

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Ayşe ONGUN YÜCE

**KÜKÜRT İÇEREN BAZI ORGANİK MADDELERİN ASİDİK ORTAMDA
YUMUŞAK ÇELİĞİN KOROZYONUNA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2011

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KÜKÜRT İÇEREN BAZI ORGANİK MADDELERİN ASİDİK ORTAMDA
YUMUŞAK ÇELİĞİN KOROZYONUNA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Ayşe ONGUN YÜCE

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez .../.../2011 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Doç.Dr. Gülfeza KARDAŞ
DANIŞMAN

.....
Prof.Dr . Mehmet ERBİL
ÜYE

.....
Prof.Dr. Selahattin SERİN
ÜYE

.....
Doç.Dr. A. Ali GÜRTEN
ÜYE

.....
Doç. Dr. Muzaffer ÖZCAN
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.
Kod No

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından desteklenmiştir.
Proje No :FEF2007D8

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

KÜKÜRT İÇEREN BAZI ORGANİK MADDELERİN ASİDİK ORTAMDA YUMUŞAK ÇELİĞİN KOROZYONUNA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Ayşe ONGUN YÜCE

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Doç.Dr. Gülfeza KARDAŞ

Yılı: 2011, Sayfa: 187

Jüri : Doç.Dr. Gülfeza KARDAŞ

Prof.Dr. Mehmet ERBİL

Prof.Dr. Selahattin SERİN

Doç.Dr. A. Ali GÜRTEN

Doç.Dr. Muzaffer ÖZCAN

Rodanin-N-Asetik Asit (R-NA), 2-Tiyodantoin (2-THD), 3-Tiyofen Asetik Asit (3-THA), 2- Tiyofen Asetik Asit (2-THA)'in 0,1 M HCl çözeltisi içindeki yumuşak çeliğin korozyonuna inhibisyon etkileri potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve lineer polarizasyon direnci teknikleri kullanılarak sıcaklık ve derişime bağı olarak araştırılmıştır. Uzun zaman testlerinden, organik maddelerin farklı konsantrasyonlarında hidrojen gaz çıkışı ve polarizasyon dirençlerinin değişimi belirlenmiştir. Organik maddeleri $1,0 \times 10^{-2}$ M içeren ve içermeyen 0,1 M HCl çözeltilerinde yumuşak çelik elektrotun daldırma zamanından sonra yüzey görüntüleri elde edilmiştir. Her organik madde için yumuşak çeliğin korozyonuna ait aktivasyon enerji değerleri (E_a) ve termodinamik değerler (K_{ads} , ΔG_{ads}) hesaplanmış ve tartışılmıştır. Organik maddeleri $1,0 \times 10^{-2}$ M içeren 0,1 M HCl çözeltilerinde yumuşak çelik elektrotun sıfır yük potansiyeli EIS yöntemiyle belirlenmiş ve organik maddelerin adsorpsiyon prosesleri için mekanizma önerilmiştir. Sonuçlar araştırılan organik maddelerin yumuşak çeliğin korozyonu üzerine inhibisyon etkilerinin 2-THA hariç, iyi olduğunu göstermiştir. En yüksek inhibisyon verimi R-NA içeren çözeltilerde bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Inhibitör, Adsorpsiyon, İnhibisyon mekanizması, Sıfır yük potansiyeli, Korozyon.

ABSTRACT

PHD THESIS

EVALUATION OF EFFECTS OF SULFUR CONTAINING ORGANIC SUBSTANCES ON THE CORROSION OF MILD STEEL IN ACIDIC ENVIRONMENT

Ayşe ONGUN YÜCE

CUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Assoc. Prof. Gülfeza KARDAŞ

Year: 2011, Pages: 187

Jury : Assoc. Prof. Gülfeza KARDAŞ

Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Prof. Dr. Selahattin SERİN

Assoc. Prof. Dr. A. Ali GÜRTEN

Assoc. Prof. Dr. Muzaffer ÖZCAN

The inhibition effects of Rodanin-N-Acetic Acid (R-NA), 2-Thiohydantoin (2-THD), 3-Thiophene Acetic Acid (3-THA), 2-Thiophene Acetic Acid (2-THA) on the corrosion behavior of mild steel (MS) in 0.1M HCl solution was studied in relation to the concentrations and temperatures using potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear polarization resistance (LPR) techniques. From long-term tests in different concentrations of organic substances, hydrogen gas evolution ($V_{H_2} - t$) and polarization resistances with immersion time of MS were also measured. The surface morphology of MS after their exposure to 0.1M HCl solution with and without 1.0×10^{-2} M of organic substances with the different immersion times was examined by scanning electron microscopy (SEM). For each of the organic substances, the values of activation energy (E_a) for the MS corrosion and the thermodynamic parameters (K_{ads} , ΔG_{ads}) were calculated and discussed. The potential of zero charge (PZC) of the MS in 0.1M HCl solutions containing 1.0×10^{-2} M of organic substances was studied by the EIS method, and a mechanism for the adsorption process of organic substances was proposed. The results showed that investigated organic substances performed excellent inhibiting effect for the corrosion of the MS, except for 2-THA. The highest inhibition efficiency has been found R-NA.

Key Words: Inhibitor, Adsorption; Inhibition mechanism; Potential of zero charge; Corrosion.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılması için gerekli ortamı sağlayan Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne, çalışmalarına maddi destek sağlayan Çukurova Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Doktora eğitimim boyunca bana yol gösteren, çalışmamın yürütülmesi ve değerlendirilmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerimden istifade ettiğim hocalarım Prof. Dr. Mehmet ERBİL, Prof. Dr. Birgül YAZICI, Prof. Dr. İlyas DEHRİ, Doç. Dr. Tunç TÜKEN ve Doç. Dr. Muzaffer ÖZCAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarımda ilgi ve yardımları ile bana destek olan Ar. Gör. Başak DOĞRU MERT ve Gökmen SİĞİRCİK ile laboratuvar arkadaşlarıma ve kimya bölümü öğretim üyelerine desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Doktora çalışmamın her aşamasında beni destekleyen, her türlü yardımlarını benden esirgemeyen sevgili eşim Çağrı Kürşat YÜCE'ye ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGE VE KISALTMALAR	XVIII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Korozyon.....	1
1.2. Korozyonu Önleme Yöntemleri.....	2
1.2.1 Malzeme Seçimi.....	3
1.2.2 Dizayn.....	3
1.2.3 Organik ve İnorganik Kaplama.....	4
1.2.4 Anodik Koruma.....	4
1.2.5 Katodik Koruma.....	5
1.3. İnhibitörle Koruma.....	6
1.3.1 Anodik-Katodik İnhibitörler.....	8
1.3.2 Adsorbsiyon inhibitörleri.....	12
1.3.3 Buhar Fazı İnhibitörleri.....	14
1.3.4 Yağda Çözünen İnhibitörleri.....	14
1.3.5 Karma İnhibitörler.....	15
1.4. İnhibitör Etkinliğinin Saptanması.....	15
1.5. Adsorpsiyon.....	16
1.6. Organik Moleküllerin Elektrot Yüzeyine Adsorpsiyonunu Etkileyen Faktörler.....	17
1.6.1. Molekülün Yapısı, Hacmi ve Yönlenmesi.....	17
1.6.2. Elektrot Özellikleri.....	18
1.6.3. Elektrolit Özellikleri.....	18
1.6.4. Metal Yüzeyinin Yükü.....	19

1.7. Adsorbsiyon İzotermi.....	20
1.8. İnhibitör Uygulamalarının Test Edilmesinde Elektrokimyasal Metotların Kullanımı.....	23
1.8.1. Lineer Polarizasyon Direnci (LPR).....	23
1.8.2. Alternatif Akım (AC) İmpedans Yöntemi ve Korozyon Dirençlerinin Belirlenmesi	25
1.8.3. Tafel Eğrilerinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi.....	32
1.9. Çalışmanın Amacı.....	34
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	37
3. MATERYAL VE METOD.....	57
3.1. Materyal.....	57
3.2. Metod.....	58
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması.....	58
3.2.2. Elektrolit Ortamının Hazırlanması.....	58
3.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler.....	59
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	61
4.1. Yumuşak Çeliğin 0,1 M HCl Çözeltisi İçerisinde Elektrokimyasal Davranışı.....	61
4.1.1. Akım Potansiyel Eğrileri.....	61
4.1.2. A.C İmpedans Eğrileri.....	63
4.2. 0,1 M HCl + Rodanin-N-Asetikasit (R-NA) İçerisinde Yumuşak Çeliğin Davranışı.....	68
4.2.1. Akım Potansiyel Eğrileri.....	68
4.2.2. A.C İmpedans Eğrileri.....	75
4.2.3. 0,1 M HCl + Farklı Derişimlerdeki R-NA Çözeltilerinde Yumuşak Çeliğin Zamanla Elde Edilen İmpedans Eğriler	79
4.2.4. Hidrojen Gazı Hacimleri	87
4.2.5. Sıcaklığın R-NA İnhibisyonuna Etkisi.....	88
4.2.6. Adsorpsiyon İzotermi ve Değerlendirilmesi.....	90

4.2.7. Sıfır Yük Potansiyelinin (PZC) Belirlenmesi ve	
Değerlendirilmesi.....	92
4.2.8. SEM Görüntüleri.....	94
4.3. 0,1 M HCl + 2-Tiyodantoin (2-THD) İçerisinde Yumuşak Çeliğin	
Davranışı.....	95
4.3.1. Akım Potansiyel Eğrileri.....	95
4.3.2. A.C İmpedans Eğrileri.....	102
4.3.3. 0,1 M HCl + Farklı Derişimlerdeki 2-THD Çözeltilerinde	
Yumuşak Çeliğin Zamanla Elde Edilen İmpedans Eğrileri.....	105
4.3.4. Hidrojen Gazı Hacimleri.....	113
4.3.5. Sıcaklığın 2-THD İnhibisyonuna Etkisi.....	114
4.3.6. Adsorpsiyon İzotermi ve Değerlendirilmesi.....	115
4.3.7. Sıfır Yük Potansiyelinin (PZC) Belirlenmesi ve	
Değerlendirilmesi.....	116
4.3.8. SEM Görüntüleri.....	117
4.4. 0,1 M HCl + 3-Tiyofen Asetik Asit (3-THA) İçerisinde Yumuşak Çeliğin	
Davranışı.....	119
4.4.1. Akım Potansiyel Eğrileri.....	119
4.4.2. A.C İmpedans Eğrileri.....	126
4.4.3. 0,1 M HCl + Farklı Derişimlerdeki 3-THA Çözeltilerinde	
Yumuşak Çeliğin Zamanla Elde Edilen İmpedans Eğrileri.....	129
4.4.4. Hidrojen Gazı Hacimleri.....	137
4.4.5. Sıcaklığın 3-THA İnhibisyonuna Etkisi.....	138
4.4.6. Adsorpsiyon İzotermi ve Değerlendirilmesi.....	139
4.4.7. Sıfır Yük Potansiyelinin (PZC) Belirlenmesi ve	
Değerlendirilmesi.....	140
4.4.8. SEM Görüntüleri.....	141
4.5. 0,1 M HCl + 2-Tiyofen Asetik Asit (2-THA) İçerisinde Yumuşak Çeliğin	
Davranışı.....	143
4.5.1. Akım Potansiyel Eğrileri.....	143
4.5.2. A.C İmpedans Eğrileri	149

4.5.3. 0,1 M HCl + Farklı Derişimlerdeki 2-THA Çözeltilerinde	
Yumuşak Çeliğin Zamanla Elde Edilen İmpedans Eğrileri.....	153
4.5.4. Hidrojen Gazı Hacimleri.....	161
4.5.5. Sıcaklığın 2-THA İnhibisyonuna Etkis	162
4.5.6. Adsorpsiyon İzotermi ve Değerlendirilmesi.....	163
4.5.7. Sıfır Yük Potansiyelinin (PZC) Belirlenmesi ve	
Değerlendirilmes	164
4.5.8. SEM Görüntüleri	165
4.6. Organik Moleküllerin Metal Yüzeyine Adsorpsiyonlarının	
Değerlendirilmesi.....	166
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	169
6. KAYNAKLAR.....	173
7. ÖZGEÇMİŞ.....	187

Çizelge 1.1. 0,1 M HCl+ $1,0 \times 10^{-2}$ M R-NA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin 24 saat sonra elde edilen R_s , R_{por} , R_f değerleri.....	32
Çizelge 4.1. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerde R-NA içeren ortamlarda yumuşak çelik elektrotun korozyon potansiyelleri (E_{cor}), korozyon akımları(i_{kor}), Tafel sabiti(b_c) ve yüzde etkinlik(% IE) değerleri.....	75
Çizelge 4.2. 0,1 M HCl + farklı derişimlerde R-NA içeren ortamlarda Lineer Polarizasyon Dirençleri (LPR) ($*R_p$), polarizasyon dirençleri (R_p),yüzde etkinlik (%E) ve sabit faz elementi (CPE) değerleri.....	78
Çizelge.4.3. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki R-NA içeren çözeltiğinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen R_p ; polarizasyon direnci, $*R_p$; lineer polarizasyon direnci ve (%)IE: yüzde etkinlik değerleri.....	86
Çizelge 4.4. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerde 2-THD içeren ortamlarda yumuşak çelik elektrotun korozyon potansiyelleri (E_{cor}), korozyon akımları(i_{kor}), Tafel sabiti(b_c) ve yüzde etkinlik (% IE) değerleri	101
Çizelge 4.5. 0,1 M HCl + farklı derişimlerde 2-THD içeren ortamlarda Lineer Polarizasyon Dirençleri (LPR) ($*R_p$), polarizasyon dirençleri (R_p), yüzde etkinlik (%E) ve sabit faz elementi (CPE) değerleri.....	104
Çizelge.4.6. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki 2-THD içeren çözeltiğinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen R_p ; polarizasyon direnci, $*R_p$; lineer polarizasyon direnci ve (%)IE: yüzde etkinlik değerler.....	112
Çizelge 4.7. 0,1 M HCl ve farklı derişimlerde 3-THA içeren ortamlarda yumuşak çelik elektrotun korozyon potansiyelleri (E_{cor}), korozyon akımları(i_{kor}), Tafel sabiti(b_c) ve yüzde etkinlik(% IE) değerleri.....	125
Çizelge 4.8. 0,1 M HCl + farklı derişimlerde 3-THA içeren ortamlarda Lineer Polarizasyon Dirençleri(LPR) ($*R_p$), polarizasyon dirençleri (R_p),yüzde etkinlik(%IE) ve sabit faz elementi (CPE) değerleri.....	128

Çizelge 4.9. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki 3-THA içeren çözeltilerinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen R_p ; polarizasyon direnci, $*R_p$; lineer polarizasyon direnci ve %IE değerleri.....	136
Çizelge 4.10. 0,1 M HCl + farklı derişimlerde 2-THA içeren ortamlarda yumuşak çelik elektrotun korozyon potansiyelleri (E_{cor}), korozyon akımları (i_{kor}), Tafel sabiti (b_c) ve yüzde etkinlik (% IE) değerleri.....	149
Çizelge 4.11. 0,1 M HCl içerisinde inhibitörlü (2-THA) ve inhibitörsüz ortamlarda Lineer Polarizasyon Dirençleri (LPR) ($*R_p$), polarizasyon dirençleri(R_p), yüzde etkinlik (%IE) ve sabit faz elementi (CPE) değerleri.....	152
Çizelge 4.12. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki 2-THA içeren çözeltilerinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen R_p ; polarizasyon direnci, $*R_p$; lineer polarizasyon direnci ve %IE değerleri.....	160

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Pasifleşen bir metalin E-logi eğrisi.....	4
Şekil 1.2.	Bir korozyon sistemini gösteren Evans diyagramı.....	5
Şekil 1.3.	İnhibitörlü ortamlara ait katodik, anodik, karma evans diyagramları.....	11
Şekil 1.4.	Polarizasyon direnci yöntemi ile çizilen i-E grafiği.....	24
Şekil 1.5.	Metal/çözelti ara yüzeyindeki potansiyel dağılımı(a), metal/çözelti ara yüzeyinin eş değeri olarak kabul edilen devre yerine çalışılan bütün ortamlar için yumuşak çelik/çözelti ara yüzeyinin eş değeri olarak kullanılan devre. (Erbil, 1987) $R_p = R_t + R_d'$ ($R_d' = R_d + R_a$) R_p : polarizasyon direnci, R_t : yük transfer direnci, R_d' : difüz tabaka direnci, R_d : difüz tabaka bölgesinin direnci, R_a : birikinti direnci, R_s : çözelti direnci, Q_{dl} : diferansiyel kapasitans	26
Şekil 1.6.	1.22 bağıntısına göre çizilen şematik kompleks diyagram	27
Şekil 1.7.	0,1 M HCl+ $1,0 \times 10^{-2}$ M R-NA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin 24 saat sonra elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri	31
Şekil 1.8.	Uzun zaman testlerinden sonra yumuşak çelik elektrot için elektiriksel eşdeğer devre diyagramı. $R_p = R_f + R_{por}$ ($R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a$) R_1 : çözelti direnci (R_s), R_{ct} : yük transfer direnci, R_d : difüz tabaka direnci, R_a : birikinti direnci (korozyon ürünleri, çözeltide var olan moleküller veya iyonlar, vb.), R_p : polarizasyon direnci, R_2 : film direnci (R_f), R_3 : por direnci (R_{por}), CPE_1 : film kapasitansı, CPE_2 : sabit faz elementi	32
Şekil 1.9.	Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu	33
Şekil 1.10.	0,1 M HCl içerisinde, $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik akım potansiyel eğrisi	34
Şekil 3.1.	İnhibitörlerin açık molekül yapıları	57

Şekil 4.1.	0,1 M HCl içerisinde yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri	63
Şekil 4.2.	İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı.....	65
Şekil 4.3.	0,1 M HCl içerisinde yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelinde Nyquist ve Bode - Faz Açısı eğrileri.....	56
Şekil 4.4.	0,1 M HCl içerisinde, $5,0 \times 10^{-4}$ M R-NA bulunan çözeltideki yumuşak çeliğin elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (1), inhibitörsüz (2).....	69
Şekil 4.5.	0,1 M HCl içerisinde, $1,0 \times 10^{-3}$ M R-NA bulunan çözeltideki yumuşak çeliğin elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (1), inhibitörsüz (2).....	71
Şekil 4.6.	0,1 M HCl içerisinde, $5,0 \times 10^{-3}$ M R-NA bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (1), inhibitörsüz (2).....	72
Şekil 4.7.	0,1 M HCl içerisinde, $1,0 \times 10^{-2}$ M R-NA bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (1), inhibitörsüz (2).....	74
Şekil 4.8.	0,1 M HCl(▲) + Farklı derişimlerdeki R-NA içeren çözeltilerde [$5,0 \times 10^{-4}$ M(□), $1,0 \times 10^{-3}$ M(■), $5,0 \times 10^{-3}$ M(○), $1,0 \times 10^{-2}$ M(●)] yumuşak çelik için Nyquist (a), Bode (b) ve Faz (c) Açısı eğrileri.....	76
Şekil 4.9.	Yumuşak çelik/çözelti ara yüzeyinin eşdeğeri olarak kullanılan devre. $R_p = R_{ct} + R_d + R_a + R_f$ R_p : polarizasyon direnci, R_{ct} : yük transfer direnci, R_d : difüz tabaka direnci, R_a : birikinti direnci, R_f : film direnci R_s :çözelti direnci, CPE: sabit faz elementi.....	78
Şekil 4.10.	0,1 M HCl + $5,0 \times 10^{-4}$ M R-NA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).....	79
Şekil 4.11.	0,1 M HCl + $1,0 \times 10^{-3}$ M R-NA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist ve Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).....	81

Şekil 4.12. 0,1 M HCl + $5,0 \times 10^{-3}$ M R-NA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist ve Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).....	82
Şekil 4.13. 0,1 M HCl + $1,0 \times 10^{-2}$ M R-NA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).....	84
Şekil 4.14. Uzun zaman testlerinden sonra yumuşak çelik elektrot için elektriksel eşdeğer devre diyagramı. $R_p = R_f + R_{por}$ ($R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a$) R_s : çözelti direnci, R_{ct} : yük transfer direnci, R_d : difüz tabaka direnci, R_a : birikinti direnci (korozyon ürünleri, çözeltide var olan moleküller veya iyonlar, vb.), R_p : polarizasyon direnci, R_1 : film direnci (R_f), R_2 : por direnci, CPE_1 : film kapasitansı, CPE_2 : sabit faz elementi.....	85
Şekil 4.15. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki R-NA içeren çözeltilerinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen hidrojen gazı hacimleri.....	88
Şekil 4.16. Yumuşak çeliğin 0,1 M HCl (■) ve $1,0 \times 10^{-2}$ M R-NA (▲) içeren çözeltilerde elde edilen Arrhenius eğrileri.....	89
Şekil 4.17. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	91
Şekil 4.18. Yumuşak çelik elektrotun $1,0 \times 10^{-2}$ M R-NA içeren 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen potansiyel- C_{dl} grafiği.....	93
Şekil 4.19. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki [(a) 0,1 M HCl (b) $5,0 \times 10^{-4}$ M R-NA (c) $1,0 \times 10^{-3}$ M R-NA (d) $5,0 \times 10^{-3}$ M R-NA (e) $1,0 \times 10^{-2}$ M R-NA] içeren çözeltilerde yumuşak çelik elektrotun 120 saat bekletildikten sonra çekilen SEM görüntüleri.....	94
Şekil 4.20. 0,1 M HCl içerisinde, $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THD bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (1), inhibitörsüz (2).....	97
Şekil 4.21. 0,1 M HCl içerisinde, $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (1), inhibitörsüz (2).....	98

Şekil 4.22. 0,1 M HCl içerisinde, $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (1), inhibitörsüz (2).....	99
Şekil 4.23. 0,1 M HCl içerisinde, $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THD bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (1), inhibitörsüz (2).....	100
Şekil 4.24. 0,1 M HCl(▲) + Farklı derişimlerdeki 2-THD çözeltilerinde [$5,0 \times 10^{-4}$ M(□), $1,0 \times 10^{-3}$ M(■), $5,0 \times 10^{-3}$ M(○), $1,0 \times 10^{-2}$ M(●)] yumuşak çelik elektrota ait Nyquist (a), Bode (b), Faz açısı (c) eğrileri	103
Şekil 4.25. Yumuşak çelik /çözelti ara yüzeyinin eşdeğeri olarak kullanılan devre. $R_p = R_{ct} + R_d + R_a + R_f$ R_p :polarizasyon direnci, R_{ct} :yük tranfer direnci, R_d :difüz tabaka direnci, R_a :birikinti direnci, R_f : film direnci R_s :çözelti direnci, CPE:sabit faz elementi.	104
Şekil 4.26. 0,1 M HCl + $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THD çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).....	106
Şekil 4.27. 0,1 M HCl + $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).....	107
Şekil 4.28. 0,1 M HCl + $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).....	108
Şekil 4.29. 0,1 M HCl + $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THD çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).....	109

Şekil 4.30. Yumuşak çelik elektrot için zamanla elde edilen impedans verilerine uyan elektriksel eşdeğer devre diyagramı. $R_p = R_f + R_{por}$ ($R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a$) R_s : çözelti direnci, R_{ct} : yük transfer direnci, R_d : difüz tabaka direnci, R_a : birikinti direnci (korozyon ürünleri, çözültide var olan moleküller veya iyonlar, vb.), R_p : polarizasyon direnci, R_1 : film direnci (R_f), R_2 : por direnci, CPE_1 : film kapasitansı, CPE_2 : sabit faz elementi.....	111
Şekil 4.31. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki 2-THD içeren çözültelerde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen hidrojen gazı hacimleri	113
Şekil 4.32. Yumuşak çeliğin 0,1 M HCl (■) ve $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THD (♦) içeren çözültelerde elde edilen Arrhenius eğrileri.....	114
Şekil 4.33. Langmuir adsorpsiyon izotermi.	115
Şekil 4.34. Yumuşak çelik elektrotun $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THD içeren çözültide elde edilen potansiyel (E) - çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) eğrisi.....	116
Şekil 4.35. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki [(a) 0,1 M HCl (b) $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THD (c) $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD (d) $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD (e) $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THD] içeren çözültelerinde yumuşak çelik elektrotun 120 saat bekletildikten sonra çekilen SEM görüntüleri.....	118
Şekil 4.36. 0,1 M HCl içerisinde, $5,0 \times 10^{-4}$ M 3-THA bulunan çözültideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (1), inhibitörsüz (2).....	119
Şekil 4.37. 0,1 M HCl içerisinde, $1,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA bulunan çözültideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (1), inhibitörsüz (2).....	121
Şekil 4.38. 0,1 M HCl içerisinde, $5,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA bulunan çözültideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (1), inhibitörsüz (2).....	123
Şekil 4.39. 0,1 M HCl içerisinde, $1,0 \times 10^{-2}$ M 3-THA içeren çözültideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (1), inhibitörsüz (2).....	124

Şekil 4.40. 0,1 M HCl(▲) + Farklı derişimlerdeki 3-THA çözeltilerinde [$5,0 \times 10^{-4}$ M(□), $1,0 \times 10^{-3}$ M(■), $5,0 \times 10^{-3}$ M(○), $1,0 \times 10^{-2}$ M(●)] yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelinde Nyquist, Faz Açısı ve Bode eğrileri.....	126
Şekil 4.41. Yumuşak çelik /çözelti ara yüzeyinin eşdeğeri olarak kullanılan devre. $R_p = R_{ct} + R_d + R_a + R_f$) R_p :polarizasyon direnci, R_{ct} :yük transfer direnci, R_d :difüz tabaka direnci, R_a :birikinti direnci, R_f : film direnci R_s : çözelti direnci, CPE:sabit faz elementi.	128
Şekil 4.42. 0,1 M HCl + $5,0 \times 10^{-4}$ M 3-THA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).....	130
Şekil 4.43. 0,1 M HCl + $1,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).....	131
Şekil 4.44. 0,1 M HCl + $5,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).....	132
Şekil 4.45. 0,1 M HCl + $1,0 \times 10^{-2}$ M 3-THA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).....	134
Şekil 4.46. Yumuşak çelik elektrot için zamanla elde edilen impedans verilerine uyan elektriksel eşdeğer devre diyagramı. $R_p = R_f + R_{por}$ ($R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a$) R_s : çözelti direnci, R_{ct} : yük transfer direnci, R_d : difüz tabaka direnci, R_a : birikinti direnci (korozyon ürünleri, çözeltide var olan moleküller veya iyonlar, vb.), R_p : polarizasyon direnci, R_1 : film direnci (R_f), R_2 : por direnci, CPE ₁ : film kapasitansı, CPE ₂ : sabit faz elementi.....	135
Şekil 4.47. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki 3-THA çözeltilerinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen hidrojen gazı hacimleri	137
Şekil 4.48. Yumuşak çeliğin 0,1 M HCl (■) ve $1,0 \times 10^{-2}$ M 3-THA (◆) içeren çözeltilerde elde edilen Arrhenius eğrileri.....	138

Şekil 4.49. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	140
Şekil 4.50. Yumuşak çelik elektrotun $1,0 \times 10^{-2}$ M 3-THA içeren çözeltide elde edilen potansiyel (E)- C_{dl} grafiği.....	141
Şekil 4.51. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki [(a) 0,1 M HCl (b) $5,0 \times 10^{-4}$ M 3-THA (c) $1,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA (d) $5,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA (e) $1,0 \times 10^{-2}$ M 3-THA] içeren çözeltilerde yumuşak çelik elektrotun 120 saat bekletildikten sonra çekilen SEM görüntüleri.....	142
Şekil 4.52. 0,1 M HCl içerisinde, $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THA bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (1), inhibitörsüz (2)	144
Şekil 4.53. 0,1 M HCl içerisinde, $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (1), inhibitörsüz (2)... ..	145
Şekil 4.54. 0,1 M HCl içerisinde, $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (1), inhibitörsüz (2).....	146
Şekil 4.55. 0,1 M HCl içerisinde, $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THA bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (1), inhibitörsüz (2).....	148
Şekil 4.56. 0,1 M HCl(▲) + Farklı derişimlerdeki 2-THA içeren çözeltilerde [$5,0 \times 10^{-4}$ M(□); $1,0 \times 10^{-3}$ M(■); $5,0 \times 10^{-3}$ M(○); $1,0 \times 10^{-2}$ M(●)] yumuşak çelik için Nyquist (a), Bode (b) ve Faz (c) Açısı eğrileri.....	150
Şekil 4.57. Yumuşak çelik /çözelti ara yüzeyinin eşdeğeri olarak kullanılan devre. $R_p = R_{ct} + R_d + R_a + R_f$) R_p :polarizasyon direnci, R_{ct} :yük tranfer direnci, R_d :difüz tabaka direnci, R_a :birikinti direnci, R_f : film direnci R_s : çözelti direnci, CPE:sabit faz elementi.....	152
Şekil 4.58. 0,1 M HCl + $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■)	153

- Şekil 4.59. 0,1 M HCl + $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).....155
- Şekil 4.60. 0,1 M HCl + $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).....156
- Şekil 4.61. 0,1 M HCl + $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).....157
- Şekil 4.62. Yumuşak çelik elektrot için zamanla elde edilen impedans verilerine uyan elektriksel eşdeğer devre diyagramı. $R_p = R_f + R_{por}$ ($R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a$) R_s : çözelti direnci, R_{ct} : yük transfer direnci, R_d : difüzyon tabaka direnci, R_a : birikinti direnci (korozyon ürünleri, çözeltide var olan moleküller veya iyonlar, vb.), R_p : polarizasyon direnci, R_1 : film direnci (R_f), R_2 : por direnci, CPE_1 : film kapasitansı, CPE_2 : sabit faz elementi.....159
- Şekil 4.63. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki 2-THA içeren çözeltilerde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen hidrojen gazı hacimleri.....161
- Şekil 4.64. Yumuşak çeliğin 0,1 M HCl (■) ve $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THA (◆) içeren çözeltilerde elde edilen Arrhenius eğrileri.....162
- Şekil 4.65. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....163
- Şekil 4.66. Yumuşak çelik elektrotun $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THA içeren çözeltide elde edilen potansiyel (E) - çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) eğrisi.....165
- Şekil 4.67. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki [(a) 0,1 M HCl (b) $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THA (c) $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA (d) $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA (e) $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THA] içeren çözeltilerde yumuşak çelik elektrotun 120 saat bekletildikten sonra çekilen SEM görüntüleri.....166

SİMGELER VE KISALTMALAR

Z	: İmpedans
Z'	: Gerçek İmpedans
Z''	: Sanal İmpedans
θ	: Faz Açısı
C_{dl}	: Çift Tabaka Kapasitansı
R_p	: Polarizasyon Direnci
$R_{p(inh)}$	: İnhibitörlü Koşullardaki Polarizasyon Direnci
$*R_p$	: Lineer Polarizasyon Direnci
R_{ct}	: Yük Transfer Direnci
R_d	: Difüz Tabaka Direnci
R_s	: Çözelti Direnci
R_{po}	: Por Direnci
R_f	: Film Direnci
CPE	: Sabit Faz Elemanı
θ	: Kaplanma Kesri
K	: Adsorpsiyon Denge Sabiti
C_{inh}	: İnhibitör Derişimi
i	: Akım Yoğunluğu ($A.cm^{-2}$)
i_{kor}	: Korozyon Akım Yoğunluğu ($A.cm^{-2}$)
IE	: % İnhibisyon Etkinliği
b_c	: Katodik Tafel Sabiti
E	: Elektrot Potansiyeli (V, vs. Ag/AgCl)
E_{kor}	: Korozyon Potansiyeli (V, vs. Ag/AgCl)
Frek.	: Frekans
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
LRP	: Lineer Polarizasyon Direnci
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
R-NA	: Rodanin-N-Asetik Asit
2-THD	: 2-Tiyodantoin

3-THA : 3-Tiyofen Asetik Asit
2-THA : 2-Tiyofen Asetik Asit

1.GİRİŞ

Metallerin hemen hemen hepsi doğada bileşik halinde bulunurlar. Bu bileşiklerden ilave malzeme, enerji, emek ve bilgi kullanmak suretiyle metal veya alaşım üretilir. Üretilen metal ve alaşımların ise tekrar kararlı durumları olan bileşik haline dönme eğilimleri yüksektir. Bu nedenle, metaller içinde bulundukları ortamın elemanları ile reaksiyona girerek önce iyonik duruma, sonra da ortamdaki başka elementlerle birleşerek bileşik haline dönmeye çalışırlar. Böylece, kimyasal değişime veya bozunuma uğrarlar. Ayrıca endüstriyel uygulamalarda geniş kullanım alanına sahip demir ve alaşımlarının yüzeylerinin temizleme işlemleri sırasında kullanılan asit çözeltileri metal için tehlike oluşturmaktadır. Temizleme işlemi sırasında yüzeyden uzaklaştırılan oksit tortu ve kabuğun ardından temizlenen metal yüzeyinde aşınma meydana gelmektedir. Sonuçta, metallerin fiziksel, kimyasal, mekanik ve elektriksel özelliklerinde istenmeyen bazı değişiklikler meydana gelir ve bu değişiklikler bazı zararlara yol açar. Hem metal malzemelerin bozunma reaksiyonuna, hem de bu reaksiyonun neden olduğu zarara korozyon adı verilir. Genel anlamda ise; ortamın kimyasal ve elektrokimyasal etkilerinden dolayı metalik malzemelerde meydana gelen hasara korozyon denir. Korozyon büyük zararlara yol açarak dünya ülkeleri için önemli israf kaynaklarından birini oluşturur. Korozyon nedeniyle meydana gelen malzeme, enerji ve emek kaybının yıllık değeri, ülkelerin gayri safi milli gelirlerinin (GSMG) yaklaşık % 5' i düzeyindedir. Bu değer ciddi bir ekonomik kayıp demektir. Korozyon maddi kayıplardan başka, çevre kirliliğine de yol açar. Bu nedenle, korozyon ve korozyonu önleme ilkelerinin metal malzeme kullanan her kesim ve özellikle teknik elemanlar tarafından bilinerek uygulanmasında büyük yararlar vardır (Erbil, 1985).

1.1. Korozyon

Korozyon mekanik olmayan ve daha çok elektrokimyasal ya da kimyasal yolla aşınmadır. Kimyasal tepkimenin büyük bir kesimi elektrokimyasal yarı

tepkimelere ayrılabilceğinden korozyonun tanımını ‘metallerin elektrokimyasal tepkimeler vererek aşınmasıdır’ şeklinde özetlemek doğru olacaktır.

Metallerin çoğu oksijen, su, sülfürlü bileşikler gibi bulundukları ortamdaki birçok maddelere karşı büyük ilgi gösterirler. Bulundukları ortamla tepkime vererek metalik doğalarını değiştirirler. Bu değişim, termodinamik olarak en kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimlerinden kaynaklanır. Bilindiği gibi metaller doğada oksitleri, sülfürleri vb. gibi değişik bileşikleri halinde bulunurlar. Doğadaki bileşikleri en kararlı olanlarıdır. Metal haline getirilirlerken enerji kapasiteleri artırılmış, entropileri küçültülmüş durumdadırlar. Bu dönüşüm sırasında verilen enerjiyle kararsız bir sistem halindedirler. Çevreleriyle etkileşerek fazla enerjilerini dışarı vermeleri, entropilerini küçültmeleri ve doğadaki kararlı bileşikleri haline dönüşmeleri doğal bir olaydır. Bu doğal yapıya dönüşme eğilimi, dönüşüm sırasında harcanan enerji ile orantılıdır. Çok enerji sarf edilerek güçlkle elde edilen metallerin çoğu doğal yapılarına kolayca dönme eğilimi gösterirler. Yani korozyona uğrarlar (Erbil, 1987). Ortam olarak adlandırılan metal çevresi çoğunlukla bir elektrolit çözeltisidir. Korozyon elektrolitler içinde yürüyen elektrokimyasal olaylardır. Elektrokimyasal reaksiyonun hızı anodik ve katodik yarı reaksiyonlar tarafından birlikte denetlenir. Doğal bir korozyon olayında her iki yarı reaksiyonun hızı birbirine eşittir. Korozyon reaksiyonunun anodik kesimi metal iyonlarının metal örgüsünden ayrılması ile ilgilidir. Korozyon hızı aslında anodik yarı reaksiyonun hızıdır. Katodik yarı reaksiyon ortamda bulunan elektronegatif bir iyon ya da molekül tarafından yürütülür.

Doğal bir olay olan ve her metalik malzemenin, her koşulda az ya da çok etkilendiği korozyon olayını tam anlamıyla önlemek söz konusu değildir. Ancak belirli ölçülerde sınırlamak ‘korozyonu önlemek’ olarak değerlendirilir.

1.2.Korozyonu önleme yöntemleri

Korozyonun önlenmesi ya da sınırlandırılması bilinçli bir denetimle sağlanabilir. Bilinçli denetim malzemenin kullanım amacına bağlı olarak ilk tasarım aşamasında başlar.

Korozyonun önlenbilmesi, korozyon olayının iyi tanınması ve denetlenebilecek parametrelerin çok iyi bilinmesini gerektirir. Bu parametreleri başlıca iki guruba ayırabiliriz.

1. Malzeme ile ilgili parametreler
2. Ortamla ilgili parametreler

Korozyon metal/ortam ara yüzeyinde yürüyen bir olaydır. Belirtilen parametrelerin denetimi ile bu olay belirli ölçülerde sınırlandırılabilir.

Korozyonu önleme yöntemlerinden bazıları şunlardır (Erbil, 1985):

1. Malzeme Seçimi
2. Dizayn
3. Organik veya inorganik kaplama
4. İnhibitörle koruma
5. Anodik Koruma
6. Katodik Koruma

1.2.1. Malzeme Seçimi

Malzeme seçimi, malzemenin kullanılacağı tesisin amacı, bulunduğu coğrafi koşullar, çalışma koşullarının kimyasal ve fiziksel yapısı, çalışma sıcaklığı, çalışma basıncı, hammaddeden ürüne kadar her aşamada malzemenin temas edebileceği ara ürünler vb. dikkate alınarak uzun bir planlama ve araştırma sonucu seçilmelidir.

Ön elemeyen geçen ve kullanılabileceği anlaşılan malzemeler test edilmelidir. Test edilecek koşullar, pilot tesisler yardımıyla ve gerçek çalışma koşullarına yakın koşullar olarak hazırlanmalıdır. Laboratuvar koşulları yanılgılara neden olabilir ama yol gösterici olacağı da unutulmamalıdır. Malzemenin ekonomik yönü de önemlidir.

1.2.2. Dizayn

Malzeme seçiminden sonra kurulacak tesis için yapılacak dizayn en azından malzeme seçimi kadar önemlidir. Birden çok malzemenin kullanılması kaçınılmaz olan sistemlerde bir malzeme hemen yanındaki diğer malzeme için tehlikeli

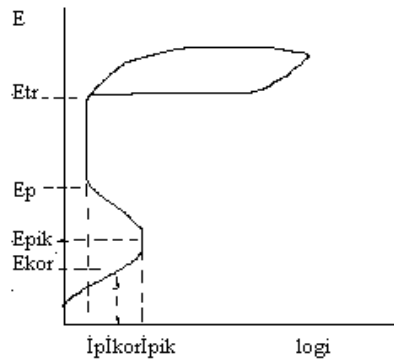
olmamalıdır. Yani galvanik eşleme oluşumu önlenmelidir. Bunun için ya bağlantıları izole contalarla ayırmak ya da galvanik davranışları birbirine çok yakın malzemeleri yan yana kullanmak gerekir. Bağlantılar kaynak çürütmesine, aralık korozyonuna, vb. ortam hazırlayacak biçimde olmamalıdır.

1.2.3.Organik ve İnorganik Kaplama

Bu olay, organik ya da inorganik kökenli değişik madde ya da malzemelerle sağlanabilir. Koruyuculuğu yüzeyi örten tabakanın porözitesine bağlıdır. Genelde porözitesi azaldığı ölçüde koruyuculuğu artar.

1.2.4.Anodik Koruma

Anodik koruma metalin potansiyelini korozyon potansiyeline göre daha anodik değerlerde tutarak korozyon hızının azaltılması yöntemidir. Bu yöntemin uygulanabilmesi metalin pasifleşebilmesi ile bağlantılıdır. Konunun anlaşılabilmesi için Şekil 1.1’de verilen eğri üzerinde durmakta fayda vardır.



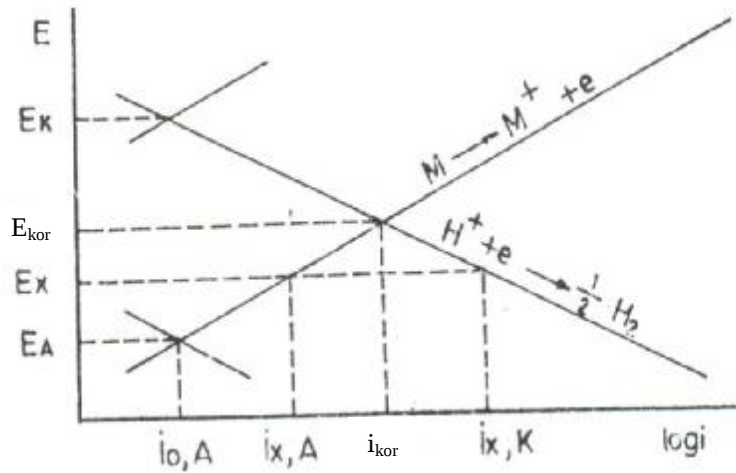
Şekil 1.1 Pasifleşen bir metalin E-log i eğrisi

Şekil 1.1’de görüldüğü gibi korozyon potansiyelinden itibaren, ortama eklenen anodik inhibitör etkisiyle potansiyel yükselerek E_{pik} azalır. Akımın maksimum değeri i_{pik} olup, bu noktadan sonra metal yüzeyi örtülerek akım i_p (pasiflik akımı) büyüklüğüne ulaşır. Metalin potansiyeli E_p - E_{tr} arasında kaldığı ya da ortama

eklenen anodik inhibitörle potansiyel bu aralıkta tutulduğu sürece korozyon akımının büyüklüğü pasiflik akımının büyüklüğündedir. Bu şekilde önleme ‘pasif anodikkoruma’ olarak adlandırılır. Potansiyeli $E_{cor} - E_{pik}$ arasında tutacak inhibitör miktarı, hiç inhibitör kullanılmamasından daha tehlikelidir. En azından potansiyeli E_p değerinin üzerine çıkarmalıdır. Dışarıdan potansiyel uygulayarak potansiyostat yardımıyla potansiyeli $E_p - E_{tr}$ arasında tutmaya ‘aktif anodik koruma’ denir. Bu uygulama her metal için bu şekilde eğri elde edilemeyeceğinden risklidir.

1.2.5.Katodik Koruma

Katodik korum, metalin potansiyelini katodik yönde değiştirerek çözünmesini önleyen bir uygulamadır. Şekil 1.2’de verilen Evans diyagramı ile açıklayacak olursak:



Şekil 1.2. Bir korozyon sistemini gösteren Evans diyagramı

Şekil 1.2’de gösterilen diyagrama göre korozyona uğrayan M metali $M \rightarrow M^+ + e$ tepkimesine göre çözünürken katotta H^+ iyonlarının indirgendiği varsayılırsa, E_k , katodik tepkimenin, E_a anodik tepkimenin denge potansiyeli olacaktır. E_{kor} , korozyon potansiyeli olup, bu potansiyelde metalin korozyon hızı i_{kor} ’dur. Korozyon potansiyeli olarak tanımlanan ve sistemin karma potansiyelini temsil eden E_{kor} ,

değeri bir dış etki ile aşağı çekilirse metalin çözünme hızı da küçülür. Dış kaynaktan akım sağlanarak metal potansiyelinin negatif değerlere kaydırılması iki şekilde olur:

- a) Galvanik anot
- b) Dış akım uygulayarak

1.3. İnhibitörle Koruma

İnhibitör ortama az ya da çok eklendiği zaman korozyon hızını azaltan maddelerdir. Bu maddeler çoğu kez ortamda değişmeden kalır. İşlevi metal yüzeyini kapatarak metal/ortam ara yüzeyinin direncini arttırmaktır. Bazı inhibitörler yüzeyi sadece örter, bazıları yüzeyde kapatıcı bir tabakanın oluşmasına yardımcı olur, bazıları da koroziv bileşenlerin yüzeydeki etkinliğini azaltır. Etkinin biçimi yüzey ve ortam koşullarına bağlıdır. Söz konusu koşullar çok değişken olduğundan, her koşulda kullanılacak inhibitörün türü farklıdır.

Asitli ortamlarda metal yüzeyi genel olarak çıplaktır. Herhangi bir oksit ya da hidroksit tabakası yoktur. Bu nedenle tüm koroziv bileşenler yüzeye kolayca ulaşp metalle etkileşir. İnhibitör olarak kullanılan madde için de aynı durum geçerlidir. Kullanılacak maddenin yüzeyle daha sıkı bir etkileşmeye girmesi, yüzeyde ince moleküler bir film tabakası oluşturması koroziv bileşenlerin yüzeye ulaşmasını zorlaştırdığı gibi, ulaşanların elektrokimyasal tepkimeye girmesinde de aktivasyon enerjisini arttırıcı etki yapar. Bu tür maddeler genelde organik kökenlidir. Moleküllerin metal yüzeyinde adsorbsiyonu, yapıları ve yük dağılımları ile ilgili olup, bazıının metal yüzeyinde aktif çözünme merkezlerinde adsorbsiyonu gerçekleşirken, bazıları bunun aksine katodik alanlarda adsorblanır. Bazı moleküller ise yüzeyde bölge ayırmaksızın kapatıcı etki yapar. Bu nedenle inhibitör seçimi ve derişimi önemlidir.

Nötr ortamlarda kullanılacak inhibitörler, ortam pH'sının gereği bir miktar OH⁻ iyonları ile birlikte metal yüzeyinde adsorblanmak zorundadır. OH⁻ iyonları, metal hidroksitlerin çözünürlük çarpımına ulaşıldığında yüzeyde bir çökeltinin oluşumunu sağlar. Bu çökelti yüzeyi kısmen koruduğu için, kullanılacak inhibitör ya bu çökeltielerin arasında boşlukları doldurucu, porları tıkayıcı bir görev üstlenerek

hidroksit çökeltilerinin koruyuculuğunu arttırır. Bu tür inhibitörlere ‘oksit fazı inhibitörleri’ denir. Ya da, inhibitör çökeltiye katılmaz çökeltinin daha çok ve daha koruyucu olmasını sağlar. Örneğin, bilinen NO_2^- ve CrO_4^{4-} kökenli inhibitörler yüzeydeki koruyucu oksit tabakasının oluşumunda aracı iken, PO_4^{3-} içerikli inhibitörler hidroksit çökeltilerine metal fosfat çökeltileri halinde katılırlar.

Bazık ortamlarda kullanılacak inhibitörler de nötr ortamlarda kullanılanlara benzer özellikte maddelerdir. pH arttıkça hidroksit çökeltileri de artacağından inhibitörün etkisini arttıracak niteliktedir.

İnhibitör kullanımında dikkat edilmesi gereken bazı ilkelere değinmekte fayda vardır. Her metalin elektronik yapısında farklılıklar olduğundan inhibitör molekülleri ile etkileşimleri de farklıdır. Her metal ya da alaşım için aynı oranda etkin olan bir inhibitör yoktur. Bir sistemde birden çok metalin birlikte kullanılması gereği düşünülürse, tüm metaller için ortak etkili inhibitör seçimi gerekir. Örneğin, tavllanmış çelik için kromatlar, nitrit, benzoat, borat, fosfat inhibitör etkisi yaparken dökme demir için kromat, nitrit, fosfat inhibitör etkilidir. Bu iki malzemenin birlikte kullanıldığı bir sistemde benzoat ve boratın inhibitör olarak kullanılmayacağı açıktır (Erbil, 1984).

İnhibitörler metal yüzeyinde adsorblanarak etkili olacağından, metal yüzeyinin temiz olması gerekir. Daha önce değinildiği gibi hidroksit ya da oksitlerin varlığı kısmen koruma sağlarsa da inhibitörün yüzeyde adsorblanmasını zorlaştırır. Koruyuculuk etkisini azaltır.

Ortamın bileşimi de çok önemlidir. Ortamda bulunan aktif iyonlar (Cl^-) gibi korozyonu hızlandırırken kullanılacak inhibitörler aktif iyonun yüzeyde adsorbsiyonunu zorlaştırmalıdır. Ya da Cl^- gibi iyonların pasif metaller üzerinde çukur korozyonunu önlemek üzere kullanılacak inhibitörler metalin potansiyelini çukur korozyonuna karşı dirençli bölgede tutacak tür ve miktarda olmalıdır. Bu amaçla kullanılacak inhibitörlerin çoğu, yüzeyin pasifleşmesini sağlayan ve anodik inhibitör olarak adlandırılan türdendir. Klasik olarak bu işi yapan inhibitörler kromatlar, nitritler vb. dir. Ancak, sorun yüzeyin kapatılması olduğundan, aynı işlevi yapacak iyonların türünü sınırlamak olanaklı değildir. Zira çoğu koşullar için önemli bir etkisinin olmadığı uzun süre kabul edilen SO_4^{2-} iyonları bile, Cl^- iyonları

derişiminin pH=2 de 2 katı, pH=7 de10 katı, pH=12 de gene 2 katı alındığında çukur korozyonunu önlediği bilinmektedir.

Ortamın pH'sı, metalin yüzey koşullarını ve kullanılacak inhibitörün tür ve etkinliğini belirleyeceğinden önemlidir. Ayrıca, pH değeri katodik tepkimenin türünü de önemli ölçüde belirler.

İnhibitör konsantrasyonu da önemli parametrelerden biridir. Çoğunlukla asitli ortamlarda kullanılan ve sadece yüzeyi kapatarak koruma sağlayan organik inhibitörler için koruma etkisi konsantrasyonla doğru orantılıdır. İnhibitörün çokluğu ölçüsünde yüzey bloke edilecektir. Ancak yüzeyin oksit ile kaplanmasını sağlayan anodik inhibitörler için derişim mutlaka belirli bir sınır değerin üzerinde olmalıdır. Bu sınır değere kadar korozyon hızlanır. Daha sonra yüzey kapanarak pasifleşir ve korozyon hızı ölçülür (Erbil, 1984).

Bu özelliklere göre inhibitörleri sınıflandıracak olursak:

- 1.) Anodik-Katodik İnhibitörler
- 2.) Adsorbsiyon inhibitörleri
- 3.) Buhar fazı inhibitörleri
- 4.) Yağda çözünen inhibitörler
- 5.) Karma İnhibitörler

1.3.1.Anodik – Katodik İnhibitörler:

Polar gruplara sahip moleküller veya iyonlar kendi işaretlerine göre anot ya da katot yüzeylerinde daha kolay adsorplanabilirler. Adsorplandıkları yüzeyde anodik akımı, katodik akımı ya da her ikisini birden azaltabilirler. Azalttıkları akımın türüne göre de anodik, katodik ya da karma inhibitor olarak adlandırılır.

Korozif ortama az miktarda eklenen bir madde, daha çok anodik reaksiyon kinetiği üzerine etki ederek reaksiyon hızını düşürüyorsa “**anodik inhibitör**” olarak adlandırılır. Genel olarak anodik inhibitörler anyonlardır ve inorganik maddelerdir: ortofosfat, silikat, nitrit ve kromat vb. Bu tip maddeler kullanıldıklarında, ya anot yüzeyinde adsorplanmış olan negatif yüklü iyonlar nedeni ile metal iyonlarının çözeltiye geçişini zorlaştırırlar ya da oksijenin de etkisiyle elektrot yüzeyinin

pasifleşmesi sonucunda korozyon reaksiyonunun gerçekleşebileceği aktif alan azalmaktadır.

Sodyum kromat ve sodyum nitrit gibi oksitleyici pasifleştiriciler, ortamdaki oksijen miktarına bağımlı olmaksızın kendileri yüzeyde indirgenerek metalin oksitlenmesini sağlarken aynı zamanda katot depolarizatörü işlevi de görürler. Nötr ortamlarda çoğunlukla karşılaşılan ve oldukça etkili olan pasifleşme halinde, aktif yüzeyin azalması nedeniyle genel korozyon hızı azalır. Pasifleştirici bir inhibitörün etkili olup olmadığının anlaşılması için korozyon potansiyelindeki değişimin takip edilmesi yeterli olabilmektedir. Çünkü metalin pasifleşmesi halinde, potansiyelde önemli bir pozitif kayma gerçekleşir.

Anodik inhibitörler çok etkin ve geniş çapta kullanılmakta iseler de, istenmeyen bazı özelliklere sahiptirler. İnhibitör miktarı yeterli olmadığı ya da giderek azaldığı zaman tüm anot yüzeyinin örtülemediği durumla karşılaşılır. Bunun sonucu küçük anot ve büyük katot çifti ortaya çıkar. Bu durum çok tehlikelidir ve çukurcuk korozyonu gözlenir. Bu nedenle anodik inhibitörlere “tehlikeli inhibitörler” de denir (Üneri, 1998).

Sodyum benzoat ve polifosfatlar gibi oksitleyici olmayan inhibitör maddeler kendileri indirgenmeksizin oksijenin yüzeyde indirgenmesini katalizleyerek pasif potansiyele doğru polarizlenmeyi sağlayabilirler.

Asidik çözeltilerde, korozyon olayının anodik kısmını oksit olmayan metal yüzeyinden, metal iyonlarının çözelti içine geçişi oluşturur; katodik olayı ise H₂ gazı meydana getirmek üzere H⁺ iyonları üstlenir. Hava ile doymuş asit çözeltilerinde genellikle pH 3’ün altına düşene kadar çözünmüş oksijenin indirgenmesi de gerçekleşir.

Asitli ortamlarda hidrojen indirgenmesi, nötr ya da yaklaşık nötr ortamlarda oksijen indirgenmesi gibi katodik tepkime üzerine etkiyerek korozyon hızını yavaşlatan inhibitörlere “katodik inhibitörler” denir. Katodik inhibitörler, ya katodik reaksiyonu yavaşlatarak ya da katodik bölgelere seçimli olarak çöküp yüzey direncini artırır ve indirgenebilecek parçacıkların bu bölgelere difüzyonunu sınırlarlar. Genel olarak bu inhibitörler katyonlardır.

Bu tip bir madde korozif ortama eklendiğinde;

1. Katodik reaksiyon ürünleri metal yüzeyini kapatarak yüzeyin küçülmesine neden olabilir.
2. Metal yüzeyinde adsorplanan inhibitör maddenin oluşturduğu ince film tabakası depolarizatörün metal yüzeyine sokulmasını önleyebilir.
3. Eklenen madde depolarizatörler ile kimyasal bağ oluşturarak depolarizatörü etkisiz hale getirebilir.
4. Katodik reaksiyonun hidrojen indirgenmesi olduğu durumlarda, hidrojen iyonları öncelikle hidrojen atomlarına indirgenirler ve daha sonra metal yüzeyine adsorplanırlar.



İki hidrojen atomu birbirleriyle etkileşerek bir hidrojen molekülü meydana getirirler.



Bazı katodik inhibitörler 1 veya 2 nolu reaksiyonla etkileşerek hidrojen çıkışını zorlaştırırlar ki, bu olay hidrojen aşırı gerilimi olarak bilinir.

Nötr ve alkali koşullarda başlıca depolarizatör oksijenin katotta indirgenmesi ile oluşan OH^{-} iyonlarıdır.

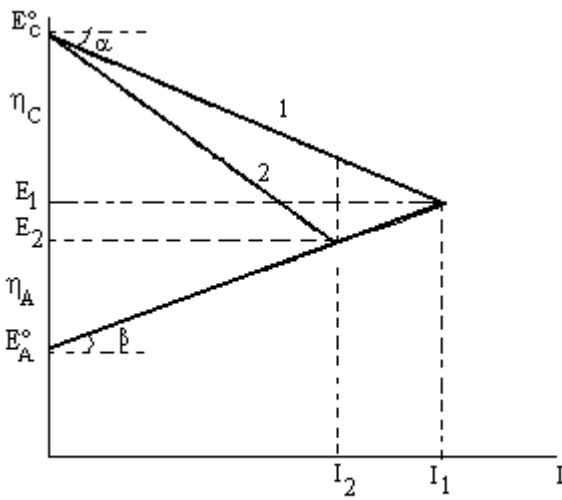


Kalsiyum, magnezyum, çinko gibi iyonlar katodik tepkime ürünü olan bazla birleşerek $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, $Zn(OH)_2$ gibi güç çözünen bileşiklere dönüşürler ve böylece katodik bölgelerde koruyucu bir filim oluşturarak indirgenme tepkimesini yürüten oksijenin metal yüzeyine erişmesini engellerler.

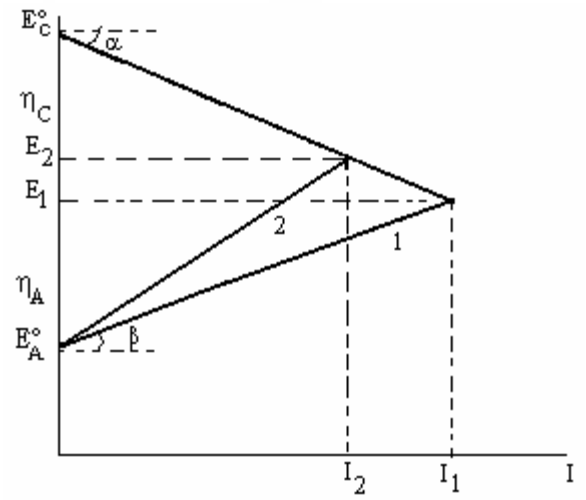
Inhibitöre ek olarak korozyon potansiyelindeki değişme de genellikle olayın geciktirildiğini gösteren yararlı bir belirtidir. Korozyon potansiyelinin pozitif yöne kayması büyük ölçüde anodik olayın (anodik kontrol) geciktirildiği, buna karşı

negatif yöndeki yer değiştirme ise katodik olayın büyük ölçüde engellendiğini göstermektedir (katodik kontrol). Korozyon potansiyelindeki küçük bir değişim ise hem anodik, hem de katodik olayın engellendiğini göstermektedir (karma kontrol).

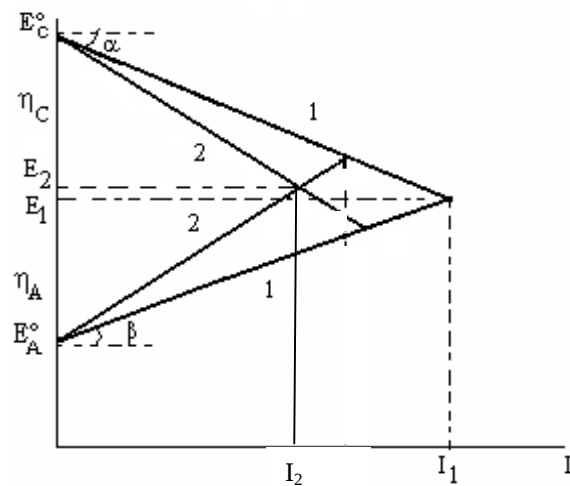
Anodik ve katodik reaksiyon hızlarının potansiyele bağıllığı ile anot ve katot yüzey alanları bilinirse Tafel denklemleri yardımıyla çizilecek polarizasyon eğrilerinden Evans diyagramlarını oluşturmak ve eğri yardımıyla korozyon hızlarını belirlemek olanaklıdır.



Katodik İnhibitörün Evans Diyagramı



Anodik İnhibitörün Evans Diyagramı



Karma İnhibitörün Evans Diyagramı

Şekil 1.3. İnhibitörlü ortamlara ait katodik, anodik, karma evansdiyagramları

Yukarıdaki diyagramlarda 1 ve 2 nolu eğriler sırasıyla inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlar için katodik, anodik polarizasyon eğrisidir.

1.3.2.Adsorbsiyon inhibitörleri

Adsorpsiyon inhibitörleri çoğunlukla organik bileşiklerdir ve aynı zamanda organik inhibitörler olarak da bilinmektedirler. Organik bileşikler genellikle asitli ortamlardaki korozyonu önlemek için kullanılan inhibitörlerdir. Bunlar; klorür, bromür, iyodür iyonları, azot, fosfor, arsenik, oksijen, sülfür, selenyum gibi elementleri yapısında bulunduran birçok organik maddelerdir. Organik moleküller yapılarında hetero atom gurupları dışında ikili veya üçlü bağlar bulundurulursa daha etkin inhibitör özelliği gösterirler. Büyük molekül ağırlığına sahip organik maddelerde inhibitör özelliğine sahiptirler (polisakkaritler, proteinler gibi...). Asitli ortamlarda metal yüzeyi çıplaktır ve inhibitör adsorpsiyonu ile inhibitör etkisi başlar. İnhibitörün yüzeyde adsorplanması ile aktif yüzey küçülür ve korozyon hızı yavaşlar. İnhibitörün yüzey kaplama kesri $Q = 1$ olduğu zaman yüzeyin tamamına yakın bir kısmının kapanmakta ve yüzeyde olması beklenen reaksiyonların hızı yavaşlamaktadır. Bazı durumlar $Q \ll 1$ olduğu durumlarda korozyon hızı yavaşlamaktadır. Bu durumda inhibitör aktif bölgede adsorplanmıştır. Asitli ortamlarda organik inhibitörler sadece yüzeyi kaplama etkisi göstermez yük dağılımını da değiştirerek buna bağlı olarak yüzey potansiyelinin değişmesine neden olmaktadır. Böylelikle hem anodik hem de katodik reaksiyona etki etmektedirler ve katodik olayı üslenen hidrojen redüksiyonu azalmakta ve korozyon hızı azalmaktadır.

