizasyon tekniği ile çalışmışlardır.



Şekil 2.17 2005 yılında Talati ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları

ANS : anilin-N-salisiden

m-TNS : m-toluiden-N-salisiliden

m-AnNS : m-anisiden-N-salisiliden

m-CNS : m-kloroanilin-N-salisiliden

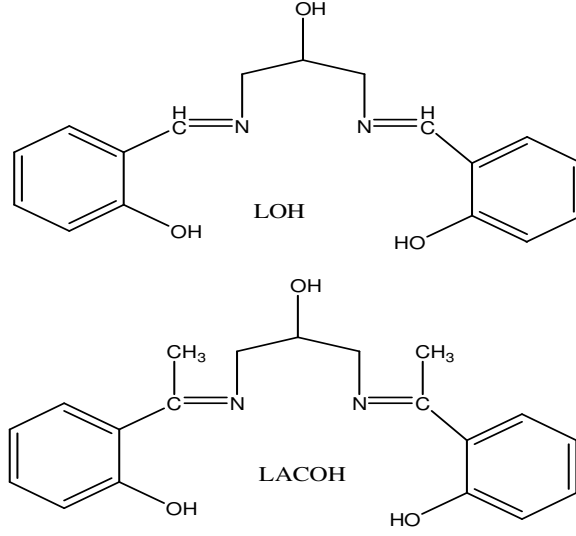
m-APNS : m-aminofenol-N-salisiliden

0.25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında inhibitör etkinliği: m-APNS < m-TNS < m-AnNS < ANS < m-CNS

0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında inhibitör etkinliği: m-CNS < m-APNS < m-AnNS < m-TNS < ANS

Adsorpsiyon imin grubundaki azot ve aromatik halka arasındadır. Schiff bazlarının inhibitör etkinlikleri arasında çok az fark vardır.

Emregül *et al.* (2005) yılında, 2M HCl ortamında çalışma elektrodu olarak çelik kullanarak, aşağıdaki Schiff bazlarıyla (Şekil 2.18) kütle kaybı metodu, polarizasyon ve empedans spektrometri teknikleri kullanarak çalışmışlardır.



Şekil 2.18 2005 yılında Emregül ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları

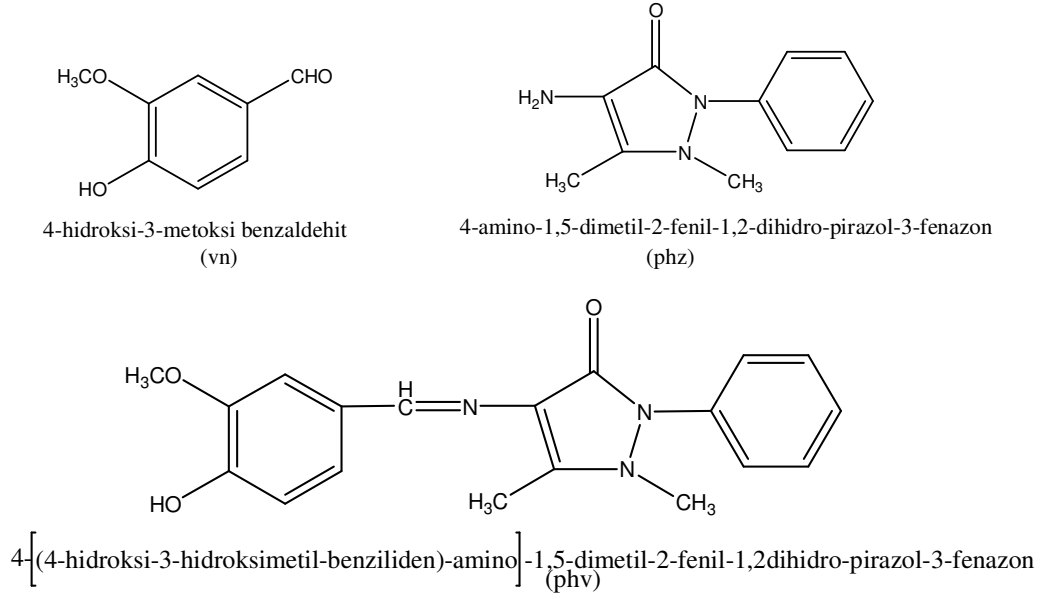
LOH : N,N'-Bis(Salisiden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin

LACOH : N,N'-Bis(2-hidroksiasetofeniliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin

İnhibitör etkinliği : LACOH > LOH

Adsorpsiyon gerek aromatik sistemin  $\pi$  elektronlarının gerekse elektronegatif O ve N atomlarının etkisi sonucudur. LACOH bileşiğinin inhibisyon etkinliğinin fazla olmasının sebebi, bileşikte bulunan metil gruplarıdır. Metil grubu elektron salıcı gruptur. Bu nedenle (C=N) bağındaki azot üzerinde elektron yoğunluğunu artırır. İnhibisyon derecesinin artmasını, bileşikte bulunan metil grubundan dolayı (C=N) bağındaki azot üzerindeki elektron yoğunluğunun artmasına bağlamışlardır.

Emregül ve Hayvalı (2006) yılında, 2 M HCl ortamında çalışma elektrodu olarak çelik kullanarak aşağıdaki Schiff bazlarıyla çalışmışlardır (Şekil 2.19).

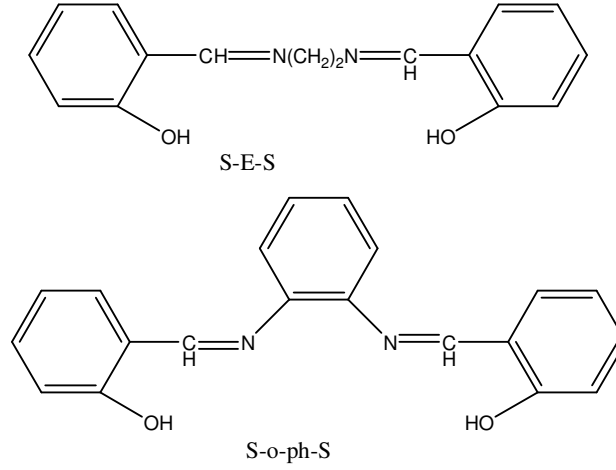


Şekil 2.19 2006 yılında Emregül ve Hayvalı'nın çalıştıkları Schiff bazları

Inhibitör etkinliği : phv > phz > vn

Phv bileşiğindeki (-OCH<sub>3</sub>) elektron salıcı gruptur. Bu nedenle (-C=N) bağındaki azot üzerinde elektron yoğunluğu artar. Elektron yoğunluğu arttıkça inhibisyon derecesi artar. Moleküldeki π elektronlarının sayısı adsorpsiyon reaksiyonlarında belirleyici faktördür.

Esteshamzade *et al.* (2006) yılında 0.88 M NaCl ve 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında çalışma elektrodu olarak bakır kullanarak polarizasyon ve empedans teknikleri ile aşağıdaki Schiff bazlarıyla çalışmışlardır (Şekil 2.20).



Şekil 2.20 2006 yılında Esteshamzade ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları

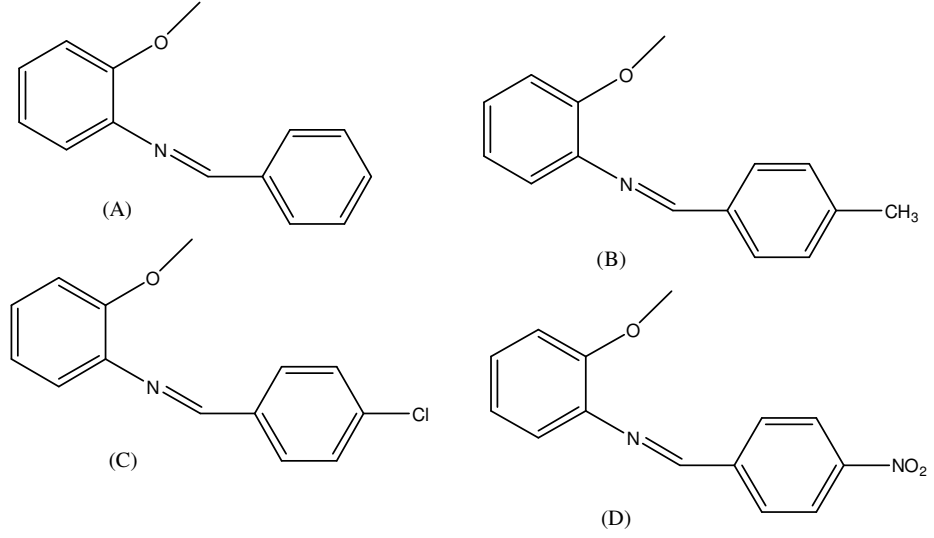
S-E-S : N,N'-etilen-bis(salisilidenimin)

S-o-ph-S : N,N'-o-fenilen-bis(salisilidenimin)

İnhibitör etkinliği: S-o-ph-S > S-E-S

Adsorpsiyon gerek aromatik sistemin  $\pi$  elektronlarının gerekse elektronegatif O ve N atomlarının etkisi sonucu gerçekleşmektedir. S-o-ph-S bileşiğinin inhibitör etkinliğinin büyük olmasının sebebini ise molekül ağırlığının büyük olmasına ve molekül yapısının farklı olmasına bağlamışlardır.

Ashassi-Sorkhabi *et al.* (2006) yılında 1 M HCl ortamında çalışma elektrodu olarak alüminyum kullanarak ağırlık azalması, polarizasyon ve empedans teknikleri ile aşağıdaki Schiff bazlarıyla çalışmışlardır (Şekil 2.21).



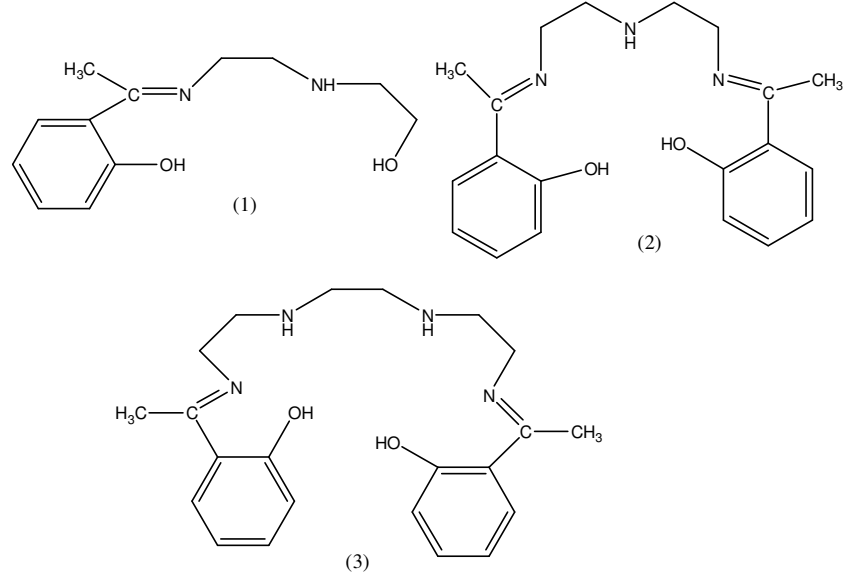
Şekil 2.21 2006 yılında Ashassi-Sorkhabi ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları

- (A) : Benziliden-(2-metoksi-fenil)-amin  
 (B) : (2-metoksi-fenil)-(4-metil-benziliden)-amin  
 (C) : (4-kloro-benziliden)-(2-metoksi-fenil)-amin  
 (D) : (4-nitro-benziliden)-(2-metoksi-fenil)-amin

İnhibitör etkinliği : (A) > (B) > (C) > (D)

Yazarların sonuçlarından inhibitörün benzen halkasında  $-CH_3$  ve  $-Cl$  gibi elektron salıcı gruplar bulunması inhibisyon etkisinin düşmesine sebep olduğu belirtilmiştir. Schiff bazı protonlanmıştır. Schiff bazı pozitif yüklüdür elektrostatik çekim kuvvetiyle negatif yüklenmiş metal yüzeyine adsorbe olmuştur.

Emregül *et al.* (2006) yılında, 2M HCl ortamında çalışma elektrodu olarak çelik kullanarak aşağıdaki Schiff bazlarıyla (Şekil 2.22) kütle kaybı metodu, polarizasyon ve empedans spektrometri yöntemleri ile çalışmışlardır.



Şekil 2.22 2006 yılında Emregül ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları

(1): (E)-2-(1-(2-(2-hidroksietilamino)etilimino)etil)fenol

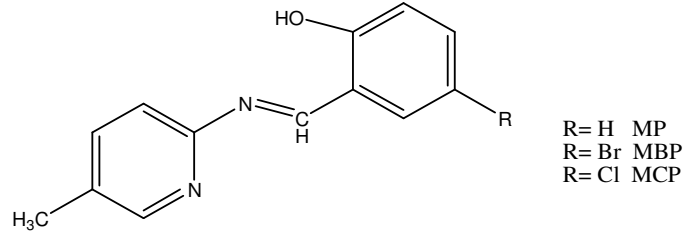
(2):2,2'-(1E,1'E)-1,1'-(2,2'-azanediylbis(etan-2,1-diyl))bis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(etan-1-yl-ylidene)difenol

(3): 2,2'-((2E,12E)-3,6,9,12-tetraazatetradeca-2,12-dien-2,13-diyl)difenol

İnhibitör etkinliği : (3) > (2) > (1)

Bileşiklerin çelik elektrot yüzeyinde adsorplanması hem aromatik sistemin  $\pi$  elektronlarının, hem de elektronegatif O ve N atomlarının etkisi sonucudur. (3) numaralı bileşiğin inhibitör etkinliğinin büyük olmasının sebebi ise molekül ağırlığının büyük olmasından ve molekül yapısının farklı olmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır.

Yurt *et al.* (2006) yılında 0.1 M HCl ortamında, alüminyum çalışma elektrodu ile, ağırlık azalması, polarizasyon ve empedans tekniklerini kullanarak, aşağıdaki Schiff bazlarıyla çalışmışlardır (Şekil 2.23).



Şekil 2.23 2006 yılında Yurt ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları

MP : 2-[2-aza-2-(5-metil(2-piridil))vinil]fenol

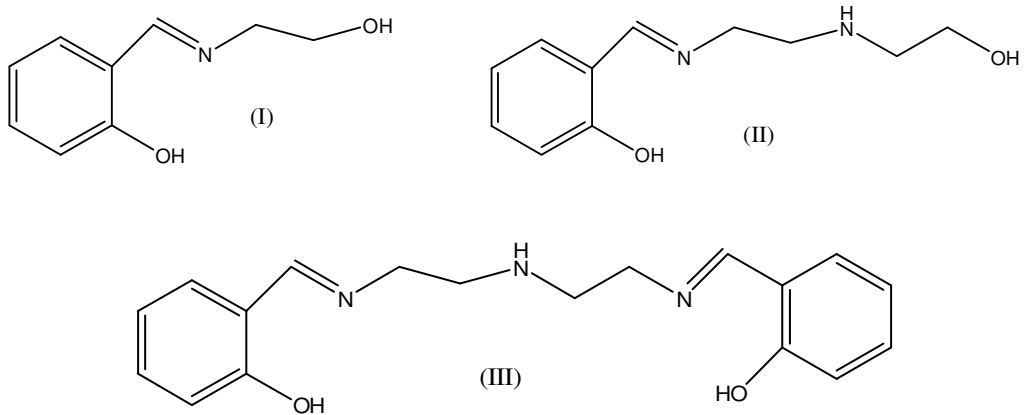
MBP : 2-[2-aza-2-(5-metil(2-piridil))vinil]-4-bromofenol

MCP : 2-[2-aza-2-(5-metil(2-piridil))vinil]-5-klorofenol

İnhibitör etkinliği: MCP > MBP > MP

Bazın yapısındaki elektron salıcı grup, (-C=N-) bağındaki azot üzerinde elektron yoğunluğunun artmasına sebep olmaktadır. Klorun daha elektronegatif olması, elektron yoğunluğunu daha fazla artıracığından klor içeren Schiff bazının inhibisyon etkisi daha fazla olmasına neden olmaktadır.

Küstü *et al.* (2007) yılında 2 M HCl ortamında, çelik çalışma elektrodu ile, 298 K'de kütle kaybı metodu, polarizasyon ve empedans spektrometresi tekniklerini kullanarak aşağıdaki Schiff bazlarıyla çalışmışlardır (Şekil 2.24).



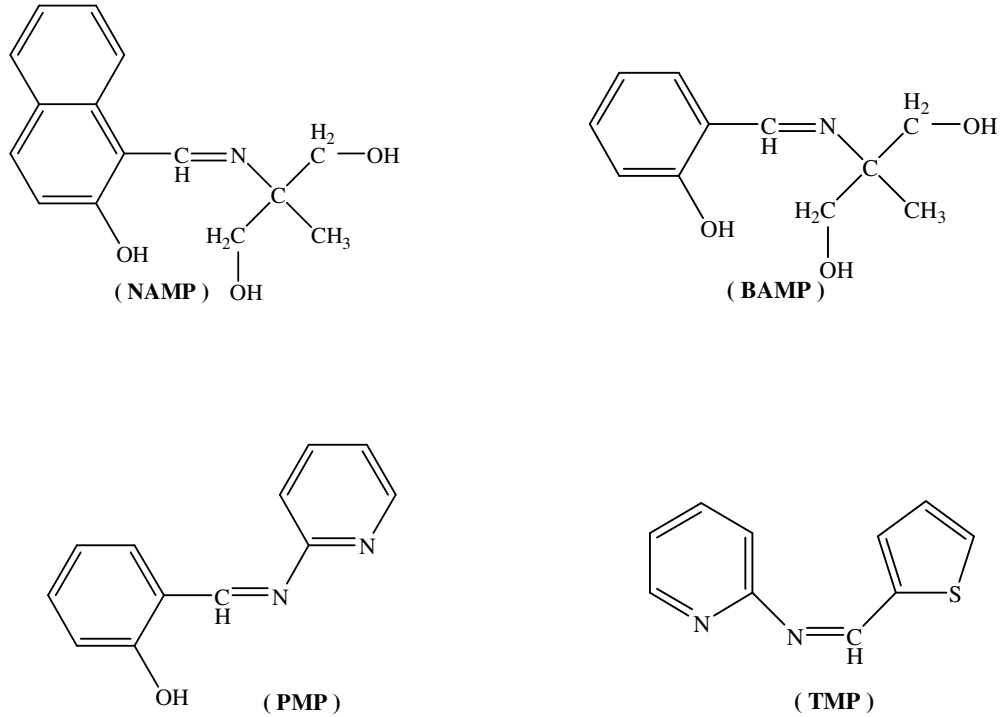
Şekil 2.24 2007 yılında Küstü ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları

- (I) : 2-{(E)-[(2-hidroksietil)imino]metil} fenol  
 (II) : 2-[(E)-({2-[(2-hidroksietil)amino]etil} imino)metil]fenol  
 (III) : 2,2'-{iminobis[etan-2,1-dinitrilo(E)metiliden]} difenol

İnhibitör etkinliği: (III) > (II) > (I)

Adsorpsiyon gerek aromatik sistemin  $\pi$  elektronlarının gerekse elektronegatif O ve N atomlarının etkisi sonucudur. (III) numaralı bileşiğin inhibitör etkinliğinin büyük olmasının sebebi ise molekül ağırlığının büyük olması ve molekül yapısının geniş olmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır.

