



T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

YENİ TİP KOROZYON İNHİBİTÖRÜ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ASİDİK ORTAMDA YUMUŞAK ÇELİĞİN KORUNMASI ÜZERİNE
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

YASEMİN BAY

EYLÜL 2023

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

YENİ TİP KOROZYON İNHİBİTÖRÜ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ASİDİK ORTAMDA YUMUŞAK ÇELİĞİN KORUNMASI ÜZERİNE
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

YASEMİN BAY

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Demet ÖZKIR

EYLÜL 2023

Yasemin BAY tarafından **Doç. Dr. Demet ÖZKIR** danışmanlığında hazırlanan “**Yeni Tip Korozyon İnhibitörü Sentezi, Karakterizasyonu ve Asidik Ortamda Yumuşak Çeliğin Korunması Üzerine Etkilerinin İncelenmesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Başak DOĞRU MERT, Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Yavuz SÜRME, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Demet ÖZKIR, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

ONAY:

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

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

Prof. Dr. Mustafa KARATEPE
MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

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



Yasemin BAY

ÖZET

YENİ TIP KOROZYON İNHİBİTÖRÜ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ASİDİK ORTAMDA YUMUŞAK ÇELİĞİN KORUNMASI ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

BAY, Yasemin

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Demet ÖZKIR

Eylül 2023, 62 sayfa

Bu tez çalışmasında, yeşil bir korozyon inhibitörü olarak kondensasyon tepkimesi ile literatüre göre yeni bir Schiff bazı sentezlenmiş ve bileşiğin yapısı FT-IR ve ¹H-NMR analizleriyle aydınlatılmıştır. Bu yeni tip Schiff bazının uygulanabilirliğini test etmek amacıyla, 1,0 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyon davranışına inhibitör etkisi bazı elektrokimyasal yöntemlerle araştırılmıştır. Ölçümlerde inhibitör olarak $1,0 \times 10^{-5}$ M– $1,0 \times 10^{-3}$ M Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltilerle 298 K'de bir saat daldırma süresi sonunda EIS, LPR ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri yapılmıştır. Yeni Schiff bazının hem kısa hem de uzun daldırma sürelerinde etkin olduğu görülmüştür. Hidroklorik asitli ortamdaki yumuşak çeliğin korozyonunu, yeşil inhibitör olarak sentezlenen Schiff bazının önleme etkisi ayrıca FE-SEM ve AFM yüzey analiz teknikleriyle incelenmiştir. Yüzey analizleri sonucunda, elektrot yüzeyinde korozyona karşı koruyucu bir film tabakası olduğu net bir şekilde gözlenmiştir. Hem elektrokimyasal deney sonuçları hem de yüzey analiz bulguları birbiriyle son derece uyumlu olmuştur. Bu çalışma ile sentezlenen yeni Schiff bazı, asidik ortamdaki yumuşak çelik için başarılı bir inhibitör olarak uygulanmıştır.

Anahtar sözcükler: Yumuşak çelik, Schiff bazı, yeşil inhibitör, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, asidik korozyon, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF NEW TYPE CORROSION INHIBITOR AND EXAMINATION OF ITS PROTECTION EFFECT ON MILD STEEL IN ACIDIC MEDIUM

BAY, Yasemin

Niğde Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Doç. Dr. Demet ÖZKIR

September 2023, 62 pages

In this thesis, a new Schiff base was synthesized as a green corrosion inhibitor by condensation reaction according to the literature and the structure of the compound was elucidated by FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ analyses. In order to test the applicability of this new type of Schiff base, the inhibitory effect on the corrosion behavior of mild steel in 1.0 M HCl solution was investigated by some electrochemical methods. In the measurements, 1.0 M HCl solutions with and without $1,0 \times 10^{-5}$ M– $1,0 \times 10^{-3}$ M Schiff base were used as inhibitor. EIS, LPR and potentiodynamic polarization measurements were performed with these solutions after one hour of immersion at 298 K. The new Schiff base was found to be effective in both short and long immersion times. The inhibition effect of Schiff base, which is synthesized as a green inhibitor, on the corrosion of mild steel in HCl solution was also investigated by FE-SEM and AFM surface analysis techniques. As a result of the surface analysis, it was clearly observed that a protective film layer against corrosion was formed on the metal surface. Both the electrochemical test and the surface analysis results were highly compatible with each other. The new Schiff base synthesized in this study was successfully applied as an inhibitor for mild steel in acidic medium.

Keywords: Mild steel, Schiff base, green inhibitor, electrochemical impedance spectroscopy, acidic corrosion, field emission scanning electron microscopy

ÖN SÖZ

Günümüzde yaşanan en önemli sorunlardan biri, korozyon ve ortaya çıkardığı sonuçlarıdır. Korozyon kaçınılmaz doğal bir afettir ve kesinlikle mücadele edilmesi gereken önemli bir olgudur. Endüstriyel alanda, metalik malzemelerin üretim maliyetleri açısından düşünüldüğünde, önemli oranda kayba yol açmaktadır. Korozyonu önlemede kullanılan yöntemlerden birisi de inhibitör kullanımıdır. İnhibitörler, metal/çözelti ara yüzeyinin direncini arttırarak etkimektedirler. Organik kökenli inhibitörler genellikle metal yüzeyinde adsorplanarak etki gösterirler ve bu etkilerinin de yapılarında var olan heteroatomlar veya serbest haldeki elektron çiftlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. Tüm bu özellikler düşünüldüğünde yapılan bu tez çalışmasında, toksik ve çevreye zararlı etkisi olmayan, ekonomik ve endüstriyel uygulamaya yönelik, yeşil inhibitör olarak adlandırılabilen yeni bir Schiff bazı sentezlenmiştir.

Tez çalışmamın planlanma, literatür tarama ve deneysel oluşum aşamalarının gerçekleştirilmesi sırasında, bilimsel temeller ışığında beni yönlendirmesi ve bilgilendirmeleriyle her zaman ilgi, teşvik ve destek vererek, zamanından esirgemeyen çok değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Demet ÖZKIR'a sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Yavuz SÜRME'ye, Prof. Dr. Ersen TURAÇ'a ve Biyoloji Bölüm Başkanı Prof. Dr. Osman SEYYAR'a teşekkür ederim. Korozyon deneylerimin yürütülmesi sırasında Elektrokimya araştırma laboratuvarı imkanlarını sağlayan Prof. Dr. Emel BAYOL'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgilerimi, tecrübelerini ve kaynaklarını esirgemedi bana rehberlik eden Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nün değerli öğretim üyelerine saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım. Tüm eğitim öğretim hayatım boyunca maddi manevi desteğini esirgemeyen, beni bu günlere getiren başta annem ve babam olmak üzere yanımda hissettiğim sevgili ailemin bütün fertlerine sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGE VE KISALTMALAR	xii
BÖLÜM I.....	1
GİRİŞ	1
1.1 Metalik Korozyon ve Önemi	1
1.2 Korozyonun Elektrokimyasal Doğası ve Mekanizması.....	4
1.3 Korozyon Çeşitleri	10
1.3.1 Homojen (üniform) korozyon.....	10
1.3.2 Çukureuk (pitting) korozyonu	11
1.3.3 Galvanik korozyon.....	11
1.3.4 Aralık korozyonu	12
1.3.5 Seçimli korozyon	13
1.3.6 Taneler arası korozyon	13
1.3.7 Erozyon korozyonu.....	13
1.4 Korozyonun Önlenmesi	14
1.5 Korozyon İnhibitörleri	14
1.6 Organik Korozyon İnhibitörleri	17
1.7 Schiff Bazları	21
BÖLÜM II	23
LİTERATÜR ÖZETİ.....	23
BÖLÜM III	29
MATERYAL VE METOT	29
3.1 Materyal	29
3.1.1 Kullanılan cihazlar.....	29
3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler	31

3.1.3 Kullanılan elektrotlar	32
3.2 Metot.....	32
3.2.1 2,0 M HCl çözeltisinin hazırlanması	32
3.2.2 Stok $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık Schiff bazı çözeltisinin hazırlanması ve seyreltilmesi..	33
3.2.3 Schiff bazının sentezlenmesi	34
3.2.4 Sentezlenen Schiff bazının karakterizasyonu	36
3.2.5 Elektrokimyasal ölçümler için çalışma elektrotlarının hazırlanması.....	38
3.2.6 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemiyle polarizasyon direnci ..	40
3.2.7 Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle polarizasyon direnci belirlenmesi	40
3.2.8 Potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle korozyon akım yoğunluğu.....	41
3.2.9 Yumuşak çelik elektrotların yüzey analizleri	41
BÖLÜM IV	42
BULGULAR VE TARTIŞMA	42
4.1 Sentezlenen Schiff Bazının Karakterizasyonu.....	42
4.2 EIS ile İmpedans Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	42
4.2.1 EIS ve LPR yöntemleri ile bir saat daldırma süresi sonundaki bulguların değerlendirilmesi	43
4.2.2 Farklı daldırma süreleri sonunda hesaplanan EIS verilerinin değerlendirilmesi	46
4.3 Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	49
4.4 Çalışma Elektrotlarının FE-SEM ve AFM Analizlerinin Değerlendirilmesi	51
BÖLÜM V	54
SONUÇLAR.....	54
KAYNAKLAR	57
ÖZ GEÇMİŞ	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Elektrot olarak kullanılan yumuşak çeliğin kütlece yüzde bileşimi (%)	39
Çizelge 4.1. HCl ve Schiff bazı içeren çözeltilerde EIS ve LPR deneylerinden elde edilen korozyon parametreleri (1 saat)	45
Çizelge 4.2. Farklı daldırma sürelerinde HCl ve Schiff bazı içeren ortamlarda yumuşak çeliğin EIS parametreleri.....	48
Çizelge 4.3. 298 K’de Schiff bazı içeren ve içermeyen HCl çözeltilerindeki yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri.....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Günlük hayattan çekilmiş korozyon örnekleri (orjinal)	4
Şekil 1.2. Elektrokimyasal korozyonun şematik gösterimi	5
Şekil 1.3. HCl çözeltisi içerisinde (a) Zn metalinin ve (b) Zn-Pt metal çiftinin davranışının temsili gösterimi	6
Şekil 1.4. Metallerin korozyonuna etki eden çevresel nedenler	8
Şekil 1.5. Korozyona neden olan bazı korrozif ortamların sınıflandırılması.....	8
Şekil 1.6. Demir metalinin yüzeyinde gerçekleşen korozyon mekanizması	9
Şekil 1.7. Galvanik korozyonun temsili oluşumu.....	12
Şekil 1.8. İnhibitörlerin sınıflandırma şeması.....	16
Şekil 1.9. Organik korozyon inhibitörleri hakkında yayımlanan makale sayılarının yıllara göre dağılım grafiği.....	18
Şekil 1.10. Yumuşak çelik yüzeyine Schiff bazlarının adsorpsiyonunu temsil eden şematize diyagram	19
Şekil 1.11. Yumuşak çelik yüzeyine N-benziliden-2,5-dikloroanilin molekülünün temsili adsorpsiyonu	20
Şekil 1.12. Organik korozyon inhibitörlerinin azot, kükürt, oksijen ve π bulutları.....	20
Şekil 1.13. İmin bileşiklerinin genel sentez oluşum mekanizması	21
Şekil 3.1. Dopamin'in kimyasal yapısı	31
Şekil 3.2. 4-(Dimetilamino)benzaldehit'in kimyasal yapısı	31
Şekil 3.3. 4-(2-((4-(dimetilamino)benziliden)amino)etil)benzen-1,2-diol'ün sentez tepkimesi	34
Şekil 3.4. Elde edilen yeni Schiff bazı kristalinin sentez aşamasındaki görüntüleri	35
Şekil 3.5. Sentezlenen Schiff bazının FT-IR spektrumu	36
Şekil 3.6. Dopamin'in FT-IR spektrumu	37
Şekil 3.7. Yeni Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	38
Şekil 3.8. Döner çarklı elektrikli mekanik zımpara cihazı	39
Şekil 4.1. Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltileri için önerilen eşdeğer devre modelleri.....	44
Şekil 4.2. Farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1 saat daldırma süresi sonunda elde edilen EIS eğrileri	44

Şekil 4.3. Farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 24-120 saat daldırma süreleri sonunda elde edilen EIS diyagramları	47
Şekil 4.4. Farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	50
Şekil 4.5. En yüksek derişimde Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde 120 saatlik daldırma sonrası çekilen FE-SEM görüntüleri	51
Şekil 4.6. Hidroklorik asit çözeltisinde 120 saatlik daldırma sonrası elde edilen yumuşak çeliğin AFM mikrografları.....	52
Şekil 4.7. $1,0 \times 10^{-3}$ M Schiff bazı çözeltisine ait 120 saatlik daldırma sonrası elde edilen yumuşak çeliğin AFM mikrografları.....	53



SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler

%	Yüzde
°C	Santigrat derece
K	Kelvin

Açıklama

Kısaltmalar

μA	Mikroamper
1H -NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
AC	Alternatif Akım
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
CHI	Elektrokimyasal Analizör
CPE	Sabit Faz Elementi
E_{corr}	Korozyon Potansiyeli
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
E_{ocp}	Açık Devre Potansiyeli
FE-SEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	Kırmızı Ötesi Spektroskopisi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
LPR	Lineer Polarizasyon Direnci
mL	Mililitre
mmol	milimol
n	Sabit Faz Katsayısı
nm	Nanometre
PZC	Sıfır Yük Potansiyeli
R_a	Birikinti Direnci
R_{ct}	Yük Transfer Direnci
R_f	Film Direnci
R_p	Polarizasyon Direnci
R_{por}	Por Direnci

UV-Vis
 η

Ultraviyole Spektroskopisi
İnhibisyon Etkinliği



BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1 Metalik Korozyon ve Önemi

Metalik malzemeler, zamanla çevreleriyle gerek elektrokimyasal gerekse kimyasal olarak etkileşmeleri sonucu “korozyon” olarak adlandırılan yapısal bozunmaya uğrarlar. Başka bir deyişle, korozyon metalik malzemelerin çevreleriyle etkileşerek metalik özelliğini kaybetmesi olayıdır (Allaoui vd., 2017; Fang vd., 2019). Bunun için çevre olarak adlandırılan sulu ortam, su, atmosferik çevre ve farklı kimyasal madde içeren ortamlar metalik malzemeleri etkileyerek korozyona uğramasına neden olurlar. Tüm teknik metaller aslında doğada, cevher olarak adlandırılan oksit ve sülfürleri halinde bulunmaktadır. Bu halleri ile de minimum enerji ve maksimum düzensizliğe sahip olarak doğadaki en kararlı hallerinde bulunmaktadır.

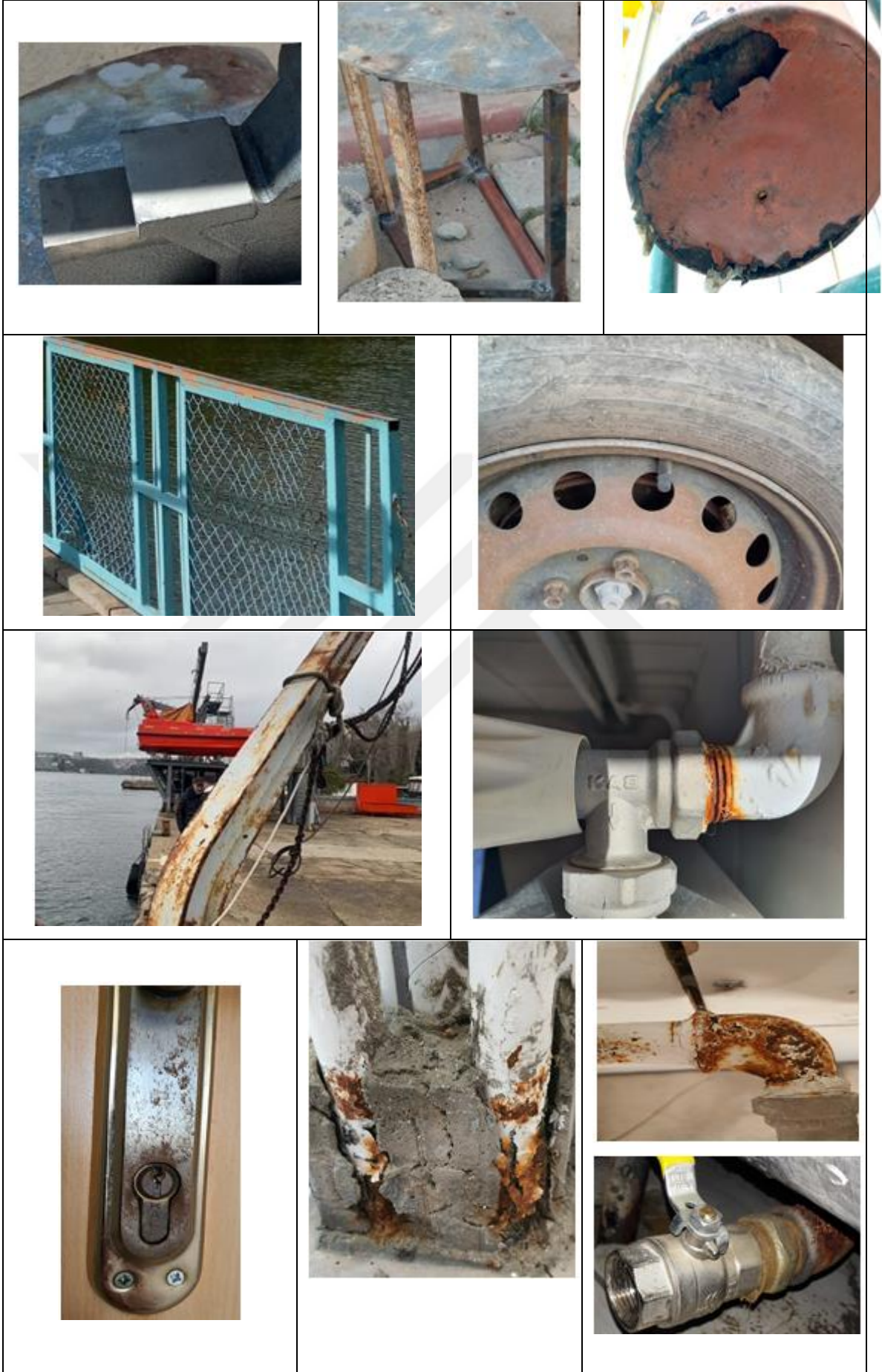
Korozyon, endüstriden evlere varana kadar hayata zarar veren bir olgu olması sebebiyle, metalik malzemelerin doğadan alınıp hizmete sunulmalarına kadar harcanan emek ve enerji dışında bu malzemeler, yüksek enerjili ve düzenli bir hale sokulmuş olurlar. Fakat doğada her şey en düşük enerjili ve en yüksek düzensizlikte kararlı olduğuna göre, tüm metaller de denetimsiz kaldıklarında doğadaki kararlı hallerine kendiliğinden dönmeye çalışırlar. Aslında bu dönüş olayı da korozyonun bir diğer ifade edilmiş şeklidir (Erbil, 2012).

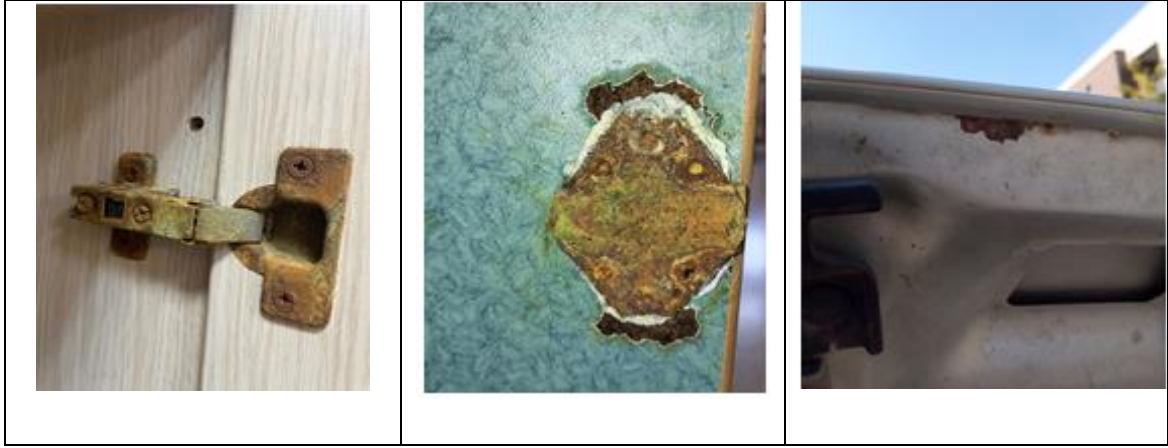
Özellikle metallerde korozyona karşı önlem alınırken yapılan harcamalar ile büyük ekonomik kayıplara sebep olmaktadır. Mesela, korozyona karşı metallerin dirençlerini arttırmak amacıyla yüzey kaplanabilmekte, metalin bulunduğu ortamın etkisini azaltmak için ilave sistemler yapılabilmekte veya korozyona uğrayan parça, yenisiyle değiştirilebilmektedir. Korozyona uğrayan bir malzeme yenisi ile değiştirileceği zaman, yenisi için harcanan maliyet, işletmenin durması veya korozyon ürünlerinin kirlettiği ürünlerdeki değer kayıpları vb. korozyonun görünmeyen giderleri arasındadır.