Organik katyonlarda da aynı durum söz konusudur. Organik anyonlarda bunun tersi gerçekleşmektedir. Yalnız Cl^- , Br^- , I^- gibi anyonların bulunduğu çözeltide civa çözünürken aynı çözeltide demirin çözünmesi yavaşlamıştır. Bu anyonlar yüzeyde bağlanarak hem anodik hem katodik reaksiyona etki ederek korozyon hızını düşürmüştür. Bu nedenle organik inhibitörlerin katodik hidrojen redüksiyonunu yavaşlatarak korozyon hızını yavaşlattıkları kabul edilmiştir. Bazı organik katyonlar asitli ortamlarda elektrot reaksiyonlarının kinetiğini değiştirmezler

fakat ortama halojenler eklendiği zaman inhibitör etkilerinin arttığı görülmüştür. Buna sinerjistik etki denilmektedir. Bu durum organik katyon adsorpsiyonun kolaylaştırmaktadır. Bu iyonlar ya proton kopararak ya da katyon oluşturarak etkin olmaktadır.

Organik moleküllerin yapısını da bulunan fonksiyonel grupların inhibitör etkinliğini arttırdığı gözlenmiştir. Organik moleküllerde, - OH, -CHO, -CN, -SN, > CO, - NH₃, -SO₃ gibi gruplar ya da çift bağ, üçlü bağ, çiftleşmemiş elektronlar varsa madde ile metalin etkileşerek inhibisyon sağlayacağı belirtilmiştir. Organik moleküllerin fonksiyonel gruplarının etkisi bunlar üzerindeki elektron yoğunluğunun büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Birçok organik molekül N, S, O, Se, P gibi atomları içeren fonksiyonel grupları yapılarında bulundurmaktadırlar. Bu atomlar oldukça elektronegatifler bu nedenle polarlaşmayı sağlamaktadırlar. Bu nedenle adsorpsiyona katkıları aşağıdaki sıraya göredir. Se > S > N > O şeklindedir (Erbil,1984).

Bununla birlikte organik inhibitörlerin kimyasal formunun pH ya bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Organik bir madde metal yüzeyinde adsorplandığında moleküldeki polar bir atomdan metale kısmi bir elektron transferi gerçekleşir ve böylelikle koordine bir bağ meydana gelir. Öte yandan, kuantum kimyasal hesaplamalar yardımıyla inhibitör etkinliği ile maddenin elektronik yapısı arasında ilişki kurulmuş ve inhibitör etkinliğinin HOMO ve LUMO (en yüksek enerjili dolu moleküler orbital ve en düşük enerjili dolu olmayan moleküler orbital) enerjilerinin toplamı ile artmakta olduğu saptanmıştır.

Organik inhibitörler içerisinde azot esaslı maddeler en çok kullanılan maddelerdirler. Özellikle amin grubu içeren halkalı yapılar yada halkada bir N atomu içeren yapılar yüzeyde çoğu zaman etkin bir polimerik film oluştururlar ya da halojenlerle etkileşerek yüzeyde etkili bir koruyucu film oluşturarak etkili bir koruma sağlarlar. Aminler ve anilinlerin klorürlü ortamlarda çelik üzerine etkileri araştırıldığında çoğu kez ortamda bulunan halojenlerin etkinliği arttırdığı belirlenmiştir. İnhibisyon mekanizmasının çoğu kez ikisi arasındaki sinerjistik etkileşimden kaynaklandığı belirlenmiştir. Genellikle sülfat iyonlarının elektrot kinetiği üzerine etki etmediği kabul edilir ancak halojenür iyonlarının özellikle Cl⁻

iyonlarının depasifleştirici özelliğe sahiptirler. Cl^- iyonları yoğun, koruyucu oksit tabakasından metal yüzeyine difüzlenerak yüzeyde spesifik adsorplanması ve metalin çözünmesini hızlandırması ile bilinir. Ancak asitli ortamlarda halojen iyonları metallerin aşınmasını inhibe ederler. Halojenür iyonları yüzeyde konsantrasyon, pH ve sıcaklığa bağlı olarak değişik oranlarda adsorplanırlar. Yüzeyde adsorbe olan iyonun dipolleri negatif ucu dışa doğru dönük olacak şekilde yeniden düzenlenirler. Katyonik karakterli bir organik madde de gelip bu negatif uca elektrostatik kuvvetler yardımıyla bağlanır. Oluşan bu filmin etkinliği aynı koşullarda aynı metal için, ayrı ayrı halojenürün ve organik bileşiğin sahip oldukları etkinliklerin toplamından çok daha fazladır. Asidik çözeltilerde halojen iyonlarının inhibisyon etkileri sırasıyla $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ şeklinde gerçekleşir (Erbil,1984). Katyonik karakterli organik kimyasalların (amin, piridinyum bileşikleri vb.) çeliğin korozyonu üzerine inhibisyon etkileri, ortama halojenür iyonlarının eklenmesi ile az çözünen tuzları şeklinde metal yüzeyinde birikerek yüzeyi kapatırlar. Genellikle birçok inhibitör özellikle N atomu içerenler asitli ortamlarda protanlanarak katyonik karakterli hale geçerler.

1.3.3.Buhar Fazı İnhibitörleri

Atmosferik korozyona karşı kapalı oda ya da kutu ambalaj vb. içinde kullanılır. Buhar fazından malzeme üzerine çökelerek etkir. Alifatik ve siklik aminler örnektir. Bu tür inhibitörlerin gözlenen etkileri teori ile de iyi bir uyum içindedir. Koruma etkisi hem anodik ve hem de katodik tepkimeleri yavaşlatma şeklindedir. Anodik etki çoğunlukla pasifleşmedir.

1.3.4.Yağda Çözünen İnhibitörleri

Yağlama ya da koruyucu kaplama amacıyla yağ ya da gres sürülen metal yüzeylerini korozyondan korumak için bu yağ ya da gres içine inhibitör eklenir. Başlıca örnekler motor yağlarıdır. Yağ içine eklenen inhibitör pasifleştirici olabileceği gibi çift etkilide olabilir. Oksitleyici inhibitör olarak sodyum nitrit ve lityum nitrit bazı organik nitritler ve kromatlar olabilir. Yağlar içinde çözünen

inhibitörlerin çoğu adsorbsiyon inhibitörleridir. Saf halde ya da tuzları halinde kullanılabilirler. Yağlar içinde kullanılan en önemli inhibitör sülfonatlardır.

1.3.5.Karma İnhibitörler

Katodik ve anodik tepkimeler üzerine birlikte etkiyen maddelerdir. Bu tür inhibitörler adsorblanarak yüzeyi kapatmaları dışında oksitleyici bileşenleri de vardır. Çoğu kez anodik ve katodik inhibitörlerin karışımı olarak hazırlanan karma inhibitörler son yıllarda geliştirilmiş ve her iki etkiyi ayrı ayrı gösteren anyon ve katyonlardan yeni maddeler türetilerek tek maddeler karma inhibitörler olarak kullanılmaya başlanılmıştır.

1.4. İnhibitör Etkinliğinin Saptanması

İnhibitörden beklenen korozyon hızını azaltmasıdır. Etkinliği de korozyon hızını azaltma oranı olarak tanımlanır. Öyleyse, bir inhibitörün etkinliği herhangi bir ortamda söz konusu inhibitörün bulunduğu ve bulunmadığı iki ayrı koşulda ölçülecek korozyon hızlarının karşılaştırılmasıyla elde edilir.

Bir metalin herhangi bir ortamda, ortama inhibitör eklenmediği koşullardaki korozyon hızı I_o ve ortamda inhibitör var iken saptanan korozyon hızı I_{inh} olarak işaretlenirse, inhibitör etkinlikleri genel olarak aşağıdaki bağıntılarla hesaplanmaktadır.

$$g = \frac{I_o}{I_{inh}} \quad (1.4)$$

$$\%Z = \frac{I_o - I_{inh}}{I_o} \times 100 \quad (1.5)$$

γ , inhibitörün korozyon hızını kaç kat azalttığını ifade eder.

1.5. Adsorpsiyon

Atom iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorbsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir.

Sabit sıcaklık ve basınçta olay kendiliğinden olduğundan dolayı adsorbsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorbsiyon serbest entalpisi ΔG daima (-) işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorbsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorbsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorbsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olmasından dolayı eşitlik (1.6) uyarınca adsorbsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorbsiyon entalpisi (ΔH) daima eksi işaretli olur. Adsorbsiyon ısısı da denilen adsorbsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorbsiyon olayının daima ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.6)$$

Adsorbsiyon ısısı, -20 kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalar fiziksel adsorbsiyon olarak tanımlanır. Adsorbsiyon ısısı, -200 kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonunda meydana gelen tutunmalara kimyasal adsorbsiyon denir. Fiziksel adsorbsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorblanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorbsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal ve genellikle kovalent bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorbsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorbsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir (Sarıkaya, 1997).

1.6. Organik Moleküllerin Elektrot Yüzeyine Adsorpsiyonunu Etkileyen Faktörler

1.6. 1. Molekülün Yapısı, Hacmi ve Yönlenmesi

Aromatik bileşikler, yapılarındaki π -elektronları nedeniyle komşu moleküllerle ve elektrotla etkileşime girme eğilimindedirler. Fonksiyonel grup içeren alifatik moleküller (dioller, şekerler veya tiyoüre) su molekülleriyle H-bağları ile güçlü etkileşime girebilirler ve bu etkileşim molekülün adsorblanabilirliğini etkiler. Genel olarak, düz veya dallanmış hidrokarbon zincirlerinin hem elektrot ile hem de su molekülleriyle etkileşiminin zayıf olması beklenir.

Adsorbe organik molekülün yönlenmesi de molekülün tipi ile değişebilir. Benzen içeren bileşikler, halkanın π elektronları ile elektrot arasında güçlü etkileşimin olmasından dolayı düz (yassı) yönlenmeyi tercih ederken; lineer alifatik bileşikler, kendilerine daha fazla negatif serbest adsorbsiyon enerjisi sağlayan dikey pozisyonu seçerler. Doymamış lineer bileşikler genellikle çoklu bağlarını metal yüzeyine paralel tutma eğilimindedirler. Adsorplanmış aromatiklerin yönlenmesi, aralarında adsorplananın molekül yapısı, konsantrasyonu ve adsorbe ara ürünlerin reaktivliği gibi hassas özelliklerin bulunduğu değişkenlerin fonksiyonudur. Hetero halkalı bileşikler için, adsorpsiyon normalde metal yüzeyinde paralel gerçekleşir ve adsorpsiyon gücü daha çok molekülün elektronik yapısına bağlıdır.

Fonksiyonel gruplar da molekülün yönlenmesinde önemli role sahiptir. Tiyofenol'de olduğu gibi, molekül benzen halkası yerine sülfür atomu üzerinden yüzeye dik olarak bağlanmayı tercih eder. Naftil bileşikleri de fenil bileşiklerinden daha fazla adsorbe olurlar. Asidik ortamda S atomu içeren maddeler demir yüzeyine kimyasal adsorplanırlar, buna karşın, N atomu içerenler fiziksel adsorpsiyonu tercih eder (Fragnani ve ark., 1999). Adsorbe parçacıkların yönlenmelerini değiştirmeleri (reorientation) pek alışıldık bir durum değildir. Bu yeniden yönlenme değişimlerin daha az tercih edilebilir pozisyon üretmesi durumunda bile (yani pozisyon daha az negatif serbest enerji meydana getirmesi gibi) oluşmaktadır. Yinede bu oluşum yassı

yönlenmeden kenar yönlenmeye değişimi tercih eden aromatik tip bileşiklerde genellikle görülmektedir (Bockris, 2000).

1.6.2. Elektrot Özellikleri

Organik moleküllerin adsorpsiyonunda önemli role sahip görünen diğer parametre de elektrot yüzeyinin pürüzlülüğüdür. Pürüzlük, bazen organik molekülün elektrot üzerine nasıl adsorplanacağını belirleyen faktördür. Mesela, adsorpsiyon olayı pürüzlü yüzeyde, düzgün yüzeyden daha yavaştır.

Benzer şekilde, elektrotun kristal yapısı da organik molekülün adsorpsiyon prosesini etkiler. Çok sıkı yüzeylerde genel olarak adsorpsiyon daha güçlü olmaktadır. Böylece organik bileşikler şu sıraya göre adsorplanma eğilimindedirler (111)>(100)>(110) (Trasatti, 1995).

Metalin tipi (elektrotun elektronik yapısı) organik molekülün adsorplanabilirliğini etkiler. Yapılan bir çalışmada, amil alkol ve asetonitrilin farklı metaller üzerinde adsorpsiyonunu serbest enerjilerini (ΔG_{ads}) belirleyerek incelenmiştir. Ag, Cd, In, Sn, Bi, Pb ve Hg metalleri arasında en büyük negatif serbest enerjinin Hg üzerine adsorpsiyonu sırasında ortaya çıktığı bulunmuş ve sonuçlar, organik molekülün adsorpsiyon enerjisinin metal-su etkileşiminin artmasıyla azaldığını göstermiştir (Trasatti, 1995).

1.6. 3. Elektrolit Özellikleri

İyonik adsorpsiyonda, organik türün adsorpsiyon sırasında çözücü bağlarının kırılması ve oluşması gereklidir. Organik moleküller genel olarak iyonlardan daha büyüktürler. Bu nedenle, adsorpsiyon prosesi sırasında, birçok su molekülü metal ile bağlarını kırmak ve organik molekülün adsorplanması için yer açmak zorundadır. Benzer şekilde organik moleküller hidrasyon tabakasındaki su moleküllerinden kurtulmaya ihtiyaç duyarlar. Bu durumda, organik bileşiğin hidrofilik özellikleri (organığın suya ilgisi) su molekülünün adsorbe türlerinin yönlenmesini etkilemesine imkân sağlamaktadır.

Organik bileşiğin elektrolit içinde çözünürlüğü de önemlidir. Fazla çözünür olmayan bileşikler elektrot üzerine adsorplanma eğilimindedirler. Böylece daha kararlı (düşük enerjili) pozisyon kazanabilirler. Yapılan bir çalışmada, az çözünen naftil bileşiklerinin civa üzerine adsorplanabilirliğinin, daha çok çözünür olan fenil ve bütil bileşiklerinden fazla olduğu belirtilmiştir (Blomgren ve ark, 1961). Adsorpsiyon olayı sırasında, moleküllerin yanal etkileşimleri de önemlidir ve bu etkileşimler sadece organik moleküller arasında olmayıp, aynı zamanda su molekülleri arasında da gerçekleşmektedir (Bockris, 2000).

1.6. 4. Metal Yüzeyinin Yükü

Organik maddelerin inhibitör özelliği gösterebilmeleri için öncelikle metal yüzeyinde adsorplanmaları gerektiğine göre, adsorplanabilme özelliklerinin yapıları ile olan ilişkileri ve adsorplanabilme potansiyelleri çok önemlidir. İnhibitor adsorpsiyonu ile metal yüzeyinde bir yük dağılımı oluşacak ve iyonik çift tabakanın belirli bir potansiyeli olacaktır. Çift tabaka potansiyelinin büyüklüğü ve işareti de elektrot reaksiyonlarının kinetiğini değiştirebilecektir. Çift tabaka potansiyelinin iki farklı işarete (+ ve -) olabilmesi ve belirli büyüklüklerinin, sıfır başlangıç noktasının olması gerektiğini ortaya çıkarır. Her metale özgü olmak üzere, iyonik çift tabakanın oluşmadığı bir sıfır-yük potansiyeli tanımlanmış olup, bu potansiyel yüzeyde adsorplanan maddelerce değiştirilebilir (Erbil, 1984a).

Çözeltiye daldırılan bir metal (elektrot) yüzeyinin fazla elektronlarla yüklendiğini düşünelim. Su molekülleri elektrot yüzeyine hidrojen tarafı gelecek şekilde sıkı olarak tutunurlar. Organik türler bu durumda fazla tutunamazlar veya zayıf tutunurlar.

Eğer elektrot yüzeyi daha az negatif ise, su moleküllerinin önemli bir kısmı pozisyonlarını değiştirerek oksijen tarafından da kontakt adsorplanmaya başlarlar. Böylece elektrot yükü yüksek negatif değerden sıfıra doğru azalmaya başlar, su-elektrot etkileşim enerjisi azalır, su molekülü daha kolay desorbe olur ve organik türün adsorpsiyonu daha kolay hale gelir.

Su molekülleri sıfır yük potansiyelinde (PZC) daha zayıf tutulurlar ve sonuç olarak organik moleküller elektrot yüzeyine bu potansiyelde daha sıkı ve sayıca daha fazla tutunurlar. Bu nedenle maksimum organik adsorpsiyon sıfır yük potansiyelinde meydana gelir.

PZC'nin pozitif tarafında ise; su dipollerinin hidrojen uçları elektrot yüzeyinden uzaklaşacak şekilde tutunma eğilimi vardır. Su moleküllerinin oksijen uçlarından elektrot yüzeyine tutunma miktarı yüzeyin pozitif yükünün artmasıyla artar ve su ile yüzey arasındaki net çekim artarak güçlenir. Organik moleküller sıkıca adsorbe olmuş su molekülleri (H^+ uçları elektrottan uzaklaşacak şekilde) tarafından yerlerinden edilmesiyle organik adsorpsiyon oldukça azalır. Adsorplanan organik türlerin miktarı PZC'de maksimum olup, aşırı pozitif ve negatif yüklerde asimptotik olarak sıfıra yaklaşır (Bockris, 2000).

1.7. Adsorbsiyon İzotermi

Adsorblayıcı ve adsorblanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorbsiyon yalnızca basınçla, çözeltide adsorbsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorblanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorbsiyon izotermi denir. Adsorbsiyon izotermi'nin tespit edilmesi, inhibitörün adsorbsiyon davranışını tanımlama için önem kazanmaktadır. Metal-inhibitör etkileşiminin doğası hakkında ipuçları verirler. Metal yüzeylerinin, inhibitör tarafından kaplanma kesri, çözelti içindeki inhibitör derişimi ile orantılı olduğu gibi enerji gereksinimine de bağlıdır. İnhibitör derişimi ile yüzeyin kaplanma kesri arasındaki ilişkiler, çeşitli bilim adamlarınca, adsorbsiyon izotermi'leri olarak matematik bağıntılar halinde verilmiştir. Esasta kaplanma kesrinin inhibitör derişimi ile değişimini belirten bu izotermi'ler, bazı katsayılar ve düzelme terimleriyle birbirlerinden ayrılmaktadır. Kapanma kesri inhibitörün koruma yüzdesine eşit alınarak, inhibitörün adsorplandığı metal yüzeyinde korozyon tepkimelerinin yavaşladığı kabul edilmektedir. Buna göre kaplanma kesri (θ), için:

$$\theta = 1 - \frac{\text{İnhibitörlü koşullardaki korozyon hızı}}{\text{İnhibitörsüz koşullardaki korozyon hızı}} \quad (1.7)$$

Adsorpsiyon izotermelerinden en yaygın olarak kullanılanı, Langmuir adsorpsiyon izotermidir ve bu izoterm homojen adsorpsiyon için (tek tabakalı) kullanılmaktadır. Bu izotermde kaplanma kesri ile inhibitör derişimi arasındaki bağıntı, eşitlik (1.8) ile verilmiştir (İleri ve ark., 2006).

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K \cdot C \quad (1.8)$$

Burada θ , yüzey kaplanma kesri, C çözeltideki inhibitör derişimi ve K adsorpsiyon denge sabitidir $\frac{\theta}{1-\theta} - C$ değışim doğrusaldır ve deneysel sonuçların bu değışimi doğrulaması adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu gösterir.

Langmuir'in teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayandırılmıştır;

- § Katı yüzeyleri belli sayıda adsorpsiyon merkezi içerir. Herhangi bir sıcaklık ve basınçta dengede bu adsorpsiyon bölgelerinin θ gibi bir kesri adsorplanan moleküller tarafında işgal edilmiştir, $1-\theta$ kadarı ise işgal edilmemiş durumdadır. Buna göre yüzeyin örtülü kesri θ ve örtülü olmayan kesri ise $1-\theta$ olarak gösterilebilir.
- § Her bir adsorpsiyon merkezine bir molekül tutunabilir.
- § Adsorpsiyon ısısı bütün adsorpsiyon merkezleri için aynıdır ve yüzeyin örtülü kesrine bağılı değildir.
- § Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur. Bir molekülün işgal edilmemiş bir merkeze bağlanması veya işgal ettiği bir noktayı terk etme şansı komşu adsorpsiyon merkezlerinin dolu olup olmamasına bağılı değildir.
- § Katı yüzeyinde heterojen bölgeler bulunmaz (Bard, 2001; Inglezakis, 2005).

Diğer birçok izoterm, Langmuir adsorpsiyon izotermine benzer biçimde olup, deneysel sonuçlara uyarlığı sağlamak için bazı yeni terimler ve katsayılar eklenerek türetilmişlerdir. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Freundlich adsorpsiyon izoterminde, Langmuir izoterminden farklı olarak adsorbanın (metal yüzeyinin) değişik adsorpsiyon potansiyellerinde heterojen bir yüzeye sahip olduğu kabul edilmiştir (Inglezakis, 2005).

$$\theta = K.C^n \quad (1.9)$$

θ yüzey kaplanma kesri, C çözeltideki inhibitör derişimi ve K adsorpsiyon denge sabitidir. Buradan heterojenlik faktörüdür ve n değeri 0 ile 1 arasında değer alır. Bu değer sıfıra yaklaştıkça yüzeyin heterojenlik seviyesi artmaktadır (İleri ve ark., 2006).

Frumkin adsorpsiyon izotermi, Langmuir izotermine bir uzantısıdır. Adsorplanan moleküllerin birbirleriyle etkileştğini ve yeni moleküllerin adsorpsiyonunu itme veya çekme kuvvetleriyle etkilediğini söyler.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K.C^{-2a\theta} \quad (1.10)$$

Eşitlik (1.10) ile gösterilen Frumkin izoterminde, θ yüzey kaplanma kesrini, a yüzeyin heterojenliğini ve adsorpsiyon tabakasındaki moleküller etkileşimleri tanımlayan bir terimdir. C çözeltideki inhibitör derişimi, K ise adsorpsiyon denge sabitidir. $a>0$ ise çekim kuvvetlerinin hakim olduğu, $a<0$ ise itim kuvvetlerinin hakim olduğu ve $a=0$ durumunda ise etkileşimin olmadığı kabul edilmiştir. $a=0$ durumunda izoterm Langmuir'e uyar (Popova ve ark., 2007a).

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

$$\exp(f.\theta) = (K.C) \quad (1.11)$$

eşitlik (1.11) şeklindedir. C inhibitör derişimini, K adsorpsiyon denge sabitini, f ise yüzeyin pürüzlülük faktörünü göstermektedir (Bouklah ve ark., 2006).

Flory-Huggins adsorpsiyon izotermine göre kaplanma kesri ile inhibitör derişimi arasındaki bağıntı şöyledir (Li ve ark., 2005):

$$\text{Log}\left(\frac{\theta}{C}\right) = \text{Log } xK + x\text{Log}(1-\theta) \quad (1.12)$$

Burada θ yüzey kaplanma kesri, X bir inhibitör molekülü ile yer değiştiren adsorbe su molekülü sayısıdır, C çözeltideki inhibitör derişimi ve K adsorpsiyon denge sabitidir. Görüldüğü gibi $\log(\theta / C) - x\text{Log}(1-\theta)$ değişimi eğimi x ve kayması $\log xK$ olan bir doğrudur.

1.8. İnhibitör Uygulamalarının Test Edilmesinde Elektrokimyasal Metotların Kullanımı

Elektrokimyasal metotlar, inhibitör denemelerinde koruma mekanizması üzerine bakış açısı sağlayabilmektedirler. Elektrokimyasal metotlar, korozif ortamın iyonik iletken olmasını gerektirir. Bu kısıtlama inhibitörlerin iletken olmayan ortamlarda örneğin hidrokarbonlarda veya yüksek saflıktaki sularda kullanımına engel olur.

1.8.1. Lineer Polarizasyon Direnci (LPR)

Stern-Geary'e göre aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyeli dolayında uygulanan Δi akımı etkisiyle oluşan ΔE potansiyel farkı arasında aşağıda verilen çizgisel bir bağıntı vardır.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 i_{kor} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1.13)$$

Uygulanan potansiyel 7 mV'u aşarsa çizgisellikten sapma görülür. Burada β_a ve β_c karşılıklı olarak anodik ve katodik Tafel sabitleridir. i_{kor} , korozyon akım yoğunluğunu gösterir. $\Delta E/\Delta i$, akım potansiyel eğrisinin korozyon potansiyeli yakınındaki eğimidir ve polarizasyon direnci olarak adlandırılır. ΔE ya da Δi farkı sırasıyla korozyon potansiyelinden başlayarak uygulanan akım yoğunluğu ve

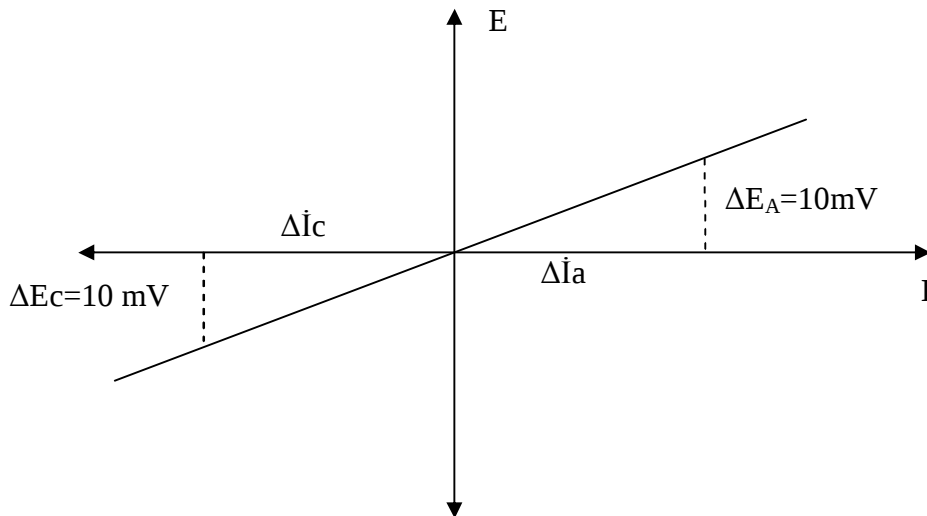
potansiyeldir. Çok küçük bir potansiyel aralığında (yaklaşık 7 mV) ölçme yapılabileceği için geçen akım küçük olacağından işletme koşullarında bile uygulanabilir. Uygun bir düzenele korozyon hızı sürekli olarak denetlenebilmektedir. Yukarıdaki bağıntı aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$t_{kor} = \frac{\Delta E}{\Delta i} \times \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 t_{kor} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1.15)$$

Aynı bir metal ve ortam için bu sabitler değişmeyeceği için hepsi bir başka sabit, B, olarak gösterilir ve bağıntı aşağıdaki şekli alır.

$$t_{kor} = B \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (1.16)$$

$$i_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (1.17)$$

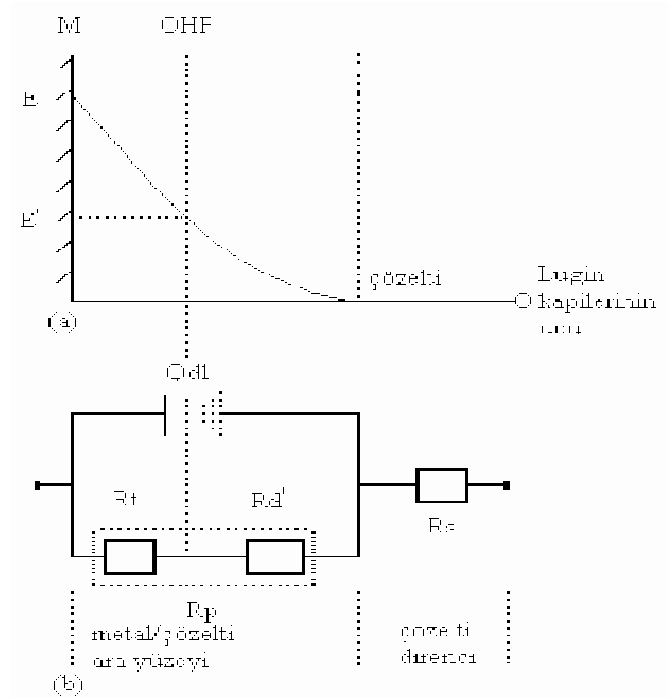


Şekil 1.4. Polarizasyon direnci yöntemi ile çizilen i-E grafiği

Polarizasyon direncini belirlemek için deneysel olarak çizilen E-İ eğrisinin korozyon potansiyeli yakınında çizgisel olduğu görülmektedir. E-İ eğrisi anodik ya da katodik yönde 7 mV aralığında elde edilir. Bu tür bir eğriden polarizasyon direnci ($\Delta E / \Delta i$) ya da polarizasyon direncinin tersi ($\Delta i / \Delta E$) belirlenerek, korozyon akım yoğunluğu olarak hesaplanır.

1.8.2. Alternatif Akım (AC) İmpedans Yöntemi ve Korozyon Dirençlerinin Belirlenmesi

Korozyon hızını belirlemek için birçok elektrokimyasal yöntem geliştirilmiştir. Ancak dıştan uygulanan bir gerilime dayalı bu yöntemlerin güvenilirliği metal yüzey yapısını bozmasından dolayı tartışma konusudur. Bu yüzden yakın geçmişte geliştirilmiş olan alternatif akım impedans (AC) yöntemi önem kazanmıştır. AC impedans yöntemi ile belirlenen de polarizasyon direnci olup, buna ek olarak çift tabaka kapasitesi de bu yöntem ile belirlenebilmektedir. Ayrıca çok yüksek dirençlere sahip olan sistemlerin dirençlerinin ölçülebilmesi diğer yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır. AC impedans yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmedikinden daha doğru sonuç verdiği düşünülmektedir. Metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakadaki, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözelti derinliklerinde meydana gelen dirençlerin oluşturduğu "elektronik eşdeğer devre" tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenebilmektedir. Basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabaka ve onun eşdeğer devreleri Şekil 1.5'de görülmektedir.



Şekil 1.5. Metal/çözelti ara yüzeyindeki potansiyel dağılımı(a), metal/çözelti ara yüzeyinin eş değeri olarak kabul edilen devre yerine çalışılan bütün ortamlar için yumuşak çelik/çözelti ara yüzeyinin eş değeri olarak kullanılan devre.(Erbil, 1987) $R_p = R_t + R_d$ ($R_d = R_d + R_a$) R_p : polarizasyon direnci, R_t : yük transfer direnci, R_d : difüz tabaka direnci, R_d : difüz tabaka bölgesinin direnci, R_a : birikinti direnci, R_s : çözelti direnci, Q_{dl} : diferansiyel kapasitans.

Metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın C kapasiteli bir kondansatöre eşdeğer olduğu düşünülerek Şekil 4.3'de görülen eşdeğer devreye göre toplam impedans (Z) aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanır:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + j\omega C R_p} \quad (1.18)$$

bu bağıntıda R_s , çözelti direncini, ω , alternatif akım frekansını ($\omega = 2\pi f$) ve $j = \sqrt{-1}$ i göstermektedir.

Yukarıdaki bağıntı düzenlenirse;

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + (\omega C R_p)^2} - j \frac{\omega C R_p^2}{1 + (\omega C R_p)^2} \quad (1.19)$$

bağıntısı elde edilir. 1.19 nolu denklemin sağ tarafındaki ilk iki terim gerçek impedansı (Z'), son terim ise kompleks impedansı (Z'') göstermektedir. Gerçek impedans ve kompleks impedanslar ayrı ayrı aşağıdaki gibi yazılabilir:

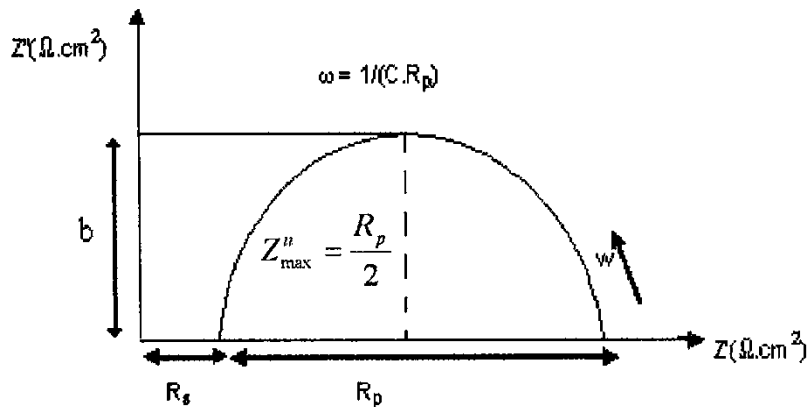
$$Z' = R_s + \frac{R_p}{1+(\omega CR_p)^2} \quad (1.20)$$

$$Z'' = -\frac{\omega CR_p^2}{1+(\omega CR_p)^2} \quad (1.21)$$

1.20 ve 1.21 bağıntıları kullanılarak ω yok edilirse aşağıdaki yarım daire denklemini elde edilir.

$$[Z' - (R_s + \frac{R_p}{2})^2] + (Z'')^2 = (\frac{R_p}{2})^2 \quad (1.22)$$

1.22 bağıntısının ifade ettiği yarım daire Şekil 1.6'da gösterilmiştir.



Şekil 1.6. 1.22 bağıntısına göre çizilen şematik kompleks diyagram

Kuramsal olarak elde edilen 1.22 bağıntısına göre yarım daire olması gereken deney sonuçları gerçekte sağlanamamaktadır. Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde metal/çözelti ara yüzeyinde elde edilen direncin, yük transfer direncine karşılık geldiği bilinir. AC impedans yöntemiyle ise Şekil 1.6'de

görüldüğü gibi elde edilen polarizasyon direncinin sadece yük transfer direncini ifade etmesi olanaksızdır. Şekil 1.6'da görüldüğü gibi eşdeğer devrede R_p direnci iki bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenlerden biri metal/çözelti ara yüzeyindeki yük transfer direnci (R_{ct}), diğer bileşen ise çift tabaka içinde yük transferinin olmadığı bilinmesine karşın zeta potansiyeli etkisi ile iyon hareketlerine karşı bir direncin olacağı dikkate alındığında;

$$R_p = R_{ct} + R_d \quad (1.23)$$

yazılabilir. R_d difüz tabaka direncini göstermektedir. Böylece difüz tabaka direncini (R_d) belirleyebilmek için teorik olarak elde edilen yarım daire ile deneysel olarak elde edilen eğriler arasındaki sapmanın kaynağına inmek gerekmektedir. AC impedans yöntemiyle değişik ortamlarda elde edilen eğriler incelendiğinde yarım daireden sapmalar sonucu koniklerin elde edildiği görülmüştür. Sapma daha çok düşey eksen (Z'') boyunca gösterilen kompleks impedans üzerinde yoğunlaşmaktadır. Kuramsal eğriden sapmaların keyfi düzeltme faktörleri ile düzeltilmesine ilişkin çalışmalar olmasına karşın korozyon hızını belirlemede kullanılabilecek gerçek yük transfer direncinin hesaplanmasını sağlamamaktadır (Erbil, 1987). Erbil tarafından yapılan çalışmalar sonucu teorik eğriden sapmalar şu şekilde açıklanmaktadır:

Yapay hücrelerde gerçek kondansatörler kullanılmakta, alüminyum yüzeyinde oluşan ince oksit filmi gibi gerçek bir kondansatöre yakın özellik gösteren sistemlerde ince oksit filmi dışında kalan poröz oksit ve difüz tabakanın toplam kapasiteye katkısı önemsiz kalmaktadır. Oysa herhangi basit bir sistemde, örneğin Fe/çözelti sisteminde difüz tabakanın etkisi önemli olmakta ve metal/çözelti ara yüzeyinin temsil ettiği kondansatör gerçek bir kondansatörden farklı davranmaktadır. Gerçek bir kondansatörün plakalarında yükler elektron hareketleri ile denetlenirken, metal/çözelti ara yüzeyinde metal tarafını elektronlar, çözelti tarafını ise iyonlar denetlemektedir. Elektron ve iyonların büyüklük ve hareketlilik bakımından farklılıkları, teoriden beklenen değerlerin sapmasına neden olmaktadır. Bu açıklamalar ışığında Erbil, 1.22 bağıntısı ile verilen kuramsal yarım daire denklemini deneysel verilere uyarlamak için çift tabakanın kondansatör eşdeğerini, buna bağlı

olarak da AC impedans diyagramının bir faktörle düzeltilmesi gerektiğini belirtmiştir. Bunun için 1.22 bağıntısı aşağıdaki şekilde yazılırsa;

$$\frac{\left[Z' - \left(R_s + \frac{R_p}{2}\right)\right]^2}{\left(\frac{R_p}{2}\right)^2} + \frac{(Z'')^2}{\left(\frac{R_p}{2}\right)^2} = 1 \quad (1.24)$$

1.24 bağıntısından (Z'') kompleks impedansının maksimum değeri teorik olarak $R_p/2$ olmalıdır. Oysa deneysel olarak elde edilen bu değerin daha küçük olduğu ileri sürülmektedir. Buna göre;

$$(Z'')_{\max} < R_p/2 \quad (1.25)$$

1.23 nolu bağıntıyı, $\alpha < 1$ olmak üzere

$$(Z'')_{\max} = \alpha (R_p/2) \quad (1.26)$$

şeklinde yazılabileceğini belirtmiştir. α kompleks impedansı düzeltme faktörüdür. 1.26 bağıntısı yardımıyla 1.24 bağıntısı tekrar düzenlenirse 1.27 eşitliği elde edilir.

$$\frac{\left[Z' - \left(R_s + \frac{R_p}{2}\right)\right]^2}{\left(\frac{R_p}{2}\right)^2} + \frac{(Z'')^2}{\left(\alpha \frac{R_p}{2}\right)^2} = 1 \quad (1.27)$$

1.27 eşitliği $a = R_p/2$, $b = \alpha \frac{R_p}{2}$ olan bir elips denklemdir. Buna göre elde edilen deneysel verilerin birer yarım elips şeklini gösterdiğini ileri sürmüştür. Deneysel eğriler (Erbil, 1987) alternatif akım frekansının maksimum ve minimum olduğu bölgelere ekstrapole edilerek, konumlarına en uygun konik şekline tamamlanmışlardır. Elde edilen koniğin Şekil 1.6'da belirtilen yolla saptanan R_p ve $(Z'')_{\max}$ değerlerinden yola çıkılarak;

1. $r = R_p/2$ olan yarım daire olur.
2. $a = R_p/2$, $b = (Z'')_{\max}$ olan bir yanm elips modeli ortaya çıkar.

Erbil'e göre,

1. Yarım daireden sapma, uygulanan alternatif akımın orta frekans bölgesindedir $(Z'')_{\max}$. Bu bölgede maksimum sapma görülmesinin hiçbir açıklaması yoktur.
2. Yarım elipsten sapmanın maksimum olduğu bölge yüksek frekans bölgesidir. Yüksek frekanslarda çift tabakanın bozulduğu ve sadece çözelti direncinin ölçülebildiği yani bağıntı 1.22'de ω yerine $2\pi f$ yazılırsa $f \rightarrow \infty$ düşünüldüğünde çözelti direncine ulaşılır. Bu durumda sözü edilen Şekil 1.6'daki eşdeğer devrenin geçersiz olduğunu belirtmiştir.
3. Ayrıca düşük frekans bölgesinde difüz tabaka etkisinin daha çok artacağı ve ölçüm sırasında saçılmaların olacağını belirtmiştir.
4. Yarım elips modelinden genel sapmaların metal yüzeyinin pürüzlülüğü ve frekans saçılmalarıyla ilgili olacağını ifade etmiştir.

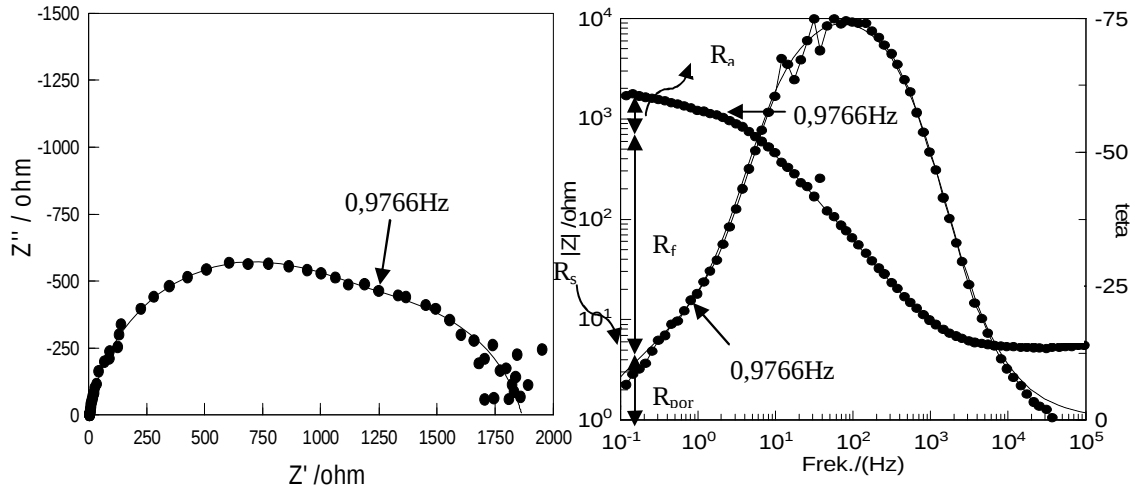
Yarım daireden değişik boyutlu yarım elipslerle doğru dönüşümü, elips odaklarının merkezden uzaklaşmaları ile beraber yürümektedir. Yani yarım elips biçimindeki karmaşık diyagramların odakları arasındaki uzaklık ($2c$), ölçülen R_p direnci içindeki difüz tabaka katkısını (R_d) temsil ediyor olmalıdır. Bir elipsin yatay eksen (2a), ölçülen toplam R_p direncini verdiğine göre, Erbil tarafından ileri sürülen yarım-elips modelinden yük transfer direnci (R_{ct}) aşağıdaki bağıntıdan hesaplanabilir:

$$R_{ct} = R_p - 2\left[\left(\frac{R_p}{2}\right)^2 - (Z'')^2\right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.28)$$

Böylece Erbil, AC impedans yöntemi ile hem yük transfer direnci (R_{ct}), hem de difüz tabakanın ölçülen toplam dirence katkısının ne olacağını göstermiştir. Ayrıca 1.28 eşitliğinden de yararlanarak korozyon hızının aşağıdaki şekilde hesaplanacağını belirtmiştir.

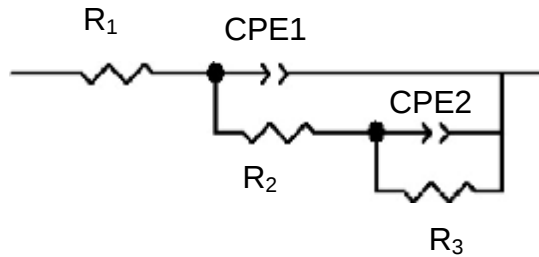
$$i_{kor} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a b_c)} \left\{ R_p - 2\left[\left(\frac{R_p}{2}\right)^2 - (Z'')^2\right]^{\frac{1}{2}} \right\}^{-1} \quad (1.29)$$

İmpedans Eğrilerinin İncelenmesi



Şekil 1.7. 0,1 M HCl+ $1,0 \times 10^{-2}$ M R-NA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin 24 saat sonra elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri.

0,1 M HCl+ $1,0 \times 10^{-2}$ M R-NA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin 24 saat sonra elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri Şekil 1.7’de verilmiştir. Elde edilen impedans verilerine uyan eşdeğer devre Şekil 1.8’de önerilmiştir. Bu devrede film direnci ve por direnci, birikinti direnci toplamı polarizasyon direncini ifade etmektedir (). Deneysel impedans verilerinin eşdeğer devre modeline uygunluğu Zview Software programı kullanılarak belirlenmiş ve direnç değerleri Çizelge 1.1’de gösterilmiştir.



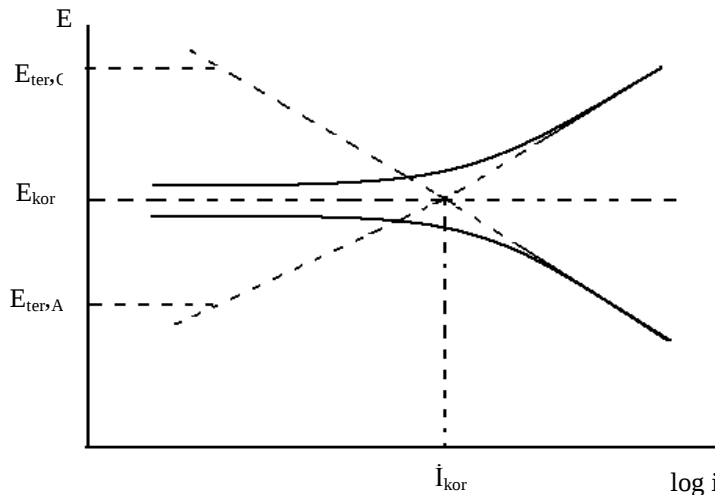
Şekil 1.8. Uzun zaman testlerinden sonra yumuşak çelik elektrot için elektriksel eşdeğer devre diyagramı. $R_p = R_f + R_{por}$ ($R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a$) R_1 :çözelti direnci(R_s), R_{ct} :yük transfer direnci, R_d :difüz tabaka direnci, R_a :birikinti direnci (korozyon ürünleri, çözeltide var olan moleküller veya iyonlar,vb.), R_p :polarizasyon direnci, R_2 :film direnci(R_f), R_3 :por direnci(R_{por}), CPE_1 :film kapasitansı, CPE_2 :sabit faz elementi.

Çizelge 1.1. 0,1 M HCl+ 1,0x10⁻² M R-NA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin 24 saat sonra elde edilen R_s, R_p, R_f değerleri.

Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(±)	5.071	8.302E-06	0.00016372
CPE1-T	Free(±)	4.9999E-05	3.1163E-10	0.00062327
CPE1-P	Free(±)	0.9	8.9707E-07	9.9674E-05
R2	Free(±)	1280	0.010158	0.00079359
CPE2-T	Free(±)	0.00099999	3.8621E-08	0.0038621
CPE2-P	Free(±)	0.79999	1.6498E-05	0.0020623
R3	Free(±)	510	0.01213	0.0023784

1.8.3. Tafel Eğrilerinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve/veya da katodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Kuramsal olarak, korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlendiği akım korozyon akımıdır. Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek doğrusal kısmı çok önemlidir ve bu bölgenin güvenli olması için, korozyon potansiyelinden en az 40-50 mV sonra başlaması ve akımın en az 10 kat artmasına kadar sürmelidir (Şekil 1.9). Akımın 10 kat artmasını sağlayacak potansiyel aralığı eğrinin doğruluğu içindir. Korozyon potansiyeli dolayındaki potansiyel aralığı ise; anodik eğrideki katodik akımın ya da katodik eğrideki anodik akımın katkısını en aza indirmek içindir.



Şekil 1.9. Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu

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

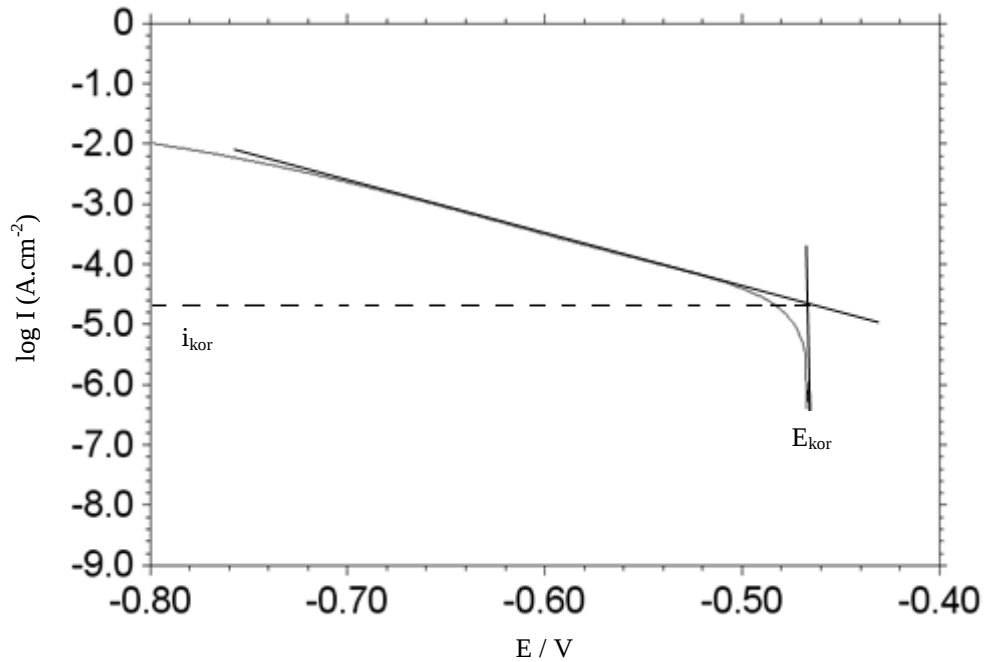
Akım Potansiyel Eğrilerinin İncelenmesi

Deneyisel çalışmalarda açık devre potansiyelinden başlayarak -0,80 V potansiyel değerine kadar çizilen yarı logaritmik katodik akım potansiyel eğrilerinden belirlenen akım değerleri, çalışma elektrotunun yüzey alanına bölünerek akım yoğunluklarına dönüştürüldü, potansiyele (V) karşı yarı logaritmik [$\log i \text{ (A.cm}^{-2}\text{)}$] akım-potansiyel eğrileri elde edildi. Bu eğrilerden Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle korozyon akım yoğunluğu bulundu.

S= Elektrodun yüzey alanı

r= demir çubuğun yarıçapı =0,4 cm

$$S=\pi r^2 =3,14 \times (0,4)^2= 0,52 \text{ cm}^2$$



Şekil 1.10. 0,1 M HCl içerisinde, $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik akım potansiyel eğrisi.

Şekil 1.10'da 0,1 M HCl içerisinde, $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THD bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik akım potansiyel eğrisi verilmiştir. Şeklin y ekseninde, korozyon potansiyelinin katodik akım potansiyel eğrisine ekstrapolasyonu sonucu okunan akım yoğunluğu değeri -4,67'dir. Bu değerin anti logaritması alındığında;

$\log[i] = \log[-4,67] = 2,1 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$ bulunmuştur. Bulunan değer $1,0 \times 10^3$ ile çarpılarak her derişim için 298 K'de korozyon akım yoğunlukları mA.cm^{-2} olarak hesaplanmış ve tartışılmıştır.

Sıcaklık çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda korozyon akım yoğunluğu değerleri aynı şekilde hesaplanarak elde edilen değerlerden aşağıdaki eşitlik kullanılarak yüzey kaplanma kesirleri belirlenmiştir.

$$\Theta = (i_{\text{kor,HCl}} - i_{\text{kor,inh}}) / i_{\text{kor,HCl}}$$

298 K'de deneysel çalışmalarda elde edilen katodik akım potansiyel eğrilerinde korozyon potansiyelinden itibaren 50 mV yukarıda akımın 10 kat arttığı lineer bölgede iki potansiyel arasındaki fark alınarak katodik tafel sabiti b_c (V/dec^{-1}) belirlenmiştir.

1.9. Çalışmanın Amacı

Yumuşak çelik endüstride yaygın olarak kullanılan bir metaldir. Korozyon ürünlerinin sistemin ısı transferi üzerinde negatif etkileri nedeniyle periyodik olarak asit çözeltileri ile temizlenmeleri (pickling) gerekmektedir. Temizleme işlemi sırasında metal yüzeyinde aşınma (korozyon) olmaktadır. Korozyonu önleme yöntemleri içinde inhibitör uygulamalarının önemi çok büyüktür. Birçok kimyasal madde, bazı teknik metal ve alaşımların korozyona karşı korunmasında inhibitör olarak kullanılmaktadır. Kimyasal maddelerin yapısal özellikleri düşünülerek yapılan birçok inhibitör araştırması, inhibitör etkinliklerinin, moleküllerin yapılarına ve molekül üzerinde bulunan polar gruplara bağlı olduğunu göstermiştir. Kimyasal maddelerin yapısında bulunan oksijen, azot, kükürt ve fosfor gibi atomlar, çoklu

bağlar ile aromatik halkalar yapının etkin bir inhibitör olarak davranmasını sağlamaktadır. Bu nedenle etkinliği arttırıcı özel grupların moleküllerde bulunmasına özen gösterilmektedir.

Geçiş metalleri ve bunların alaşımları teknikte çok kullanıldığı için bunların korozyona karşı korunmaları da önemlidir. Bilindiği gibi geçiş metallerinin d elektron yörüngelerinde çiftlenmemiş elektronlar vardır. Büyük bir olasılıkla, elektronlarından bazılarını bu yörüngelerle ortak kullanabilecek biçimde yüzeye sıkıca bağlanabilen maddeler etkin birer inhibitör olmaktadır. Bu çalışmada Rodanin-N-asetik asit (R-NA), 2-Tiyohidantoin (2-THD), 3-Tiyofen asetik asit (3-THA), 2-Tiyofen asetik asit (2-THA)'nın yumuşak çeliğin asidik ortamlarda farklı sıcaklık, zaman ve derişimlerdeki korozyonuna inhibisyon etkileri incelenecek ve bu maddelerin elektrot yüzeyindeki adsorpsiyon davranışlarının moleköl yapısı ve fonksiyonel grupların konuma bağılılığı belirlenecektir. Ayrıca adsorpsiyon serbest enerjisi ve aktivasyon enerjisi ve diğler termodinamik parametreler hesaplanarak yüzey ile inhibitörün etkileşme mekanizması aydınlatılmaya çalışılacaktır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Şahin, M., Bilgiç, S., Yılmaz, H., 2001; Bu çalışmada belli bileşimdeki petrol çeliğinin % 3,5 NaCl ortamındaki korozyonuna beş organik maddenin inhibitör etkisi Tafel ekstrapolasyonu yöntemi ile incelenmiştir. Bu amaçla 3-amino 1,2,4 triazol, 2-amino 1,3,4 tiadiazol, 5-metilbenzotriazol, 3-amino 5-metil merkaptol, 2,4 triazol ve 2-aminobenzimidazol gibi bileşiklerle sabit sıcaklıkta derişime bağılı deneyler yapılarak korozyon potansiyelleri, inhibisyon etkinlikleri ve yüzey kaplanma kesirleri gibi korozyon parametreleri belirlenmiştir. En yüksek etkinlik 2-aminobenzimidazol için bulunmuş olup % 94'tür. İncelenen bütün maddeler için derişim artmasıyla potansiyelleri anodiğe kaymakta, korozyon hızları azalmakta ve yüzde inhibisyon değerleri artmaktadır. Bu sonuçlara göre bileşiklerin anodik inhibitör olarak davrandıkları ve çelik yüzeyinde adsorblandığı söylenebilir. Adsorbsiyonun 3-amino 1,2,4 triazol, 2-amino 1,3,4 tiadiazol ve 3-amino 5-metilmerkaptol 1,2,4 triazol için Langmuir, 5-metilbenzotriazol ve 2-amino benzimidazol için ise Temkin izotermine göre yürüdüğü belirlenmiştir.

Tüken, T., Yazici, B., Erbil, M., 2002; Bir korozyon inhibitörü olarak nikotinamid (3-Pyridinamid) NaCl ve Na₂SO₄ çözeltilerinde farklı pH değerlerinde test edilmiş. Deneysel bilgi elde etmek için polarizasyon direnci ölçümleri, polarizasyon eğrileri ve AC impedans spektroskopisi teknikleri kullanılmış. Nikotinamid (ND)'in pH 3 de asidik NaCl çözeltisinde katyonik inhibitör olarak davrandığı ve pH 3 de asidik sülfat çözeltisinde zayıf inhibitör etkisi gösterdiği belirtilmiştir. Açık devre potansiyelinde elde edilen impedans eğrisinde iki kapasitif lup elde edilmiş. Yük transfer direnci ve polarizasyon direnci değerleri Nyquist eğrisinden hesaplanmış ve elde edilen değerlerin diğer tekniklerin sonuçları ile uyum içinde olduğu görülmüş.

Quraishi, M., A., Ansari F., A., Jamal, D., 2002; Yumuşak çeliğin üzerine tiyoüre türevlerinin korozyon inhibisyon özellikleri, potansiyodinamik polarizasyon ve kütle kaybı ölçümleri ile % 20 formik asitte belirlenmiş. Tiyoüre türevleri, formik asit çözeltisinde iyi bir korozyon inhibitörü olarak davranmıştır ve inhibisyon verimi tiyoüre türevlerinin varlığında oldukça arttığı gözlenmiş. Tiyoüre türevlerinin, yumuşak çelik üzerine adsorbsiyonunun langmuir adsorbsiyon izotermine uyduğu

belirlenmiş. Yumuşak çeliğin korozyon hızı üzerine, asit konsantrasyonu, çözelti sıcaklığı, inhibitör konsantrasyonunun etkisi araştırılmış. Termodinamik parametreler yumuşak çelik yüzeyi ve inhibitör arasında güçlü etkileşimin olduğunu ve inhibitörün yumuşak çelik yüzeyine adsorbsiyonunun fiziksel olduğunu göstermektedir. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları bu inhibitörlerin karışık tip inhibitörler olduğunu göstermiştir.

Hosseini, M., Ghorbani, M., Arshadi, M.R., 2002; Primer aminler ile aldehit ve ketonların kondensasyon ürünleri olan Schiff bazları inhibitör olarak kullanılmıştır. Bu amaçla o-fenilendiaminin salisilaldehit kullanılarak asetilaseton ve 2-hidroksi-1-naftaldehit ile iki farklı Schiff bazı sentezlenmiş ve bu Schiff bazlarının inhibitör etkileri 0,5 M H_2SO_4 içinde yumuşak çelik üzerinde araştırılmıştır. İnhibitör derişimleri 50-40 ppm aralığında % 5 metanol içerecek şekilde hazırlanmıştır. Her iki inhibitörün de etkinliği % 95 olarak bulunmuş ve adsorbsiyonun temkin izotermine uyduğu bulunmuştur. Tafel eğimlerinden inhibitörlerin, hem anodik hem de katodik (karma) inhibitör olduğu belirlenmiştir.

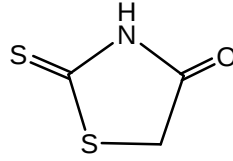
Zhang, D., Gao L., Zhou G., 2004; 0,5 M HCl de 2-merkaptobenzimidazol (MBI) ve 2-merkaptobenzoksazol (MBO), benzotriazol (BTA)'nın bakır korozyonuna inhibisyonu kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümleri kullanılarak araştırılmış. MBI, en etkili inhibitör olarak belirlenmiş. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri üç türün de anodik inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. Üç türün moleküler yapı parametreleri ve quantum kimyasal hesaplamaları yapılmıştır.

Quraishi, M., A., Sardar, R., 2004; 5-merkaptobenzimidazol-1,2,4 triazol (MBST), 5-merkaptobenzotriazol-1,2,4 triazol (MBBT), 5-merkaptobenzotriazol-1,2,4 triazol (MBCT) inhibitörleri bu çalışmada kullanılmıştır. Bu amaçla organik maddelerin inhibitör etkileri 1 N H_2SO_4 , 1 N HCl içinde kütle kaybı ve potansiyodinamik polarizasyon teknikleri kullanılarak yumuşak çelik üzerinde araştırılmıştır. İnhibitör derişimleri 50-40 ppm aralığında %5 metanol içerecek şekilde hazırlanmıştır. Her iki inhibitörün de iki çözeltide de iyi bir etkinlik gösterdikleri bulunmuş ve adsorbsiyonun temkin izotermine uyduğu

belirlenmiştir. İnhibitörlerin, hem anodik hem de katodik (karma) inhibitör olduğu belirlenmiştir.