Leçe *et al.* (2008) yılında , 2M HCl ortamında, çelik elektrot kullanarak, 298 K'de ağırlık azalması, polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemlerini kullanarak, aşağıdaki Schiff bazı türevleri ile çalışmışlardır (Şekil 2.25)



Şekil 2.25 2008 yılında Leçe ve arkadaşlarının çalıştıkları Schiff bazları

- ( NAMP ) : 2-[ ( 2-hidroksinaftalin-1-yl) metilen amino ]-2- metilpropan-1,3- diol  
( BAMP ) : 2-( 2- hidroksibenzilidenamino ) - 2 - metilpropan-1,3-diol  
( PMP ) : 2-[ ( piridin-2-ylimino) metil ] fenol  
( TMP ) : N-( tiyofen-2-ylmetilen ) piridin-2-amino

İnhibitör etkinliği : TMP > PMP > NAMP > BAMP

İnhibisyon, bileşiklerin adsorpsiyon ile çelik elektrot yüzeyindeki aktif bölgeleri bloke etmesiyle gerçekleşir. Farklı inhibisyon etkinliğinin görülmesinin sebebi bileşiklerin yapısının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. TMP bileşiğinin en yüksek inhibisyon etkisi göstermesinin nedeni, heterosiklik yapıda N ve S atomlarının birlikte bulunmasıdır.

Yapılan çalışmalarda sonuç olarak;

- 1) Schiff bazları, bir inhibitörde bulunması gereken özelliklerin büyük bir bölümünü taşımaktadır.
- 2) Özellikle aromatik grup içeren Schiff bazlarının inhibitör etkinliği daha fazladır.
- 3) Schiff bazları asit ortamı için iyi inhibitör özelliği göstermektedir.
- 4) İnhibitör etkinliğine molekül yapısı, büyüklüğü, donör grupların bulunması etki etmektedir.

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1 Cihaz**

Yapılan çalışmadaki ölçümler, bilgisayar kontrollü olarak Volta Lab PGZ 301 Voltmaster5 programı kullanılarak alındı. Kullanılan elektroda ön işlem uygulandıktan sonra elektrot, içerisinde 2M HCl bulunan hücre içerisine daldırılarak, korozyon potansiyelinin dengeye gelmesi için 30 dakika beklendi.

Empedans ölçümlerinde, Nyquist eğrisi için, 10000 Hz - 20 mHz frekans aralığında lineerliği sağlamak için,  $\pm 5$  mV dalga genliğinde çalışıldı. LSV ölçümleri için 0.1 mV/s tarama hızında denge potansiyelinden anodik ve katodik yönde  $\pm 10$  mV olarak tarandı.

#### **3.2 Hücre**

Çalışma hücresi olarak, üç elektrot sistemi olan, 100 ml hacimli bir Pyrex hücre kullanıldı. Sıcaklık kontrolünü sağlamak amacıyla çift cidarlı bir hücre seçildi. Böylelikle sadece oda sıcaklığında değil, belirlenen bütün sıcaklıklarda kolaylıkla sıcaklık sabit tutulabildi.

#### **3.3 Elektrotlar**

Yapılan deneylerde kullanılan çalışma elektrodu, 5 mm çapındaki ST-42 çeliğinin, epoksiye gömülmesiyle hazırlandı. Kullanılan çalışma elektrodunun yüzey alanı 0,503 cm<sup>2</sup> dir. ST-42 çelik elektrodu %0,22 C, %0,05 P, %0,05 S, %99,68 Fe bileşimindedir. Karşit elektrot olarak platin elektrot, referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanıldı.

#### **3.4 Çalışma Elektroduna Uygulanan Önışlemler**

Çalışma elektrodu her ölçümden önce etanol çözeltisine daldırıldı, sonra bidestile suyla yıkandı. Ardından sırayla 600 ve 1200' lük zımpara kağıdıyla elektrot yüzeyi

temizlendi. Tekrar bidestile su ve etanol çözeltisi ile yıkandıktan sonra ölçüm almak üzere çalışma hücre sine daldırıldı.

### 3.5 Çalışma Sırasında Kullanılan Çözeltiler

#### 3.5.1 Hidroklorik asit çözeltisinin hazırlanması

Ölçümlerin hepsi 2M Hidroklorik asit ortamında alındı. Kullanılan 2M Hidroklorik asit hazırlanırken, gerekli hesaplamalar yapılarak % 37'lik HCl' den 165,78 ml HCl alınması gerektiği belirlendi. Bu miktar ölçülerek 1000 ml' ye tamamlandı ve stok asit çözeltisi hazırlandı. Yapılan her çalışmada bu stok çözeltiden 75 ml asit hücreye koyularak ölçüm alınmaya başlandı.

ST-42 çeliğinin HCl ortamındaki eğrileri birkaç kez alınarak standart eğri elde edildi. Bu işlem herbir çalışma sıcaklığı için ayrı ayrı yapıldı. Çalışma sıcaklıkları: 25°C (298 K), 35°C (308 K), 45°C (318 K) ve 55°C (328 K)

#### 3.5.2 Kullanılan Schiff bazlarının çözeltilerinin hazırlanması

Çalışılacak Schiff bazı çözeltileri 0.1 M 20 ml olacak şekilde gerekli miktarda tartılıp, etanolde çözümlenerek hazırlandı (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1 Belirlenen konsantrasyonlar için kullanılan inhibitör miktarları (75 ml HCl için)

C ( M )	İnhibitör Miktarı
$10^{-5}$ M	7,5 µl
$5 \times 10^{-5}$ M	0,0375 ml
$10^{-4}$ M	0,0750 ml
$5 \times 10^{-4}$ M	0,3750 ml
$10^{-3}$ M	0,750 ml
$5 \times 10^{-3}$ M	3,75 ml
$10^{-2}$ M	7,50 ml

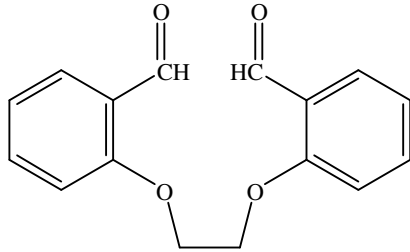
### 3.6 Deneysel metod

Ölçümlerin hepsi oksijenli ortamda alındı. Seçilen çift cidarlı, 3 elektrot sistemli hücre içerisine öncelikle hazırlanan 2M HCl' den 75 ml konuldu. Daha sonra çalışma hücresine sırayla yukarıda belirtilen konsantrasyonlarda inhibitör çözeltisi ilave edilerek, her bir konsantrasyon için en az 3 tane EIS eğrisi alındı. Bunu takiben LSV eğrileri her derişim için elde edildi. Çalışma sırasında, her bir konsantrasyon için alınan bütün ölçümler tamamlandıktan sonra, elektrot yüzeyi temizlendi.

Bu işlemlerin hepsi belirlenen her bir sıcaklık için ayrı ayrı gerçekleştirildi.

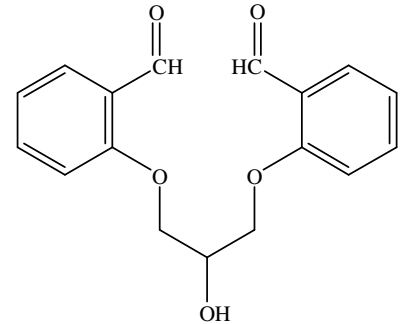
### 3.7 Çalışılan Schiff Bazlarının Sentezi

Çalışılan bütün Schiff bazlarının hepsi salisilaldehit ve ilgili aminlerden hazırlanmıştır. Salisilaldehitten önce, dialdehit bileşikleri olan DAen ve DATn (Şekil 3.1) hazırlanıp, daha sonra bu aldehit bileşikleri kondenzasyon tepkimeleri ile istenilen bileşiklere dönüştürülmüşlerdir. (Armstrong 1975)



1,4-Bis(2-formilfenil)-1,4-dioksi bütan  
pentan

( DAen )



1,5-Bis(2-formilfenil)-3-hidroksi-1,5-dioksi

( DATn )

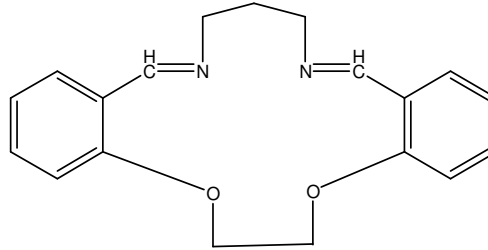
Şekil 3.1 Çalışılan Schiff bazlarının sentezi sırasında kullanılan dialdehit türevleri

(DAen) bileşiği, salisilaldehit ve 1,2-dibromo etandan hazırlanmıştır. 12,2 gram (0,1 mol) salisilaldehit alınarak uygun bir balonda 400 ml etanol içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye, içerisinde 5,6 gram (0,1 mol) KOH çözülmüş olan 200 ml su eklendi ve

karıştırılarak ısıtıldı. Elde edilen karışıma 9,5 gram (0,05 mol) 1,2-dibrommetan eklenerek geri soğutucu altında 12 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda karışıma 200 ml daha su eklenerek elde edilen karışım 6 saat boyunca kendi haline bırakıldı. Ayrılan kristaller süzüldü ve havada kurutuldu. Bileşik etanol içerisinde kristalize edildi. ( EN: 128-129 °C, verim = %55 )

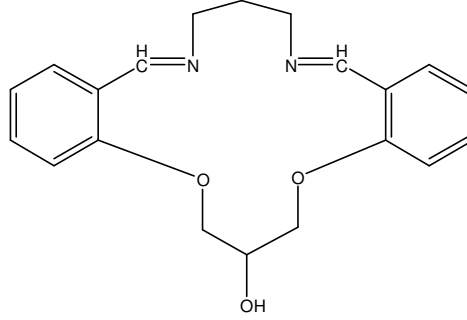
(DAtn) bileşiği ise, salisilaldehit ve 2-hidroksi-1,3-diamino propan kullanılarak hazırlanmıştır. 12,2 gram (0,1 mol) salisilaldehit uygun bir balonda 400 ml etanol içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye içerisinde 5,6 gram (0,1 mol) KOH çözülmüş olan 200 ml sulu çözelti ilave edildi ve karıştırılarak ısıtıldı. Elde edilen karışıma 6,5 gram (0,05 mol) 2-hidroksi-1,3-diklorpropan eklenerek geri soğutucu altında ve yaklaşık 24 saat karıştırılarak ısıtıldı. Bu süre sonunda çözeltiye 400 ml buzlu su eklendi ve çöken kristalin madde süzülerek ayrıldı. Elde edilen kristalin madde havada kurutuldu ve kristallendirilmeden sentezlerde kullanıldı. ( EN: 112-113,8 °C, verim = %62 )

#### ( 1 ) numaralı bileşiğin hazırlanması;



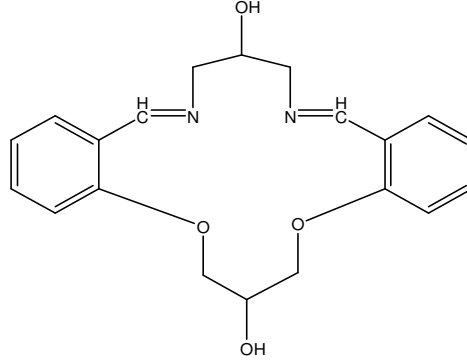
( 1 ) numaralı bileşik (DAen) ve 1,3-diamino propan kullanılarak hazırlanmıştır. 0,604 gram (0,002 mol) (DAen) yaklaşık 50 ml MeOH:Dioksan (60:40) karışımında ısıtılarak çözüldü ve karışıma 0,075 gram (0,001 mol) 1,3-diamino propan eklendi. Kendi haline bırakılan çözeltiden elde edilen kristalin madde süzülerek havada kurutuldu. (EN: 129-130,5 °C, verim > %90)

**( 2 ) numaralı bileşğin hazırlanması;**



( 2 ) numaralı bileşik (DAtn) ve 1,3-diamino propan kullanılarak hazırlanmıştır. 0,665 gram (0,002 mol) (DAtn) alınarak 50 ml metanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Elde edilen bu çözeltiliye 0,075 gram (0,001 mol) 1,3-diamino propan eklendi ve yaklaşık yarım saat ısıtılarak hacmi 30 ml olana kadar buharlaştırıldı. Bir gün boyunca kendi haline bırakılan çözeltide çöken amorf madde süzülerek ayrıldı ve havada kurutuldu. (EN: 133 °C, verim = %85)

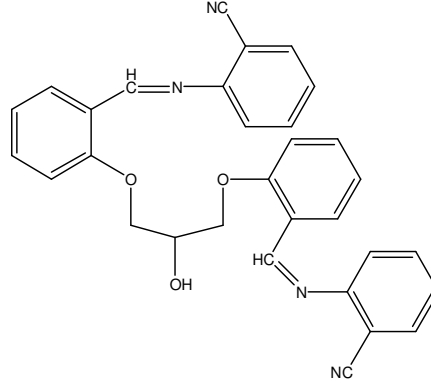
**( 3 ) numaralı bileşğin hazırlanması;**



( 3 ) numaralı bileşik (DAtn) ve 2-hidroksi-1,3-propandiamin kullanılarak hazırlanmıştır. 0,665 gram (0,002 mol) (DAtn) uygun bir behere alınıp, 50 ml metanol içerisinde ısıtılarak çözüldü. Elde edilen çözeltiliye 0,09 gram (0,001 mol) 2-hidroksi-1,3-propan eklendi ve çözelti 3 saat boyunca kendi haline bırakıldı. Bu süre sonunda çözeltiliye hacmi kadar buz eklendi ve yarım saat sonra çöken amorf katı madde süzülerek havada kurutuldu. (EN: 173 °C, verim = %70)

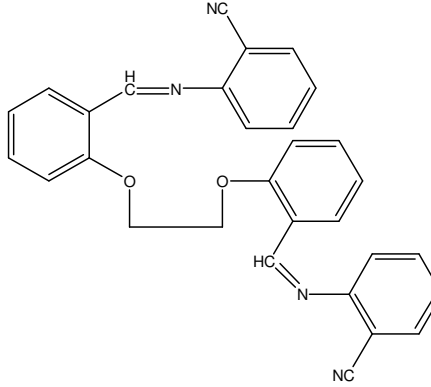


**( 6 ) numaralı bileşğin hazırlanması;**



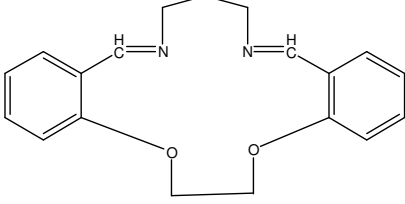
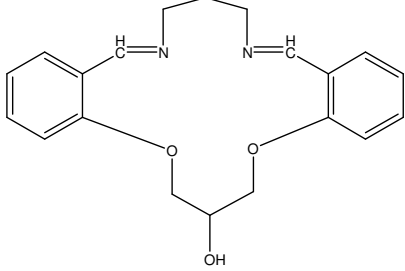
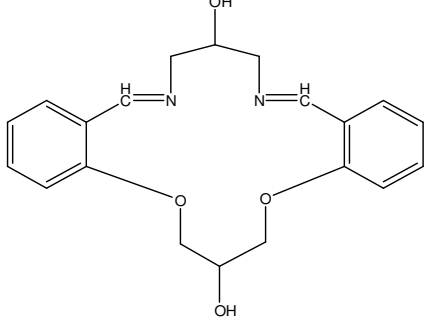
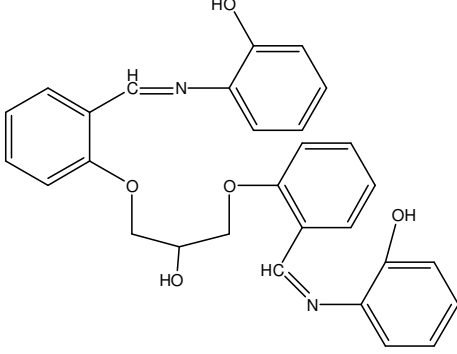
( 6 ) numaralı bileşik (DAtn) ve 2-amino benzonitril kullanılarak hazırlanmıştır. 3,36 (0,01 mol) gram (DAtn) alınarak 100 ml metanol içerisinde çözüldü. Elde edilen bu çözeltiye 2,36 gram (0,02 mol) 2-amino benzonitrilin 50 ml metanol içerisindeki çözeltisi eklenerek son hacim 50 ml olana kadar buharlaştırıldı. 36-48 saat boyunca kendi haline bırakılan çözülden ayrılan madde süzülerek havada kurutuldu. (Verim = %30)