Korozyon kayıplarının azaltılması aynı zamanda doğanın korunması açısından da önem arz etmektedir. Bu sebeple, korozyon bir çevre sorunu olarak da görülebilmektedir. Evrendeki doğal kaynakların sonsuz olmadığı ve bir gün biteceği göz önüne alınırsa, korozyonla mücadele gelecek nesillerin doğal kaynaklardan daha uzun süre istifade etmelerine, olanak tanıyacağı da aşikârdır. Bunların yanı sıra, insan hayatını ve sağlığını da olumsuz etkileyen bir olaydır. Korozyon nedeni ile malzeme kaybı yaşanırken, sermaye, enerji, bilgi ve emekte kaybolmaktadır.

Korozyon uygulamaları bazı açılardan önem arz etmektedir. *Ekonomik* maliyet göz önünde bulundurulduğunda, korozyon sonucu kaybolan ve işlenemez hale gelen metalin alınacak uygun bir önlemlerle kazanılması, yani kazanılan metalin ömrü uzatılarak daha verimli kullanımı sağlanmış olur. *Güvenlik* açısından düşünüldüğünde, korozyon sonucu işleyen sistemlerdeki dayanımın azalmasıyla birlikte sistemin çökmesine hatta önemli kazalara sebebiyet verebilmektedir. Mesela, nükleer atıklar depolanırken ve taşınırken korozyondan kaynaklanan arıza ve kazalara oldukça dikkat etmek gerekmektedir. Son olarak da *kaynakların korunması* açısından düşünüldüğünde, dünya rezervlerinin sınırlı olmaları nedeniyle emek ve enerjinin boşa harcanması dışında metal kaynaklı malzemelerin biriken stoklarının da verimsiz bir şekilde kullanılmış olmaları küçümsenmeyecek kadar önem arz etmektedir (Erbil, 2012).

Metal ve alaşımları endüstride hemen her alanda kullanılmaktadır. Bu tür malzemeler gerekli önlemler alınmadığı takdirde atmosferik koşullarda, su ve kimyasal maddelerle tepkimelere girerek korozyona uğramaları kaçınılmazdır. Korozyona maruz kalan bir sürü iş makinası, gemi, demir yolu, yeraltı boru hatları, iskele ya da tank gibi yapılar ekonomiye ve çevreye oldukça büyük zarar vermektedirler. Korozyon olayı doğal bir süreç olduğu ve hayatımızın hemen her yerinde gözlemlenebilir olduğu için Şekil 1.1’de günlük hayattan çekilmiş bazı doğal korozyon örneklerini görmek mümkündür.





Şekil 1.1. Günlük hayattan çekilmiş korozyon örnekleri (orjinal)

1.2 Korozyonun Elektrokimyasal Doğası ve Mekanizması

Korozyon, genellikle kimyasal ve elektrokimyasal süreçlerle birlikte oluşmaktadır. Kimyasal korozyon, aslında kuru gazlarda ve elektron/akım gibi bir akışın olmadığı iletken olmayan sıvılarda gerçekleşmektedir. Kimyasal korozyonun ana unsuru, havadaki oksidasyon olayından kaynaklanmakta ve oksit tabakası oluşumu ile ilerlemektedir. Elektrokimyasal korozyon ise, indirgenme-yükseltgenme (redoks) tepkimelerinden ve aşınmış metalin yüzeyindeki farklı potansiyellerden kaynaklanan metalik malzemeler ile elektrolitler arasında gerçekleşmektedir. Metalin bir kısmı, metalin oksitlenerek iyon haline geçtiği anottur (Brycki vd., 2018).



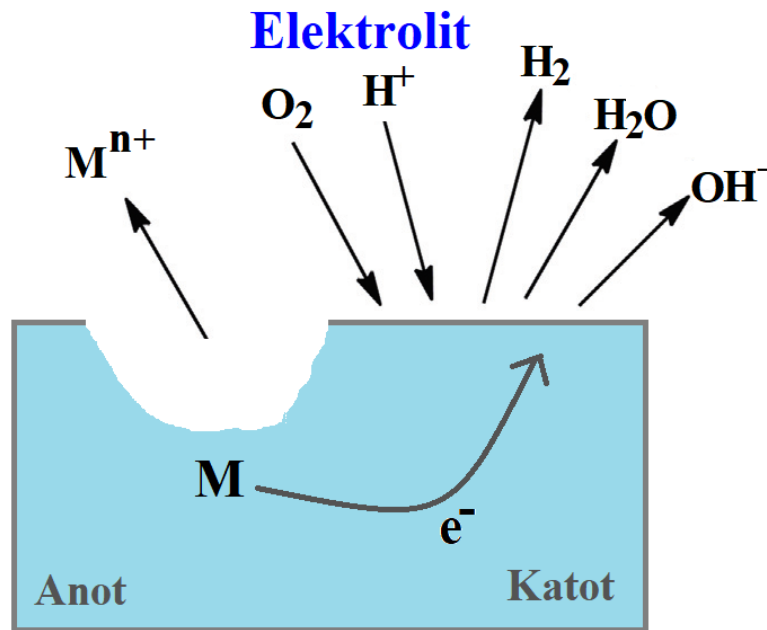
Metalin diğer kısmı ise, esas olarak oksijen ve hidrojen katyonunun indirgenmesi, yani depolarizasyonun gerçekleştiği katottur (Stewart vd., 2012).



Elektrokimyasal korozyonun oluşumu şematik olarak Şekil 1.2’de gösterilmiştir.

Sulu ortamda gerçekleşen her türlü korozyonun mekanizması, elektrokimyasal pilinkiyle aynıdır. Bir korozyon olayının mekanizmasını ayrıntılı olarak inceleyebilmek için bazı önemli unsurları dikkate almak gerekir:

- Elektrokimyasal pil mekanizmasında gerçekleşen korozyon tepkimesinin anot ve katot basamaklarını ayrı ayrı ele almak gerekmektedir. Anot yarı tepkimesinde çözünen metalin çözünme miktarı, Faraday yasasına uygun gerçekleşir ve çözünen kütle ile elektrokimyasal pil mekanizması basamakları birbiri ile bağlantılıdır.
- Elektrokimyasal pil mekanizmasına göre ilerleyen anot ve katot tepkimelerinin enerji ilişkilerinin bilinmesi önemlidir. Yani, bir tepkimenin kendiliğinden ilerlemesi tepkime serbest enerjisinin (ΔG) işaretine bağlıdır. Negatif işaret aldığı koşullarda, tepkime kendiliğinden ilerleme yönünde gerçekleşir.
- Termodinamik olarak istemli korozyon tepkimelerinin son aşamada kinetiğini araştırmak önemlidir. Termodinamik açıdan bir metalin bağışıklık koşullarında olduğu saptanırsa, korozyon tepkimesi termodinamik olarak istemli sayılmaz. Örneğin altın metali su içerisine daldırıldığında korozyona karşı bağışıktır ve korozyona uğramaz. Ancak, metal pasif koşullarda olursa, korozyon tepkimesi termodinamik olarak istemlidir (Erbil, 1985).

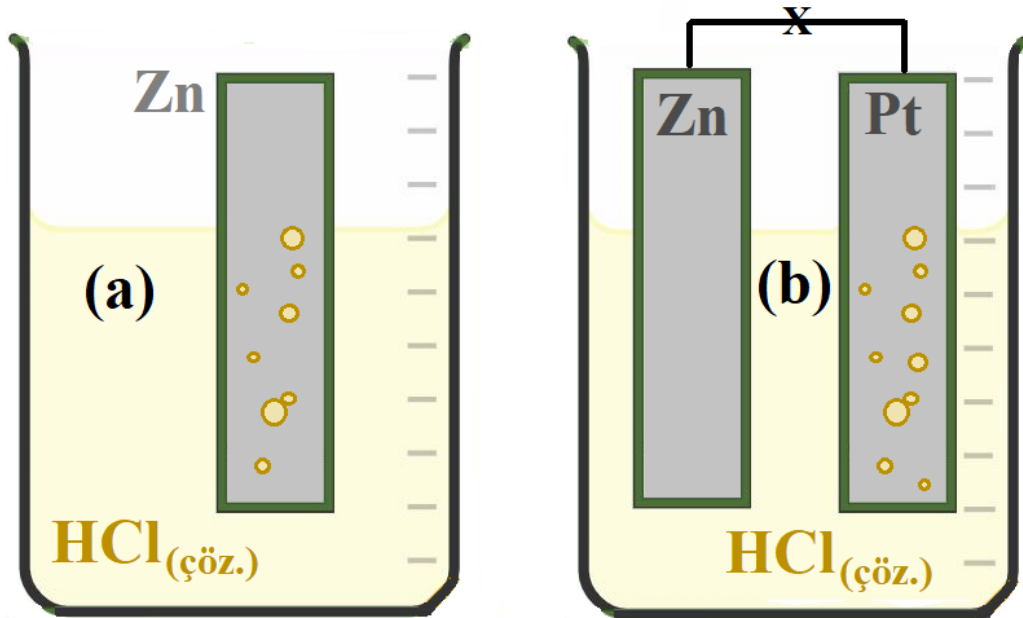


Şekil 1.2. Elektrokimyasal korozyonun şematik gösterimi

Korozyonun elektrokimyasal doğasını anlayabilmek oldukça önemlidir. Mesela, HCl çözeltisine daldırılan bir Zn (çinko) metalini düşünürsek tepkime sonucu gözle görünür bir gaz çıkışı (hidrojen gazı) olacaktır. Çinko metali az bir zamanda çözünerek aşınmaya başlar ve yeteri miktarda beklendiğinde ise, çinko tamamen çözünerek yok olduğu görülecektir. Gerçekleşen redoks tepkimesinin denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir:

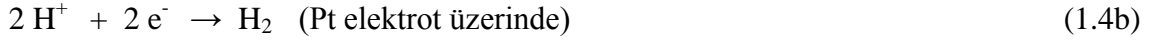
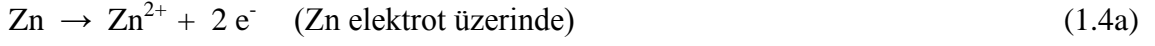


Bu tepkimeye göre Zn çözünerek metalik özelliğini korozyon sonucu kaybetmiştir. Serbest halde kalan elektronlarla da hidrojen iyonları indirgenmiş ve hidrojen gazını oluşturmuştur. Zn metali bu sistemin anodu, katodu ise $\text{X}, \text{H}_2/\text{H}^+$ elektrot olan elektrokimyasal pil devresine eşdeğer sayılabilmektedir. Bu sistemde katot olan ve hidrojen indirgenmesinin gerçekleşeceği X metali, anot işlevi gören Zn metalinden daha soy olan başka bir metal (Cu, Pt, vb.) seçilmelidir. Bu durumda HCl çözeltisine Zn metali ile galvanik olarak eşlenen pilatin (Pt) daldırıldığında, hidrojen gazı çıkışının Pt üzerinde gerçekleştiği şematik olarak Şekil 1.3'te gösterilmiştir.



Şekil 1.3. HCl çözeltisi içerisinde (a) Zn metalinin ve (b) Zn-Pt metal çiftinin davranışının temsili gösterimi

Şekil 1.3'teki gerçekleşen tepkime ile eşitlik 1.4'te verilen denklem aslında aynı tepkimedir. Sadece anotta gerçekleşen metal çözünmesi ile katotta gerçekleşen hidrojen indirgenmesi farklı metaller üzerinde gerçekleşmektedir. Yarı tepkimeler eşitlik 1.4a ve 1.4b'de ifade edilmiştir:



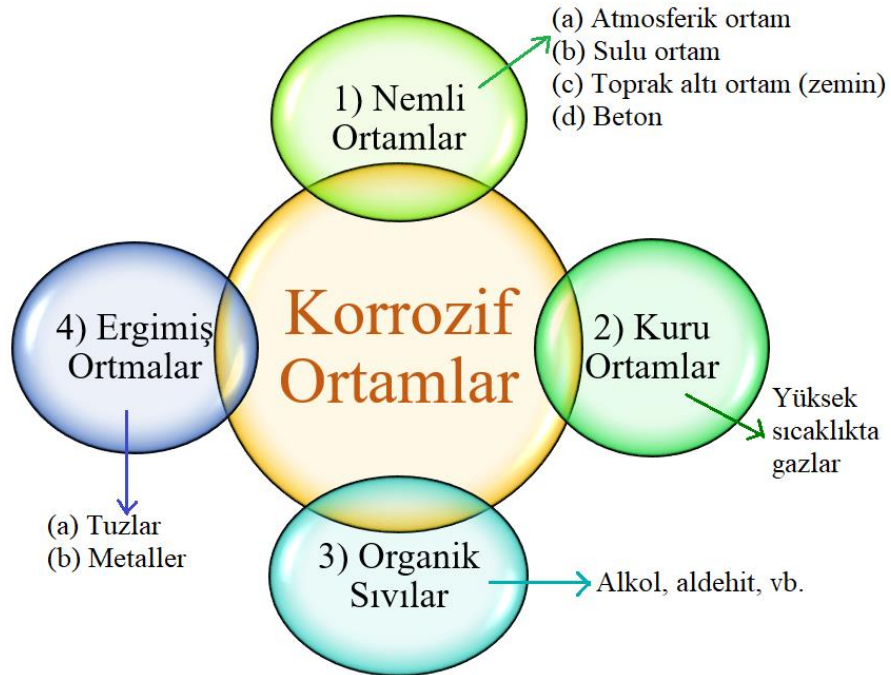
Son durumda aslında bir pil temsili söz konusudur. Elektronlar anot üzerinde üretilip katoda doğru galvanik eşleme yolu ile dış bir iletken bağlanarak taşınmaktadır. Bu bağlantı ile elektron akışı kontrol edilebilmektedir ve pil sistemleri de bu esasa dayanmaktadır. Fakat korozyon olayında yani bir metal bir asit içerisinde çözünürken, anodik bölgedeki elektronlar katodik bölgelere doğru metal içinden kısa devre yoluyla taşındığı için kontrol altına almak bir başka deyişle elektron aktarımını kesmek imkânsız olacaktır. Bunun sonucunda korozyon olayının kontrolsüz (denetimsiz) pil tepkimesine benzer ilerlediğini ifade edilebilir. Bilinen pil devresinde kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüşebilmektedir. Fakat korozyon olayına bakılacak olunursa, kimyasal enerji kontrolsüz bir şekilde elektrik enerjisine dönüşmektedir. Bir yandan madde kaybı olurken diğer yandan ise elektrik enerjisi elde edilememektedir. Bu bilgiler ışığında, korozyon pil ile benzer bir mekanizmaya sahip denilebilir, fakat pilden farklı olarak kontrolü (denetimi) ise oldukça zordur (Erbil, 2012).

Metalik korozyonu hızlandıran bazı korrozif ortamlar mevcuttur. Korozyon çeşitli ortamlar içerisinde farklı şekillerde ortaya çıkabilmektedir. Çözünmüş halde iyon içeren bir çözeltinin yani elektrolitin bulunması esastır. Yalnızca sulu çözeltilerde değil, hava, zemin, beton gibi rutubet (nem) içeren farklı ortamlar da korozyona neden olmaktadır. Şekil 1.4'te metal korozyonuna yol açan bazı çevresel etkiler sunulmuştur.



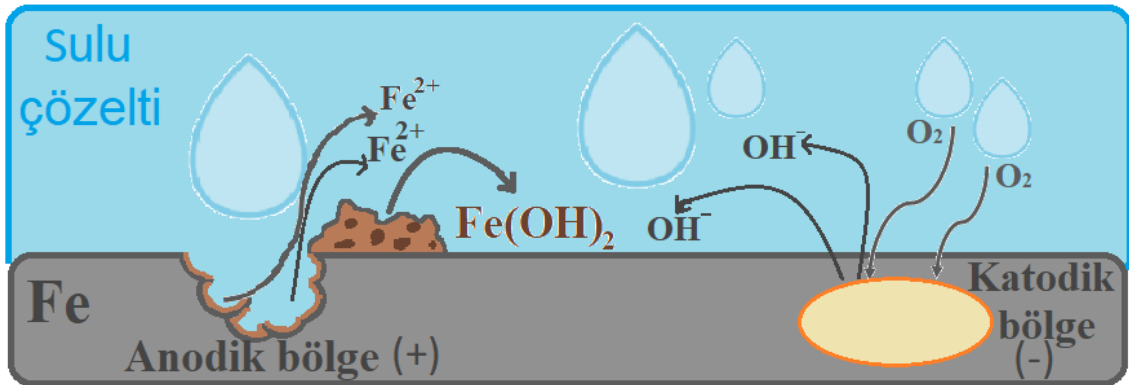
Şekil 1.4. Metallerin korozyonuna etki eden çevresel nedenler (Zakeri vd., 2022'den revize edilmiştir)

Denizde bulunan gemi ve iskeleler, beton içerisindeki betonarme demirler, zemin içerisindeki boru hatları ile birlikte depo vb. yapılar genellikle korozyona maruz kalmaktadır. Korozyona yol açan bazı korrozif ortamlar Şekil 1.5'teki gibi şematize edilebilirler:



Şekil 1.5. Korozyona neden olan bazı korrozif ortamların sınıflandırılması

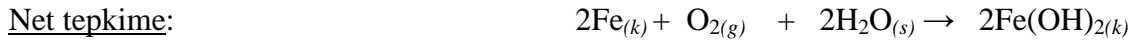
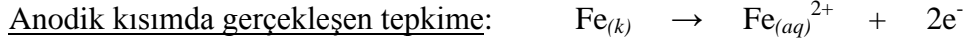
Ortam özelliklerinin bilinmesi ile korozyona karşı önlem alınmasında büyük kolaylık sağlamaktadır. Örneğin atmosferik ortamın nem içeriği ve hava kirliliği, toprak altında toprak iletkenliği, tatlı sularda suyun sertliği ve oksijen içeriği bu tür ortamların korrozifliğini belirleyen en temel özellikleridir. Sulu ortam korozyonu, metal ile su arasında özellikle metal yüzeyine erişen oksijen miktarını arttırırken korozyonu da hızlandırmış olacaktır. Suyun içerisinde çözülmüş gazlar, mineraller, organik maddeler ve mikrobiyolojik türler bulunmaktadır. Bu sebebe de, deniz ve doğal sularda çözülmüş oksijen miktarı korozyon açısından önemlidir. Korozyon çözülmüş oksijen miktarı ve bu oksijenin metal yüzeyine etkiye hızı ile bağlantılıdır. Bu tür korozyonda en önemli etken, katodik tepkimede ilerleyen oksijen indirgenmesi metalin korozyon hızının belirteçidir. Deniz, göl ve akarsu gibi doğal su birikintileri genellikle baziktir ve elektrolit özellik taşıdıkları için bir metale temas ettiklerinde ciddi boyutta korozyona sebep olabilmektedirler. Şekil 1.6'da temsili olarak demir metalinin yüzeyinde su damlasıyla oluşan korozyon hücresi (çukurcuk korozyonu) gösterilmiştir. Bu metalde sulu çözelti etkisiyle iki farklı bölge oluşmaktadır. Bunlardan birincisi metalin çözüldüğü yer olan anodik bölge diğeri ise elektron iletiminin olduğu ve hidroksil iyonunun (OH^-) açığa çıktığı katodik bölgedir. Sonrasında ise demir, açığa çıkan hidroksil iyonu ile etkileşerek daha kararlı olan demir hidroksit ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) bileşimini oluşturmaktadır.



Şekil 1.6. Demir metalinin yüzeyinde gerçekleşen korozyon mekanizması

Korozyon olayı anodik ve katodik bölgelerde karşılıklı olarak oluşan tepkimeler sonucu gelişmektedir (Şekil 1.6). Anodik tarafta yükseltgenme sonucu metal, iyon haline geçer ve açığa çıkan elektron ise metalin üzerinde kalmaktadır. Korozyonun devam edebilmesi için ise açığa çıkan elektronların katodik tarafa taşınması gereklidir. Eğer

elektronlarda iletim olmazsa anodik kısımda tepkime kısa bir süre sonra dengeye erişerek duracaktır. Aksi durumda da yani elektron iletimi devam ederse de korozyon ilerlemeye devam edecektir.



Ortamda yeterince oksijen bulunursa demir(II) hidroksit düşük çözünürlüğe sahip olduğu için metal/su ara yüzeyinde hızlı bir şekilde çöker ve sonrasında hızlı bir şekilde oksitlenerek demir(III) hidroksit formuna dönüşebilir:



1.3 Korozyon Çeşitleri

Korozyon bir malzemenin metalik karakterini kaybetmesi olayıdır. Korozyonu meydana getiren sebebi araştırmak, korozyonu kontrol altına alabilmek için önemli unsurlardan bir tanesidir. Korozyon denetiminin yapılabilmesi için öncelikle korozyon çeşitlerinin ve mekanizmalarının iyi anlaşılması gerekmektedir. Tek bir korozyon türünün ilerlediği korozyon olayı oldukça nadirdir. Bir metal, ortam etkisine maruz kalarak kimyasal ya da elektrokimyasal tepkimeler üzerinden bozunmaya uğrayabilir. Bu olayın adına da “kimyasal” ve “elektrokimyasal korozyon” adı verilmektedir. Metal veya alaşımlarının oksitlenerek bozunması “*kimyasal korozyon (kuru korozyon)*” iken, sulu ortam/lar için bozunmalar ise “*elektrokimyasal korozyon (ıslak korozyon)*” olarak adlandırılmaktadır (Palmanak, 2009). Yaygın bir şekilde görülen korozyon türleri aşağıda ifade edilmiştir.