Kardaş, G., 2005; 2-Tiyobarbitürik asit (2-TBA)'ın inhibisyon etkisi düşük karbon çeliğinin 0,5 M HCl içinde korozyonuna karşı potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans ve uzun dönem korozyon testlerinde H_2 çıkış miktarının tayini yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Korozyon olayına ait aktivasyon enerjisinin belirlenmesi amacıyla; 298-328 K aralığında inhibitörsüz ve 5 ile 10 mM inhibitör içeren çözeltilerde potansiyodinamik ölçümler gerçekleştirilmiştir. İnhibitörsüz ortama ait aktivasyon enerjisi 57 kJ/mol bulunurken, 5 ve 10 mM 2-TBA içeren ortamlara ait aktivasyon enerjileri sırasıyla 67 ve 75 kJ/mol olarak bulunmuştur. İnhibitör derişiminin artmasıyla aktivasyon enerjisinin de artması nedeniyle, 2-TBA'nın yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun fiziksel olduğu öne sürülmüştür. Açık devre potansiyelinin takibi ile inhibitör içermeyen ortamda açık devre potansiyeli pozitif değerlere kayarken inhibitör içeren ortamda negatif değerlere kayma gözlenmiştir. Polarizasyon eğrilerinden 2-TBA'nın karma inhibitör olduğu belirlenmiştir.

Solmaz, R., Kardaş, G., Yazıcı, B., Erbil, M., 2005; Rodanin'in yumuşak çelik üzerine korozyon performansı 0,5 M HCl çözeltisi içinde araştırılmıştır. Bu amaçla potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile hidrojen çıkış miktarının belirlenmesi ve açık devre potansiyelinin takibini içeren uzun dönem testleri uygulanmıştır. Korozyon testleri 298 K de 0,05, 0,5 ve 5 mM rodanin derişimlerinde bir hafta süreyle 24 saatlik periyotlarla yapılmış takip edilen H_2 çıkış miktarları kıyaslanmıştır. Polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon hızları i_{kor} kullanılarak, Arrhenius eşitliğinden belirlenen korozyon prosesine ait E_a aktivasyon enerjisi inhibitör içermeyen ortam için 57 kJ/mol, 5 mM rodanin içeren ortam için 65 kJ/mol olarak belirlenmiştir. İnhibitör varlığında aktivasyon enerjisinde gözlenen artış yumuşak çelik yüzeyinde rodaninin adsorpsiyonundan dolayı koruyucu film oluştuğu ve metalin çözünmesini zorlaştırdığı şeklinde yorumlanmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen veriler rodaninin hem anodik hem de katodik reaksiyonları inhibe ederek karma inhibitör olduğunu göstermiştir.



Rodanin

Szöcs, E., Vastag, G., Shaban, A., Kalman, E., 2005; Asidik ortamda bakır yüzeyinde inhibitör filmi oluşumunun kinetik özellikleri ve adsorbsiyonun potansiyele bağlılığı yüzey duyarlı teknikler, elektrokimyasal kuartz kristal mikrobals ve EC-STM, kullanılarak çalışılmış. Araştırılan inhibitör 1mmol/dm³ H₂SO₄ çözeltisinde 5-merkapt-1-fenil-tetrazol (5-MPhTT)'tır. QCM araştırmaları, karşı potansiyelde 5-MPhTT'nin varlığında ve yokluğunda elektrot kütle değişimiyle yapılmış. Elektrot potansiyelinin bir fonksiyonu olarak akım ve kütle değişimi koruyucu filmin oluşumu ve bozulmasına bağlı olarak kaydedilmiş. Sonuçlar, anodik akım yoğunluğu ve kütle değişiminin 5-MPhTT'nin varlığında iki kat daha az olduğunu göstermiştir.

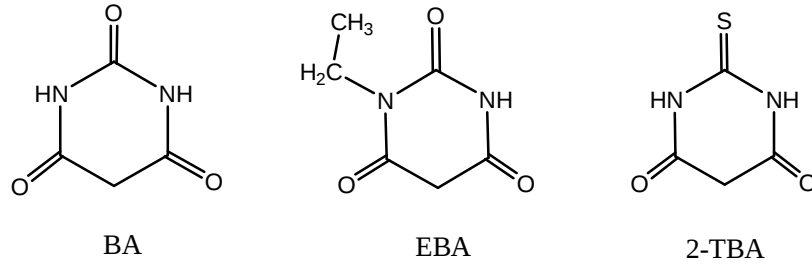
Galal, A., Atta, N.F., Al-Hassan, M.H.S., 2005; Austenitik paslanmaz çeliğin (AISI 3169) elektrokimyasal davranışı bazı tiyofen türevlerinin varlığında ve yokluğunda klor iyonları içeren asit ortamında çalışılmış. Çeliğin pit büyümesi şeklindeki korozyon hızı korozif ortamda sülfür içeren türün varlığında birbiriyle inhibe edilmiş. Çalışılan tiyofen türevleri 2-asetil tiyofen (AcT), 2-tiyofen karboksilik asit (TCAL), 2-tiyofen karboksilik hidrazid (TCH)'dır. Potansiyodinamik polarizasyon, tafel çalışmaları, polarizasyon direnci ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi gibi elektrokimyasal teknikler çeliğin elektrokimyasal davranışının araştırılmasında kullanılmış. Sonuçlar tiyofen halkasının sülfür atomunun elektron yoğunluğu ve moleküler yapıya bağlı olarak kullanılan farklı tiyofen türevleri için farklı etkiler gösterdiği bulunmuş. İnhibisyon verimi sırası TCH>TCA>TCAL>AcT şeklinde belirlenmiş ve inhibitörlerin karışık tip olduğu ifade edilmiştir.

Khramov, A.N., Voevodin, N.N., Balbyshev, V.N., Mantz, R.A., 2005; Organik korozyon inhibitörleri ile ön kaplanmış organosilikat hibrit kaplamalardan türetilmiş sol-gel kaplamanın tamamlandığı zaman aktif korozyonu sağlamak için geliştirilmiş.

Hibrit kaplamalar içinde organik korozyon inhibitörlerinin birleşimi film oluşumu sırasında kaplama materyali içinde inhibitörün fiziksel girişimi sonucu olarak başarılmış. Kaplamaların korozyonu koruma performansı, elektrokimyasal impedans ve potansiyodinamik tarama, SVE tekniği içeren elektrokimyasal metodlar kullanılarak belirlenmiştir.

Kardaş, G., Solmaz, R., 2006; Barbitürik asit (BA), etil barbitürik asit (EBA) ve 2-tiyobarbitürik asit (2-TBA)'in 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonuna karşı inhibitör etkisi 1, 5 ve 10 mM'lık derişimlerde araştırılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar; elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve lineer polarizasyon direnci yöntemleriyle yapılmıştır. İnhibisyon etkinlikleri derişim ve inhibitörün yapısıyla ilişkilendirilmiş, impedans ölçümleri ile elde edilen sonuçlardan etkinlik sırasının 2-TBA > BA > EBA şeklinde olduğu belirlenmiştir. 2-TBA'nın en etkin inhibitör olarak belirlenmesi sonucunda adsorpsiyon izotermi ve uzun dönem testleri bu inhibitör için yapılmıştır. 2-TBA inhibitörünün Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu ve 168 saat daldırma süresi sonunda yumuşak çeliği % 97,7 oranında koruduğu belirlenmiştir. Farklı daldırma sürelerinde alınan impedans ölçümlerine göre iki farklı eşdeğer devre modeli önerilmiştir. Kısa daldırma sürelerinde (120 saatten düşük) gözlenen tek lup polarizasyon direnci R_p adı altında yük transfer R_{ct} ve difüz tabaka direnci R_d nin toplamından oluştuğu belirtilmiştir. Uzun daldırma süreleri (120 saat ve üzeri) için film direnci R_f ve gözenek direnci (R_{por})'nin toplamı polarizasyon direncini vermiştir.

Adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesinde EIS yöntemi kullanılarak yumuşak çeliğin sıfır yük potansiyeli (PZC) belirlenmiştir. Çalışılan ortamda yumuşak çeliğin yüzeyinin pozitif olduğu bulunmuş, pozitif yüklü inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonunun Cl^- iyonu üzerinden elektrostatik etkileşimlerle olduğu ileri sürülmüştür.



Dehri, İ., ve ark., 2006; Metiltiyoyüre (MTU), feniltiyoyüre (PTU) ve tiyobenzamit (TBA)'ın 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonuna karşı etkisi 30°, 40°C ve 50°C sıcaklıklarda çalışılmıştır. Deneysel veriler EIS, polarizasyon direnci ve polarizasyon eğrileri ölçümleriyle elde edilmiştir. Nyquist eğrilerinden elde edilen bulgulara her sıcaklıkta MTU en düşük inhibisyon etkinliği göstermiştir. MTU'nun sıcaklık artışıyla yüzde etkinliğinin azalması ve inhibitör varlığında daha büyük aktivasyon enerjisine sahip olması fiziksel adsorpsiyonla metale tutunduğu şeklinde yorumlanmıştır. İmpedans bulgularında MTU tek lup içeren eğriler verirken; PTU ve TBA moleküllerinin Nyquist diyagramlarında iki lup ve düşük frekans bölgesinde uzamalar gözlenmiştir. Nyquist eğrilerinde gözlenen uzamaların nedeni olarak; moleküllerin büyüklerinin farklı olması ve yüzeye tam olarak ulaşamaması gösterilmiştir. Özellikle düşük sıcaklıklarda, organik moleküller ara yüzeyin çözelti tarafında birikerek difüz tabaka direncinde artışa neden olmakta ve yarım daireden sapmaya neden olmaktadır.

Khaled, K.F., 2006; Bazı yeni karboditioik asit türevlerinin, isimleri, sırasıyla N-turan- 2yl metilen hidrazin karboditioik asit (A), n-(4- dimetilamina benzilidin) hidrazin karboditioik asit (B), N'-(3-nitro-benzilidin)-hidrazin karboditioik asit(C), 0,5 M Hidroklorik asit çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyon inhibisyonuna etkisi kimyasal (kütle kaybı) ve elektrokimyasal (potansiyodinamik ve elektrokimyasal imgedans spekmoskopi) ölçümler kullanarak çalışmış. Bu ölçümler inhibisyon veriminin bu türlerin konsantrasyonunun artmasıyla arttığını göstermiştir. İnhibisyon veriminin sırası $C.>B>A>$ şeklinde elde etmiştir. Polarizasyon çalışmaları bu türlerin 0,5 M hidroklorik asitte karışık tip inhibitörler olarak davrandığını göstermiş. Bu inhibitörlerin adsorbsiyonunun langmiur adsorbsiyon izotermine uyduğu belirlemiştir.

Bouklah, M., Benchat, N., Hammouti, B., Aouniti, A., Kertit, S., 2006; 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde çeliğin korozyonu üzerine 5- (4-klorobenzil)-6-metilpiyridozin – 3(2H)-tion (P₂) ve 5-(2-klorobenzil)-6- metilpiyridozin -3 (2H) – tion (P₁)’in etkileri çeşitli sıcaklıklarda kütle kaybı ölçümlerini kullanarak çalışmışlar. İnhibisyon davranışının P₁’in P₂’den daha iyi olduğunu belirlemişler. İnhibisyon veriminin P₁’in konsantrasyonunun artmasıyla arttığını ve 5.10⁻⁴ M da maksimum değerine ulaştığını belirlemişler. P₁’in, çelik yüzeyine langmuir adsorbsiyon izotermine göre adsorbe olduğunu belirlemişler.

Tang, L., Li, X., Mu, G., Liu G., 2006; Hidroklorik asit ve soğuk sarılmış çelik arasında 4-(2-piridiloza) resorsin (PAR)’ın ara yüzeysel davranışı kütle kaybı ve potansiyodinamik teknikler kullanılarak araştırılmış. Metal yüzeyi üzerine inhibitörün adsorbsiyonunun lagmuir adsorbsiyon izotermine uyduğu belirlenmiş. Bazı termodinamik ve dinamik parametreler hesaplanmış ve analiz edilmiş. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, araştırılan inhibitörün katodik inhibitör olduğunu göstermiş. Asit konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi hidroklorik asit ve PAR’ın varlığında çalışılmış.

Abboud, Y., ve ark., 2006; 2,3-Quinoxalinedion (QD) yumuşak çelik için korozyon inhibitörü olarak 1 M HCl çözeltisinde elektrokimyasal (potansiyodinamik polarizasyon) ve elektrokimyasal olmayan(kütle kaybı ve UV spektroskopik ölçümler) kullanılarak test edilmiş. Kütle kaybı ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinin sonuçları bu türün iyi bir inhibitör olduğunu ve inhibisyon veriminin 10⁻³ M da % 88’e ulaştığını göstermiştir. İnhibitörün metal yüzeyine adsorbsiyonunun lagmuir adsorbsiyon izotermine uyduğu ve karışık tip inhibitör olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Adsorbsiyon enerjisinin negatif değerleri adsorbsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermiştir.

Saffaj, M., ve ark., 2006; Bir yeni korozyon inhibitörü, 2,2 – bis (benzimidazol) sentez edildi ve asidik çözeltide yumuşak çeliğin korozyonu üzerine inhibisyon davranışı çeşitli korozyon izleme teknikleri kütle kaybı ve potansiyodinamik polarizasyon tarafından araştırılmış. Araştırmanın sonuçları, bu türün iyi bir inhibisyon sağladığı ve karışık tip inhibitör olduğunu göstermiştir. İnhibitörün adsorbsiyonu langmuir adsorbsiyon izotermine uymaktadır.

Yurt, A., Ulutaş, S., Dal, H., 2006; 0,1 M HCl’de alüminyumun korozyon davranışı üzerine 2-(-2a-a2a2-(sentez edilen üç schiff bazının etkisi 5-metil (2-a2a-2-(5-metil (2-pyridil) vinil) -4 -bronotenel, 2- (2-a2a-2- (5-metil (2-pyridil) vinil) -4- klorofenol) potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve liner polarizasyon metotları kullanılarak araştırılmış. Polarizasyon eğrileri bütün çalışılan schiff bazlarının karışık tip inhibitör olarak davrandığını göstermiş. Bütün ölçümler inhibisyon verimlerinin inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla arttığını göstermiştir. Bu inhibitörlerinin adsorbsiyonu langmiur adsorbsiyon izotermine uymaktadır. Çalışılan schiff bazlarının moleküler yapısında brom ve klor atomlarının varlığı alüminyum yüzeyine molekülün adsorbsiyonunu kolaylaştırdığı belirlenmiştir. İnhibisyon verimi ve moleküler yapı arasındaki ilişki kuantum kimyasal parametreleri ile araştırılmış. Bu sonuçlar çalışılan schiff bazlarının adsorbsiyonunun adsorbsiyon merkezlerinin yük yoğunluğuna ve dipol momentlerine bağlı olduğu bulunmuştur.

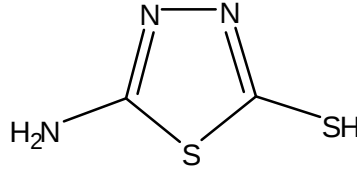
Ma, H., Chen, S., Liu, Z., Sun, Y., 2006; Üç nitrojen-heterosiklik türün, 3,5-dimetil-1H-pyrazol (P1), pyridin (P2), 2-(3-metil-1H-pyrazol-5-yl) pyridin (P3), çeliğin korozyonuna karşı inhibisyon etkileri kuantum kimyasal metotlar kullanılarak çalışılmış. Organik molekül çelik yüzeyine adsorblandığı zaman moleküler yapı onun etki mekanizmasını etkilemiş. P3 pirazol ve piridin halkalarının sinerjistik etkilerinden dolayı en iyi inhibitör olarak belirlenmiştir. Onun inhibisyon verimi inhibitör molekülü ve demir atomu arasındaki kombine enerji ve HOMO enerjisinin ilişkisine bağlanmıştır.

Benabdellah, M., ve ark., 2006; Yeni bir organik tür fosforik asit çözeltisinde gravimetrik elektrokimyasal polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümleri kullanılarak çeliğin korozyon inhibitörü olarak test ve sentez edilmiş. Sonuçlar inhibitörün iyi bir katodik inhibitör olduğunu göstermiştir. EIS sonuçları trifeniltin 2- tiyofen karboksilat (TTC)’nin impedans parametrelerindeki değişimin çelik yüzeyinde koruyucu bir tabakanın oluştuğunu göstermektedir. 2 M fosforik asitte çeliğin korozyonu üzerine sıcaklığın etkisi TTC’nin farklı konsantrasyonunda ve 348-298 K sıcaklık aralığında çalışılmış. Aktivasyon enerjisi belirlenmiştir.

Elayyachy M., İdrissi El A., Hammouti B., 2006, Yeni sentezlenmiş kükürt içeren türlerin 1M HCl'de yumuşak çeliğin korozyon inhibisyonuna etkileri kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak çalışılmış. 11-hidroksiyundesilin $1,0 \times 10^{-4}$ M da koruma verimi % 95 olarak belirlenmiş. Çalışılan inhibitörlerin yumuşak çelik yüzeyine adsorbsiyonu langmiur adsorbsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. Potansiyodinamik polarizasyon bilgisi inhibitörlerin karışık tip inhibitör olduklarını göstermiş. Yumuşak çeliğin korozyonu üzerine sıcaklığın etkisi inhibitörlerin farklı konsantrasyonunda ve 308 K-358 K sıcaklık aralığında çalışılmıştır.

Larabi, L., Benali, O., Mekelleche, S.M., , Harek, Y., 2006; 0,5 M HCl'de 2-merkpto-1-metilimidazol'ün bakır korozyonuna inhibisyonu kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopi ölçümleri kullanılarak araştırılmış. Bakırın korozyonunda önemli bir azalma araştırılan türün varlığında belirlenmiş. İnhibitörün konsantrasyonunun artmasıyla bakırın korozyon hızının azaldığı görülmüştür. Adsorblanmış inhibitörün yüzey kaplama kesri impedans tekniği ile belirlenmiş ve langmuir adsorbsiyon izotermine uyduğu bulunmuş. Potansiyodinamik polarizasyon bilgisi inhibitörün karışık tip inhibitör olduğunu göstermiş fakat daha çok anodik etki gözlenmiş. Bu inhibitör fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon boyunca bakır yüzeyini bloke ederek korozyon reaksiyonunu yavaşlatmıştır.

Solmaz, R., Kardaş, G., Yazıcı, B., Erbil, M., 2007; 2-amino-5-merkpto-1,3,4-tiyadiazol (2A5MT)'ün yumuşak çelik üzerine 0,5 M HCl çözeltisinde adsorpsiyonu ve korozyonuna inhibitör olarak etkisi uzun ve kısa bekletme sürelerinde araştırılmıştır. Bu amaçla, potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), lineer polarizasyon (LPR), termogravimetrik analiz (TGA) teknikleri uygulanmıştır. Ayrıca hidrojen çıkış miktarları belirlenmiş, bekletme süreleri ile açık devre potansiyeli takip edilerek yüzey fotoğrafları çekilmiştir. 2A5MT'nin 0,5 M HCl çözeltisinde hem anodik hem de katodik reaksiyonları yavaşlattığı için karma inhibitör olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar 2A5MT'nin $1,0 \times 10^{-2}$ M derişimde 120 saat sonunda % 99'dan fazla etkinliğe sahip olduğunu göstermiştir.



2-amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol

Rafiquee, M. Z. A., Saxena, N., Khan S., Quraishi, M.A., 2007; Hidroklorik asit çözeltisinde, yumuşak çeliğin üzerine 2-aminofenil-5 merkapt-1-oxa-3,4 diazol (AMOD)'un korozyon inhibisyon özellikleri, potansiyodinamik polarizasyon ve kütle kaybı ölçümleri ile belirlenmiş. AMOD, HCL çözeltisinde iyi bir korozyon inhibitörü olarak davranmıştır ve inhibisyon verimi (SDS, CTAB, TX-100) sürfaktanların varlığında oldukça arttığı gözlenmiştir. TX-100 test edilen sürfaktanlar arasında en etkili sürfaktan olarak belirlenmiştir. Kütle kaybı ölçümleri inhibisyon veriminin sürfaktanların konsantrasyonunun artmasıyla arttığını ve $0,2 \text{ mol/dm}^3$ değerinde maksimum değere ulaştığını göstermiş. Sürfaktanların varlığında, yumuşak çelik üzerine AMOD'un adsorbsiyonunun langmuir adsorbsiyon izoterminde uyduğu belirlenmiştir. Yumuşak çeliğin korozyon hızı üzerine, asit konsantrasyonu, çözelti sıcaklığı, inhibitör konsantrasyonunun etkisi araştırılmış. Termodinamik parametreler yumuşak çelik yüzeyi ve inhibitör arasında güçlü etkileşimin olduğunu göstermiş. ΔG_{ads} 'nin negatif değerleri inhibitörün yumuşak çelik yüzeyine adsorbsiyonunun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları bu sürfaktanların karışık tip inhibitörler olduğunu göstermiş. Lebrini, M., ve ark., 2007; 3,5bis (n-pyridil-4-amino-1,2,4-triazol (n-PAT, n=2,3 ve 4)'ün molar perklorik asitte yumuşak çeliğin korozyon inhibisyonu gravimetrik ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak 30°C de çalışılmış. 3-PAT ve 4-PAT'ın $12 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ da koruma verimleri % 95 ve % 92 olarak belirlenmiş. 2-PAT yalnızca % 65 verim göstermiş. PAT'ın inhibisyon özellikleri, konsantrasyona ve pridinyum süstitüentinde azot atomunun pozisyonunun değişimine bağlı olduğu belirlenmiş. 4-amina triazol türevlerinin çelik yüzeyine adsorbsiyonu langmuir adsorbsiyon izoterminde uymaktadır. Elde edilen standart

serbest adsorbsiyon enerji değerleri perklorik asitte yumuşak çeliğin korozyon inhibisyonunun hem fiziksel hemde kimyasal adsorbsiyonun olduğunu göstermiştir.

Benali, O., Larabi, L., Gengembre, L., Harek, Y., 2007; 2-merkapt-1-metil imidazol (MMI)'ün perklorik asitte karbon çeliğin korozyon inhibisyonuna etkisi elektrokimyasal ve kütle kaybı ölçümleri kullanılarak sıcaklık ve inhibitör konsantrasyonu ile ilişkisi araştırılmış. MMI'nın farklı konsantrasyonlarının eklenmesi ile karbon çeliğin korozyon davranışı üzerine sıcaklığın etkisi 30-60 °C sıcaklık aralığında çalışılmış. Polarizasyon eğrileri MMI'nın karışık tip inhibitör olduğunu göstermiş. MMI'nın inhibisyon veriminin sıcaklıktan bağımsız olduğunu fakat inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla arttığı görülmüştür. İmpedans parametrelerindeki değişmelerin metal yüzeyinde koruyucu film oluşumuyla ve MMI'nın adsorbsiyonu ile ilgili olduğu bulunmuştur. Karbon çelik yüzeyine MMI'nın adsorbsiyonu, langmuir adsorbsiyon izotermine uymaktadır. X-ray fotoelektron spektroskopisi adsorbsiyonun kimyasal olduğunu göstermiş. HOMO ve LUMO gibi elektronik özellikler ve molekül orbital yoğunluğu hesaplanmıştır.

Benmessaoud, M., Es-salah, K., Hajjaji, N., Takenouti, H., 2007; Amonyum tarafından kirletilmiş % 3 NaCl çözeltisinde Cu-30Ni alaşımının korozyonuna karşı 2-merkapt benzimidazol'ün inhibisyon etkisi araştırılmış. Potansiyodinamik ve elektrokimyasal ölçümler, korozyon hızını belirlemede kullanılmış. SEM mikroskobu elektrot yüzeyinin karakteristiğinin belirlenmesinde kullanılmış. Elde edilen sonuçlar, MBI'nın iyi bir karışık tip inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. MBI'nın konsantrasyonunun artmasıyla inhibisyon veriminin arttığı ve korozyon hızının azaldığı görülmüştür.

Tebbj, K., ve ark., 2007; 1 M HCl çözeltisinde çeliğin korozyonu üzerine bir yeni bipyrazol türevinin (N-benzil-N, N-bis (3,5- dimetil-1H-pyrazol -1 -yl) metil amin (BBPA) inhibisyon etkisi 308 K de çalışılmış. Kütle kaybı potansiyodinamik polarizasyon, liner polarizasyon ve impedans spektroskopi metotları kullanılmış. Sonuçlar BBPA'nın iyi bir inhibitör olduğunu ve inhibisyon veriminin 5.10^{-4} m'da % 87'ye ulaştığını göstermiştir. Bu tekniklerle hesaplanan inhibisyon verimi değerleri birbirleriyle uyum içindedir. Polarizasyon eğrileri, bu inhibitörün karışık tip inhibitör olduğunu göstermiştir. 5.10^{-4} M'da BBPA'lı ve BBPA'sız 1 M HCl çözeltisinde

çeliğin korozyon davranışı üzerine sıcaklığın etkisi 308 K-353 K sıcaklık aralığında çalışılmış. Aktivasyon enerjisi belirlenmiş. BBPA'nın çelik yüzeyine adsorbsiyonu langmuir adsorbsiyon izotermine uymaktadır. EIS ölçümleri transfer direncinin inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla arttığını göstermiştir.

Arab, S.T., Emran, K.M., 2007; % 10 MeOH içeren 0.2M Na₂SO₄ çözeltisinde bazı tiyosemikarbazon türevleri tarafından Fe₇₈B₁₃Si₉ camsı alaşımın korozyon inhibisyonu ve korozyonu çalışılmış. İnhibitörlerin verimleri elektrokimyasal (polarizasyon ve impedans) ölçümlerden belirlenmiş. Tiyosemikarbazanın korozyon inhibisyonunu, maksimum düzeyde sağladığı ve karışık tip inhibitör olduğu belirlenmiş. Korozyon inhibisyon verimi ve moleküler yapı arasında ilişki kurulmuş. Alaşım yüzeyine adsorblanmış molekülün şematik gösterim modeli önerilmiş. Deneysel sonuçların kinetik termodinamik izotermelerle uyduğu gözlenmiş. ΔG_{ads} 'un negatif değerleri, potansiyodinamik çalışmalardan türler için elde edilmiş ve impedans çalışmaları alaşım yüzeyine inhibitörün kendiliğinden adsorbe olduğunu göstermiştir.

Moussa, M.N.H., El-Far, A.A., Shafei, A.A., 2007; HCl asitte karbon çeliğinin korozyonu için bazı suda çözülebilir hidrazonların inhibisyon verimleri kütle kaybı ve polarizasyon ölçümleriyle test edilmiştir. İnhibisyon etkisi siklik voltametri kullanılarak Pt elektrotta adsorbsiyon ölçümleriyle desteklenerek eklentilerin adsorbsiyonuna bağlanmış. Elektrokimyasal ölçümler inhibitörlerin katodik inhibitörler olarak davrandığını göstermiştir. Adsorbsiyon, hem temkin adsorbsiyon izotermine hem de kinetik termodinamik modele uymaktadır. İnhibisyon davranışı ve sırası önerilen iskelet gösterimi ile açıklanmıştır.

Scendo, M., 2007; 0.5 M Na₂SO₄ çözeltisinde (pH 6.8 ve 1.0) bakırın kendiliğinden çözünmesi üzerine adenin (AD) ve pürin'in (PU) konsantrasyonunun etkisi çalışılmış. Araştırmalar kütle kaybı ölçümleri, quartz kristal mikrobals (QCM) ve SEM tekniklerini içermektedir. İnhibisyon verimleri PU ve AD'nin konsantrasyonlarının artmasıyla arttığı belirlenmiş. İnhibitörlerin bir yapışkan tabakasının koruyucu bir etki yaptığını göstermiştir. İnhibitörlerin adsorbsiyonu langmuir adsorbsiyon izotermine uymaktadır. Adsorbsiyon serbest enerji değerleri, bakır yüzeyine PU ve AD'nin kimyasal adsorbsiyonunu önermiştir.

Bentiss, F., ve ark., 2007; 2,5- disubstitue edilmiş 1,3,4-tiadiazoller AC impedans tekniği kullanılarak yumuşak çeliğin korozyon inhibitörü olarak araştırılmış. Bu türlerin dördü iyi inhibisyon özelliği göstermiş. Onların ikisi, 2,5-bis(4-nitrofenil)-1,3,4-tiadiazol ve 2,5-bis(4-klorofenil)-1,3,4-tiadiazol, özellikle düşük konsantrasyonda korozyona karşı etkili olmuştur. Bu metottan elde edilen deneysel bilgi bir frekans dağılımı ve frekans dağılımı ile modellenen bir element, bir sabit faz elementi kullanılmış. Deneysel inhibisyon verimleri ve dipol moment, E_{HUMO} , E_{LUMO} gibi kuantum kimyasal parametreleri arasındaki ilişki araştırılmış.

Bentiss, F., ve ark., 2007; Bu çalışma HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin çözünmesi ve korozyonu için bazı 4H-triazol türevlerinin, sırasıyla 3,5-difenil-4H-1,2,4-triazol (DHT), 3,5-bis (4-pyridil)-4H-1,2,4-triazol (4-PTH) ve 3,5-bis (4-metiltiyofenil)-4H-1,2,4-triazole (4-MTHT), kullanılarak çalışılmış. Farklı türevlerin inhibisyon verimleri polarizasyon eğrileri, AC impedans ölçümleri gibi elektrokimyasal teknikler ve kütle kaybı ile belirlenmiş. Deneysel sonuçlar 4-MTHT'nin en etkili inhibitör olduğunu ve inhibisyon verimi sırasının 4-MTHT>4-PHT>DHT şeklinde olduğunu göstermiştir. İnhibisyon verimlerindeki değişimi inhibitör molekülündeki süstitüentlerin doğasına ve tipine bağlamışlar. Polarizasyon eğrileri bu triazollerin karışık tip inhibitör olduğunu göstermektedir. İnhibisyon veriminin, 4-H triazol türevlerinin konsantrasyonlarının artmasıyla arttığını ve 5.10^{-4} M'da 4-MTHT için % 99,6 maksimum değerine ulaştığını belirlemişler. Kütle kaybından elde edilen sonuçların elektrokimyasal çalışmalardan elde edilen sonuçlarla uyduğu belirtilmiş. 4H-triazol türevlerinin elektrot yüzeyine adsorbsiyonu langmuir adsorbsiyon izotermine uymaktadır.

Zhang, G., ve ark., 2007; CO₂ ile doyurulmuş % 5 NaCl çözeltisinde API X65 çeliği için bir imidazol türevinin inhibisyon verimi EIS ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri kullanılarak çalışılmış. Bu imidazol türevinin, karma tip inhibitör olarak hareket ettiği ve onun adsorbsiyonunun langmuir adsorbsiyon izotermine uyduğu belirlenmiş. Elektrot yüzeyine adsorblanmış inhibitörün anodik ve katodik reaksiyonların kinetiğini etkilediği ve aktivasyon enerjisini arttırdığı gözlenmiş. Potansiyodinamik polarizasyon ve EIS ölçümleri imidazol türevinin CO₂ ile

doyurulmuş % 5 NaCl çözeltisinde API X65 çeliğinin korozyonunu önlediğini ve inhibisyon veriminin inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla arttığını göstermiştir.

Ma, H., ve ark., 2007; 1-metil-5 merkapt-1,2,3,4-tetrazol'ün (MMT) kendiliğinden oluşmuş filmleri demir yüzeyinde hazırlanmış. 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde filmin inhibisyon kabiliyeti elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile araştırılmış. Sonuçlar çözeltinin pH değerleri ve inhibitörün konsantrasyonu ile tartışılmış. Quantum kimyasal hesaplama inhibitörün demir yüzeyine adsorbsiyon mekanizmasını açıklamak için uygulanmış. Sonuçlar MMT'nin iyi bir inhibitör olduğunu ve $1,0 \times 10^{-2}$ M asidik çözeltide kendiliğinden oluşmuş filmlerin iyi bir koruma etkisi gösterdiği ve inhibisyon veriminin % 98 olduğunu göstermiştir. Yoğunluk fonksiyonel teori MMT'nin demir yüzeyine oldukça negatif olarak yüklenmiş azot atomuyla adsorblandığını kanıtlamıştır.

Morad, M., S., 2008, Kükürt içeren amino asitler % 5'lik sülfamik asit çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyon inhibisyonu elektrokimyasal impedans, potansiyodinamik polarizasyon gibi farklı teknikler kullanılarak 40°C'de araştırılmış. İnhibitörlerin inhibisyon etkinlikler sırası N-asetilsistein (ACC), sistein (RSH), benzilsistein (BZC), sistin (RSSR) ve metionin (CH₃SR) şeklinde bulunmuştur. Bu inhibitörlerin anodik çözünmeyi engelledikleri belirlenmiştir. Metal çözelti ara yüzeyine eşdeğer devre önerilmiştir. ACC ve BZC inhibitörlerinin adsorpsiyonu Temkin izotermine uyarken diğerlerinin langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. İnhibitörlü ortamlarda yumuşak çeliğin sıfır yük potansiyeli belirlenerek inhibitörlerin inhibisyon mekanizmaları tartışılmıştır.

Ganesha A., ve ark., 2008; Hidroklorik asitte yumuşak çeliğin korozyonuna 3-formil-8-hidroksi kinolin (FQ) ve 8-hidroksikinolinin (HQ) inhibisyon etkisi araştırılmış. Kütle kaybı, polarizasyon ve elektrokimyasal impedans teknikleri kullanılmış. Sonuçlar inhibisyon veriminin inhibitör konsantrasyonunun ve sıcaklığın artmasıyla azaldığını göstermiştir. İnhibitörlerin adsorbsiyonunun langmuir adsorbsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. FQ'nun, HQ'dan daha fazla inhibisyon etkisi gösterdiği görülmüştür.

Tao Z.H., Zhang S.T., Li W.H., Hou B., 2009; Oksotriazol (DTP) sentezlenmiş ve sülfirik asit çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyon inhibisyonu elektrokimyasal

impedans, potansiyodinamik polarizasyon, kütle kaybı gibi farklı teknikler ve SEM kullanılarak araştırılmış. Elde edilen sonuçlar (DTP)'nin yumuşak çeliğin korozyon hızını azalttığını göstermiştir. Polarizasyon ölçümleri (DTP)'nin karışık tip inhibitör olarak davrandığını göstermiş. (DTP)'nin 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonun langmuir adsorbsiyon izoterminde uyduğu belirtilmiştir. Korozyon inhibisyonu, farklı sıcaklıklarda elde edilen kütle kaybı verilerinden belirlenen termodinamik parametrelerle tartışılmış.

Singh, A. K., Quraishi, M. A., 2009; 2,2' benzotiazolil disülfid (BTDS) sentezlenmiş ve yumuşak çeliğin korozyonu üzerine inhibisyon etkisi 1,0 M HCl 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde 308 K'de çalışılmıştır. Bu amaç için elektrokimyasal impedans, potansiyodinamik polarizasyon, kütle kaybı (WL) teknikleri kullanılmış. Elde edilen sonuçlar 1,0 M HCl çözeltisine kıyasla (BTDS)'nin 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde daha iyi verim gösterdiği belirlenmiş. Polarizasyon ölçümleri (BTDS)'nin her iki ortamda karışık tip inhibitör olarak davrandığını göstermişti. Korozyon inhibisyonu termodinamik parametrelerle tartışılmıştır.

Hegazy M.A., 2009; Bu çalışmada katyonik gemini sürfaktanların bis(*p*-(*N,N,N*-desildimetilamonyum bromit) benzilidini tiyoüre (10-S-10), bis(*p*-(*N,N,N*-dodeildimetilamonyum bromit) benzilidini tiyoüre (12-S-12) and bis(*p*-(*N,N,N*-tetradesildimetilamonyum bromit) benzilidini tiyoüre (14-S-14) karbon çeliğin korozyonu üzerine inhibisyon etkisi 1,0 M HCl çözeltisinde çalışıldı. Bu amaç için elektrokimyasal impedans, potansiyodinamik polarizasyon, kütle kaybı (ML) teknikleri kullanılmış. Elde edilen sonuçlar 1,0 M HCl çözeltisinde (SB)'nin iyi bir inhibitör olduğunu göstermiştir. Polarizasyon ölçümleri türlerin karışık tip inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. En yüksek inhibisyon veriminin 5×10^{-3} M 14-S-14'ün varlığında % 97,75 olarak belirtilmiştir. Türlerin karbon çelik yüzeyine adsorpsiyonunun langmuir adsorbsiyon izoterminde uyduğu bulunmuş. Türlerin yüzey gerilimleri belirlenmiştir. Yüzey morfolojisinin gözlenmesi için SEM araştırmasının yapıldığı belirtilmiştir.

Ahamad, I. Quraishi, M.A., 2009; Bis (benzimidazol-2-yl) disüfit (BIMDS)'nin yumuşak çeliğin korozyonu üzerine inhibisyon etkisi 1,0 M HCl ve 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde çalışılmış. Bu amaç için elektrokimyasal impedans, potansiyodinamik

polarizasyon, kütle kaybı(WL) teknikleri kullanılmış. Elde edilen sonuçlar 1,0 M HCl ve 0,5 M H₂SO₄ çözeltilerinde (BIMDS)'nin iyi bir inhibitör olduğunu göstermiştir. 1,0 M HCl çözeltisinde 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinden daha iyi inhibisyon verimi göstermiş. Polarizasyon ölçümleri her iki ortamda da (BIMDS)'nin karışık tip inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. Her iki ortamda da (BIMDS)'nin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun langmuir adsorbsiyon izotermine uyduğu bulunmuş. Ahamad, I., Gupta, C., Prasad, R., Quraishi, M. A., 2010; Bu çalışmada 2-[2-(2-(3-fenilalliidin) hidrazin karbonotiol) hidrazinkarbonil] benzoik asid şif bazı (SB)'nin yumuşak çeliğin korozyonu üzerine inhibisyon etkisi 1,0 M HCl çözeltisinde çalışıldı. Bu amaç için elektrokimyasal impedans, potansiyodinamik polarizasyon, kütle kaybı (ML) teknikleri kullanılmış. Elde edilen sonuçlar 1,0 M HCl çözeltisinde (SB)'nin iyi bir inhibitör olduğunu göstermiştir. Polarizasyon ölçümleri (SB)'nin karışık tip inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. İnhibisyon veriminin $1,36 \times 10^{-6}$ M (SB)'nin varlığında % 99,5 olarak belirtilmiştir. (SB)'nin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun langmuir adsorbsiyon izotermine uyduğu bulunmuş. FTIR çalışmalarında çalışılan türün metal yüzeyinde koruyucu bir film oluşturduğu gözlenmiştir.

Hosseini, S.M.A., Bahrami, M.J., Pilvar, P., 2010; 1,0 M HCl çözeltisinde karbon çeliğinin korozyon inhibisyonuna 1-((2-hidroksinaftalin-1-yl)(fenil)metil)üre (HNPU)'nin etkisi elektrokimyasal impedans, potansiyodinamik polarizasyon, kütle kaybı gibi farklı teknikler ve infrared spektroskopisi ile çalışılmış. Elde edilen sonuçlar (HNPU)'nun karbon çeliğin korozyon hızını etkili bir şekilde azalttığını göstermiştir. İnhibisyon verimi inhibitör konsantrasyonu ile artmıştır. Polarizasyon ölçümleri (HNPU)'nun karışık tip inhibitör olarak davrandığını göstermiş. (HNPU)'nun 1,0 M HCl çözeltisinde karbon çelik yüzeyine adsorpsiyonunun langmuir adsorbsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. Korozyon inhibisyonu termodinamik parametrelerle tartışılmış. İnfrared verilerinin, SEM karakterizasyon çalışmasının (HNPU)'nun karbon çeliği yüzeyine adsorpsiyonunu doğruladığı belirtilmiştir.

Bouhrira, K., ve ark., 2010; 0,5 M HCl çözeltisinde karbon çeliğinin korozyon inhibisyonuna 2-fenil-3-nitrozo-imidazo [1,2-a] piridine'in (PNIP) etkisi elektrokimyasal impedans potansiyodinamik polarizasyon gibi farklı elektrokimyasal

teknikler ve kütle kaybı ile çalışılmış. Elde edilen sonuçlar PNIP'ın karbon çeliğin korozyon hızını etkili bir şekilde azalttığını göstermiştir. İnhibisyon verimi inhibitör konsantrasyonu ile artmış ve $1,0 \times 10^{-3}$ M da % 88'e ulaştığı gözlenmiştir. PNIP'ın 0,5 M HCl çözeltisinde karbon çelik yüzeyine adsorpsiyonun langmuir adsorbsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. Çeşitli tekniklerden elde edilen % IE değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu ve yüzeyin SEM karakterizasyonu çalışmasının yapıldığı belirtilmiştir.

Heikal, F.,E.,T., Fouda A.,S., Radwan, M.,S., 2010; Üç tiadiazol (I-III)'ün C-çeliğinin korozyonu üzerine inhibisyon etkisi 0,5 M NaCl çözeltisinde çalışıldı. Bu amaç için elektrokimyasal impedans, potansiyodinamik polarizasyon teknikleri kullanılmış. Polarizasyon ölçümleri türlerin anodik tip inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. İnhibisyon veriminin inhibitör konsantrasyonu ile arttığı sıcaklıkla azaldığı belirtilmiştir. Türlerin C-çelik yüzeyine adsorpsiyonunun langmuir adsorbsiyon izotermine uyduğu bulunmuş. Korozyon inhibisyonu termodinamik parametrelerle tartışılmış. Türlerin 0,5 M NaCl çözeltisinde C-çeliğin daha yüksek anodik polarizasyonunda pit potansiyelinin pozitif potansiyellere kaydığını ve pit korozyonunu hızlandırdığı gözlenmiştir. Kuantum sonuçları ile EIS sonuçlarının uyumlu olduğu ve yüzey morfolojisi için SEM araştırmasının yapıldığı belirtilmiştir. Samide, A., 2010; Bir şif bazı olan N-(2-hidroksibenzilidin) Tiyosemikarbazid'in karbon çeliğin korozyonu üzerine inhibisyon etkisi sulandırılmış asit çözeltisinde (DAS) elektrokimyasal teknikleri kullanılarak çalışılmış. Korozyondan önce ve sonra yüzey morfolojisi SEM ile gözlenmiş. Polarizasyon eğrileri Tiyosemikarbazid'in karışık tip olarak davrandığını göstermiştir. Tiyosemikarbazid'in adsorpsiyonunun langmuir adsorbsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. İnhibisyon veriminin inhibitör konsantrasyonu ile arttığı gözlenmiş. İnhibisyon mekanizması elde edilen deneysel sonuçlar, kinetik parametreler ve UV-VIS spektrofotometri kullanılarak tartışılmıştır.

Deng S., L., Xianghong, Fu, H., 2011; 1,0–5,0 M M HCl çözeltisinde soğuk silindirik çeliğin (CRS) korozyon inhibisyonuna asit viyole 6B (AV6B)'nin etkisi elektrokimyasal impedans, potansiyodinamik polarizasyon gibi farklı elektrokimyasal teknikler ve kütle kaybı ile ilk zaman testleri için çalışılmış. Elde

edilen sonuçlar (AV6B)'nin iyi bir inhibitör olduğunu göstermiştir. Polarizasyon eğriler (AV6B)'nin karışık tip inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. EIS eğrileri tek bir kapasitif etki göstermiş ve koruyucu kabiliyetini göstermiştir. İnhibisyon verimi üzerine asit konsantrasyonunun ve daldırma zamanının etkisi tartışılmış. Elde edilen sonuçlar 1,0 M HCl çözeltisinde (AV6B)'nin iyi bir inhibitör olduğunu göstermiştir. Korozyon inhibisyonu termodinamik ve kinetik parametrelerle tartışılmış. İnhibisyon verimi inhibitör konsantrasyonu ile artmış. (AV6B)'nin adsorpsiyonunun langmuir adsorbsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur.

Surme Y., Gurten A.A., Bayol E. 2011; Nan-iyonik polietilen glikoltert-oktilfenil eter (Triton X-114) gibi sürfaktanlar etkili korozyon inhibitörü olarak 0,5 M H₂SO₄ ortamında çalışılmış. Triton X-114'ün elektrokimyasal davranışını belirlemek için elektrokimyasal impedans, potansiyodinamik polarizasyon ve lineer polarizasyon (LPR) teknikleri kullanılmış. Maksimum inhibisyon verimi $5,0 \times 10^{-4}$ M'da % 96 olarak bulunmuştur. Triton X-114'ün yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun langmuir adsorbsiyon izotermine uyduğu bulunmuş. ΔG_{ads} değeri -50,1 kJ/molK olarak belirlenmiştir.

Solmaz, R., Altunbas E., Kardas, G., 2011; Bu çalışmada 2-((5-merkapt-1,3,4-tiadiazol-2-ylimino)methyl) fenol şif bazı (MTMP)'nin yumuşak çeliğin korozyonu üzerine inhibisyon etkisi 0,5 M HCl çözeltisinde çalışıldı. Bu amaç için elektrokimyasal impedans, potansiyodinamik polarizasyon, kütle kaybı (ML) ve lineer polarizasyon (LPR) teknikleri kullanılmış. Elde edilen sonuçlar 0,5 M HCl çözeltisinde (MTMP)'nin iyi bir inhibitör olduğunu göstermiştir. Polarizasyon ölçümleri (MTMP)'nin karışık tip inhibitör olarak davrandığını ve katodik reaksiyon kontrollü olduğunu göstermiştir. İnhibisyon veriminin inhibitör konsantrasyonuna bağlı olduğu ve 1,0 mM (MTMP)'nin varlığında % 97 ye ulaşıldığı belirtilmiştir. (MTMP)'nin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun langmuir adsorbsiyon izotermine uyduğu bulunmuş.

Naqvi I., Saleemi A.R., Naveed S. (2011) Cefiksim'in yumuşak çeliğin korozyonu üzerine inhibisyon etkisi 1,0 M HCl çözeltisinde farklı sıcaklık aralığında (303 K-333 K) elektrokimyasal impedans, potansiyodinamik polarizasyon, kütle kaybı (ML) ve lineer polarizasyon (LPR) teknikleri kullanılarak çalışılmış. Elde edilen sonuçlar

30 °C’de $8,8 \times 10^{-4}$ M optimum inhibitör konsantrasyonunda inhibisyon veriminin % 90’ın üzerine çıktığı belirtilmiştir. Cefiksim’in yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun langmuir adsorbsiyon izoterminine uyduğu bulunmuş. Kinetik ve termodinamik değerler hesaplanmış ve tartışılmıştır. Polarizasyon ölçümleri (MTMP)’nin karışık tip inhibitör olarak davrandığını göstermiş. Ayrıca EIS çalışmalarına da uygun eşdeğer devre önerilmiştir.

3.MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Elektrolit: 0,1 M HCl çözeltisi ve farklı derişimlerde Rodanin-N-asetik asit (R-NA), 2-Tiyohidantoin (2-THD), 3-Tiyofen asetik asit (3-THAA), 2-Tiyofen asetik asit (2-THAA) içeren 0,1 M HCl çözeltileri.

Elektrot Metalleri:Çalışma Elektrodu: Yumuşak Çelik (0,17 C;0,59 Si;1,6 Mn;0,040 P ve Fe)

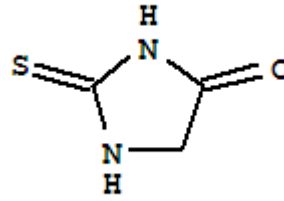
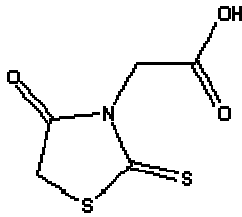
Referans Elektrot: Gümüş - gümüş klorür elektrot (Ag, AgCl/Cl⁻)

Karşı Elektrot: 2 cm² yüzey alanına sahip platin elektrot karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

Çalışmamızda kullanacağımız inhibitörler:

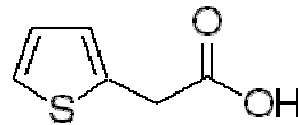
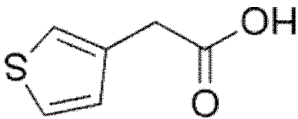
Rodanin-N-asetikasit(R-NA)

2-Tiyohidantoin(2-THD)



Tiyofen-3-asetik asit(3-THAA)

Tiyofen-2-asetik asit(2-THAA)



Şekil 3.1. İnhibitörlerin molekül yapısı

Elektrokimyasal İmpedans Spektrometresi (EIS): İmpedans eğrileri ve Tafel eğrilerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

Termostat: Çalışma sıcaklığını ayarlamak için kullanılmıştır.

Elektrokimyasal Analiz Cihazı (CHI 604 Electrochemical Analyzer, Seri No. 64721A): AC impedans ölçümleri ve akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

Mekanik Parlaticı: Elektrotların yüzeyinin parlatılmasında kullanılmıştır.

3.2.METOD

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Çalışma elektrotları silindirik metal çubuklardan 5 cm uzunluğunda kesilmiş, taban alanlarından bir tanesi delinerek iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirilmiştir. Sadece diğer taban alanı (çalışma yüzeyi) açıkta kalacak şekilde polyester blok ile kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan yumuşak çelik elektrotunun yüzey alanı $0,502 \text{ cm}^2$ 'dir. Çalışma elektrotlarının yüzeyleri bütün ölçümlerden önce mekanik parlaticıda değişik tanecik boyutlu (600-1200) zımpara kâğıtları ile parlatıldıktan sonra sırasıyla saf su ile yıkanmış, etanolden geçirilmiş ve saf su ile tekrar yıkandıktan sonra filtre kâğıdı ile kurutulup çözeltiye daldırılmıştır.

3.2.2. Elektrolit Ortamının Hazırlanması

298 K'de çalışma ortamı olarak 0,1 M HCl çözeltisi ve $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$; $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ derişimlerde R-NA, 2-THD, 3-THAA, 2-THAA içeren çözeltiler kullanılmıştır.

298 K-308 K sıcaklık aralığında yapılan deneylerde çalışma ortamı olarak 0,1 M HCl çözeltisi ve $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ sabit derişimde R-NA, 2-THD, 3-THAA, 2-THAA içeren çözeltiler kullanılmıştır.

3.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler

Bütün elektrokimyasal ölçümler, üç elektrot tekniği kullanılarak çalışma elektrotunun atmosfere açık koşullarda hazırlanan elektrolit ortamlarında karıştırılmadan 1 saat bekleme süresi sonunda alınmıştır.

Alternatif Akım İmpedansı Yöntemi (EIS): Alternatif akım impedansı tekniğinde, deneyler açık devre potansiyelinde, 10^5 - 10^{-1} Hz frekans aralığında 10 mV genlik uygulanarak yapılmıştır. Elde edilen veriler Nyquist, Bode ve Faz Açısı diyagramları şeklinde gösterilmiştir.

Lineer Polarizasyon Direnci Yöntemi: Açık devre potansiyelinden ± 7 mV potansiyel aralığında 1 mV tarama hızıyla taranarak elde edilmiştir. Polarizasyon direnç değerleri, elde edilen eğrilerin eğiminden hesaplanmıştır.

Akım Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi: Anodik ve katodik akım-potansiyel eğrileri, ayrı ayrı elde edilmiştir. Çalışılan ortamlarda açık devre potansiyelleri belirlenerek 1 mV/s tarama hızı ile açık devre potansiyelinden -0,20 V'a kadar polarize edilerek anodik eğriler elde edilmiştir. Çalışma elektrotu yeniden parlatılıp, hazırlanan yeni çözeltiye daldırılmış ve bekleme süresi sonunda aynı tarama hızıyla açık devre potansiyelinden -0,80 V'a kadar polarize edilerek katodik eğriler elde edilmiştir. Elde edilen katodik akım potansiyel eğrilerinin çizgisel bölgelerinin (akımın on kat arttığı) açık devre potansiyeline ekstrapole edilmesi ile korozyon akımları hesaplanmıştır.

Her inhibitor için etkin derişimde ($1,0 \times 10^{-2}$ M) inhibitör içeren 0,1 M HCl çözeltileri hazırlanarak farklı sıcaklıklarda 5 mV/s tarama hızıyla açık devre potansiyelinden -0,80 V'a kadar polarize edilerek katodik eğriler elde edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik akım potansiyel eğrilerinden belirlenen korozyon akımlarına ($-lni_{kor}$) karşı sıcaklık ($1/T$) grafiği çizilerek inhibitörlerin metal yüzeyine adsorpsiyon mekanizmalarına sıcaklığın etkisi araştırılmıştır.

Sıfır Yük Potansiyelinin Belirlenmesi: Alternatif akım impedansı tekniği ile açık devre potansiyelinde ve farklı potansiyellerde elde edilen Nyquist diyagramlarından belirlenen C_{dl} değerlerine karşılık potansiyel grafikleri çizilerek sıfır yük potansiyelleri belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Yumuşak Çeliğin 0,1 M HCl Çözeltisi İçerisinde Elektrokimyasal Davranışı

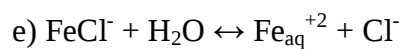
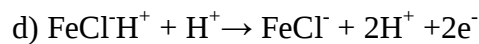
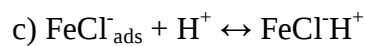
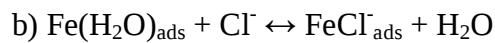
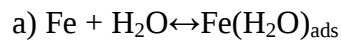
4.1.1. Akım Potansiyel Eğrileri

Yumuşak çeliğin 0,1 M HCl çözeltisinde atmosfere açık koşullarda -0,513 V açık devre potansiyelinden itibaren katodik(a) ve anodik(b) yönde elde edilen akım potansiyel eğrileri Şekil 4.1’de verilmektedir. Şekil 4.1.a’da katodik yönde açık devre potansiyelinden -0,80 V’a kadar oluşan akım yoğunluğundaki artış, hidrojen indirgenmesi ile ilgilidir. Şekil 4.1.b’de ise aynı koşullarda açık devre potansiyelinden -0,20 V’a kadar oluşan akım yoğunluğundaki artış, demirin yükseltgenmesine karşılık gelmektedir. Yumuşak çelik elektrotta 0,1 M HCl çözeltisinde gerçekleşen anodik ve katodik tepkimeler aşağıda verilmektedir.

Demirin Klorürlü Çözeltelerde Korozyonu:

Metal yüzeyinde seçimli olarak adsorplanabilen iyonlar olduğunda tepkime kinetiği çoğunlukla değişmektedir. Özellikle Cl^- ve F^- gibi halojen iyonları metal yüzeyindeki koruyucu oksit tabakasını parçalayarak çözünmeyi hızlandırmaktadır. Cl^- iyonları çoğu metal/ortam koşullarında korozyonu arttırıcıdır. Asitli ortamlarda ve yüksek Cl^- derişimlerinde ($\text{C}_{\text{Cl}^-} = 5\text{M}$) demirin çözünmesinin aşağıda verilen iki ayrı mekanizmaya göre olabileceği ileri sürülmektedir.

1. Ara ürünlerin Langmuir koşullarında adsorplandığı ve adsorpsiyon enerjisine gerek olmadığı varsayımına dayanan çözünme mekanizması:



(c) reaksiyonunda oluşan FeCl^+H^+ ara ürünün langmuir izotermine göre adsorplandığı kabul edilmektedir.

2. Ara ürünlerin Temkin koşullarında adsorplandığı, yani adsorpsiyon enerjisine gerek olduğu varsayımına dayanan çözünme mekanizması:

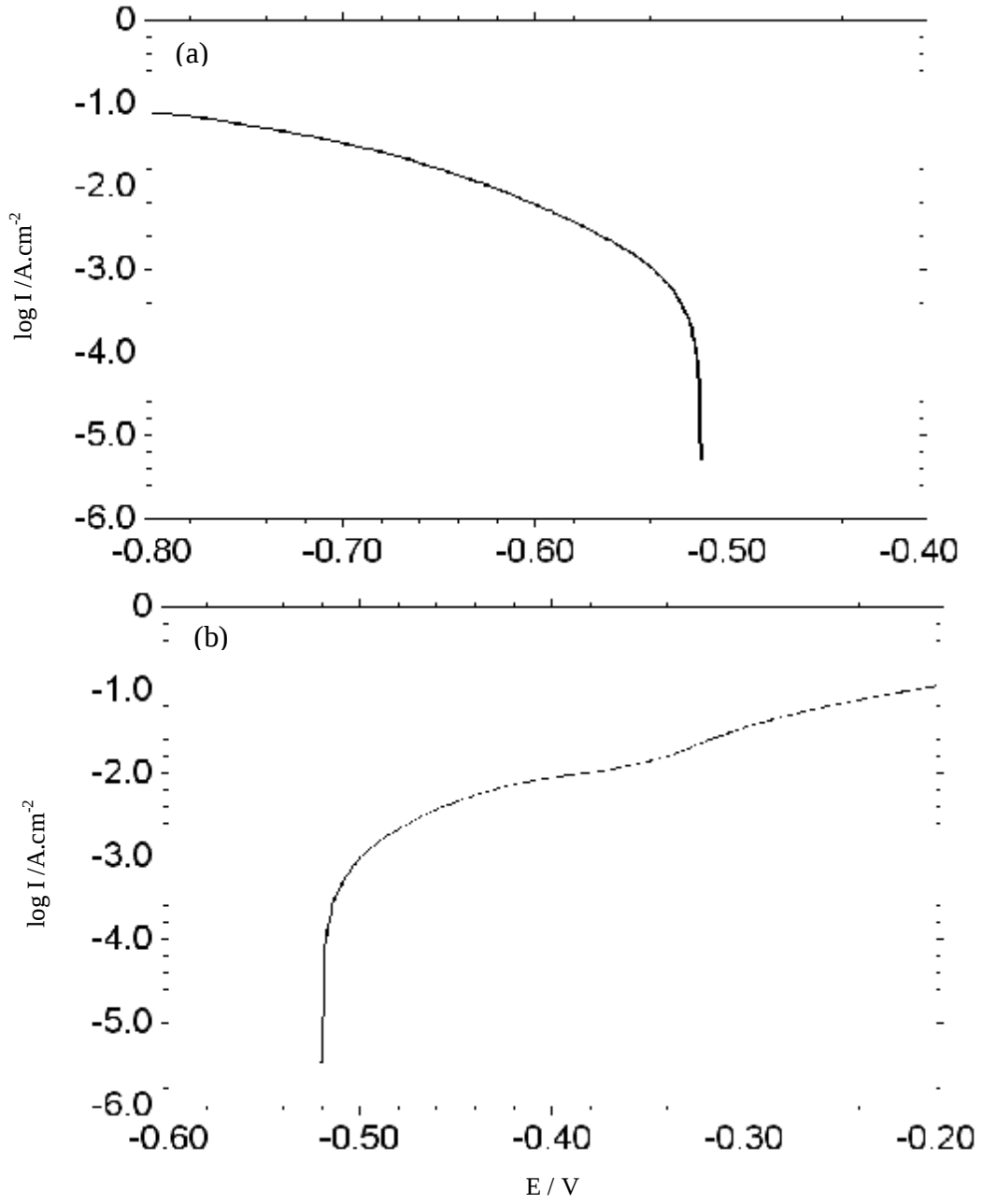
- a) $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}}$
- b) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{FeCl}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$
- c) $\text{FeCl}_{\text{ads}} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}(\text{ClH}^+)_{\text{ads}}$
- d) $\text{Fe}(\text{ClH}^+)_{\text{ads}} \rightarrow \text{FeCl}^+ + \text{H}^+ + \text{e}^-$
- e) $\text{FeCl}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_{\text{aq}}^{+2} + \text{Cl}^-$

Burada reaksiyon (b) de oluşan FeCl_{ads} ara ürünün Temkin izotermine uyarak adsorplandığı kabul edilmektedir.

3. Cl^- derişiminin yeterince yüksek olmadığı ortamlarda demirin çözünme mekanizması biraz daha farklı olarak aşağıdaki gibi olacağı öngörülmektedir.

- a) $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}} + \text{H}^+$
- b) $\text{Fe} + \text{Cl}^- \leftrightarrow (\text{FeCl})_{\text{ads}}$
- c) $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}} + (\text{FeCl})_{\text{ads}} \leftrightarrow \text{Fe} + \text{FeOH}^+ + \text{Cl}^- + 2\text{e}^-$
- d) $\text{FeOH}^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}_{\text{aq}}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$

Klorürlü ortamlarda demirin pasifleşmesi çok zordur Özellikle yüksek klorür derişimlerinde pasifleşme olanaksız olduğu için mekanizma verilirken daha çok aktif çözünme bölgesi dikkate alınmaktadır.



Şekil 4.1. 0,1 M HCl içerisinde yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri.