**( 7 ) numaralı bileşğin hazırlanması;**

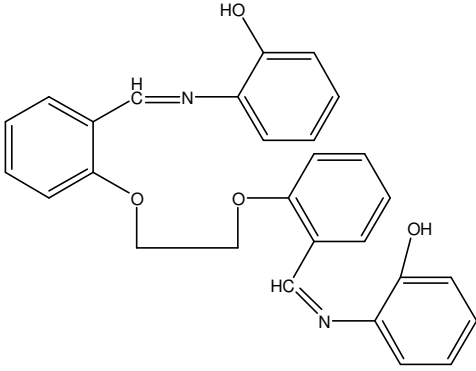
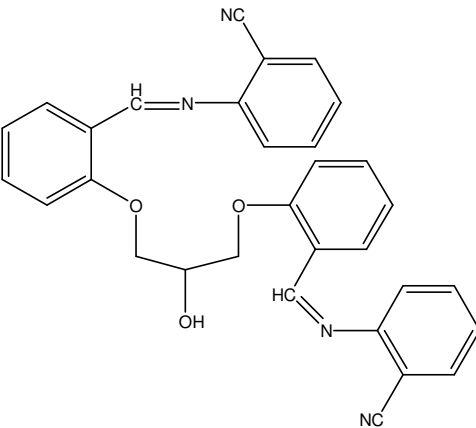
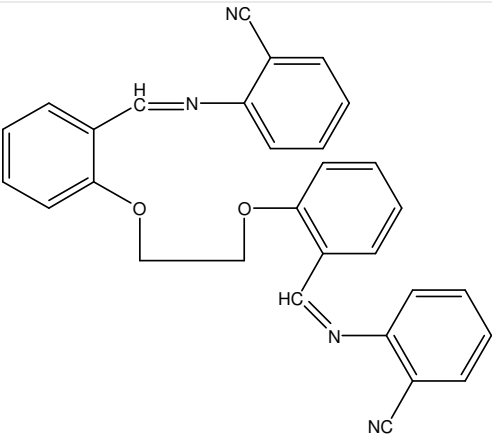


( 7 ) numaralı bileşik (DAen) ve 2-amino benzonitril kullanılarak hazırlanmıştır. 3,02 gram (0,01 mol) (DAen) alınarak 100 ml MeOH:Dioksan ( 60:40 ) karışımı içerisinde ısıtılarak çözüldü. Elde edilen bu karışım kaynama sıcaklığına kadar ısıtılarak, karışıma 2,36 gram (0,02 mol) 2-amino benzonitrilin 50 ml metanol içerisindeki çözeltisi ilave edildi. Karışım son hacmi 75 ml olana kadar buharlaştırıldı. 24 saat boyunca kendi haline bırakılan çözülden ayrılan kristaller süzülerek 80 °C sıcaklıktaki bir etüvde kurutuldu. ( Verim = %48 )

Çizelge 3.2 Çalışılan Schiff bazları ve kısaltmaları

Çalışılan Schiff Bazları	İsimleri ve Kısaltmaları
	<p>( 1 )</p> <p>2,3,11,12-dibenzo-5,9-diaza-1,13-dioksi-4,8-siklo pentadekadien</p>
	<p>( 2 )</p> <p>2,3,11,12-dibenzo-5,9-diaza-1,13-dioksi-15-hidroksi-4,8-siklo hegzadekadien</p>
	<p>( 3 )</p> <p>2,3,11,12-dibenzo-5,9-diaza-1,13-dioksi-7,15-dihidroksi-4,8-siklo hegzadekadien</p>
	<p>( 4 )</p> <p>2,2'-[2,2'-{2-hidroksiopropan-1,3diyl}bis(oksi)bis(2,1-fenilen)]bis(metan-1-yl-1-yliden)bis(azan-1-yl-1-yliden)difenol</p>

Çizelge 3.2 Çalışılan Schiff bazları ve kısaltmaları (devam)

Çalışılan Schiff Bazları	İsimleri ve Kısaltmaları
	<p>( 5 )</p> <p>2,2'-[2,2'-{etan-1,2diylbis(oksi)}bis(2,1-fenilen)]bis(metan-1-yl-1-yliden)bis(azan-1-yl-1-yliden)difenol</p>
	<p>( 6 )</p> <p>2,2'-[2,2'-{2-hidroksipropan-1,3diyil}bis(oksi)bis(2,1-fenilen)]bis(metan-1-yl-1-yliden)bis(azan-1-yl-1-yliden)dibenzonitril</p>
	<p>( 7 )</p> <p>2,2'-[2,2'-{etan-1,2diylbis(oksi)}bis(2,1-fenilen)]bis(metan-1-yl-1-yliden)bis(azan-1-yl-1-yliden)dibenzonitril</p>

### 3.8 Yapılan Hesaplamalar

Polarizasyon ölçümlerinden alınan sonuçlar doğrultusunda inhibisyon etkinliği aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$\% \mu_{\text{Pol}} = [(i-i')/i] \times 100$$

i: İnhibitörsüz ortamdaki korozyon derecesi (korozyon akım yoğunluğu)

i': İnhibitörlü ortamdaki korozyon derecesi (korozyon akım yoğunluğu)

Polarizasyon ölçümlerinden alınan sonuçlar doğrultusunda yüzde polarizasyon direnci aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$\% \mu_{\text{Rp}} = [(Rp' - Rp)/Rp'] \times 100$$

Rp: İnhibitörsüz ortamdaki polarizasyon direnci

Rp': İnhibitörlü ortamdaki polarizasyon direnci

Empedans ölçümlerinden alınan sonuçlar doğrultusunda inhibisyon etkinliği ve yüzde kapasitans değeri aşağıdaki formüllerde verilmiştir:

$$\% \mu_{\text{EIS}} = [(Rp, i - Rp, o)/Rp, i] \times 100$$

Rp,o: İnhibitörsüz ortamdaki polarizasyon direnci

Rp,i: İnhibitörlü ortamdaki polarizasyon direnci

$$\% \mu_{\text{C}} = [(C - C')/C] \times 100$$

C: İnhibitörsüz ortamdaki çift tabaka kapasitansı

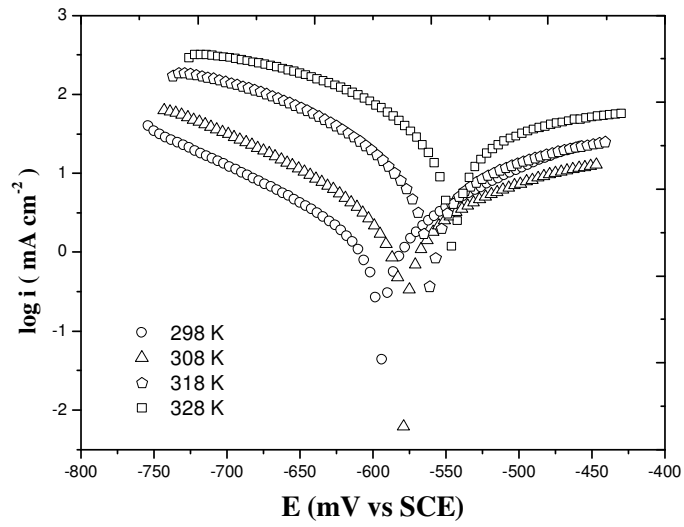
C': İnhibitörlü ortamdaki çift tabaka kapasitansı

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Bulgular

#### 4.1.1 2M HCl için elde edilen deneysel veriler

##### 4.1.1.1 Tafel eğrisi



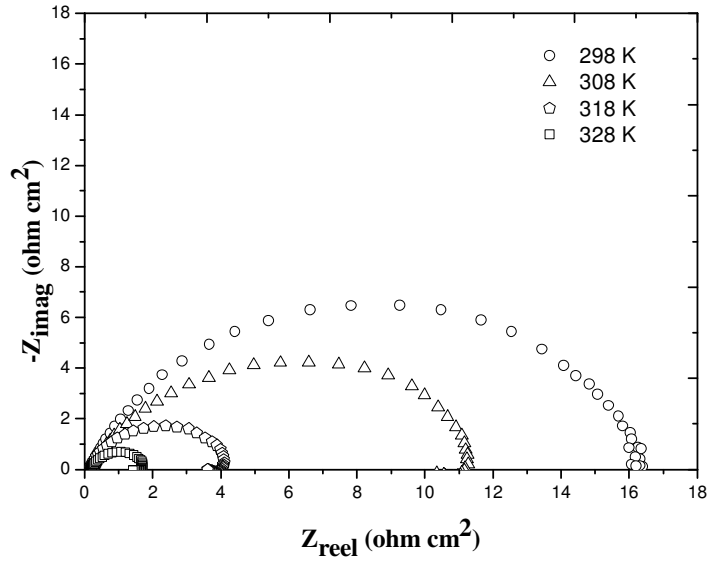
Şekil 4.1 2M HCl için 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K’deki LSV eğrileri

Çizelge 4.1 2M HCl için 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K’deki korozyon parametreleri

T (K)	$-E_{\text{corr}}$ (mV)	$i_{\text{corr}}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$\beta_a$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$-\beta_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	R <sub>p</sub> (ohm cm <sup>2</sup> )
298	627,3	1,3735	133,0	111,7	15,65
308	632,5	3,4779	224,4	126,2	9,72
318	636,1	8,9795	261,8	103,1	3,42
328	622,2	43,8378	997,9	171,3	1,19

Şekil 4.1 ve çizelge 4.1’ de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça korozyon hızı artmıştır buna paralel olarak polarizasyon direnci azalmıştır.

#### 4.1.1.2 Nyquist eğrisi



Şekil 4.2 2M HCl için 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K’ deki EIS eğrileri

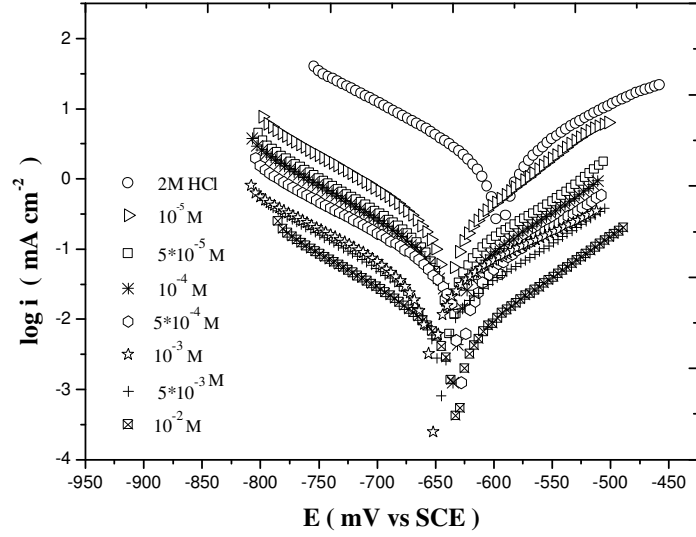
Çizelge 4.2 2M HCl için farklı sıcaklıklardaki polarizasyon dirençleri

<b>T (K)</b>	<b>R<sub>p</sub> (ohm cm<sup>2</sup>)</b>	<b>C (µF cm<sup>-2</sup>)</b>
298	16,65	483,5
308	11,74	541,8
318	4,20	757,8
328	1,71	1471,0

Şekil 4.2 ve çizelge 4.2’ den elde edilen sonuçlara göre sıcaklık arttıkça polarizasyon direnci azalmış, kapasitans değeri ise artmıştır.

## 4.1.2 ( 1 ) numaralı bileşik için elde edilen deneysel veriler

### 4.1.2.1 Tafel eğrisi



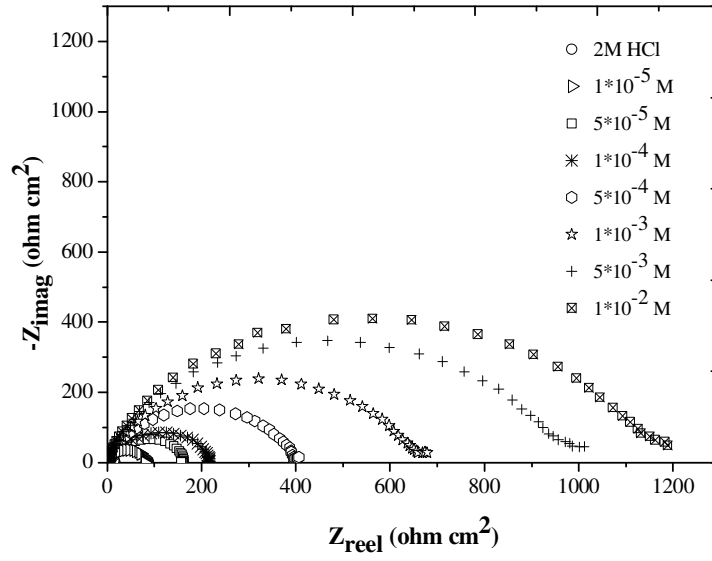
Şekil 4.3 298 K’de 2M HCl ve ( 1 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen polarizasyon eğrileri

Şekil 4.3 ve çizelge 4.3’ de görüldüğü gibi konsantrasyon arttıkça korozyon hızı ( $i_{\text{corr}}$ ) azalmıştır buna bağlı olarak polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ise artmıştır. Sıcaklık arttıkça korozyon hızı ( $i_{\text{corr}}$ ) artmıştır, polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ise azalmaktadır. En yüksek inhibisyon etkisi 298 K’de  $1 \times 10^{-2}$  M’da % 99 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3 ( 1 ) numaralı bileşik için farklı sıcaklıklardaki korozyon parametreleri

T (K)	C (M)	-E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	β <sub>a</sub> (mVdec <sup>-1</sup> )	-β <sub>c</sub> (mVdec <sup>-1</sup> )	R <sub>p</sub> (ohm cm <sup>2</sup> )	μ <sub>Pol</sub> %	μ <sub>Rp</sub> %
298	1x10 <sup>-5</sup>	645,1	0,1937	89,2	103,6	91,69	85	86
	5x10 <sup>-5</sup>	642,6	0,0872	119,1	104,2	236,40	93	94
	1x10 <sup>-4</sup>	680,3	0,0571	107,8	100,9	337,62	95	96
	5x10 <sup>-4</sup>	633,0	0,0367	103,2	107,6	513,84	97	97
	1x10 <sup>-3</sup>	658,4	0,0284	130,9	114,9	755,64	98	98
	5x10 <sup>-3</sup>	651,1	0,0122	96,0	86,0	1219,2	99	99
	1x10 <sup>-2</sup>	636,5	0,0115	86,0	84,5	1220,0	99	99
308	1x10 <sup>-5</sup>	648,4	0,1563	110,5	105,5	120,4	95	91
	5x10 <sup>-5</sup>	645,2	0,1244	109,2	95,5	139,94	96	93
	1x10 <sup>-4</sup>	648,1	0,0980	118,3	97,8	186,83	97	94
	5x10 <sup>-4</sup>	647,9	0,0929	130,3	108,7	322,83	97	96
	1x10 <sup>-3</sup>	659,0	0,0675	166,4	122,2	376,87	98	97
	5x10 <sup>-3</sup>	652,4	0,0410	114,7	83,8	522,99	98	98
	1x10 <sup>-2</sup>	642,9	0,0314	134,9	103,8	562,33	99	98
318	1x10 <sup>-5</sup>	659,9	3,8638	136,1	114,9	5,81	56	41
	5x10 <sup>-5</sup>	656,8	1,5990	100,7	112,7	13,07	82	70
	1x10 <sup>-4</sup>	662,9	0,5969	93,9	89,6	25,17	93	86
	5x10 <sup>-4</sup>	679,4	0,2943	147,0	102,4	67,22	96	94
	1x10 <sup>-3</sup>	675,1	0,2882	136,8	95,5	70,48	96	95
	5x10 <sup>-3</sup>	667,3	0,2299	135,9	95,2	84,53	97	96
	1x10 <sup>-2</sup>	659,8	0,2192	164,6	116,3	87,05	97	96
328	1x10 <sup>-5</sup>	649,3	10,9311	144,3	122,6	2,21	75	46
	5x10 <sup>-5</sup>	648,2	7,2317	122,6	114,4	2,98	83	60
	1x10 <sup>-4</sup>	657,1	3,8535	86,5	70,5	3,23	91	63
	5x10 <sup>-4</sup>	678,5	2,4498	181,6	111,9	6,70	94	82
	1x10 <sup>-3</sup>	678,7	2,1865	123,6	100,8	8,78	95	86
	5x10 <sup>-3</sup>	655,9	2,1064	141,1	98,0	9,37	95	87
	1x10 <sup>-2</sup>	648,1	1,9328	140,0	97,3	10,24	96	88

#### 4.1.2.2 Nyquist eğrisi



Şekil 4.4 298 K’de 2M HCl ve ( 1 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen Nyquist eğrileri

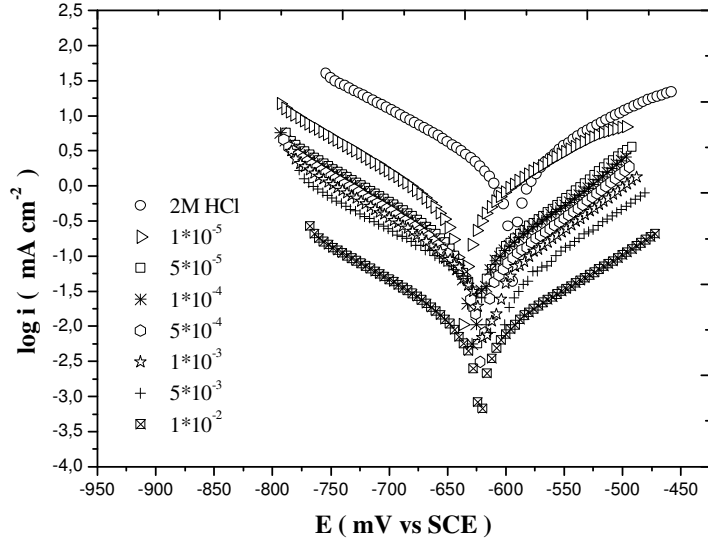
Şekil 4.4 ve çizelge 4.4’de elde edilen verilere göre konsantrasyon arttıkça polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ve inhibitör etkinliği artmıştır. Sıcaklık 298 K’den - 328 K’e çıkıldıkça polarizasyon direnci ( $R_p$ ) azalmıştır. İnhibitör etkinliklerinde ise çok fazla değişiklik olmamıştır.