1.3.1 Homojen (üniform) korozyon

Bu korozyon türü, en yaygın görülen ve metal yüzeyinin her yerinde eşit dağılımla gerçekleşen türüdür. Yani metalin yüzeyinde belli bir düzen içerisinde yüzey oksitlenmesi gerçekleşir ve metalin kalınlığı da yüzeyin her noktasında eşit oranda

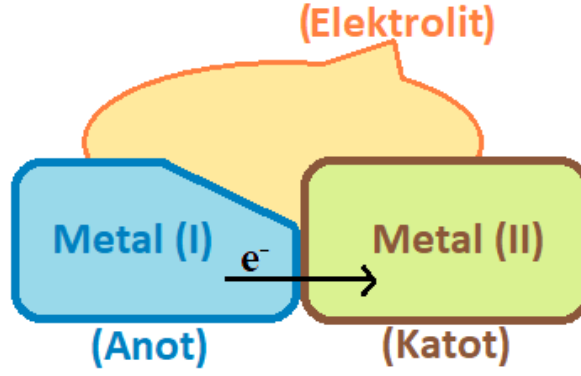
azalmaktadır. Aynı metalden yapılan mazemeler, atmosferik koşullarda homojenize şekilde korozyona uğramaktadırlar. Homojen korozyonun gerçekleşmesi için metalin havadaki oksijen, klorürler, karbondioksit, kükürtdioksit, su veya toprak ile direkt temas ederek tepkime vermesi gerekmektedir (Erbil, 2012; Özdemir Polat, 2020).

1.3.2 Çukurcuk (pitting) korozyonu

Bu tür korozyon metalin yüzeyinde küçük bir noktada çukur (oyuk) oluşturarak meydana gelmektedir. Bu tür belirli bir bölgede oluşur ve oldukça şiddetli şekilde ilerler. Çukurcuklar ilk meydana gelirken çok küçük boyutta oluştukları için tespit edilmeleri oldukça zordur ve hatta fark edilmeleri de uzun zaman alabilmektedir. Metale zarar verme potansiyeli açısından kalıcı etkiye sahiptir. Bu korozyon türünde metal yüzeyindeki çukurcuklar giderek büyür ve zaman içerisinde metalin kırılmasına veya işlevinin tamamen kaybolmasına yol açmaktadır. Çukurcuk korozyonu, metalin en derin kısımlarına kadar zarar verebilecek etkiye sahiptir. Bu korozyon türünde kullanılacak metalin cinsi önemlidir. Özellikle paslanmaz çelik gibi pasifleşme özelliğine sahip metal ve alaşımları çukurcuk korozyonuna daha duyarlıdır. Paslanmaz çeliklerin yapısındaki krom, nikel ve molibden miktarları arttıkça, oluşabilecek çukurcuk korozyonuna karşı olan dirençleri de artacaktır. Metalde oluşan çukur, yer çekimi etkisiyle direkt olarak aşağı doğru ilerliyorsa, bu çukurcuk türü “delici” olarak adlandırılmaktadır (Palmanak, 2009; Erbil, 2012; Özdemir Polat, 2020). Bir metalde olası çukur oluşumunu tetikleyen başlıca etmenler vardır: Bunlar arasında inhibitör, aktif iyonlar, potansiyel tarama hızı, çözelti sıcaklığı ve pH'sı gelmektedir. Klorür (Cl⁻) ve bromür (Br⁻) gibi halojenür iyonlarını içeren çözeltiler genellikle daha hızlı çukurcuk korozyonuna neden olmaktadır. NaCl veya deniz suyu bu korozyon türü için uygun ortamlardır.

1.3.3 Galvanik korozyon

Galvanik korozyonun oluşabilmesi için sistem içerisinde farklı potansiyele sahip iki metal ve bu iki metal arasında elektriksel bir bağlantı olmalıdır. Yani, iki metali birbirine bağlayan bir elektrolit olması gerekmektedir. Sonuç olarak birbirleri ile etkileşim halinde ve farklı potansiyellere sahip olan metaller zamanla aynı ortamda bulunmaları sonucu galvanik korozyona uğrayabilirler.



Şekil 1.7. Galvanik korozyonun temsili oluşumu

Kimyasal anlamda katot olarak davranacak olan daha soy (kararlı) metaldir. Anotta bu durumda kararlılığı diğerine göre daha az olan metal olacaktır. Korozyon hızı, katot ve anot arasında oluşan potansiyel farka ve devredeki toplam dirence bağlıdır. Standart elektrot potansiyeli daha düşük olan metallerin yüksek olanlara nazaran galvanik korozyona maruziyet riski daha yüksektir. Metalin bulunduğu ortamdaki sıvı ya da nem elektrolit görevi görmektedir. Özellikle farklı metal çiftlerinin bağlanma noktalarında galvanik korozyona daha yaygın bir şekilde rastlanmaktadır.

1.3.4 Aralık korozyonu

Aralık korozyonu, metal üzerindeki bir çatlakta ya da içerisinde dar bir aralıkta oluşan korozyon türüdür. Oluşma nedenleri arasında, küçük bir aralıkta veya bir çatlağın içerisinde çevresiyle arasında oksijenin ya da metal iyonunun derişimlerinde fark olması gelmektedir. Metalin yüzeyinde oluşan bu çatlak ve dar aralıklar herhangi bir sıvıya maruz kaldıklarında sıvıyı yüzeylerinde tutarak, o sıvının akıp gitmesine engel olabilecek kadar küçük aralıklardır. Çatlakların dış kısımları genellikle katot görevi görürler. Bu nedenle çatlağın dış kısımlarında korozyon pek gözlenmez. Ağaç, plastik, beton, conta, cıvata, somon, cam vb. maddeler çoğunlukla aralık korozyonunu tetiklerler.

Metal yüzeyi üzerinde bulunan çatlak veya aralık gibi çözeltinin durgun kaldığı bölgelere oksijen iletimi zorlaşmaktadır. Böylelikle bu bölgeler anot görevi görmektedir. Korozyonun en aktif olduğu bölge, çatlağın katot bölgesine yakın olan

ağız kısmıdır. Aralık korozyonu yüksek korrozif ortamda oluşan şiddetli bir bölgesel korozyondur.

1.3.5 Seçimli korozyon

Seçimli korozyon alaşımlarda karşılaşılan bir korozyon türüdür. Alaşım içerisinde bulunan metallere birinin korozyona uğrayıp uzaklaşmasıyla oluşur. En çok pirinç gibi alaşımlı metallere çinkonun bakırdan önce yükseltgenmesiyle alaşımdan uzaklaşması şeklinde ortaya çıkmaktadır. Alaşımda kalan bakır metali başlangıçtaki yapısına göre daha gözenekli bir yapıda kalır. Korozyon çeşitleri içerisinde görülme yüksekliği pek fazla değildir (Palmanak, 2009).

1.3.6 Taneler arası korozyon

Metalik malzemelerin kristal yapılarında taneciklerin sınır çizgileri boyunca meydana gelmektedir. Taneler arası korozyon genellikle eriyik haldeki metalin katılarak veya metalik malzemeye ısı işlem uygulayarak metal atomu kristallerinin sınırlarında ayrışma şeklinde görülür. Paslanmaz çelik ve demir içeren alüminyum alaşımlarda kaynak ve ısı işlem uygulamaları sırasında taneler arası korozyon gözlenir. Yüksek sıcaklıkta çelik içerisinde bulunan karbon, krom ile tepkime vererek krom karbür denilen bileşiği oluşturur ve bu bileşikler çeliğin taneleri arasındaki sınırlarda birikerek korozyona açık zayıf bölgeler oluşturmaktadırlar. Bu durum özellikle paslanmaz çelik endüstrisinde sıklıkla karşılaşılan önemli bir sorundur. Bazı durumlarda bu korozyon türü taneler arasında herhangi bir safsızlık bulunduğunda da gerçekleşebilir. Alaşımın içerisinde yer alan metallere birinin fazla bulunması ya da bulunmaması da safsızlık olarak düşünülebilir.

1.3.7 Erozyon korozyonu

Korrozif bir ortam ile metal arasındaki hareketlilik nedeniyle yüzeyde oluşan aşınma olayına erozyon korozyonu denir. Kimyasal ve mekanik etkileşimle oluşan aşınma olarak gerçekleşir. Özellikle akışkan yataklarda, akışkan içerisindeki asılı olan katı parçacıkların yüzeye çarpması sonucu yüzeyde var olan koruyucu tabaka (oksitler vb.) parçalanarak yüzey açılır ve korozyona duyarlı hale gelir. Boru, valf, pompa, türbin

paletleri ve pervane gibi malzemeler taşıma sistemlerinde çok sık kullanılmaktadır. Özellikle sıvıların taşındığı boruların keskin dönüş köşelerinde erozyon korozyonu oldukça etkilidir. Yani akma hızı arttıkça erozyon etkisi de artacaktır. Limanlar özellikle metal ile korrozif elektrolit arasındaki bağıl hareket sebebiyle metalin aşınma hızında giderek artması sonucu erozyon korozyonuna uğramaktadır. Bu tür korozyon çoğu metalde görülebilir fakat pasifleşme özelliği yüksek olan metaller erozyon korozyonuna daha duyarlıdır ve bunların arasında bakır ve alaşımları, alüminyum, kurşun gibi metaller gelmektedir. Bu tür metallerin yüzeyinde erozyon etkisiyle pasifleşme tabakası oluşamaz ve bu bölgelerde şiddetli korozyon oluşur (Erbil, 2012).

1.4 Korozyonun Önlenmesi

Enerjisi yükselen ve kararlı hale dönme eğiliminde olan metallerde gerçekleşen korozyon hasarını, bazı uygulamalarla azaltma yoluna gidilebilir. Ancak alınacak önlemler korozyonu yavaşlatabilir, tamamıyla durdurulması beklenmemelidir. Korozyonun kontrol altına alınması öncelikle doğru malzeme seçimi ve tasarımı ile başlar. Sonrasında, malzeme ile ortam arasındaki ara yüzeyin korunması gerekir. Bunun için, ortamda var olan korrozif bileşenlerin ya uzaklaştırılması ya da bunların metal yüzeyine ulaşmasının engellenmesi yapılabilir. Metal yüzeyinin potansiyeli değiştirilerek, ortama inhibitör etkili madde eklenerek önlem alınabilmektedir. Metalin yüzey potansiyeli değiştirilmesinde, katodik potansiyellere polarize edilirse “katodik koruma” ile metalin çözünmesi yavaşlatılabilir. Ya da anodik potansiyellere polarize edilerek “anodik koruma” ile metal yüzeyinde koruyucu bir oksit tabakası oluşumu ile sağlanır. Korozyonun kontrol altına alınabilmesi ile metallerin büyük çoğunluğunun fonksiyonlarını kaybetmesinin önüne geçilebilmektedir. Korozyon inhibitörü olarak uygulanacak bileşiklerin çalışma prensibi genelde korrozif ortam ve metal yüzeyi arasındaki anodik/katodik tepkimelerinin hızını azaltma veya tamamen önlenmesi şeklindedir.

1.5 Korozyon İnhibitörleri

Korozyon inhibitörü, genellikle korrozif bir ortama çok az derişimlerde dahi eklendiğinde korozyon olayını yavaşlatıp engelleyen maddelerdir. Ortamın bileşenleri ile tepkime vermeden korozyonu etkili bir şekilde önleyen veya yavaşlatan maddeler

bileşimi olarak da adlandırılmaktadır. Metalin değiştirilmesinin ekonomik olmadığı hallerde, ortamın korrozif özelliğini azaltmak amacıyla inhibitör uygulamasına gidilmektedir.

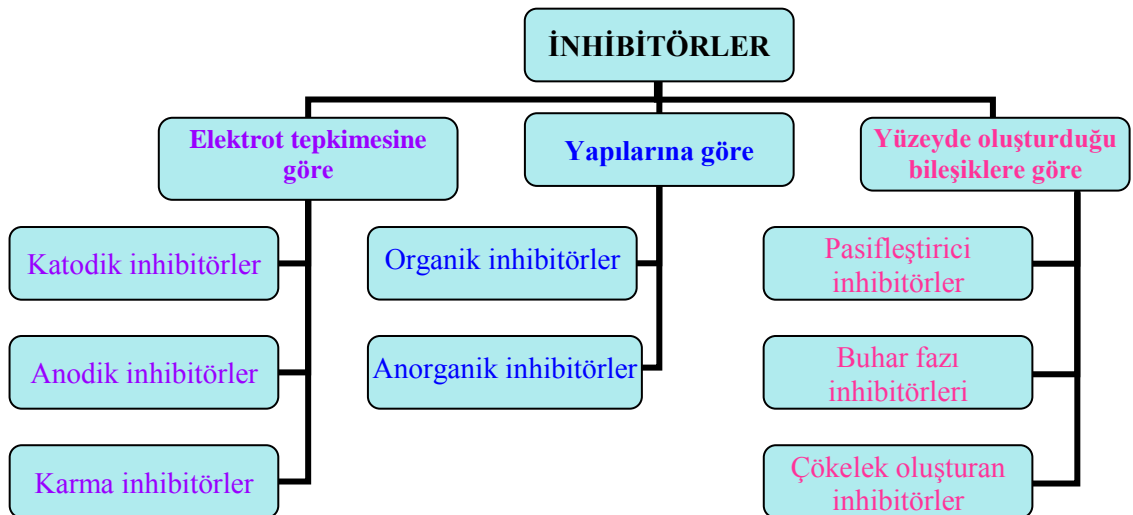
Bir korozyon inhibitörünün esas işlevi, eklendiği ortamdaki katodik ve anodik tepkimelerin hızına etki ederek korozyon hızını kontrol altına alma şeklindedir. Korozyon inhibitörleri, metal yüzeyinin elektriksel direncini artırarak, iyonların metal yüzeyine difüzyonunu/hareketini azaltarak ve katodik ya da anodik polarizasyon davranışını artırarak (Tafel eğrileri) etki ederler. İnhibitörler organik ya da inorganik moleküller olabilirler ve genellikle sulu çözeltilerde çözünmektedirler. İnorganik inhibitörler arasında en yaygın olarak kullanılanları nitritler, kromatlar, silikatlar, fosfatlar ve arsenatlardır. Organik olanlar arasında ise heterohalkalı azot bileşikleri, aminler, tiyoller, tiyoalkol ve eterler, hidrazin gibi kükürt içerikli bileşikler gelmektedir. Bazı inorganik tuzlar toksisite içermeleri nedeniyle günümüzde yerini büyük oranda organik inhibitörlere bırakmışlardır (Kaleli, 2022). Organik inhibitörler yüzeye adsorplanarak etki ederler. Özellikle yapılarında azot, oksijen, kükürt ve fosfor gibi heteroatomlarda serbest elektron çifti bulundurmaları ve ayrıca aromatik halkalı bileşiklerin olması metal yüzeyine adsorpsiyonlarını kolaylaştırmakta ve arttırmaktadır. Bu adsorplanmanın türü fiziksel ya da kimyasal olabilmektedir. Eğer, inhibitör molekülleri ile metal atomu arasında zayıf etkileşimler (Coulomb, Van der Waals, vb.) oluşuyorsa fiziksel adsorpsiyondan söz edilebilir. Metal atomu ile inhibitör molekülleri arasında güçlü kimyasal bağ oluşumu (koordine kovalent bağ) söz konusu ise kimyasal adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Bir inhibitörün etkinliği molekül yapılarında bulunan elektron verme kabiliyetlerine de bağlıdır.

Korozyon inhibitörlerinin metal yüzeyine adsorpsiyonunda, inhibitör performansı genellikle kaplanan metal yüzeyin, adsorplanan inhibitör ile oranına bağlıdır. Metal yüzeyine inhibitörün adsorpsiyonu, adsorplanan türlerin iyonik veya dipol yükleri ile metal/çözelti ara yüzeyindeki elektrik yükü arasında oluşan elektrostatik çekim gücüne bağlı olabilmektedir. Fonksiyonel grupların inhibisyona etkisi düşünüldüğünde, inhibitörler metale koordine kovalent türü bağ oluşturmak üzere elektron transferi yoluyla bağlanır. Genellikle, geçiş metalleri düşük enerjili boş elektron orbitalleri içerdiğinden tercih sebebidir. İnhibitör molekülleri ile su molekülleri arasındaki etkileşimde adsorplanan su moleküllerinin metal yüzeyinden çıkışını içeren bir tür yer

değiştirme tepkimesidir. İnhibitör molekülü adsorplanırken, yani çözünmüş durumdan adsorplanmış hale geçerkenki etkileşimi sırasında enerjisinde değişiklik olur. Bu enerjideki değişiklik inhibitör molekülündeki hidrokarbon grubun büyüklüğü ile ilgili olup dolayısıyla inhibitörün çözünme enerjisini de arttıracaktır (Akbal Tüysüz, 2021).

Yüzeye adsorplanan inhibitör molekülleri arasındaki etkileşimler, zincir uzunluğu vb. arttıkça yüzeye tutunma daha güçlü olacaktır. İnhibitörler bazı durumlarda ürün oluşturmak üzere elektrokimyasal indirgenme yaparlar. Eklenen maddeye göre değişkenlik gösterebilirler. Örneğin, daha etkili bir inhibitör eldesi için sülfoksitler, sülfidlere elektrokimyasal olarak indirgenebilmektedir. Bazı iyon ve moleküllerin metal yüzeyine ya da yüzeyinden difüzyonunu sınırlayarak korozyon hızını geciktirmek için fiziksel bir bariyer etki göstererek bir yüzey filmi oluştururlar. İnhibitör adsorpsiyonunda metal/çözelti ara yüzeyinde var olan elektriksel çift tabakayı değiştirmek de etkilidir.

Kullanılan metale ve ortama göre inhibitörlerin etkinliği değişkenlik gösterebilmektedir. İnhibitörleri Şekil 1.8.'de şematize edildiği gibi sınıflandırmak mümkündür. Kimyasal maddelerin yapısal özellikleri düşünülerek yapılan birçok inhibitör uygulaması, inhibitör etkinliklerinin, moleküllerin yapılarına ve molekül üzerinde bulunan polar guruplara bağlı olduğunu göstermiştir (Özkır ve Bayol, 2011; Özkır vd., 2013).



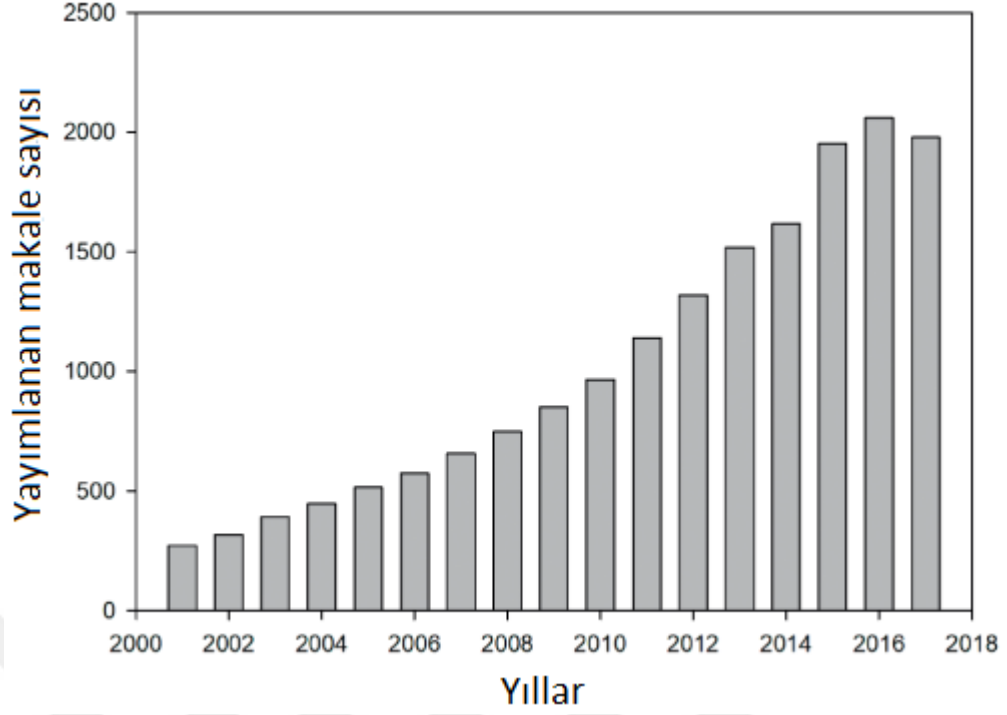
Şekil 1.8. İnhibitörlerin sınıflandırma şeması

1.6 Organik Korozyon İnhibitörleri

İçinde yaşadığımız dünya kimyasaldır. Bizi çevreleyen her şey doğal veya sentetik kimyasal bileşiklerden oluşmaktadır. Bazıları çok dayanıklı iken, bazıları da daha az kararlıdır. Ancak hepsi, zaman içinde güvenilirlik de dâhil olmak üzere yapısal performansı olumsuz etkileyen çevre ile etkileşimlere maruz kalmaktadır. Bozunma süreci sadece metaller için değil, plastik, cam, beton, ahşap, deri ve kâğıt için de söz konusudur. Plastikler UV ışını, ısı, nem ve biyolojik aktivite ile fiziksel, kimyasal ve biyolojik reaksiyonlar vasıtasıyla çatlayarak, delinerek ve renksizleşerek bozunurlar. Ahşap ise doğal ortamda mikroorganizma ve böcekler tarafından hızla kolonize olarak bozunma sürecini başlatırlar (Shah vd., 2008; Brycki vd., 2018).