4.1.2. A.C İmpedans Eğrileri

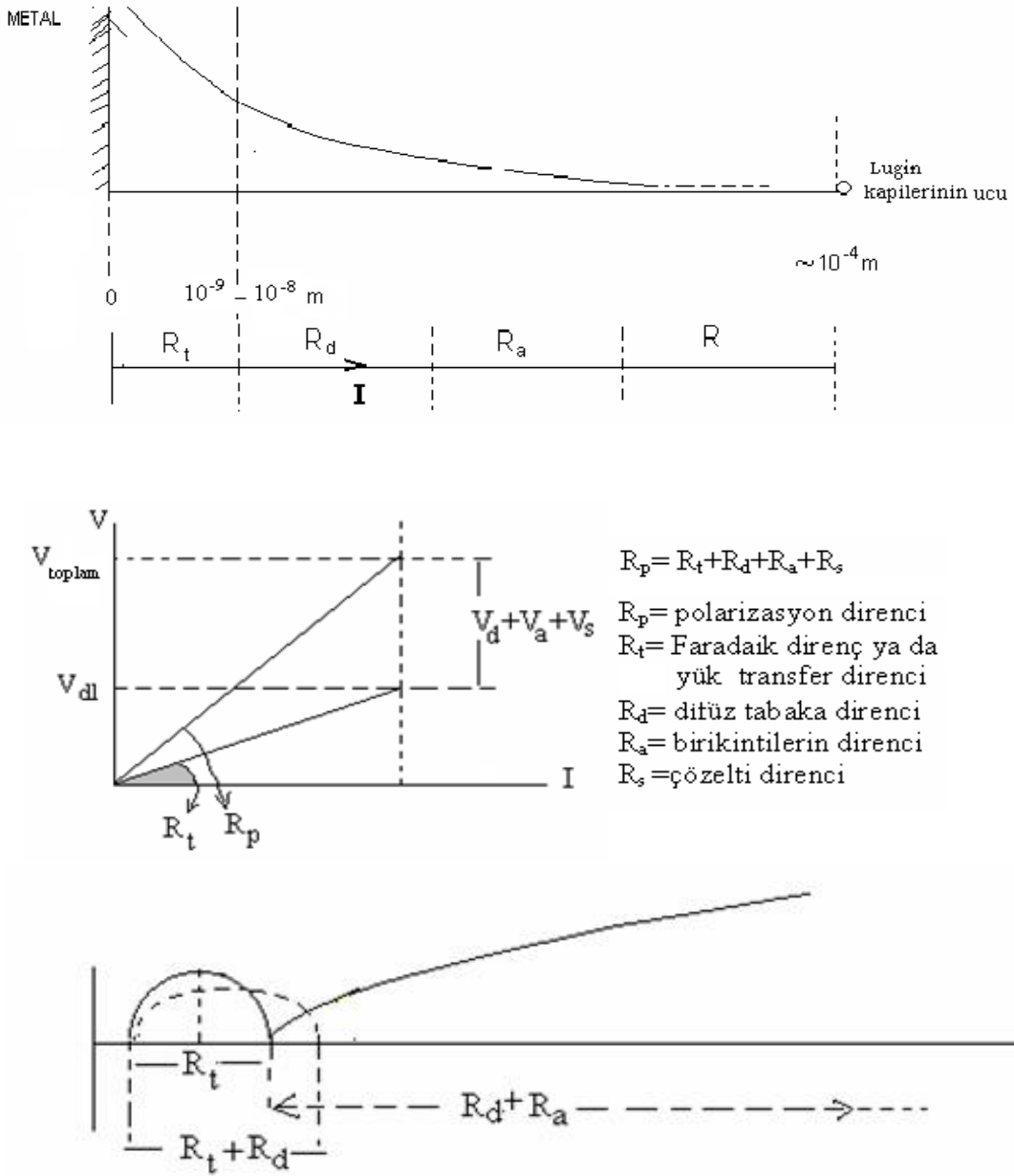
AC impedans yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmedüğinden metalin direnci ve yüzey yapısı ile ilgili daha doğru sonuçlar elde edilebileceği düşünülmektedir. Bu yöntem ile

belirlenen direnç polarizasyon direnci olup, buna ilave olarak yük transfer direnci, yüzeydeki kaplama veya film direnci ve iyon difüzyonuna karşı gösterilen dirençler ile ilgili ayrıca bilgi edinilebilmektedir (Erbil, 1987).

Elde edilen impedans eğrilerini açıklamak için Erbil tarafından ileri sürülen yarım-elips modeli kullanılacaktır (Erbil, 1987).

Metal/çözelti ara yüzeyi Şekil 4.2’de görüldüğü gibi tasarlanabileceği ileri sürülmüştür (Erbil, 2002). Metal/çözelti ara yüzeyi ile çift tabaka bölgesinin sınırı (OHP), metalin yüzeyinden yaklaşık 10^{-9} - 10^{-8} m uzaklıktadır. Metal/çözelti arasında elektron alışverişi bu bölgede gerçekleşmektedir. Yüzeyde birikinti olan sistemlerde OHP ve difüz tabaka birbirinden ayrılmamakta ve bir yarım elips oluşmaktadır. Burada ölçülen direnç, yük transfer direnci ve OHP ile Lugin kapileri arasında oluşan difüz tabaka direncini içine alan polarizasyon direnci olarak verilebilir. Yani $R_p = R_t + R_d$ olmalıdır. Burada yük transfer direnci polarizasyon direncinin bir kısmını karşılamaktadır.

Bu çalışmada Nyquist eğrileri, kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, 5 mV sinüzoidal genlik uygulanarak, 10^5 – 10^{-1} Hz frekans aralığında elde edilmiştir.



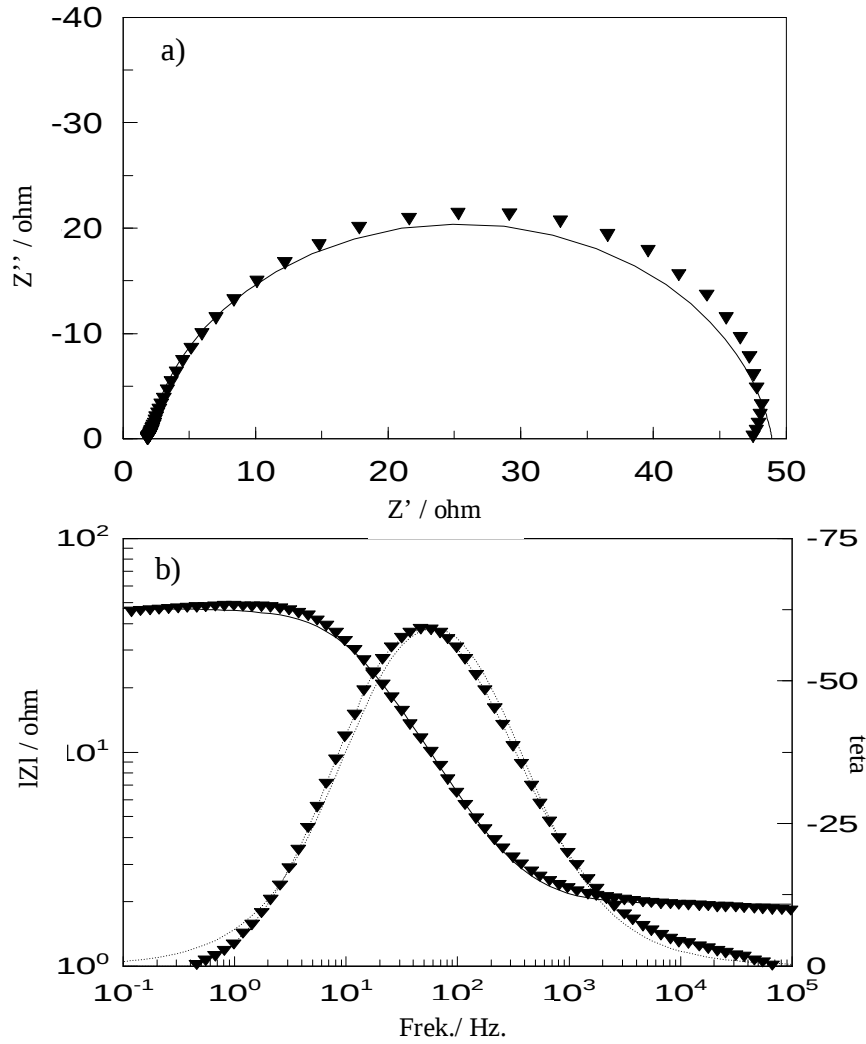
Şekil 4.2. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı

Yapay elektronik eşdeğer devreler kullanılarak elde edilen Nyquist diyagramları alternatif akım impedansı yönteminin teorisinden beklendiği gibi yarım daire şeklindedir. Yapay hücrelerde gerçek kondansatörler kullanılmakta ve gerçek bir kondansatörün plakalarında yükler elektron hareketleri ile denetlenmektedir. Metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektriksel çift tabakadaki potansiyel düşüşü; metal yüzeyi ile hidratlaşmış iyonların merkezlerinin bulunduğu düzlem (OHP)

arasındaki potansiyel düşüşü ve OHP ile çözelti (difüz tabaka) arasındaki potansiyel düşüşü olmak üzere ikiye ayrılır.

Difüz tabaka bölgesinin oluşumu elektrokimyasal (korozyon) ve elektronik (yapay hücre) sistemler arasındaki en büyük farktır. Elektrokimyasal sistemlerde difüz tabakanın etkisi ile metal/çözelti ara yüzeyinin temsil ettiği kondansatör gerçek bir kondansatörden farklı davranmaktadır. Gerçek bir kondansatörün plakalarında yükler elektron hareketleri ile denetlenirken metal/çözelti ara yüzeyinde; metal tarafını elektronlar çözelti tarafını ise iyonlar denetlemektedir. Elektron ve iyonların büyüklük ve hareketlilik bakımından farklılıkları teoriden beklenen değerlerin sapmasına neden olmaktadır (Erbil, 1987).

Nyquist diyagramları değerlendirilirken düşük ve yüksek frekans bölgelerindeki gerçek impedans değerleri farkı sadece yük transfer direnci (R_t) olarak değil, difüz tabaka (R_d) direncini ve birikinti direncini (R_a) de içeren polarizasyon direnci (R_p) olarak değerlendirilmelidir (Şekil 1.5).



Şekil 4.3. 0,1 M HCl içerisinde yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelinde Nyquist ve Bode - Faz Açısı eğrileri.

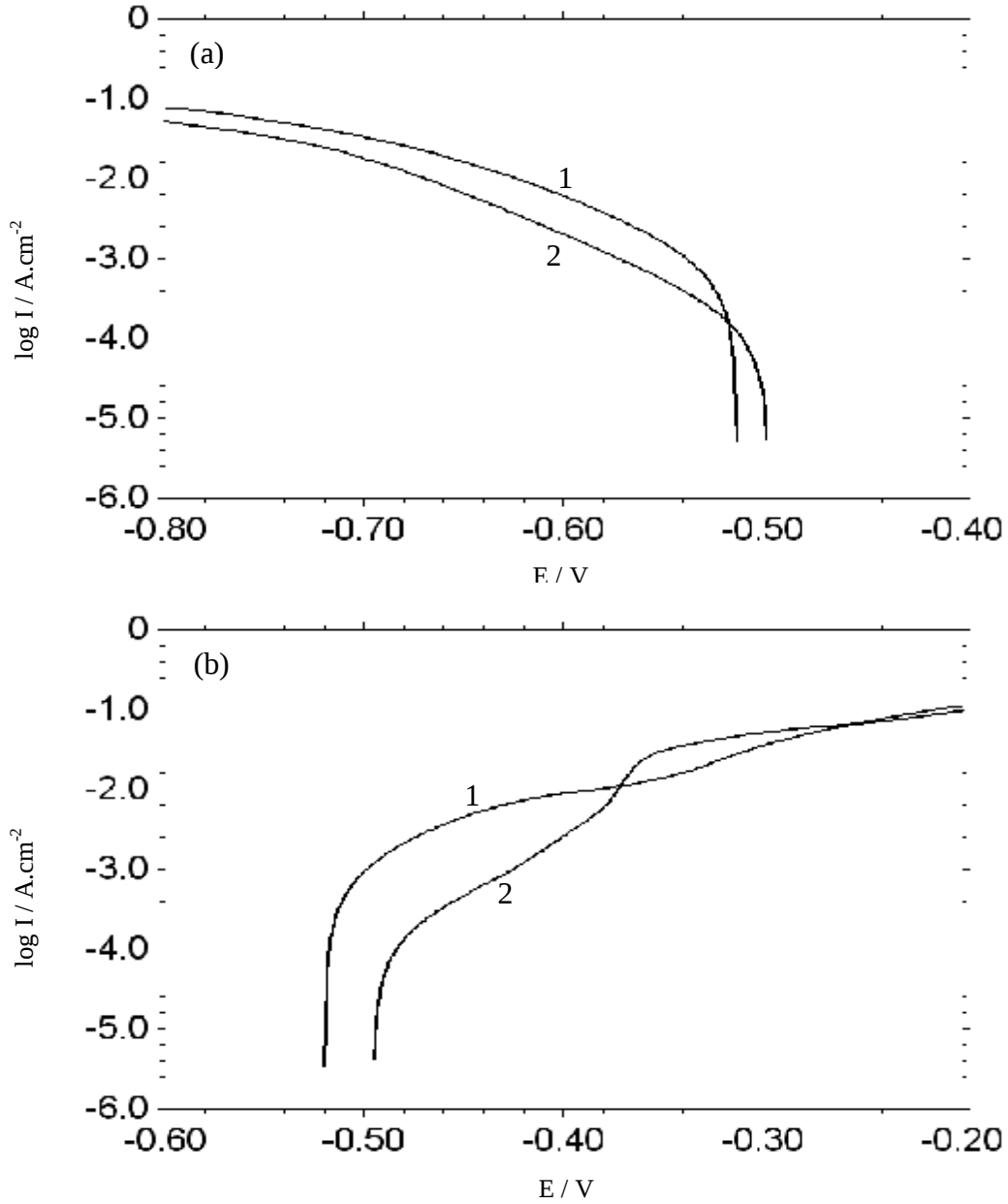
Şekil 4.3’de 0,1 M HCl içerisinde, atmosfere açık koşullarda yumuşak çelik elektrot için açık devre potansiyelinde (-0,513 V) elde edilen Nyquist(a) ve Bode - Faz Açısı(b) eğrileri verilmiştir. Şekil 4.3.a’da görüldüğü gibi Nyquist eğrisi, yüksek frekans bölgesinde başlayan ve düşük frekans bölgesinde kapanan yarım daire şeklinde olup ideal yarım daireden sapma göstermektedir. Eğrinin çapı polarizasyon direnci değerini vermektedir. Eğriden elde edilen direnç değeri 47 Ω ’dur. Belirlenen direnç değerinin düşük olması, 0,1 M HCl içerisinde demir metalinin çözünmesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.3.b’de görülen Bode - Faz Açısı eğrileri ise metal/çözelti

ara yüzeyinde tek bir sabit faz elementini içeren eşdeğer devrenin varlığını ifade etmektedir.

4.2. 0,1 M HCl + Rodanin-N-Asetikasit (R-NA) İçerisinde Yumuşak Çeliğin Davranışı

4.2.1. Akım Potansiyel Eğrileri

0,1 M HCl çözeltisinde $5,0 \times 10^{-4}$ M R-NA içeren ve içermeyen ortamlarda, atmosfere açık koşullarda yumuşak çelik elektrot için elde edilen yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri Şekil 4.4’de verilmektedir. Katodik akım potansiyel eğrilerinde, açık devre potansiyelinden başlayarak daha düşük potansiyellere doğru ilerledikçe akım yoğunluğu değerlerinin inhibitörsüz ortama göre, inhibitörlü ortamda azaldığı görülmektedir (Şekil 4.4.a). Anodik akım potansiyel eğrilerinde ise açık devre potansiyelinden daha büyük potansiyellere doğru ilerledikçe, -0,44 V potansiyel değerine kadar akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu potansiyel değerinden daha büyük potansiyellere doğru akım yoğunluğu değerlerinin inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinde çözünmenin artmasına bağlı olarak yüzeyi çabuk terk etmesi sonucu genişleyen yüzey alanında demir çözünmesinin hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir (Şekil 4.4.b). Şekil 4.4’de, inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelleri sırasıyla -0,497 V ve -0,513 V’dir. 0,1 M HCl çözeltisine $5,0 \times 10^{-4}$ M R-NA eklenmesinin yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelinin 0,016 V daha pozitif potansiyel değerine kaymasına neden olmaktadır. $5,0 \times 10^{-4}$ M R-NA’nın 0,1 M HCl çözeltisine eklenmesi sonucu metal yüzeyi ile etkileşen inhibitör molekülleri tarafından yüzey belirli bir oranda kapanarak korozyon ortamına karşı korunmuştur.



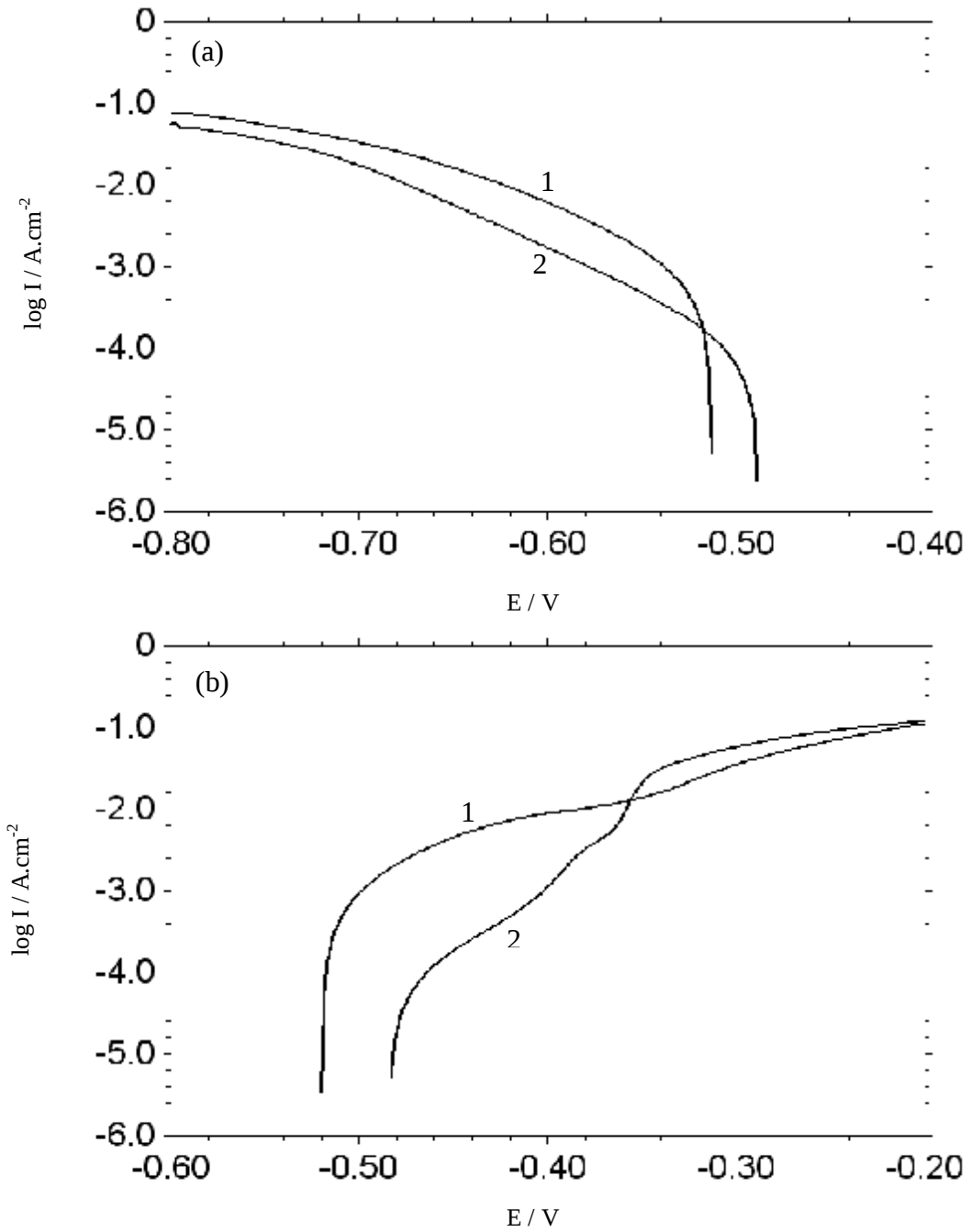
Şekil 4.4. 0,1 M HCl içerisinde, $5,0 \times 10^{-4}$ M R-NA bulunan çözeltideki yumuşak çeliğin elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (2), inhibitörsüz (1).

Bunun sonucunda anodik ve katodik yöndeki akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmektedir.

Şekil 4.5’de yumuşak çeliğin 0,1 M HCl çözeltisinde $1,0 \times 10^{-3}$ M R-NA içeren ve içermeyen ortamlarda, atmosfere açık koşullarda elde edilen yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri verilmektedir. Yumuşak çelik

elektrotun açık devre potansiyelinden, -0,80 V potansiyele kadar taramanın yapıldığı katodik akım potansiyel eğrilerinde inhibitörlü ortamda inhibitörsüz ortama göre akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı gözlenmektedir (Şekil 4.5.a). Açık devre potansiyelinden -0,20 V potansiyel değerine doğru taramanın yapıldığı anodik akım potansiyel eğrilerinde ise, -0,41 V potansiyel değerine kadar akım yoğunluğu değerlerinde azalma görülmektedir. -0,41 V potansiyel değerinden -0,20 V potansiyele doğru gidildikçe artan metal çözünmesi sonucu inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinden hızla ayrılması ve yüzey alanının genişlemesine bağlı olarak akım yoğunluğu değerlerinde hızlı artış gözlenmektedir (Şekil 4.5.b). İnhibitörlü ortamda yumuşak çelik elektrotu ait açık devre potansiyeli -0,487 V'tur (Şekil 4.5.a,b). 0,1 M HCl çözeltisine $1,0 \times 10^{-3}$ M R-NA eklenmesi yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelinin 0,026 V pozitif yöne kaymasına neden olmaktadır. $1,0 \times 10^{-3}$ M inhibitör içeren ortamda, $5,0 \times 10^{-4}$ M R-NA içeren ortama oranla inhibitör derişiminin artması sonucu metal yüzeyi ile inhibitör molekülleri arasındaki etkileşim arttığından, kapanan yüzey büyümekte ve koroziye ortama maruz kalan alan küçülmektedir. Buna bağlı olarak anodik ve katodik yöndeki reaksiyonlar ile akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmektedir.

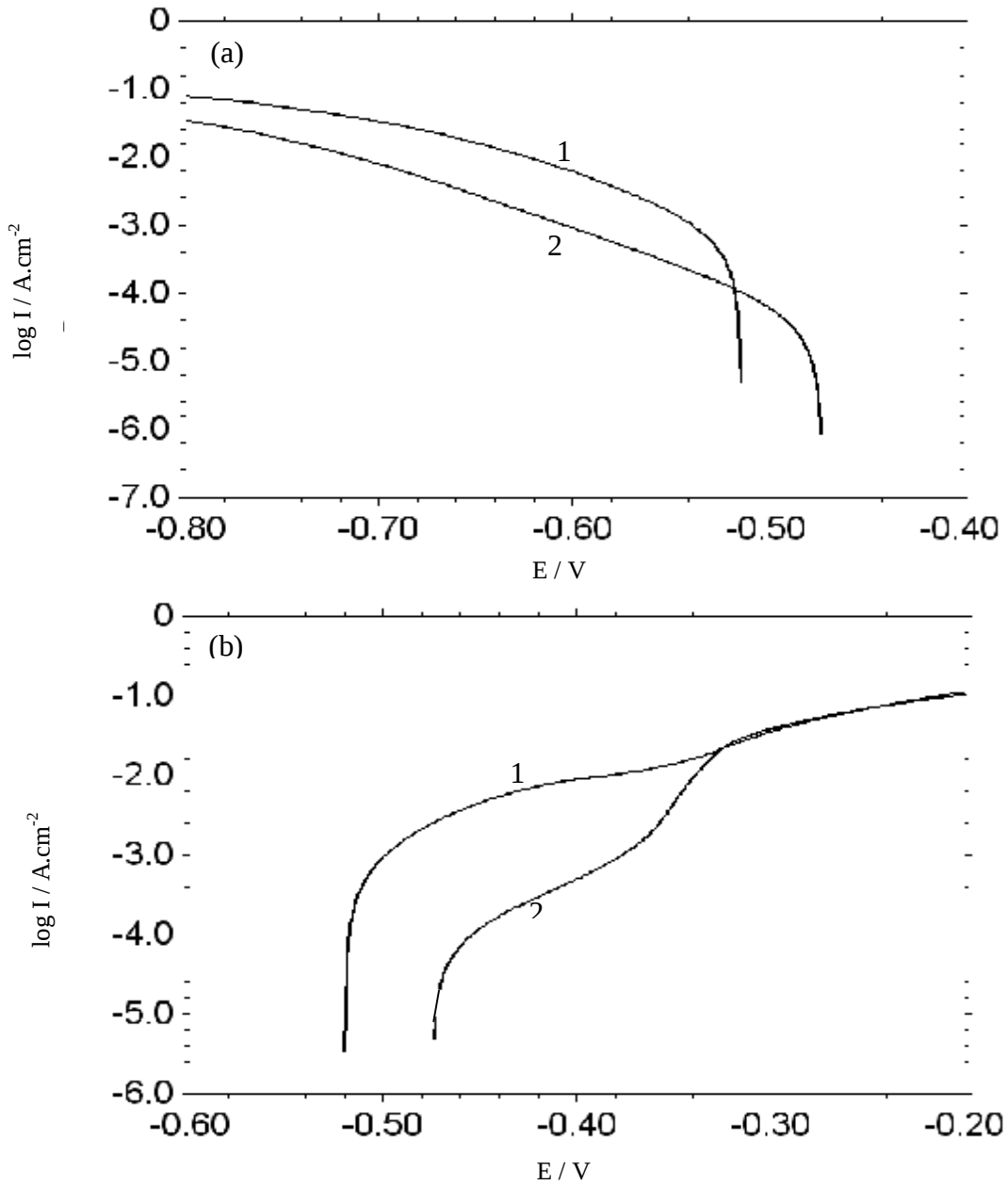
Yumuşak çeliğin atmosfere açık koşullarda 0,1 M HCl çözeltisinde $5,0 \times 10^{-3}$ M R-NA içeren ve içermeyen ortamlarda, elde edilen yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri Şekil 4.6'da görülmektedir. Yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelinden -0,80 V potansiyel değerine kadar polarize edildiği katodik akım potansiyel eğrilerinde, inhibitörlü ortamda, akım yoğunluğu değerlerinde inhibitörsüz ortama göre azalma görülmektedir (Şekil 4.6.a). Yumuşak çelik elektrotun anodik yönde polarize edildiği akım potansiyel eğrilerinde ise açık devre potansiyeli ile -0,37 V potansiyel değeri arasında akım yoğunluğu değerlerinde azalma görülürken -0,37 V'tan daha pozitif potansiyellerde metal yüzeyinden inhibitör moleküllerinin uzaklaşması ve demirin çözünmesi sonucu akım yoğunluğu değerlerinde artış görülmektedir (Şekil 4.6.b).



Şekil 4.5. 0,1 M HCl içerisinde, $1,0 \times 10^{-3}$ M R-NA bulunan çözeltideki yumuşak çeliğin elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (2), inhibitörsüz (1).

Şekil 4.6'de yumuşak çelik elektrotun inhibitörlü ortamda açık devre potansiyeli -0,470 V'tur. $5,0 \times 10^{-3}$ M R-NA'nın, 0,1 M HCl çözeltisi içerisinde yer

alması ile yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelinin 0,33 V daha pozitif potansiyele kaydığı görülmektedir.



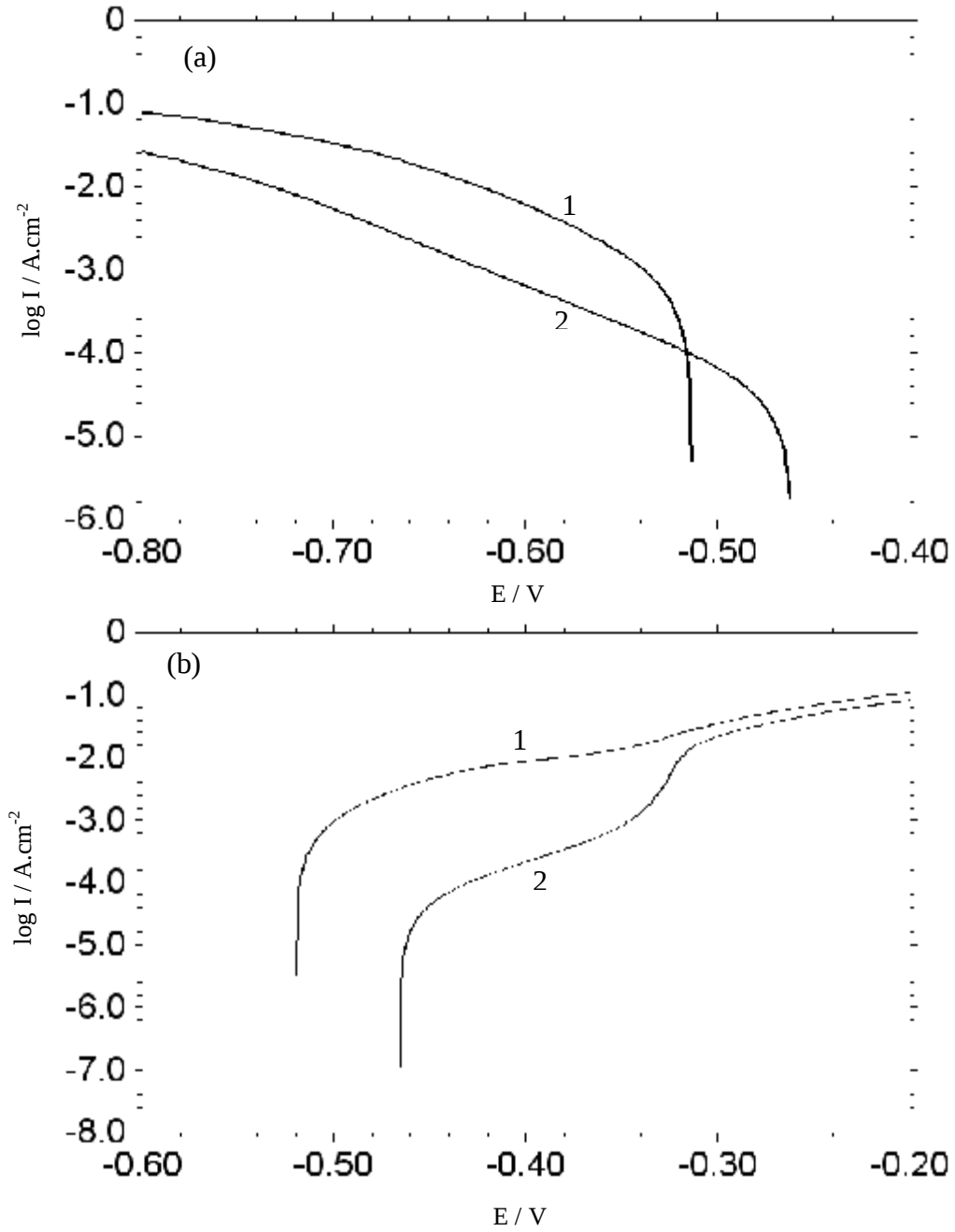
Şekil 4.6. 0,1 M HCl içerisinde, $5,0 \times 10^{-3}$ M R-NA bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (2), inhibitörsüz (1).

Düşük derişimde inhibitör içeren ortamlara kıyasla inhibitör derişiminin arttırılmasıyla $5,0 \times 10^{-3}$ M R-NA içeren ortamda, demir ile etkileşen inhibitör

molekülleri sayısının fazlalaşması sonucu kapanan metal yüzeyi artmaktadır. Bu nedenle akım yoğunluğu değerlerinin anodik ve katodik yönde azaldığı görülmektedir.

Yumuşak çeliğin 0,1 M HCl çözeltisinde $1,0 \times 10^{-2}$ M R-NA içeren ve içermeyen ortamlarda, atmosfere açık koşullarda elde edilen yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri Şekil 4.7’de verilmektedir. Katodik akım potansiyel eğrilerinde inhibitörlü ortamda, inhibitörsüz ortama göre açık devre potansiyelinden daha negatif potansiyele doğru gidildikçe inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşmesi sonucu akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.7.a). Anodik akım potansiyel eğrilerinde inhibitörsüz ortama göre, inhibitörlü ortamda açık devre potansiyelinden daha pozitif potansiyele (-0,34 V) doğru gidildikçe, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşmesi nedeniyle akım yoğunluğu değerleri hızla azalmaktadır. -0,34 V’tan daha pozitif potansiyellerde inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinden uzaklaşması ve demirin çözünmesi sonucu akım artışı gözlenmektedir Şekil (4.7.b). Yumuşak çelik elektrotun R-NA içeren ortamda açık devre potansiyelinin -0,462 V olduğu Şekil 4.7’de görülmektedir. Bu potansiyel değerinden, yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelini 0,051 V daha pozitif değere kaydığı görülmektedir.

$1,0 \times 10^{-2}$ M R-NA içeren ortamlarda metal yüzeyinde tutunan R-NA moleküllerinin sayısı daha düşük derişimdeki ortamlara oranla arttığından yüzeyde etkin bir film oluşmuş ve inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinde örttüğü alan artmıştır. Bu durum anodik ve katodik yöndeki reaksiyonların yavaşlamasına ve her iki yöndeki akım yoğunluklarının daha belirgin bir şekilde azalmasına neden olmuştur.



Şekil 4.7. 0,1 M HCl içerisinde, $1,0 \times 10^{-4}$ M R-NA bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (2), inhibitörsüz (1).

Çizelge 4.1. 0,1 M HCl+ Farklı derişimlerde R-NA içeren ortamlarda yumuşak çelik elektrotun korozyon potansiyelleri (E_{kor}), korozyon akımları(i_{kor}), Tafel sabiti(b_c) ve yüzde etkinlik(% IE) değerleri.

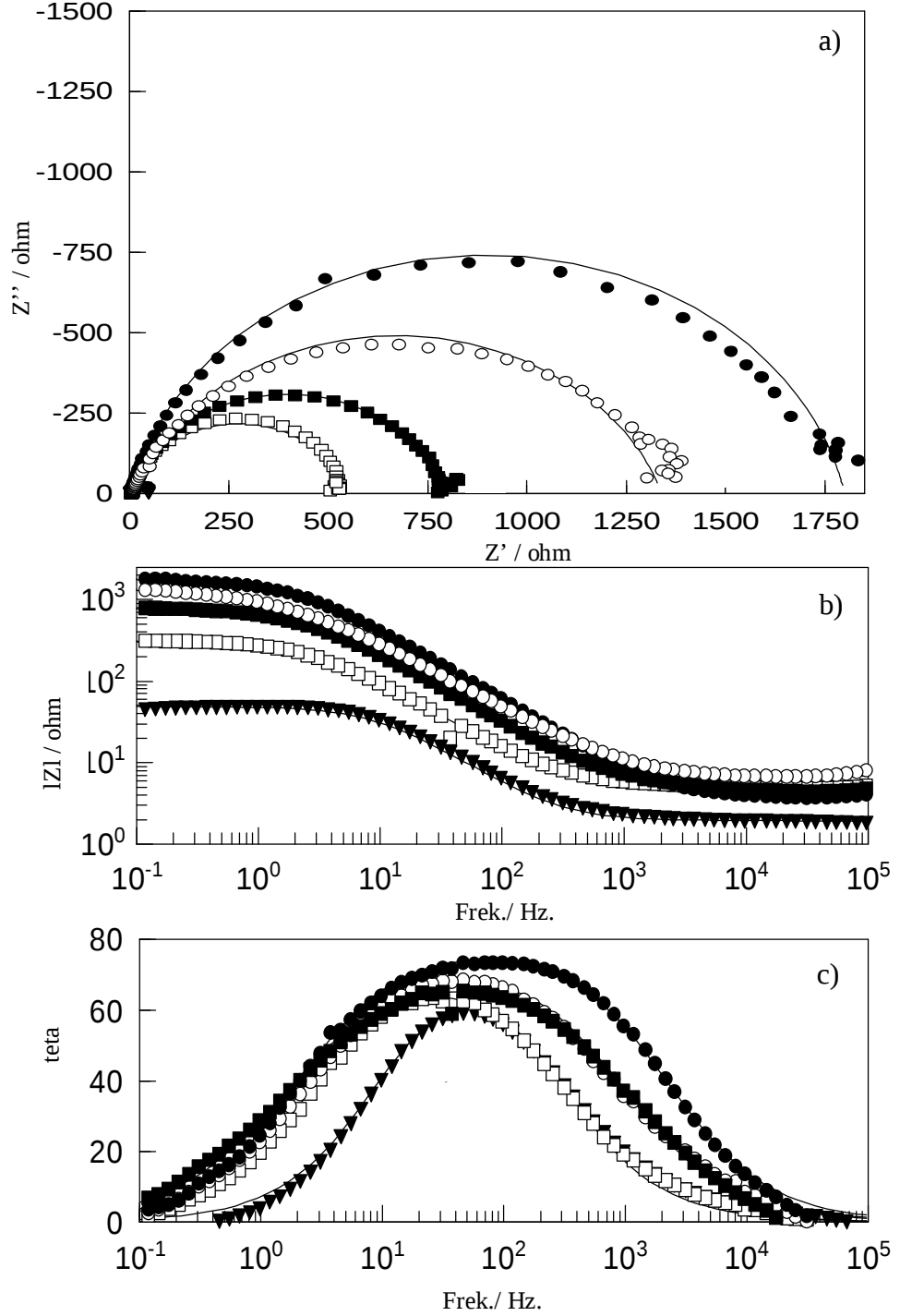
R-NA (M)	E_{kor} (V / Ag/AgCl)	i_{kor} (mA cm ⁻²)	$-b_c$ (V dec ⁻¹)	(%)IE
0	-0,513	0,497	112	
$5,0 \times 10^{-4}$	-0,497	0,075	91	85
$1,0 \times 10^{-3}$	-0,487	0,049	91	90
$5,0 \times 10^{-3}$	-0,470	0,021	96	96
$1,0 \times 10^{-2}$	-0,462	0,016	98	97

0,1 M HCl içerisinde atmosfere açık koşullarda R-NA içeren ve içermeyen ortamlarda yumuşak çelik elektrotun korozyon potansiyelleri, korozyon akımları, Tafel sabiti ve yüzde etkinlik değerleri Çizelge 4.1’de verilmektedir. Korozyon akımları; katodik yarı logaritmik akım potansiyel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesi ile hesaplanmıştır. Çizelge 4.1’den görüldüğü gibi 0,1M HCl içerisinde, inhibitör derişiminin artmasıyla metal yüzeyi ile etkileşen inhibitör molekölü sayısı arttığından metal yüzeyi daha fazla kapanmaktadır. Bu nedenle yumuşak çelik elektrota ait korozyon akımları azalmakta ve buna bağlı olarak yüzde etkinlik değerleri artmaktadır. Korozyon potansiyelleri R-NA içeren ortamlarda daha pozitif değerlere doğru kaymaktadır. Katodik Tafel sabiti (b_c) değerlerinin inhibitör içeren ortamlarda içermeyen ortama oranla hemen hemen değişmediği görülmektedir. Ortama ilve edilen inhibitörün, proton çıkış reaksiyonunun mekanizmasını değıştirmedeği kabul edilmektedir (Herrag ve ark., 2010; Tao ve ark., 2009).

4.2.2. A.C İmpedans Eğrileri

Şekil 4.8’de 0,1 M HCl ve farklı derişimlerdeki R-NA içeren ve içermeyen ortamlarda yumuşak çeliğin atmosfere açık koşullarda elde edilen Nyquist, Bode ve

Faz Açısı eğrileri verilmiştir. Elde edilen Nyquist eğrileri basık bir yarım daire şeklindedir.

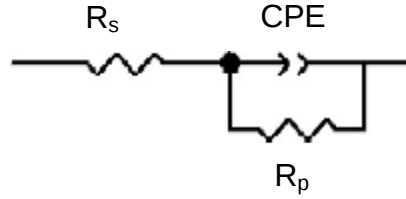


Şekil 4.8. 0,1 M HCl(▲) + Farklı derişimlerdeki R-NA içeren çözeltilerde[$5,0 \times 10^{-4}$ M(□), $1,0 \times 10^{-3}$ M(■), $5,0 \times 10^{-3}$ M(○), $1,0 \times 10^{-2}$ M(●)]yumuşak çelik için Nyquist (a), Bode (b) ve Faz (c) Açısı eğrileri.

R-NA içeren ortamlarda elde edilen Nyquist eğrilerinden hesaplanan polarizasyon direnç değerleri sırasıyla 556 Ω , 783 Ω , 1586 Ω , 1736 Ω olarak belirlenmiştir. Bu değerlerden R-NA derişiminin artması ile eğrilerden elde edilen polarizasyon direnci değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum ortama eklenen inhibitörün derişiminin artmasıyla metal yüzeyi ile etkileşen moleküllerin sayısının arttığını ve metal yüzeyinde oluşan koruyucu filmin kapattığı yüzey alanının arttığını göstermektedir (Bentiss ve ark., 1999, Lagrenée ve ark., 2002). Oluşan bu tabaka metal çözünmesini engellemektedir. Bu nedenle, 0,1 M HCl çözeltisinde en yüksek derişimde ($1,0 \times 10^{-2}$ M R-NA) inhibitör içeren ortamda metal yüzeyinin korozyon ortamının etkisine karşı korunmasının diğer derişimlere oranla daha fazla olduğu görülmektedir.

Şekil 4.8 b’de 0,1 M HCl ve farklı derişimlerdeki R-NA içeren ve içermeyen ortamlarda elde edilen Bode eğrileri, tek bir sabit faz elementi içeren metal/çözelti ara yüzeyine ait eğriyi göstermektedir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda elde edilen ve sabit faz elementinin bir tane olduğu eşdeğer devreyi ifade eden Faz açısı-Frekans eğrilerinde, inhibitörsüz ortamda faz açısı değeri 58 dolayında iken inhibitörlü ortamda maksimum faz açısı değeri 75 dolayında olmaktadır (Şekil 4.8 c). Bu değerlerden, inhibitör derişiminin artmasıyla metal yüzeyine tutunan inhibitör molekülü sayısı arttığından faz açısı değerlerinin de arttığı görülmektedir (Mahdavian ve ark., 2010). İnhibitör derişiminin maksimum olduğu $1,0 \times 10^{-2}$ M’da faz açısı değerinin diğer derişimlere oranla en fazla olduğu görülmektedir.

Elde edilen impedans verilerine uyan eşdeğer devre Şekil 4.9’da verilmektedir. İnhibitörün varlığında R_p değeri, R_{ct} , R_d , R_a dirençlerine ek olarak film direncini (R_f) de içermektedir (Erbil, 1987). Deneysel impedans verilerinin eşdeğer devre modeline uygunluğu Zview Software programı kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2.’de verilmiştir.



Şekil 4.9. Yumuşak çelik/çözelti ara yüzeyinin eş değeri olarak kullanılan devre. $R_p = R_{ct} + R_d + R_a + R_f$ R_p : polarizasyon direnci, R_{ct} : yük transfer direnci, R_d :difüz tabaka direnci, R_a :birikinti direnci, R_f : film direnci R_s :çözelti direnci, CPE:sabit faz elementi.

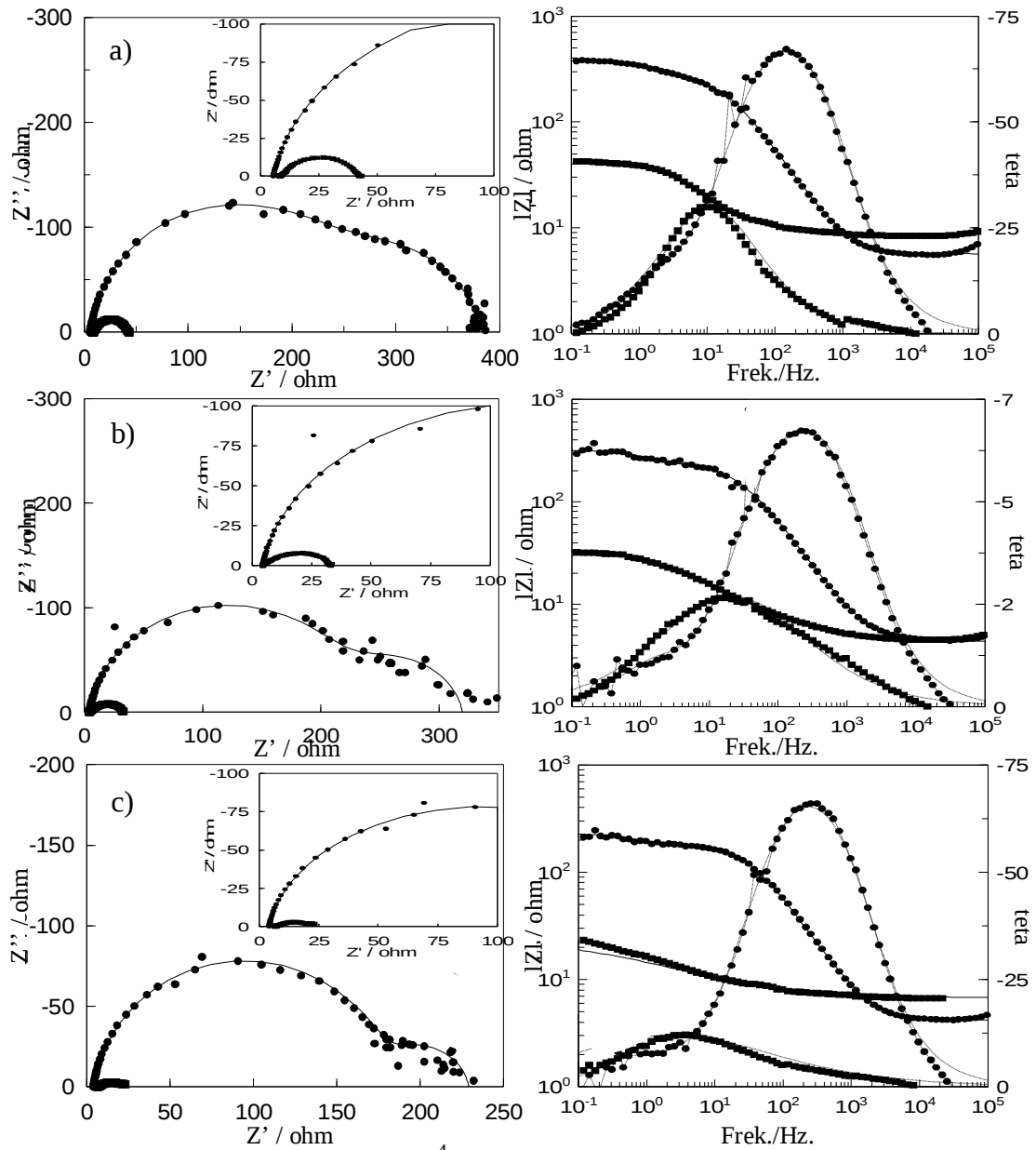
Çizelge 4.2. 0,1 M HCl+ farklı derişimlerde R-NA içeren ortamlarda Lineer Polarizasyon Dirençleri (LPR)($*R_p$), polarizasyon dirençleri(R_p), yüzde etkinlik (%E) ve sabit faz elementi (CPE) değerleri.

(R-NA)	EIS			LPR	
(M)	$R_p (\Omega)$	CPE ($\mu F cm^{-2}$)	(%)IE	$*R_p (\Omega)$	(%)IE
0	47	1831		42	
$5,0 \times 10^{-4}$	528	1183	91	556	92
$1,0 \times 10^{-3}$	785	575	94	783	95
$5,0 \times 10^{-3}$	1363	558	97	1586	97
$1,0 \times 10^{-2}$	1783	279	97	1749	98

0,1 M HCl içerisinde R-NA içeren ve içermeyen ortamlarda LPR yönteminden belirlenen polarizasyon dirençleri, açık devre potansiyelinde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri, yüzde etkinlik ve CPE değerleri Çizelge 4.2’de verilmektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi R-NA derişimi arttıkça ($*R_p$) ve (R_p) değerleri metal yüzeyi ile etkileşen R-NA moleküllerinin fazlaşmasından dolayı artmakta ve yumuşak çelik elektrot korozyona karşı dirençli hale gelmektedir. Buna bağlı olarak polarizasyon direnci değerlerinden elde edilen inhibitör etkinliklerinin de, inhibitörün derişiminin artmasıyla arttığı gözlenmiştir. CPE değerlerindeki azalma; metal yüzeyi ile inhibitör moleküllerinin etkileşiminin

artmasıyla lokal dielektrik sabitinin azalması ve elektriksel çift tabakanın kalınlığının artması şeklinde ifade edilmiştir (Bentiss F.ve ark., 2004;Aljourani,J. ve ark., 2009).

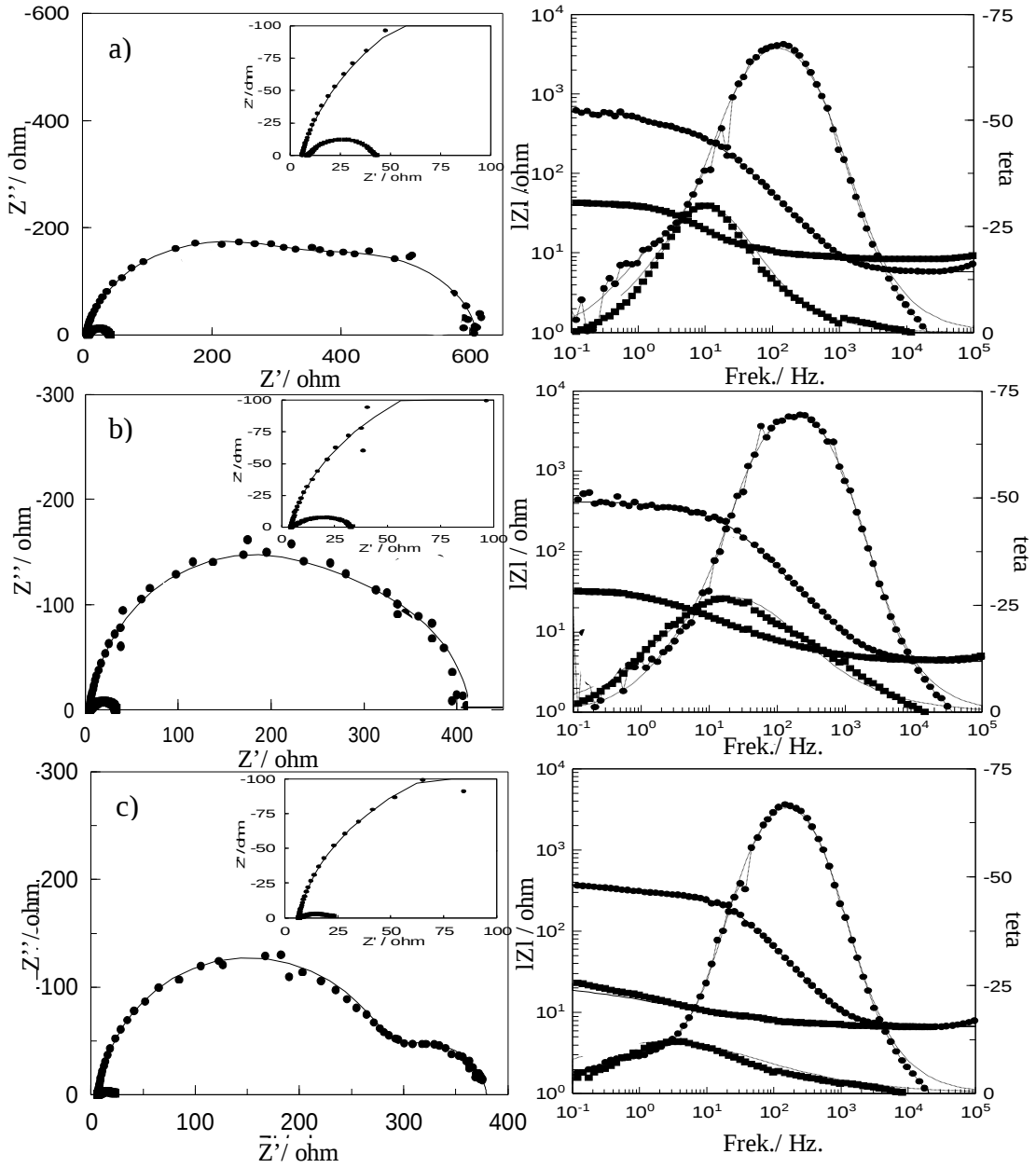
4.2.3. 0,1 M HCl + Farklı Derişimlerdeki R-NA Çözeltilerinde Yumuşak Çeliğin Zamanla Elde Edilen İmpedans Eğrileri



Şekil 4.10. 0,1 M HCl+ $5,0 \times 10^{-4}$ M R-NA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).

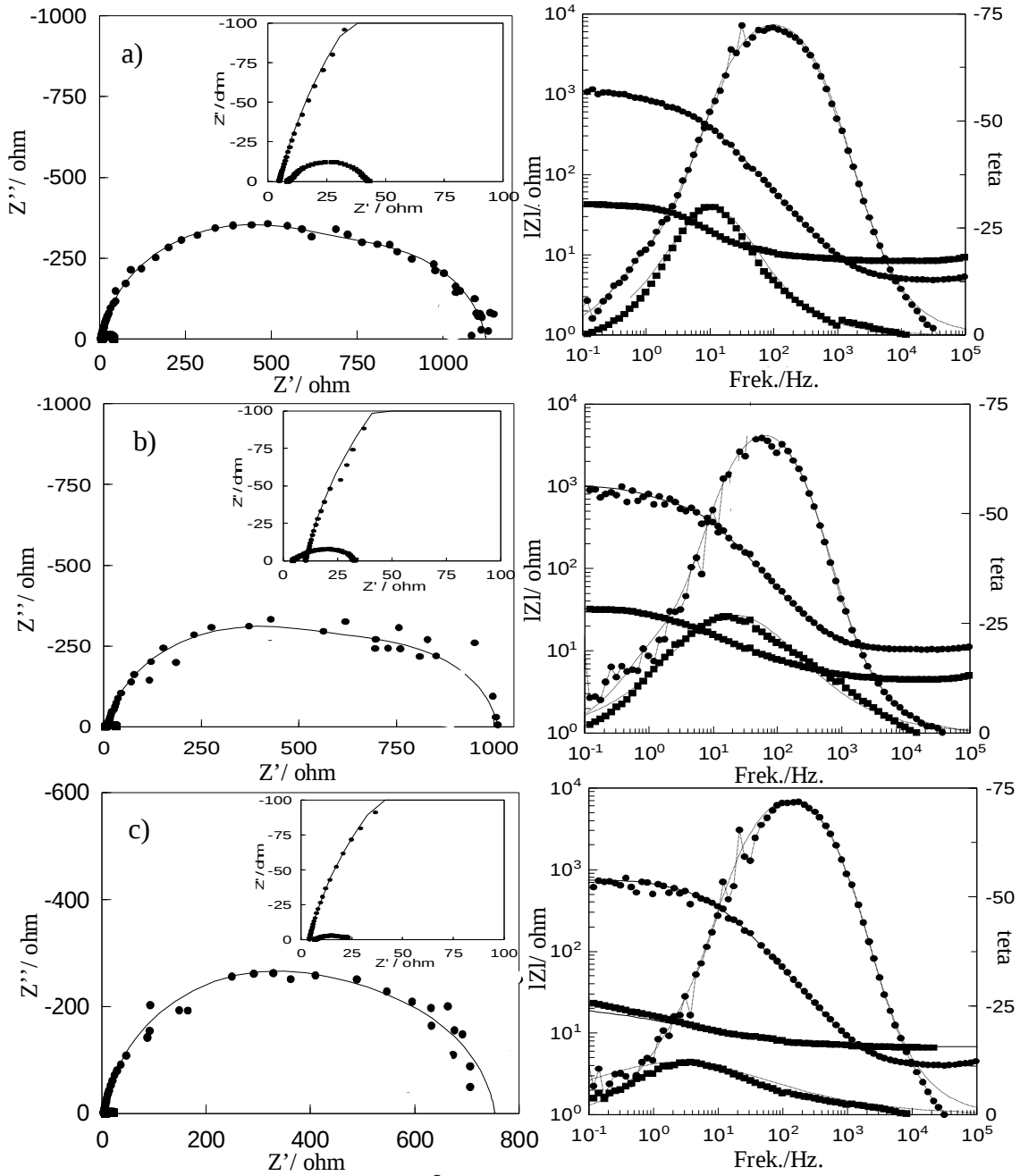
Yumuşak çelik için 24(a), 72(b) ve 120(c) saat sonunda 0,1 M HCl çözeltisinde $5,0 \times 10^{-4}$ M R-NA içeren ve içermeyen ortamlarda elde edilen Nyquist ve Bode-Faz açısı eğrileri Şekil 4.10'da verilmektedir. Şekil 4.10'da Nyquist eğrilerinde, orta ve yüksek frekans bölgesinde basık bir yarım daire düşük frekans bölgesinde ise ikinci bir basık yarım daire görülmektedir (Şekil 4.10 a, b ve c). Eğrilerdeki birinci basık yarım daire yük transfer direnci ve difüz tabaka direncine, ikinci basık yarım daire ise film direnci ve yüzeydeki birikintilere (korozyon ürünleri, inhibitör molekülleri, iyonlar v.b.gibi) karşılık geldiği belirtilmektedir (Solmaz ve ark., 2008). En az derişimde inhibitör içeren ortamda elde edilen eğrilerin çapı, inhibitörün metal yüzeyinde oluşturduğu film tabakasının dayanıklılığının zamanla azalması sonucu gittikçe küçülmektedir. İnhibitörsüz ortamlarla kıyaslandığında ise inhibitörlü ortamda 120. saatte dahi eğrinin çapının büyük olduğu gözlenmiştir. Böyle bir durum, düşük inhibitör derişiminde 120.saatte inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinde bulunduğunun göstergesidir. Bununla beraber, inhibitörsüz ortamda elde edilen eğrilerin çapı da demirin yükseltgenmesinden dolayı inhibitörlü ortama oranla metal çözünmesinin ve yüzey alanının artmasından dolayı zamanla azalmaktadır. Şekil 4.10'da farklı zamanlarda yumuşak çelik için inhibitör içeren ve içermeyen ortamlarda elde edilen Bode-Faz açısı eğrileri incelendiğinde, sabit faz elementinin iki tane olduğu metal/çözelti ara yüzeyini ifade eden eğri görülmektedir. İnhibitörlü ortamda faz açısı değerleri zamanla inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinden ayrılması nedeniyle, inhibitörsüz ortamlarda ise metalin çözünmesi sonucu yüzey alanının artmasına bağlı olarak zamanla küçüldüğü görülmektedir. Artan zamanla, inhibitörlü ortamda elde edilen faz açısı değerlerinin inhibitörsüz ortamda elde edilen faz açısı değerlerinden büyük olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.11'de 0,1 M HCl çözeltisinde $1,0 \times 10^{-3}$ M R-NA içeren ve içermeyen ortamlarda yumuşak çelik için 24(a), 72(b) ve 120(c) saat sonunda elde edilen Nyquist ve Bode-Faz açısı eğrileri verilmektedir. Elde edilen Nyquist eğrilerinin iki basık yarım daire içerdiği görülmektedir. İnhibitörlü ortamlarda eğrilerin çapının artan zamanla küçülmesine rağmen inhibitörsüz ortamdaki eğrilerin çapından büyük olduğu görülmektedir. İnhibitörlü ortamda elde edilen eğrilerin çapı ise daha düşük derişimde inhibitör içeren ortama göre artmaktadır.



Şekil 4.11. 0,1 M HCl+ $1,0 \times 10^{-3}$ M R-NA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist ve Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).

Bu durum, inhibitör derişiminin artmasıyla metal yüzeyinde inhibitör moleküllerinin sayısının arttığını göstermektedir.