Çizelge 4.4 ( 1 ) numaralı bileşik için empedans metoduyla elde edilmiş polarizasyon dirençleri ve inhibitör etkinlikleri

T (K)	C (M)	Rp (ohm cm <sup>2</sup> )	C (μF cm <sup>-2</sup> )	μ <sub>EIS</sub> %	μ <sub>C</sub> %
298	1x10 <sup>-5</sup>	100,74	116,8	83	76
	5x10 <sup>-5</sup>	273,81	73,22	94	85
	1x10 <sup>-4</sup>	325,42	56,46	95	88
	5x10 <sup>-4</sup>	498,20	50,35	96	89
	1x10 <sup>-3</sup>	852,13	48,56	98	90
	5x10 <sup>-3</sup>	1052,87	45,40	98	90
	1x10 <sup>-2</sup>	1145,02	43,90	98	91
308	1x10 <sup>-5</sup>	92,50	230,15	88	57
	5x10 <sup>-5</sup>	110,69	76,00	89	86
	1x10 <sup>-4</sup>	134,52	74,75	91	86
	5x10 <sup>-4</sup>	258,54	61,56	95	88
	1x10 <sup>-3</sup>	351,01	58,83	97	89
	5x10 <sup>-3</sup>	427,30	56,12	97	89
	1x10 <sup>-2</sup>	541,23	47,30	98	91
318	1x10 <sup>-5</sup>	10,99	335,91	63	58
	5x10 <sup>-5</sup>	14,96	290,7	73	61
	1x10 <sup>-4</sup>	29,25	217,52	86	71
	5x10 <sup>-4</sup>	67,84	192,46	94	75
	1x10 <sup>-3</sup>	69,75	117,20	94	84
	5x10 <sup>-3</sup>	82,71	114,23	95	85
	1x10 <sup>-2</sup>	95,46	98,32	96	87
328	1x10 <sup>-5</sup>	5,20	987,30	67	32
	5x10 <sup>-5</sup>	5,65	862,45	70	41
	1x10 <sup>-4</sup>	6,61	409,81	74	72
	5x10 <sup>-4</sup>	9,70	201,4	82	86
	1x10 <sup>-3</sup>	13,13	123,12	87	91
	5x10 <sup>-3</sup>	17,40	115,2	90	92
	1x10 <sup>-2</sup>	19,82	82,32	91	94

### 4.1.3 ( 2 ) numaralı bileşik için elde edilen deneysel veriler

#### 4.1.3.1 Tafel eğrisi



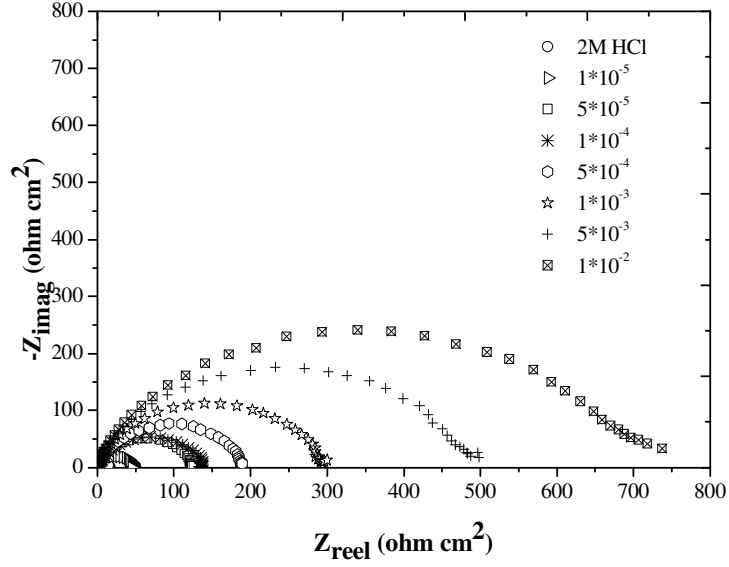
Şekil 4.5 298 K'de 2M HCl ve ( 2 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.5 ve şekil 4.5' te elde edilen sonuçlara göre konsantrasyon arttıkça korozyon hızı ( $i_{corr}$ ) azalmıştır, polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ise artmıştır buna bağlı olarak inhibisyon etkinliği artmıştır. Sıcaklık arttıkça korozyon hızı ( $i_{corr}$ ) artmıştır, polarizasyon direnci ( $R_p$ ) azalmıştır, inhibisyon etkinliği ise çok fazla değişmemektedir.

Çizelge 4.5 ( 2 ) numaralı bileşik için farklı sıcaklıklardaki korozyon parametreleri

T (K)	C (M)	-E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	β <sub>a</sub> (mVdec <sup>-1</sup> )	-β <sub>c</sub> (mVdec <sup>-1</sup> )	R <sub>p</sub> (ohm cm <sup>2</sup> )	μ <sub>Pol</sub> %	μ <sub>Rp</sub> %
298	1x10 <sup>-5</sup>	642,2	0,4067	99,1	102,6	43,63	70	70
	5x10 <sup>-5</sup>	630,2	0,0747	79,4	77,8	167,40	94	92
	1x10 <sup>-4</sup>	632,2	0,0740	87,5	79,9	192,50	94	93
	5x10 <sup>-4</sup>	627,1	0,0703	104,2	100,0	236,86	95	94
	1x10 <sup>-3</sup>	621,4	0,0550	98,8	102,8	350,36	96	96
	5x10 <sup>-3</sup>	612,9	0,0361	97,7	111,8	546,00	97	97
	1x10 <sup>-2</sup>	626,5	0,0264	116,4	104,9	773,36	98	98
308	1x10 <sup>-5</sup>	631,7	1,2144	92,8	113,7	14,74	65	34
	5x10 <sup>-5</sup>	633,4	0,2910	80,6	103,9	63,97	91	84
	1x10 <sup>-4</sup>	633,5	0,1310	92,0	79,5	105,98	96	90
	5x10 <sup>-4</sup>	643,3	0,0923	183,4	129,1	201,13	97	95
	1x10 <sup>-3</sup>	640,7	0,0784	122,0	96,0	229,77	97	96
	5x10 <sup>-3</sup>	642,0	0,0652	168,9	118,6	252,51	98	96
	1x10 <sup>-2</sup>	634,2	0,0604	108,2	84,4	263,78	98	96
318	1x10 <sup>-5</sup>	659,3	0,3770	127,3	116,7	56,15	95	93
	5x10 <sup>-5</sup>	662,3	0,3058	95,9	85,6	62,37	96	94
	1x10 <sup>-4</sup>	668,3	0,2625	134,9	107,5	69,64	97	95
	5x10 <sup>-4</sup>	681,6	0,2404	156,8	110,5	105,83	97	96
	1x10 <sup>-3</sup>	676,5	0,2207	222,8	139,2	122,19	97	97
	5x10 <sup>-3</sup>	674,5	0,2041	213,0	137,9	133,46	97	97
	1x10 <sup>-2</sup>	664,0	0,1464	197,6	124,9	191,43	98	98
328	1x10 <sup>-5</sup>	654,0	2,7749	92,0	99,6	5,81	93	79
	5x10 <sup>-5</sup>	657,5	1,7100	71,9	81,7	7,21	96	83
	1x10 <sup>-4</sup>	662,0	1,6982	94,4	139,5	14,69	96	91
	5x10 <sup>-4</sup>	672,6	0,8463	129,4	102,8	24,26	98	95
	1x10 <sup>-3</sup>	677,0	0,7790	235,7	148,3	36,71	98	96
	5x10 <sup>-3</sup>	665,5	0,6617	196,8	140,6	43,12	98	97
	1x10 <sup>-2</sup>	660,6	0,2756	176,0	114,2	86,06	99	98

#### 4.1.3.2 Nyquist eğrisi



Şekil 4.6 298 K’de 2M HCl ve ( 2 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen Nyquist eğrileri

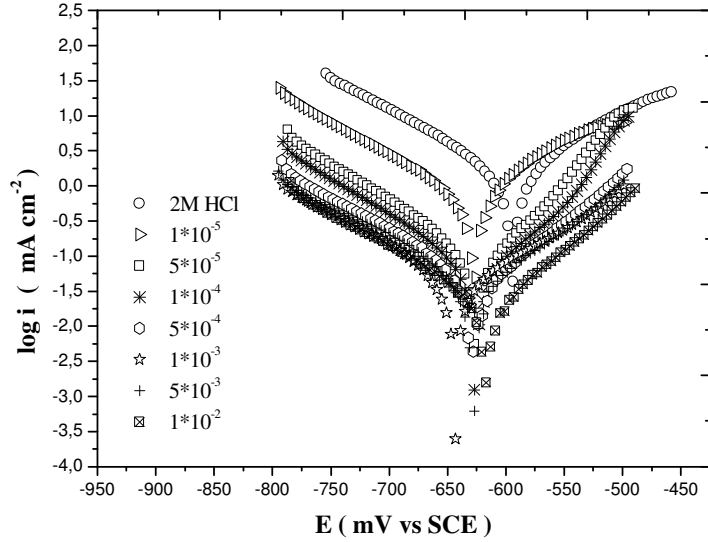
Çizelge 4.6 ve şekil 4.6’ da görüldüğü gibi derişim arttıkça polarizasyon direnci ve inhibisyon etkinliğı artmıştır. 328 K’e çıkıldıkça polarizasyon direnci azalmıştır, inhibisyon etkinliğı ise pek fazla değışmemiştir. En yüksek inhibisyon etkisi % 98 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.6 ( 2 ) numaralı bileşik için empedans metoduyla elde edilmiş polarizasyon dirençleri ve inhibitör etkinlikleri

<b>T (K)</b>	<b>C (M)</b>	<b>Rp (ohm cm<sup>2</sup>)</b>	<b>C (μF cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>μ<sub>EIS</sub> %</b>	<b>μ<sub>C</sub> %</b>
<b>298</b>	1x10 <sup>-5</sup>	46,40	171,4	64	64
	5x10 <sup>-5</sup>	113,6	88,52	85	81
	1x10 <sup>-4</sup>	126,5	79,48	86	83
	5x10 <sup>-4</sup>	178,4	71,35	90	85
	1x10 <sup>-3</sup>	286,7	69,93	94	85
	5x10 <sup>-3</sup>	456,0	54,8	96	88
	1x10 <sup>-2</sup>	702,3	43,1	97	91
<b>308</b>	1x10 <sup>-5</sup>	45,53	176,2	74	67
	5x10 <sup>-5</sup>	61,57	129,2	80	76
	1x10 <sup>-4</sup>	94,79	106,1	87	80
	5x10 <sup>-4</sup>	170,3	88,61	93	83
	1x10 <sup>-3</sup>	215,3	74,00	94	86
	5x10 <sup>-3</sup>	222,6	73,91	95	86
	1x10 <sup>-2</sup>	230,2	72,12	95	86
<b>318</b>	1x10 <sup>-5</sup>	44,28	184,0	90	75
	5x10 <sup>-5</sup>	60,13	135,7	93	82
	1x10 <sup>-4</sup>	64,31	131,2	93	82
	5x10 <sup>-4</sup>	87,35	126,4	95	83
	1x10 <sup>-3</sup>	117,2	119,3	96	84
	5x10 <sup>-3</sup>	125,8	107,1	96	85
	1x10 <sup>-2</sup>	160,3	99,3	97	86
<b>328</b>	1x10 <sup>-5</sup>	7,414	244,6	77	83
	5x10 <sup>-5</sup>	12,99	214,9	86	85
	1x10 <sup>-4</sup>	17,77	179,0	90	87
	5x10 <sup>-4</sup>	27,68	143,7	93	90
	1x10 <sup>-3</sup>	38,04	121,5	95	91
	5x10 <sup>-3</sup>	59,13	110,7	97	92
	1x10 <sup>-2</sup>	74,49	100,12	98	93

#### 4.1.4 ( 3 ) numaralı bileşik için elde edilen deneysel veriler

##### 4.1.4.1 Tafel eğrisi



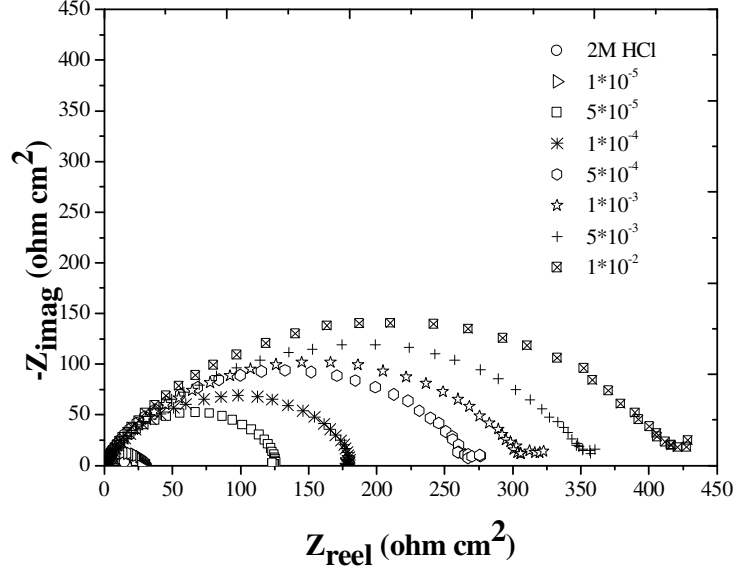
Şekil 4.7 298 K'de 2M HCl ve ( 3 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen polarizasyon eğrileri

Şekil 4.7 ve çizelge 4.7' de elde edilen sonuçlara göre derişim arttıkça korozyon hızı ( $i_{corr}$ ) azalmıştır buna bağlı olarak polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ise artmıştır. İnhibisyon etkinliği de, derişimin artmasıyla artış göstermektedir. Sıcaklık arttıkça korozyon hızı ( $i_{corr}$ ) artmıştır, polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ise azalmıştır. Elde edilen verilerde, sıcaklıkla inhibisyon etkisinin çok fazla değişmediği görülmektedir.. En yüksek inhibisyon etkinliği %99 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.7 ( 3 ) numaralı bileşik için farklı sıcaklıklardaki korozyon parametreleri

T (K)	C (M)	-E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	β <sub>a</sub> (mVdec <sup>-1</sup> )	-β <sub>c</sub> (mVdec <sup>-1</sup> )	R <sub>p</sub> (ohm cm <sup>2</sup> )	μ <sub>Pol</sub> %	μ <sub>Rp</sub> %
298	1x10 <sup>-5</sup>	633,6	0,6892	93,8	112,7	25,42	49	49
	5x10 <sup>-5</sup>	630,4	0,1152	68,7	98,4	150,12	91	91
	1x10 <sup>-4</sup>	631,2	0,0732	92,4	98,9	243,79	94	95
	5x10 <sup>-4</sup>	648,3	0,0639	109,3	87,3	378,23	95	96
	1x10 <sup>-3</sup>	633,3	0,0501	115,5	118,6	442,49	96	97
	5x10 <sup>-3</sup>	632,4	0,0339	81,0	78,7	474,41	97	97
	1x10 <sup>-2</sup>	621,5	0,0249	73,5	78,3	487,64	98	98
308	1x10 <sup>-5</sup>	630,0	0,4864	67,4	118,1	33,61	86	71
	5x10 <sup>-5</sup>	641,2	0,1491	53,2	69,0	61,77	95	84
	1x10 <sup>-4</sup>	642,5	0,1573	84,2	101,6	108,90	95	91
	5x10 <sup>-4</sup>	645,6	0,0989	97,3	88,1	208,68	97	95
	1x10 <sup>-3</sup>	643,8	0,0696	104,4	116,9	215,16	97	95
	5x10 <sup>-3</sup>	638,6	0,0422	72,3	72,7	263,47	98	96
	1x10 <sup>-2</sup>	627,5	0,0353	70,2	71,4	309,37	99	97
318	1x10 <sup>-5</sup>	644,4	2,6268	119,9	115,7	8,10	70	57
	5x10 <sup>-5</sup>	635,6	0,8294	56,0	67,4	27,81	90	87
	1x10 <sup>-4</sup>	641,7	0,6889	58,4	56,6	28,01	92	87
	5x10 <sup>-4</sup>	656,6	0,5960	203,0	135,3	52,14	93	93
	1x10 <sup>-3</sup>	661,0	0,4401	228,2	138,3	68,58	95	95
	5x10 <sup>-3</sup>	655,3	0,2962	146,9	102,9	69,07	96	95
	1x10 <sup>-2</sup>	647,6	0,2129	132,3	94,6	87,75	97	96
328	1x10 <sup>-5</sup>	646,2	9,5095	161,9	123,5	2,80	78	57
	5x10 <sup>-5</sup>	642,5	8,7305	134,9	127,5	2,91	80	59
	1x10 <sup>-4</sup>	649,7	2,6852	75,6	75,6	4,44	93	73
	5x10 <sup>-4</sup>	661,5	1,7373	96,0	79,3	8,07	96	85
	1x10 <sup>-3</sup>	668,0	1,2625	136,4	103,8	15,78	97	92
	5x10 <sup>-3</sup>	663,9	0,9189	137,7	104,1	21,97	97	95
	1x10 <sup>-2</sup>	656,8	0,6208	251,9	140,2	51,68	98	97

#### 4.1.4.2 Nyquist eğrisi



Şekil 4.8 298 K’de 2M HCl ve ( 3 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen Nyquist eğrileri