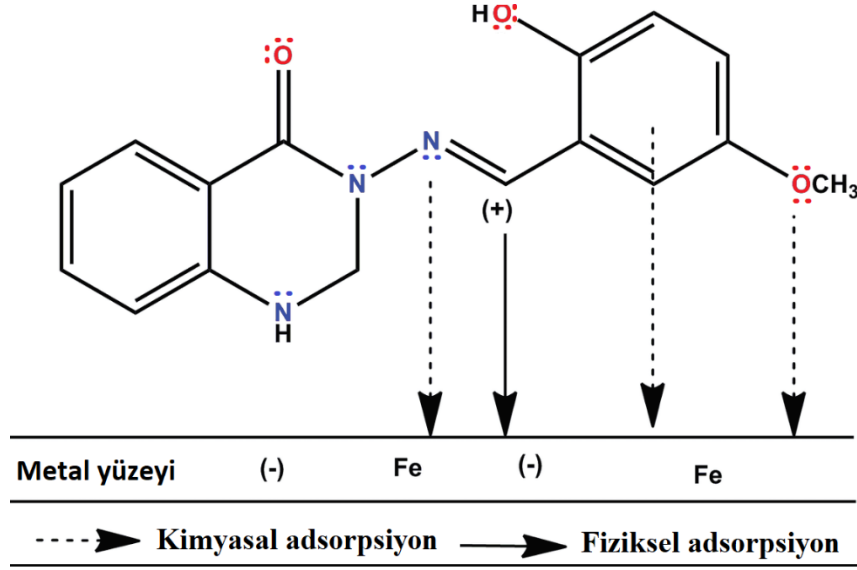
Organik korozyon inhibitörleri, metalleri korozyona karşı korumada, malzeme seçimi ve tasarımı, katodik koruma ve kaplamalar gibi yöntemlerden bir tanesidir. Organik korozyon inhibitörleri, geniş sıcaklık aralıklarındaki etkinliği, korunan malzemelerle uyumlu olması, suda iyi çözünmesi, düşük maliyetli olması ve nispeten düşük toksisiteye sahip olması gibi nedenlerle endüstriyel alanlarda çoğunlukla tercih edilmektedir. Bu tip inhibitörler, su molekülleri ile yer değiştirerek ve koruyucu bir film tabakası oluşturarak metal yüzeyinde adsorplanırlar. Yapılarında azot, oksijen, kükürt ve fosfor gibi ortaklanmamış elektron çifti bulunduran etkili organik korozyon inhibitörleri, ayrıca bünyesinde adsorpsiyon sürecinde metal ile etkileşime girme kabiliyeti olan π -elektronuna sahip yapılar içerebilir.

Organik korozyon inhibitörlerinin önemini vurgulamak amacıyla, 2018 yılında yapılan bir araştırma makalesine göre yayımlanan makale sayılarının yıllara göre dağılım grafiği Şekil 1.9'da gösterilmiştir (Brycki vd., 2018).



Şekil 1.9. Organik korozyon inhibitörleri hakkında yayımlanan makale sayılarının yıllara göre dağılım grafiği (Brycki vd., 2018)

Bu tür bileşikler genellikle katodik ve anodik inhibitör olarak davranış gösterirler. Katodik korozyon inhibitörleri korozyon potansiyelini daha düşük değerlere taşıyarak, katotta meydana gelen tepkimeleri (oksijen indirgenmesi ve hidrojen eldesi gibi) önler ya da geciktirir. Anodik korozyon inhibitörleri ise çözünmeyen hidroksit oluşturmak için metal katyonu ile tepkimeye girerek, metal yüzeyindeki aktif bölgeleri bloke eder ve korozyon potansiyelini pozitif değerlere doğru hareket ettirir. Bu durumda da metalin oksidasyonunu yani çözünmesini önleyerek, korozyon hızını azaltır. Anodik inhibitörü doğru miktarda kullanmak çok önemlidir. Eğer tüm aktif bölgeleri kaplamak için yeterli miktarda madde kullanılmazsa, tespit edilmesi zor olan bölgesel korozyona neden olmak mümkündür. Karma inhibitörler ise hem katodik hem de anodik tepkimeleri etkilediği için en yüksek korumayı sağlarlar. Moleküllerin adsorpsiyonu, organik inhibitörlerin kimyasal yapısı ve doğası, yüzey yükü, moleküldeki yük dağılımı ve agresif ortamın türü (pH ve/veya elektrot potansiyeli gibi) etkilemektedir. Fiziksel adsorpsiyon, yüklü metal yüzey ile yüklü inhibitör molekülü arasındaki elektrostatik etkileşime dayanmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon ise moleküldeki ortaklanmış elektron çiftleri ile metalin boş, düşük enerjili d-orbitalleri arasındaki alıcı-verici etkileşimlere dayanmaktadır (Şekil 1.10 ve Şekil 1.11).

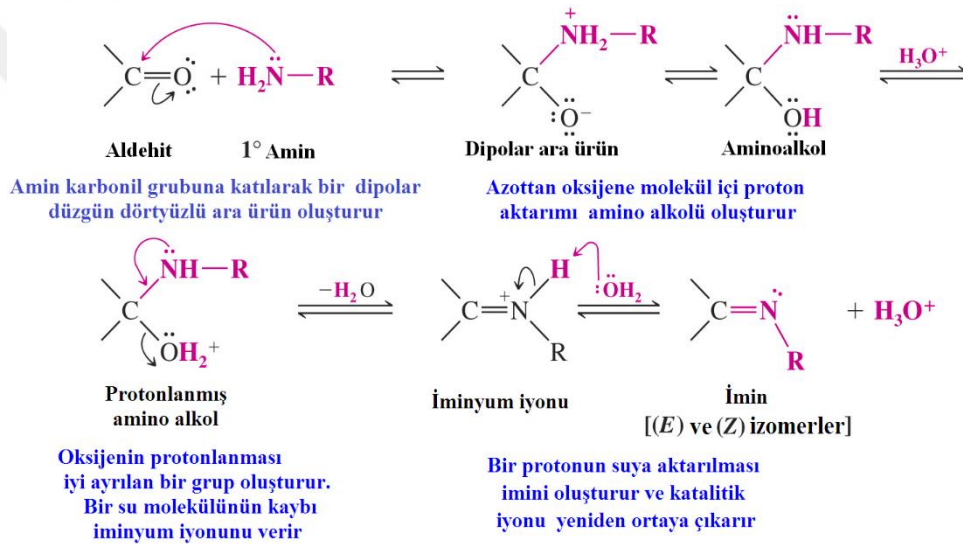


Şekil 1.10. Yumuşak çelik yüzeyine Schiff bazlarının adsorpsiyonunu temsil eden şematize diyagram (Khan vd., 2017)

Standart adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG°_{ads}), korozyon çalışmalarında adsorpsiyonun türü hakkında bilgi vermektedir. Korozyon sürecinde -20 kJ/mol'e kadar olan ΔG°_{ads} değerleri, adsorpsiyonun fiziksel olduğunu, yani elektrostatik etkileşimler vasıtasıyla gerçekleştiğini açıklamaktadır. -40 kJ/mol'den daha negatif değerlerde ise adsorpsiyonun kimyasal olduğu anlamına gelmektedir. Yani, inhibitör molekülü ile metal yüzeyi arasında ortaklanmamış elektronların transferi ya da paylaşımı söz konusudur. Bu değerlerin önünde yer alan eksi (negatif) işaret ise her iki adsorpsiyon sürecinin de kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir (Malik vd., 2011; Guo vd., 2017a). Korozyon inhibitörlerinin derişimleri, inhibitör etkinliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. İnhibitör derişimi arttıkça buna bağlı olarak, inhibitörün adsorpsiyonu da artacağından korozyon hızı da artacaktır (Brycki vd., 2018).

1.7 Schiff Bazları

İlk defa 1864 yılında Alman asıllı kimya bilim insanı H. Schiff tarafından bir primer amin ve bir karbonil grubu içeren bileşiğin kondensasyonun tepkimesinden sentezlenen ve azometin grubu içeren ligandlara “Schiff Bazları” denir (Schiff, 1869). Schiff bazı oluşum tepkimesi karbonil bileşiklerinin kondensasyon (nükleofilik katılma-ayrılma) tepkimesidir. Genel olarak pH 4 ve 5 arasında sentez tepkimesi en hızlı gerçekleşir. Asit, aminoalkolün, alkol grubunu protonlar ve zayıf bir ayrılan grup olan hidroksil grubu ($-\text{OH}$), iyi ayrılan bir gruba ($\text{su}-\text{OH}_2^+$) çevirecektir. Şekil 1.13’te sentez genel oluşum mekanizmasına bir örnek verilmiştir.



Şekil 1.13. İmin bileşiklerinin genel sentez oluşum mekanizması

Schiff bazları aynı zamanda iyi birer azot donör ligandı ($-\text{C}=\text{N}$) olarak da bilinirler. Ligand olarak ilk kez 1930’lu yıllarda Pfeiffer ve çalışma arkadaşları tarafından denenmiştir (Pfeiffer vd., 1931). Bu tür bileşikler, koordinasyon bileşiklerinin oluşumları sırasında metal iyonuna bir ya da daha fazla elektron çifti vermektedir. Oluşan kompleks bileşikte kullanılan Schiff bazı ligandlarında, iki veya daha fazla koordinasyona dahil olan grup var ise “şelat” adını alan halkalı kompleks bileşikler meydana gelir.

Bu amaçla yapılan tez kapsamında, bileşimi bilinen yumuşak çeliğin 1,0 M HCl çözeltisindeki korozyon davranışına, farklı derişimlerdeki yeni sentezlenen 4-(2-((4-

(dimethylamino)benzylidene)amino)ethyl)benzene-1,2-diol (Schiff bazı)'nın yeşil inhibitör olarak etkisi araştırılmıştır. Bunun için elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), lineer polarizasyon direnci (LPR) ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemleri kullanılarak yeşil inhibitör etkisi incelenmesi ve uygulamaya yönelik bir inhibitör madde bulunması amaçlanmıştır.



BÖLÜM II

LİTERATÜR ÖZETİ

Chaitra ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada üç adet yeni triazol Schiff bazını {(3-brom-4-flor-benziliden)-[1,2,4]triazol-4-il-amin (BFBT), (4-triflorometil-benziliden)-[1,2,4]triazol-4-il-amin (TMBT) ve (2-floro-4-nitro-benziliden)-[1,2,4] triazol-4-il-amin (FNBT)} sentezleyerek, 0,5 M hidroklorik asit içerisindeki yumuşak çelik üzerine korozyon etkisini kimyasal (kütle kaybı) ve elektrokimyasal (potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans) tekniklerini kullanarak incelemiştir. İnhibisyon etkinliği değerleri inhibitör derişiminin artışı ile artmış, ortam sıcaklığının artışıyla da azalmıştır. Çeşitli aktivasyon ve adsorpsiyon termodinamik parametreleri değerlendirilmiştir. Her üç inhibitörün de adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uyar. Elektrokimyasal impedans çalışmaları, inhibitörlerin derişimi ile birlikte yük transfer direncinin arttığını göstermiştir. Polarizasyon çalışmaları ise inhibitörlerin karma tip inhibitör olduklarını kanıtlamıştır. Yüzey morfolojisini SEM ve FTIR analizlerini kullanarak incelenmiştir. Kuantum kimyasal hesaplamalar, deneysel sonuçları doğrulamıştır. BFBT molekülünün E_{HOMO} 'nun daha yüksek ve E_{LUMO} 'nun daha düşük değeri, ΔE daha küçük boşluğu ve daha yüksek dipol moment değerlerine sahip olması ve maksimum inhibisyon etkinliği göstermesiyle, onu TMBT ve FNBT moleküllerinden daha üstün yapmıştır. Tüm çalışılan yöntemler birbirleri ile korelasyon göstermiştir (Chaitra vd., 2015).

Gupta ve arkadaşlarının, 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada, üç adet aldehitten türetilen yeni sentezlenmiş Schiff bazının {2-amino-6(2-hidroksibenzildiamino)heksanoik asit (SB-1), 2-amino-6-(4-methoksibenzildiamino)heksanoik asit (SB-2), ve 2-amino-6-((4-dimetiamino)benzildiamino)heksanoik asit (SB-3)} 1 M hidroklorik asit içerisindeki yumuşak çelik üzerine korozyon etkisini kütle kaybı, elektrokimyasal, taramalı elektron mikroskopisi (SEM), enerji dağılımlı X-ray spektroskopisi (EDX) ve atomik kuvvet mikroskopisi yöntemlerini kullanarak incelemiştir. Sonuçlar İnhibisyon etkinliği değerlerinin, inhibitör derişiminin artmasıyla arttığını göstermiştir. Çalışılan SBs'ler arasında SB-3,400 mg/L'de maksimum inhibisyon etkinliğini %95,6 ile göstermiştir. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları incelenen SB'lerin, ile

katodik tip inhibitörler gibi davrandığını kanıtlamışlardır. Yumuşak çelik yüzeyi zerine SBs'nin adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır. Elde edilen kütle kaybı ve elektrokimyasal sonuçlar, SEM, EDX ve AFM analizleri tarafından da desteklenmiştir (Gupta vd., 2016).

Singh ve arkadaşlarının, 2016 yılında yapmış oldukları bir çalışmada Aloe Vera jelinin 1 M hidroklorik asit çözeltisi içindeki yumuşak çeliğin korozyonuna inhibitör olarak etkisini, kütle kaybı, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve Tafel polarizasyonu yöntemlerini kullanarak incelemiştir. İncelemeleri sonucunda buldukları sonuçlara atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçlarını da eklemiştir. Aloe Vera jel özütünü, zengin organik molekül kaynakları nedeniyle, bu çalışma için seçmişlerdir. Tafel polarizasyon çalışmaları, Aloe Vera jel özütünün karma inhibitör olarak görev yaptığını sonuçlandırmıştır. Kullandıkları aktivasyon parametreleri, inhibitörün hem fiziksel adsorpsiyon hem de kimyasal absorpsiyon tarafından adsorbe edildiğini göstermiştir. İnhibitörün 200 ppm olan optimum derişiminde > %90 inhibisyon etkinliğini ve en düşük korozyon hızını gösterdiğini bulmuşlardır (Singh vd., 2016).

Zakaria ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada, iki adet yeni Cr ve Co'nun çevre dostu Schiff bazı metal kompleksi sentezlemiş, UV ve FTIR spektrumları kullanılarak karakterize etmişlerdir. Oluşan kompleksler, elektrokimyasal ve kuantum kimyasal çalışmaları kullanarak 1 M H₂SO₄ içinde karbon çeliğindeki çözünmeye karşı korozyon inhibitörleri olarak değerlendirilmiştir. Elektrokimyasal polarizasyon ve impedans ölçümleri inhibisyon etkinliğinin derişimin artmasıyla arttığını göstermiştir. Her iki kompleks de karma tip inhibitör olarak davranmıştır. Polarizasyon ve impedans teknikleri ile elde edilen yüzey kaplama değerlerinin derecesi iyi bir uyum içerisinde, tüm doğrusal ve logaritmik formları Langmuir adsorpsiyon izotermine benzer. Deneysel inhibisyon etkinlikleri ise kuantum kimyasal çalışma yoluyla ve elektronik özelliklerin ilişkileri ile bulunmuştur. Buna ek olarak karbon çelik yüzeyi üzerindeki koruyucu bir film tabakası taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile teyit edilmiştir (Zakaria vd., 2016).

Zhang ve arkadaşlarının, 2016 yılında yapmış oldukları bir çalışmada 2-(kinolin-2-il)kinazolin-4(3H)-on'un 1 M hidroklorik asit çözeltisi içerisindeki Q235 çeliğinin

korozyonuna inhibitör olarak etkisini, potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), taramalı elektron mikroskobu (SEM)/ enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), FTIR spektroskopisi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır. Buldukları deneysel sonuçlar, 2-(kinolin-2-il)kinazolin-4(3H)-on'un 1 M hidroklorik asit çözeltisi içindeki Q235 çeliğinin korozyonu üzerinde iyi bir inhibisyon etkisini sergilediğini ortaya koymuşlardır. Polarizasyon çalışmaları, 2-(kinolin-2-il)kinazolin-4(3H)-on'un karma tip inhibitör olduğunu göstermiştir. İnhibitörün çelik yüzeye adsorbe edilmesi elde edilen sonuçlara göre Langmuir adsorpsiyon izotermine uymakta olduğunu bulmuştur. Sonuçlar hem fiziksel adsorpsiyon hem de kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. Yüzey analizi ve karakterizasyonu temelinde, çelik yüzey üzerindeki adsorpsiyonla ilgili koruyucu inhibitör filmin karakteristiği doğrulanmıştır. Son olarak, Q235 çeliğinin kinolin türevi inhibitörleri ile korunmaları önerilmiştir (Zhang vd., 2016).

Lgaz ve arkadaşlarının, 2017 yılında yayımlamış oldukları çalışmalarında, psikoz ve şizofren gibi akıl hastalıklarının tedavisinde kullanılan, antipsikotik ve klozapin (CZP) olarak isimlendirilen ve aynı zamanda da çevre dostu olarak bilinen bu maddenin, 1 M HCl'li ortamda, yumuşak çeliğin korozyonuna inhibitör etkisini kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır. CZP'nin yumuşak çeliğin korozyon inhibisyonu üzerine etkisini, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelemişler ve bunun sonucunda, CZP'nin iyi bir inhibitör olduğunu ve inhibisyon etkinliğinin (% IE) en yüksek derişim olan 1×10^{-3} M için % 96 olduğunu göstermişlerdir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, CZP'nin hem katodik hem de anodik akımı etkilediğini ve HCl'li ortamda CZP'nin karma tip inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. Ayrıca, araştırmacılar inhibisyon etkinliği değerlerinin CZP derişiminin artmasıyla da arttığı sonucuna varmışlardır. Ayrıca, çalışılan bileşğin yumuşak çelik yüzeyine Langmuir adsorpsiyon izotermine göre adsorplandığını ileri sürmüşlerdir (Lgaz vd., 2017).

Abd El-Lateef ve arkadaşları, 2017 yılında yapmış oldukları bir çalışmada, üç yeni Schiff bazı sentezleyerek, bu bileşiklerin yapılarını X-ışını, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, kütle, UV-Vis, FT-IR ve elementel analiz yöntemlerini kullanarak karakterize etmişlerdir. İnceledikleri inhibitörlerin %15 hidroklorik asit çözeltisi içerisindeki karbon çeliğine

karşı korozyon inhibisyonu, EIS, LPR ve Tafel ekstrapolasyon yöntemi gibi elektrokimyasal ölçümler ile birlikte SEM, EDX ve kuantum kimyasal hesaplama yöntemleri de kullanılarak desteklenmiştir. Sonuçlar, inhibitörlerin etkili karma tip korozyon inhibitörleri olduğunu ve inhibitör derişimlerinin ve sıcaklığının yükselmesiyle birlikte inhibisyon etkinliğinin arttığını göstermişlerdir. İnhibitörlerin çelik yüzeyine kimyasal ve Langmuir adsorpsiyon izotermine göre adsorplandıkları belirtilmiştir. Kuantum kimyasal hesaplamaların deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu bildirilmiştir (Abd El-Lateef vd., 2017).

Bedair ve arkadaşları 2017 yılında yayımladıkları çalışmalarında, polietilen glykol ile yoğunlaştırılmış, azodiyata ve Schiff bazına dayanan üç non-iyonik yüzey aktif madde hazırlayarak, hidroklorik asit içindeki çeliğin korozyonuna karşı inhibisyon etkisini elektrokimyasal frekans modülasyonu, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, potansiyö dinamik polarizasyon, kuantum kimyasal hesaplamalar ve moleküler dinamik simülasyon kullanılarak araştırdılar. Hazırladıkları veriler, yüzey aktif maddelerin deneysel ve hesaplama sonuçları arasında iyi bir uyum içinde olduğunu ve korozyon tepkimesi inhibisyon yeteneğine sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Yüzey aktif maddelerin 1 M hidroklorik asit çözeltisi içindeki karbon çeliği yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir izotermine benzediğini ispatlamışlardır. Polarizasyon sonuçları ile bu inhibitörlerin karma tip inhibitörler olarak davrandığını ispatlamışlardır (Bedair vd., 2017).

Khan ve arkadaşları 2017 yılında yayımladıkları bir çalışmada, elde ettikleri İki Schiff bazının 3-(5-metoksi-2-hidroksibenzilidenamino)-2-(-5-metoksi-2-hidroksifenil)-2,3-dihidrokinazolin-4(IH)-on'un (MMDQ) ve 3-(5-nitro-2-hidroksibenzilidenamino)-2(5-nitro-2-hidroksifenil)-2,3-dihidrokinazolin-4(IH)-on (NNDQ) 1 M hidroklorik asit içindeki yumuşak çeliğin ortam sıcaklığındaki korozyon üzerindeki inhibitör etkisini kütle kaybı, potansiyel enerji polarizasyon tekniği ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümlerini kullanarak araştırmışlardır. Araştırma sonuçlarına göre 1,0 mM katkı derişimin de % 92 ortalama etkinliği ile Schiff bazı bileşiklerinin, hidroklorik asit içindeki yumuşak çelik için oldukça etkili inhibisyon özelliklerine sahip olduğunu ve karma tip inhibitör olarak davrandığını ispatlamışlardır. Tüm yapmış oldukları ölçümler tarafından elde edilen inhibisyon etkinliği ölçümü, inhibitör etkinliğinin inhibitör derişimindeki artış ile birlikte arttığını göstermişlerdir. İncelemiş oldukları

Schiff bazının 1 M hidroklorik asit içerisinde eklenmesiyle başlayan inhibisyon sürecinde 30–60°C sıcaklık aralığında hem sıcaklığın etkisini hemde aktivasyon parametrelerini incelediler (Khan vd., 2017).