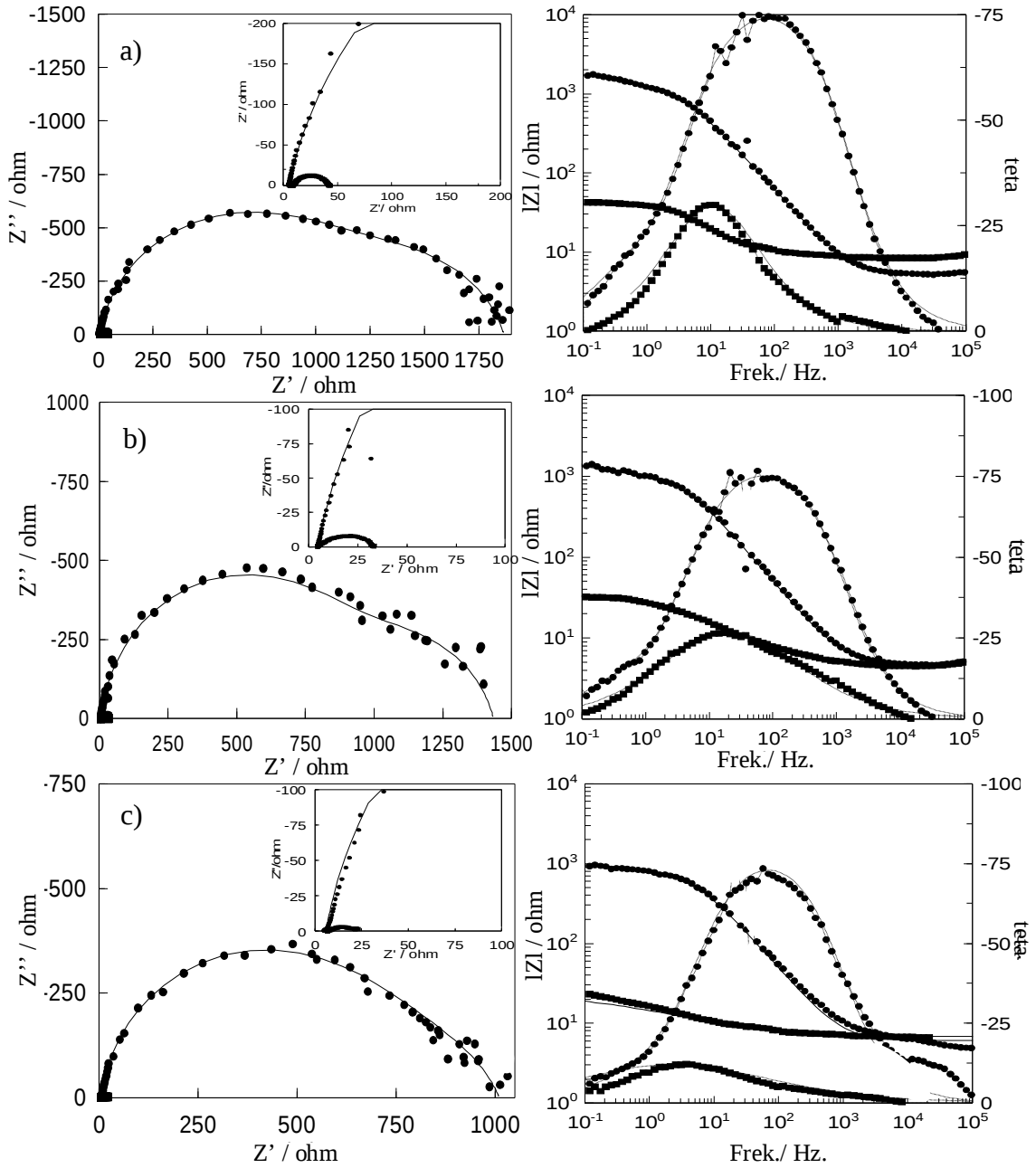


Şekil 4.12. 0,1 M HCl+ $5,0 \times 10^{-3}$ M R-NA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist ve Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).

Yumuşak çelik için Şekil 4.11 a, b ve c’de farklı zamanlarda inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda elde edilen Bode-Faz açısı eğrilerinde, faz açısı değerlerinin $5,0 \times 10^{-4}$ M R-NA içeren ortama kıyasla, inhibitör derişiminin artması sonucu daha büyük değerlere doğru değıştiğı görölmektedir.

0,1 M HCl çözeltisinde $5,0 \times 10^{-3}$ M R-NA içeren ve içermeyen çözeltilerde yumuşak çelik için 24(a), 72(b) ve 120(c) saat sonunda elde edilen Nyquist ve Bode-Faz açısı eğrileri Şekil 4.12’de verilmektedir. İki basık yarım daire içeren Nyquist eğrileri, Şekil 4.12 a,b ve c de görülmektedir. $5,0 \times 10^{-3}$ M R-NA içeren ortamda elde edilen eğrilerin çapı, $1,0 \times 10^{-3}$ M inhibitör içeren ortama göre metal yüzeyinde tutunan inhibitör molekülü sayısının artması sonucu artarken zamanla inhibitör moleküllerinin yüzeyde oluşturduğu film tabakasının dayanıklılığını kaybetmesi nedeniyle küçülmektedir. Bununla beraber, zamanla inhibitörsüz ortamda elde edilen eğrilerin çapındaki küçülme, inhibitörlü ortamda elde edilen eğrilerin çapındaki küçülmeye oranla daha fazladır. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda Şekil 4.12’de yumuşak çelik için farklı zamanlarda elde edilen Bode-Faz eğrilerinde, $1,0 \times 10^{-3}$ M R-NA içeren ortama oranla, inhibitör derişiminin artması sonucu faz açısı değerlerinin artan zamanla inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşiminin ve metal yüzeyinde kalma süresinin uzamasından dolayı daha yüksek değerler aldığı görülmektedir.

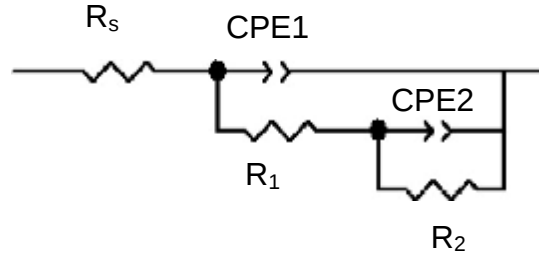
Şekil 4.13’de $1,0 \times 10^{-2}$ M R-NA içeren ve içermeyen 0,1 M HCl çözeltilerinde yumuşak çelik için 24(a), 72(b) ve 120(c) saat sonunda elde edilen Nyquist ve Bode-Faz açısı eğrileri verilmektedir. Şekil 4.13 a, b ve c’de Nyquist eğrilerinin, İki basık yarım daire şeklinde olduğu görülmektedir. İnhibitörlü ortamda 24. saatten itibaren elde edilen eğrilerin çapı, inhibitörün metal yüzeyinde oluşturduğu film tabakasının dayanıklılığının azalması sonucu zamanla küçülmektedir. İnhibitör derişiminin en fazla olduğu bu ortamda metal yüzeyi ile etkileşen inhibitör moleküllerinin sayısının ve yüzeyde kalma süresinin diğer düşük derişimlere oranla artmasından dolayı eğrilerin çapının da arttığı görülmektedir. Bu duruma paralel olarak, zamanla inhibitörlü ortamda elde edilen eğrilerin çapı, inhibitörsüz ortamda elde edilen eğrilerin çapından daha büyüktür.



Şekil 4.13. 0,1 M HCl+ $1,0 \times 10^{-2}$ M R-NA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).

Şekil 4.13’de 0,1 M HCl çözeltisinde $1,0 \times 10^{-2}$ M R-NA içeren ve içermeyen çözeltielerde yumuşak çelik için farklı zamanlarda elde edilen Bode-Faz açısı eğrilerinde (Şekil 4.13 a, b ve c), faz açısı değerlerinin artan zamanla inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşiminin azalmasından dolayı düşük değerlere

azaldığı görülürken daha düşük derişimde inhibitör içeren ortamlara kıyasla yüksek değerler aldığı görülmektedir.



Şekil 4.14. Uzun zaman testlerinden sonra yumuşak çelik elektrot için elektriksel eşdeğer devre diyagramı. $R_p = R_f + R_{por}$ ($R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a$) R_s :çözelti direnci, R_{ct} :yük transfer direnci, R_d :difüz tabaka direnci, R_a :birikinti direnci (korozyon ürünleri, çözeltide var olan moleküller veya iyonlar,vb.), R_p :polarizasyon direnci, R_1 :film direnci(R_f), R_2 :por direnci, CPE_1 :film kapasitansı, CPE_2 :sabit faz elementi.

Zamanla elde edilen impedans verilerine uyan eşdeğer devre Şekil 4.14’de önerilmiştir. Bu devrede film direnci ve por direnci toplamı polarizasyon direncini ifade etmektedir (Dehri, 2000). Deneysel impedans verilerinin eşdeğer devre modeline uygunluğu Zview Software programı kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge.4.3’te 0,1 M HCl + farklı derişimlerdeki R-NA çözeltilerinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen R_p , $*R_p$ ve % IE değerleri verilmiştir. 0,1 M HCl+ $5,0 \times 10^{-4}$ M R-NA içeren ortamda elde edilen $*R_p$ ve R_p değerleri birbiriyle uyum içerisinde. 0,1 M HCl çözeltisine $5,0 \times 10^{-4}$ M R-NA ilave edilmesiyle inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşimi sonucu yüzeyde oluşan filmin kararlılığını kaybetmesi nedeniyle $*R_p$ ve R_p değerleri azalmıştır. Yüzde etkinlik değerlerinin ise 72. saate kadar azaldığı buna karşılık inhibitörsüz ortamda metal çözünmesinin inhibitörlü ortama kıyasla zamanla artması sonucu 120. saatte arttığı görülmektedir. 0,1 M HCl+ $1,0 \times 10^{-3}$ M R-NA içeren çözelti için $*R_p$ ve R_p değerleri birbiriyle uyum göstermektedir.

Çizelge.4.3. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki R-NA içeren çözeltilerinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen R_p ; polarizasyon direnci, $*R_p$; lineer polarizasyon direnci ve (%)IE: yüzde etkinlik değerleri.

R-NA (M)	t(saat)	EIS		LPR	
		R_p (Ω)	(%) IE	R_p^* (Ω)	(%) IE
0	1	47	-	42	-
	24	35	-	38	-
	72	26	-	30	-
	120	18	-	16	-
$5,0 \times 10^{-4}$	1	528	91	556	92
	24	380	91	382	90
	72	330	92	322	91
	120	230	93	227	93
$1,0 \times 10^{-3}$	1	785	94	783	95
	24	595	94	555	93
	72	402	94	434	93
	120	375	95	384	95
$5,0 \times 10^{-3}$	1	1363	97	1586	97
	24	1124	97	1111	97
	72	1007	97	833	97
	120	744	98	625	97
$1,0 \times 10^{-2}$	1	1783	97	1749	98
	24	1790	98	1764	98
	72	1200	98	1354	98
	120	920	98	1004	98

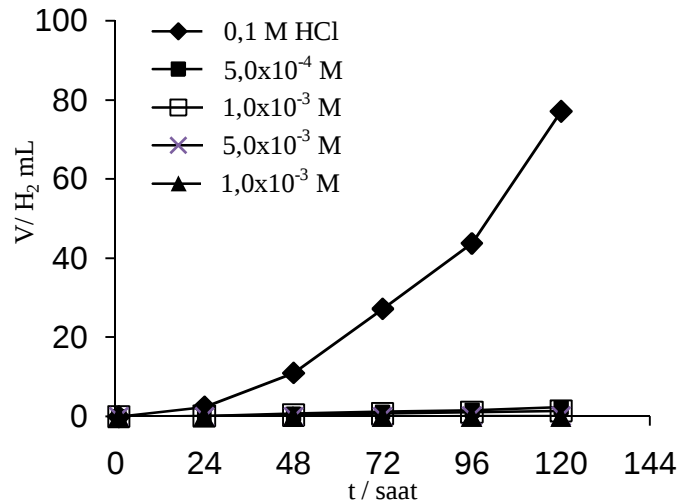
$5,0 \times 10^{-4}$ M R-NA içeren çözeltiye oranla inhibitör derişiminin ve inhibitör molekülleriyle metal yüzeyinin etkileşiminin artması sonucu $*R_p$ ve R_p değerleri artarken zamanla inhibitör moleküllerinin yüzeyden uzaklaşması sonucu $*R_p$ ve R_p değerleri ile yüzde etkinlik değerlerinin 24. ve 72. saatte azaldığı fakat inhibitörsüz ortamda metalin fazla çözünmesi sonucu 120. saatte arttığı görülmektedir. $*R_p$ ve R_p değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu 0,1 M HCl+ $5,0 \times 10^{-3}$ M R-NA içeren çözelti, $1,0 \times 10^{-3}$ M R-NA içeren çözeltiye oranla inhibitör derişiminin ve inhibitör molekülleriyle metal yüzeyinin etkileşiminin artması sonucu $*R_p$, R_p ve yüzde etkinlik değerleri yüksek değerler alırken artan zamanla inhibitör moleküllerinin yüzeyden uzaklaşması sonucu bu değerlerin azaldığı görülmektedir. R_p ve $*R_p$ değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu görülen 0,1 M HCl+ $1,0 \times 10^{-2}$ M R-NA içeren çözeltide, $5,0 \times 10^{-3}$ M R-NA içeren 0,1 M HCl çözeltisine göre $*R_p$ ve R_p değerlerinin arttığı görülmektedir. 24. saate kadar zamanla metal yüzeyinde inhibitör moleküllerinin artması sonucu $*R_p$ ve R_p değerlerinin arttığı, bu saatten sonra ise inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinden ayrılması sonucu azaldığı görülmektedir. Zamanla metal yüzeyinde oluşan filmin kararlılığı ve dayanıklılığından dolayı yüzde etkinlik değerlerinin değişmediği görülmektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi inhibitör derişiminin artmasıyla inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşimi, metal yüzeyinde kalma süresi ve yüzde etkinlik değerleri artmaktadır.

4.2.4. Hidrojen Gazı Hacimleri

Gazometrik teknikler, asidik ortamlarda metal yüzeyinde inhibitörlerin koruma kabiliyetlerinin değerlendirilmesinde hızlı ve güvenilir bilgiler sağladığı için kullanılmaktadırlar. Gazometrik tekniklerin hızlı ve güvenilir teknikler olmalarının yanında metal/çözelti sistemlerinde, hidrojen gaz değişiminin yerinde ve zamanında izlenmesini sağlamaları bakımından inhibitör çalışmalarında kullanılmaktadır. Reaksiyon zamanının bir fonksiyonu olarak katodik bölgelerde oluşan hidrojen gaz hacminin ölçülmesi, korozyonun başlaması, devamlılığı ve hızı hakkında bilgiler vermektedir (Ebenso ve ark., 2005; Aytaç ve ark., 2005; Solmaz ve ark., 2005). Korozyon esnasında oluşan hidrojen gaz hacmini ölçmek için inhibitörlü ve

inhibitörsüz ortamlarda hazırlanan asidik çözeltiler bir büret içerisine konarak çalışma elektrodu (yumuşak çelik) üzerine yerleştirilmekte ve 24 saat aralıklarla oluşan hidrojen gaz hacmi belirlenmektedir.

0,1 M HCl ve farklı derişimlerde R-NA içeren çözeltilerde yumuşak çelik elektrot için korozyon reaksiyonundan elde edilen hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.15’de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi inhibitörlü ortamlarda, inhibitör derişiminin artmasıyla inhibitör molekülleri ile metal yüzeyi arasındaki etkileşim artmasından ve etkileşim sonucu oluşan filmin kararlılığının zamanla artmasından dolayı hidrojen gazı çıkışı çok az miktarda gözlenmektedir. En yüksek iki inhibitör derişiminde $5,0 \times 10^{-3}$ M R-NA ve $1,0 \times 10^{-2}$ M R-NA içeren çözeltilerde yüzeyde oluşan film kararlılığından dolayı zamanla hidrojen gazı çıkışı sıfır düzeyinde kalmıştır. İnhibitörsüz çözeltide metal yüzeyinde demir çözünmesinden ve zamanla yüzey alanının artmasından dolayı açığa çıkan hidrojen gazı hacmi inhibitörlü çözeltilere göre zamanla artmaktadır.



Şekil 4.15. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki R-NA içeren çözeltilerinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen hidrojen gazı hacimleri

4.2.5. Sıcaklığın R-NA İnhibisyonuna Etkisi

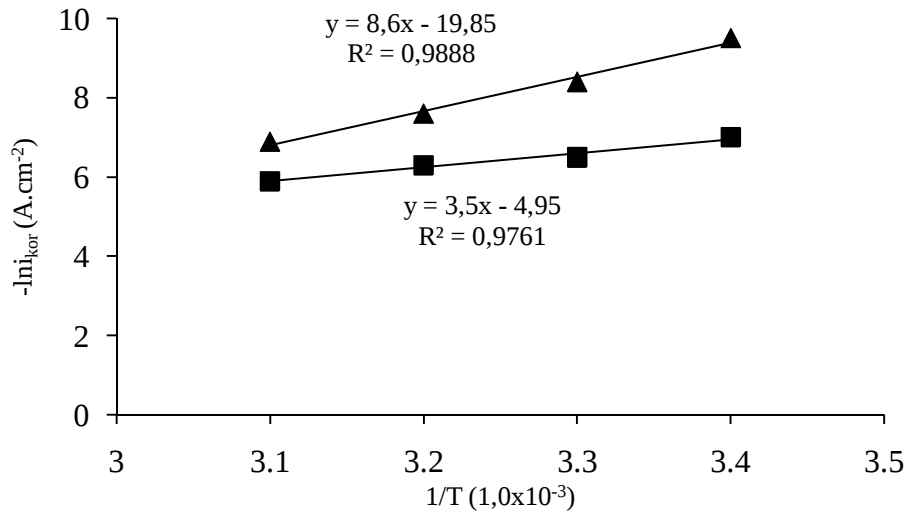
Asidik ortamlarda metal yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlara sıcaklığın etkisi önemlidir. İnhibitörlü ortamlarda sıcaklık değişimine bağlı olarak inhibitörün metal

yüzeyine hızlı adsorpsiyonu, metal yüzeyinden desorpsiyonu veya inhibitörün yapısının değişimi gibi olaylar meydana gelebilmektedir (Bentiss ve ark., 2005). Bu gibi nedenlerden dolayı, korozyon prosesinin sıcaklığa bağlılığının ve aktivasyon enerjisinin belirlenmesi, inhibisyon mekanizması hakkında önemli bilgiler sağlar. Ayrıca moleküllerin metal yüzeyine ne şekilde adsorplandıklarının anlaşılmasına yardımcı olabilir.

Aşağıda, inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda metal korozyonuna ait aktivasyon enerjisi (E_a), Arrhenius eşitliği ile verilmektedir.

$$i_{kor} = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.11)$$

Burada i_{kor} korozyon akımı, E_a aktivasyon enerjisi (kJ/mol), R evrensel gaz sabiti (J/molK) ve T mutlak sıcaklıktır (K). E_a , $\ln i_{kor}$ - $1/T$ grafiğinin eğiminden hesaplanmaktadır.



Şekil 4.16. Yumuşak çeliğin 0,1 M HCl (■) ve 1,0x10⁻² M R-NA (▲) içeren çözeltilerde elde edilen Arrhenius eğrileri.

Şekil 4.16’de farklı sıcaklık aralığında (298K-323K), inhibitörlü (R-NA) ve inhibitörsüz ortamlardaki katodik yarı logaritmik akım potansiyel eğrilerinden belirlenen korozyon akımlarına ($\ln i_{kor}$) karşı $1/T$ grafiği verilmiştir. Eğrilerin

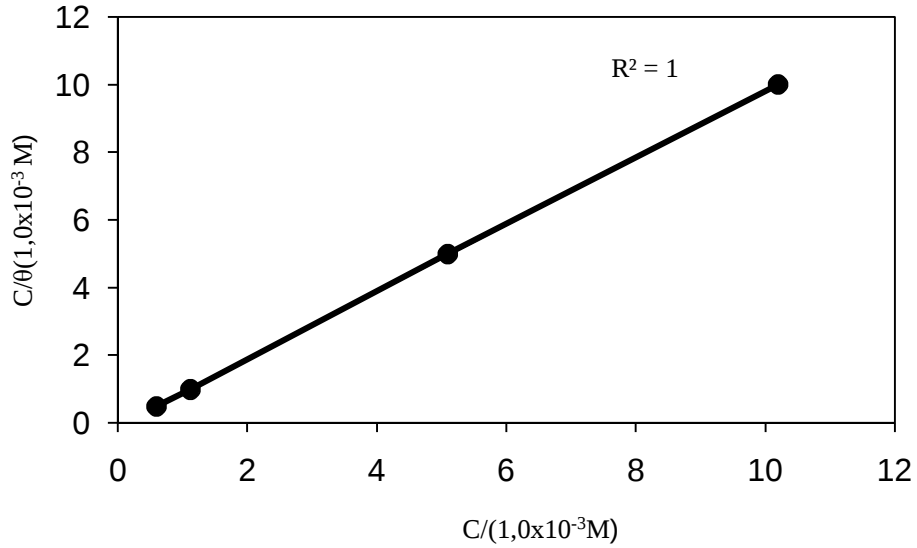
eğiminden her iki ortam için aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri belirlenmiştir. $1,0 \times 10^{-2}$ M R-NA içeren 0,1 M HCl çözeltisi için aktivasyon enerjisi (E_a) 72 kJ/mol olarak bulunurken 0,1 M HCl çözeltisi için belirlenen aktivasyon enerjisi (E_a) ise 29 kJ/mol olarak bulunmuştur. $1,0 \times 10^{-2}$ M R-NA içeren 0,1 M HCl çözeltisi için belirlenen aktivasyon enerjisi (E_a) değeri, 0,1 M HCl çözeltisi için belirlenen aktivasyon enerjisi değerinden daha yüksektir. İnhibitör içeren bir ortamda belirlenen E_a değeri inhibitör içermeyen ortamda belirlenen E_a değerine kıyasla daha yüksek ise; bu durum inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorplanarak aktivasyon enerjisini arttırdığını göstermektedir (Abboud ve ark.,2009, Ahamad ve ark., 2009).

4.2.6. Adsorpsiyon İzotermi ve Değerlendirilmesi

İnhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonuna asidik ortam, organik molekülün yük dağılımı, kimyasal yapısı, metalin yüzey yükü ve doğası etkili olmaktadır. Adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için sıcaklık araştırmaları gerekli; fakat yetersizdir. İnhibitörün adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesinde ve adsorpsiyon mekanizması hakkında detaylı bilgiler veren adsorpsiyon izotermlerinin çizilmesinde yüzeyin kaplanma kesri kullanılmaktadır. Adsorpsiyon izotermlerinden adsorpsiyon ile ilgili parametreler belirlenebilmektedir. Sıklıkla kullanılan adsorpsiyon izotermi Frumkin, Temkin ve Lagmuir adsorpsiyon izotermidir. Adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğunu belirlemek için inhibitör derişimi (C) ile yüzeyin kaplanma kesri (θ) arasındaki bağıntının bilinmesi gerekmektedir. Uygun adsorpsiyon izotermi belirlemek amacıyla kesim 1.7’de matematiksel bağıntıları verilen izoterm denlenmiştir.

0,1 M HCl çözeltisinde farklı derişimlerde R-NA içeren çözeltilere ait kaplanma kesirleri Çizelge 4.2’de verilen inhibisyon yüzdeleri %IE kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen veriler, Langmuir, Freundlich, Temkin, Frumkin ve Flory-Huggins adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır. Çizilen grafiklerde adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğunu belirlemek için en yüksek R^2 degerine sahip izoterm tespit edilmiştir. R-NA moleküllerinin 0,1 M HCl çözeltisinden yumuşak

çelik yüzeyine adsorpsiyonu için çizilen adsorpsiyon izotermelerinde belirlenen en yüksek R^2 degerinin eşitlik (1.8) ile verilen Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. R-NA'ya ait izoterm grafiği ve regresyon denklemleri Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17. Langmuir adsorpsiyon izotermi.

Eşitlik (1.8)’e göre izoterm kaymasından K_{ads} değeri $1,11 \times 10^4$ olarak belirlenmiştir. Bulunan K_{ads} değeri 1’den büyük olduğu için denge, inhibitör moleküllerinin elektrot yüzeyine adsorpsiyonu şeklindedir ve değerinin yüksek olması inhibitörün metal yüzeyine güçlü bir şekilde adsorplandığını göstermektedir (Khaled, 2008; Cheng ve ark. 2007).

Adsorpsiyon denge sabiti K_{ads} , adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG_{ads}) ile aşağıdaki bağıntıyla ilişkilendirilmiştir.

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT(\ln 55.5 K_{ads}) \quad (4.12)$$

Denklemden 55,5 çözeltideki suyun konsantrasyonu, R evrensel gaz sabiti ve T termodinamik sıcaklıktır.

ΔG_{ads} değeri -33,1 kJ/mol olarak belirlenmiştir. ΔG_{ads} değeri, deneysel koşullar altında, molekül adsorpsiyonunun istemli olup olmadığını belirler. Bir tepkimenin kendiliğinden yürümesi tepkime serbest enerjisinin (ΔG_{ads}) işaretine

bağlıdır. Adsorpsiyon serbest enerjisinin işaretinin negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu, değerinin yüksek çıkması inhibitör molekülleri ve metal yüzeyi arasında güçlü etkileşimlerin olduğunu göstermektedir. Ayrıca belirlenen ΔG_{ads} değerinin 40 kJ/mol'den küçük olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir (Avcı, 2008; Prabhu ve ark. 2008).

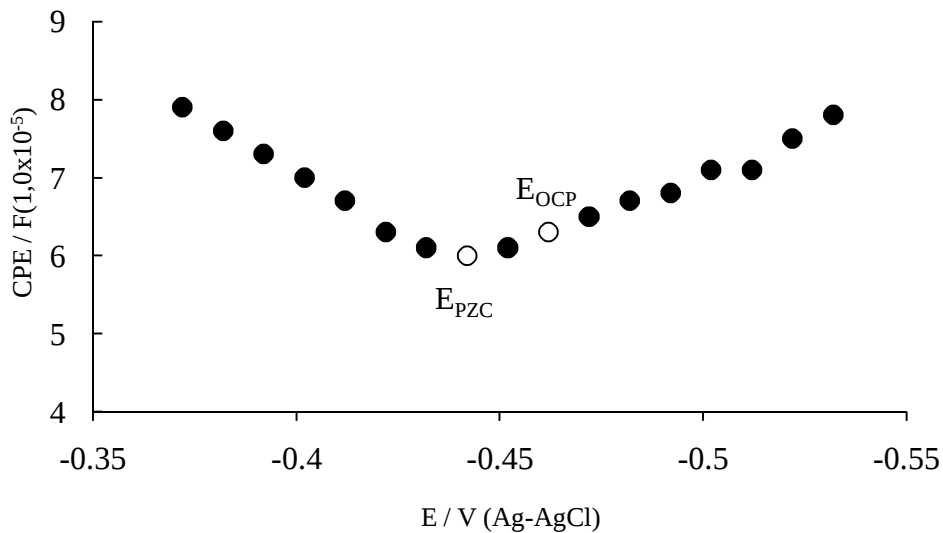
Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki sınır çizgisi kesin olmamasına rağmen literatürde ΔG_{ads} degerinin -20 kJ/mol veya daha düşük olduğu durumlarda yüklü organik moleküller ve yüklü metal arasında elektrostatik etkileşimler olduğu; -40 kJ/mol ve daha yüksek değerlerde ise organik molekülden metal yüzeyine koordine tip bağ yapmak için yük transferini gerektiren etkileşimler (kemisorpsiyon) olduğu bildirilmektedir (Lebrinive ark.,2010). Ayrıca bir organik molekülün metal yüzeyine adsorpsiyonunun tamamen fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon olarak değerlendirilemeyeceği, bunların baskınlığının ifade edilebileceği belirtilmiştir.

4.2.7. Sıfır Yük Potansiyelinin (PZC) Belirlenmesi ve Değerlendirilmesi

Organik inhibitörler metal yüzeyine adsorplanarak tutunurlar. Onların adsorpsiyonu metalin yüzey yüküne, inhibitörün yüküne ve ortamda bulunan diğer yüklenmiş türlerin adsorpsiyonuna bağlıdır (Mave ark., 2003). Adsorpsiyon mekanizması metal/çözelti ara yüzeyinde organik moleküllerin adsorplanmış su molekülleri ile yer değiştirmesi ile gerçekleşmektedir. Metalin yüzey yükü, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrik alandan kaynaklanmaktadır ve sıfır yük potansiyeli ile açık devre potansiyelinin karşılaştırılmasıyla belirlenebilir. Bağlı korozyon potansiyeli olarak tanımlanan E_r , $E_r = E_{ocp} - E_{pzc}$ şeklinde hesaplanabilir. Eğer E_r negatif ise elektrot yüzeyi negatif yüklüdür ve katyonların adsorpsiyonu tercihlidir. Ters durumda yani E_r pozitif ise anyonların adsorpsiyonu sözkonusudur (Fuchs-Godec ve ark., 2006).

Yumuşak çelik elektrotun yüzey yükünü belirlemek amacıyla değişik potansiyellerde EIS ölçümleri yapılmış ve elde edilen sabit faz elementi (CPE) değerleri potansiyele karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.18). Elde edilen eğrinin en alt noktasındaki CPE değerine karşılık gelen potansiyel sıfır yük potansiyeli olarak

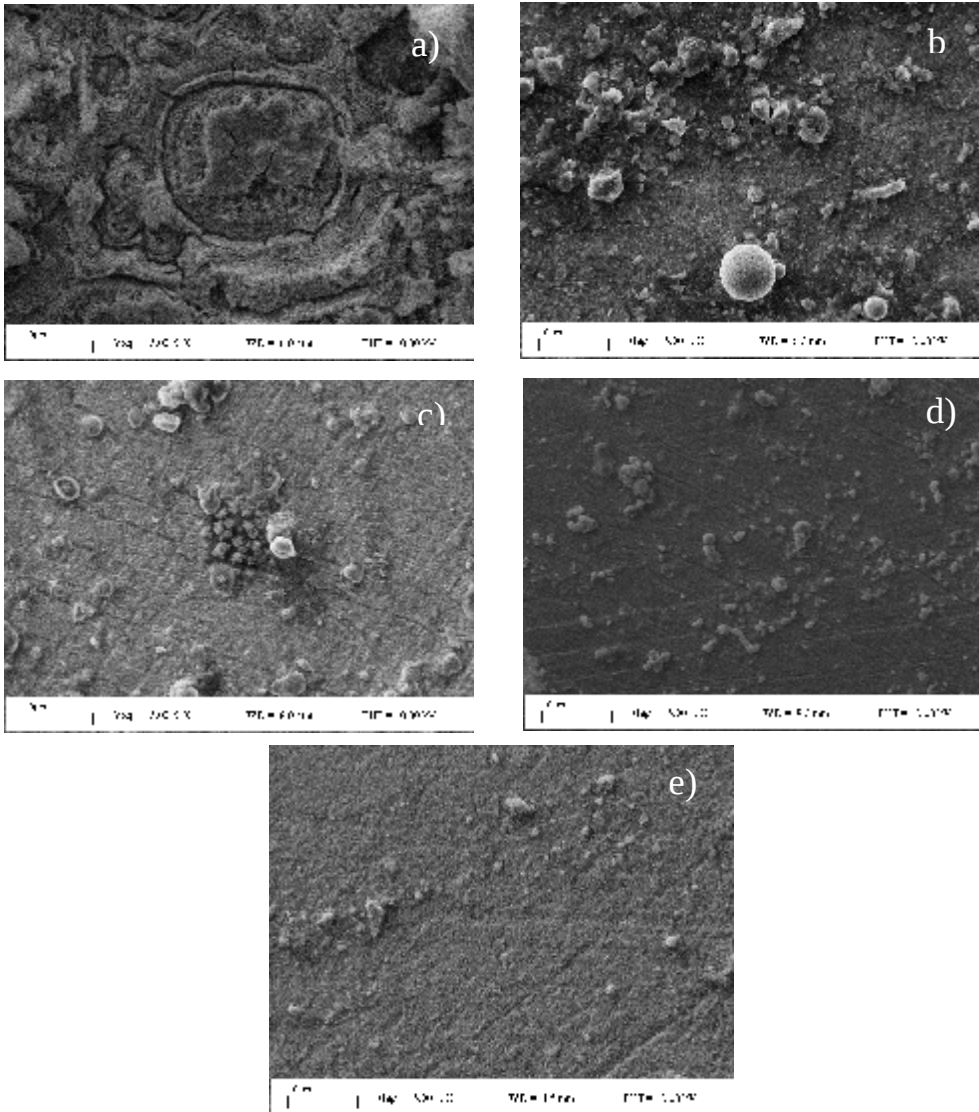
kabul edilmektedir (-0,452 V) (Lebrinive ark., 2005; Solmaz ve ark., 2008). Yumuşak çelik elektrotun bu koşullardaki açık devre potansiyeli (-0,472 V) sıfır yük potansiyeline göre daha negatif olmaktadır. Bu sonuç yumuşak çelik elektrotun yüzeyinin çalışılan koşullarda negatif yüklü olduğunu göstermektedir. R-NA molekülleri ise ortamda moleküler halleri ile dengede protonlanmış halde bulunmaktadırlar. R-NA moleküllerinde bulunan N, S, O atomları molekülün protonlanmasında aktif merkezlerdir. Kükürt atomu, moleküldeki diğer atomlara kıyasla ortaklanmamış elektronlarını daha kolay kullanarak adsorpsiyon için aktif merkez olmaktadır (Özcan ve ark., 2004). Bu nedenle, R-NA molekülleri, moleküler hallerinin yanı sıra asitli ortamlarda kükürt atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronları ile bir H^+ iyonu bağlayarak protonlanmış halde bulunurlar ve protonlanmış R-NA molekülleri negatif yüklü metal yüzeyine adsorplanırlar. R-NA molekülleri metal yüzeyine protonlanmış halde elektrostatik olarak adsorplanabilecekleri gibi kükürt atomu üzerindeki serbest elektronlarını metal yüzeyi ile ortaklaşa kullanarak da adsorplanabilirler. Ayrıca R-NA'nın yapısındaki N, O atomları ve aromatik halkaya bağlı $-COOH$ grubu molekülde elektron yoğunluğunun artmasını sağlayarak molekülün metal yüzeyi ile elektrostatik etkileşim kabiliyetinin artmasını da sağlamaktadırlar.



Şekil 4.18. Yumuşak çelik elektrotun $1,0 \times 10^{-2}$ M R-NA içeren 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen E - CPE grafiği.

4.2.8. SEM Görüntüleri

Şekil 4.19’da atmosfere açık koşullarda 0,1 M HCl ve farklı derişimlerdeki R-NA içeren çözeltilerinde yumuşak çelik elektrotun 120 saat bekletildikten sonra çekilen SEM görüntüleri görölmektedir. Şekil 4.19’dan göröldüğü gibi inhibitörsüz ortama kıyasla inhibitörlü ortamlarda, metal yüzeyi düzgündür fakat az da olsa korozyon ürünlerine rastlanmaktadır.



Şekil 4.19. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki[(a)0,1 M HCl (b) $5,0 \times 10^{-4}$ M R-NA (c) $1,0 \times 10^{-3}$ M R-NA (d) $5,0 \times 10^{-3}$ M R-NA (e) $1,0 \times 10^{-2}$ M R-NA] içeren çözeltilerde yumuşak çelik elektrotun 120 saat bekletildikten sonra çekilen SEM görüntüleri.

İnhibitörlü ortamlarda, derişimin artmasıyla metal yüzeyinde tutunan inhibitör moleküllerinin sayısının artmasından dolayı metal yüzeyinin daha fazla kapanarak korozif ortama karşı korunduğı ve metal çözünmesinin azaldığı görölmektedir. Artan inhibitör derişimiyle birlikte metal yüzeyinde pürüzlülüğün ve korozyon ürünlerinin azaldığı görölmektedir. İnhibitörsüz, asidik ortamda ise metal çözünmesinin artmasından dolayı yüzeyde çukurlar, yarıklar, girinti ve çıkıntılar görölmektedir.

4.3. 0,1 M HCl + 2-Tiyodantoin (2-THD) İçerisinde Yumuşak Çeliğin Davranışı

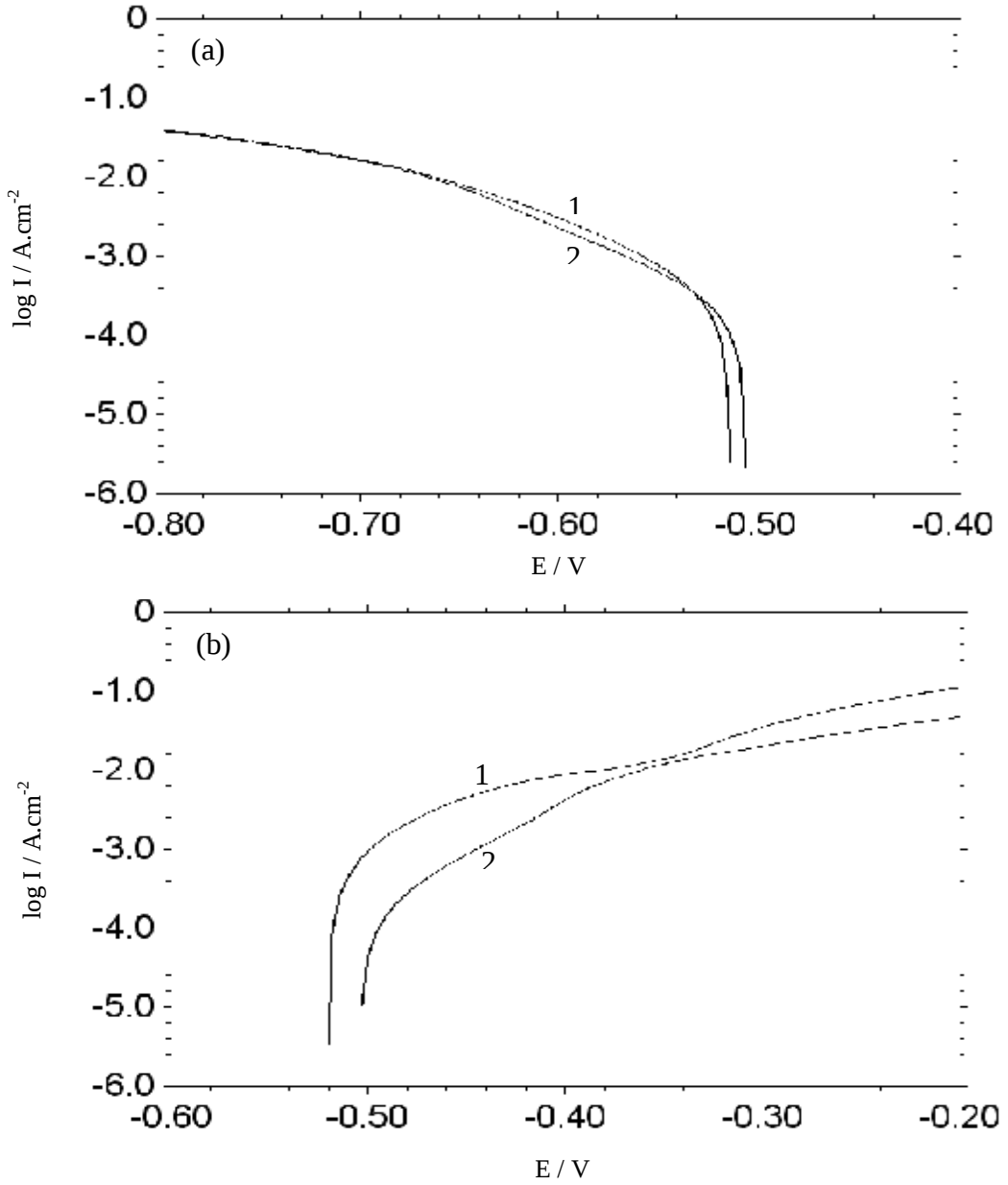
4.3.1. Akım Potansiyel Eğrileri

0,1 M HCl çözeltisinde $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THD içeren ve içermeyen ortamlarda, atmosfere açık koşullarda yumuşak çelik elektrot için elde edilen yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri Şekil 4.20’de verilmektedir. Katodik akım potansiyel eğrilerinde, açık devre potansiyelinden itibaren negatif potansiyellere doğru 2-THD içeren ve içermeyen ortamlarda akım yoğunluğu değerleri çok fazla değişmemektedir (Şekil 4.20.a). Anodik akım potansiyel eğrilerinde ise açık devre potansiyelinden itibaren pozitif potansiyel değerlerine doğru ilerledikçe akım yoğunluğu değerlerinin inhibitörlü ortamda, inhibitörsüz ortama göre azaldığı görölmektedir. Anodik akım potansiyel eğrilerinde -0,370 V potansiyel değerinden daha büyük potansiyellere doğru demirin çözünmesi ve inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinden ayrılması sonucu akım yoğunluğu değerlerinin arttığı görölmüştür (Şekil 4.20.b). Şekil 4.20’de, yumuşak çelik elektrotun inhibitörsüz ortamdaki açık devre potansiyelinin, inhibitörlü ortamda 0,014 V daha pozitif potansiyel değerine değiştiği görölmektedir. $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THD’nin 0,1 M HCl çözeltisine eklenmesi sonucu metal yüzeyi ile etkileşen inhibitör molekülleri tarafından yüzey belirli bir oranda kapanarak korozif ortama karşı korunmuştur. Bu durumun sonucu olarak anodik ve katodik yöndeki akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı görölmektedir.

Şekil 4.21’de yumuşak çeliğin 0,1 M HCl çözeltisinde $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD içeren ve içermeyen ortamlarda, atmosfere açık koşullarda elde edilen yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri verilmektedir. Yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelinden, -0,80 V potansiyele kadar taramanın yapıldığı katodik akım potansiyel eğrilerinde inhibitörlü ortamda inhibitörsüz ortama göre akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı gözlenmektedir (Şekil 4.21.a). Açık devre potansiyelinden itibaren -0,20 V potansiyel değerine kadar taramanın yapıldığı anodik akım potansiyel eğrilerinde, -0,360 V potansiyel değerine kadar inhibitörlü ortamda inhibitörsüz ortama göre akım yoğunluğu değerlerinde düşüş gözlenmektedir. -0,360 V potansiyel değerinden -0,20 V potansiyele doğru taramada akım yoğunluğu değerlerinde artış gözlenmektedir. Ayrıca anodik akım potansiyel eğrisinde inhibitör derişiminin artmasıyla akım yoğunluğu değerlerinin düştüğü potansiyel aralığının da arttığı görülmektedir (Şekil 4.21.b). İnhibitörlü ortamda yumuşak çelik elektrota ait açık devre potansiyelinin inhibitörsüz ortama göre 0,037 V pozitif yöne kaydığı görülmektedir. $1,0 \times 10^{-3}$ M inhibitör içeren ortamda, $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THD içeren ortama oranla inhibitör derişiminin artması sonucu metal yüzeyi ile inhibitör molekülleri arasındaki etkileşim arttığından, kapanan yüzey büyüme ve koroziye ortama maruz kalan alan küçülmektedir. Bu durumdan dolayı anodik ve katodik yöndeki reaksiyonlar ile akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmektedir.

Yumuşak çeliğin atmosfere açık koşullarda 0,1 M HCl çözeltisinde $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD içeren ve içermeyen ortamlarda, elde edilen yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri Şekil 4.22’de verilmektedir. Yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelinden -0,80 V potansiyel değerine kadar polarize edildiği katodik akım potansiyel eğrilerinde akım yoğunluğu değerlerinin inhibitörlü ortamda, inhibitörsüz ortama oranla azaldığı görülmektedir (Şekil 4.22.a). Yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelinden -0,20 V potansiyel değerine kadar polarize edildiği anodik akım potansiyel eğrilerinde, -0,320 V potansiyel değerine kadar akım yoğunluğu değerlerinde inhibitörlü ortamda, inhibitörsüz ortama göre azalma görülürken -0,320 V’tan daha pozitif potansiyellerde metal yüzeyinden

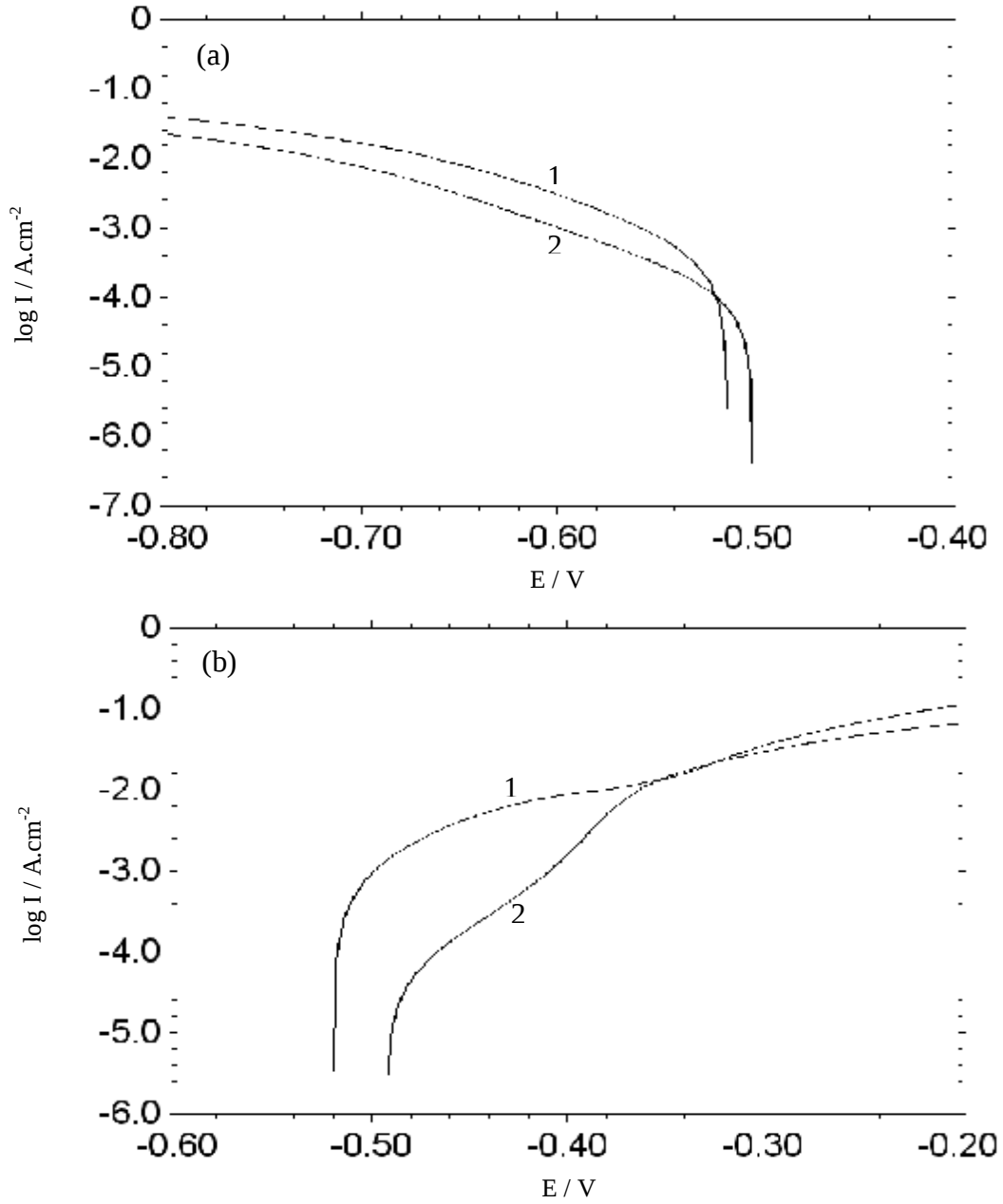
inhibitör moleküllerinin uzaklaşması ve demirin çözünmesi sonucu akım yoğunluğu değerlerinde artış gözlenmektedir (Şekil 4.22.b).



Şekil 4.20. 0,1 M HCl içerisinde, $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THD bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (2), inhibitörsüz (1).

İnhibitör derişiminin artmasıyla anodik yönde akım yoğunluğu değerlerindeki azalmanın gözleendiği potansiyel aralığının arttığı görülmüştür (Şekil 4.22.b). Şekil

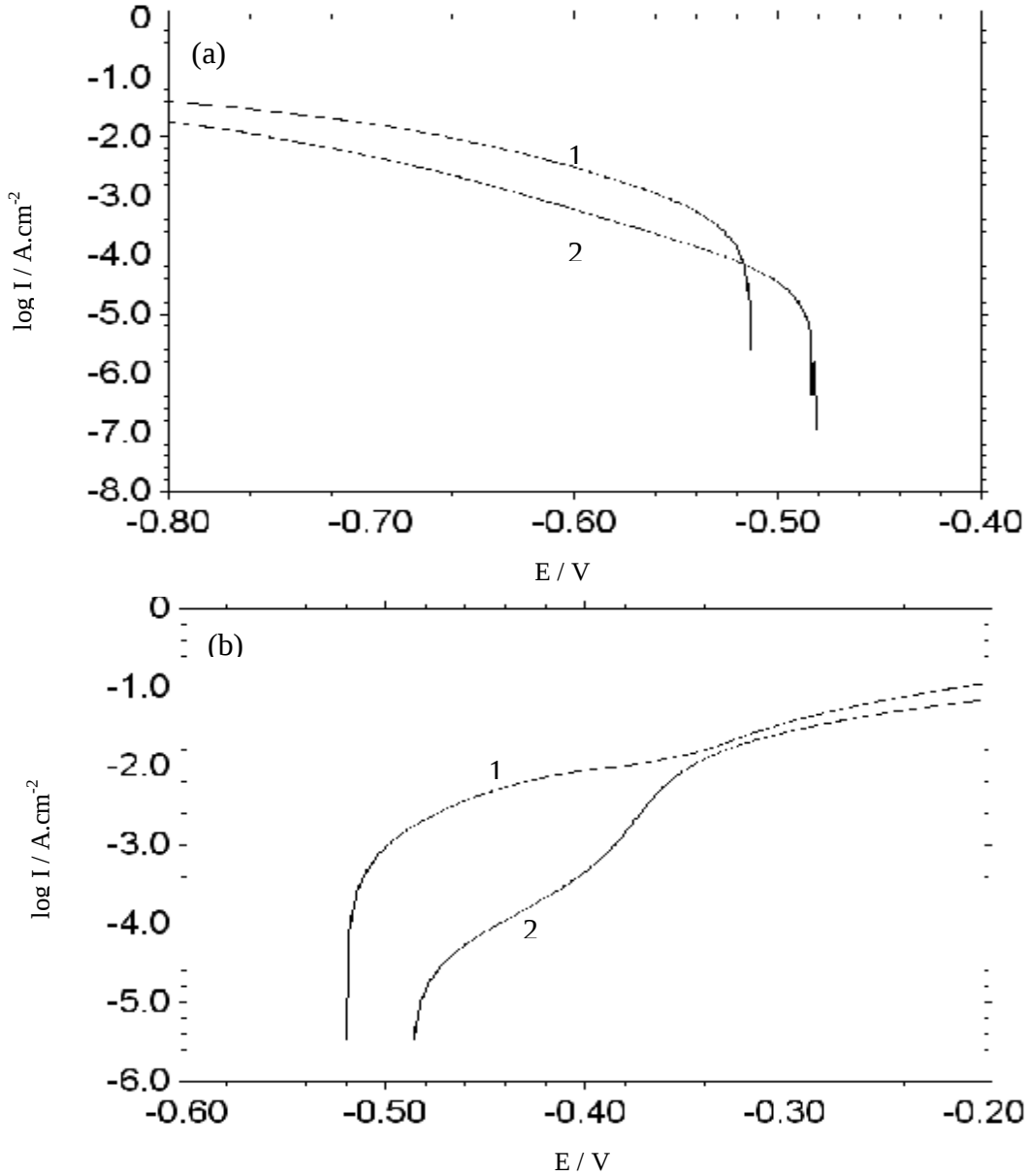
4.22’de yumuşak çelik elektrotun inhibitörlü ortamda açık devre potansiyelinin inhibitörsüz ortama göre 0,048 V daha pozitif potansiyele kaydığı görölmektedir.



Şekil 4.21. 0,1 M HCl içerisinde, $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (1), inhibitörsüz (2).

Düşük derişimde inhibitör içeren ortamlara kıyasla inhibitör derişiminin arttırılmasıyla $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD içeren ortamda, demir ile etkileşen inhibitör

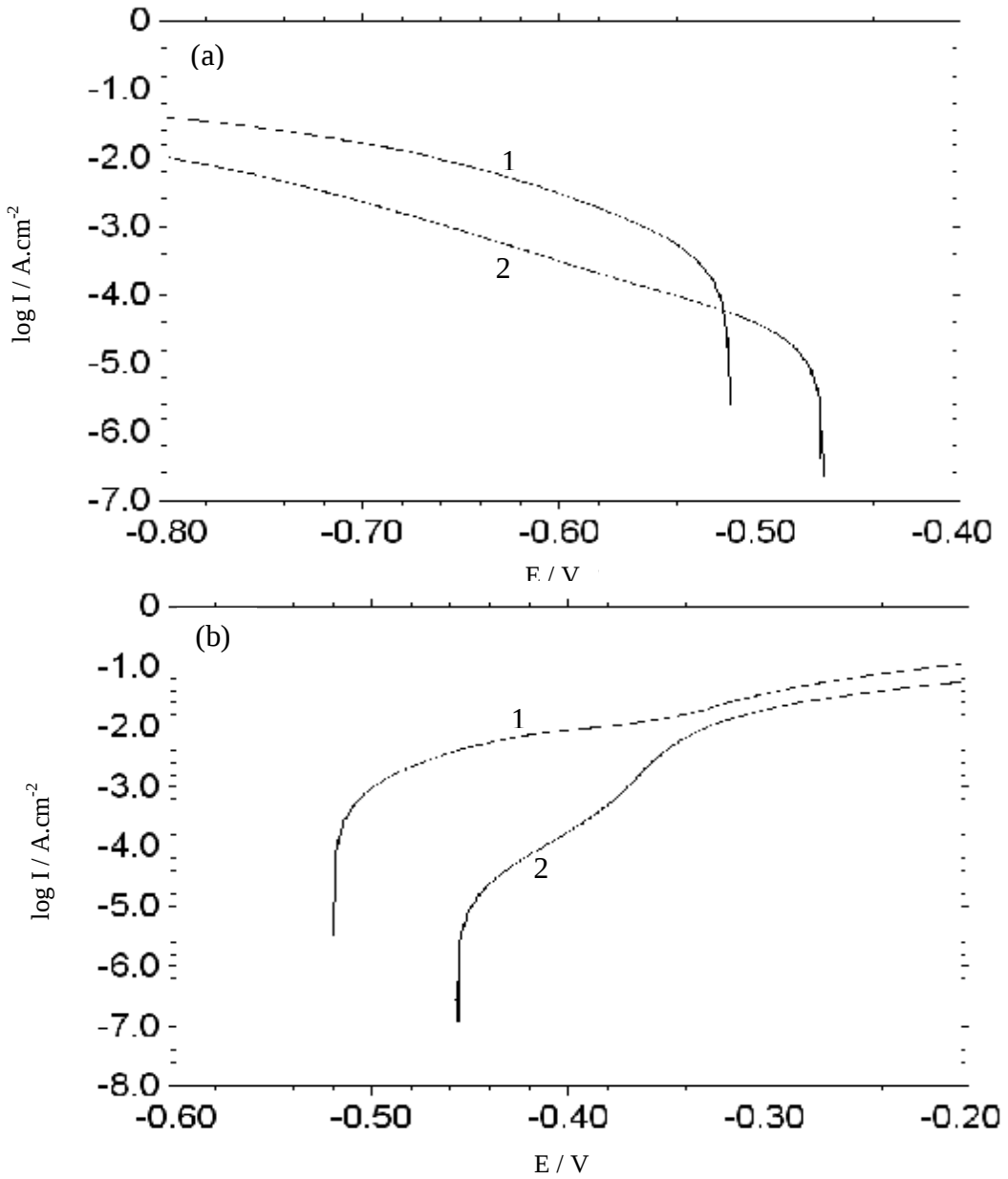
molekülleri sayısının fazlalaşması sonucu kapanan metal yüzeyi artmaktadır. Bu nedenle akım yoğunluğu değerlerinin anodik ve katodik yönde azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 4.22. 0,1 M HCl içerisinde, $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (2), inhibitörsüz (1).

Yumuşak çeliğin 0,1 M HCl çözeltisinde $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THD içeren ve içermeyen ortamlarda, atmosfere açık koşullarda elde edilen yarı logaritmik

katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri Şekil 4.23’de verilmektedir. Katodik akım potansiyel eğrilerinde açık devre potansiyelinden daha negatif potansiyele (-0,80) ilerledikçe inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşmesi sonucu inhibitörlü ortamda, inhibitörsüz ortama göre akım yoğunluğu değerlerinde düşüş gözlenmektedir.



Şekil 4.23. 0,1 M HCl içerisinde, 1,0x10⁻² M 2-THD bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (2), inhibitörsüz (1).

Anodik akım potansiyel eğrilerinde ise açık devre potansiyeli ile -0,310 V potansiyel aralığında inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşmesi sonucu inhibitörlü ortamda, inhibitörsüz ortama göre akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmüştür (Şekil 4.23.a). -0,310 V'tan daha pozitif potansiyellerde demir çözünmesi sonucu akım yoğunluğu değerlerinde artış görülmektedir. Eğrilerden görüldüğü gibi ortama $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THD eklendiğinde metal yüzeyinde tutunan inhibitör moleküllerinin sayısı daha düşük derişimde inhibitör içeren ortamlara oranla arttığından yüzeyde etkin bir film oluşmuş ve inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinde örttüğü alan artmıştır. Bu durum anodik ve katodik yöndeki reaksiyonların yavaşlamasına ve her iki yöndeki akım yoğunluklarının azalmasına neden olmuştur.

Çizelge 4.4. 0,1 M HCl+ Farklı derişimlerde 2-THD içeren ortamlarda yumuşak çelik elektrotun korozyon potansiyelleri (E_{kor}), korozyon akımları(i_{kor}), Tafel sabiti(b_c) ve yüzde etkinlik(% IE) değerleri.

İnh. Der.(M)	E_{kor} (V / Ag/AgCl)	i_{kor} (mA cm ⁻²)	$-b_c$ (V dec ⁻¹)	(%)IE
0	-0,513	0,497	112	
$5,0 \times 10^{-4}$	-0,499	0,194	93	61
$1,0 \times 10^{-3}$	-0,476	0,049	90	90
$5,0 \times 10^{-3}$	-0,465	0,023	90	96
$1,0 \times 10^{-2}$	-0,464	0,021	95	96

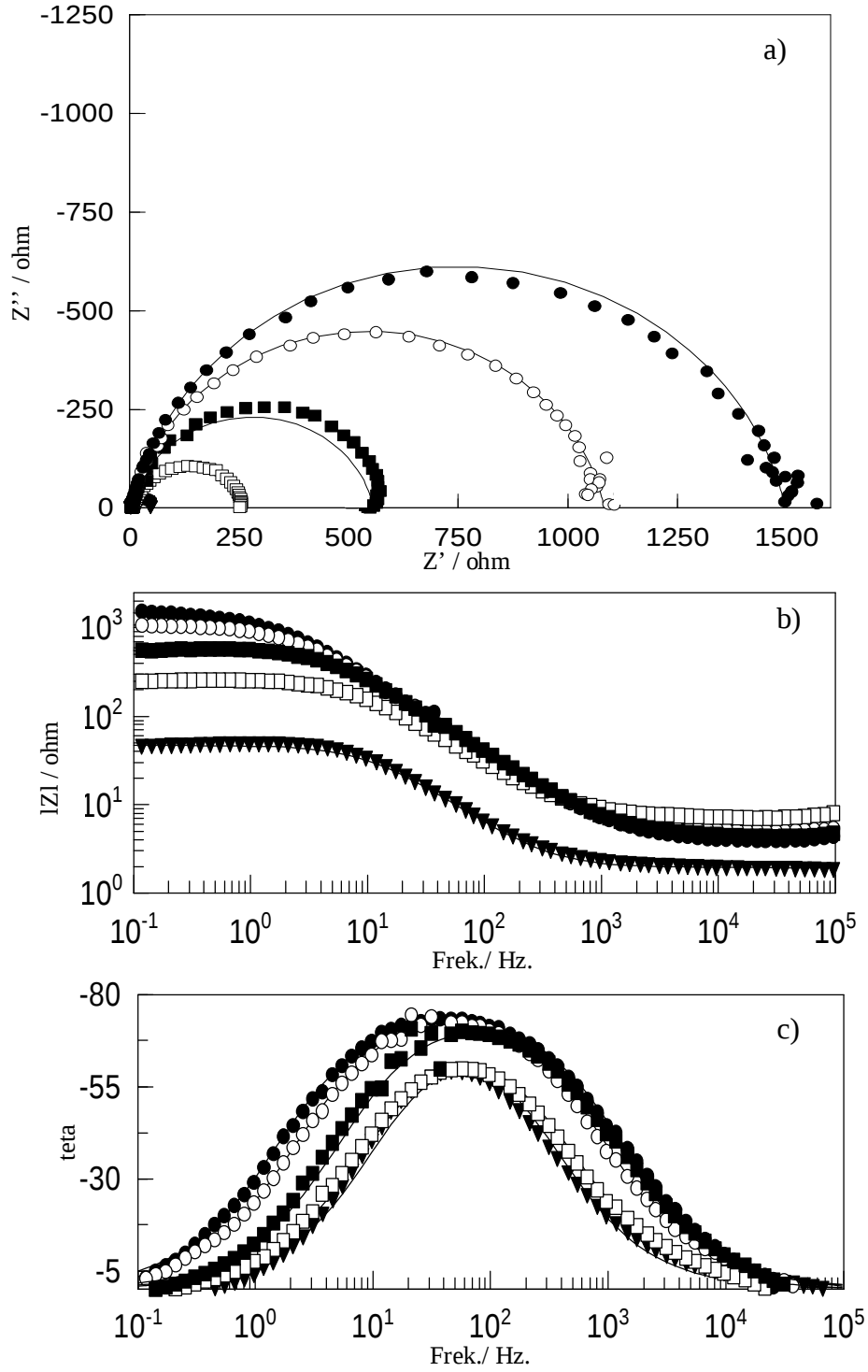
0,1 M HCl içerisinde atmosfere açık koşullarda inhibitörlü (2-THD) ve inhibitörsüz ortamlarda yumuşak çelik elektrotun korozyon potansiyelleri, korozyon akımları, Tafel sabiti ve yüzde etkinlik değerleri Çizelge 4.4'te verilmektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi 0,1 M HCl içerisinde, inhibitör (2-THD) derişiminin artmasıyla metal yüzeyi ile etkileşen inhibitör molekülü sayısı arttığından daha fazla metal yüzeyi kapanmaktadır. Bu olaya paralel olarakta yumuşak çelik elektrota ait

korozyon akımları azalırken yüzde etkinlik değerleri artmaktadır. E_{kor} değerleri ise inhibitörsüz ortamda elde edilen değerden daha pozitif değerlere doğru kaymıştır.