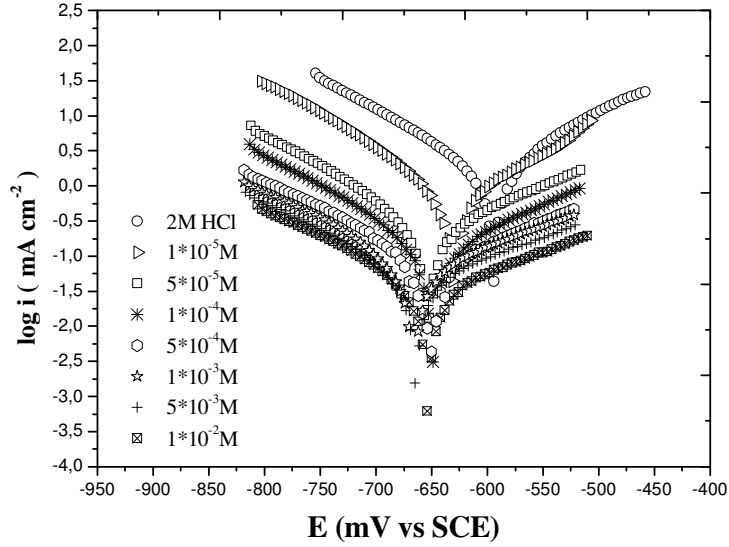
Çizelge 4.8 ve Şekil 4.8’de elde edilen verilere göre polarizasyon direnci derişim arttıkça artmıştır, sıcaklık arttıkça azalmıştır. İnhibisyon etkisi konsantrasyon arttıkça artmıştır, sıcaklık arttıkça çok fazla değişmemiştir. En yüksek inhibitör etkinliği % 96 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.8 ( 3 ) numaralı bileşik için empedans metoduyla elde edilmiş polarizasyon dirençleri ve inhibitör etkinlikleri

<b>T (K)</b>	<b>C (M)</b>	<b>Rp (ohm cm<sup>2</sup>)</b>	<b>C (μF cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>μ<sub>EIS</sub> %</b>	<b>μ<sub>C</sub> %</b>
<b>298</b>	1x10 <sup>-5</sup>	59,00	103,4	71	78
	5x10 <sup>-5</sup>	132,2	96,26	87	80
	1x10 <sup>-4</sup>	180,1	70,66	90	85
	5x10 <sup>-4</sup>	311,3	59,14	94	87
	1x10 <sup>-3</sup>	339,0	51,12	95	89
	5x10 <sup>-3</sup>	347,9	32,60	95	93
	1x10 <sup>-2</sup>	425,4	19,91	96	95
<b>308</b>	1x10 <sup>-5</sup>	44,27	113,5	73	79
	5x10 <sup>-5</sup>	67,80	98,89	82	81
	1x10 <sup>-4</sup>	89,78	88,63	86	83
	5x10 <sup>-4</sup>	146,80	64,17	92	88
	1x10 <sup>-3</sup>	178,60	54,55	93	89
	5x10 <sup>-3</sup>	222,70	35,72	94	93
	1x10 <sup>-2</sup>	286,50	27,77	96	94
<b>318</b>	1x10 <sup>-5</sup>	10,54	301,9	60	60
	5x10 <sup>-5</sup>	37,45	275,9	88	63
	1x10 <sup>-4</sup>	39,62	268,5	89	64
	5x10 <sup>-4</sup>	62,85	226,6	93	70
	1x10 <sup>-3</sup>	72,66	212,4	94	71
	5x10 <sup>-3</sup>	94,77	201,2	95	73
	1x10 <sup>-2</sup>	103,90	192,8	96	74
<b>328</b>	1x10 <sup>-5</sup>	3,414	587,3	49	60
	5x10 <sup>-5</sup>	5,566	571,8	69	61
	1x10 <sup>-4</sup>	6,72	501,0	74	65
	5x10 <sup>-4</sup>	9,827	411,7	82	72
	1x10 <sup>-3</sup>	20,21	314,8	91	78
	5x10 <sup>-3</sup>	45,19	281,7	96	80
	1x10 <sup>-2</sup>	48,69	210,8	96	85

#### 4.1.5 ( 4 ) numaralı bileşik için elde edilen deneysel veriler

##### 4.1.5.1 Tafel eğrisi



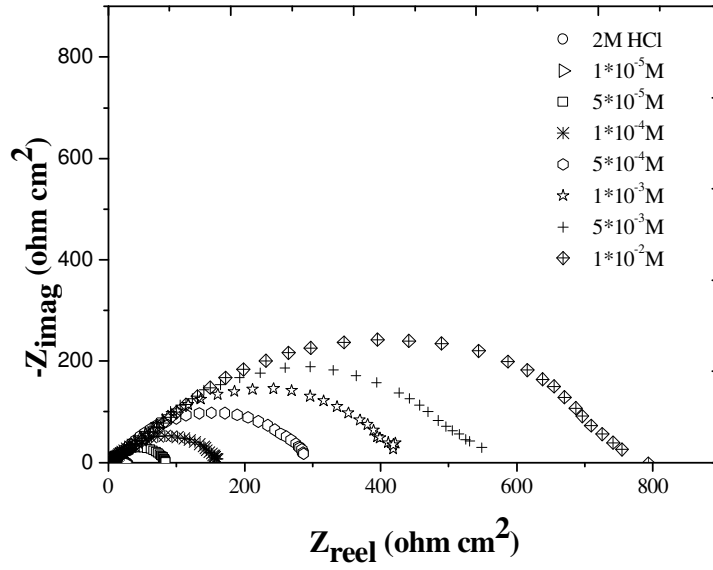
Şekil 4.9 298 K'de 2M HCl ve ( 4 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen polarizasyon eğrileri

Şekil 4.9 ve çizelge 4.9'da bulunan değerlere göre polarizasyon direnci derişim arttıkça artmıştır, sıcaklık arttıkça azalmıştır. Korozyon hızı derişim arttıkça azalmıştır, sıcaklık arttıkça artmıştır. İnhibisyon etkisi derişim arttıkça artmıştır, sıcaklık arttıkça pek fazla değişmemiştir. Bu da desorpsiyon hızının, sıcaklıkla çok fazla değişmemesi, ya da ihmal edilecek kadar az olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Son üç sıcaklık için, en yüksek inhibitör derişimine ulaşıldığında inhibisyon etkinliği % 99' a ulaşmıştır.

Çizelge 4.9 ( 4 ) numaralı bileşik için farklı sıcaklıklardaki korozyon parametreleri

T (K)	C (M)	-E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	β <sub>a</sub> (mVdec <sup>-1</sup> )	-β <sub>c</sub> (mVdec <sup>-1</sup> )	R <sub>p</sub> (ohm cm <sup>2</sup> )	μ <sub>Pol</sub> %	μ <sub>Rp</sub> %
298	1x10 <sup>-5</sup>	635,3	0,6562	128,7	93,0	29,07	52	46
	5x10 <sup>-5</sup>	657,7	0,2474	173,5	106,7	101,60	81	84
	1x10 <sup>-4</sup>	654,7	0,1185	153,6	104,9	194,77	91	91
	5x10 <sup>-4</sup>	657,1	0,0622	141,2	102,0	323,90	95	95
	1x10 <sup>-3</sup>	670,4	0,0594	179,6	109,3	412,54	95	96
	5x10 <sup>-3</sup>	669,0	0,0538	228,6	127,9	562,59	96	97
	1x10 <sup>-2</sup>	658,4	0,0287	171,6	112,3	800,40	98	98
308	1x10 <sup>-5</sup>	611,8	0,1969	113,9	96,9	91,36	94	89
	5x10 <sup>-5</sup>	610,0	0,1129	119,1	97,0	172,41	96	94
	1x10 <sup>-4</sup>	622,9	0,0941	118,8	96,6	196,34	97	95
	5x10 <sup>-4</sup>	635,9	0,0920	145,6	112,4	225,21	97	95
	1x10 <sup>-3</sup>	639,2	0,0874	225,1	149,5	380,35	97	97
	5x10 <sup>-3</sup>	636,9	0,0569	222,6	138,2	524,14	98	98
	1x10 <sup>-2</sup>	642,4	0,0426	175,8	137,2	626,49	99	98
318	1x10 <sup>-5</sup>	678,6	0,4968	150,4	112,3	92,98	94	96
	5x10 <sup>-5</sup>	676,9	0,3680	141,6	101,9	93,80	95	96
	1x10 <sup>-4</sup>	683,1	0,3341	222,6	129,9	103,29	96	96
	5x10 <sup>-4</sup>	687,6	0,2965	266,4	154,6	146,25	96	97
	1x10 <sup>-3</sup>	687,6	0,2179	278,7	160,6	130,66	97	97
	5x10 <sup>-3</sup>	694,8	0,1560	197,0	132,7	167,43	98	98
	1x10 <sup>-2</sup>	673,2	0,0980	160,8	126,2	230,20	99	98
328	1x10 <sup>-5</sup>	641,2	0,9549	71,4	76,3	15,18	97	92
	5x10 <sup>-5</sup>	662,8	0,6838	157,6	114,6	35,58	98	96
	1x10 <sup>-4</sup>	675,3	0,6012	147,3	109,5	48,55	98	97
	5x10 <sup>-4</sup>	687,2	0,5006	249,8	159,6	54,68	98	97
	1x10 <sup>-3</sup>	691,5	0,4353	235,2	157,0	60,19	99	96
	5x10 <sup>-3</sup>	662,8	0,2931	198,7	135,3	93,02	99	98
	1x10 <sup>-2</sup>	639,9	0,1958	169,0	112,8	128,86	99	99

#### 4.1.5.2 Nyquist eğrisi



Şekil 4.10 298 K'de 2M HCl ve ( 4 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen Nyquist eğrileri

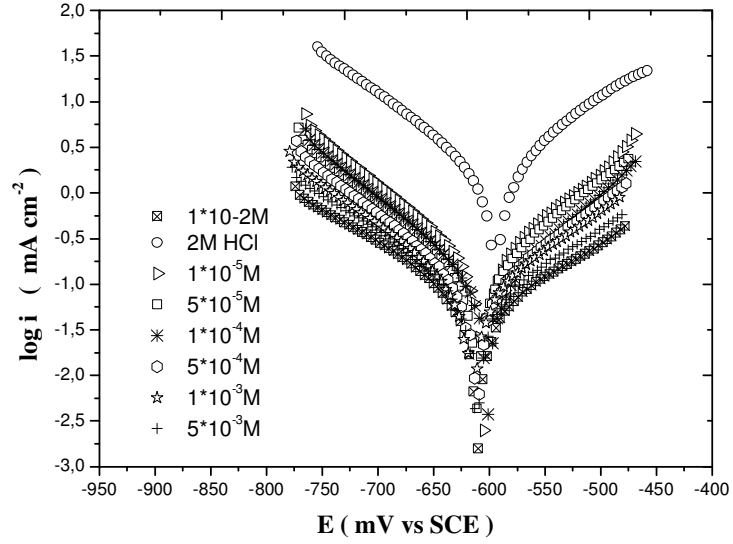
Çizelge 4.10 ve şekil 4.10'da görüldüğü gibi derişim arttıkça polarizasyon direnci ve inhibisyon etkinliği artmıştır. Sıcaklık arttıkça polarizasyon direnci azalmıştır, inhibisyon etkinliği ise pek fazla değişmemiştir. Kapasitans değerlerinin derişime bağlı olarak azaldığı, sıcaklığın yükselmesiyle ise azaldığı görülmektedir. En yüksek inhibisyon etkisi % 98 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.10 ( 4 ) numaralı bileşik için empedans metoduyla elde edilmiş polarizasyon dirençleri ve inhibitör etkinlikleri

<b>T (K)</b>	<b>C (M)</b>	<b>Rp (ohm cm<sup>2</sup>)</b>	<b>C (μF cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>μ<sub>EIS</sub> %</b>	<b>μ<sub>C</sub> %</b>
<b>298</b>	1x10 <sup>-5</sup>	73,18	85,2	77	82
	5x10 <sup>-5</sup>	105,90	52,4	84	89
	1x10 <sup>-4</sup>	167,49	50,3	90	89
	5x10 <sup>-4</sup>	279,93	41,4	94	91
	1x10 <sup>-3</sup>	407,10	37,9	95	92
	5x10 <sup>-3</sup>	572,05	37,1	97	92
	1x10 <sup>-2</sup>	814,52	34,22	98	93
<b>308</b>	1x10 <sup>-5</sup>	68,74	92,60	65	87
	5x10 <sup>-5</sup>	94,25	67,57	87	87
	1x10 <sup>-4</sup>	141,71	56,13	91	89
	5x10 <sup>-4</sup>	178,13	44,67	93	91
	1x10 <sup>-3</sup>	252,54	39,82	95	92
	5x10 <sup>-3</sup>	415,52	38,29	97	93
	1x10 <sup>-2</sup>	565,83	35,43	98	94
<b>318</b>	1x10 <sup>-5</sup>	66,30	103,09	93	86
	5x10 <sup>-5</sup>	76,51	95,99	94	87
	1x10 <sup>-4</sup>	90,54	87,92	95	88
	5x10 <sup>-4</sup>	104,50	76,13	96	89
	1x10 <sup>-3</sup>	121,82	65,31	96	91
	5x10 <sup>-3</sup>	150,73	54,98	97	92
	1x10 <sup>-2</sup>	183,80	51,78	98	93
<b>328</b>	1x10 <sup>-5</sup>	22,12	179,45	92	87
	5x10 <sup>-5</sup>	35,40	152,62	95	89
	1x10 <sup>-4</sup>	41,34	112,10	96	92
	5x10 <sup>-4</sup>	48,91	81,35	96	94
	1x10 <sup>-3</sup>	57,32	72,90	97	95
	5x10 <sup>-3</sup>	83,34	60,75	98	96
	1x10 <sup>-2</sup>	102,60	52,9	98	97

#### 4.1.6 ( 5 ) numaralı bileşik için elde edilen deneysel veriler

##### 4.1.6.1 Tafel eğrisi



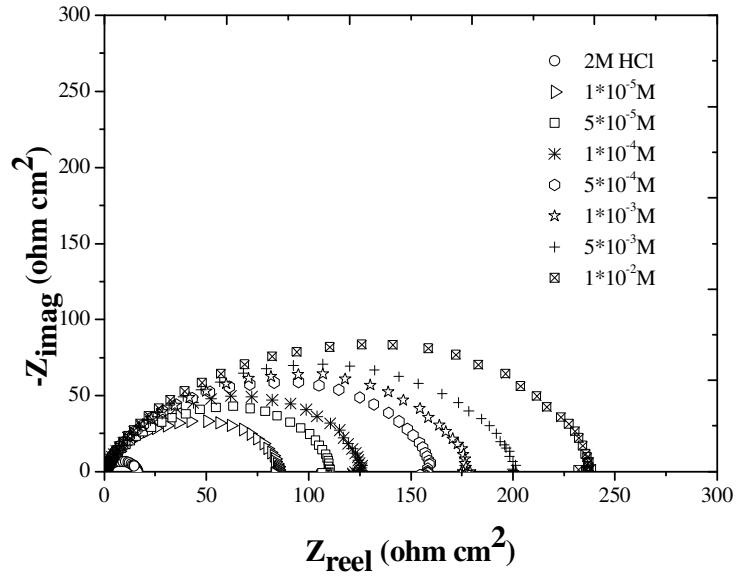
Şekil 4.11 298 K'de 2M HCl ve ( 5 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen polarizasyon eğrileri

Şekil 4.11 ve çizelge 4.11'de elde edilen sonuçlara göre korozyon hızı konsantrasyon arttıkça azalmıştır, polarizasyon direnci ise artmıştır. Bunun dışında sıcaklık arttıkça korozyon hızı artmıştır, polarizasyon direnci ise azalmıştır.

Çizelge 4.11 ( 5 ) numaralı bileşik için farklı sıcaklıklardaki korozyon parametreleri

T (K)	C (M)	-E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	β <sub>a</sub> (mVdec <sup>-1</sup> )	-β <sub>c</sub> (mVdec <sup>-1</sup> )	R <sub>p</sub> (ohm cm <sup>2</sup> )	μ <sub>Pol</sub> %	μ <sub>Rp</sub> %
298	1x10 <sup>-5</sup>	612,7	0,1495	101,5	99,3	110,94	89	84
	5x10 <sup>-5</sup>	607,8	0,1203	98,8	93,3	156,71	91	89
	1x10 <sup>-4</sup>	617,3	0,1157	102,4	106,7	184,54	91	90
	5x10 <sup>-4</sup>	617,7	0,0982	118,0	108,5	228,52	92	93
	1x10 <sup>-3</sup>	621,1	0,0928	128,6	115,7	271,13	93	94
	5x10 <sup>-3</sup>	617,0	0,0846	156,1	133,2	281,21	94	94
	1x10 <sup>-2</sup>	616,1	0,0646	173,8	147,1	340,59	95	95
308	1x10 <sup>-5</sup>	625,5	1,7842	140,0	119,0	13,48	48	27
	5x10 <sup>-5</sup>	628,4	1,2380	92,4	107,6	14,23	64	31
	1x10 <sup>-4</sup>	632,4	0,3130	139,1	116,4	80,89	91	87
	5x10 <sup>-4</sup>	647,0	0,2782	164,8	128,8	123,15	92	92
	1x10 <sup>-3</sup>	640,2	0,2204	154,6	142,0	135,31	93	92
	5x10 <sup>-3</sup>	642,2	0,2113	188,3	160,6	149,77	94	93
	1x10 <sup>-2</sup>	642,0	0,1627	226,6	141,9	160,36	95	94
318	1x10 <sup>-5</sup>	640,6	5,1761	182,0	132,7	6,16	42	44
	5x10 <sup>-5</sup>	637,9	3,3277	90,6	82,8	13,79	63	75
	1x10 <sup>-4</sup>	635,8	2,2061	84,7	144,3	20,57	75	83
	5x10 <sup>-4</sup>	650,9	1,1904	224,6	161,5	29,62	86	88
	1x10 <sup>-3</sup>	651,7	1,0766	202,5	158,5	30,96	88	89
	5x10 <sup>-3</sup>	651,6	1,0072	244,1	180,1	39,05	88	91
	1x10 <sup>-2</sup>	648,9	0,6407	314,1	176,7	69,31	92	95
328	1x10 <sup>-5</sup>	637,9	8,4855	254,9	267,8	4,78	80	75
	5x10 <sup>-5</sup>	638,2	8,0007	229,0	224,8	5,17	81	77
	1x10 <sup>-4</sup>	639,8	2,7597	168,5	191,8	12,62	93	90
	5x10 <sup>-4</sup>	657,7	1,5826	180,6	143,8	48,13	96	97
	1x10 <sup>-3</sup>	651,9	0,9312	203,5	141,1	67,07	97	98
	5x10 <sup>-3</sup>	667,5	0,5284	241,1	167,8	138,00	98	99
	1x10 <sup>-2</sup>	638,9	0,0762	163,4	113,9	142,97	99	99