Ammal ve arkadaşlarının 2017 yılında yayımladıkları bir makalelerinde, sentezlemiş oldukları 4-(4-hidroksi-3-metoksi benzilendir amino)-4-H-1,2,4-triazol-3,5-dimetanol, HMATD'nin 0,5 M hidroklorik asit içerisindeki yumuşak çeliğin, korozyon inhibitörü olarak etkinliğini kütle kaybı ölçümleri ve elektroanalitik yöntemlerle belirlemişlerdir. Sıcaklık ve inhibitör derişiminin etkilerini elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümleri ile inceleyerek, HMATD'nin inhibisyon etkisini ortaya koymuşlardır. Elde ettikleri Polarizasyon eğrileri, HMATD'nin karma tip inhibitör davranışı sergilediğini belirtmektedir. İnhibitör molekülü, adsorpsiyonla metal yüzeyi üzerindeki aktif bölgeleri bloke ederek işlev gördüğü ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir (Ammal vd., 2017).

Özkır'ın, 2019 yılında yapmış olduğu çalışmada, yeni bir organik korozyon inhibitörü olarak N-benziliden-2,5-dikloroanilin (BDC) isimli Schiff bazı sentezlenerek, bileşiğin yapısı bazı spektroskopik tekniklerle aydınlatılmıştır. Ayrıca, endüstriyel alanda uygulanabilir bir inhibitör olup olmadığı, lineer polarizasyon direnci (LPR), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon gibi yaygın yöntemlerle farklı derişimlerde incelenmiştir. BDC'nin inhibitör mekanizmasının aydınlatılması için derişim ve sıcaklık etkileri araştırılarak, BDC moleküllerinin, Langmuir izotermi ile yumuşak çelik yüzeyine adsorplandığı belirlenmiştir. Yüzey karakterizasyonu hakkında bilgi vermek için atomik kuvvet (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniklerinden yararlanılmıştır (Özkır, 2019).

Dehghani ve Ramezanzadeh'in 2023 yılında yayımlamış oldukları makalelerinde, biberiye (rosemary) ekstraktının HCl çözeltisine daldırılmış olan yumuşak çelik üzerinde inhibitör etkisini incelemişler ve yeşil inhibitörler arasında kullanılabilir olan altın değerinde bir inhibitör olarak nitelendirmişlerdir. Biberiye ekstraktının içeriğini FT-IR ve UV-Vis. spektroskopileri ile incelemişlerdir. Daha sonra, bu inhibitörün korozyon inhibisyon etkisini ise elektrokimyasal (potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi) ve kütle-kayı testleri

uygulanarak değerlendirmişlerdir. Ayrıca, yumuşak çeliklerin yüzey morfolojileri FE-SEM ve AFM teknikleri ile gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını termodinamik hesaplamalar ve adsorpsiyon izotermi vasıtasıyla aydınlatmışlardır. Elektrokimyasal deneyler sonucunda, inhibitörün karma-tip inhibitör olarak etkiğini ve bunu da 1 M HCl çözeltisine, çelik elektrodu 6 saatlik daldırma süresi sonundaki % 92 inhibisyon etki göstermesiyle açıklamışlardır. Kütle-kayı deneyleri sonuçlarının da elektrokimyasal yöntemlerle bulunan sonuçlarla uyum içerisinde oldukları bildirilmiştir (Dehghani ve Ramezanzadeh, 2023).



BÖLÜM III

MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan cihazlar

Elektrokimyasal analizör (CHI): Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Elektrokimya araştırma laboratuvarında bulunan bilgisayar entegreli CHI 660B model analizör elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmıştır.

Distile su cihazı: Sentez ve elektrokimyasal deneylerde Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Elektrokimya (Termal Marka M 113500D model 3 L/saat kapasiteli) ve Analitik Kimya (Şimşek marka) araştırma laboratuvarlarında bulunan distile su cihazı kullanılmıştır.

Analitik terazi: Tez deneylerindeki bütün sentez ve çözelti hazırlama aşamasındaki kimyasal maddelerin tartılması işlemi 0,1 mg duyarlılığa sahip Radwag Wagi Electroniczne marka AS 220/C/2 model analitik terazi ile gerçekleştirilmiştir.

Isıtcılı manyetik karıştırıcı: Deneylerdeki çözeltileri ısıtmak ve karıştırmak amacıyla Velp Scientifica ESP Stirrer marka seramik kaplı alüminyum tablalı ısıtcılı karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Elektrikli mekanik parlaticılı zımpara cihazı: Özel olarak imal ettirilmiş olan ve üzerine çeşitli kalınlıklarda zımpara kâğıdı yerleştirilerek dönen bir çark yardımıyla elektrokimyasal deneylerde elektrodun çözeltiyle temas eden yüzeyini parlatmak amacıyla kullanılmıştır.

Ultrasonik su banyosu: Sentezlenen yeni Schiff bazının sulu ortamda yüksek frekanslı titreşim dalgaları yardımıyla tamamen çözünmesi amacıyla Fizikokimya Araştırma Laboratuvarında bulunan Alex marka 4 L kapasiteli ultrasonik su banyosu kullanılmıştır.

Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM): Elektrotların, yüzey fotoğrafları ile yüzey analizlerinin elde edilmesinde, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Zeiss GeminiSEM 500 model bilgisayar entegreli alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM): Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Veeco Multimode 8 Nanoscope 3D model AFM cihazı ile elektrotların 2D ve 3D olarak ayrıntılı yüzey fotoğrafları çekilmiştir.

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

¹H-NMR cihazı: Sentezlenen yeni Schiff bazının yapı tayininde, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Bruker marka 400 MHz'lik ¹H-NMR cihazı kullanılmıştır.

FT-IR cihazı: Sentezlenen yeni Schiff bazının yapı tayininde Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Perkin-Elmer marka 400 FT-IR model cihaz kullanılmıştır.

Ultraviyole spektrofotometresi: Sentezlenen yeni Schiff bazının yapı tayinine destek olması amacıyla Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarında bulunan Shimadzu marka A-160 model çift ışın yollu UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

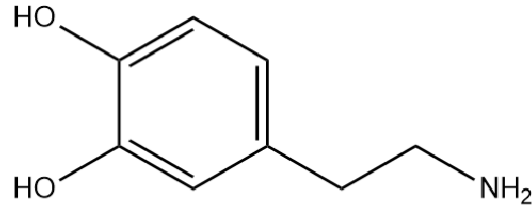
Zımpara kâğıdı: 60, 150 ve 600 numaralı zımpara kâğıtları, çalışma elektrotların çözeltiyle temas edecek olan yüzeylerini parlatmak için kullanılmıştır.

Demir testeresi: Çalışma elektrodunun yüzeyinden paralel kesit almak amacıyla kullanılmıştır.

3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler

Tez çalışmasında kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflığa sahiptir. Ayrıca bütün kimyasal maddeler tekrar saflaştırılma işlemine tabii tutulmadan kullanılmıştır.

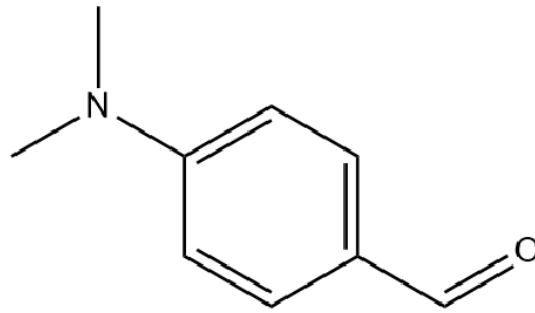
Dopamin: Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany) firmasından temin edilmiştir [189,64 g/mol E.N: 248-250 °C], (Şekil 3.1).



(Dopamin)
4-(2-aminoetil)benzen-1,2-diol

Şekil 3.1. Dopamin'in kimyasal yapısı

4-(Dimetilamino)benzaldehit: Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany) firmasından temin edilmiştir [149,19 g/mol E.N: 75 °C], (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. 4-(Dimetilamino)benzaldehit'in kimyasal yapısı

HCl: Merck (Darmstad, Germany) firmasından temin edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmak amacıyla analitik saflıktaki HCl [Merck (1.00317.2500): 36,461 g/mol, % 37-38, 1,19 kg/L yaklaşık **12,07 M** {[(1,19 kg/L x 1000 g.kg⁻¹) x (37/100)] / 36,461 g.mol⁻¹=12,07 M} kullanılmıştır.

Metanol: Merck (Darmstad, Germany) firmasından temin edilmiştir ve Schiff bazı sentezinde çözücü olarak analitik saflıkta olan CH_3OH [32,04 g/mol, 0,792 kg/L] kullanılmıştır.

Diklorometan: Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany) firmasından temin edilmiş ve Schiff bazı'nın saflaştırılmasında çözücü olarak analitik saflıkta CH_2Cl_2 [84,93 g/mol, % 99, 1,325 kg/L] kullanılmıştır.

n-Hekzan: Merck (Darmstad, Germany) firmasından temin edilerek, Schiff bazının saflaştırılmasında çözücü olarak analitik saflıkta C_6H_{14} [86,18 g/mol, % 99,8, 0,66 kg/L] kullanılmıştır.

3.1.3 Kullanılan elektrotlar

Tez çalışmasında tüm elektrokimyasal deneylerde CHI 660B model elektrokimyasal analizör cihazı ile klasik üç elektrot tekniği uygulanmıştır.

Çalışma Elektrodu: Yüzey alanı $0,5024 \text{ cm}^2$ olan yumuşak çelik yani demir, korozyon deneylerinde çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır.

Karşı Elektrot: Korozyon deneylerinde $1 \times 1 \text{ cm}$ boyutlarındaki saf platin levha karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

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

3.2 Metot

3.2.1 2,0 M HCl çözeltisinin hazırlanması

Yaklaşık 12 M'lık HCl 6 kez (1 mL asit + 5 mL distile su) seyreltilerek ve NaHCO_3 ile derişimi kontrol edilerek hazırlanmıştır.

1,0 M HCl elektrolit çözeltisinin hazırlanması

Deneyin çalışılacağı gün bir litrelik balon jøjeye ayarlanmış 2,0 M'lık HCl çözeltisinden 500 mL konulduktan sonra distile su ile bir litreye tamamlanarak hazırlanmıştır.

3.2.2 Stok 1,0 x 10⁻³ M'lık Schiff bazı çözeltisinin hazırlanması ve seyreltilmesi

Sentezlenen Schiff bazı'nın mol kütlesi 284 g/mol'dür. 1 L çözeltide 284 g Schiff bazı çözünürse derişimi 1 M olur. $284 \text{ g} \times [(1000 \text{ mg}) / 1 \text{ g}] / (1000 \text{ mL} / 1 \text{ L}) = 284 \text{ mg} / \text{mL}$

$[284 \text{ g} / 284 \text{ g/mol}] / 1 \text{ L} = 1 \text{ mol} / 1 \text{ L} = 1 \text{ M'lık çözelti}$

284 mg Schiff bazı 1000 mL'de çözünürse çözeltinin derişimi: $\{ [284 \text{ mg} / 284 \text{ g/mol}] \times (1 \text{ g} / 1000 \text{ mg}) \} / 1 \text{ L} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ olur. **284 mg Schiff bazı**, tartım kâğıdı ile duyarlı bir şekilde analitik terazide tartılarak, bir huni yardımıyla kantitatif şekilde 1000 mL'lik balon jøjeye aktarıldı. Birkaç mL distile su ile tartım kâğıdı yıkanarak balon jöje dikkatli şekilde çalkalanıp Schiff bazının suda çözünmesi sağlanmıştır. Distile su ile hacim tamamlanıp, kullanılıncaya kadar serin bir yerde saklanmıştır. $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ Schiff bazı + 1,0 M HCl çözeltisinin hazırlanması

✓ 5,0x10⁻⁴ M Schiff bazı + 1,0 M HCl çözeltisinin hazırlanması

$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ formülü kullanılarak $1,0 \times 10^{-3} \text{ M'lık}$ çözeltiden seyrelme yolu ile hacmi hesaplanmıştır.

$$1,0 \times 10^{-3} \text{ M} \times V_1 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ M} \times 50 \text{ mL}$$

$V_1 = 25 \text{ mL}$ 25 mL Schiff bazı alınarak, 50 mL'lik balon jøjeye konulup hacim distile su ile tamamlanarak çalışılmıştır.

✓ 1,0x10⁻⁴ M Schiff bazı + 1,0 M HCl çözeltisinin hazırlanması

$$1,0 \times 10^{-3} \text{ M} \times V_1 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M} \times 50 \text{ mL}$$

$V_1 = 5 \text{ mL}$ 5 mL Schiff bazı alınıp, yukarıda anlatıldığı gibi çalışılmıştır.

✓ $5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ Schiff bazı + 1,0 M HCl çözeltisinin hazırlanması

$$1,0 \times 10^{-3} \text{ M} \times V_1 = 5,0 \times 10^{-5} \text{ M} \times 50 \text{ mL}$$

$V_1 = 2,5 \text{ mL}$ 2,5 mL Schiff bazı alınıp, yukarıda anlatıldığı gibi çalışılmıştır.

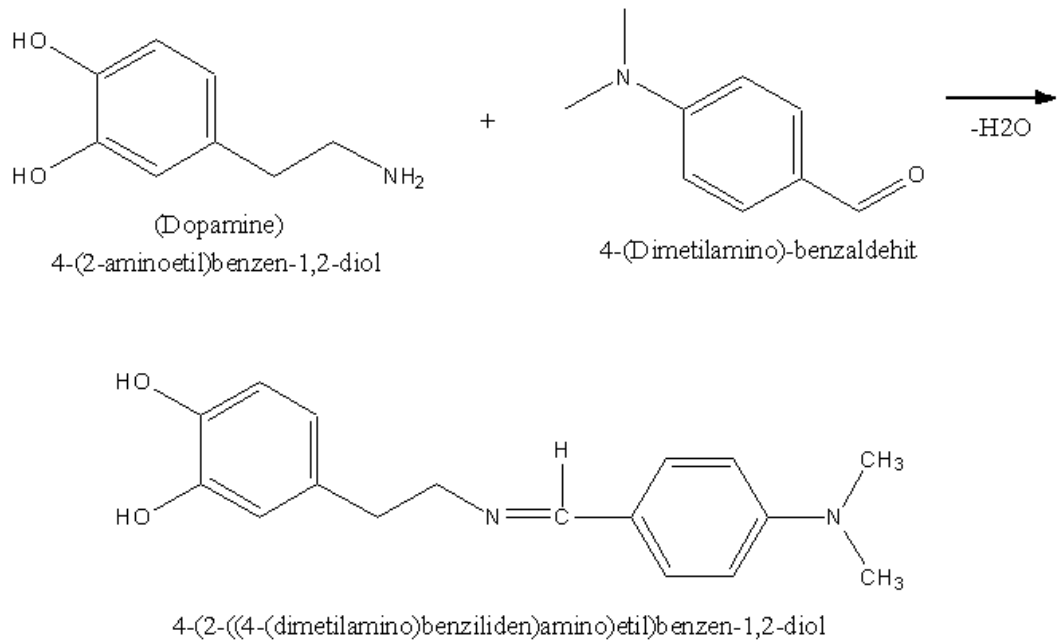
✓ $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ Schiff bazı + 1,0 M HCl çözeltisinin hazırlanması

$$1,0 \times 10^{-3} \text{ M} \times V_1 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M} \times 50 \text{ mL}$$

$V_1 = 5 \text{ mL}$ 5 mL Schiff bazı alınıp, yukarıda anlatıldığı gibi çalışılmıştır.

3.2.3 Schiff bazının sentezlenmesi

Bir aromatik amin olan dopamin ile bir aromatik aldehit olan 4-(dimetilamino)benzaldehit'in kondensasyon tepkimesi ile literatüre göre yeni bir Schiff bazı bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 3.3) (Emregül vd., 2005; Özkır, 2019).



Şekil 3.3. 4-(2-((4-(dimetilamino)benziliden)amino)etil)benzen-1,2-diol'ün sentez tepkimesi

İmin oluşum tepkimesi çok düşük ve çok yüksek pH'de yavaş ilerler ve genellikle pH 4 - 5 arasında en hızlı olarak gerçekleşmektedir. 0,9482 g (5 mmol) dopamin, tartım kâğıdı ile duyarlı bir şekilde tartılarak, bir huni yardımıyla kantitatif olarak 100 mL'lik tek boyunlu rodajlı payreks balona konulmuştur. 30 mL metanolün birkaç mL'si ile tartım kâğıdı yıkanarak, balona metanolün geri kalan kısmı ilave edilerek dikkatlice çalkalanmıştır. Schiff bazı'nun metanolde ısıtıcı manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. 0,7460 g (5 mmol) 4-(dimetilamino)benzaldehit tartım kâğıdı ile duyarlı bir şekilde tartılarak, 100 mL'lik bir behere dikkatlice aktarılmıştır. Üzerine yavaş yavaş 30 mL metanol eklenmiş ve ısıtıcı manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Bu çözelti yavaşça metanoldeki dopamin çözeltisine eklenmiştir. Bu karışıma ayrıca kondensasyon tepkimesi sırasında açığa çıkan suyu tutmak için bir miktar moleküler elek eklenmiştir. Karışım geri soğutucu altında 22 saat kaynatılmıştır. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra beyaz Whatman No:43 süzgeç kâğıdıyla süzölmüştür.

Oluşan kiremit (koyu turuncu) renkli çökelek (R: 151, G: 68 ve B: 47) bir beherde belli oranlarda karıştırılan n-hekzan, diklorometan karışımı ile yıkanarak, havada kurutularak ve sabit tartıma getirilmiştir. Schiff bazının kütlesi 1,0267 g bulundu. Elde edilen Schiff bazının görüntüsü Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Elde edilen yeni Schiff bazı kristalinin sentez aşamasındaki görüntüleri

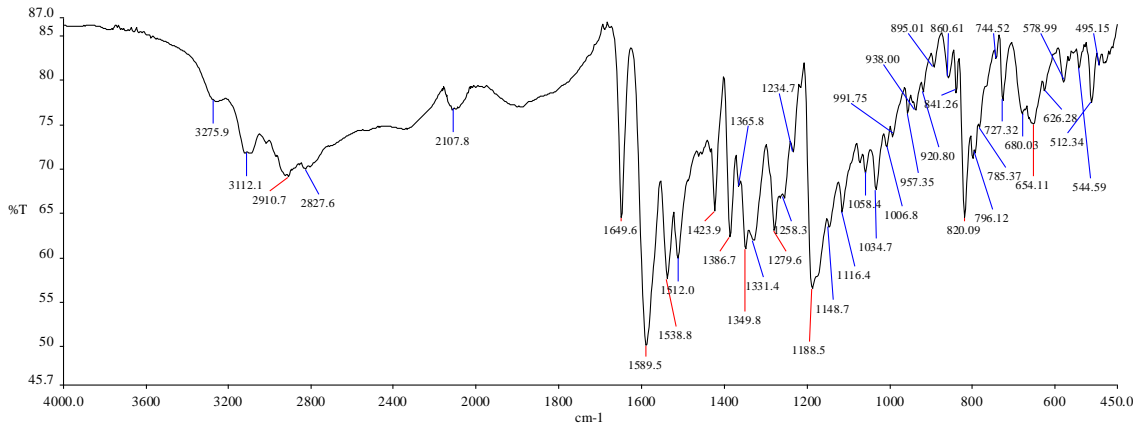
Verimin hesaplanması: Şekil 3.3'deki tepkime gereğince 149,19 g aldehit ile teorik olarak 284 g Schiff bazı elde edilmelidir. Bu çalışmada kullanılan aldehit miktarı 0,7460 g'dır. Schiff bazının miktarı $(0,7460 \times 284)/149,19 = 1,42$ g olmalıdır. 1,0267 g elde edilmiştir. Verim = $(1,0267 \text{ g} / 1,42 \text{ g}) \times 100 = 72,30 \cong \% 72$.

Schiff bazının erime noktası: 214-214,7 °C aralığında erimiştir.

3.2.4 Sentezlenen Schiff bazının karakterizasyonu

Sentezlenen Schiff bazının FT-IR spektrumu: Cihazın örnek konulan bölümüne çok az miktarda Schiff bazı yerleştirilerek, spektrumu alınmış ve spektrum Şekil 3.5'de verilmiştir. Schiff bazının FT-IR spektrumunda yeni oluşan C=N piki 1650 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Dopamin'in yapısında bulunan –NH gerilmesine ait pik sentezlenen Schiff bazı spektrumunda gözlenmemiştir. Sentezin gerçekleştiğini görebilmek amacıyla ayrıca dopamin'in de FT-IR spektrumu alınmış ve Şekil 3.6'da verilmiştir.

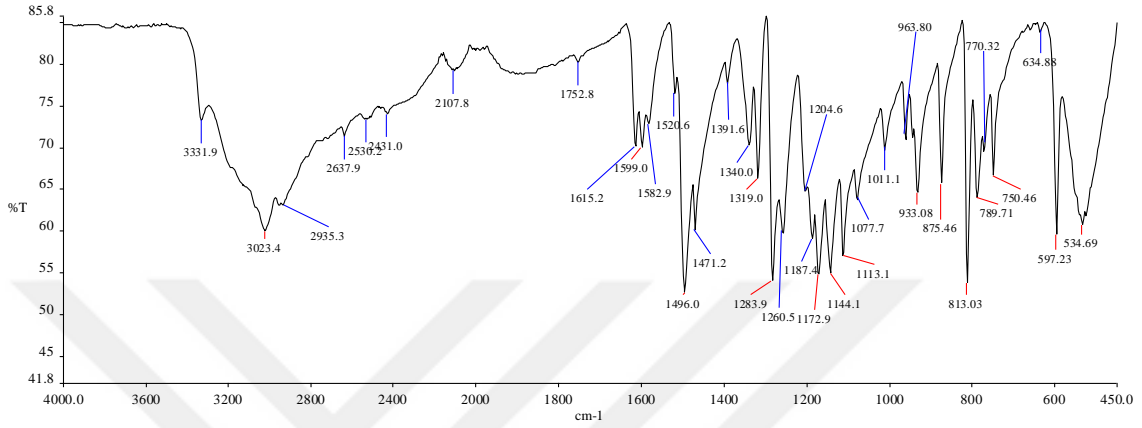
Dopamin'in FT-IR spektrumunda (Şekil 3.5) 3023 cm^{-1} 'de gözlenen pik –NH gerilmesine ait olup, 1496 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise aromatik C=C gerilme bandına ait olan piktir.