4.3.2. A.C İmpedans Eğrileri

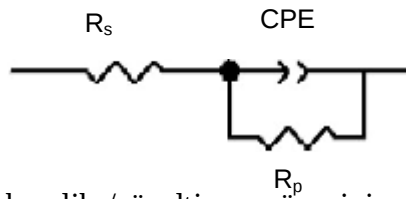
Şekil 4.24’de 0,1 M HCl ve farklı derişimlerdeki 2-THD içeren ve içermeyen ortamlarda yumuşak çeliğin atmosfere açık koşullarda elde edilen Nyquist (a), Bode (b), Faz açısı (c) eğrileri verilmiştir. Elde edilen Nyquist eğrileri basık bir yarım daire şeklindedir (Şekil 4.24 a). Artan inhibitör derişimine bağlı olarak inhibitörsüz ortama göre eğrilerden elde edilen direnç değerleri sırasıyla 250 Ω , 565 Ω , 1078 Ω , 1510 Ω olarak belirlenmiştir. Bu değerlerden inhibitör derişiminin artması ile eğrilerden elde edilen polarizasyon direnci değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum ortama eklenen inhibitörün derişiminin artmasıyla metal yüzeyi ile etkileşen inhibitör moleküllerinin sayısının arttığını ve metal yüzeyinde oluşan koruyucu filmin kapattığı yüzey alanının arttığını göstermektedir. Oluşan bu tabaka metal çözünmesini engellemektedir. Bu nedenle, 0,1 M HCl çözeltisinde en yüksek derişimde ($1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THD) inhibitör içeren ortamda metalin korozif ortamın etkisine karşı korunmasının diğer derişimlere oranla en fazla olduğu görülmektedir.

Şekil 4.24 b’de 0,1 M HCl ve farklı derişimlerdeki 2-THD içeren ve içermeyen ortamlarda elde edilen Bode eğrileri, tek bir sabit faz elementi içeren metal/çözelti ara yüzeyine ait eğriyi göstermektedir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda elde edilen ve sabit faz elementinin bir tane olduğu Faz açısı-Frekans eğrilerinde, inhibitörsüz ortamda faz açısı değeri 58 dolayında iken inhibitörlü ortamda maksimum faz açısı değeri 75 dolayında olmaktadır (Şekil 4.24 c). Bu değerlerden, inhibitör derişiminin artmasıyla metal yüzeyine tutunan inhibitör molekülü sayısı arttığından faz açısı değerlerinin de arttığı görülmektedir. İnhibitör derişiminin maksimum olduğu ortamda ($1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THD) faz açısı değerinin diğer derişimlere oranla en fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 4.24. 0,1 M HCl(▲) + Farklı derişimlerdeki 2-THD çözeltilerinde [$5,0 \times 10^{-4}$ M(□), $1,0 \times 10^{-3}$ M(■), $5,0 \times 10^{-3}$ M(○), $1,0 \times 10^{-2}$ M(●)] yumuşak çelik elektrota ait Nyquist (a), Bode (b), Faz açısı (c) eğrileri.

Elde edilen impedans verilerine uyan eşdeğer devre Şekil 4.25’de verilmektedir. İnhibitörün varlığında R_p değeri, R_{ct} , R_d , R_a dirençlerine ek olarak film direncini (R_f) de içermektedir (Erbil, 1987). Deneysel impedans verilerinin eşdeğer devre modeline uygunluğu Zview Software programı kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.25. Yumuşak çelik /çözelti ara yüzeyinin eş değeri olarak kullanılan devre. $R_p = R_{ct} + R_d + R_a + R_f$ R_p : polarizasyon direnci, R_{ct} :yük transfer direnci, R_d :difüz tabaka direnci, R_a :birikinti direnci, R_f : film direnci R_s :çözelti direnci, CPE:sabit faz elementi.

Çizelge 4.5. 0,1 M HCl+ farklı derişimlerde 2-THD içeren ortamlarda Lineer Polarizasyon Dirençleri (LPR) ($*R_p$), polarizasyon dirençleri (R_p), yüzde etkinlik (%E) ve sabit faz elementi (CPE) değerleri.

2-THD (M)	EIS			LPR	
	R_p (Ω)	CPE ($\mu F cm^{-2}$)	(%)IE	$*R_p$ (Ω)	(%)IE
0	47	1183		42	
$5,0 \times 10^{-4}$	250	961	81	225	81
$1,0 \times 10^{-3}$	565	536	92	496	92
$5,0 \times 10^{-3}$	1078	356	96	826	95
$1,0 \times 10^{-2}$	1510	209	97	1511	98

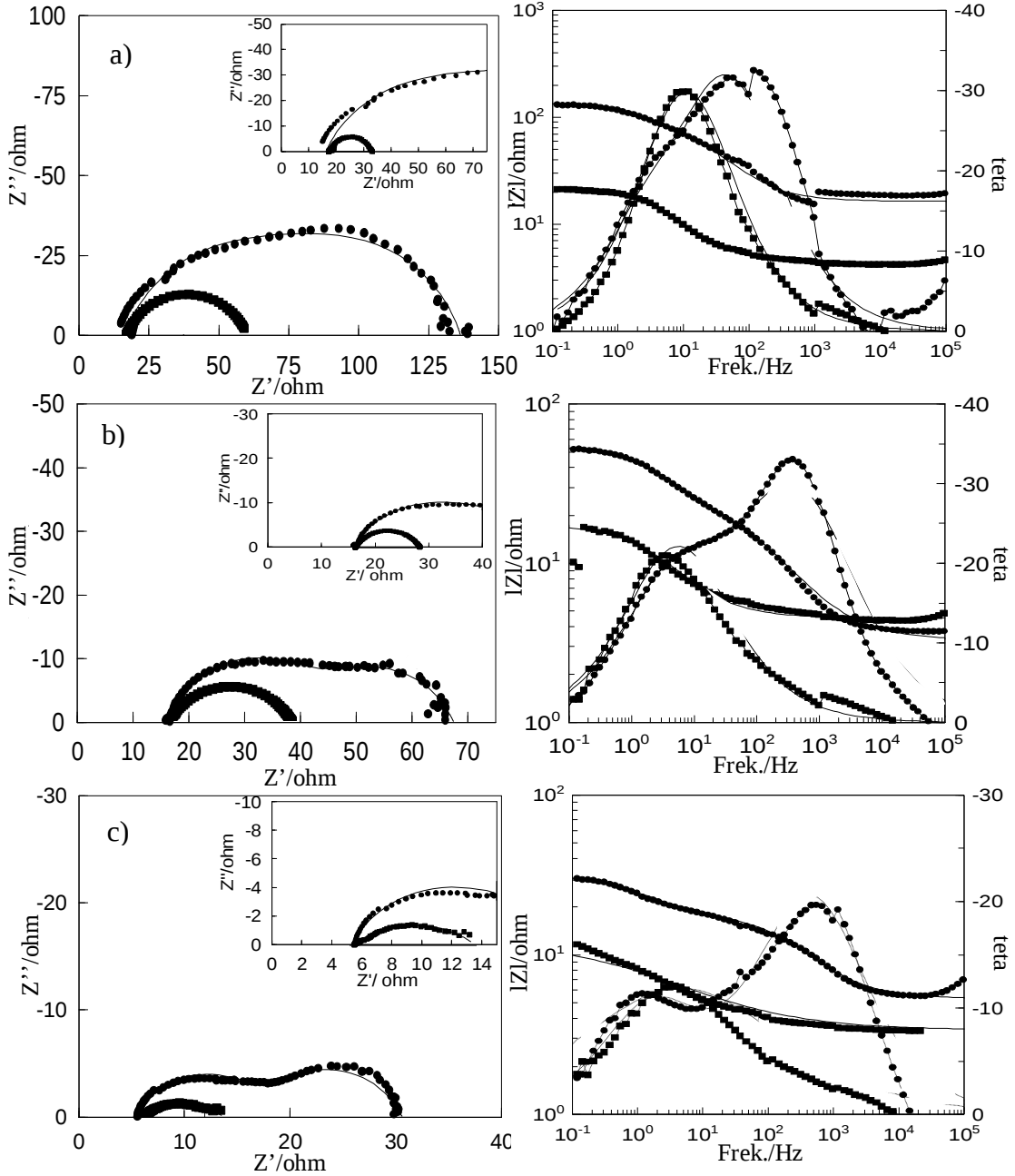
0,1 M HCl içerisinde inhibitörlü (2-THD) ve inhibitörsüz ortamlarda $*R_p$, R_p , (%)IE ve CPE değerleri Çizelge 4.5’te verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi inhibitörün derişimi arttıkça $*R_p$ ve R_p inhibitörün metal yüzeyi ile etkileşiminin artmasından dolayı metal yüzeyi daha fazla kapanmış ve yumuşak çelik elektrot korozyona karşı dirençli hale gelmiştir. Buna bağlı olarak polarizasyon direnci

değerlerinden elde edilen inhibitör etkinliklerinin de, inhibitörün derişiminin artmasıyla arttığı gözlenmiştir. CPE değerlerinde azalmanın sebebi ise metal yüzeyi ile inhibitör moleküllerinin etkileşiminin artmasıyla lokal dielektrik sabitinin azaldığı ve inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinde tutunması nedeniyle elektriksel çift tabakanın kalınlığının arttığı şeklinde ifade edilmiştir (M. Özcan ve ark., 2008; M. Behpour ve ark., 2008).

4.3.3. 0,1 M HCl + Farklı Derişimlerdeki 2-THD Çözeltilerinde Yumuşak Çeliğin Zamanla Elde Edilen İmpedans Eğrileri

Yumuşak çelik için 24(a), 72(b) ve 120(c) saat sonunda 0,1 M HCl çözeltisinde $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THD içeren ve içermeyen ortamlarda elde edilen Nyquist ve Bode-Faz açısı eğrileri Şekil 4.26'da verilmektedir. Şekil 4.26'da Nyquist eğrilerinde, yüksek frekans bölgesinde basık bir yarım daire düşük frekans bölgesinde ise ikinci bir basık yarım daire görülmektedir (Şekil 4.26 a, b ve c). En az derişimde ($5,0 \times 10^{-4}$ M) inhibitör içeren ortamda elde edilen eğrilerin çapı, inhibitörün metal yüzeyinde oluşturduğu film tabakasının dayanıklılığının zamanla azalması sonucu gittikçe küçülmektedir. İnhibitörsüz ortamla kıyaslandığında ise inhibitörlü ortamda 120. saatte dahi eğrinin çapının büyük olduğu gözlenmiştir. Böyle bir durum, düşük inhibitör derişiminde 120. saatte inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinde bulunduğunun göstergesidir. Bununla beraber, inhibitörsüz ortamda elde edilen eğrilerin çapı da demirin yükseltgenmesinden dolayı inhibitörlü ortama oranla metal çözünmesinin ve yüzey alanının artmasından dolayı zamanla azalmaktadır. Şekil 4.26'da farklı zamanlarda yumuşak çelik için inhibitör içeren ve içermeyen ortamlarda elde edilen Bode-Faz açısı eğrileri incelendiğinde, metal/çözelti ara yüzeyini ifade eden eşdeğer devrenin sahip olduğu sabit faz elementinin iki tane olduğu görülmektedir. İnhibitörlü ortamda faz açısı değerleri zamanla inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinden ayrılması nedeniyle, inhibitörsüz ortamlarda ise metalin çözünmesi sonucu yüzey alanının artmasına bağlı olarak zamanla küçüldüğü görülmektedir. Artan zamanla, inhibitörlü ortamda elde edilen

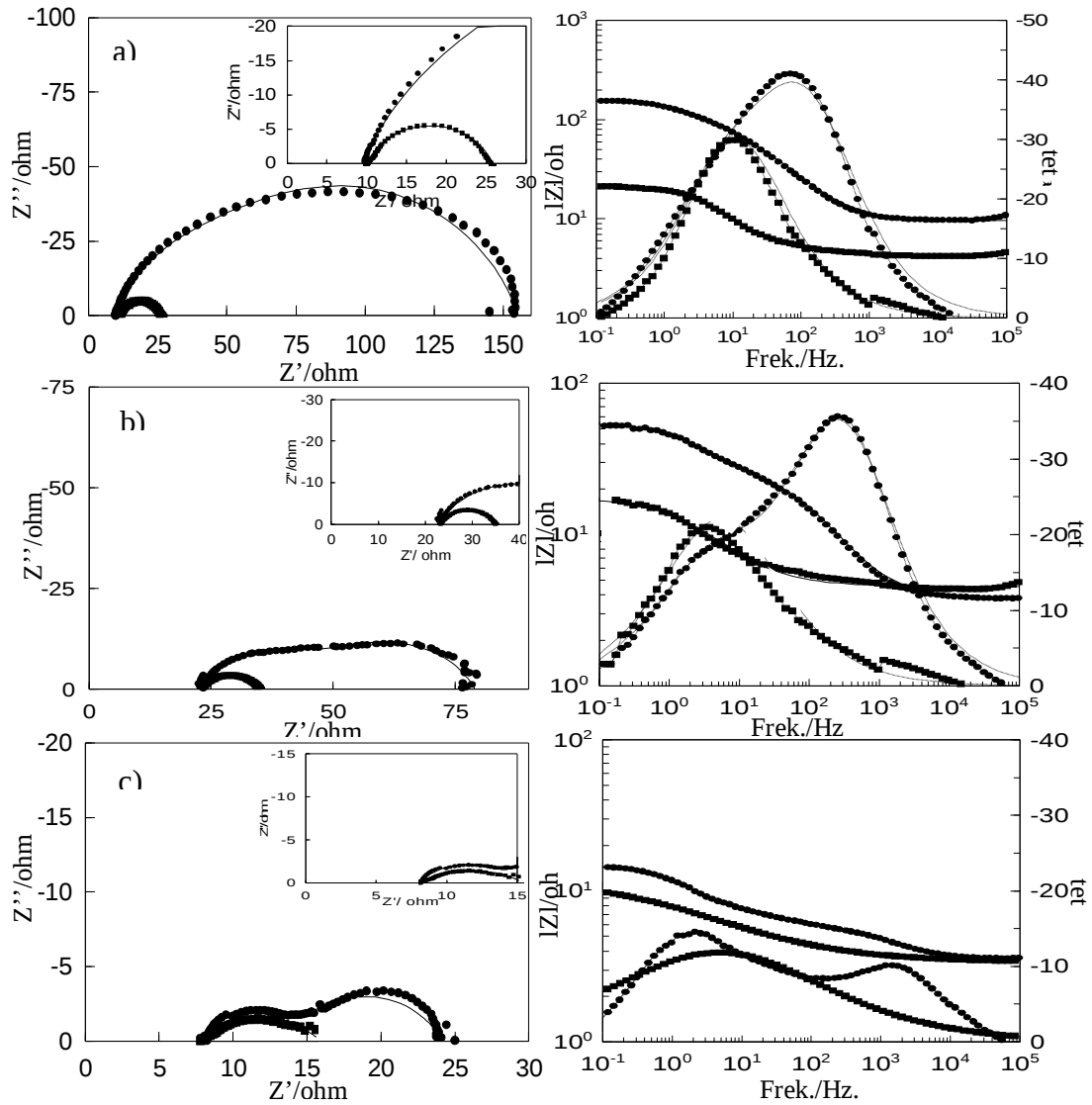
faz açısı değerlerinin inhibitörsüz ortamda elde edilen faz açısı değerlerinden büyük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.26. 0,1 M HCl + $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THD çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).

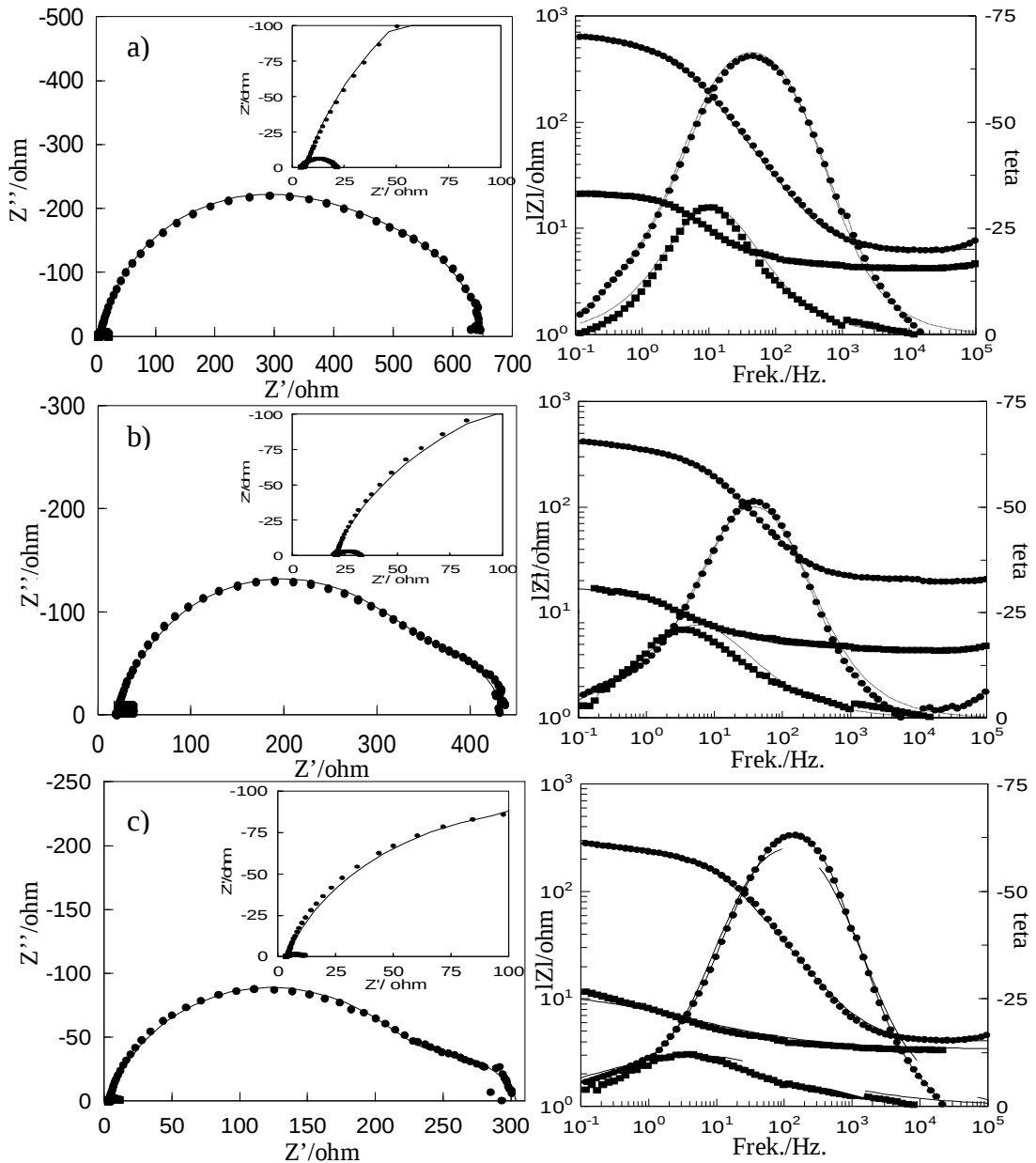
Şekil 4.27’de 0,1 M HCl çözeltisinde $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD içeren ve içermeyen ortamlarda yumuşak çelik için 24(a), 72(b) ve 120(c) saat sonunda elde edilen

Nyquist ve Bode-Faz açısı eğrileri verilmektedir. Elde edilen Nyquist eğrilerinin iki basık yarım daire içerdiği görülmektedir. İnhibitörlü ortamlarda eğrilerin çapının artan zamanla küçülmesine rağmen inhibitörsüz ortamdaki eğrilerin çapından büyük olduğu gözlenmektedir. Daha düşük derişimde inhibitör içeren ortama göre inhibitör derişiminin artmasıyla metal yüzeyinde tutunan inhibitör moleküllerinin sayısı arttığından elde edilen eğrilerin çapının arttığı görülmektedir.



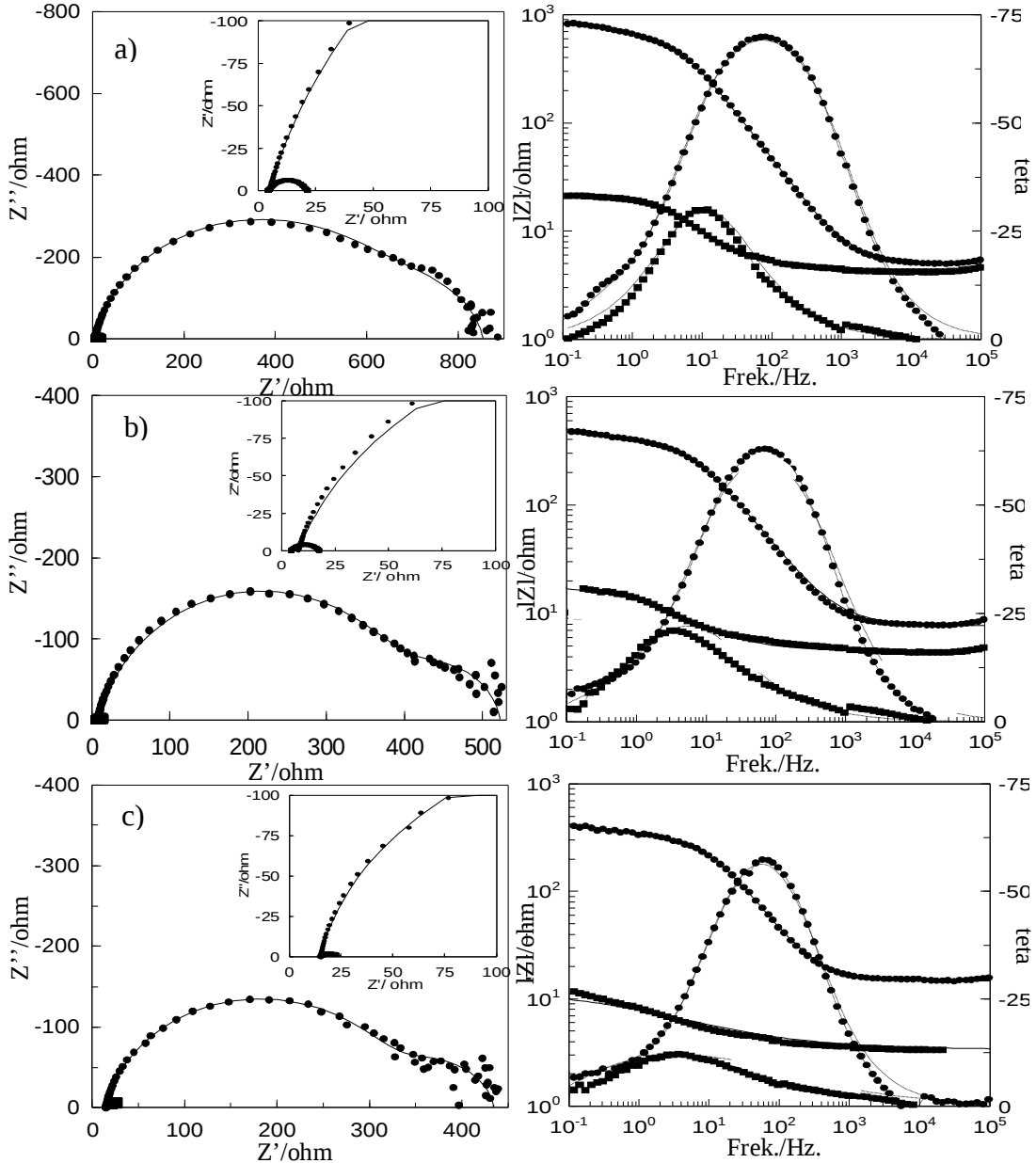
Şekil 4.27. 0,1 M HCl+ $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).

Artan zamanla yüzeydeki birikintilerin artması sonucu ikinci basık yarım dairenin çapının genişlediği görülmüştür. Yumuşak çelik için Şekil 4.27 a,b ve c’de farklı zamanlarda inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda elde edilen Bode-Faz açısı eğrilerinde, faz açısı değerlerinin $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THD içeren ortama kıyasla, inhibitör derişiminin artması sonucu daha büyük değerlere doğru değıştiğı görülmektedir.



Şekil 4.28. 0,1 M HCl+ $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).

0,1 M HCl çözeltisinde $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD içeren ve içermeyen çözeltilerde yumuşak çelik için 24(a), 72(b) ve 120(c) saat sonunda elde edilen Nyquist ve Bode-Faz açısı eğrileri Şekil 4.28’de verilmektedir. İki basık yarım daire içeren Nyquist eğrileri, Şekil 4.28 a,b ve c’de görülmektedir.

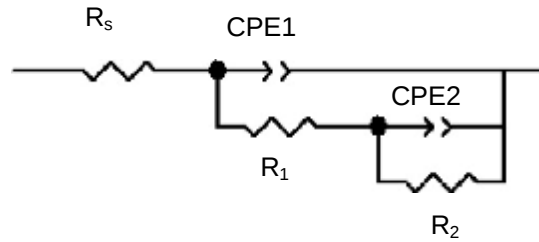


Şekil 4.29. 0,1 M HCl+ $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THD çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).

$5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD içeren ortamda elde edilen eğrilerin çapı, $1,0 \times 10^{-3}$ M inhibitör içeren ve inhibitör içermeyen ortama göre metal yüzeyinde tutunan inhibitör molekülü sayısının artması sonucu artarken zamanla inhibitör moleküllerinin yüzeyde oluşturduğu film tabakasının dayanıklılığını kaybetmesi nedeniyle küçülmektedir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda Şekil 4.28 a,b ve c’de yumuşak çelik için farklı zamanlarda elde edilen Bode-Faz eğrilerinde, $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD içeren ve inhibitör içermeyen ortama oranla, inhibitör derişiminin artması sonucu faz açısı değerlerinin arttığı fakat zamanla inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşiminin ve metal yüzeyinde kalma süresinin azalmasından dolayı düştüğü görülmektedir.

Şekil 4.29’da $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THD içeren ve içermeyen 0,1 M HCl çözeltilerinde yumuşak çelik için 24(a), 72(b) ve 120(c) saat sonunda elde edilen Nyquist ve Bode-Faz açısı eğrileri verilmektedir. Şekil 4.29 a, b ve c’de Nyquist eğrilerinin, iki basık yarım daire şeklinde olduğu görülmektedir. İnhibitör derişiminin en fazla olduğu bu ortamda metal yüzeyi ile etkileşen inhibitör moleküllerinin sayısının ve yüzeyde kalma süresinin diğer düşük derişimlere oranla artmasından dolayı eğrilerin çapının büyüdüğü görülürken zamanın artmasıyla eğrilerin çapının küçüldüğü gözlenmektedir. Şekil 4.29’da 0,1 M HCl çözeltisinde $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THD içeren ve içermeyen çözeltilerde yumuşak çelik için farklı zamanlarda elde edilen Bode-Faz açısı eğrilerinde (Şekil 4.29 a, b ve c), faz açısı değerlerinin artan zamanla inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşiminin azalmasından dolayı düşük değerlere indiği görülürken düşük derişimde inhibitör içeren ve içermeyen ortamlara kıyasla yüksek değerler aldığı görülmektedir.

Zamanla elde edilen impedans verilerine uyan eşdeğer devre Şekil 4.30’de verilmiştir. Devrede film direnci ve por direnci polarizasyon direncini vermektedir (Dehri, 2000). Deneysel impedans verilerinin eşdeğer devre modeline uygunluğu Zview Software programı kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6.’da verilmiştir.



Şekil 4.30. Yumuşak çelik elektrot için zamanla elde edilen impedans verilerine uyan elektriksel eşdeğer devre diyagramı. $R_p = R_f + R_{por}$ ($R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a$)
 R_s :çözelti direnci, R_{ct} :yüktransfer direnci, R_d :difüzyon tabaka direnci, R_a :birikinti direnci (korozyon ürünleri, çözeltide var olan moleküller veya iyonlar,vb.), R_p :polarizasyon direnci, R_1 :filmdirenci(R_f), R_2 :pordirenci, CPE_1 :film kapasitansı, CPE_2 :sabit faz elementi.

Çizelge.4.6’da 0,1 M HCl + farklı derişimlerdeki 2-THD çözeltilerinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen R_p , $*R_p$ ve %IE değerleri verilmiştir. 0,1 M HCl içerisinde $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THD içeren çözeltide elde edilen $*R_p$ ve R_p değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir. 0,1 M HCl içersine $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THD eklenmesiyle inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşmesinin zamanla artması sonucu inhibitörsüz ortama oranla R_p , $*R_p$ ve yüzde etkinlik değerleri artarken artan zamanla yüzeydeki filmin kararlılığını kaybetmesi nedeniyle R_p , $*R_p$ ve yüzde etkinlik değerleri azalmıştır. 0,1 M HCl + $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD içeren çözeltide belirlenen $*R_p$ ve R_p değerlerinin birbiriyle uyumludur. $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THD içeren çözeltiye oranla inhibitör derişiminin ve inhibitör molekülleriyle metal yüzeyinin etkileşiminin artması sonucu $*R_p$ ve R_p değerlerinin arttığı fakat yüzeydeki filmin dayanıklılığının zamanla azalması sonucu R_p , $*R_p$ ve yüzde etkinlik değerleri azalmıştır. $*R_p$ ve R_p değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu 0,1 M HCl + $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD içeren çözeltide daha düşük derişimde inhibitör içeren ortamlara oranla inhibitör derişiminin ve inhibitör molekülleriyle metal yüzeyinin etkileşiminin artması sonucu R_p , $*R_p$ ve yüzde etkinlik değerleri artarken inhibitör moleküllerinin uzaklaşmasıyla yüzeydeki filmin kararlılığını yitirmesi nedeniyle R_p , $*R_p$ ve yüzde etkinlik değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. En yüksek derişimde ($1,0 \times 10^{-2}$ M) inhibitör içeren ortamda birbiriyle uyumlu R_p ve $*R_p$ değerlerinin bulunduğu görülmektedir.

Çizelge.4.6. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki 2-THD içeren çözeltilerinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Rp; polarizasyon direnci,*Rp; lineer polarizasyon direnci ve (%)IE: yüzde etkinlik değerleri.

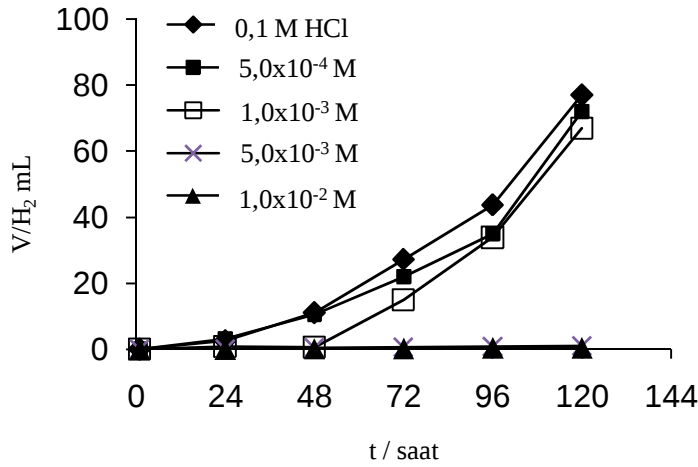
		EIS		LPR	
2-THD (M)	t(saat)	Rp (Ω)	IE (%)	Rp*(Ω)	IE (%)
0	1	47	-	42	-
	24	35	-	38	-
	72	26	-	30	-
	120	18	-	16	-
5,0x10 ⁻⁴	1	252	81	227	82
	24	117	70	125	70
	72	50	48	63	52
	120	25	28	30	47
1,0x10 ⁻³	1	568	92	498	92
	24	146	76	128	70
	72	55	53	73	59
	120	16	-	24	33
5,0x10 ⁻³	1	1082	97	1111	96
	24	641	95	666	94
	72	435	94	400	93
	120	296	94	286	93
1,0x10 ⁻²	1	1510	97	1518	97
	24	848	96	836	96
	72	472	95	502	95
	120	382	95	440	95

İnhibitör derişiminin ve inhibitör molekülleriyle metal yüzeyinin etkileşiminin yüksek düzeyde olması nedeniyle diğer derişimlere oranla elde edilen R_p , $*R_p$ ve yüzde etkinlik değerlerinin en yüksek değerlere sahip oldukları görülmüştür. Zamanla metal yüzeyinde oluşan filmin kararlılığının ve dayanıklılığının azalmasından dolayı R_p , $*R_p$ değerlerinin ve yüzde etkinlik değerlerinin ise azaldığı görülmektedir.

Çizelgeden görüldüğü gibi inhibitör derişiminin artmasıyla inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşimi, metal yüzeyinde kalma süresi ve yüzde etkinlik değerleri artmaktadır.

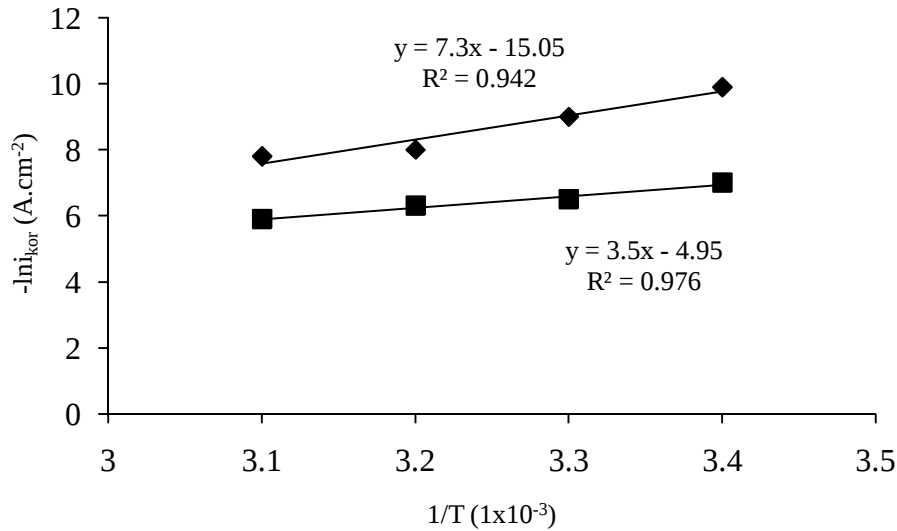
4.3.4. Hidrojen Gazı Hacimleri

Şekil 4.31’de 0,1 M HCl ve farklı derişimlerde 2-THD içeren çözeltilerinde yumuşak çelik elektrotun zamanla elde edilen hidrojen gazı hacimleri değişimi verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi inhibitör derişiminin artmasıyla yumuşak çelik elektrotun yüzeyinde oluşan filmin kararlılığının artmasından dolayı çıkan hidrojen gazı hacminin zamanla azaldığı gözlenmiştir. $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD ve $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THD içeren çözeltilerde yüzeyde oluşan film kararlılığından ve dayanıklılığından dolayı zamanla hidrojen gazının sıfır düzeyinde olduğu görülmüştür. İki düşük derişimde ($1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD ve $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THD) inhibitör içeren çözeltilerde ise zamanla metal yüzeyinden inhibitör moleküllerinin uzaklaşması sonucu açığa çıkan hidrojen gazı miktarının diğer derişimlere oranla arttığı gözlenmiştir. İnhibitörsüz çözeltide metal yüzeyinde demir çözünmesinden ve zamanla yüzey alanının genişlemesinden dolayı açığa çıkan hidrojen gazı hacmi inhibitörlü çözeltilere göre daha fazla gözlenmektedir.



Şekil 4.31. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki 2-THD içeren çözeltilerde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen hidrojen gazı hacimleri.

4.3.5. Sıcaklığın 2-THD İnhibisyonuna Etkisi



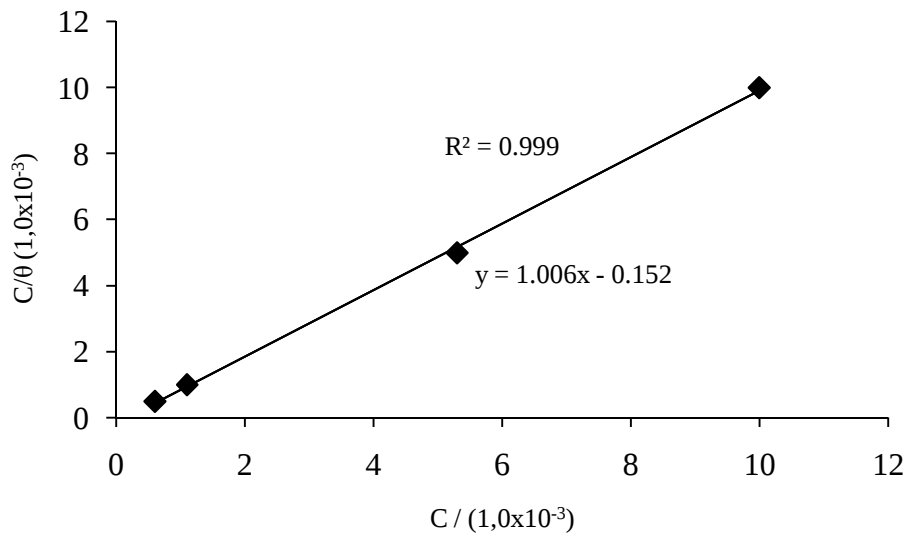
Şekil 4.32. Yumuşak çeliğin 0,1 M HCl (■) ve 1,0x10⁻² M 2-THD (◆) içeren çözeltilerde elde edilen Arrhenius eğrileri.

Şekil 4.32'de farklı sıcaklık aralığında (298K-323K), inhibitörlü(2-THD) ve inhibitörsüz ortamlarda elde edilen korozyon akımlarına (i_{kor}) karşı sıcaklık ($1/T$) grafiği verilmiştir. Eşitlik 4.11'e göre eğrilerin eğiminden, 1,0x10⁻² M 2-THD içeren 0,1 M HCl çözeltisi için aktivasyon enerjisi (E_a) 61 kJ/mol olarak bulunmuştur.

$1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THD içeren 0,1 M HCl çözeltisi için belirlenen aktivasyon enerjisi (E_a) değeri, 0,1 M HCl çözeltisi için belirlenen aktivasyon enerjisi değerinden (29 kJ/mol) daha yüksektir. İnhibitör içeren bir ortamda belirlenen E_a değerinin inhibitör içermeyen ortamda belirlenen E_a değerinden yüksek olması, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine fiziksel adsorplandığını ve sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonunun azaldığını göstermektedir (Shukla ve ark., 2009; Morad, 1999).

4.3.6. Adsorpsiyon İzotermi ve Değerlendirilmesi

Çizelge 4.5’de verilen % IE değerleri kullanılarak 2-THD moleküllerinin 0,1 M HCl çözeltisinden yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonu için çizilen adsorpsiyon izotermelerinde, en yüksek R^2 değerinin eşitlik (1.8) ile verilen Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu belirlenmiştir. Şekil 4.33’de 2-THD 'ye ait izoterm grafiği verilmiştir.

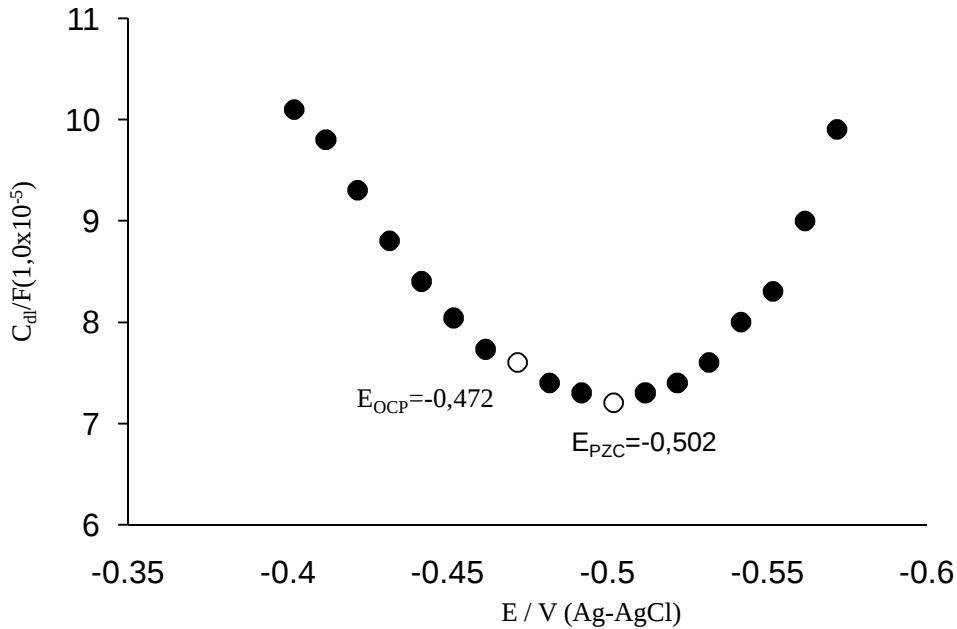


Şekil 4.33. Langmuir adsorpsiyon izotermi.

Eşitlik (1.11)’den hesaplanan K_{ads} adsorpsiyon denge sabiti $6,7 \times 10^3$ olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon denge sabitinin 1’den büyük ve yüksek değer alması inhibitörün metal yüzeyine güçlü bir şekilde adsorplandığını göstermektedir (Aljourani ve ark., 2009). Adsorpsiyon denge sabiti K_{ads} ile adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG_{ads} arasındaki ilişkiyi gösteren eşitlik (4.13) kullanılarak 2-THD için ΔG_{ads}

değeri -31,6 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon serbest enerjisinin işaretinin negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ve değerin yüksek olması inhibitör molekülleri ve metal yüzeyi arasında güçlü etkileşimlerin olduğunu göstermektedir (Aljourani ve ark., 2009; Ahamad ve ark., 2009). Ayrıca belirlenen ΔG_{ads} değerinin 40 kJ/mol'den küçük olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir.

4.3.7. Sıfır Yük Potansiyelinin (PZC) Belirlenmesi ve Değerlendirilmesi



Şekil 4.34. Yumuşak çelik elektrotun $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THD içeren çözeltide elde edilen potansiyel (E) – sabit faz elementi (CPE) eğrisi.

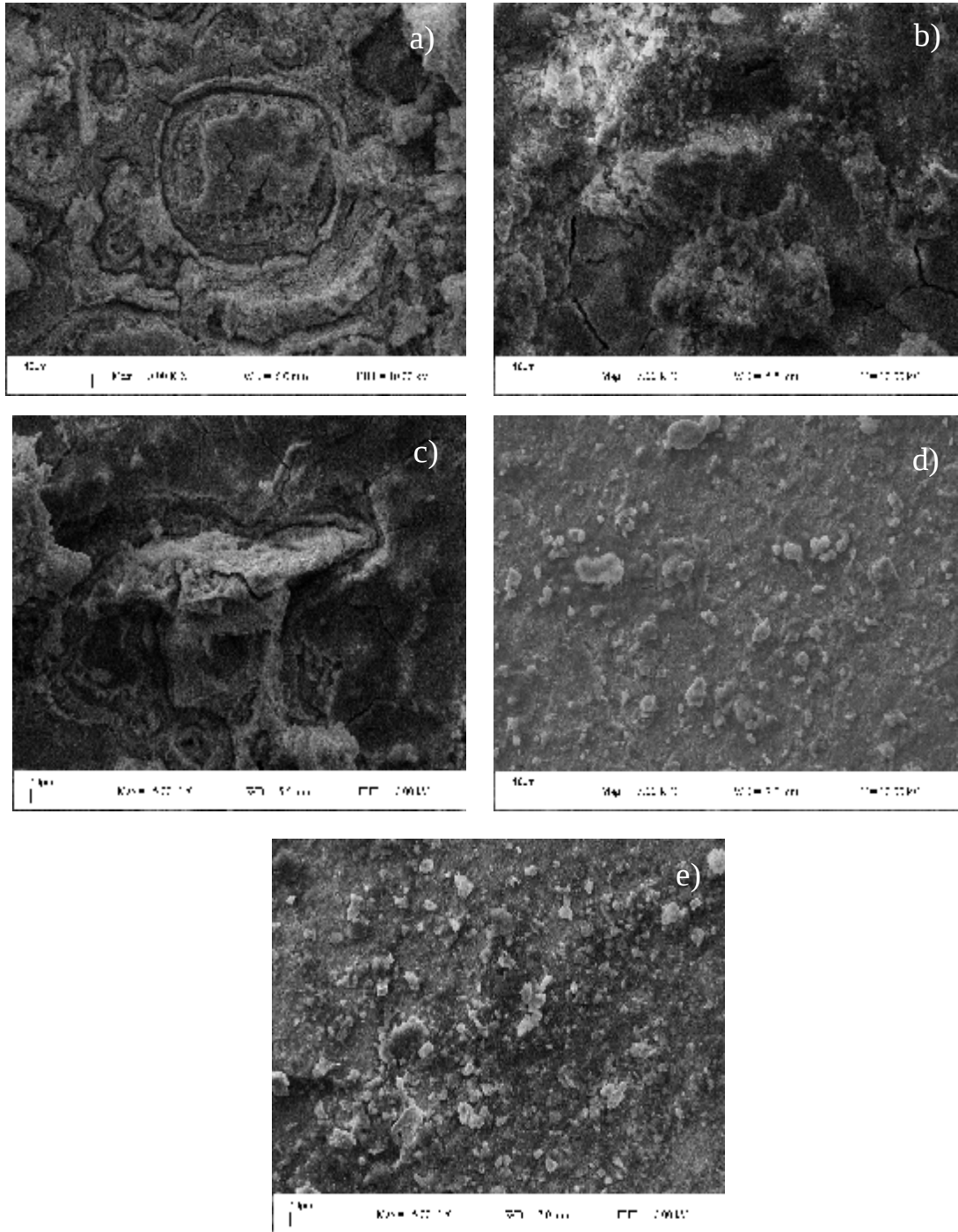
Şekil 4.34’de yumuşak çelik elektrotun $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THD içeren çözeltide elde edilen potansiyel (E) - çift sabit faz elementi (CPE) eğrisi verilmiştir. Elde edilen eğrinin sıfır yük potansiyeli -0,502 V’tur (Sayed ve ark., 2002). Yumuşak çelik elektrotun sıfır yük potansiyeline göre bu şartlardaki açık devre potansiyeli (-0,472 V) daha pozitif olmaktadır. Böyle bir durum yumuşak çelik elektrotun yüzeyinin çalışılan koşullarda pozitif yüklü olduğunu göstermektedir. Bu durumda ilk olarak çözelti içerisindeki klorür iyonları metal yüzeyine adsorplanmaktadır.

Klorür iyonlarının adsorpsiyonundan sonra metal yüzeyi negatif yüklenmektedir. 2-THD molekülleri 0,1 M HCl çözeltisinde moleküler hallerinin yanında protonlanmış olarak bulunmaktadır. N, S, O atomları 2-THD moleküllerinde, molekülün protonlanmasında aktif merkezlerdir. Moleküldeki diğer atomlara oranla ortaklanmamış elektronlarını daha kolay kullanma özelliğine sahip kükürt atomu, adsorpsiyon için aktif merkez oluşturmakta ve kükürt atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronlarıyla protonlanarak klorür iyonları üzerinden metal yüzeyine adsorplanmaktadır (Solmaz ve ark., 2008). Molekülün yapısındaki diğer atomlar (N, O) molekülde elektron yoğunluğunun artmasını katkı sağladıkları için 2-THD moleküllerinin metal yüzeyi ile elektrostatik etkileşim yeteneklerinin artmasını sağlamaktadırlar.

4.3.8. SEM Görüntüleri

Şekil 4.35’de atmosfere açık koşullarda 0,1 M HCl ve farklı derişimlerde R-NA içeren çözeltielerde yumuşak çelik elektrotun 120 saat bekletildikten sonra çekilen SEM görüntüleri görülmektedir.

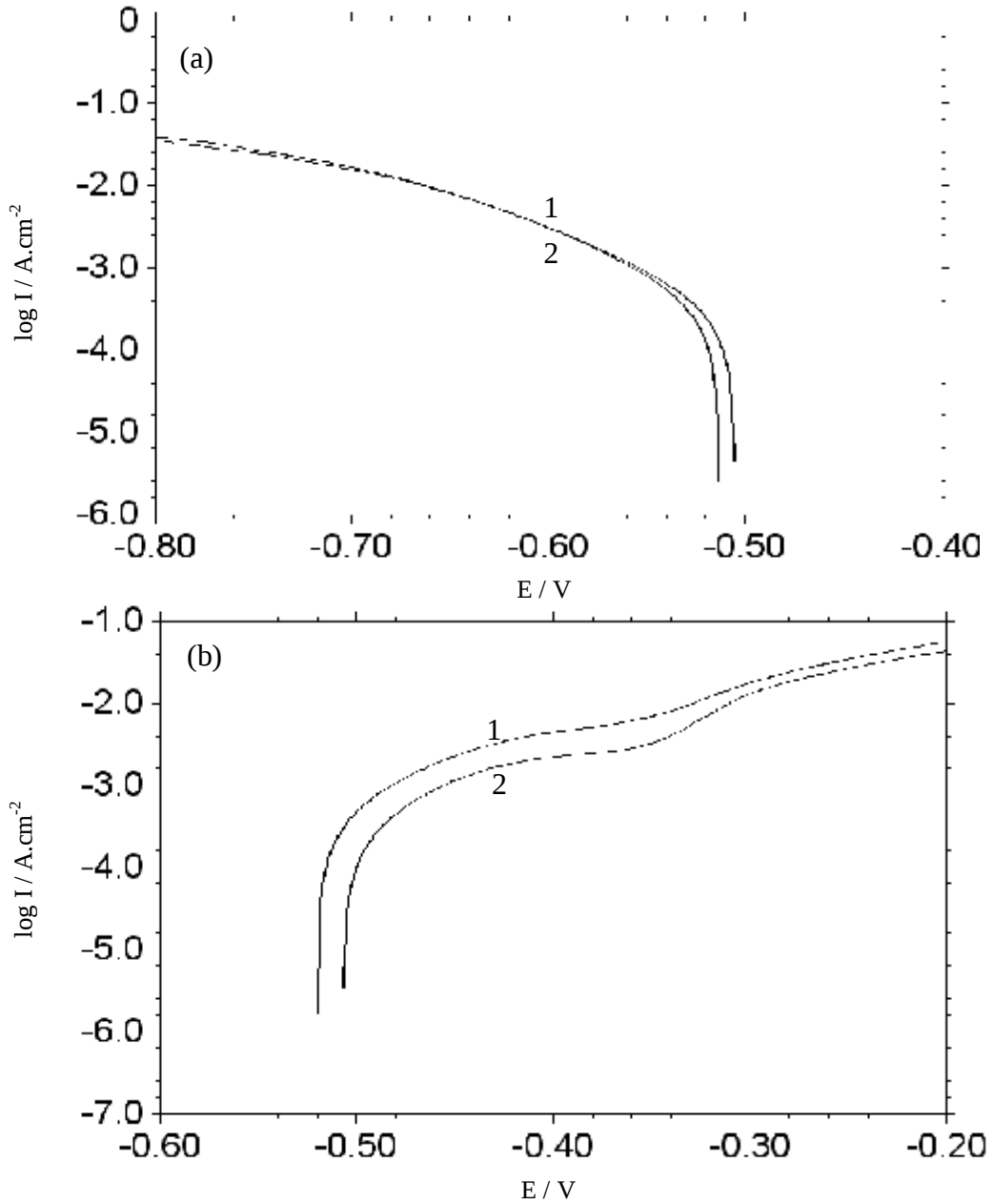
Şekil 4.35’den görüldüğü gibi inhibitörsüz ortama kıyasla inhibitör derişiminin yüksek olduğu ortamlarda ($1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THD, $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD), metal yüzeyinde tutunan inhibitör moleküllerinin sayısının artmasından dolayı metal yüzeyi düzgün gözlenirken aynı zamanda korozyon ürünlerine rastlanmaktadır. $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD ve $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THD içeren ortamlarda ise zamanla metal yüzeyinden inhibitör moleküllerinin uzaklaşması nedeniyle metal yüzeyinin korozif ortama maruz kalması sonucu çukurların ve yüzeydeki korozyon ürünlerinin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.35. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki [(a) 0,1 M HCl (b) $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THD (c) $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD (d) $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THD (e) $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THD] içeren çözeltilerinde yumuşak çelik elektrotun 120 saat bekletildikten sonra çekilen SEM görüntüleri.

4.4. 0,1 M HCl + 3-Tiyofen Asetik Asit (3-THA) İçerisinde Yumuşak Çeliğin Davranışı

4.4.1. Akım Potansiyel Eğrileri

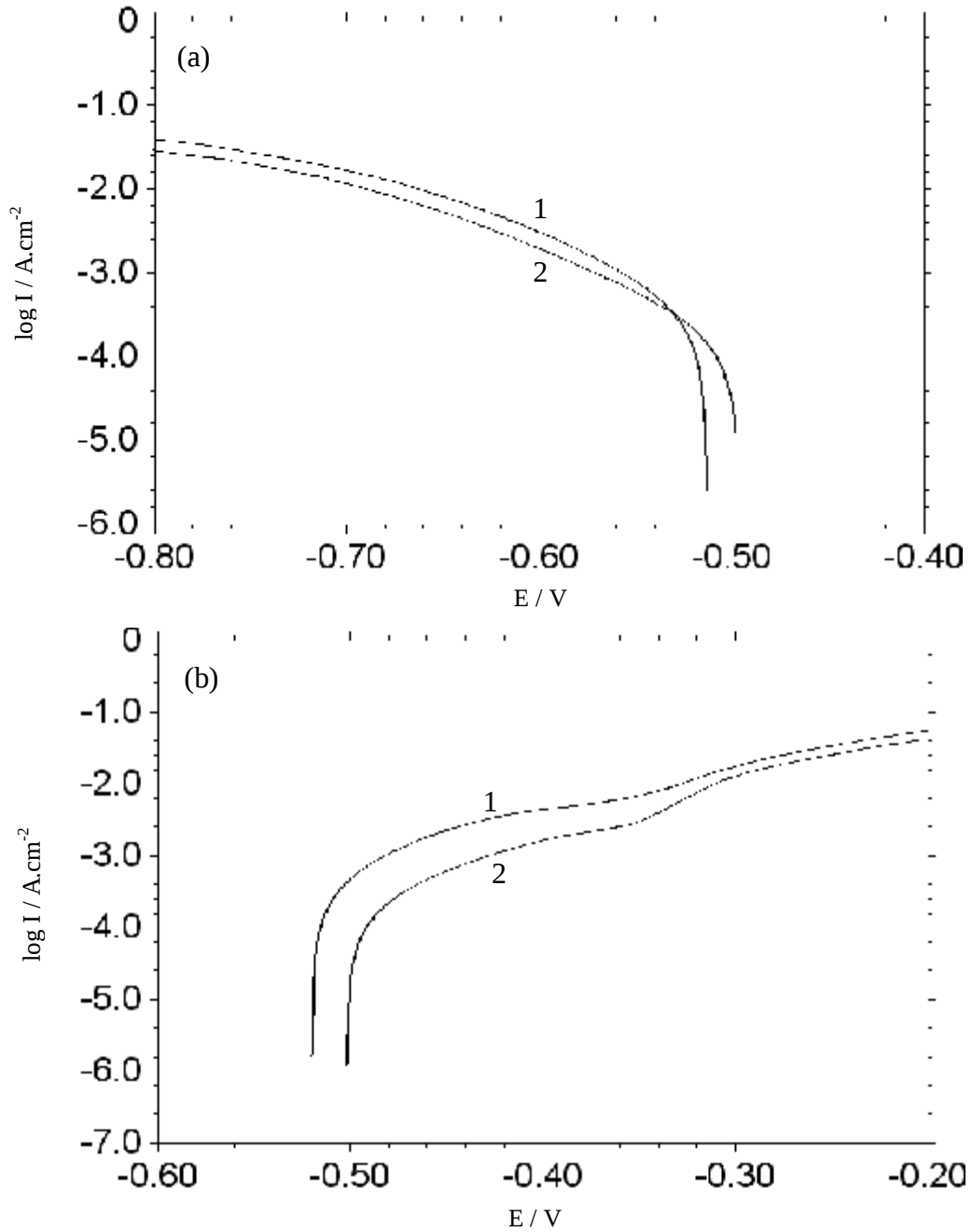


Şekil 4.36. 0,1 M HCl içerisinde, $5,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (2), inhibitörsüz (1).

0,1 M HCl çözeltisinde $5,0 \times 10^{-4}$ M 3-THA içeren ve içermeyen ortamlarda, atmosfere açık koşullarda yumuşak çelik elektrot için elde edilen yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri Şekil 4.36’da verilmektedir. Katodik akım potansiyel eğrilerinde, açık devre potansiyelinden başlayarak daha negatif potansiyellere doğru ilerledikçe akım yoğunluğu değerlerinin fazla değişmediği görülmektedir (Şekil 4.36.a). Anodik akım potansiyel eğrilerinde ise açık devre potansiyelinden başlayarak -0,350 V potansiyel değerine doğru ilerledikçe akım yoğunluğu değerlerinin inhibitörsüz ortama göre, inhibitörlü ortamda azaldığı görülmektedir. Bu potansiyel değerinden daha büyük potansiyellere doğru akım yoğunluğu değerlerinin inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinden ayrılmaya başlamalarıyla genişleyen yüzey alanında demir çözünmesi nedeniyle arttığı gözlenmektedir (Şekil 4.36.b). $5,0 \times 10^{-4}$ M 3-THA’nın 0,1 M HCl çözeltisine eklenmesiyle inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşmesi sonucu yüzey belirli bir oranda kapanarak korozyon ortamına karşı korunmuştur. Bu durumun sonucu olarak anodik ve katodik yöndeki akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmüştür.

Şekil 4.37’de yumuşak çeliğin 0,1 M HCl çözeltisinde $1,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA içeren ve içermeyen ortamlarda, atmosfere açık koşullarda elde edilen yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri verilmektedir. Yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelinden, -0,80 V potansiyele kadar taramanın yapıldığı katodik akım potansiyel eğrilerinde inhibitörlü ortamda inhibitörsüz ortama göre akım yoğunluğu değerlerinde düşüş gözlenmektedir (Şekil 4.37.a). Yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelinden -0,20 V potansiyel değerine kadar taramanın yapıldığı anodik akım potansiyel eğrilerinde, -0,340 V potansiyel değerine kadar inhibitörlü ortamda inhibitörsüz ortama göre akım yoğunluğu değerlerinde azalma gözlenmektedir. -0,340 V potansiyel değerinden -0,2 V potansiyele doğru taramada akım yoğunluğu değerlerinde ise artış gözlenmektedir. Ayrıca anodik akım potansiyel eğrisinde inhibitör derişiminin artmasıyla akım yoğunluğu değerlerinin düştüğü potansiyel aralığının da arttığı görülmektedir. (Şekil 4.37.b). İnhibitörlü ortamda yumuşak çelik elektrota ait açık devre potansiyelinin inhibitörsüz ortama göre 0,015 V pozitif yöne kaydığı gözlenmiştir. $1,0 \times 10^{-3}$ M inhibitör içeren ortamda, $5,0 \times 10^{-4}$ M 3-THA içeren ortama oranla inhibitör derişiminin artması sonucu metal

yüzeyi ile inhibitör molekülleri arasındaki etkileşim arttığından, kapanan yüzey büyümekte ve korozif ortama maruz kalan alan küçülmektedir.