#### 4.1.6.2 Nyquist eğrisi



Şekil 4.12 298 K'de 2M HCl ve ( 5 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen Nyquist eğrileri

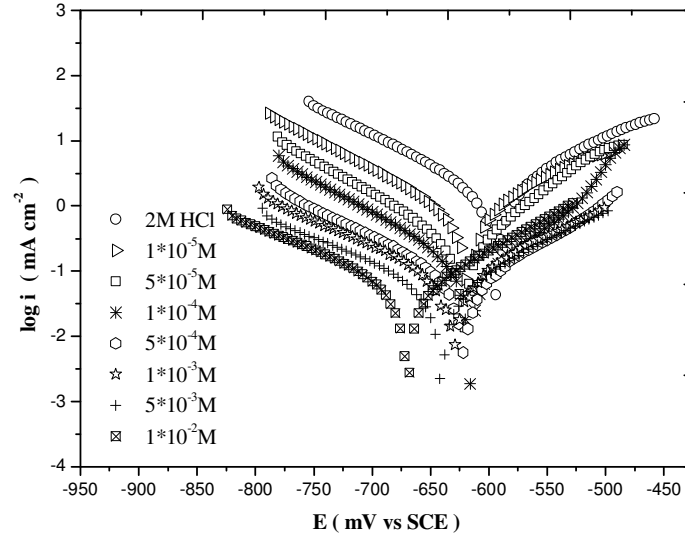
Şekil 4.12 ve çizelge 4.12'de görüldüğü gibi polarizasyon direnci sıcaklık yükseldikçe azalmış, derişim arttıkça yükselmiştir. En yüksek inhibisyon etkisi %96 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.12 ( 5 ) numaralı bileşik için empedans metoduyla elde edilmiş polarizasyon dirençleri ve inhibitör etkinlikleri

T (K)	C (M)	Rp (ohm cm <sup>2</sup> )	C (µF cm <sup>-2</sup> )	µ <sub>EIS</sub> %	µ <sub>C</sub> %
298	1x10 <sup>-5</sup>	82,87	76,81	79	84
	5x10 <sup>-5</sup>	106,2	74,91	84	84
	1x10 <sup>-4</sup>	130,4	60,99	87	87
	5x10 <sup>-4</sup>	139,6	56,96	88	88
	1x10 <sup>-3</sup>	164,2	48,44	89	89
	5x10 <sup>-3</sup>	210,4	47,21	92	90
	1x10 <sup>-2</sup>	329,7	40,73	93	91
308	1x10 <sup>-5</sup>	16,33	194,9	28	64
	5x10 <sup>-5</sup>	18,06	176,2	35	67
	1x10 <sup>-4</sup>	71,44	111,3	83	79
	5x10 <sup>-4</sup>	113,40	88,63	89	83
	1x10 <sup>-3</sup>	121,89	65,31	90	87
	5x10 <sup>-3</sup>	145,30	41,22	92	92
	1x10 <sup>-2</sup>	197,20	23,97	94	95
318	1x10 <sup>-5</sup>	8,828	784,8	52	8
	5x10 <sup>-5</sup>	12,73	624,9	67	17
	1x10 <sup>-4</sup>	28,72	443,3	85	41
	5x10 <sup>-4</sup>	38,19	410,6	89	45
	1x10 <sup>-3</sup>	42,77	372,0	90	51
	5x10 <sup>-3</sup>	59,77	330,3	93	60
	1x10 <sup>-2</sup>	98,50	255,2	95	71
328	1x10 <sup>-5</sup>	4,64	167,2	63	88
	5x10 <sup>-5</sup>	6,71	131,9	74	91
	1x10 <sup>-4</sup>	9,39	101,1	81	93
	5x10 <sup>-4</sup>	15,27	83,7	88	94
	1x10 <sup>-3</sup>	23,08	71,3	92	95
	5x10 <sup>-3</sup>	36,47	57,2	95	96
	1x10 <sup>-2</sup>	49,31	21,3	96	98

#### 4.1.7 ( 6 ) numaralı bileşik için elde edilen deneysel veriler

##### 4.1.7.1 Tafel eğrisi



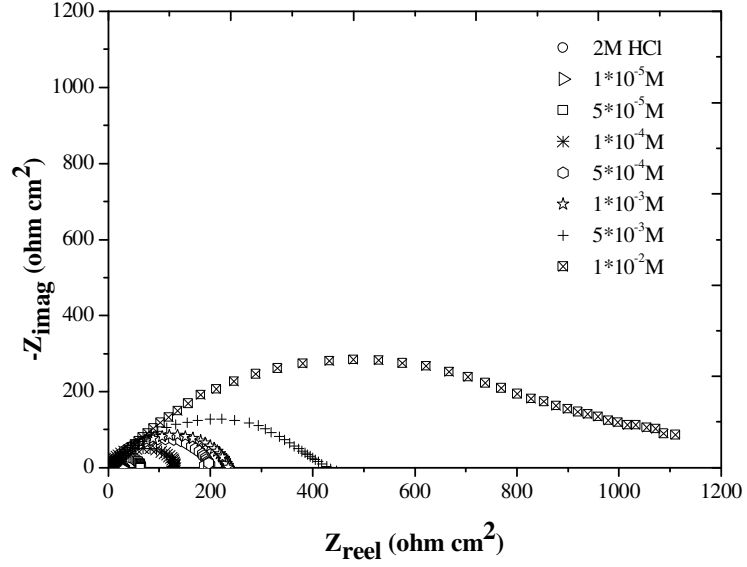
Şekil 4.13 298 K'de 2M HCl ve ( 6 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen polarizasyon eğrileri

Şekil 4.13 ve çizelge 4.13'te elde edilen verilere göre polarizasyon direnci, derişim arttıkça artmakta ve korozyon hızı azalmaktadır. Derişimin artmasıyla çelik elektrot yüzeyinde adsorplanan inhibitör miktarı artmış ve buna bağlı olarak inhibisyon etkisi artmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak inhibitör etkisinde çok fazla değişiklik gözlenmemiştir. Bunun nedeni ise, desorpsiyon hızının sıcaklıkla çok fazla değişmemesi şeklinde yorumlanmıştır.

Çizelge 4.13 ( 6 ) numaralı bileşik için farklı sıcaklıklardaki korozyon parametreleri

T (K)	C (M)	-E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	β <sub>a</sub> (mVdec <sup>-1</sup> )	-β <sub>c</sub> (mVdec <sup>-1</sup> )	R <sub>p</sub> (ohm cm <sup>2</sup> )	μ <sub>Pol</sub> %	μ <sub>Rp</sub> %
298	1x10 <sup>-5</sup>	624,7	0,6777	107,2	107,2	27,39	50	42
	5x10 <sup>-5</sup>	628,6	0,2816	82,6	101,8	62,24	79	74
	1x10 <sup>-4</sup>	622,5	0,1326	73,0	105,2	159,90	90	90
	5x10 <sup>-4</sup>	627,8	0,0763	116,9	118,9	277,25	94	94
	1x10 <sup>-3</sup>	637,0	0,0701	122,8	135,1	391,08	94	95
	5x10 <sup>-3</sup>	647,4	0,0549	119,5	140,5	445,67	96	96
	1x10 <sup>-2</sup>	676,6	0,0172	108,7	133,4	1310,00	98	98
308	1x10 <sup>-5</sup>	639,3	0,8038	81,8	114,6	22,61	76	57
	5x10 <sup>-5</sup>	648,7	0,4936	77,1	115,5	44,57	85	78
	1x10 <sup>-4</sup>	655,4	0,3956	186,6	143,0	80,70	88	87
	5x10 <sup>-4</sup>	656,6	0,3501	164,9	176,3	87,61	89	89
	1x10 <sup>-3</sup>	657,0	0,3280	187,5	177,0	115,95	90	91
	5x10 <sup>-3</sup>	650,1	0,2222	154,0	165,5	153,76	93	93
	1x10 <sup>-2</sup>	645,1	0,1210	199,1	154,5	286,31	96	96
318	1x10 <sup>-5</sup>	662,5	6,6523	196,7	140,5	4,80	25	28
	5x10 <sup>-5</sup>	655,4	6,3665	200,5	151,2	5,50	29	37
	1x10 <sup>-4</sup>	653,2	4,3136	138,9	185,2	10,73	51	68
	5x10 <sup>-4</sup>	653,3	2,0882	150,4	163,0	17,55	76	80
	1x10 <sup>-3</sup>	662,1	1,7362	222,3	179,9	24,64	80	86
	5x10 <sup>-3</sup>	665,7	1,0892	505,6	210,7	56,52	87	93
	1x10 <sup>-2</sup>	664,7	0,5595	427,3	198,6	101,10	93	96
328	1x10 <sup>-5</sup>	630,6	6,7585	134,0	146,7	3,03	84	60
	5x10 <sup>-5</sup>	655,2	6,3421	153,9	159,2	3,87	85	69
	1x10 <sup>-4</sup>	648,3	4,4251	230,7	100,3	9,21	89	87
	5x10 <sup>-4</sup>	637,5	2,3872	168,2	179,5	15,36	94	92
	1x10 <sup>-3</sup>	632,4	1,9879	356,2	234,1	20,30	95	94
	5x10 <sup>-3</sup>	656,4	1,1390	215,4	169,3	41,22	97	97
	1x10 <sup>-2</sup>	651,8	0,6784	189,3	152,4	89,32	98	98

#### 4.1.7.2 Nyquist eğrisi



Şekil 4.14 298 K'de 2M HCl ve ( 6 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen Nyquist eğrileri

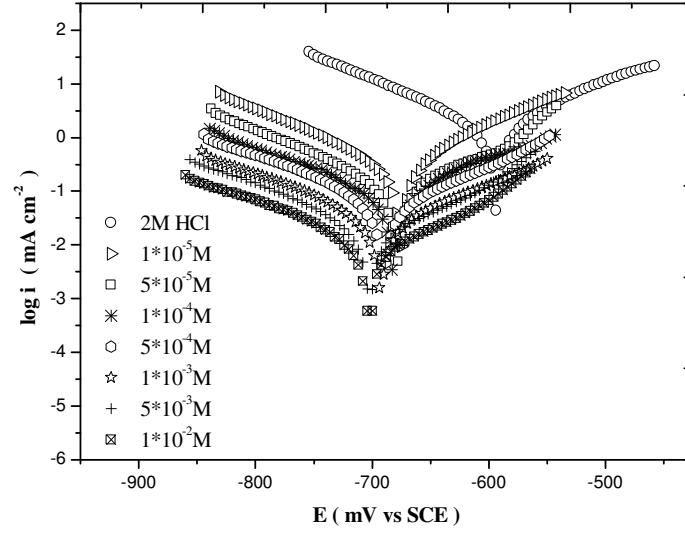
Şekil 4.14 ve çizelge 4.14'te de görüldüğü gibi, inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla korozyon hızı ( $i_{\text{corr}}$ ) azalmıştır. Polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ve inhibisyon etkinliği ise inhibitör derişimine bağlı olarak artmıştır. Sıcaklığın artması ise korozyon hızını ( $i_{\text{corr}}$ ) artırmış, polarizasyon direncini ( $R_p$ ) azaltmıştır.

Çizelge 4.14 ( 6 ) numaralı bileşik için empedans metoduyla elde edilmiş polarizasyon dirençleri ve inhibitör etkinlikleri

T (K)	C (M)	Rp (ohm cm <sup>2</sup> )	C (μF cm <sup>-2</sup> )	μ <sub>EIS</sub> %	μ <sub>C</sub> %
298	1x10 <sup>-5</sup>	30,75	327,0	45	32
	5x10 <sup>-5</sup>	66,91	190,2	75	60
	1x10 <sup>-4</sup>	123,9	131,16	86	72
	5x10 <sup>-4</sup>	220,5	90,93	92	81
	1x10 <sup>-3</sup>	271,8	73,77	93	84
	5x10 <sup>-3</sup>	420,2	59,83	96	87
	1x10 <sup>-2</sup>	983,2	16,18	98	96
308	1x10 <sup>-5</sup>	29,82	501,1	60	8
	5x10 <sup>-5</sup>	51,04	413,4	76	23
	1x10 <sup>-4</sup>	79,01	333,4	85	38
	5x10 <sup>-4</sup>	84,70	318,7	86	41
	1x10 <sup>-3</sup>	150,8	300,7	92	44
	5x10 <sup>-3</sup>	189,3	290,8	93	46
	1x10 <sup>-2</sup>	217,1	109,3	94	79
318	1x10 <sup>-5</sup>	6,204	680,3	32	10
	5x10 <sup>-5</sup>	8,431	673,2	50	11
	1x10 <sup>-4</sup>	18,71	602,9	77	20
	5x10 <sup>-4</sup>	29,78	567,2	85	25
	1x10 <sup>-3</sup>	41,70	504,3	89	33
	5x10 <sup>-3</sup>	57,31	472,5	92	37
	1x10 <sup>-2</sup>	86,36	315,3	95	58
328	1x10 <sup>-5</sup>	5,71	1282	70	12
	5x10 <sup>-5</sup>	7,23	989,8	76	32
	1x10 <sup>-4</sup>	9,74	680,3	79	53
	5x10 <sup>-4</sup>	11,92	603,2	85	58
	1x10 <sup>-3</sup>	15,42	597,1	88	59
	5x10 <sup>-3</sup>	19,13	560,3	91	62
	1x10 <sup>-2</sup>	23,50	498,1	93	66

#### 4.1.8 ( 7 ) numaralı bileşik için elde edilen deneysel veriler

##### 4.1.8.1 Tafel eğrisi



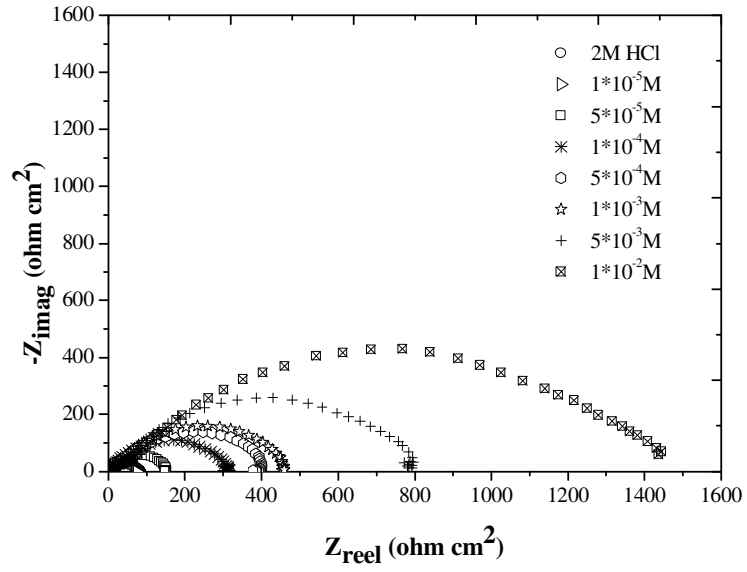
Şekil 4.15 298 K' de 2M HCl ve ( 7 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen polarizasyon eğrileri

Şekil 4.15 ve çizelge 4.15'te elde edilen sonuçlara göre, konsantrasyonun artmasıyla korozyon hızı ( $i_{corr}$ ) azalmış, polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ise artmıştır. Buna bağlı olarak da inhibisyon etkinliği artmıştır. Sıcaklığın artmasıyla korozyon hızı ( $i_{corr}$ ) artmış, polarizasyon direnci ( $R_p$ ) azalmıştır. İnhibisyon etkinliği ise sıcaklığa bağlı olarak çok fazla değişiklik göstermemiştir. En yüksek inhibitör derişimi ortama eklendiğinde inhibitör etkinliği % 99 değerine ulaşmıştır.

Çizelge 4.15 ( 7 ) numaralı bileşik için farklı sıcaklıklardaki korozyon parametreleri

T (K)	C (M)	-E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	β <sub>a</sub> (mVdec <sup>-1</sup> )	-β <sub>c</sub> (mVdec <sup>-1</sup> )	R <sub>p</sub> (ohm cm <sup>2</sup> )	μ <sub>Pol</sub> %	μ <sub>Rp</sub> %
298	1x10 <sup>-5</sup>	683,1	0,3004	96,6	114,0	73,16	78	78
	5x10 <sup>-5</sup>	685,9	0,1307	140,4	115,3	166,25	90	90
	1x10 <sup>-4</sup>	689,8	0,0874	99,5	102,8	256,09	93	93
	5x10 <sup>-4</sup>	696,3	0,0514	129,1	143,5	379,82	96	95
	1x10 <sup>-3</sup>	698,8	0,0382	122,7	115,4	505,89	97	96
	5x10 <sup>-3</sup>	698,0	0,0201	103,3	82,4	755,10	98	97
	1x10 <sup>-2</sup>	697,3	0,0099	102,7	104,7	1470,0	99	99
308	1x10 <sup>-5</sup>	626,7	0,4030	123,8	108,6	71,87	88	86
	5x10 <sup>-5</sup>	629,6	0,2266	107,8	113,3	90,98	93	89
	1x10 <sup>-4</sup>	637,3	0,1344	104,6	134,4	159,68	96	93
	5x10 <sup>-4</sup>	668,6	0,0869	156,8	136,8	278,06	97	96
	1x10 <sup>-3</sup>	669,7	0,0644	181,1	140,9	326,70	98	97
	5x10 <sup>-3</sup>	660,4	0,0415	238,3	246,0	493,83	98	98
	1x10 <sup>-2</sup>	692,1	0,0384	155,0	165,5	771,33	99	99
318	1x10 <sup>-5</sup>	653,5	2,8751	115,4	129,3	62,54	67	94
	5x10 <sup>-5</sup>	667,2	1,9977	109,9	157,2	85,28	77	95
	1x10 <sup>-4</sup>	650,2	1,0033	112,4	105,4	131,42	88	96
	5x10 <sup>-4</sup>	653,7	0,8985	167,8	122,9	203,56	89	97
	1x10 <sup>-3</sup>	663,1	0,7231	192,3	157,2	295,08	91	98
	5x10 <sup>-3</sup>	661,2	0,4012	258,4	102,1	383,90	95	99
	1x10 <sup>-2</sup>	657,8	0,1897	144,3	243,7	695,23	97	99
328	1x10 <sup>-5</sup>	631,1	6,9851	110,2	108,4	22,87	84	94
	5x10 <sup>-5</sup>	639,2	4,7234	103,6	128,3	29,41	89	95
	1x10 <sup>-4</sup>	643,5	2,7751	119,4	162,5	37,39	93	96
	5x10 <sup>-4</sup>	647,1	1,5648	189,4	110,3	97,57	96	98
	1x10 <sup>-3</sup>	639,6	0,9213	200,2	237,6	124,21	97	98
	5x10 <sup>-3</sup>	635,3	0,5869	142,3	165,4	151,90	98	99
	1x10 <sup>-2</sup>	644,8	0,2432	195,5	109,3	234,71	99	99

#### 4.1.8.2 Nyquist eğrisi



Şekil 4.16 298 K'de 2M HCl ve ( 7 ) numaralı bileşik için farklı derişimlerde elde edilen Nyquist eğrileri

Şekil 4.16 ve çizelge 4.16'da elde edilen verilere göre derişim arttıkça korozyon hızı ( $i_{\text{corr}}$ ) azalmış ve buna bağlı olarak polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ve inhibisyon etkinliği artmıştır. Sıcaklığın artması ise bileşiğin inhibitör etkinliği üzerinde pek fazla değişikliğe neden olmamaktadır. Kullanılan inhibitör, yapısına bulunan ( $-CN$ ) gruplarından dolayı, çalışılan bütün bileşikler içerisinde en yüksek polarizasyon direncine sahiptir.