Şekil 3.5. Sentezlenen Schiff bazının FT-IR spektrumu

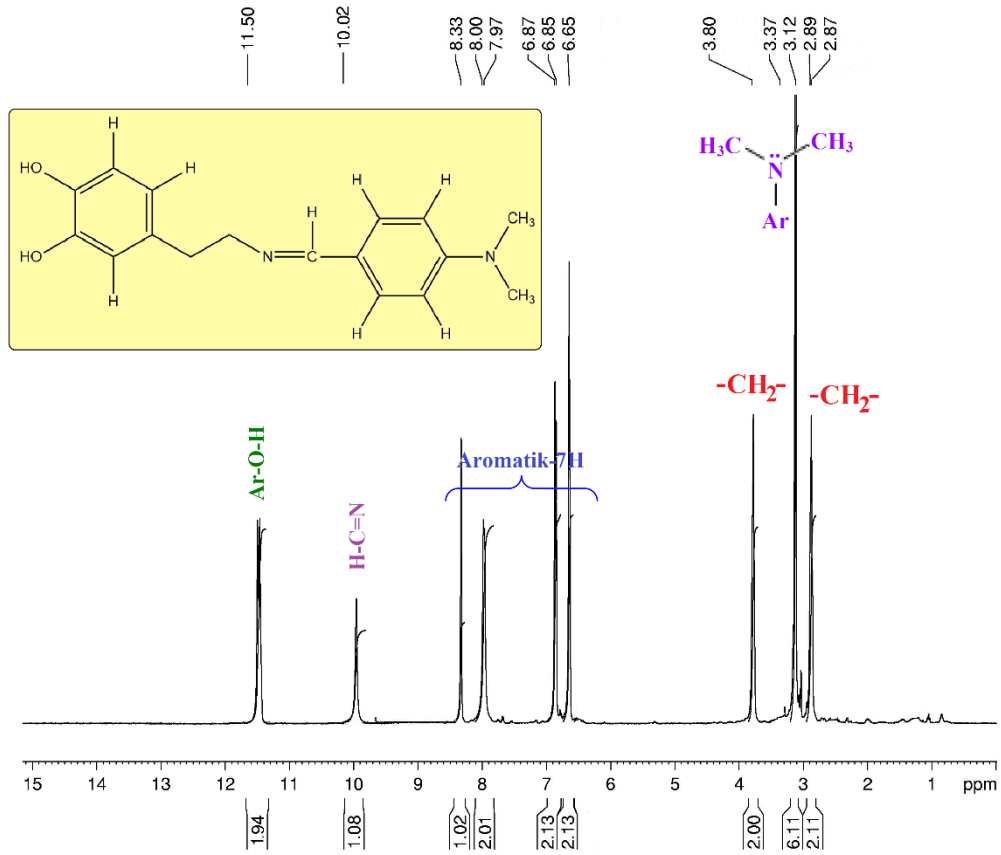
Dopamin'in FT-IR spektrumunda –NH gerilmesine ait 3023 cm^{-1} 'de gözlenen pikin sentezlenen Schiff bazının FT-IR spektrumunda görülmediği ve bu bulgu ile aminde var olan –NH₂ grubunun tepkimeye girdiğinin bir kanıtıdır. Ayrıca aldehit'in yapısından

gelen C=O gerilmesine ait Spesifik pikin de Schiff bazının FT-IR spektrumunda görülmemesi de C=O grubunun tepkimeye girdiğinin diğer bir kanıtı olarak ileri sürülebilir. Dolayısıyla FT-IR analizine göre dopamin ve 4-(dimetilamino)benzaldehit arasında bir kondensasyon tepkimesinin gerçekleştiğini ve Schiff bazının oluştuğunu doğrulamaktadır.



Şekil 3.6. Dopamin'in FT-IR spektrumu

Sentezlenen Schiff bazının ¹H-NMR spektrumu: Saflaştırılmış Schiff bazı DMSO'da çözülerek ¹H-NMR analizi yapılmış olup, Şekil 3.7'de ¹H-NMR spektrumu verilmiştir.



Şekil 3.7. Yeni Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, δ ppm) spektrumunda saptanan önemli pikleri: 2,87 [s, 2H, $-\text{CH}_2-$]; 3,80 [s, 2H, $-\text{CH}_2-$]; 3,12 [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 6,85–8,33 (m, Ar-7H); 10,02 (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}$); 11,50 (s, 2H, Ar-O-H). Aromatik halkaya bağlı olan dimetil amino grubunun 6 hidrojeni ve alifatik ikişer tane $-\text{CH}_2-$ grubunun toplam da 4 hidrojeni yüksek alanda sırasıyla, 3,12 ppm’de singlet (s) ve 2,87 ppm, 3,80 ppm’de singlet (s) pikler olarak görülmektedir. Aromatik halkaya bağlı olan 7 H’nin multipl (m) pikleri 6,85–8,33 ppm’de gözlenmiştir. Yeni sentezlenen Schiff bazının imin grubundan gelen hidrojeni ise 10,02 ppm’de singlet pik halinde izlenmiştir. Aromatik halkaya bağlı iki adet OH grubunun iki hidrojeni ise en düşük alanda 11,50 ppm’de singlet pik şeklinde görülmüştür.

3.2.5 Elektrokimyasal ölçümler için çalışma elektrotlarının hazırlanması

Çalışmada kullanılan kütlece bileşimi Çizelge 3.1’de verilen 0,8 cm çapında, 5,0 cm boyunda silindirik bir Fe çubuk, matkapla 0,5 cm üst kısımdan delinerek, bir ucuna

iletkenliği sağlamak amacıyla 2,5 mm çapında 20 cm'lik bakır telle bağlantı yapılmıştır. Sonra sadece ölçüm yapılacak olan diğer uç açıkta bırakılarak demir yüzeyi epoksi ile kaplanmıştır. Çalışma için hazırlanan elektrot kalıba yerleştirilerek üzerine, hızlandırıcı-sertleştirici ile karıştırılmış polyester dökülüp kurutulmaya bırakılmıştır.

Çizelge 3.1. Elektrot olarak kullanılan yumuşak çeliğin ktlice yüzde bileşimi (%)

Element	%	Element	%	Element	%
Karbon (C)	0,08400	Silisyum (Si)	0,10200	Mangan (Mn)	0,40900
Fosfor (P)	0,01100	Kükürt (S)	0,01900	Krom (Cr)	0,06030
Molibden (Mo)	0,01040	Nikel (Ni)	0,07890	Alüminyum (Al)	Eser
Kobalt (Co)	0,00198	Bakır (Cu)	0,21700	Niobyum (Nb)	0,00222
Titanyum (Ti)	Eser	Vanadyum (V)	0,01100	Tungsten (W)	Eser
Kurşun (Pb)	Eser	Kalay (Sn)	0,01620	Antimon (Sb)	Eser
		Demir (Fe)	Kalan		

Elektrodun bir yüzü, özel imal ettirilmiş olan döner arklı elektrikli mekanik zımpara cihazı ile zımparalanarak çalışılacaktır. Bunun için öncelikle elektrodun açıkta bırakılan yüzeyi önce 60, sonra 150 ve daha sonra 600 numaralı zımpara kâğıdı ile zımparalanarak parlatılmıştır (şekil 3.8). Elektrot aseton ile silinerek, distile sudan geirilmış ve açıkta kurutulmuştur. Her ölçümden önce ince zımpara ile bu işlem tekrarlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan elektrotların zelti ile temas eden yüzey alanı $0,5024 \text{ cm}^2$ 'dir [$S=\pi r^2 = 3,14 \times (0,4^2) = 0,5024 \text{ cm}^2$].



şekil 3.8. Döner arklı elektrikli mekanik zımpara cihazı

Çalışmada karşı elektrot olarak **Pt** elektrot kullanılmıştır, 1 cm x 5 cm boyutlarındaki saf platinden 1x1 cm boyutlarında kesilerek hazırlanan levha, 3 cm uzunluğunda Pt tel

ile tutturularak sadece Pt levha dışarıda kalacak şekilde cam çubuk içine bakır telle bağlantı yapılmak suretiyle hazırlanmıştır.

Potansiyel ölçümlerde referans olarak gümüş/gümüş klorür elektrot (**Ag/AgCl**) kullanılmıştır.

3.2.6 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemiyle polarizasyon direnci

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı, üç elektrot tekniği kullanılarak 298 K'de 1,0 M HCl çözeltisine Schiff bazı katılmadan ve inhibitör olarak $1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M, $5,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ M Schiff bazı katılarak EIS yöntemiyle belirlenmiştir. Bir saat bekleme süresi sonunda yumuşak çeliğin referans elektroda karşı açık devre potansiyeli belirlenerek, 5 mV genlikte ve 10^5 Hz ile 5×10^{-3} Hz frekans aralığında tarama yapılmış ve EIS diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir. EIS verilerini açıklamak, "fitlemek (uyarlamak)" için iki tür çözelti için iki çeşit eşdeğer devre modeli önerilmiştir. Önerilen elektriksel eşdeğer devre modelleri Bölüm 4'te Şekil 4.1'de, bu eğrilerden elde edilen EIS parametreleri de Bölüm 4'te Çizelge 4.1'de verilmiştir. Aynı çalışma; bekleme süreleri 24, 48, 72, 96 ve 120 saat olan çözeltilerle de yapılmış ve bulgular Bölüm 4'te Şekil 4.3 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir.

3.2.7 Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle polarizasyon direnci belirlenmesi

Çalışmanın bu aşamasında, yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı yine üç elektrot tekniği ile 298 K'de 1,0 M HCl çözeltisine inhibitör olarak $1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M, $5,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ M Schiff bazı katılarak ve katılmadan, bir diğer yöntem olan polarizasyon direnci yöntemiyle belirlenmiştir. Bir saat daldırma süresi sonunda, inhibitörsüz ve inhibitörlü her çözeltide yumuşak çeliğin Ag/AgCl elektroda karşı açık devre potansiyeli belirlenerek, 0,1 mV/s tarama hızıyla, ± 10 mV'luk potansiyel aralığında akım-potansiyel (I-E) grafikleri oluşturulup çizilmiştir. Korozyon potansiyeli dolayında, akım-potansiyel eğrisi lineer bir şekilde değiştiğinden bu eğrilerin eğiminin tersi R_p^* 'yi verecektir. Örnek olarak 1,0 M HCl elektrolitinin polarizasyon direnci hesaplanmıştır ($1 / 0,007047 = 141,90 \Omega$ bu değer yumuşak çeliğin yüzey alanı ile çarpılarak; $R_p^* = 141,90 \Omega \times 0,5024 \text{ cm}^2 = 71,29 \Omega \cdot \text{cm}^2 \cong 71 \Omega \cdot \text{cm}^2$).

3.2.8 Potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle korozyon akım yoğunluğu

298 K'de 1,0 M HCl ve bu ortamlara $1,0 \times 10^{-5}$ M– $1,0 \times 10^{-3}$ M Schiff bazı ilave edilmiş çözeltilerde, yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Yumuşak çelik elektrodun Ag/AgCl elektrota karşı açık devre potansiyeli ölçüldükten sonra, 1 mV/s tarama hızıyla önce katodik bölgeye doğru -350 mV, daha sonra anodik bölgeye doğru +350 mV tarama yapılmıştır. Cihazdan elde edilen $\log i$ değerleri elektrodun yüzey alanı olan $0,5024 \text{ cm}^2$ 'ye bölünerek yarı logaritmik [$\log i (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$] akım yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. Korozyon potansiyelleri (E_{kor}) doğrudan cihazdan okunmuştur. Bu eğriler Bölüm 4'te (Şekil 4.4) ve hesaplanan parametreler Çizelge 4.3'te verilmiştir.

3.2.9 Yumuşak çelik elektrotların yüzey analizleri

En yüksek derişimde Schiff bazı ($1,0 \times 10^{-3}$ M) içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298 K'de 120 saat süreyle yumuşak çelik elektrotlar bekletilmiştir. Bekletilen yumuşak çelik elektrotlar bir demir testeresi ile yüzeyden 0,5 cm uzaklıktan kesilerek yüzey morfolojileri FE-SEM ile belirlenmiştir. Bu teknik ile yumuşak çelik yüzeyine inhibitörlerin etkilerinin incelendiği çalışmada elde edilen yüzey mikrografları Bölüm 4'te Şekil 4.5'te verilmiştir. Ayrıca, inhibitör içermeyen ve $1,0 \times 10^{-3}$ M Schiff bazı içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde 298 K'de 120 saat süreyle bekletilen yumuşak çelik elektrotların yüzey morfolojileri AFM ile de incelenmiş olup, elde edilen üç boyutlu yüzey mikrografları Bölüm 4'te Şekil 4.6–4.7'de verilmiştir.

BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması bulguları iki aşamada değerlendirilmiştir. Birinci aşama sentez ve karakterizasyon, ikinci aşama ise elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenen bileşiğin yumuşak çelik üzerine inhibitör etkisinin değerlendirilmesinden oluşmaktadır. Bu çalışma, yeni sentezlediğimiz ve sentezi Bölüm 3.2.3'te, karakterizasyonu da Bölüm 3.2.4'te anlatılan Schiff bazının yumuşak çeliğin hidroklorik asit çözeltisindeki korozyon davranışına, yeşil inhibitör olarak etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bunun için Schiff bazı içermeyen ve inhibitör olarak $1,0 \times 10^{-5}$ M– $1,0 \times 10^{-3}$ M Schiff bazı içeren 1,0 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltilerle 298 K'de EIS, LPR ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri yapılmış, elde edilen sonuçlar aşağıda değerlendirilmiştir.

4.1 Sentezlenen Schiff Bazının Karakterizasyonu

Schiff bazının erime noktası belirlendikten sonra (214 – 214,7 °C'de eridi) yapısı FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ analizleri ile aydınlatılmış ve ilgili spektrumlar Bölüm 3'te Şekil 3.5, Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de verilmiştir. Schiff bazının sentez tepkimesinde oluşan C=N (imin) grubunun karakteristik piki FT-IR spektrumunda 1650 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Dopamin'in FT-IR spektrumunda görülen –NH gerilmesine ait pik, Schiff bazının FT-IR spektrumunda gözlenmemiştir. Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, δ ppm) spektrumunda görülen önemli pikler: 2,87 [s, 2H, -CH₂-]; 3,80 [s, 2H, -CH₂-]; 3,12 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 6,85–8,33 (m, Ar-7H); 10,02 (s, 1H, HC=N); 11,50 (s, 2 Ar-O-H) olmuştur. H–C=N– fonksiyonel grubunun protonuna ait kimyasal kayma değeri literatürde olan birçok araştırmayla da uyumlu olduğu gözlenmiştir (Behpour vd., 2011; Özkır ve Çifcibaşı, 2017; Özkır, 2019).

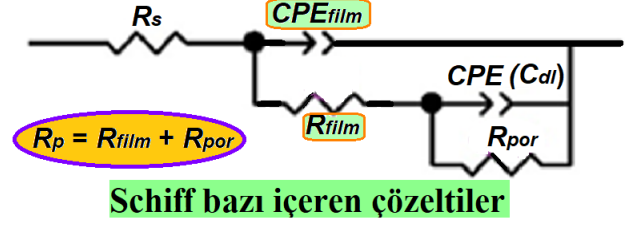
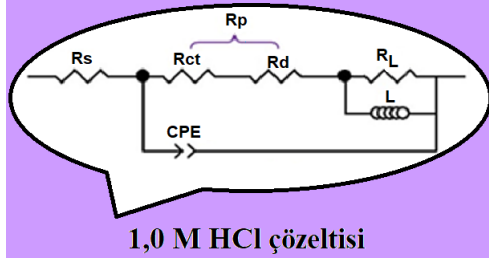
4.2 EIS ile İmpedans Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Korozyon hızının belirlenmesi amacıyla uygulanacak yöntemlerin metal yüzeyinin doğal yapısını değıtirmemelidir. Elektrokimyasal olmayan yöntemlerle güvenilir sonuçlar alınsa da, daha hızlı sonuca ulaşmak amacıyla, metalin doğasını minimum

seviyede deęiřtireceęi dūřunūlen ve elektrokimyasal bir yōntem olan alternatif akım impedansı uygulanmaktadır. Bu yōntemle metal yūzeyine alternatif akım yolu ile potansiyel uygulanarak, sūrekli yōn deęiřtiren akım sayesinde metalin yūzeyinde belirli bir doęrultuda polarizasyon geręekleřmesini de engellemektedir. Bōylelikle, bir yandan yūzey polarize olurken, dięer yandan da net bir akım geęiři saęlanmadıęı için metalin yūzey yapısının deęiřmedięi sōylenbilir (Erbil, 2012). Yani, metal ile ōzelti arasındaki ara yūzū bozmamaktadır. Bu nedenle, yumuřak çelięin elektrokimyasal davranıřını belirlemek amacıyla inhibitōr içermeyen 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + beř farklı deriřimde inhibitōr içeren ōzeltelerde bir, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat daldırma sūreleri sonunda EIS ile ōlūmler yapılmıř ve deęerlendirilmiřtir. Yine bir saat bekleme sūresi sonunda LPR yōntemi ile de ōlūmler yapılmıř ve bulguları ayrıca deęerlendirilmiřtir.

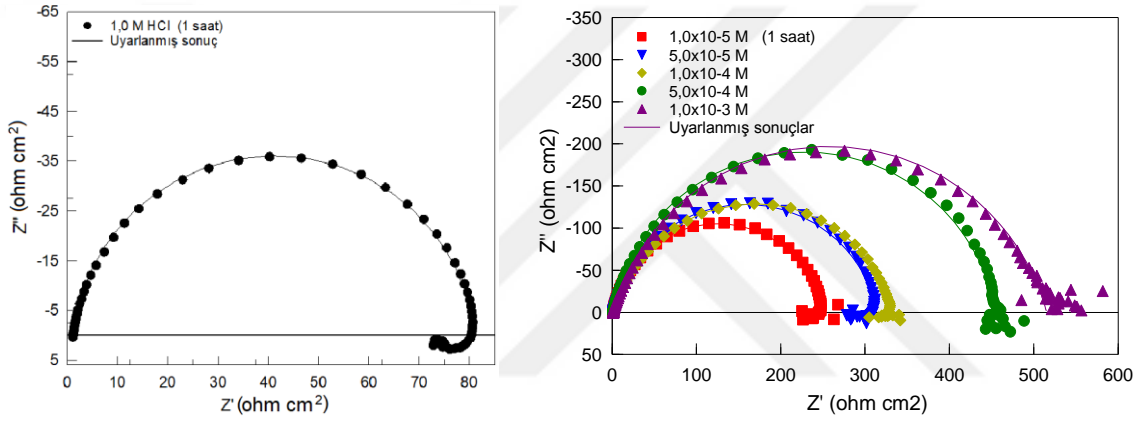
4.2.1 EIS ve LPR yōntemleri ile bir saat daldırma sūresi sonundaki bulguların deęerlendirilmesi

Yumuřak elięin elektrokimyasal olarak davranışını belirlemek amacıyla; inhibitōrsūz ve inhibitōrlū 1,0 M HCl ōzeltelerinde elektrotların bir saat daldırılması sonucunda 5 mV genlikte ve 10^5 Hz ile 5×10^{-3} Hz frekans aralığında ōlūm alınarak impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) oluşturulmuştur. CHI marka 660B model elektrokimyasal analizōr cihazından elde edilen deneysel sonuçlar “txt uzantılı” dosyalar halinde kaydedilmiş ve bu sonuçlar vasıtasıyla ZView2 yazılımından sistemin eşdeğer devresi oluşturularak Őekil 4.1’de verilmiştir. Őekil 4.1’de inhibitōrlū ōzelteler için ōnerilen eşdeğer devre modelinin asitli ōzelti için ōnerilen eşdeğer devre modelinden farklı olduğu gōrūlmektedir. HCl ōzeltisindeki eşdeğer devre modelinde; R_s , R_L , L , R_p ve CPE devre elemanları bulunurken, Schiff bazı içeren ōzeltelerde; R_s , R_{por} $\{R_p = R_f + R_{por}, (R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a)\}$, R_f , $CPE1$ (film kapasitansı) ve $CPE2$ (ift tabaka kapasitansı) gibi devre elemanları bulunmaktadır.