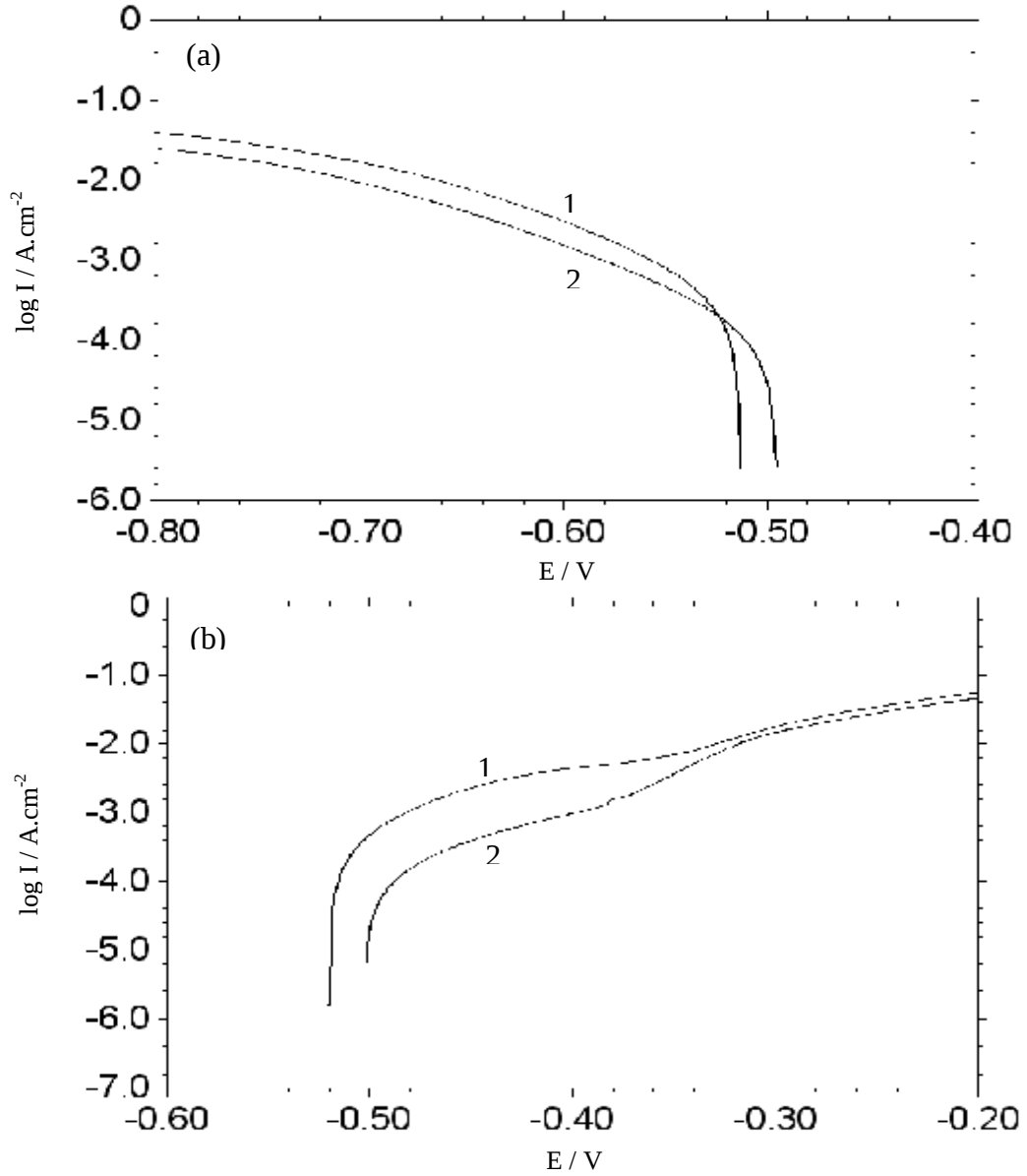
Şekil 4.37. 0,1 M HCl içerisinde, $1,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (2), inhibitörsüz (1).

Bu durumun sonucu olarak anodik ve katodik yöndeki reaksiyonlar ile akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmektedir.

Yumuşak çeliğin atmosfere açık koşullarda 0,1 M HCl çözeltisinde $5,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA içeren ve içermeyen ortamlarda, elde edilen yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri Şekil 4.38’da görülmektedir. Yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelinden -0,8 V potansiyel değerine kadar polarize edildiği katodik akım potansiyel eğrilerinde akım yoğunluğu değerlerinin inhibitörlü ortamda, inhibitörsüz ortama göre azaldığı görülmektedir (Şekil 4.38.a). Yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelinden ve -0,20 V potansiyel değerine kadar polarize edidiği anodik akım potansiyel eğrilerinde, -0,350 V potansiyel değerine kadar akım yoğunluğu değerlerinde inhibitörlü ortamda, inhibitörsüz ortama göre azalma görülmektedir (Şekil 4.38.b). Bu potansiyel değerinden daha pozitif potansiyellerde metal yüzeyinden inhibitör moleküllerinin uzaklaşması ve demirin çözünmesi sonucu akım yoğunluğu değerlerinde artış gözlenmektedir. İnhibitör derişiminin artmasıyla anodik yönde akım yoğunluğu değerlerindeki azalmanın gözleendiği potansiyel aralığının genişlediği görülmektedir (Şekil 4.38.b). Daha düşük derişimde inhibitör içeren ortamlara kıyasla inhibitör derişiminin artmasıyla $5,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA içeren ortamda, demir ile etkileşen inhibitör molekülleri sayısının fazlalaşması sonucu kapanan metal yüzeyi artmaktadır. Bu nedenle akım yoğunluğu değerlerinin anodik ve katodik yönde azaldığı görülmektedir.

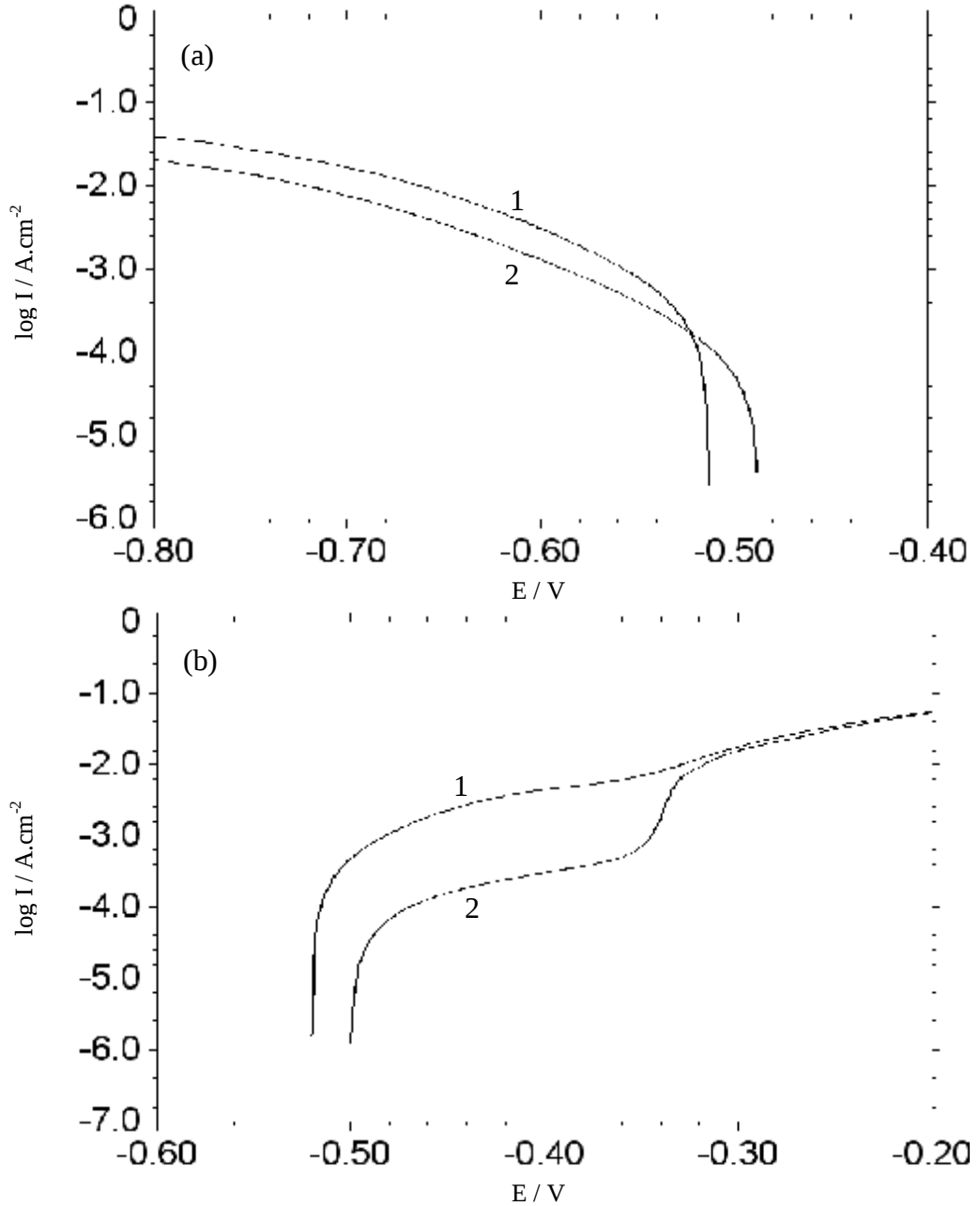
Yumuşak çeliğin 0,1 M HCl çözeltisinde $1,0 \times 10^{-2}$ M 3-THA içeren ve içermeyen ortamlarda, atmosfere açık koşullarda elde edilen yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri Şekil 4.39’da verilmektedir. Katodik akım potansiyel eğrilerinde açık devre potansiyelinden daha negatif potansiyele doğru ilerledikçe inhibitörlü ortamda akım yoğunluğu değerlerinin inhibitörsüz ortama oranla azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.39.a). Anodik akım potansiyel eğrilerinde ise açık devre potansiyelinden daha pozitif potansiyele (-0,20 V) doğru gidildikçe -0,340 V potansiyel değerine kadar inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşmesi sonucu inhibitörlü ortamda, inhibitörsüz ortama göre akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.39.b). -0,340 V’tan daha pozitif potansiyellerde demir çözünmesi sonucu akım yoğunluğu değerlerinde artış

gözlenmektedir. İnhibitör derişiminin maksimum olduğu bu ortamda, daha düşük derişimlerde inhibitör içeren ortamlara kıyasla akım yoğunluğu değeriinin azalış gösterdiği potansiyel aralığının genişlediği görülmektedir (Şekil 4.39.b).



Şekil 4.38. 0,1 M HCl içerisinde, $5,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (2), inhibitörsüz (1).

Yumuşak çelik elektrotun inhibitörsüz ortamda açık devre potansiyelinin 0,1 M HCl çözeltisinde $1,0 \times 10^{-2}$ M 3-THA eklenmesiyle 0,026 V daha pozitif potansiyele kaydığı Şekil 4.39'da görülmektedir.



Şekil 4.39. 0,1 M HCl içerisinde, $1,0 \times 10^{-2}$ M 3-THA içeren çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (2), inhibitörsüz (1).

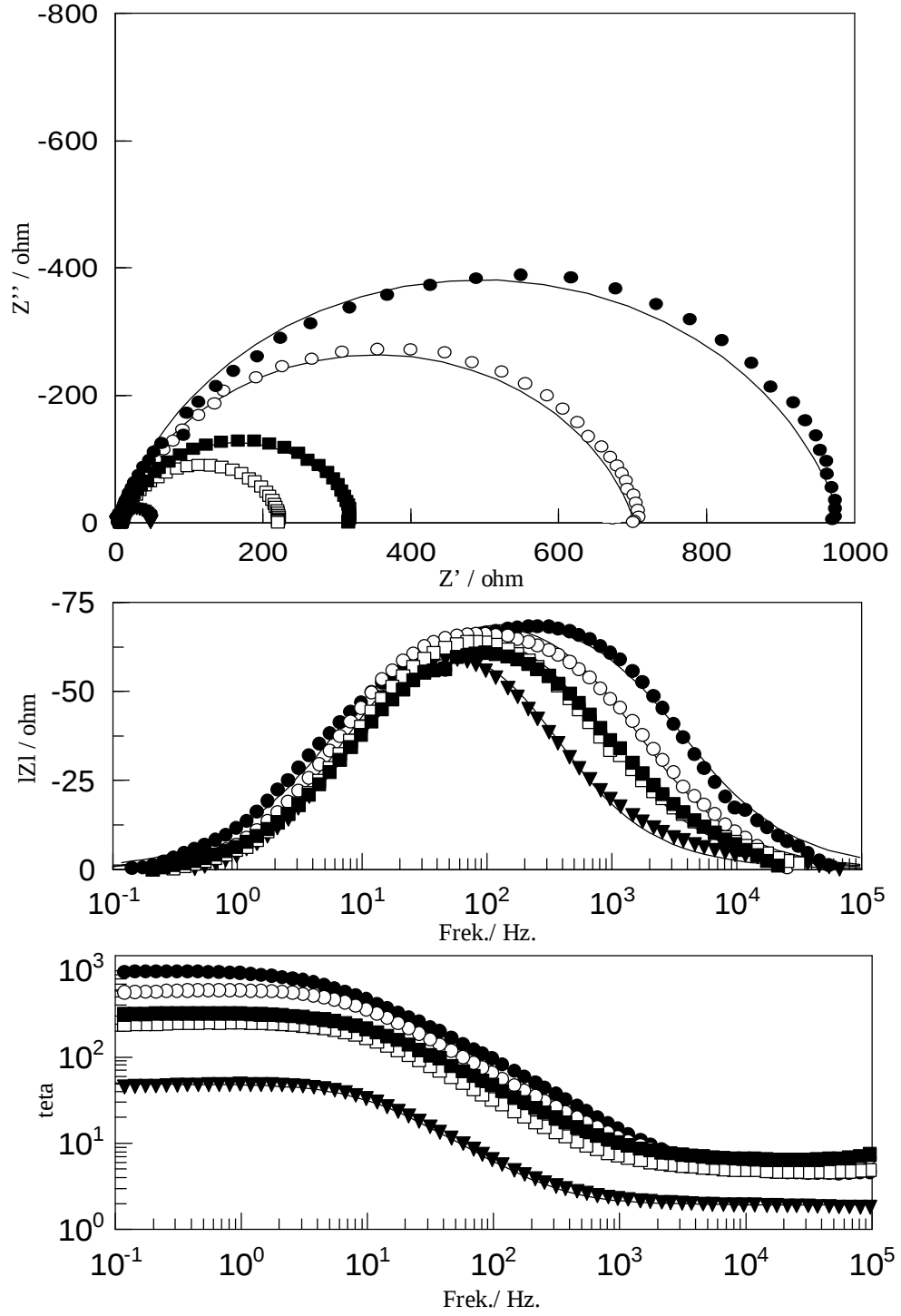
Eğrilerden görüldüğü gibi ortama $1,0 \times 10^{-2}$ M 3-THA ilave edildiğinde metal yüzeyinde tutunan inhibitör moleküllerinin sayısı daha düşük derişimde inhibitör içeren ortamlara oranla arttığından yüzeyde etkin bir film oluşmuş ve inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinde örttüğü alan artmıştır. Bu durum anodik ve katodik yöndeki reaksiyonların yavaşlamasına ve her iki yöndeki akım yoğunluklarının daha belirgin bir şekilde azalmasına neden olmuştur.

Çizelge 4.7. 0,1 M HCl ve farklı derişimlerde 3-THA içeren ortamlarda yumuşak çelik elektrotun korozyon potansiyelleri (E_{kor}), korozyon akımları (i_{kor}), Tafel sabiti (b_c) ve yüzde etkinlik (% IE) değerleri.

3-THA (M)	E_{kor} (V / Ag/AgCl)	i_{kor} (mA cm ⁻²)	$-b_c$ (V dec ⁻¹)	(%IE)
Std.	-0,513	0,497	112	
$5,0 \times 10^{-4}$	-0,505	0,403	109	34
$1,0 \times 10^{-3}$	-0,498	0,203	105	67
$5,0 \times 10^{-3}$	-0,494	0,143	103	77
$1,0 \times 10^{-2}$	-0,487	0,087	93	86

0,1 M HCl içerisinde atmosfere açık koşullarda 3-THA içeren ve içermeyen ortamlarda yumuşak çelik elektrotun korozyon potansiyelleri, korozyon akımları, Tafel sabiti ve yüzde etkinlik değerleri Çizelge 4.7’de verilmektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi 0,1 M HCl içerisinde, inhibitör derişiminin artmasıyla metal yüzeyi ile etkileşen inhibitör molekülü sayısı arttığından metal yüzeyinin kapanan alanı artmaktadır. Bu nedenle yumuşak çelik elektrota ait korozyon akımları azalırken yüzde etkinlik değerleri ise artmaktadır. E_{kor} değerleri, artan inhibitör derişimiyle inhibitörsüz ortamda elde edilen değerden daha pozitif değerlere doğru kaymıştır.

4.4.2. A.C İmpedans Eğrileri



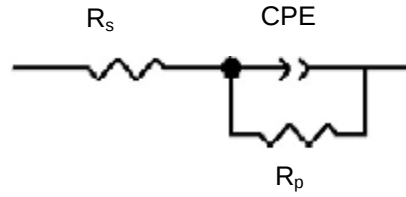
Şekil 4.40. 0,1 M HCl(▲) + Farklı derişimlerdeki 3-THA çözeltilerinde [$5,0 \times 10^{-4} \text{ M}(\square)$, $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}(\blacksquare)$, $5,0 \times 10^{-3} \text{ M}(\circ)$, $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}(\bullet)$] yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelinde Nyquist, Faz Açısı ve Bode eğrileri.

Şekil 4.40'da 0,1 M HCl ve farklı derişimlerdeki 3-THA içeren ve içermeyen ortamlarda yumuşak çeliğin atmosfere açık koşullarda elde edilen Nyquist, Bode ve Faz Açısı eğrileri verilmiştir. Elde edilen Nyquist eğrileri basık bir yarım daire şeklindedir (Şekil 4.40 a,b ve c). Artan inhibitör derişimine bağlı olarak inhibitörsüz ortama göre eğrilerden elde edilen direnç değerleri sırasıyla 212 Ω , 320 Ω , 710 Ω , 982 Ω olarak belirlenmiştir. Bu değerlerden inhibitör derişiminin artması ile eğrilerden elde edilen polarizasyon direnci değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum, ortama eklenen inhibitörün derişiminin artmasıyla metal yüzeyi ile etkileşen inhibitör moleküllerinin sayısının arttığını ve metal yüzeyinde oluşan koruyucu filmin kapattığı yüzey alanının genişlediğini göstermektedir (Bentiss ve ark., 1999, Lagrenee ve ark., 2002). Oluşan bu tabaka metal çözünmesini engellemektedir. Bu nedenle, 0,1 M HCl çözeltisinde en yüksek derişimde ($1,0 \times 10^{-2}$ M 3-THA) inhibitör içeren ortamda metal yüzeyinin korozi ortamın yıkıcı etkisine karşı korunmasının diğer derişimlere oranla en fazla olduğu görülmektedir.

Şekil 4.40.b'de 0,1 M HCl ve farklı derişimlerdeki 3-THA içeren ve içermeyen ortamlarda elde edilen Bode eğrileri, tek bir sabit faz elementi içeren metal/çözelti ara yüzeyine ait eğriyi göstermektedir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda elde edilen ve sabit faz elementinin bir tane olduğu Faz açısı-Frekans eğrilerinde, inhibitörsüz ortamda faz açısı değeri 58 dolayında iken inhibitörlü ortamda maksimum faz açısı değeri 65 dolayında olmaktadır (Şekil 4.40 c).

Bu değerlerden, inhibitör derişiminin artmasıyla metal yüzeyine tutunan inhibitör molekölü sayısı arttığından faz açısı değerlerinin de arttığı görülmektedir (Mahdavian ve ark., 2010). İnhibitör derişiminin maksimum olduğu $1,0 \times 10^{-2}$ M'da faz açısı değerinin (65) diğer derişimlere oranla en fazla olduğu görülmektedir.

Elde edilen impedans verilerine uyan eşdeğer devre Şekil 4.41'de verilmektedir. İnhibitörün varlığında R_p değeri, R_{ct} , R_d , R_a dirençlerine ek olarak film direncini (R_f) de içermektedir (Erbil, 1987). Deneysel impedans verilerinin eşdeğer devre modeline uygunluğu Zview Software programı kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8.'de verilmiştir.



Şekil 4.41. Yumuşak çelik /çözelti ara yüzeyinin eş değeri olarak kullanılan devre. $R_p = R_{ct} + R_d + R_a + R_f$ R_p : polarizasyon direnci, R_{ct} : yük transfer direnci, R_d :difüz tabaka direnci, R_a :birikinti direnci, R_f : film direnci R_s :çözeltidirenci, CPE:sabit faz elementi.

Çizelge 4.8. 0,1 M HCl + farklı derişimlerde 3-THA içeren ortamlarda Lineer Polarizasyon Dirençleri(LPR)(* R_p), polarizasyon dirençleri(R_p), yüzde etkinlik(%IE) ve sabit faz elementi(CPE) değerleri.

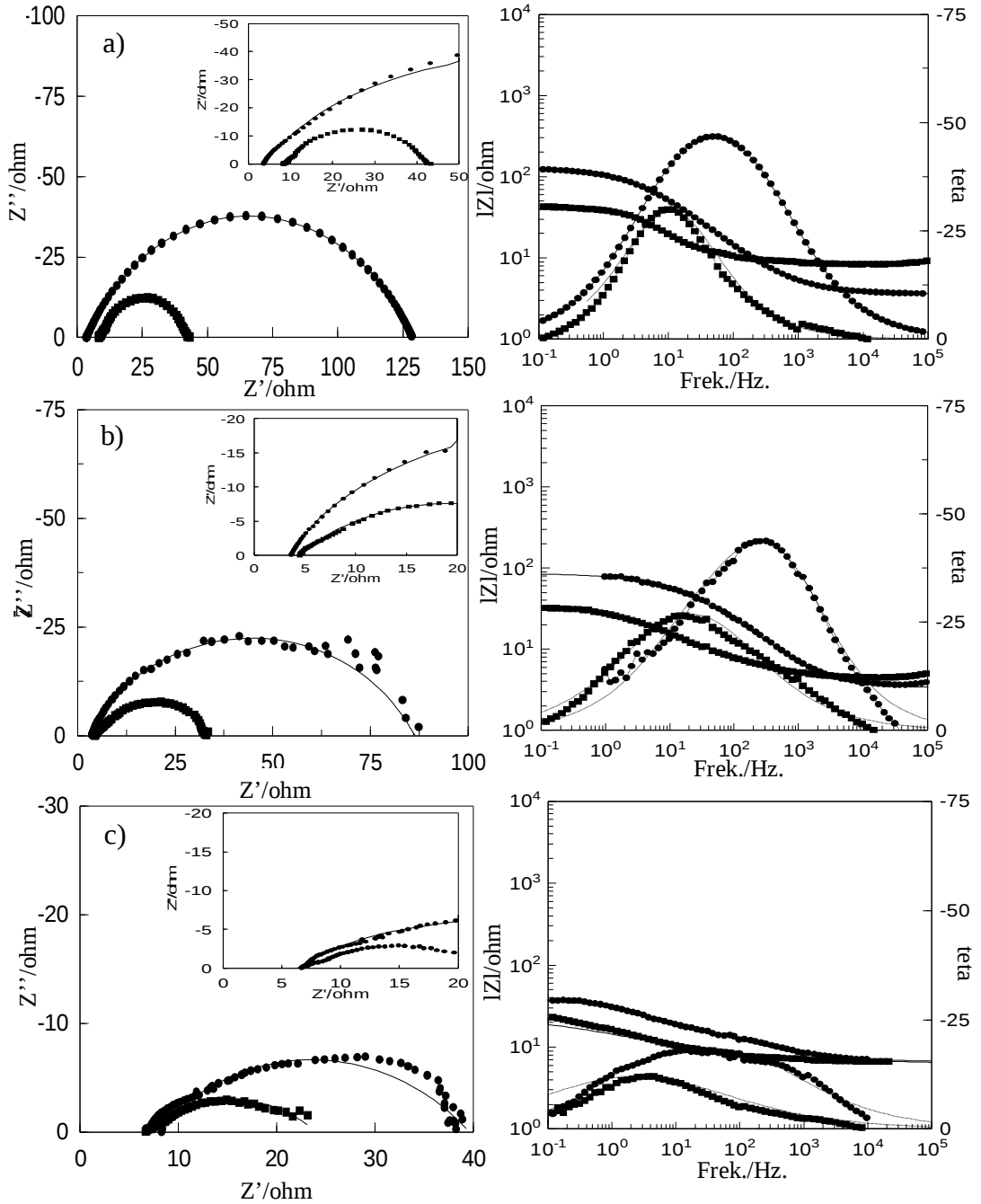
İnh. Der. (M)	EIS			LPR	
	R_p (Ω)	CPE ($\mu F\ cm^{-2}$)	(%)IE	* R_p (Ω)	(%)IE
0	47	1831		42	
$5,0 \times 10^{-4}$	212	475	78	208	79
$1,0 \times 10^{-3}$	320	161	85	344	88
$5,0 \times 10^{-3}$	710	89	94	667	94
$1,0 \times 10^{-2}$	982	25	95	909	95

0,1 M HCl içerisinde inhibitörlü (3-THA) ve inhibitörsüz ortamlarda LPR yönteminden belirlenen polarizasyon dirençleri, denge potansiyelinde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri, yüzde etkinlik ve çift tabaka kapasitansı değerleri Çizelge 4.8’de verilmektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi inhibitörün derişimi arttıkça * R_p ve R_p değerlerinin arttığı görülmektedir. Derişimin artmasıyla metal yüzeyi ile etkileşen inhibitör moleküllerinin sayısının artmasından dolayı metal yüzeyi daha fazla kapanmış ve yumuşak çelik elektrot korozyona karşı dirençli hale gelmiştir. Bu duruma bağlı olarak LPR ve polarizasyon direnci değerlerinden elde edilen inhibitör etkinliklerinin, inhibitörün derişiminin artmasıyla arttığı gözlenirken, sabit faz elementi değerlerinin azaldığı görülmektedir. Sabit faz

elementi değerlerindeki azalma, metal yüzeyi ile inhibitör moleküllerinin etkileşiminin artmasıyla lokal dielektrik sabitinin azaldığı ve elektriksel çift tabakanın kalınlığının arttığına bir göstergesi olarak ifade edilmiştir (X. Li ve ark., 2010).

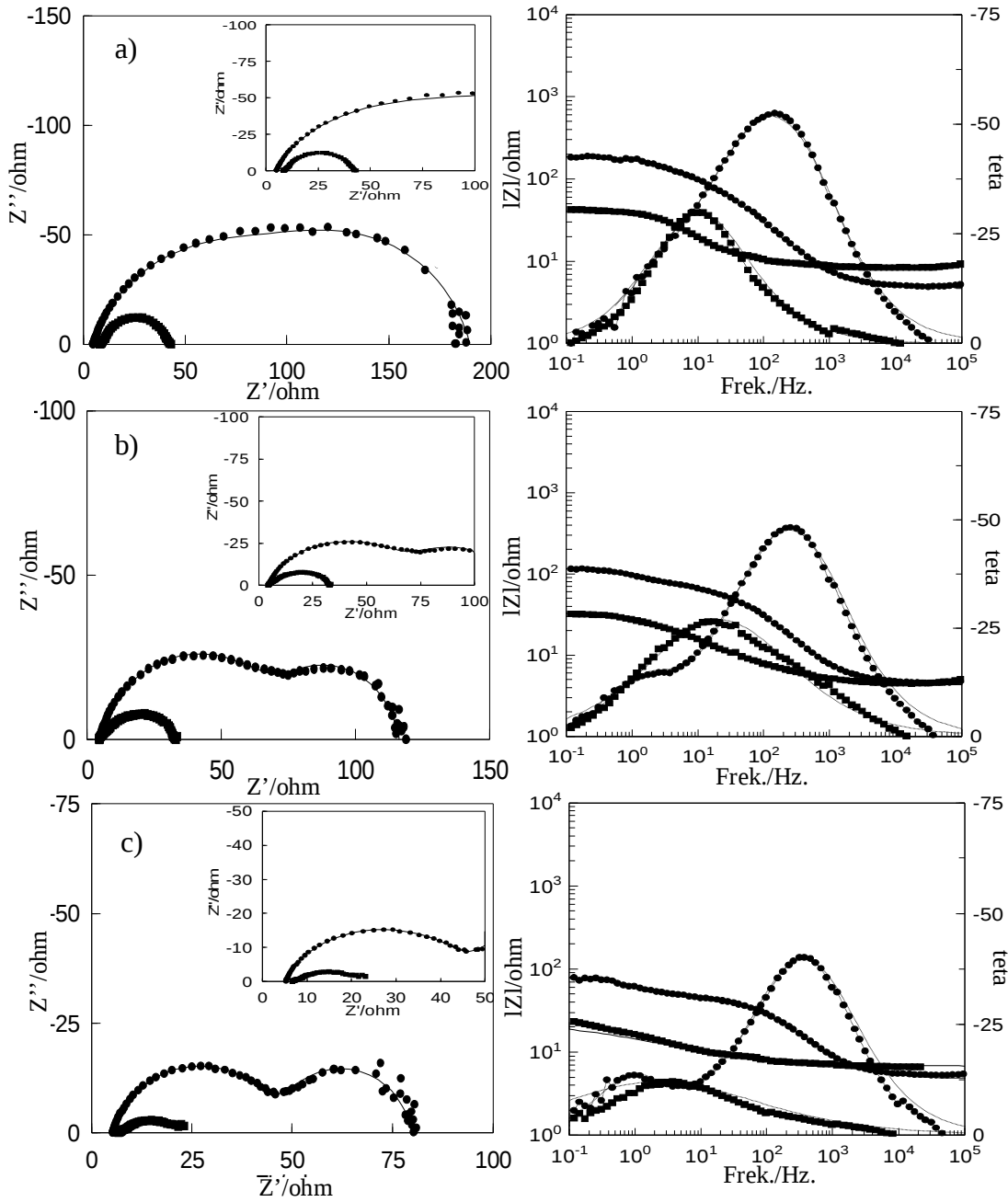
4.4.3. 0,1 M HCl + Farklı Derişimlerdeki 3-THA Çözeltilerinde Yumuşak Çeliğin Zamanla Elde Edilen İmpedans Eğrileri

Yumuşak çelik için 24(a), 72(b) ve 120(c) saat sonunda 0,1 M HCl çözeltisinde $5,0 \times 10^{-4}$ M 3-THA içeren ve içermeyen ortamlarda elde edilen Nyquist ve Bode-Faz açısı eğrileri Şekil 4.42’de verilmektedir. Şekil 4.42’de Nyquist eğrilerinde, yüksek frekans bölgesinde basık bir yarım daire düşük frekans bölgesinde ise ikinci bir basık yarım daire görülmektedir (Şekil 4.42 a, b ve c). En az derişimde inhibitör içeren ortamda elde edilen eğrilerin çapı, inhibitörün metal yüzeyinde oluşturduğu film tabakasının dayanıklılığının zamanla azalması sonucu gittikçe küçülmektedir. İnhibitörsüz ortamla kıyaslandığında ise inhibitörlü ortamda 120. saatte dahi eğrinin çapının büyük olduğu gözlenmiştir. Böyle bir durum, düşük inhibitör derişiminde 120. saatte inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinde bulunduğunun göstergesidir. Bununla beraber, inhibitörsüz ortamda elde edilen eğrilerin çapı da demirin yükseltgenmesinden dolayı inhibitörlü ortama oranla zamanla metal çözünmesi nedeniyle yüzey alanının genişlemesinden dolayı azalmaktadır. Şekilde farklı zamanlarda yumuşak çelik için inhibitör içeren ve içermeyen ortamlarda elde edilen Bode-Faz açısı eğrileri incelendiğinde, metal/çözelti ara yüzeyini ifade eden eşdeğer devrenin sahip olduğu sabit faz elementinin iki tane olduğu görülmektedir. İnhibitörlü ortamda faz açısı değerleri zamanla inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinden ayrılması nedeniyle, inhibitörsüz ortamlarda ise metalin çözünmesi sonucu yüzey alanının genişlemesine bağlı olarak küçüldüğü gözlenmektedir. Artan zamanla, inhibitörlü ortamda elde edilen faz açısı değerlerinin inhibitörsüz ortamda elde edilen faz açısı değerlerinden büyük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.42. 0,1 M HCl + $5,0 \times 10^{-4}$ M 3-THA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).

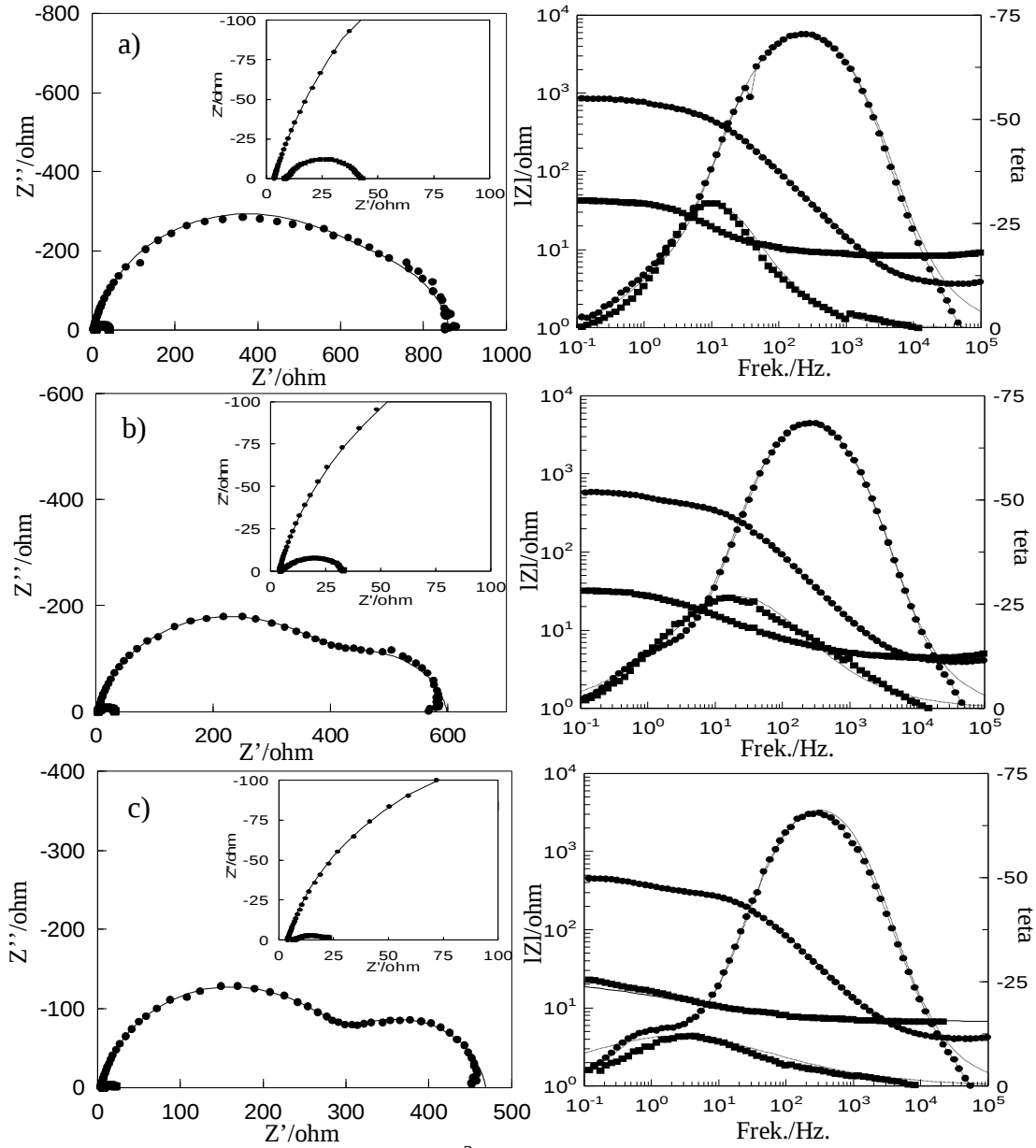
Şekil 4.43'te 0,1 M HCl çözeltisinde $1,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA içeren ve içermeyen ortamlarda yumuşak çelik için 24(a), 72(b) ve 120(c) saat sonunda elde edilen Nyquist ve Bode-Faz açısı eğrileri verilmektedir.



Şekil 4.43. 0,1 M HCl+ $1,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).

Elde edilen Nyquist eğrilerininiki basık yarım daire içerdiği görülmektedir. İnhibitörlü ortamlarda eğrilerin çapının artan zamanla küçülmesine rağmen inhibitörsüz ortamdaki eğrilerin çapından büyük olduğu görülmektedir. İnhibitörlü

ortamda elde edilen eğrilerin çapı ise daha düşük derişimde inhibitör içeren ortama göre artmaktadır.



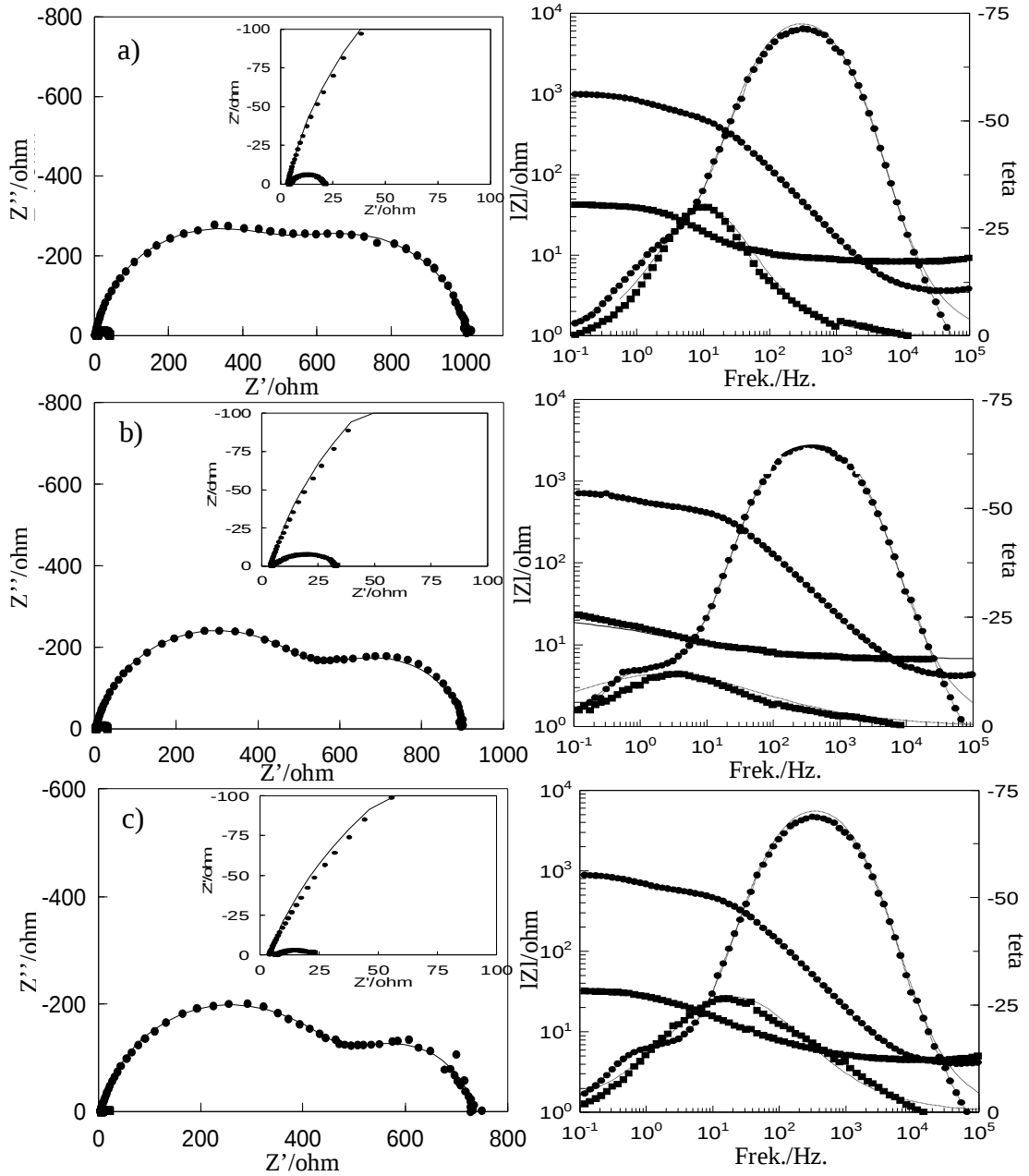
Şekil 4.44. 0,1 M HCl+ $5,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).

Bu durum, inhibitör derişiminin artmasıyla metal yüzeyinde inhibitör moleküllerinin sayısının arttığını göstermektedir. Yumuşak çelik için Şekil 4.43 a, b ve c’de farklı zamanlarda inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda elde edilen Bode-Faz

açısı eğrilerinde, faz açısı değerlerinin $5,0 \times 10^{-4}$ M 3-THA içeren ortama kıyasla, inhibitör derişiminin artması sonucu daha büyük değerlere doğru değıştiğı görölmektedir.

0,1 M HCl çözeltisinde $5,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA içeren ve içermeyen çözeltilerde yumuşak çelik için 24(a), 72(b) ve 120(c) saat sonunda elde edilen Nyquist ve Bode-Faz açısı eğrileri Şekil 4.44'de verilmektedir. İki basık yarım daire içeren Nyquist eğrileri, Şekil 4.44 a, b ve c'de görölmektedir. $5,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA içeren ortamda elde edilen eğrilerin çapı, $1,0 \times 10^{-3}$ M inhibitör içeren ortama göre metal yüzeyinde tutunan inhibitör molekülü sayısının artması sonucu artarken zamanla inhibitör moleküllerinin yüzeyde oluşturduğu film tabakasının dayanıklılığını kaybetmesi nedeniyle küçölmektedir. Bununla beraber, zamanla inhibitörsüz ortamda elde edilen eğrilerin çapındaki küçölme, inhibitörlü ortamda elde edilen eğrilerin çapındaki küçölmeye oranla daha fazladır. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda Şekil 4.44 a, b ve c'de yumuşak çelik için farklı zamanlarda elde edilen Bode-Faz eğrilerinde, $1,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA içeren ortama oranla, inhibitör derişiminin artması sonucu faz açısı değerlerinin zamanla daha yüksek değerler aldığı görölmektedir.

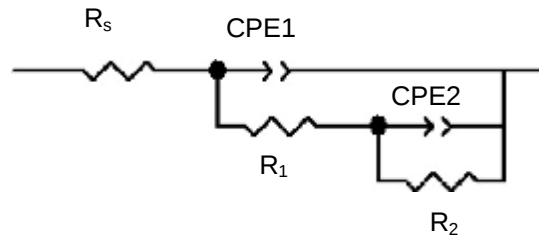
Şekil 4.45'da $1,0 \times 10^{-2}$ M 3-THA içeren ve içermeyen 0,1 M HCl çözeltilerinde yumuşak çelik için 24(a), 72(b) ve 120(c) saat sonunda elde edilen Nyquist ve Bode-Faz açısı eğrileri verilmektedir. Şekil 4.45 a, b ve c'de Nyquist eğrilerinin, İki basık yarım daire şeklinde olduğu görölmektedir. İnhibitörlü ortamda elde edilen eğrilerin çapı, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşmesi sonucu oluşan film tabakasının dayanıklılığının zamanla azalması sonucu küçölmektedir. İnhibitör derişiminin en fazla olduğu bu ortamda metal yüzeyi ile etkileşen inhibitör moleküllerinin sayısının ve yüzeyde kalma süresinin diğer düşük derişimlere oranla artmasından dolayı eğrilerin çapının da genişlediğı görölmektedir. Bu duruma paralel olarak, zamanla inhibitörlü ortamda elde edilen eğrilerin çapı, inhibitörsüz ortamda elde edilen eğrilerin çapından daha büyüktür.



Şekil 4.45. 0,1 M HCl+ $1,0 \times 10^{-2}$ M 3-THA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).

Şekil 4.45’da 0,1 M HCl çözeltisinde $1,0 \times 10^{-2}$ M 3-THA içeren ve içermeyen çözeltelerde yumuşak çelik için farklı zamanlarda elde edilen Bode-Faz açısı eğrilerinde (Şekil 4.45 a, b ve c), faz açısı değerlerinin daha düşük derişimde inhibitör içeren ortamlara oranla artmaktadır.

Zamanla elde edilen impedans verilerine uyan eşdeğer devre Şekil 4.46'de verilmiştir. Bu devrede film direnci ve por direnci toplamı polarizasyon direncini ifade etmektedir (Dehri, 2000). Deneysel impedans verilerinin eşdeğer devre modeline uygunluğu Zview Software programı kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9.'da verilmiştir.



Şekil 4.46. Yumuşak çelik elektrot için zamanla elde edilen impedans verilerine uyan elektriksel eş değer devre diyagramı. $R_p = R_f + R_{por}$ ($R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a$)
 R_s :çözelti direnci, R_{ct} :yük transfer direnci, R_d :difüz tabaka direnci, R_a :birikinti direnci (korozyon ürünleri, çözeltide var olan moleküller veya iyonlar,vb.), R_p :polarizasyon direnci, R_1 :film direnci(R_f), R_2 :pordirenci, CPE_1 :film kapasitansı, CPE_2 :sabit faz elementi.

Çizelge 4.9.'da 0,1 M HCl + farklı derişimlerdeki 3-THA çözeltilerinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen R_p , $*R_p$ ve % IE değerleri verilmiştir. 0,1 M HCl içerisinde $5,0 \times 10^{-4}$ M 3-THA içeren çözeltide elde edilen $*R_p$ ve R_p değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir. 0,1 M HCl içersine $5,0 \times 10^{-4}$ M 3-THA eklenmesiyle inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşmesinin zamanla artması sonucu inhibitörsüz ortama oranla R_p , $*R_p$ ve yüzde etkinlik değerleri artarken artan zamanla yüzeydeki filmin kararlılığını kaybetmesi nedeniyle R_p , $*R_p$ ve yüzde etkinlik değerleri azalmıştır. 0,1 M HCl+ $1,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA içeren çözeltide belirlenen $*R_p$ ve R_p değerleri birbiriyle uyumludur. $5,0 \times 10^{-4}$ M 3-THA içeren çözeltiye oranla inhibitör derişiminin ve inhibitör molekülleriyle metal yüzeyinin etkileşiminin artması sonucu $*R_p$ ve R_p değerlerinin arttığı fakat zamanla yüzeydeki filmin dayanıklılığının azalması sonucu R_p , $*R_p$ değerleri azalmıştır.

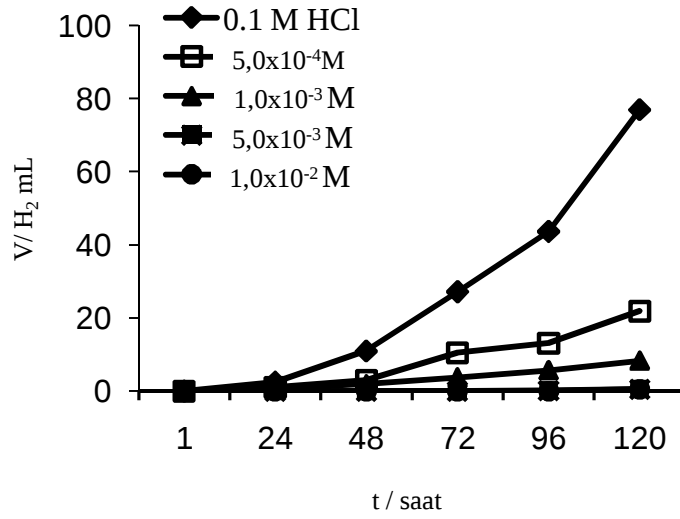
Çizelge 4.9. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki 3-THA içeren çözeltilerinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Rp; polarizasyon direnci,*Rp; lineer polarizasyon direnci ve % IE değerleri.

		EIS		LPR	
3-THA (M)	t(saat)	Rp (Ω)	IE (%)	Rp*(Ω)	IE (%)
0	1	47	-	42	-
	24	35	-	38	-
	72	26	-	30	-
	120	18	-	16	-
5,0x10 ⁻⁴	1	212	78	208	80
	24	123	72	118	68
	72	49	47	55	46
	120	33	46	31	46
1,0x10 ⁻³	1	320	85	294	86
	24	182	81	179	79
	72	113	77	116	74
	120	77	77	70	77
5,0x10 ⁻³	1	710	93	666	94
	24	855	96	894	96
	72	594	96	625	95
	120	465	96	436	96
1,0x10 ⁻²	1	982	95	998	96
	24	1000	97	1000	96
	72	900	97	909	97
	120	720	97	714	97

Yüzde etkinlik değerleri ise 72. saate kadar azalırken inhibitörsüz çözeltide metalin çözünmesinin artmasından dolayı 120. saate artma göstermiştir. R_p ve $*R_p$ değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu 0,1 M HCl+ $5,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA içeren çözeltide daha düşük derişimde inhibitör içeren ortamlara oranla inhibitör derişiminin ve inhibitör molekülleriyle metal yüzeyinin etkileşiminin artması sonucu R_p , $*R_p$ ve yüzde etkinlik değerleri artarken yüzeydeki filmin kararlılığını nedeniyle R_p , $*R_p$ ve yüzde etkinlik değerlerinin hemen hemen aynı kaldığı gözlenmiştir. En yüksek derişimde ($1,0 \times 10^{-2}$ M 3-THA) inhibitör içeren ortamda birbiriyle uyumlu R_p ve $*R_p$ değerlerinin bulunduğu görülmektedir. İnhibitör derişiminin ve inhibitör molekülleriyle metal yüzeyinin etkileşiminin en üst düzeyde olması nedeniyle diğer derişimlere oranla elde edilen R_p , $*R_p$ ve yüzde etkinlik değerlerinin en yüksek değerlere sahip oldukları gözlenmektedir. Zamanla metal yüzeyinde oluşan filmin kararlılığının ve dayanıklılığının yitirmesi nedeniyle R_p , $*R_p$ değerlerinin azaldığı görülürken inhibitör içermeyen 0,1 M HCl çözeltisinde zamanla metalin çözünmesinin artmasından dolayı yüzde etkinlik değerlerinin hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi inhibitör derişiminin artmasıyla inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşimi, metal yüzeyinde kalma süresi ve yüzde etkinlik değerleri artmaktadır.

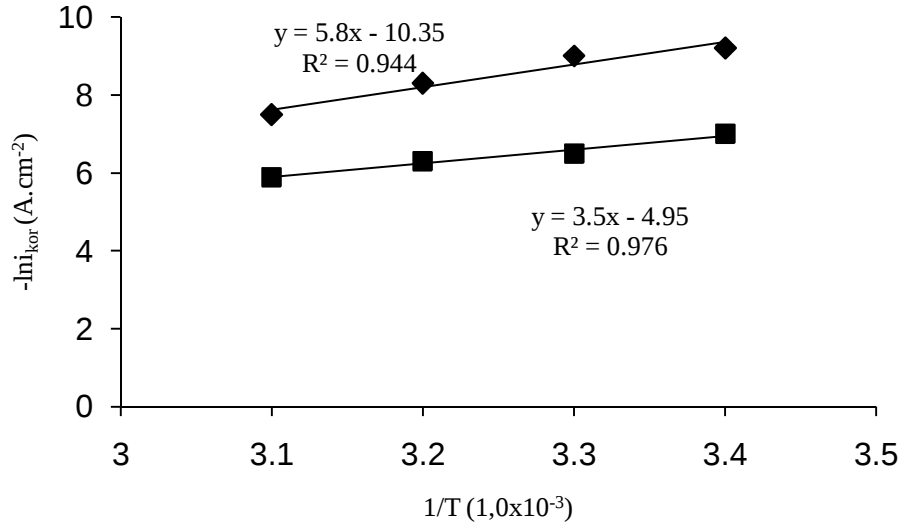
4.4.4. Hidrojen Gazı Hacimleri

0,1 M HCl + farklı derişimlerde 3-THA içeren çözeltelerde Şekil 4.47’de yumuşak çelik elektrotun zamanla elde edilen hidrojen gazı hacimleri değişimi verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi inhibitör derişiminin artmasıyla yumuşak çelik yüzeyinde oluşan filmin kararlılığının ve dayanıklılığının artmasından dolayı çıkan hidrojen gazı hacminin zamanla azaldığı görülmektedir. En yüksek inhibitör derişiminde $1,0 \times 10^{-2}$ M 3-THA içeren çözeltide yüzeyde oluşan film kararlılığından dolayı zamanla hidrojen gazı çıkışı sıfır düzeyinde kalmıştır. İnhibitörsüz ortamda ise zamanla yüzeyin artması sonucu metalin çözünmesinin artmasından dolayı açığa çıkan hidrojen gazı hacminin inhibitörlü çözeltilere oranla arttığı görülmektedir.



Şekil 4.47. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki 3-THA çözeltilerinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen hidrojen gazı hacimleri.

4.4.5. Sıcaklığın 3-THA İnhibisyonuna Etkisi



Şekil 4.48. Yumuşak çeliğin 0,1 M HCl (■) ve 1,0x10⁻² M 3-THA (◆) içeren çözeltilerde elde edilen Arrhenius eğrileri.

Şekil 4.48’da farklı sıcaklık aralığında (298K-323K), inhibitörlü (3-THA) ve inhibitörsüz ortamlarda korozyon akımlarına ($\ln i_{kor}$) karşı sıcaklık ($1/T$) grafiği verilmiştir. Eşitlik 4.11’e göre eğrilerin eğiminden inhibitörlü ortam için aktivasyon

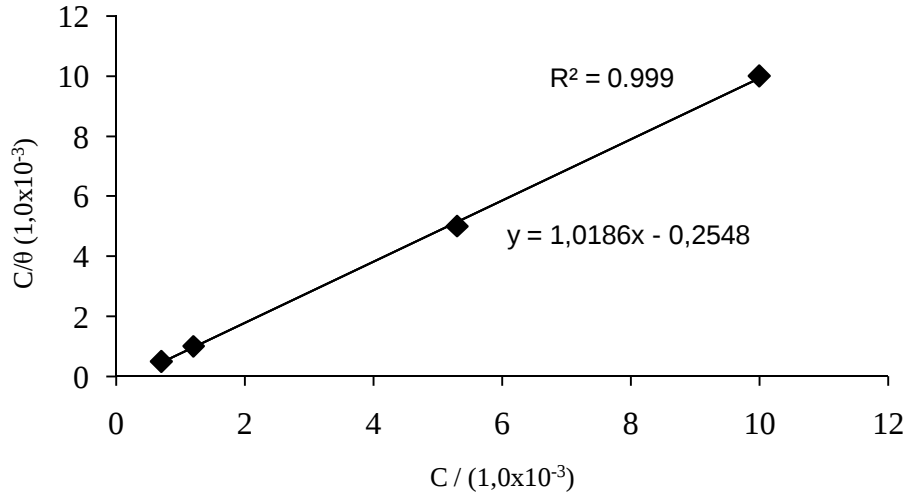
enerjisi (E_a) 48 kJ/mol olarak bulunurken, inhibitörsüz ortam için ise aktivasyon enerjisi (E_a) ise 29 kJ/mol olarak bulunmuştur. İnhibitörlü ortam için belirlenen aktivasyon enerjisi (E_a) değeri, inhibitörsüz ortam için belirlenen aktivasyon enerjisi değerinden daha yüksektir. İnhibitör içeren bir ortamda belirlenen E_a değeri inhibitör içermeyen ortamda belirlenen E_a değerine kıyasla yüksek ise; bu durum inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine fiziksel adsorplandığını ve sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonunun azaldığını göstermektedir (Popova ve ark., 2003).

4.4.6. Adsorpsiyon İzotermi ve Değerlendirilmesi

3-THA moleküllerinin 0,1 M HCl çözeltisinde yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonu için Çizelge 4.8’de verilen % IE değerleri kullanılarak çizilen adsorpsiyon izotermelerinde, en yüksek R^2 değerinin eşitlik (1.8) ile verilen Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Şekil 4.49’de 3-THA’ya ait izoterm grafiği verilmiştir.

Eşitlik (1.8)’e göre hesaplanan K_{ads} adsorpsiyon denge sabiti $7,5 \times 10^3$ olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon denge sabitinin 1’den büyük vadeğerinin yüksek olması inhibitörün metal yüzeyine güçlü bir şekilde adsorplandığını göstermektedir (Khaled, 2008).

Adsorpsiyon denge sabiti K_{ads} ile adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG_{ads} arasındaki ilişkiyi gösteren eşitlik (4.13) kullanılarak 3-THA için ΔG_{ads} değeri -30 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon serbest enerjisinin işaretinin negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ve değerinin yüksek çıkması inhibitör molekülleri ve metal yüzeyi arasında güçlü etkileşimlerin olduğunu göstermektedir. Ayrıca belirlenen ΔG_{ads} değerinin 40 kJ/mol’den küçük olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir (S. K. Shukla ve ark., 2010).

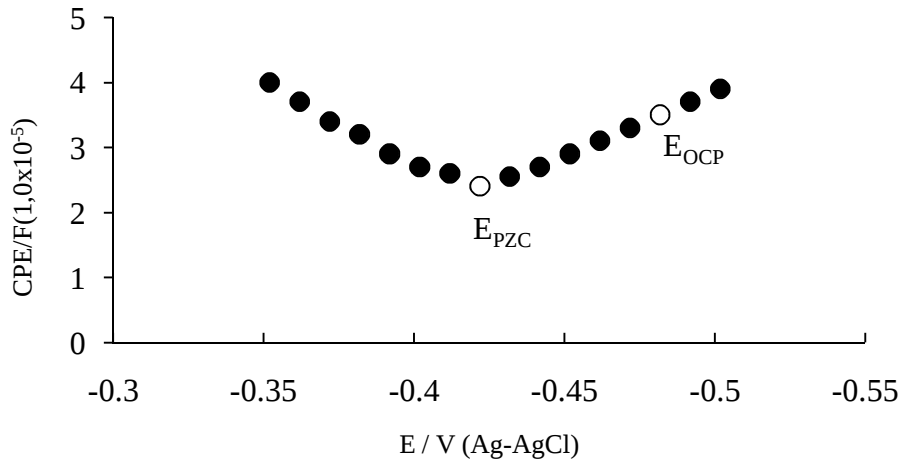


Şekil 4.49. Langmuir adsorpsiyon izotermi.