Çizelge 4.16 ( 7 ) numaralı bileşik için empedans metoduyla elde edilmiş polarizasyon dirençleri ve inhibitör etkinlikleri

<b>T (K)</b>	<b>C (M)</b>	<b>Rp (ohm cm<sup>2</sup>)</b>	<b>C (μF cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>μ<sub>EIS</sub> %</b>	<b>μ<sub>C</sub> %</b>
<b>298</b>	1x10 <sup>-5</sup>	75,24	169,2	77	65
	5x10 <sup>-5</sup>	147,6	127,4	88	73
	1x10 <sup>-4</sup>	331,3	60,51	94	87
	5x10 <sup>-4</sup>	432,4	36,80	96	92
	1x10 <sup>-3</sup>	562,4	28,29	97	94
	5x10 <sup>-3</sup>	909,7	16,04	98	96
	1x10 <sup>-2</sup>	1742,0	9,131	99	98
<b>308</b>	1x10 <sup>-5</sup>	49,23	172,3	76	68
	5x10 <sup>-5</sup>	79,02	107,8	85	80
	1x10 <sup>-4</sup>	127,1	62,59	90	88
	5x10 <sup>-4</sup>	214,5	40,7	94	92
	1x10 <sup>-3</sup>	261,4	19,23	95	96
	5x10 <sup>-3</sup>	435,5	17,21	97	97
	1x10 <sup>-2</sup>	626,2	10,16	98	98
<b>318</b>	1x10 <sup>-5</sup>	15,31	230,2	72	69
	5x10 <sup>-5</sup>	29,3	175,7	85	76
	1x10 <sup>-4</sup>	47,3	98,9	91	86
	5x10 <sup>-4</sup>	85,21	63,5	95	91
	1x10 <sup>-3</sup>	152,7	29,1	97	96
	5x10 <sup>-3</sup>	371,9	19,3	98	97
	1x10 <sup>-2</sup>	501,2	13,7	99	98
<b>328</b>	1x10 <sup>-5</sup>	9,2	372,4	81	74
	5x10 <sup>-5</sup>	17,7	234,1	90	84
	1x10 <sup>-4</sup>	25,23	128,5	93	91
	5x10 <sup>-4</sup>	61,8	100,2	97	93
	1x10 <sup>-3</sup>	108,1	57,8	98	96
	5x10 <sup>-3</sup>	273,2	32,7	99	97
	1x10 <sup>-2</sup>	389,3	18,9	99	98

## 4.2 Tartışma

### 4.2.1 Derişim etkisi

Literatürlerde ve yapılan çalışmalarda görüldüğü gibi inhibitör derişimi arttıkça polarizasyon direnci artmaktadır. Bununla beraber çift tabaka kapasitansı ve korozyon hızı azalmaktadır. Çözelti içerisindeki inhibitör konsantrasyonunun artması, metal yüzeyinde adsorplanan inhibitör miktarının artmasına neden olur . Böylelikle her konsantrasyon artışında metal yüzeyinin daha büyük bir kısmı inhibitör ile kaplanmış olur. Bunun sonucu korozyon hızı azalmakta ve inhibisyon etkinliği artmaktadır (Yurt vd. 2004).

Kaplanma kesri, elektrot yüzeyinin ne kadarının inhibitör ile kaplandığının bir ölçüsüdür. Derişim arttıkça, elektrot yüzeyi daha fazla inhibitör ile kaplanmakta ve kaplanma kesri artmaktadır. Metal yüzeyindeki kaplanma kesrinin ( $\theta$ ) artması korozyon hızının azalmasına neden olmaktadır.

$$\theta = (i - i')/i$$

$i$  : İnhibitörsüz ortamdaki korozyon derecesi (korozyon akım yoğunluğu)

$i'$  : İnhibitörlü ortamdaki korozyon derecesi (korozyon akım yoğunluğu)

Çizelge 4.17 ( 7 ) numaralı bileşik için 298 K'de elde edilen kaplanma kesirleri

T (K)	C (M)	$\theta$	$\mu_{Pol}$ (%)
298	$1 \times 10^{-5}$	0,78	78
	$5 \times 10^{-5}$	0,90	90
	$1 \times 10^{-4}$	0,93	93
	$5 \times 10^{-4}$	0,96	96
	$1 \times 10^{-3}$	0,97	97
	$5 \times 10^{-3}$	0,98	98
	$1 \times 10^{-2}$	0,99	99

Çizelge 4.17’de verilen sonuçlara göre derişim arttıkça kaplanma kesri ( $\theta$ ) artmaktadır. Buna paralel olarak inhibisyon etkinliği artmaktadır. Bu durumda, yapılan çalışmaların deneysel sonuçları, teorikte beklenen sonuçlarla uyum göstermektedir.

Çizelge 4.18 298 K’de ( 7 ) numaralı bileşik için, derişime bağlı olarak bazı korozyon parametrelerinin değerlendirilmesi

T (K)	C (M)	-E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	$\beta_a$ (mVdec <sup>-1</sup> )	- $\beta_c$ (mVdec <sup>-1</sup> )	R <sub>p</sub> (ohm cm <sup>-2</sup> )	$\mu_{Pol}$ %	$\mu_{Rp}$ %
298	1x10 <sup>-5</sup>	683,1	0,3004	96,6	114,0	73,16	78	78
	5x10 <sup>-5</sup>	685,9	0,1307	140,4	115,3	166,25	90	90
	1x10 <sup>-4</sup>	689,8	0,0874	99,5	102,8	256,09	93	93
	5x10 <sup>-4</sup>	696,3	0,0514	129,1	143,5	379,82	96	95
	1x10 <sup>-3</sup>	698,8	0,0382	122,7	115,4	505,89	97	96
	5x10 <sup>-3</sup>	698,0	0,0201	103,3	82,4	755,10	98	97
	1x10 <sup>-2</sup>	697,3	0,0099	102,7	104,7	1470,0	99	99

Çizelge 4.18’ de görüldüğü gibi konsantrasyon arttıkça polarizasyon direnci artmış buna paralel olarak inhibisyon etkisi yükselmiştir. Çalışılan bütün bileşiklerde ve sıcaklıklarda konsantrasyonun artmasıyla polarizasyon direnci ve inhibisyon etkisinin yükseldiği gözlenmiştir.

#### 4.2.2 Sıcaklık etkisi

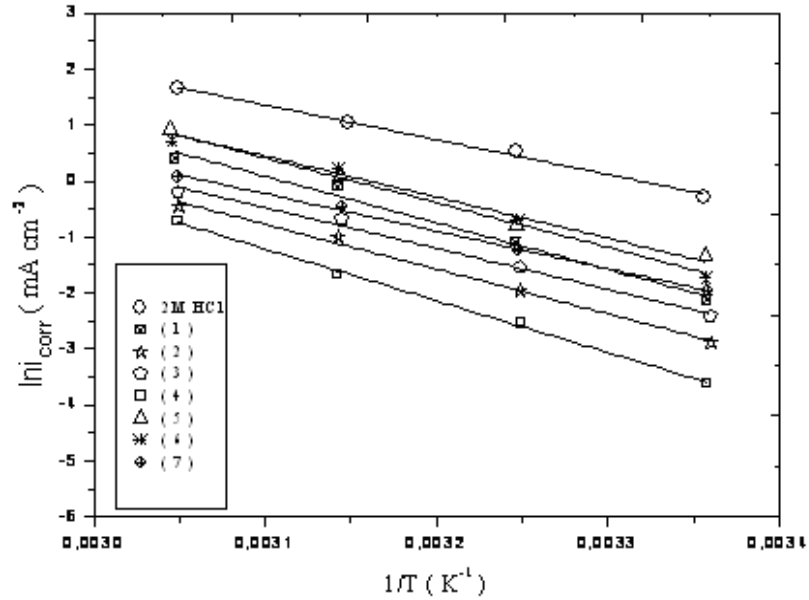
Literatürlerdeki çalışmalarda, genellikle sıcaklığın artmasıyla desorpsiyon nedeniyle inhibisyon etkinliğinin azaldığı belirtilmektedir. Ancak alışılan Schiff bazlarında desorpsiyon hızının değişmemesine veya hızının çok düşmesine bağlı olarak, sıcaklığın artmasıyla inhibisyon etkinliğinde çok fazla değişim olmamaktadır. Sonuçta ya desorpsiyon olmamakta ya da desorpsiyon hızı ihmal edilebilecek kadar küçük olmaktadır. Bunun nedeni ise, bileşiklere bağlı olan süstitüentlerin, metal ile inhibitör arasında oldukça kararlı bağ oluşumuna neden olması şeklinde yorumlanmaktadır. Bu yüzden de sıcaklık artışına rağmen desorpsiyon gerçekleşmemekte ve inhibitör etkinliği

sıcaklığa bağlı olarak çok fazla değişmemektedir. Korozyon derecesi sıcaklığa bağlıdır. Arrhenius denklemleriyle gösterilebilir:

$$i_{\text{corr}} = A \exp(-E_a/RT)$$

$$\ln i_{\text{corr}} = -E_a/RT$$

$i_{\text{corr}}$ ; korozyon hızını, A; sabit bir değeri,  $E_a$ ; aktivasyon enerjisini, R; gaz sabiti (8,314), T ise sıcaklığı göstermektedir. Şekil 4.17’de görüldüğü gibi  $\ln i_{\text{corr}} - 1/T$  değerleri grafiğe geçirilirse, grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi bulunur. Sonuçlar Çizelge 4.19’da verilmektedir. Çizelge 4.19’da görüldüğü gibi en yüksek aktivasyon enerjisi (4) numaralı bileşiğe aittir.



Şekil 4.17 Çalışılan bileşikler için çeşitli sıcaklıklarda  $\ln i_{\text{corr}}$ ’a karşı  $1/T$  grafiği

Çizelge 4.19 Çalışılan Schiff bazlarının çeşitli sıcaklıklarda  $10^{-2}$  M’da  $E_a$  değerleri

	HCl	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	117,7	158,5	152,6	139,2	176,1	136,7	153,0	127,1

Sistemler aktivasyon enerjileri bakımından incelendiğinde, en düşük değerin inhibitör içermeyen HCl ortamında elde edildiği, inhibitör eklenmesi ile aktivasyon enerjisinin arttığı görülmektedir (çizelge 4.19). Ortama inhibitör ilave edilmesiyle, metal yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için aşılması gereken enerji ( $E_a$ ), elektrot yüzeyinde bulunan inhibitörden dolayı artmaktadır. Bunun sonucu olarak, inhibitör içermeyen HCl ortamındaki aktivasyon enerjisi daha düşüktür. Eklenen inhibitör ile metal yüzeyinde aktif çözünme bölgeleri bloke olmakta ve korozyon hızı azalmaktadır. Bu durum aktivasyon enerjisi değerlerine yansımakta ve sonuçta metal çözünme tepkimesini zorlaştırmaktadır (Tang *et al.* 2003) (Mu *et al.* 2004).

#### 4.2.3 Sübstitüent ve yapı etkisi

Çalışılan Schiff bazı türevlerinden ( 1 ), ( 2 ) ve ( 3 ) numaralı bileşiklerin ( çizelge 3.2 ), düzleme yakın molekül yapısına sahip olmalarından dolayı inhibisyon özelliği gösterdikleri düşünülmektedir. Kendi aralarında kıyaslandıklarında, ( 1 ) numaralı bileşiğin yapısının düzlemsele daha yakın olduğu görülmektedir. Bu sayede, söz konusu Schiff bazı elektrot yüzeyine rahat bir şekilde yaklaşmakta ve elektrot yüzeyinde adsorplanması daha kolay olmaktadır. Yapıya sübstitüent eklenmesi, molekülü düzlemsellikten saptırmaktadır ve böylelikle adsorpsiyon zorlaşmaktadır. Bu nedenle sübstitüentsiz olan ( 1 ) numaralı bileşik için inhibisyon etkinliği diğerlerine göre biraz daha fazladır.

Çalışılan Schiff bazı türevlerinden ( 4 ), ( 5 ), ( 6 ) ve ( 7 ) numaralı bileşiklerin ( çizelge 3.2 ) ise oldukça büyük yapılı moleküller olması nedeniyle inhibitör özelliği gösterdikleri düşünülmektedir. Kendi aralarında bir kıyaslama yapıldığında, ( 7 ) numaralı Schiff bazı türevi yapısında bulunan – CN grupları sayesinde daha yüksek inhibisyon etkisi göstermektedir. – CN grubu içeren ( 6 ) numaralı bileşiğin inhibitör etkinliğinin ( 7 ) numaralı bileşiğe göre daha düşük olmasının nedeninin ise, yapısında bulunan – OH grubunun sterik etki yaratması şeklinde yorumlanmıştır.

#### 4.2.4 Adsorpsiyon izotermi ve termodinamik parametreler

Korozyon mekanizmasının anlaşılması bakımından, adsorpsiyon izotermi oldukça önemlidir. Adsorpsiyon izotermi belirlenmesi için öncelikle kaplanma kesirleri ( $\theta$ ) hesaplanmalıdır (Shreir *et al.* 1994). Empedans verileri bu hesaplamalarda daha doğru sonuç vermektedir. Çünkü uygulanan AC akım ve 5mV'luk dalga genliği yüzeyde herhangi bir değişikliğe yol açmamaktadır. Kaplanma kesri aşağıdaki bağıntıdan yararlanılarak hesaplanmaktadır.

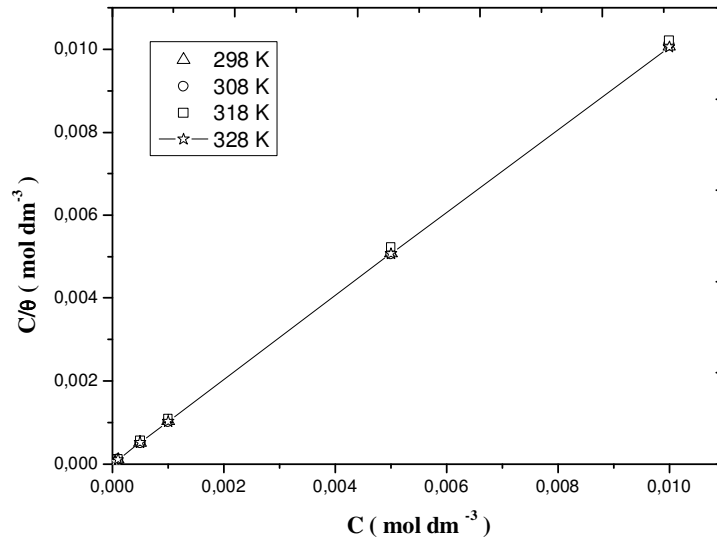
$$\theta = (i - i')/i$$

$i$ : İnhibitörsüz ortamdaki korozyon derecesi (korozyon akım yoğunluğu)

$i'$ : İnhibitörlü ortamdaki korozyon derecesi (korozyon akım yoğunluğu)

$$C_{inh}/\theta = 1/K_{ads} + C_{inh}$$

Bu formülde  $C_{inh}$ ; inhibitör derişimini,  $\theta$ ; bağlanma kesrini,  $K_{ads}$  ise adsorpsiyon katsayısını göstermektedir.



Şekil 4.18 ( 7 ) numaralı bileşiğin çeşitli sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon izotermi

Şekil 4.18’de  $C_{inh}/\theta - C_{inh}$  karşı çizilen grafiklerden  $K$  adsorpsiyon sabiti hesaplanmaktadır. Elde edilen doğrularla korelasyon katsayısı 0,97-0,99 aralığında olup 1’e çok yakındır. Sonuçların Langmuir adsorpsiyon izotermine uyması, yüzeyde monomoleküler bir tabakanın varlığına işaret etmektedir. Adsorpsiyon sabiti  $K$  ile adsorpsiyon serbest enerjisi  $\Delta G_{ads}^0$  arasında;

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55,5 \times K_{ads})$$

şeklinde bir bağıntı vardır. Bu bağıntıdan yararlanarak  $\Delta G_{ads}^0$  elde edilmektedir. Burada  $R$ ; gaz sabiti,  $T$ ; sıcaklık,  $K_{ads}$  ise adsorpsiyon sabitidir. Sonuçlar çizelge 4.20 - 4.26’da verilmektedir. Çizelgelerde görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça  $\Delta G_{ads}^0$  küçük de olsa pozitif değere kaymaktadır.

$\Delta G_{ads}^0$  negatif değeri adsorpsiyon olayının kuvvetini ifade etmektedir.  $-20 \text{ kJmol}^{-1}$  veya daha düşük değerler elektrostatik etkileşmeyi (fiziksel adsorpsiyon) gösterirken,  $-40 \text{ kJmol}^{-1}$  dolayındaki değerler kemisorpsiyon (kimyasal adsorpsiyon) olayını işaret etmektedir. Bu iki değer arasında değerler ise hem fiziksel adsorpsiyon hem de kimyasal adsorpsiyonu işaret etmektedir (Donahue and Nobe 1965) (Khamis *et al.* 1991).