Şekil 4.1. Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltileri için önerilen eşdeğer devre modelleri

İnhibitörsüz ve Schiff bazı içeren ortamlarda bir saat daldırma süresi sonunda elde edilen EIS diyagramları yarım elips şeklinde olmuştur (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1 saat daldırma süresi sonunda elde edilen EIS eğrileri

Şekil 4.2'den net bir şekilde görüldüğü gibi tüm inhibitör içeren çözeltilerde yüksek frekans bölgesinde oluşan yarım daire lupları (yarıçapları), inhibitörsüz ortamdakinden daha büyük olarak, Schiff bazı derişimi arttıkça luplar (yarıçaplar) da artmıştır. İmpedans eğrilerinden elde edilen EIS parametreleri; çözelti direnci (R_s), polarizasyon direnci (R_p), indüktif direnç (R_L), indüktans (L), sabit faz elementi (CPE : Constant phase element) ve inhibisyon etkinliği değerleri ($\% \dot{I}E$) Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. HCl ve Schiff bazı içeren çözeltilerde EIS ve LPR deneylerinden elde edilen korozyon parametreleri (1 saat)

<i>C</i> (M)	<i>E_{kor}</i> (V)	<i>CPE</i> ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	<i>n</i>	<i>R_s</i> (Ω)	<i>R_L</i> (Ω)	<i>L</i> (H)	<i>R_p</i> (Ω)	<i>İE</i> (%)	* <i>R_p</i> (Ω)	* <i>İE</i> (%)
Schiff bazı										
HCl	-0,474	110	0,94	1,2	8	4	72	-	71	-
1x10 ⁻⁵	-0,539	94	0,89	1,2	-	-	249	71,1	243	70,8
5x10 ⁻⁵	-0,533	90	0,87	1,3	-	-	314	77,1	305	76,7
1x10 ⁻⁴	-0,534	85	0,88	1,3	-	-	335	78,5	326	78,2
5x10 ⁻⁴	-0,524	77	0,84	1,3	-	-	460	84,3	484	85,3
1x10 ⁻³	-0,529	52	0,80	1,2	-	-	525	86,3	564	87,4

(^{*}): Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle saptanan değerler

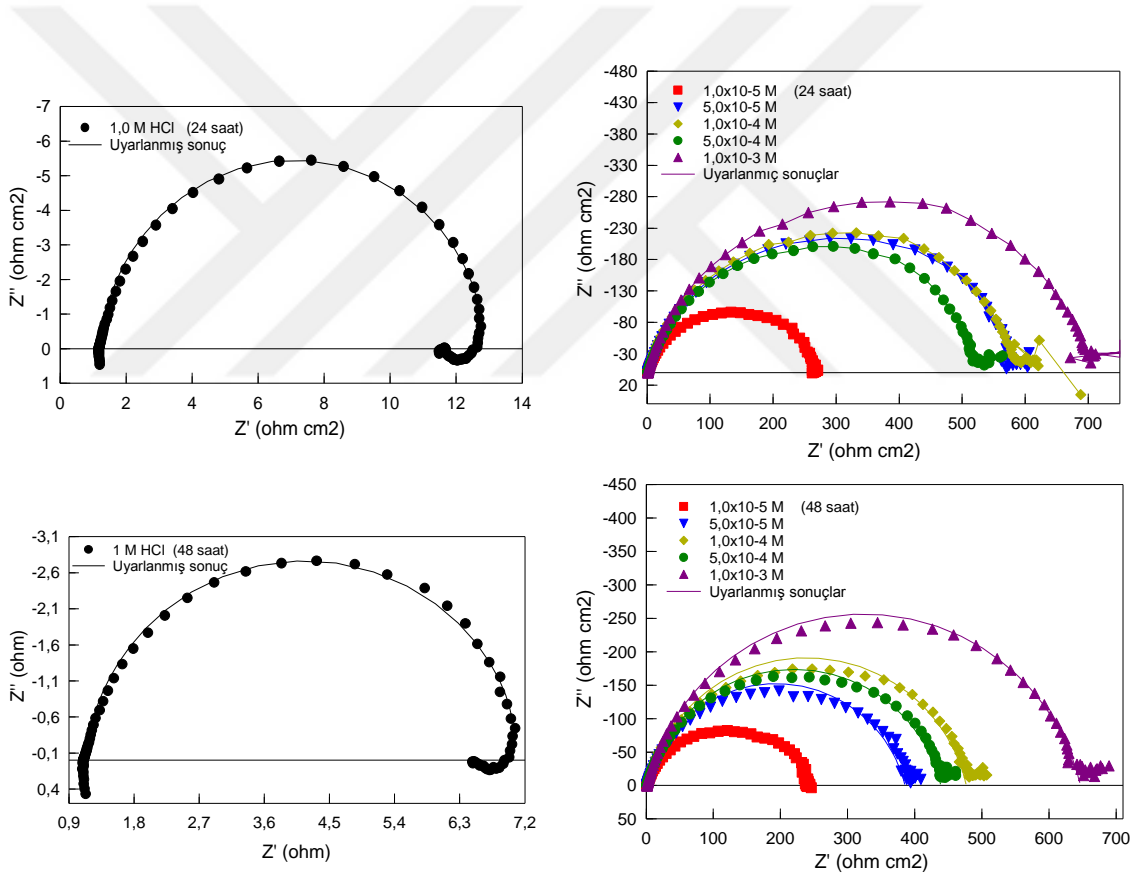
HCl çözeltisinde R_s değeri 1,2 Ω iken, Schiff bazı içeren çözeltilerde pek önemli bir değişiklik göstermemiş ve yaklaşık 1 Ω olmuştur. Zview2 yazılımından okunan *CPE* ve sabit faz katsayısı (*n*) değerleri de aynı çizelgede sunulmuştur. 1,0 M HCl çözeltisinde “*n*” değeri 0,94 iken, Schiff bazı içeren çözeltilerde daha küçük değerler almıştır. İnhibitörsüz 1,0 M HCl çözeltisinde R_p değeri 72 Ω iken, ortama Schiff bazı ekledikçe, R_p değerlerinin de arttığı gözlenmiştir. R_p değerlerinin dağılım aralığı 249–525 Ω dur (Çizelge 4.1).

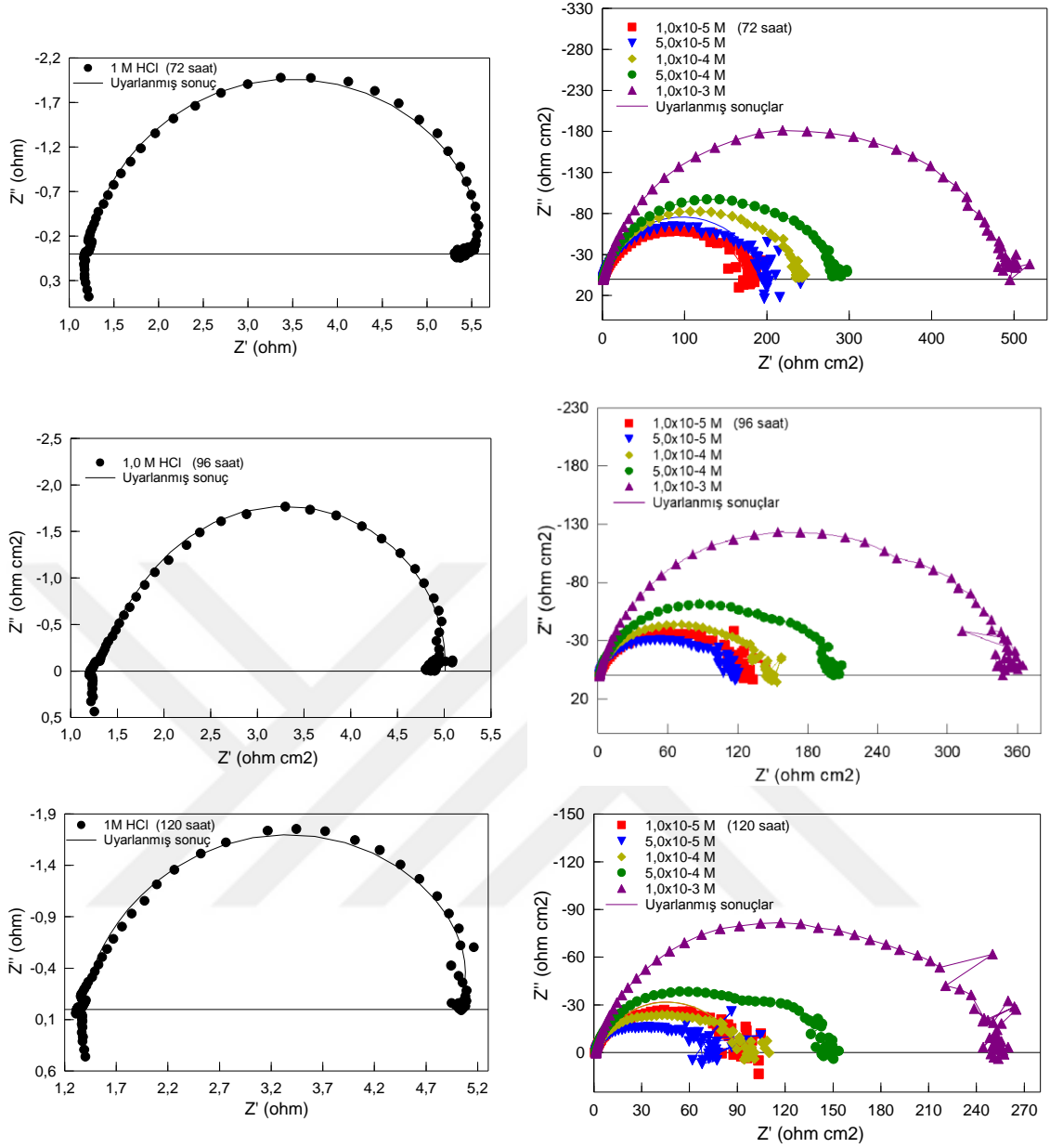
Bir saatlik daldırma süresi sonunda EIS yöntemi ile R_p değerlerinden hesaplanan % *İE* değerleri, çözelti ortamına Schiff bazı eklendikçe artmıştır. % *İE* değerlerinin dağılım aralığı % 71,1–86,3 olmuştur. İnhibitörsüz HCl çözeltisindeki *CPE* değeri 110 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ iken, ortama Schiff bazı ilave edildiğinde azaldığı gözlenmiştir. *CPE* değerlerinin dağılım aralığı ise 94–52 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ’dir. Korozyon potansiyeli değeri (E_{kor}) ise HCl elektrolitinde –0,474 V iken Schiff bazı içeren çözeltilerde daha negatif (katodik) potansiyellere kaymıştır (Çizelge 4.1).

Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle hesaplanan * R_p ve % **İE* değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. İnhibitörsüz 1,0 M HCl çözeltisinde * R_p değeri 71 Ω iken çözeltiye Schiff bazı eklendiğinde artmıştır. LPR değerlerinin dağılım aralığı 243–564 Ω olmuştur. * R_p değerlerinden hesaplanan % **İE* değerleri çözeltiye Schiff bazı eklendikçe artmış ve dağılım aralığı ise % 70,8–87,4 olmuştur. Schiff bazının her iki elektrokimyasal yöntemle hesaplanan inhibitör etkinliği sonuçları birbiriyle son derece tutarlı ve uyumlu olmuştur.

4.2.2 Farklı daldırma süreleri sonunda hesaplanan EIS verilerinin değerlendirilmesi

Bölüm 4.2.1’de anlatılan çalışma, daldırma süreleri 24, 48, 72, 96 ve 120 saat olan çözeltilerle de yapılarak, sonuçlar Şekil 4.3 ve Çizelge 4.2’de sunulmuştur. Schiff bazı içeren ve içermeyen altı farklı daldırma süresinde elde edilen EIS diyagramları yarım elips şeklinde olmuştur (Şekil 4.3). Şekil 4.3’ten açık bir şekilde görüldüğü üzere Schiff bazı içeren çözeltilerde elde edilen impedans eğrilerinin yarıçapları, HCl çözeltilisinkinden daha büyük olmuş ve Schiff bazı derişimi arttıkça yarıçaplar da artmıştır. Aynı zamanda, her bekleme süresinde Schiff bazı içeren çözeltilerde kapasitif lupun çapı, derişimin artmasıyla önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir.





Şekil 4.3. Farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 24-120 saat daldırma süreleri sonunda elde edilen EIS diyagramları

Çizelge 4.2. Farklı daldırma sürelerinde HCl ve Schiff bazı içeren ortamlarda yumuşak çeliğin EIS parametreleri

C (M) Zaman	R_s (Ω)	R_p (Ω)	CPE		R_L (Ω)	L (H)	$\dot{I}E$ (%)
			($\mu F/cm^2$)	n			
24 saat							
0	1,2	11	2600	0,95	1,3	1,1	-
1×10^{-5}	1,3	261	250	0,85	-	-	95,8
5×10^{-5}	1,3	574	220	0,84	-	-	98,1
1×10^{-4}	1,3	580	176	0,85	-	-	98,1
5×10^{-4}	1,6	523	222	0,84	-	-	97,9
1×10^{-3}	1,3	702	140	0,84	-	-	98,4
48 saat							
0	1,1	5	10123	0,94	0,7	1	-
1×10^{-5}	1,3	235	600	0,84	-	-	97,9
5×10^{-5}	1,2	384	480	0,85	-	-	98,7
1×10^{-4}	1,2	476	350	0,84	-	-	98,9
5×10^{-4}	1,2	438	280	0,85	-	-	98,9
1×10^{-3}	1,2	646	210	0,85	-	-	99,2
72 saat							
0	1,2	4	19642	0,90	0,4	0,4	-
1×10^{-5}	1,2	174	1250	0,83	-	-	97,7
5×10^{-5}	1,2	193	622	0,84	-	-	97,9
1×10^{-4}	1,3	233	550	0,83	-	-	98,3
5×10^{-4}	1,2	275	379	0,85	-	-	98,5
1×10^{-3}	1,3	486	295	0,82	-	-	99,2
96 saat							
0	1,3	4	38697	0,83	0,9	0,3	-
1×10^{-5}	1,2	119	2656	0,80	-	-	96,6
5×10^{-5}	1,2	122	1169	0,80	-	-	96,7
1×10^{-4}	1,2	140	870	0,83	-	-	97,1
5×10^{-4}	1,3	200	580	0,83	-	-	98,0
1×10^{-3}	1,3	360	420	0,84	-	-	98,9
120 saat							
0	1,4	4	36520	0,89	0,4	0,3	-
1×10^{-5}	1,1	90	12300	0,76	-	-	95,6
5×10^{-5}	1,2	75	3242	0,75	-	-	94,7
1×10^{-4}	1,2	101	1923	0,76	-	-	96,0
5×10^{-4}	1,1	150	995	0,77	-	-	97,3
1×10^{-3}	1,2	250	631	0,78	-	-	98,4

Her derişimde daldırma süresi arttıkça kapasitif lupların çapında azalma gözlenmiştir. EIS diyagramlarından belirlenen impedans verileri ve hesaplanan % $\dot{I}E$ değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.3’ten ve Çizelge 4.2’den görüldüğü üzere Schiff bazı içeren çözeltide daldırma süresi uzadıkça R_p değerleri azalmıştır. Örneğin, $1,0 \times 10^{-3}$ M Schiff bazı içeren çözeltelerde 24, 48, 72, 96 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda R_p değerleri sırasıyla 702, 646, 486, 360 ve 250 Ω olmuştur.

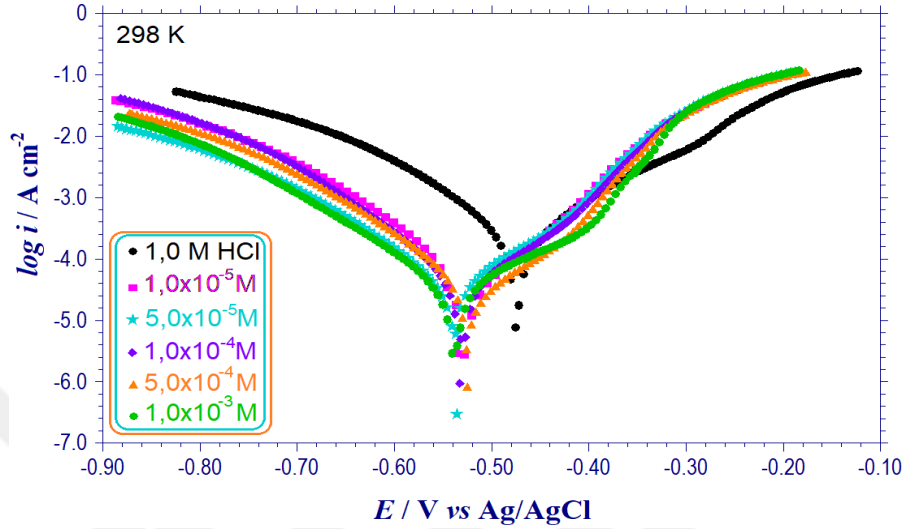
İnhibitörsüz çözeltide yumuşak çeliğin polarizasyon direnci 24 saat bekleme süresi sonunda 11 Ω iken, 120 saat sonra 4 Ω olmuştur. Polarizasyon direnci değerleri 24 saat

sonunda $1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M, $5,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ M Schiff bazı içeren çözeltilerde sırasıyla 261 Ω , 574 Ω , 580 Ω , 523 Ω ve 702 Ω olmuştur. Diğer bekleme süreleri için R_p 'nin dağılım aralığı: 48 saat için 235–646 Ω , 72 saat için 174–486 Ω , 96 saat için 119–360 Ω ve 120 saat için 90–250 Ω olmuştur. Bu sonuç, sentezlenen bileşiğin derişiminin artmasıyla metal yüzeyinde oluşan koruyucu film tabakasının büyüdüğü ve metal yüzeyinin çok iyi örtüldüğü yorumu yapılmıştır. Aynı derişimlerde 24 saatlik daldırma süresi sonunda % $\dot{I}E$ 'nin dağılım aralığı: % 95,8–98,4 olmuştur. Daldırma süresi uzadıkça (artıkça), her derişimde R_p değerlerinin azalmasına rağmen inhibisyon etkinliği değerlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. $1,0 \times 10^{-3}$ M Schiff bazı ile 24, 48, 72, 96 ve 120 saatlik daldırma süreleri sonunda hesaplanan % $\dot{I}E$ değerleri sırasıyla; % 98,4; 99,2; 99,2; 98,9 ve 98,4 olmuştur. Bu bulgulara göre yeni sentezlenen yeşil inhibitörler sınıfına aday olan Schiff bazı, HCl çözeltisinde uzun süre bekletilmiş olan yumuşak çelik için iyi bir “yeşil korozyon inhibitörü” görevi gördüğü sonucu çıkarılabilir. Yine Çizelge 4.2'den hem inhibitör içermeyen hem de Schiff bazı içeren çözeltilerde saptanan CPE değerleri daldırma süresi arttıkça hızla artmış ve inhibitör derişiminin artmasıyla azalmıştır. Schiff bazı derişiminin artmasına bağlı olarak, daldırma süresi arttıkça “ n ” değerlerinin belirgin bir şekilde azalması, inhibitör moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun ayrı bir kanıtı olarak yorumlanabilir. Sentezlenen Schiff bazının derişiminin artması ile polarizasyon direnci ve inhibisyon etkinliği değerlerindeki artma ve CPE değerlerindeki azalma, bazı araştırmacıların da belirttikleri gibi yumuşak çelik yüzeyine tutunan organik moleküllerin sayısının artışından kaynaklanmaktadır (Solmaz vd., 2011; Özkır vd., 2012). CPE 'deki bu azalış, yerel dielektrik sabitindeki azalmadan ve/veya çift tabakanın kalınlığındaki artıştan kaynaklanmaktadır. Bunun sebebi, esas olarak metal yüzeyine Schiff bazı moleküllerinin adsorpsiyonu sonucunda, daha önceden adsorplanan diğer iyonların ve su moleküllerinin kademeli olarak yer değiştirmesidir. İyon ve su moleküllerinden daha büyük olan Schiff bazı moleküllerinin adsorpsiyonu, çift tabaka kalınlığındaki artma vasıtasıyla kapasitansı azalmaktadır (Erbil, 2012).

4.3 Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Bir başka elektrokimyasal yöntem olan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri yöntemi ile, yumuşak çeliğe inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü çözeltilerin

etkisi 298 K’de bir saatlik daldırma süresi sonunda yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek incelenmiştir. Elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.4’te, bu eğrilerden elde edilen potansiyodinamik polarizasyon parametreleri Çizelge 4.3’te verilerek, değerlendirilmiştir.



Şekil 4.4. Farklı derişimlerde Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri ve Çizelge 4.3’ten görüleceği üzere yumuşak çeliğin direk cihazdan okunan E_{kor} değerleri inhibitörsüz ortamda 298 K’de -0,475 V iken ortama Schiff bazı eklendiğinde E_{kor} değerleri daha negatif (katodik) potansiyellere kaymıştır. İnhibitörsüz ve inhibitör içeren çözeltilerdeki maksimum potansiyel değişimi 62 mV’tur.