Çizelge 4.20 - 4.26’ da görüldüğü gibi çalışılan bütün bileşiklerin  $\Delta G_{ads}^0$  değeri  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  ve  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  aralığındadır. Bu da bize bu bileşiklerde hem kimyasal hem de fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

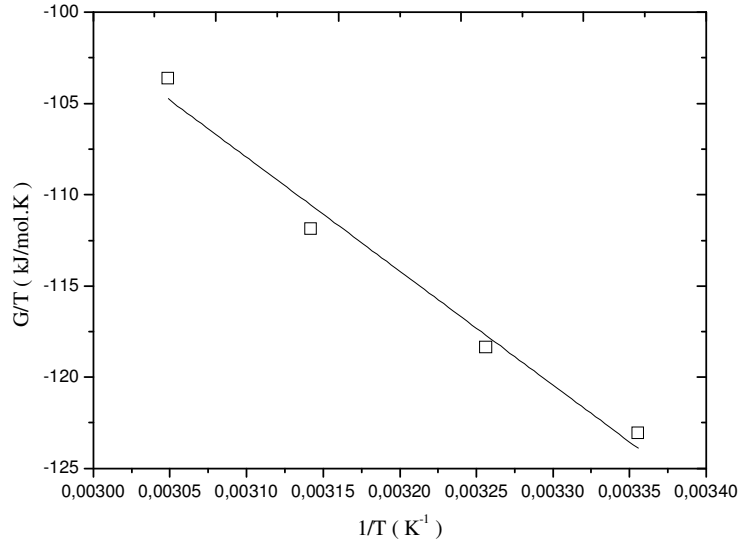
#### 4.2.5 Bazı termodinamik parametreler

Korozyon mekanizmasının anlaşılması bakımından termodinamik parametrelerin incelenmesi oldukça önemlidir. Bu yüzden aşağıda gösterilen formüller kullanılarak  $\Delta H_{ads}$ ,  $\Delta G_{ads}^0$ ,  $\Delta S_{ads}$  değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar diğer korozyon parametreleriyle birlikte değerlendirilmiştir.

$\Delta H_{ads}$  (adsorpsiyon entalpisi), Gibbs-Helmholtz eşitliğiyle bulunabilir:

$$\Delta G_{ads}^0/T = \Delta H_{ads}/T + A$$

Burada  $\Delta G_{ads}^0$ ; adsorpsiyon serbest enerjisini,  $\Delta H_{ads}$ ; adsorpsiyon entalpisini, A ise sabit bir değerdir. Şekil 4.19' de görülen  $\Delta G_{ads}^0/T-1/T$  karşı çizilen grafikte eğrinin eğimi  $\Delta H_{ads}$ 'ye eşittir. Sonuçlar çizelge 4.20 - 4.26'da verilmektedir.  $\Delta H_{ads}$  sıfırdan büyükse adsorpsiyon reaksiyonu endotermik,  $\Delta H_{ads}$  sıfırdan küçükse adsorpsiyon reaksiyonu ekzotermiktir (Gomma and Wahdan 1995). Çizelgelerde de görüldüğü gibi  $\Delta H_{ads}$  değerleri sıfırdan küçüktür. Bu da bize çalışılan bileşiklerin adsorpsiyon reaksiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.19 ( 7 ) numaralı bileşiğın tüm sıcaklıklarda G/T'ye karşı 1/T grafiği

Adsorpsiyon entropisi ( $\Delta S_{ads}$ ) şu eşitlikle hesaplanmıştır:

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads}$$

Burada  $\Delta G_{ads}^0$ ; adsorpsiyon serbest enerjisini,  $\Delta H_{ads}$ ; adsorpsiyon entalpisini, T; sıcaklığı,  $\Delta S_{ads}$  ise adsorpsiyon entropisini göstermektedir. Sonuçlar çizelge 4.20 - 4.26 'da verilmektedir. Çizelgelerde görüldüğü gibi  $\Delta S_{ads}$  çalışılan tüm bileşiklerde negatiftir. İnhibitörün çözelti içinde serbest şekilde metal yüzeyine adsorpsiyonu

sonucunda entropi azalır. Bu olay  $\Delta S_{\text{ads}}$ 'nin negatif olmasının sebebidir (Tang *et al.* 2003).  $\Delta S_{\text{ads}}$ 'nin pozitif olması düzensizliğin artması demektir. Metal yüzeyinde su moleküllerinin desorpsiyonu sonucunda, inhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonu anlamına gelmektedir (Saleh 2006).

Çizelge 4.20 ( 1 ) numaralı bileşik için elde edilen termodinamik parametreler

T (K)	$K_{\text{ads}} (M^{-1})$	$\Delta G_{\text{ads}} (kJ mol^{-1})$	$\Delta H_{\text{ads}} (kJ mol^{-1})$	$\Delta S_{\text{ads}} (kJ mol^{-1}K^{-1})$
298	33445	-36,76	-60,65	-0,080
308	27472	-36,45		-0,078
318	16129	-36,23		-0,076
328	4673	-33,99		-0,075

Çizelge 4.21 ( 2 ) numaralı bileşik için elde edilen termodinamik parametreler

T (K)	$K_{\text{ads}} (M^{-1})$	$\Delta G_{\text{ads}} (kJ mol^{-1})$	$\Delta H_{\text{ads}} (kJ mol^{-1})$	$\Delta S_{\text{ads}} (kJ mol^{-1}K^{-1})$
298	81967	-37,98	-81,72	-0,146
308	49505	-37,96		-0,142
318	17606	-36,46		-0,142
328	3953	-33,53		-0,141

Çizelge 4.22 ( 3 ) numaralı bileşik için elde edilen termodinamik parametreler

T (K)	$K_{\text{ads}} (M^{-1})$	$\Delta G_{\text{ads}} (kJ mol^{-1})$	$\Delta H_{\text{ads}} (kJ mol^{-1})$	$\Delta S_{\text{ads}} (kJ mol^{-1}K^{-1})$
298	95238	-38,35	-59,88	-0,076
308	32051	-36,85		-0,074
318	23923	-37,27		-0,071
328	9009	-35,78		-0,070

Çizelge 4.23 ( 4 ) numaralı bileşik için elde edilen termodinamik parametreler

T (K)	$K_{ads} (M^{-1})$	$\Delta G_{ads} (kJ mol^{-1})$	$\Delta H_{ads} (kJ mol^{-1})$	$\Delta S_{ads} (kJ mol^{-1}K^{-1})$
298	52356	-36,87	-65,10	-0,094
308	34130	-37,01		-0,091
318	32680	-38,10		-0,090
328	3533	-33,23		-0,084

Çizelge 4.24 ( 5 ) numaralı bileşik için elde edilen termodinamik parametreler

T (K)	$K_{ads} (M^{-1})$	$\Delta G_{ads} (kJ mol^{-1})$	$\Delta H_{ads} (kJ mol^{-1})$	$\Delta S_{ads} (kJ mol^{-1}K^{-1})$
298	70922	-37,62	-63,93	-0,088
308	47847	-37,87		-0,085
318	20533	-36,87		-0,084
328	6711	-34,98		-0,080

Çizelge 4.25 ( 6 ) numaralı bileşik için elde edilen termodinamik parametreler

T (K)	$K_{ads} (M^{-1})$	$\Delta G_{ads} (kJ mol^{-1})$	$\Delta H_{ads} (kJ mol^{-1})$	$\Delta S_{ads} (kJ mol^{-1}K^{-1})$
298	32680	-35,70	-53,06	-0,059
308	28571	-36,55		-0,058
318	7813	-34,31		-0,056
328	5682	-34,52		-0,053

Çizelge 4.26 ( 7 ) numaralı bileşik için elde edilen termodinamik parametreler

T (K)	$K_{ads} (M^{-1})$	$\Delta G_{ads} (kJ mol^{-1})$	$\Delta H_{ads} (kJ mol^{-1})$	$\Delta S_{ads} (kJ mol^{-1}K^{-1})$
298	44645	-36,47	-41,43	-0,016
308	35715	-37,12		-0,014
318	28329	-37,72		-0,011
328	8620	-35,66		-0,011

## 5. SONUÇLAR

- 1) Çalışılan bütün Schiff bazı türevlerinde, derişimin artmasıyla elektrot yüzeyinde adsorplanan madde miktarının artmasına bağlı olarak inhibitör etkinliğinin arttığı görölmektedir.
- 2) Literatürde genelde desorpsiyon hızının sıcaklığın yükselmesiyle arttığından ve buna bağlı olarak da inhibisyon etkinliğinin azalmasından bahsedilmektedir. Ancak çalışılan Schiff bazı türevlerinde sıcaklığa bağlı olarak inhibisyon etkinliklerinde çok fazla değişiklik görölmemiştir. Bu da bu bileşiklerde sıcaklığın yükselmesiyle desorpsiyon hızının çok fazla değişmediği şeklinde yorumlanabilir.
- 3) Çalışılan Schiff bazı türevlerinden ( 1 ), ( 2 ) ve ( 3 ) numaralı bileşiklerin düzlemsel yapıya yakın olması, molekülün elektrot yüzeyine daha rahat yaklaşmasını sağlamaktadır. Yapıya süstitüent eklenmesi, molekülü düzlemsellikten saptırmakta ve böylelikle adsorpsiyon zorlaşmaktadır. Bu nedenle süstitüentsiz olan ( 1 ) numaralı bileşik için inhibisyon etkinliği diğerlerine göre biraz daha fazladır.
- 4) Çalışılan Schiff bazı türevlerinden ( 4 ), ( 5 ), ( 6 ) ve ( 7 ) numaralı bileşiklerin inhibitör özelliği göstermelerinin temel nedeni ise moleküllerin oldukça büyük yapılu moleküller olmasıdır. Bir kıyaslama yapıldığında, ( 7 ) numaralı bileşiğin daha yüksek inhibisyon etkisi göstermesinin nedeni ise yapısında bulunan –CN gruplarıdır.
- 5) Çalışılan bileşiklerin hepsi, Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluk göstermektedir. Bu da bize yüzeyde monomoleküler bir tabakanın varlığını göstermektedir.
- 6) Çalışılan bileşikler karma inhibitör gibi davranmaktadır. Çünkü Tafel eğrilerine bakıldığında hem anodik hem de katodik akımların küçüldüğü görölmektedir.
- 7) Asit ortamına inhibitör eklendiğinde aktivasyon enerjisinin ( $E_a$ ) arttığı görölmektedir. Ortama ilave edilen inhibitör ile metal yüzeyindeki aktif çözünme

bölgeleri bloke olmakta ve buna bağlı olarak korozyon hızı azalmaktadır. Bu durum aktivasyon enerjisi değerlerine etki etmekte ve metal çözünme tepkimesini zorlaştırmaktadır.

8) Çalışılan Schiff bazlarından elde edilen sonuçlara bakılacak olursa  $\Delta H_{ads}$  değerleri sıfırdan küçük olduğu görülmektedir. Bu da bileşiklerin adsorpsiyon reaksiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir.

9) Elde edilen verilere bakıldığında çalışılan bütün bileşiklerin  $\Delta G_{ads}^0$  değeri  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  ve  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  aralığındadır. Bu da bize bu bileşiklerde hem kimyasal hem de fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu değerlerin negatif değerde oluşu bu bileşiklerin hızla yüzeye adsorbe olduklarının bir göstergesidir.

10) Elde edilen bütün  $\Delta S_{ads}$  değerleri negatiftir. Bu durum inhibitör olarak kullanılan bileşiklerin, çözelti içinde serbest bir şekilde metal yüzeyine adsorpsiyonu sonucunda entropinin azalmasından kaynaklanmaktadır.

## KAYNAKLAR

- Agrawal, Y.K., Talati, J.D., Shah, M.D., Desai, M.N. and Shah, N.K. 2004. Schiff bases of ethylenediamine as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid. *Corrosion Science*, 46, 633-651
- Armstrong, L.G. and Linday, L.F. 1975. Studies involving nitrogen-oxygen donor macrocyclic ligands I., *Inorganic Chemistry*, 19, 1322-1326
- Aytaç, A., Özmen, Ü. and Kabasakaloğlu, M. 2005. Investigation of some Schiff bases as acidic corrosion of alloy AA3102. *Materials Chemistry and Physics*, 89, 176-181
- Bilgiç, S. and Çalışkan, N. 1999. The effect of N-(1-toluidine) salicylaldimine on the corrosion of austenitic chromium-nickel steel. *Applied Surface Science*, 152, 107-114
- Donahue, M.F. and Nobe, K. 1965. *J. Electrochem. Soc.* 112, 886
- Doruk, M. 1982. *Korozyon ve Önlenmesi*, O.D.T.Ü. Mühendislik Fakültesi, Yayın No: 70, 198s
- Emregül, C.K. and Atakol, O. 2003. Corrosion inhibition of mild steel with Schiff base compounds in 1 M HCl. *Materials Chemistry and Physics*, 82, 188-193
- Emregül, C.K. and Atakol, O. 2004. Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl solution with Schiff base compounds and derivatives. *Materials Chemistry and Physics*, 83, 373-379
- Emregül, C.K., Akay, A.A. and Atakol, O. 2005. The corrosion inhibition of steel with Schiff base compounds in 2 M HCl. *Materials Chemistry and Physics*, 93, 325-329

- Emregül, C.K. and Hayvalı, M. 2006. Studies on the effect of a newly synthesized Schiff base compound from phenazone and vanillin on the corrosion of steel in 2 M HCl. *Corrosion Science*, 48, 797-812
- Erbil, M. 1984. *Korozyon-1*. SEGEM Yayınları, 270s, Ankara
- Gomma, G.K. and Wahdan, M.H. 1995. Schiff bases as corrosion inhibitors for aluminium in hydrochloric acid solution. *Materials Chemistry and Physics*, 39, 209-213
- Greenwood, N.N. and Earnshaw A. 1994. *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press, 349-360
- Hladky, K., Callow, L.M. and Dawson, J.L. 1980. Corrosion and rates from impedance measurements: An introduction. Corrosion and protection centre, UMIST, Manchester M60 1QD
- Huheey, E.J. 1972. *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*. Harper & Row, 350-358
- Khamis, E., Bellucci, F., Latamision, M.R. and El-Ashry, H.S.E. 1991. *Corrosion* 47, 677
- Küstü, C., Emregül, C.K. and Atakol, O. 2007. Schiff bases of increasing complexity as mild steel corrosion inhibitors in 2 M HCl. *Corrosion Science*, 49, 2800-2814
- Küstü, C. 2008. *Asitli Ortamdaki Korozyona Karşı Schiff Bazı Temelli Bazı Yeni İnhibitörlerin Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, 112s, Ankara
- Leçe, H.D., Emregül, C.K and Atakol, O. 2008. Difference in the inhibitive effect of some Schiff base compounds containing oxygen, nitrogen and sulfur donors. *Corrosion Science*, 50, 1460-1468

- Mu, N.G., Li, M.X. and Li, F. 2004. *Materials Chemistry and Physics*, 86, 59
- Sachin H.P., Achary, G., Naik A.Y. and Venkatesha, T.V. 2008. The corrosion inhibition of mild steel by 3-formyl-8-hydroxy quinoline in hydrochloric acid medium. *Materials Chemistry and Physics*, 107, 44-50
- Saleh, M.M. 2006. *Materials Chemistry and Physics*, 98, 83
- Shereir, L.L., Jarman, A.R. and Burstein, T.G. 1994. *Corrosion*. Butterworth Heinemann.Oxford, 20, 23-26
- Shokry, H., Yuasa, M., Sekine I., Issa, R.M., El-Baradie, H.Y., and Gomma, G.K. 1998. Corrosion inhibition of mild steel by Schiff base compounds in various aqueous solutions: Part 1. *Corrosion Science*, 40, 2173-2186
- Solmaz, R., Kardaş, G., Yazıcı, B. and Erbil, M. 2008. Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 312, 7-17
- Sorkhabi, A.H., Shaabani, B., Aligholipour, B. and Seifzadeh, D. 2006. Effect of some Schiff bases on the corrosion of aluminum in hydrochloric acid solution. *Applied Surface Science*, 252, 4039-4047
- Sorkhabi, A.H., Shaabani, B. and Seifzadeh, D.2005. Corrosion inhibition of mild steel by some Schiff base compounds in hydrochloric acid. *Applied Surface Science*, 239, 154-164
- Sorkhabi, A.H., Shaabani, B. and Seifzadeh, D. 2005. Effect of some pyrimidinic Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Electrochimica Acta*, 50, 3446-3452

- Talati, J.D., Desai, M.N. and Shah, N.K. 2005. meta-Substituted aniline-N-salicylidenes as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 93, 54-64
- Tang, B.L., Mu, N.G. and Liu, H.G. 2003. *Corrosion Science*, 45, 2251
- Tebbji, K., Faska, N., Tounsi, A., Oudda, H., Benkaddour, M. and Hammouti, B. 2007. The effect of some lactones as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 106, 260-267
- Üneri, S. 1998. Korozyon ve Önlenmesi. *Korozyon Derneği*, 3-4s, 122-127s, Ankara
- Yalçın, H. ve Koç, T. 1999. *Katodik Koruma*, Palme Yayınları, 1-52s, Ankara
- Yurt, A., Balaban, A., Kandemir, Ü.S., Bereket, G. and Erx, B. 2004. *Materials Chemistry and Physics*, 420, 85-88

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : H. Derya LEÇE  
Doğum Yeri : Adana  
Doğum Tarihi : 15.09.1981  
Medeni Hali : Bekar  
Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise : Adana Mithat Topal Süper Lisesi (1995-1999)  
Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü  
(2000-Şubat 2006)  
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim  
Dalı ( Şubat 2006-Kasım 2008 )

### Yayın

**Leçe, H.D.**, Emregül, C.K and Atakol, O. 2008. Difference in the inhibitive effect of some Schiff base compounds containing oxygen, nitrogen and sulfur donors. Corrosion Science, 50, 1460-1468