Çizelge 4.3. 298 K’de Schiff bazı içeren ve içermeyen HCl çözeltilerindeki yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

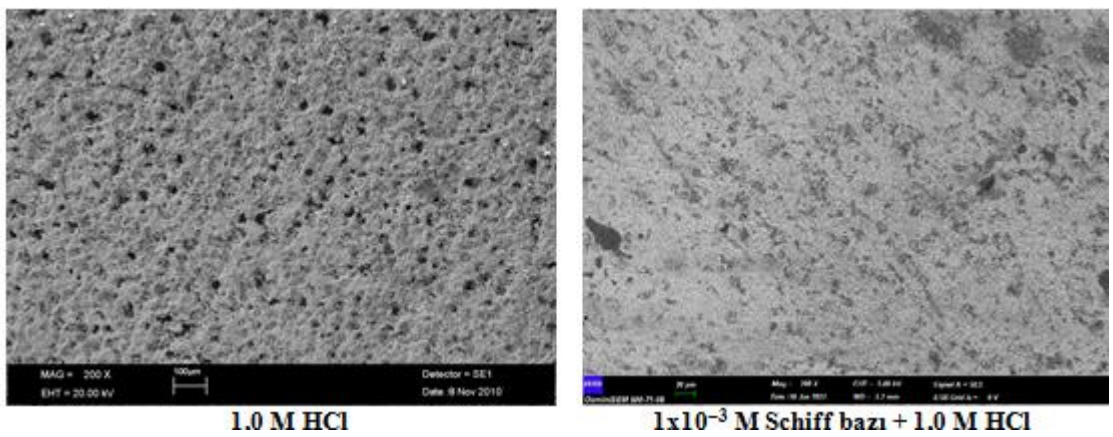
Schiff bazı Derişimi (M)	E_{kor} (V/ Ag/AgCl)	$-\beta_c$ (mV/dec)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	$\dot{I}E$ (%)
1,0 M HCl	-0,475	108	265	-
$1,0 \times 10^{-5}$	-0,537	97	85	67,9
$5,0 \times 10^{-5}$	-0,536	100	69	74,0
$1,0 \times 10^{-4}$	-0,533	90	49	81,5
$5,0 \times 10^{-4}$	-0,525	97	42	84,2
$1,0 \times 10^{-3}$	-0,535	102	29	89,1

Tüm deney çözeltilerinde, Schiff bazı derişimi arttıkça korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) değerleri düşerek, inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. İnhibisyon etkinliği

değerlerinin dağılım aralığı % 67,9–89,1 olmuştur. Katodik Tafel sabiti ($-\beta_c$) inhibitörsüz ortamda 108 mV/dec iken inhibitörlü ortamlarda 97 mV/dec–102 mV/dec aralığında değişim göstermiş olup, Schiff bazı içeren ve içermeyen ortamlarda hesaplanan katodik Tafel sabitlerinin, pek fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının çalışılan Schiff bazından etkilenmediğini göstermektedir. Şekil 4.4'te katodik eğrilere bakıldığında, Schiff bazının katkısı, 1,0 M HCl çözeltisinde önemli ölçüde akım yoğunluğunu düşürmüştür. Bu nedenle, sentezlenen Schiff bazının HCl çözeltisinde katodik inhibitör görevi gördüğü düşünülmüştür (Policarpi ve Spinelli, 2020).

4.4 Çalışma Elektrotlarının FE-SEM ve AFM Analizlerinin Değerlendirilmesi

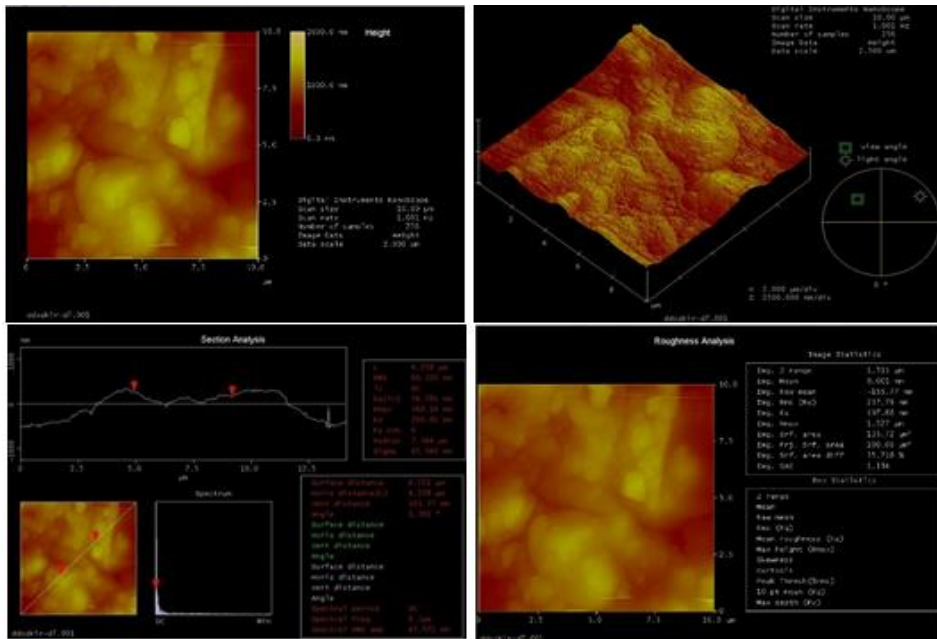
İnhibitör içermeyen ve en yüksek ($1,0 \times 10^{-3}$ M) derişimde Schiff bazı içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde, 298 K'de 120 saat süreyle bekletilmiş olan elektrotların yüzey morfolojilerini belirlemek için ayrıntılı yüzey analizleri FE-SEM ve AFM yapılarak incelenmiştir. Elektrotların FE-SEM tekniği ile 200 kat büyütülmüş yüzey mikrografları Şekil 4.5'te verilmiştir. FE-SEM alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu olması sebebiyle yüksek çözünürlüğe sahip çok daha net yüzey analizi incelemesi yapabilme imkânı sağlamaktadır. Bu mikrograflardan kolayca görüldüğü gibi HCl çözeltisinde bekletilmiş elektrot yüzeylerinde girintili-çukuntulu, büyük çukurcuklar gözlenmiştir. HCl ortamına eklenen Schiff bazı derişimi arttıkça yüzeylerin daha düzgün bir görünüm aldığı, büyük çukurcukların hem sayıca azaldığı hem de küçüldükleri görülmüştür.



Şekil 4.5. En yüksek derişimde Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde 120 saatlik daldırma sonrası çekilen FE-SEM görüntüleri

Atomik kuvvet mikroskobu ile yüzey analizi çalışmaları yeni ve elverişli bir teknolojidir. Neredeyse tüm alanlarda nano seviyede çalışmak için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle moleküler seviyede görüntüler alabilme ya da yüzeylerin direkt olarak görüntülerinin alınabildiği için çok kullanışlıdır. Atomik seviyeye yakın çözünürlükte üç boyutlu görüntüler elde edilebildiği ve ayrıca yüzey özellikleri, yüzey morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey esnekliği hakkında önemli bilgiler verdiği için korozyon çalışmalarında tercih sebebidir. Yumuşak çelik yüzeyinin 1×10^{-3} M Schiff bazı içeren ve içermeyen 1,0 M HCl elektrolitinde 120 saat daldırma süresi sonrasında elde edilen iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri Şekil 4.6 ve 4.7’de verilmiştir.

Şekil 4.6’den görüldüğü üzere yumuşak çeliğin yüzeyi korrozif çözültiden oldukça etkilenmiş, büyük ve geniş boşluklara sahip pürüzlü bir yüzeye dönmüştür. Yüzeyin ortalama pürüzlülüğü 349,14 nm olmuştur. Schiff bazı içeren çözültiye ait ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri ise 90,759 nm olmuştur. Bu iki değer arasındaki fark bile inhibitörün yumuşak çeliğin korozyonuna etkili olduğunu söylemek için geçerli bir diğer kanıttır. İnhibitöre ait elektrot yüzeyinin daha düzgün bir yapıya sahip olduğu AFM tekniğiyle de belirlenmiştir. Elde edilen FE-SEM ve AFM yüzey analiz bulguları birbiriyle tutarlı olmuştur (Özkar, 2019).



Şekil 4.6. Hidroklorik asit çözeltisinde 120 saatlik daldırma sonrası elde edilen yumuşak çeliğin AFM mikrografları

BÖLÜM V

SONUÇLAR

Bu çalışmanın önemi doğal bir hormon olan dopamin beyine vücuttan yollanan sinyallerin iletilmesine yardımcı etkisiyle bilinen ve beyin yapısı için son derece önemli bir bileşiktir. Bu cezbedici etkisinden ilham alınarak, bu tez çalışmasında aynı zamanda dopamin'in bir primer amin olması sebebiyle, aromatik bir aldehitte verdiği kondensasyon tepkimesi sonucu yeni tip bir Schiff bazı sentezlenmiş ve elde edilen bileşiğin yapı karakterizasyonu FT-IR ve ¹H-NMR analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yeni Schiff bazının, literatürde henüz yer almamış olması ve buna ilaveten metalik korozyonu önleme etkisinin de araştırılmamış olması yönünden oldukça önemli sonuçlar içeren bir çalışma olmuştur.

Bu çalışma yeni sentezlediğimiz Schiff bazının 1,0 M HCl elektroliti içerisindeki yumuşak çeliğin korozyon davranışına, yeşil inhibitör olarak etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bunun için inhibitör içermeyen ve inhibitör olarak $1,0 \times 10^{-5}$ M– $1,0 \times 10^{-3}$ M yeni sentezlenen Schiff bazı içeren 1,0 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltilerle 298 K'de EIS, LPR ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri yapılarak, elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

Bir aromatik amin olan dopamin ile bir aromatik aldehit olan 4–(dimetilamino) benzaldehitin kondensasyon tepkimesi sonucuna göre kimyasal ismi 4-(2-((4-(dimetilamino)benziliden)amino)etil)benzen-1,2-diol olan yeni tip bir Schiff bazı sentezi gerçekleştirilmiş ve bileşiğin yapısı FT-IR ve ¹H-NMR analizleriyle karakterize edilmiştir. Yeni Schiff bazının erime noktası 214 – 214,7 °C aralığında olmuştur.

Schiff bazının sentez tepkimesinde C=N (imin) fonksiyonel grubunun belirgin piki FT-IR spektrumunda 1650 cm^{-1} 'de oluşmuştur. Aromatik primer amin olan dopamin'in FT-IR spektrumundaki –NH gerilmesine ait olan pik, Schiff bazının FT-IR spektrumunda gözlenmemiştir. Schiff bazının ¹H-NMR (DMSO, δ ppm) spektrumunda görülen en önemli pik yine imin işlevsel grubuna aittir ve 10,02 (s, 1H, HC=N)'de gözlemlenmiştir. Bu kimyasal kayma değeri literatürde olan birçok araştırmayla da uyumlu olmuştur.

Elektrokimyasal ölçümlerle demir elektrodun korozyon davranışını açıklamak için; inhibitör içermeyen ve beş farklı derişimde Schiff bazı içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde altı farklı daldırma süresi sonunda EIS ile impedans ölçümleri yapılmış ve inhibitör olarak Schiff bazı içeren çözeltilerde oluşan yarım dairelerin yarıçapları, inhibitör içermeyen çözeltilerdekinden daha büyük olmuş ve Schiff bazının derişiminin artmasına bağlı olarak impedans yarıçapları da artmıştır. Zamana bağlı deney sonuçlarına göre inhibitör içermeyen ve Schiff bazı içeren çözeltilerde CPE değerleri daldırma süreleri uzadıkça artmış ve inhibitör derişiminin artmasına bağlı olarak da azalmıştır. Bu sonuç ise Schiff bazı derişiminin artmasına bağlı olarak yumuşak çeliğin yüzeyine tutunan organik molekül sayısının arttığı bir kanıtı olarak ileri sürülmüştür. Bir saat daldırma süresi sonunda uygulanan her üç elektrokimyasal yöntemle (EIS, LPR ve Tafel ekstrapolasyon yöntemleri) elde edilen yüzde inhibisyon etkinliği değerleri ise birbirleri ile son derece uyumlu olmuştur. Potansiyodinamik polarizasyon bulgularına göre, Schiff bazı derişiminin artmasıyla katodik bölgedeki korozyon potansiyeli değerlerinin inhibitör içermeyen HCl elektrolit çözeltisine göre daha negatif (katodik) potansiyellere kayması, sentezlenen Schiff bazı'nın 1,0 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğe “*katodik inhibitör*” olarak etkidiği sonucuna varılmıştır.

Sentezlenen dopamin türevli Schiff bazının demir/çözelti ara yüzeyine etkisini incelemek amacıyla, en yüksek derişimde inhibitör içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 298 K'de 120 saat süreyle daldırılmış olan elektrotların yüzey morfolojileri FE-SEM ve AFM teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Asitli inhibitörsüz çözeltide bekletilmiş elektrot yüzeyinin FE-SEM görüntüsünde iri çukurcuklar belirgin bir şekilde gözlenmiştir. Schiff bazı içeren yüzeyin FE-SEM görüntüsünde ise bu iri çukurcukların neredeyse tamamen azaldığı ve daha düz bir görünüm aldığı izlenmiştir. AFM analizi ile demir elektrotların iki ve üç boyutlu yüzey görüntüleri alınarak, FE-SEM sonuçlarına ialveten inhibitör içermeyen hidroklorik asitli çözeltiye daldırılmış olan elektrodun yüzeyin ortalama pürüzlülüğü 349,14 nm iken, Schiff bazı içeren çözeltiye yine 120 saat süreyle daldırılan demir elektroda ait ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri ise 90,759 nm olmuştur. Bu iki değer arasındaki fark, sentezlenen Schiff bazının yumuşak çeliğin (demirin) korozyonunu son derece etkili şekilde azalttığını söylemek için geçerli bir diğer kanıt olmuştur. Elde edilen FE-SEM ve AFM yüzey morfolojileri birbirlerini desteklemektedir.

Bunun sonucunda 1,0 M hidroklorik asitli ortamda bulunan yumuşak elik için bu tez çalışmasıyla sentezlenen yeni tip Schiff bazını oldukça etkin olduğunu ve uygulamaya yönelik yeni yeşil bir inhibitör olarak kullanılabileceğini nerebilmekteyiz.



KAYNAKLAR

Abd El-Lateef, H.M., Abu-Dief, A.M. and Mohamed M.A.A., “Corrosion inhibition of carbon steel pipelines by some novel Schiff base compounds during acidizing treatment of oil wells studied by electrochemical and quantum chemical methods”, *Journal of Molecular Structure* 1130, 522–542, 2017.

Akbal Tüysüz, H.A., Asidik ortamda $C_{19}H_{18}N_4O_3$ Schiff bazının korozyon inhibitörü olarak kullanılma potansiyelinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Düzce, s. 10-15, 2021.

Allaoui, M., Rahim, O., Sekhri, L., “Electrochemical study on corrosion inhibition of iron in acidic medium by *Moringa Oleifera* extract”, *Oriental Journal of Chemistry*, 33(2), 637–646, 2017.

Ammal, P.R., Prajila, M. and Joseph A., “Physicochemical studies on the inhibitive properties of a 1,2,4-triazole Schiff’s base, HMATD, on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid”, *Egyptian Journal of Petroleum* 27 (3), 307–317, 2018.

Bedair, M.A., El-Sabbah, M.M.B. Fouda, A.S. and Elaryian H.M., “Synthesis, electrochemical and quantum chemical studies of some prepared surfactants based on azodye and Schiff base as corrosion inhibitors for steel in acid medium”, *Corrosion Science* 128, 54–72, 2017.

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

Brycki, B.E., Kowalczyk, I.H., Szulc, A., Kaczerewska, O. and Pakiet, M., *Organic Corrosion Inhibitors*, Mahmood Aliofkhaeae (Edt.), **IntechOpen**, <https://www.intechopen.com/books/6402>, 2018.

Chaitra, T.K., Mohana, K.N.S. and Tandon, H.C., “Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical evaluation of some triazole Schiff bases as mild steel corrosion inhibitors in acid media”, *Journal of Molecular Liquids* 211, 1026–1038, 2015.

Dehghani A., Ramezanzadeh B. “Rosemary extract inhibitive behavior against mild steel corrosion in tempered 1 M HCl media”, *Industrial Crops & Products* 193, 116183, 2023.

Emregül, K.C., Akay, A.A. and Atakol, O., “The corrosion inhibition of steel with Schiff base compounds in 2 M HCl”, *Materials Chemistry and Physics* 93, 325–329, 2005.

Erbil, M., “Korozyon 1”, *Segem*, Ankara, 1985.

Erbil, M., Korozyon İlkeler – Yöntemler, *Korozyon Derneği Yayını*, Poyraz Ofset, Ankara, 2012.

Fang, Y., Suganthan, B., Ramasamy, R.P., “Electrochemical characterization of aromatic corrosion inhibitors from plant extracts”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 840, 74-83, 2019.

Guo, L., Qi, C., Zheng, X., Zhang, R., Shen, X. and Kaya, S., “Toward understanding the adsorption mechanism of large size organic corrosion inhibitors on an Fe(110) surface using the DFTB method”, *RSC Advances* 7 (46), 29042–29050, 2017a.

Gupta, N.K., Verma, C., Quraishi M.A. and Mukherjee A.K., “Schiff's bases derived from L-lysine and aromatic aldehydes as green corrosion inhibitors for mild steel: Experimental and theoretical studies”, *Journal of Molecular Liquids* 215, 47-57, 2016.

Kaleli, N.M., Korozyon inhibitörü olarak bazı tetrazol türevlerinin inhibisyon etkinliklerinin teorik yöntemlerle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, s. 5-7, 2022.

Khan, G., Basirun, W.J., Kazi, S.N., Ahmed, P., Magaji, L., Ahmed, S.M., Khan, G.M., Rehman, M.A. and Badry, A.B.M., “Electrochemical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by Quinazoline Schiff base compounds in hydrochloric acid solution”, **Journal of Colloid and Interface Science** 502, 134–145, 2017.

Lgaz, H., Salghi, R., Jodeh, S. and Hammouti, B., “Effect of clozapine on inhibition of mild steel corrosion in 1.0 M HCl medium”, **Journal of Molecular Liquids** 225, 271–280, 2017.

Malik, M.A., Hashim, M.A., Nabi, F., Al-Thabaiti, S.A. and Khan, Z., “Anti-corrosion ability of surfactants: A review”, **International Journal of Electrochemical Science** 6(6), 1927–1948, 2011.

Özdemir Polat, D., Aminorodanin ile sinnamaldehit Schiff bazı: Korozyon inhibitörü ve kendi kendine biriken tek tabakalı film uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, **Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Bingöl, s. 2-7, 2020.

Özkır, D. and Bayol, E., “Inhibition Efficiency of Benzidine for Mild Steel in Acidic Media”, **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces** 47 (4), 517–527, 2011.

Özkır, D., Kayakırılmaz, K., Bayol, E., Gürten, A.A. and Kandemirli, F., “The inhibition effect of Azure A on mild steel in 1M HCl. A complete study: Adsorption, temperature, duration and quantum chemical aspects”, **Corrosion Science**, 56, 143–152, 2012.

Özkır, D., Bayol, E., Gürten, A.A. and Sürme, Y., “Thermodynamic Study and Electrochemical Investigation of Calcein as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution”, **Journal of the Chilean Chemical Society** 58 (4), 2158–2167, 2013.

Özkır, D. and Çıfıbaşı, Ö., “The Investigation of the Adsorption of a Schiff Base Derivated from 2,5-Dichloroaniline as an Inhibitor on Mild Steel Corrosion in Acidic Medium by Electrochemical Methods”, *Engineering Sciences* 12 (2), 97–107, 2017.

Özkır, D., “A Newly Synthesized Schiff Base Derived from Condensation Reaction of 2,5-dichloroaniline and benzaldehyde: Its Applicability through Molecular Interaction on Mild Steel as an Acidic Corrosion Inhibitor by Using Electrochemical Techniques”, *Journal of Electrochemical Science and Technology* 10 (1), 37–54, 2019.

Palmanak, E., 6-Amino-m-kresol polimerinin bakır ve paslanmaz çelik üzerine sentezi ve korozyon performansının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, s. 5-17, 2009.

Pfeiffer, P., Buchholz, E. and Bauer, O., *Journal für Praktische Chemie* 129, 163, 1931.

Policarpi, E.d.B. and Spinelli, A. “Application of *Hymenaea stigonocarpa* fruit shell extract as eco-friendly corrosion inhibitor for steel in sulfuric acid”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 116, 215-222, 2020.

Schiff, H., “Untersuchungen über salicinderivate, Justus Liebigs Annalen der Chemie”, 150 (2), 193-200, 1869.

Shah, A.A., Hasan, F., Hameed A. and Ahmed, S., “Biological degradation of plastics: A comprehensive review”, *Biotechnology Advances* 26 (3), 246–265, 2008.

Singh, A.K., Mohapatra, S. and Pani B., “Corrosion inhibition effect of Aloe Vera gel: Gravimetric and electrochemical study”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 33, 288–297, 2016.

Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Analitik Kimya 7. Baskıdan Tercüme (Ed: Kılıç, E., Köseoğlu, F.), *Palme Yayınevi*, Ankara, 248–250, 1996.

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

Stewart, M.G., Wang, X. and Nguyen, M.N., “Climate change adaptation for corrosion control of concrete infrastructure”, *Structural Safety*, 35, 29–39, 2012.

Zakaria, K., Negm, N.A., Khamis, E.A. and Badr, E.A., “Electrochemical and quantum chemical studies on carbon steel corrosion protection in 1M H₂SO₄ using new eco-friendly Schiff base metal complexes”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 61, 316–326, 2016.

Zakeri, A., Bahmani, E., Aghdam, A.S.R. “Plant extracts as sustainable and green corrosion inhibitors for protection of ferrous metals in corrosive media: A mini review”, *Corrosion Communications*, 5, 25–38, 2022.

Zhang, W., Ma, R., Liu, H., Liu, Y., Li, S., Niu, L. “Electrochemical and surface analysis studies of 2-(quinolin-2-yl)quinazolin-4(3H)-one as corrosion inhibitor for Q235 steel in hydrochloric acid”, *Journal of Molecular Liquids* 222, 671-679, 2016.

ÖZ GEÇMİŞ

Yasemin Bay tarihinde doğdu. yılında mezun olduktan sonra lisans öğrenimini yılında tamamladı. yılında Niğde Üniversitesi Eğitim Fakültesi Pedagojik Formasyon Sertifika Programı'nı tamamladı. Yüksek lisans öğrenimine yılında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda başladı yılında yüksek lisans öğrenimini tamamlayarak mezun oldu.