4.4.7. Sıfır Yük Potansiyelinin (PZC) Belirlenmesi ve Degerlendirilmesi

Şekil 4.35’de yumuşak çelik elektrotun $1,0 \times 10^{-2}$ M 3-THA içeren çözeltide elde edilen potansiyel (E) – sabit faz elementi (CPE) eğrisi verilmiştir (Şekil 4.50). Elde edilen eğrinin alt noktasındaki C_{dl} değerine karşılık gelen sıfır yük potansiyeli -0,427 V’tur (Khaled ve ark., 2008). Yumuşak çelik elektrotun bu koşullardaki açık devre potansiyeli (-0,487 V) sıfır yük potansiyeline göre daha negatif olmaktadır. Bu sonuç, çalışılan koşullarda yumuşak çelik elektrotun yüzeyinin negatif yüklü olduğunu göstermektedir. Bulunan S, O atomları molekülün 3-THA moleküllerinin protonlanmasında aktif merkezlerdir. Kükürt atomu ortaklanmamış elektronlarını moleküldeki diğer atomlara kıyasla daha kolay kullanabilmektedir. Bu durum, molekülde kükürt içeren kısımda elektron yoğunluğunun artmasına ve kükürdün adsorpsiyon için aktif merkez olmasına sebep olmaktadır (A. Y. Musa ve ark., 2010). Bu nedenle, 3-THA molekülleri, moleküler hallerinin yanı sıra asitli ortamlarda kükürt atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronları ile bir H^+ iyonu bağlayarak protonlanmış halde bulunurlar ve protonlanmış inhibitör molekülleri negatif yüklü metal yüzeyine adsorplanırlar. 3-THA molekülleri metal yüzeyine protonlanmış halde elektrostatik olarak adsorplanabilecekleri gibi kükürt atomu üzerindeki serbest elektronlarını metal yüzeyi ile ortaklaşa kullanarak da adsorplanabilirler. Ayrıca 3-

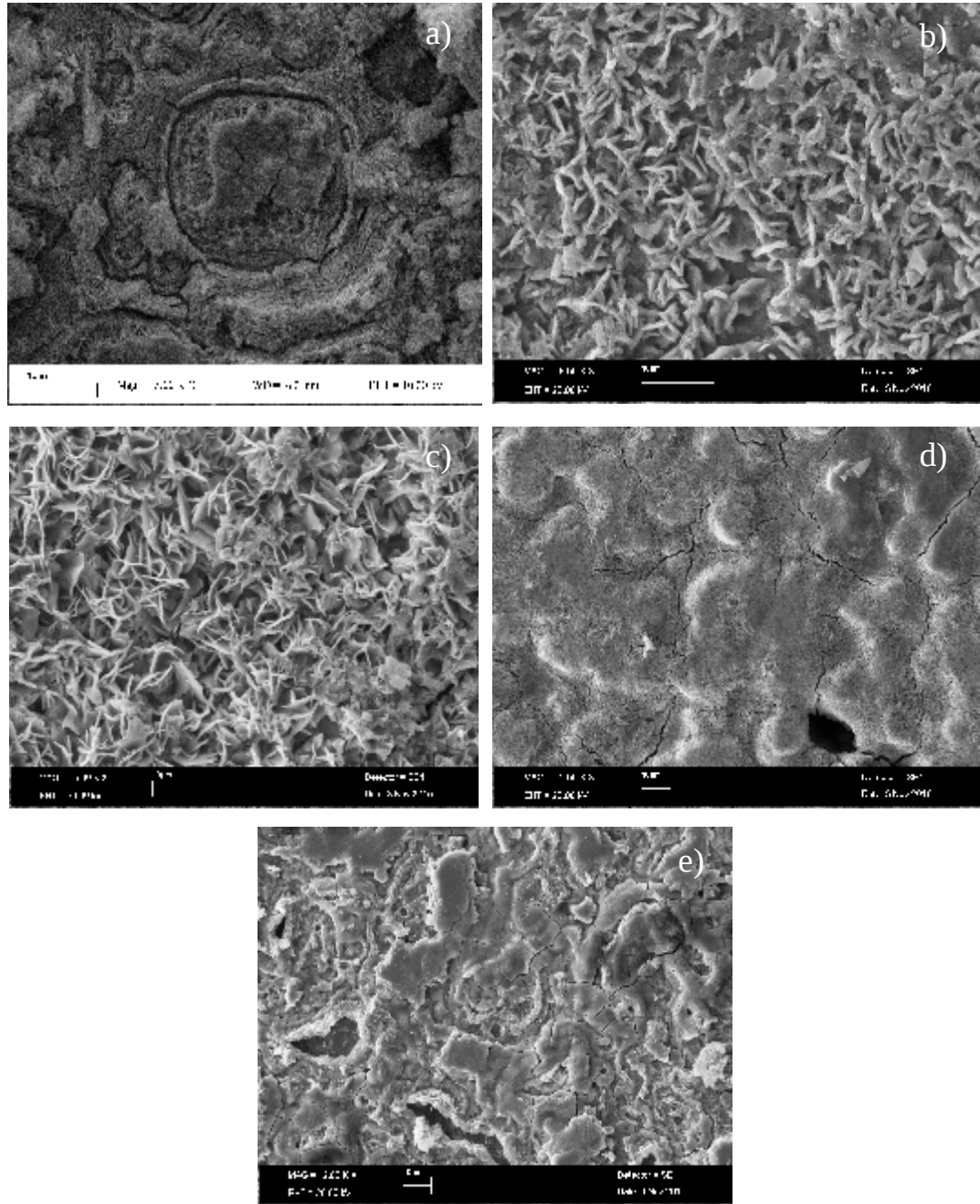
THA moleküllerinin yapısındaki O atomu, halkadaki π elektronları ve aromatik halkaya bağlı -COOH grubu molekülde elektron yoğunluğunun artmasını sağlayarak molekülün metal yüzeyi ile elektrostatik etkileşiminin artmasını da sağlamaktadırlar.



Şekil 4.50. Yumuşak çelik elektrotun $1,0 \times 10^{-2}$ M 3-THA içeren çözeltide elde edilen potansiyel-CPE grafiği.

4.4.8. SEM Görüntüleri

Şekil 4.51’de atmosfere açık koşullarda 0,1 M HCl ve farklı derişimlerdeki 3-THA içeren çözeltilerde yumuşak çelik elektrotun 120 saat bekletildikten sonra çekilen SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 4.51’den görüldüğü gibi inhibitörlü ortamlarda inhibitör derişiminin azalmasıyla metal yüzeyinde tutunan inhibitör moleküllerinin sayısının azalmasından ve zamanla metal yüzeyinden uzaklaşmaları sonucu metal yüzeyi korozif ortama maruz kaldığından yüzeyde delinmeler, küçük çukurlar, yarıklar ve korozyon ürünlerinin birikmesiyle oluşan tepeler görülmektedir. İnhibitörsüz, asidik ortamda metal yüzeyi korozif ortama sürekli maruz kaldığından metal çözünmesi inhibitörsüz ortama oranla daha fazla olmakta yüzeyde yarıklar, çukurlar, girinti ve çıkıntılar görülmektedir.



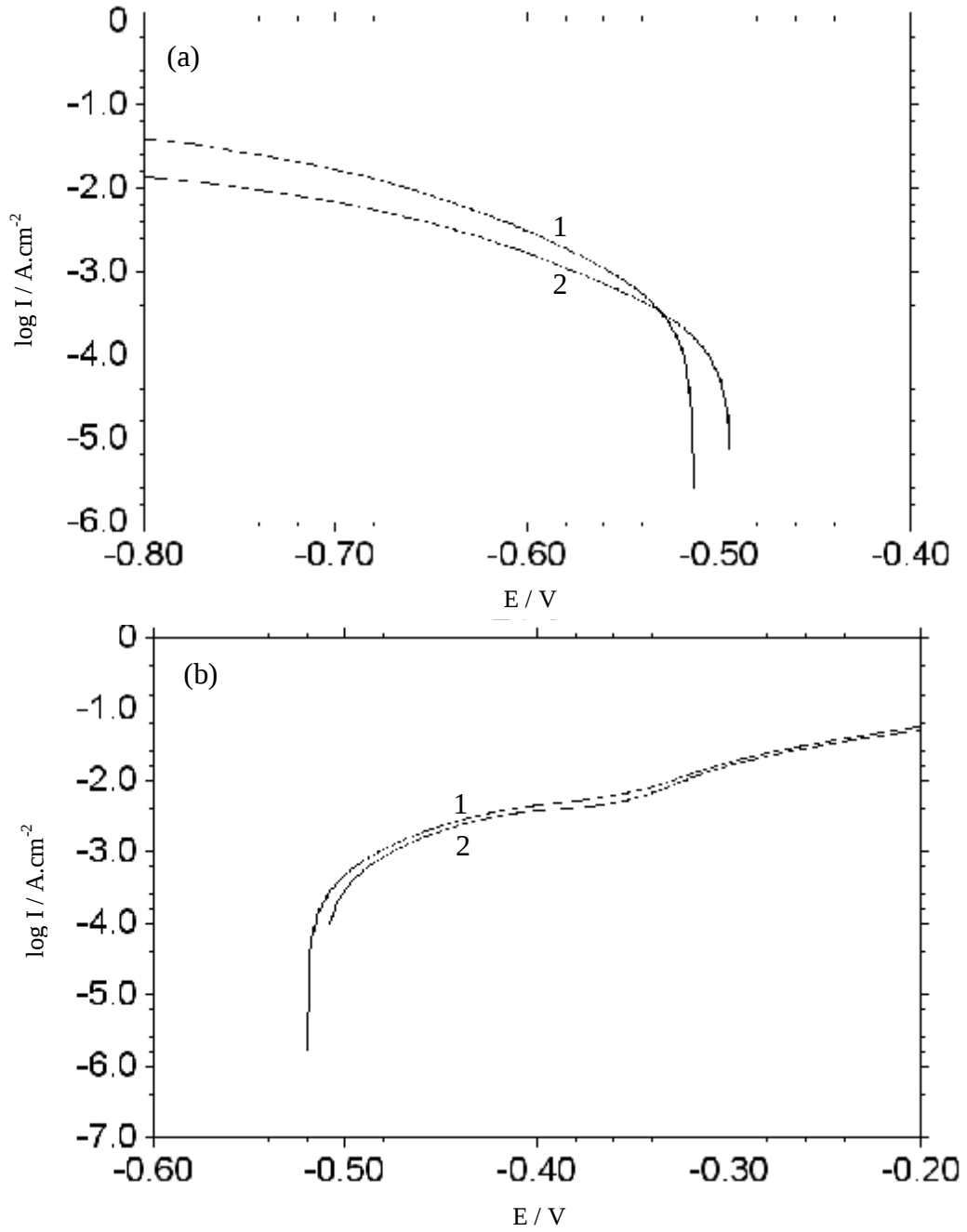
Şekil 4.51. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki [(a)0,1 M HCl (b) $5,0 \times 10^{-4}$ M 3-THA (c) $1,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA (d) $5,0 \times 10^{-3}$ M 3-THA (e) $1,0 \times 10^{-2}$ M 3-THA] içeren çözeltilerde yumuşak çelik elektrotun 120 saat bekletildikten sonra çekilen SEM görüntüleri.

4.5. 0,1 M HCl + 2-Tiyofen Asetik Asit (2-THA) İçerisinde Yumuşak Çeliğin Davranışı

4.5.1. Akım Potansiyel Eğrileri

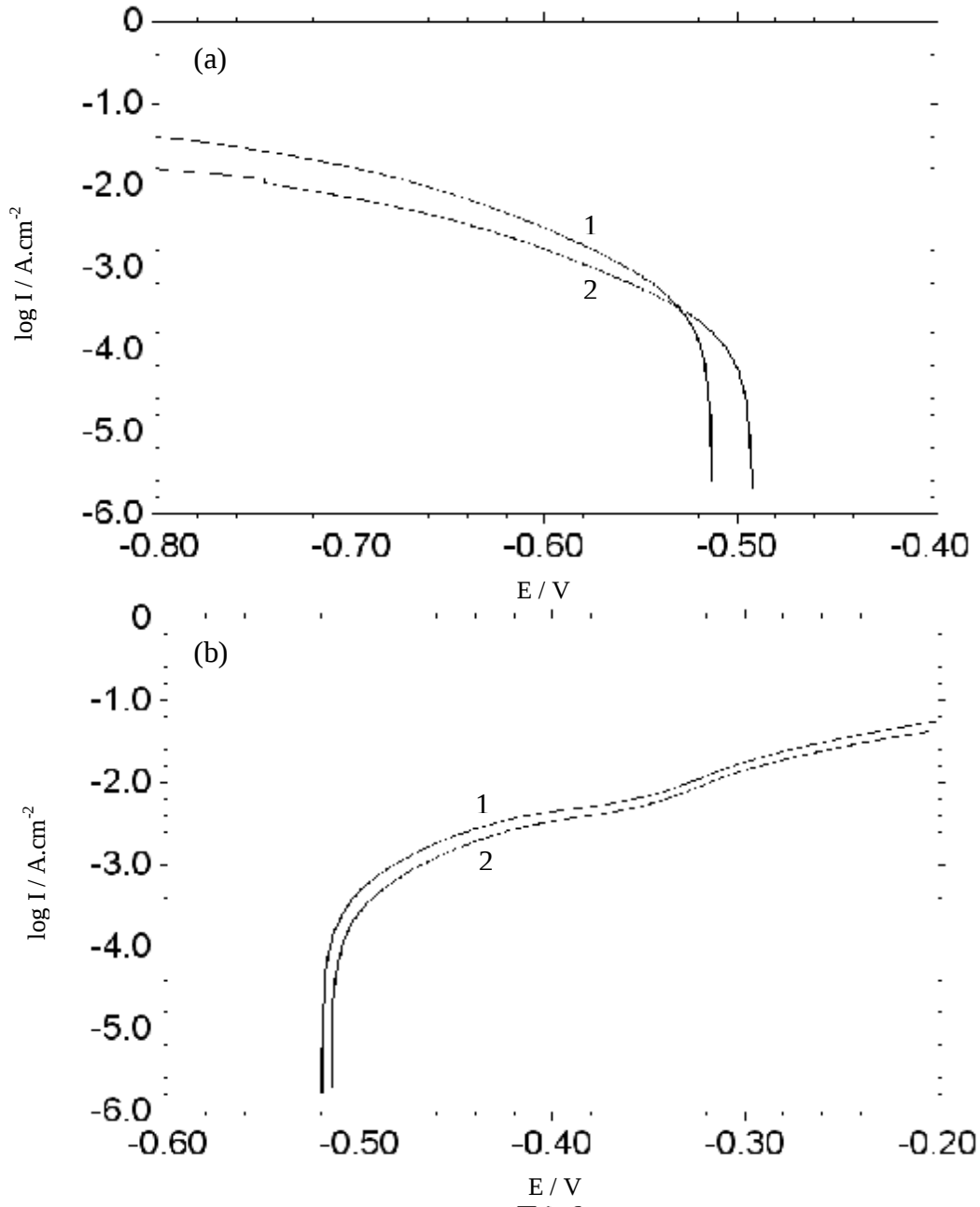
0,1 M HCl çözeltisinde $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THA içeren ve içermeyen ortamlarda, atmosfere açık koşullarda yumuşak çelik elektrot için elde edilen yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri Şekil 4.52’de verilmektedir. Katodik akım potansiyel eğrilerinde, açık devre potansiyelinden başlayarak daha negatif potansiyellere gidildikçe akım yoğunluğu değerlerinin inhibitörsüz ortama göre, inhibitörlü ortamda azaldığı görülmektedir (Şekil 4.52.a). Anodik akım potansiyel eğrilerinde ise açık devre potansiyelinden başlayarak -0,20 V potansiyel değerine doğru ilerledikçe, inhibitörlü ortamda akım yoğunluğu değerlerinin inhibitörsüz ortama göre çok fazla değişmediği gözlenmektedir (Şekil 4.52.b). Ayrıca Şekil 4.52’de, yumuşak çelik elektrotun inhibitörsüz ortamdaki açık devre potansiyelinin, inhibitörlü ortamda 0,019 V daha pozitif potansiyel değerine değiştiği görülmektedir. $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THA’nın 0,1 M HCl çözeltisine eklenmesi sonucu metal yüzeyi ile etkileşen inhibitör molekülleri tarafından yüzey belirli bir oranda kapanarak korozif ortama karşı korunmuştur.

Şekil 4.53’de yumuşak çeliğin 0,1 M HCl çözeltisinde $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA içeren ve içermeyen ortamlarda, atmosfere açık koşullarda elde edilen yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri verilmektedir. Yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelinden, -0,80 V potansiyele kadar taramanın yapıldığı katodik akım potansiyel eğrilerinde inhibitörsüz ortama göre inhibitörlü ortamda akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.53.a). Açık devre potansiyelinden pozitif yönde taramanın yapıldığı anodik akım potansiyel eğrilerinde, inhibitörlü ortamda inhibitörsüz ortama göre akım yoğunluğu değerlerinde düşüşün olduğu gözlenmektedir.



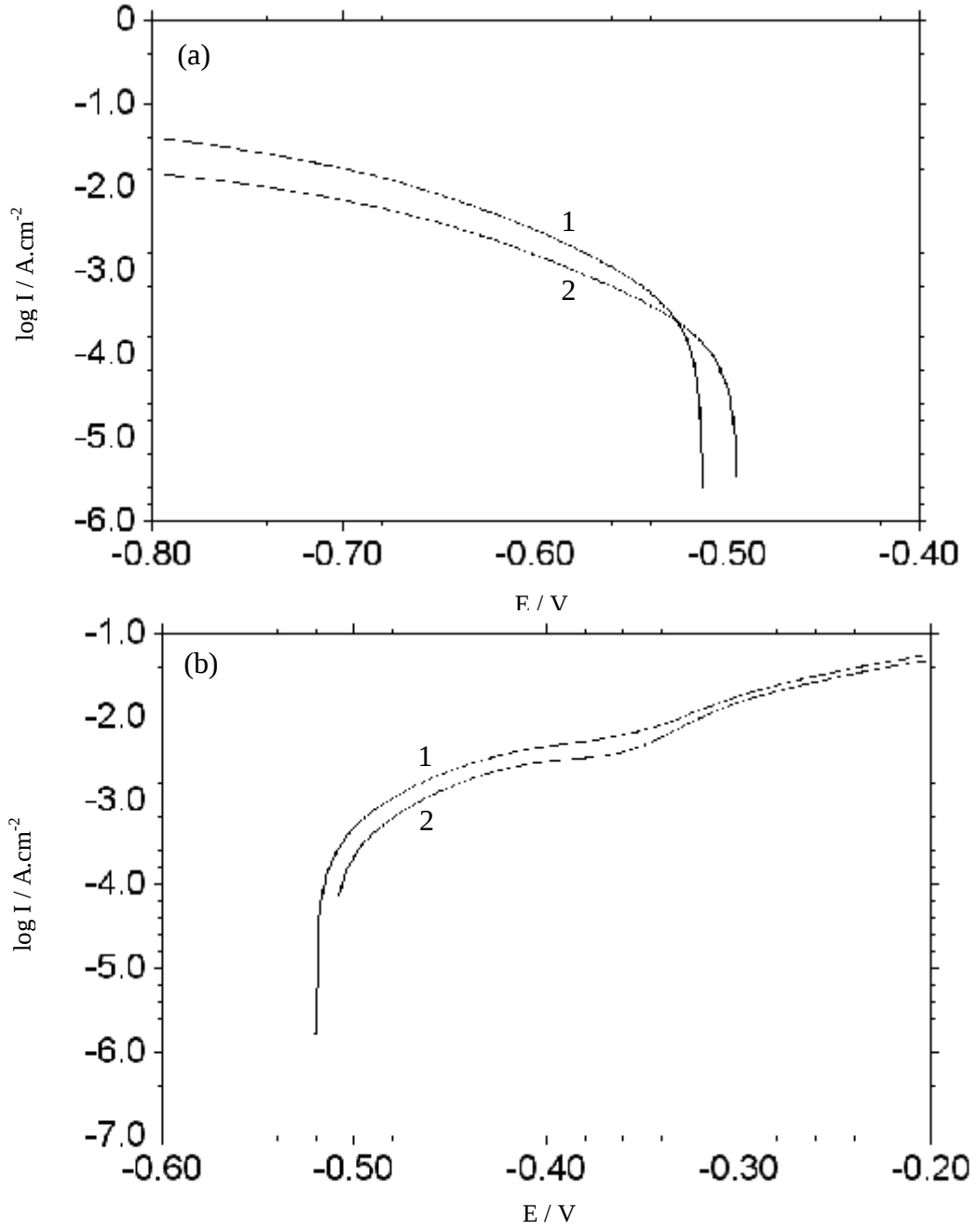
Şekil 4.52. 0,1 M HCl içerisinde, $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THA bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (2), inhibitörsüz (1).

Inhibitörlü ortamda yumuşak çelik elektrota ait açık devre potansiyelinin inhibitörsüz ortama göre 0,020 V pozitif yöne kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.53. 0,1 M HCl içerisinde, $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (2), inhibitörsüz (1).

$1,0 \times 10^{-3}$ M inhibitör içeren ortamda, $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THA içeren ortama oranla inhibitör derişiminin artması sonucu metal yüzeyi ile inhibitör molekülleri arasındaki etkileşim arttığından, kapanan yüzey büyümekte ve korozif ortama maruz kalan alan küçülmektedir.



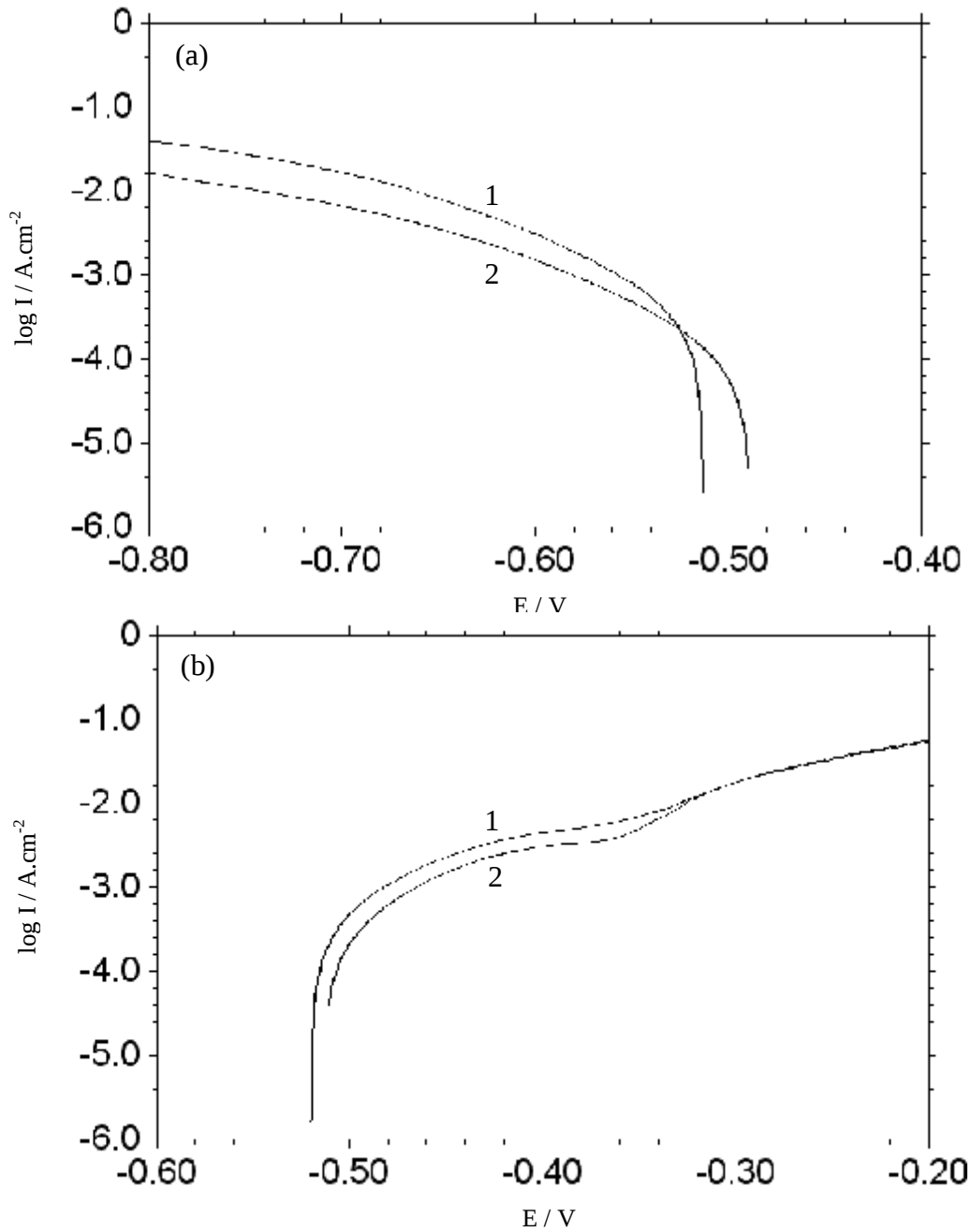
Şekil 4.54. 0,1 M HCl içerisinde, $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (2), inhibitörsüz (1).

Bu durumun sonucu olarak, anodik ve katodik yöndeki akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmektedir.

Yumuşak çeliğin atmosfere açık koşullarda 0,1 M HCl çözeltisinde $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA içeren ve içermeyen ortamlarda, elde edilen yarı logaritmik katodik(a) ve

anodik(b) akım potansiyel eğrileri Şekil 4.54'de verilmektedir. Yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelinden -0,80 V potansiyel değerine kadar polarize edildiği katodik akım potansiyel eğrilerinde inhibitörlü ortamda inhibitörsüz ortama oranla akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.54.a). Yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyelinden -0,20 V potansiyel değerine kadar polarize edildiği anodik akım potansiyel eğrilerinde (Şekil 4.54.b), -0,330 V potansiyel değerine kadar inhibitörlü ortamda, inhibitörsüz ortama göre akım yoğunluğu değerlerinde düşüş görülmektedir. Bu potansiyel değerinden daha pozitif potansiyellerde metal yüzeyinden inhibitör moleküllerinin uzaklaşması ve demirin çözünmesi sonucu akım yoğunluğu değerlerinde artış gözlenmektedir (Şekil 4.54.b). Daha düşük derişimde inhibitör içeren ortamlara kıyasla inhibitör derişiminin arttırılmasıyla $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA içeren ortamda, demir ile etkileşen inhibitör molekülleri sayısının fazlalaşması sonucu kapanan metal yüzeyi genişlemektedir. Bu nedenle, akım yoğunluğu değerlerinin anodik ve katodik yönde azaldığı gözlenmektedir.

Yumuşak çeliğin 0,1 M HCl çözeltisinde $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THA içeren ve içermeyen ortamlarda, atmosfere açık koşullarda elde edilen yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri Şekil 4.55'de verilmektedir. Katodik akım potansiyel eğrilerinde (Şekil 4.55.a) açık devre potansiyelinden daha negatif potansiyele ilerledikçe inhibitörsüz ortama göre akım yoğunluğu değerlerinin inhibitörlü ortamda azaldığı görülmektedir. Anodik akım potansiyel eğrilerinde ise daha pozitif potansiyele (-0,340 V) doğru gidildikçe inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşmesi sonucu inhibitörlü ortamda, akım yoğunluğu değerlerinin inhibitörsüz ortama göre azaldığı görülmektedir. Yumuşak çelik elektrotun inhibitörsüz ortamda açık devre potansiyelinin 0,1 M HCl çözeltisinde $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THA eklenmesiyle 0,024 V daha pozitif değere kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.55. 0,1 M HCl içerisinde, $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THA bulunan çözeltideki yumuşak çelik elektrotun yarı logaritmik katodik(a) ve anodik(b) akım potansiyel eğrileri, inhibitörlü (2), inhibitörsüz (1).

Eğrilerden görüldüğü gibi ortama $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THA eklendiğinde metal yüzeyinde tutunan inhibitör moleküllerinin sayısı daha düşük derişimde inhibitör içeren ortamlara oranla arttığından yüzeyde film oluşmuş ve inhibitör moleküllerinin

metal yüzeyinde örttüğü alan artmıştır. Bu durum, anodik ve katodik yöndeki akım yoğunluklarının azalmasına neden olmuştur.

Çizelge 4.10. 0,1 M HCl + farklı derişimlerde 2-THA içeren ortamlarda yumuşak çelik elektrotun korozyon potansiyelleri (E_{kor}), korozyon akımları(i_{kor}), Tafel sabiti(b_c) ve yüzde etkinlik (% IE) değerleri.

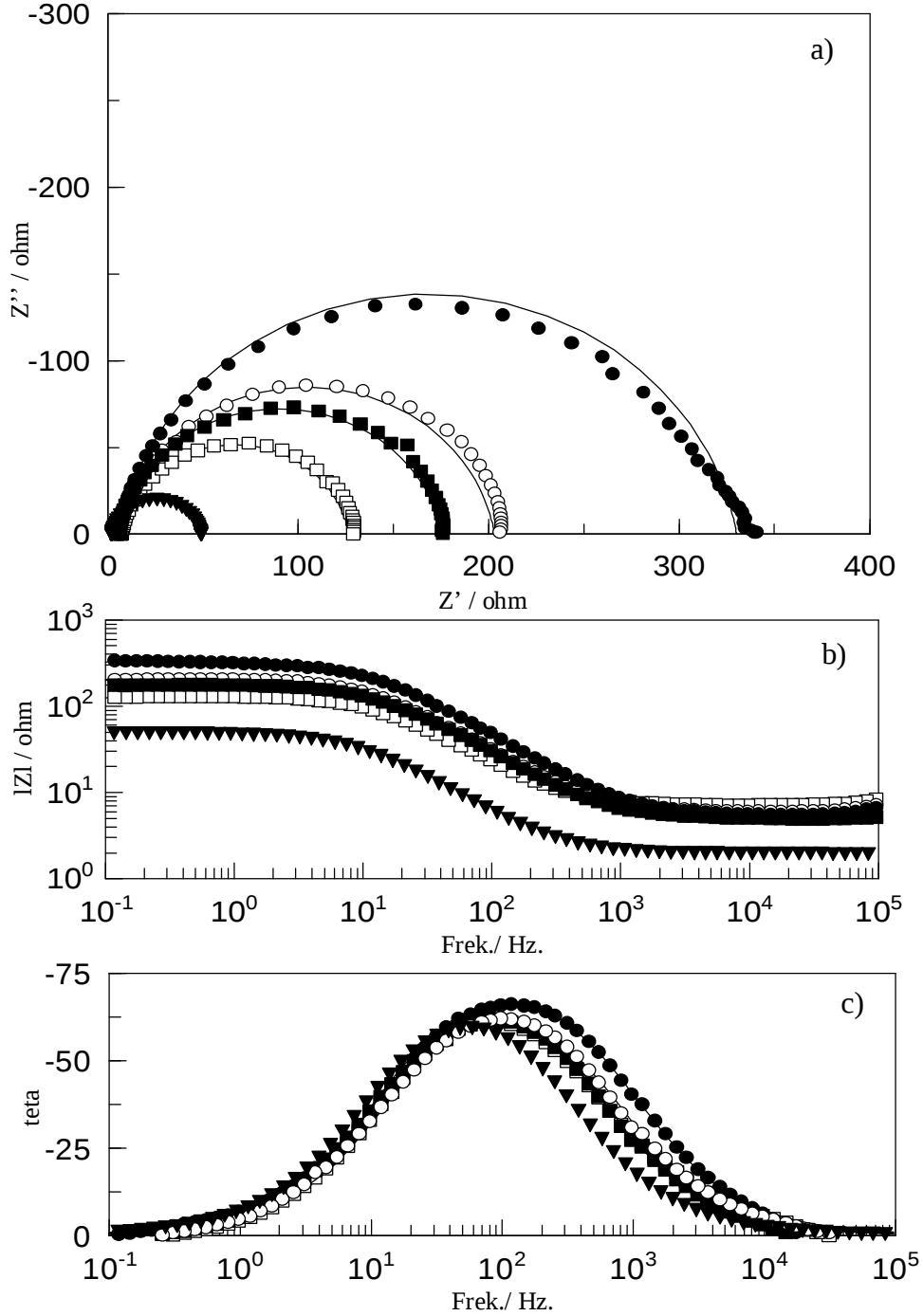
2-THA (M)	E_{kor} (V / Ag/AgCl)	i_{kor} (mA cm ⁻²)	$-b_c$ (V dec ⁻¹)	(%)IE
0	-0,513	0,497	112	
$5,0 \times 10^{-4}$	-0,494	0,223	120	55
$1,0 \times 10^{-3}$	-0,493	0,206	117	59
$5,0 \times 10^{-3}$	-0,494	0,179	116	64
$1,0 \times 10^{-2}$	-0,489	0,147	113	70

0,1 M HCl içerisinde atmosfere açık koşullarda inhibitörlü (2-THA) ve inhibitörsüz ortamlarda yumuşak çelik elektrotun korozyon potansiyelleri, korozyon akımları, Tafel sabiti ve yüzde etkinlikdeğerleri Çizelge 4.10’da verilmektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi 0,1 M HCl içerisinde, inhibitör derişiminin artmasıyla metal yüzeyi ile etkileşen inhibitör molekülü sayısı arttığından metal yüzeyindekorozi ortamla temas eden alan küçülmektedir. Bu nedenle, yumuşak çelik elektrota ait korozyon akımları azalırken yüzde etkinlik değerleri artmaktadır. E_{cor} değerleri ise artan inhibitör derişimiyle inhibitörsüz ortamda elde edilen değerden daha pozitif değerlere doğru kaymıştır.

4.5.2. A.C İmpedans Eğrileri

Şekil 4.56’de 0,1 M HCl ve farklı derişimlerdeki 2-THA içeren ve içermeyen ortamlarda yumuşak çeliğin atmosfere açık koşullarda elde edilen Nyquist, Bode ve Faz Açısı eğrileri verilmiştir. Elde edilen Nyquist eğrileri basık bir yarım daire şeklindedir (Şekil 4.56 a). Artan inhibitör derişimine bağlı olarak inhibitörsüz ortama

göre Nyquist eğrilerinden elde edilen polarizasyon direnç değerleri sırasıyla 122 Ω , 173 Ω , 200 Ω , 315 Ω olarak belirlenmiştir.

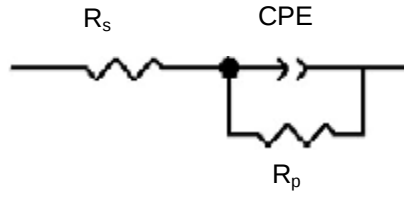


Şekil 4.56. 0,1 M HCl(▲) + Farklı derişimlerdeki 2-THA içeren çözeltilerde [$5,0 \times 10^{-4}$ M(□); $1,0 \times 10^{-3}$ M(■); $5,0 \times 10^{-3}$ M(○); $1,0 \times 10^{-2}$ M(●)] yumuşak çelik için Nyquist (a), Bode (b) ve Faz (c) Açısı eğrileri.

Bu değerlerden inhibitör derişiminin artması ile eğrilerden elde edilen polarizasyon direnci değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum, ortama eklenen inhibitörün derişiminin artmasıyla metal yüzeyi ile etkileşen inhibitör moleküllerinin sayısının arttığını ve metal yüzeyinde oluşan koruyucu filmin kapattığı yüzey alanının arttığını göstermektedir (Bentiss ve ark., 1999, Lagrenee ve ark., 2002). Metal çözünmesi, oluşan bu tabaka ile engellenmektedir. Bu nedenle, 0,1 M HCl çözeltisinde en yüksek derişimde ($1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THA) inhibitör içeren ortamda metal yüzeyinin korozif ortamın etkisine karşı korunmasının diğer derişimlere oranla en fazla olduğu görülmektedir.

Şekil 4.56.b’de 0,1 M HCl ve farklı derişimlerdeki 2-THA içeren ve içermeyen ortamlarda elde edilen Bode eğrileri, tek bir sabit faz elementi içeren metal/çözelti ara yüzeyine ait eğriyi göstermektedir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda elde edilen ve sabit faz elementinin bir tane olduğu Faz açısı-Frekans eğrilerinde, inhibitörsüz ortamda faz açısı değeri 58 dolayında iken, inhibitörlü ortamda maksimum faz açısı değeri 65 dolayında olmaktadır (Şekil 4.56 c). Bu değerlerden, inhibitör derişiminin artmasıyla metal yüzeyine tutunan inhibitör molekülü sayısı arttığından faz açısı değerlerinin de arttığı görülmektedir (Mahdavian ve ark., 2010). İnhibitör derişiminin maksimum olduğu $1,0 \times 10^{-2}$ M’da faz açısı değerinin diğer derişimlere oranla en fazla olduğu görülmektedir.

Elde edilen impedans verilerine uyan eşdeğer devre Şekil 4.57’de verilmektedir. İnhibitörün varlığında R_p değeri, R_{ct} , R_d , R_a dirençlerine ek olarak film direncini (R_f) de içermektedir (Erbil, 1987). Deneysel impedans verilerinin eşdeğer devre modeline uygunluğu Zview Software programı kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11.’de verilmiştir.



Şekil 4.57. Yumuşak çelik/çözelti ara yüzeyinin eş değeri olarak kullanılan devre. $R_p = R_{ct} + R_d + R_a + R_f$ R_p : polarizasyon direnci, R_{ct} :yük transfer direnci, R_d :difüz tabaka direnci, R_a :birikinti direnci, R_f : film direnci R_s :çözelti direnci, CPE:sabit faz elementi.

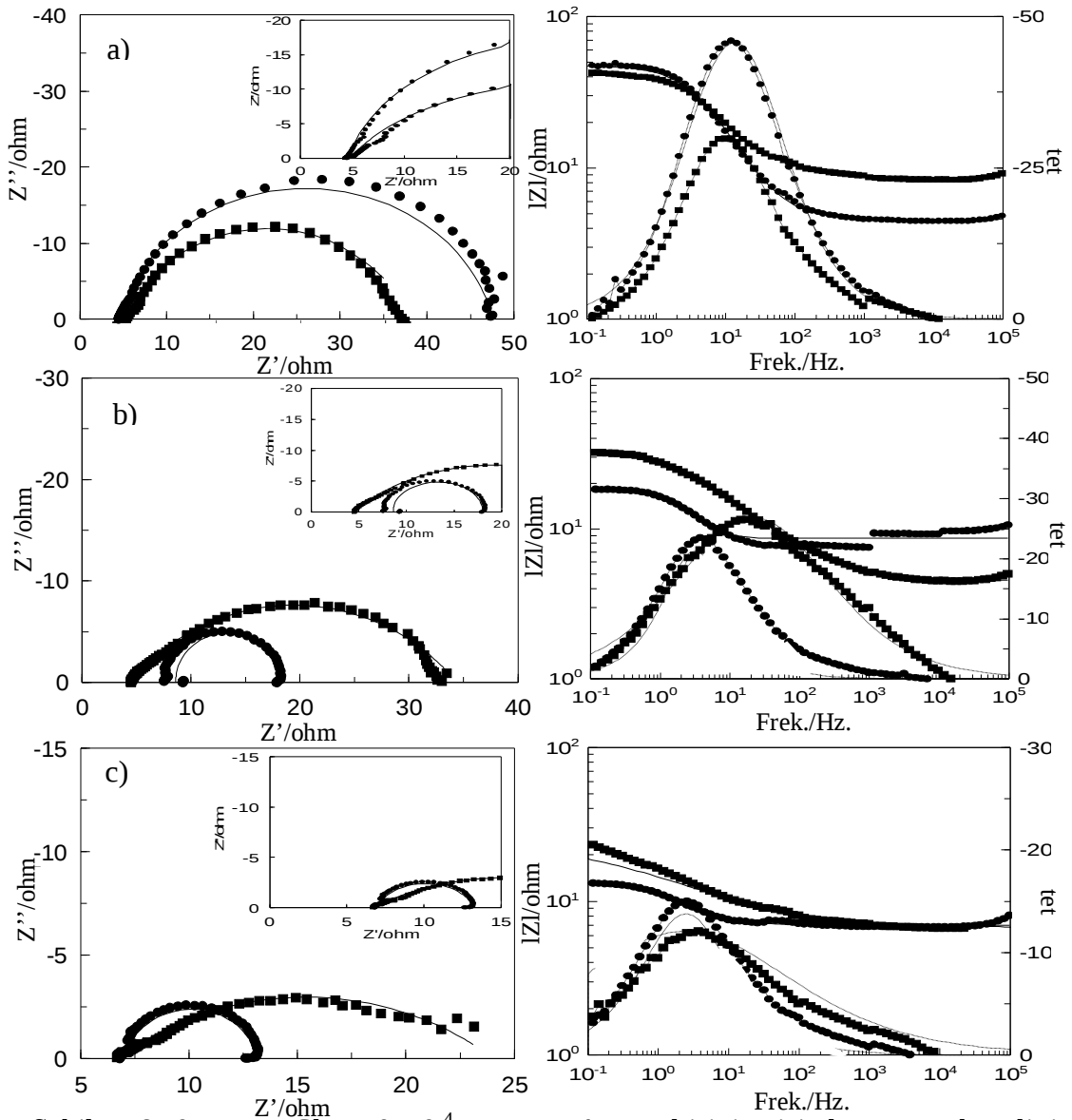
Çizelge 4.11. 0,1 M HCl içerisinde inhibitörlü (2-THA) ve inhibitörsüz ortamlarda Lineer Polarizasyon Dirençleri (LPR) ($*R_p$), polarizasyon dirençleri (R_p), yüzde etkinlik(% IE) ve sabit faz elementi (CPE) değerleri.

İnh. Der. (M)	EIS			LPR	
	R_p (Ω)	CPE ($\mu F cm^{-2}$)	(%)IE	$*R_p$ (Ω)	(%)IE
Std.	47	1183		42	
$5,0 \times 10^{-4}$	122	961	62	119	64
$1,0 \times 10^{-3}$	173	536	73	167	75
$5,0 \times 10^{-3}$	200	356	77	192	78
$1,0 \times 10^{-2}$	315	209	85	357	88

0,1 M HCl içerisinde inhibitörlü (2-THA) ve inhibitörsüz ortamlarda LPR yönteminden belirlenen polarizasyon dirençleri, açık devre potansiyelinde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri, yüzde etkinlik ve çift tabaka kapasitansı değerleri Çizelge 4. 11’de verilmektedir. Çizelge 4.11’de inhibitör derişimi arttıkça $*R_p$ ve R_p değerlerinin arttığı görülmektedir. Derişimin artmasıyla metal yüzeyi ile etkileşen inhibitör moleküllerinin sayısının artmasından dolayı metal yüzeyinde kapanan alan artmış ve buna bağlı olarakta yumuşak çelik elektrotun korozyona karşı dayanımı artmıştır. CPE değerlerinde azalmanın sebebi ise metal yüzeyi ile inhibitör moleküllerinin etkileşiminin artmasıyla lokal dielektrik sabitinin

ve elektriksel çift tabakanın kalınlığının inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonu nedeniyle azaldığı belirtilmiştir (Bentiss ve ark., 2004).

4.5.3. 0,1 M HCl + Farklı Derişimlerdeki 2-THA Çözeltilerinde Yumuşak Çeliğin Zamanla Elde Edilen İmpedans Eğrileri

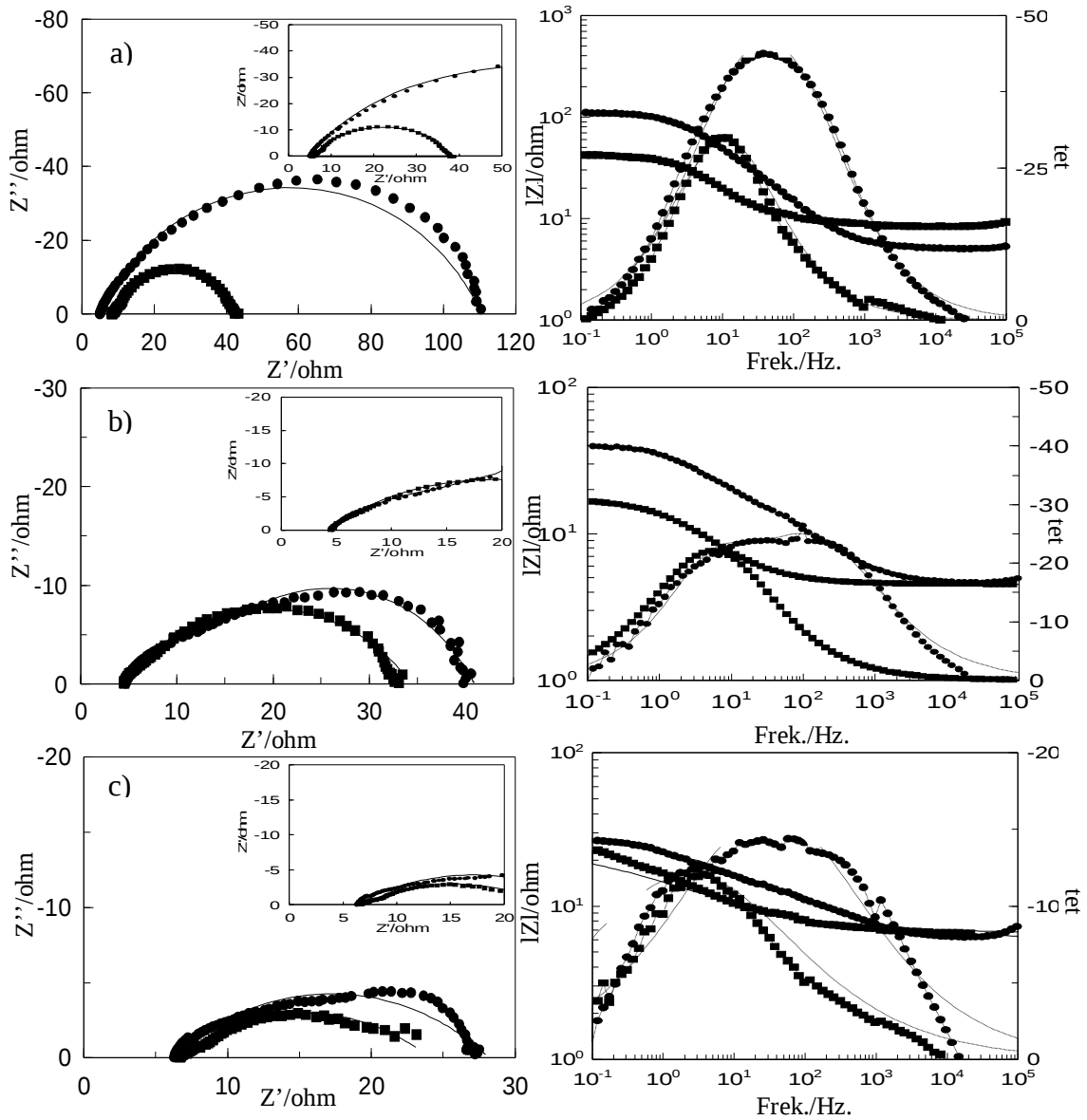


Şekil 4.58. 0,1 M HCl+ $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).

Yumuşak çelik için 24(a), 72(b) ve 120(c) saat sonunda 0,1 M HCl çözeltisinde $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THA içeren ve içermeyen ortamlarda elde edilen Nyquist ve Bode-Faz açısı eğrileri Şekil 4.58’da verilmektedir. Şekil 4.58’da Nyquist eğrilerinde, 24. saatte basık bir yarım daire (Şekil 4.58 a) diğer saatlerde ise iki basık yarım daire görülmektedir (Şekil 4.58 b ve c). En az derişimde inhibitör içeren ortamda elde edilen Nyquist eğrilerinin çapı, inhibitörün metal yüzeyinden ayrılmasıyla azalmaya başlamıştır. Artan zamanla ise metal yüzeyini inhibitör moleküllerinin terk etmesi ve yüzeydeki korozyon ürünlerinin çözülmesi nedeniyle metalin asidik ortamla temas etmesi sonucu inhibitörlü ortamda elde edilen eğrinin çapının inhibitörsüz ortamda elde edilen eğrinin çapından küçük olduğu görülmektedir (Şekil 4.58 b ve c). Bununla beraber, inhibitörsüz ortamda elde edilen eğrilerin çapı da demirin yükseltgenmesinden dolayı metal çözünmesinin ve yüzey alanının artmasına bağlı olarak zamanla azalmaktadır fakat 72. ve 120. saatlerde eğrilerin çapı inhibitörlü ortamdaki eğrilerin çapından büyük olduğu görülmektedir. Şekilde farklı zamanlarda yumuşak çelik için inhibitör içeren ve içermeyen ortamlarda elde edilen Bode-Faz açısı eğrileri incelendiğinde, metal/çözelti ara yüzeyini ifade eden eşdeğer devrenin sahip olduğu sabit faz elementinin iki tane olduğu gözlenmektedir. İnhibitörlü ortamda faz açısı değerlerinin zamanla inhibitör moleküllerinin ve korozyon ürünlerinin metal yüzeyinden ayrılması nedeniyle, inhibitörsüz ortamlarda ise metalin çözünmesi sonucu yüzey alanının genişlemesine bağlı olarak zamanla küçüldüğü görülmüştür. Artan zamanla, inhibitörlü ortamda elde edilen faz açısı değerlerinin 24. saat dışında inhibitörsüz ortamda elde edilen faz açısı değerlerinden küçük olduğu görülmektedir.

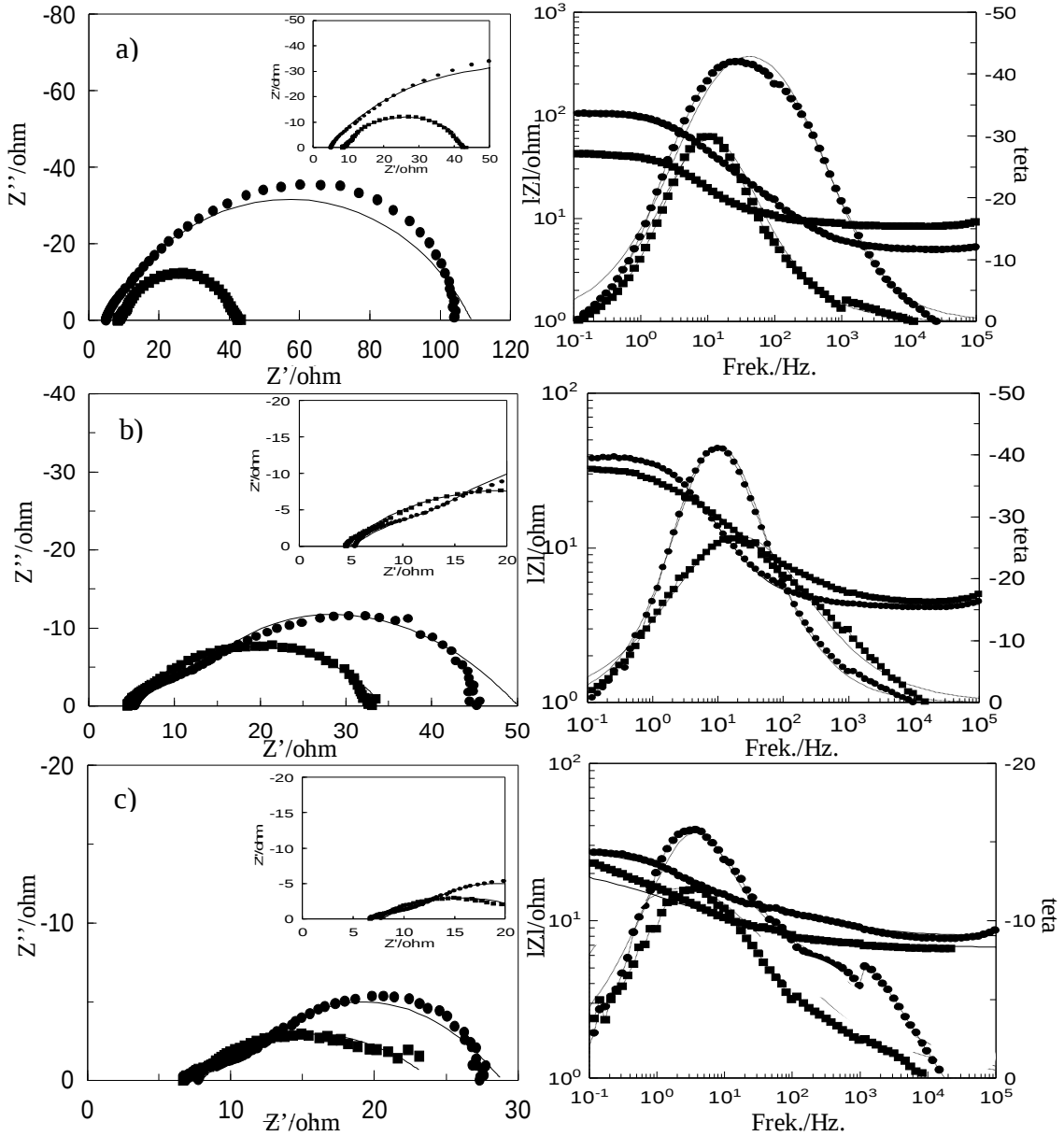
Şekil 4.59’da 0,1 M HCl çözeltisinde $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA içeren ve içermeyen ortamlarda yumuşak çelik için 24(a), 72(b) ve 120(c) saat sonunda elde edilen Nyquist ve Bode-Faz açısı eğrileri verilmektedir. Elde edilen Nyquist eğrilerinin iki basık yarım daire içerdiği görülmektedir. İnhibitörlü ortamlarda eğrilerin çapının artan zamanla küçülmesine rağmen inhibitörsüz ortamdaki eğrilerin çapından büyük olduğu görülmektedir. 120. saatte ise inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda elde edilen eğrilerin çapı arasındaki farkın çok az olduğu görülmektedir (Şekil 4.59 c). Eğrilerin bu şekilde olmaları inhibitör moleküllerinin sayısının yüzeyde zamanla fark

edilir derecede azaldıklarını göstermektedir. Eğrilerden görüldüğü gibi artan zamanla metal yüzeyinde birikintilerin çoğalmasından dolayı ikinci basık yarım dairenin çapının arttığı gözlenmektedir. İnhibitörlü ortamda elde edilen eğrilerin çapının daha düşük derişimde inhibitör içeren ortama göre arttığı görülmektedir. Bu durum, inhibitör derişiminin artmasıyla metal yüzeyinde inhibitör moleküllerinin sayısının arttığını göstermektedir.



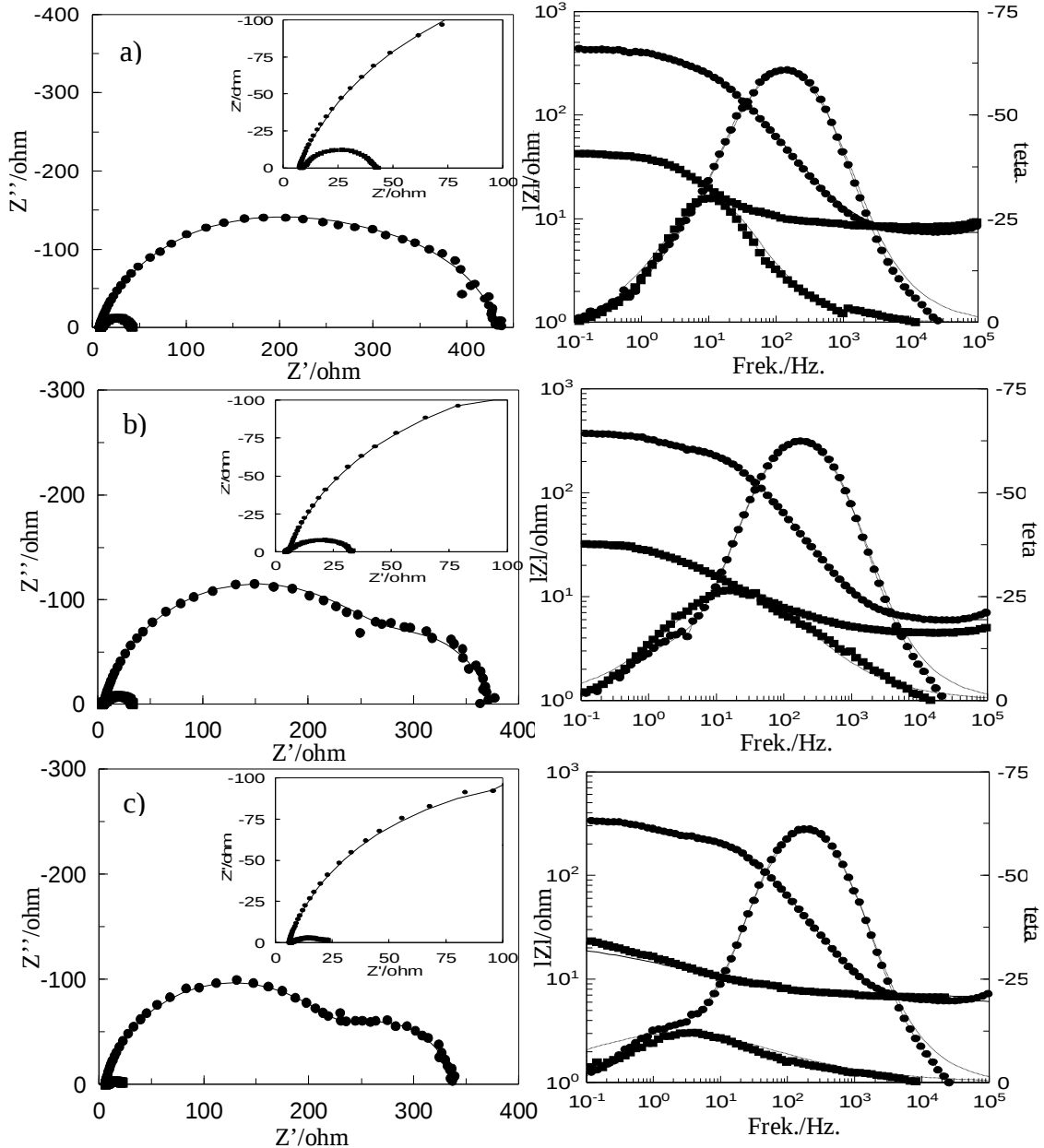
Şekil 4.59. 0,1 M HCl + $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).

Yumuşak çelik için Şekil 4.59’da farklı zamanlarda inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda elde edilen Bode-Faz açısı eğrilerinde, faz açısı değerlerinin $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THA içeren ortama kıyasla, inhibitör derişiminin artması sonucu daha büyük değerlere doğru değışirken zamanla azaldıkları görölmektedir.



Şekil 4.60. 0,1 M HCl+ $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).

0,1 M HCl çözeltisinde $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA içeren ve içermeyen çözeltelerde yumuşak çelik için 24(a), 72(b) ve 120(c) saat sonunda elde edilen Nyquist ve Bode-Faz açısı eğrileri Şekil 4.60'de verilmektedir. İki basık yarım daire içeren Nyquist eğrileri, Şekil 4.60 a,b ve c de görülmektedir.

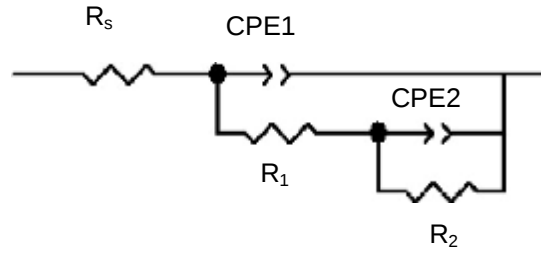


Şekil 4.61. 0,1 M HCl+ $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THA çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Nyquist, Bode-Faz açısı eğrileri, a) 24 saat, b) 72 saat, c) 120 saat, inhibitörlü (●), inhibitörsüz (■).

$5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA içeren ortamda elde edilen eğrilerin çapı, $1,0 \times 10^{-3}$ M inhibitör içeren ortama göre metal yüzeyinde tutunan inhibitör molekülü sayısının artması sonucu artarken zamanla inhibitör moleküllerinin yüzeyde oluşturduğu film tabakasının dayanıklılığını kaybetmesi nedeniyle küçülmektedir. Artan zamanla eğrilerde metal yüzeyinde birikintilerin çoğalmasından dolayı ikinci basık yarım dairenin çapının arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.60 a,b ve c). Bununla beraber, zamanla inhibitörsüz ortamda elde edilen eğrilerin çapındaki küçülme, inhibitörlü ortama elde edilen eğrilerin çapındaki küçülmeye oranla daha fazladır. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda Şekil 4.60'da yumuşak çelik için farklı zamanlarda elde edilen Bode-Faz eğrilerinde, $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA içeren ortama oranla, inhibitör derişiminin artması sonucu faz açısı değerlerinin artan zamanla inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşiminin ve metal yüzeyinde kalma süresinin uzamasından dolayı daha yüksek değerler alırken artan zamanla ise düştüğü görülmektedir.

Şekil 4.61'de $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THA içeren ve içermeyen 0,1 M HCl çözeltilerinde yumuşak çelik için 24(a), 72(b) ve 120(c) saat sonunda elde edilen Nyquist ve Bode-Faz açısı eğrileri verilmektedir. Şekil 4.61 a, b ve c'de Nyquist eğrilerinin, İki basık yarım daire şeklinde olduğu görülmektedir. İnhibitörlü ortamda elde edilen eğrilerin çapı, inhibitörün metal yüzeyinde oluşturduğu film tabakasının dayanıklılığının azalması sonucu zamanla küçülmektedir. İnhibitör derişiminin en fazla olduğu bu ortamda metal yüzeyi ile etkileşen inhibitör moleküllerinin sayısının ve yüzeyde kalma süresinin diğer düşük derişimlere oranla artmasından dolayı eğrilerin çapının da genişlediği görülürken artan zamanla eğrilerin çapının küçüldüğü gözlenmektedir. İnhibitörlü ortamda elde edilen eğrilerin çapı, inhibitörsüz ortamda elde edilen eğrilerin çapından daha büyüktür. Şekil 4.61'de 0,1 M HCl çözeltisinde $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THA içeren ve içermeyen çözeltilerde yumuşak çelik için farklı zamanlarda elde edilen Bode-Faz açısı eğrilerinde, faz açısı değerlerinin artan zamanla inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi ile etkileşiminin azalmasından dolayı düşük değerlere azaldığı görülürken diğer düşük derişimde inhibitör içeren ortamlara göre yükseldiği görülmektedir.

Zamanla elde edilen impedans verilerine uyan eşdeğer devre Şekil 4.62’de verilmektedir. Deneysel impedans verilerinin eşdeğer devre modeline uygunluğu Zview Software programı kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.62.Yumuşak çelik elektrot için zamanla elde edilen impedans verilerine uyan elektriksel eşdeğer devre diyagramı. $R_p = R_f + R_{por}$ ($R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a$) R_s :çözelti direnci, R_{ct} :yüktransfer direnci, R_d :difüz tabaka direnci, R_a :birikinti direnci (korozyon ürünleri, çözeltide var olan moleküller veya iyonlar,vb.), R_p :polarizasyon direnci, R_1 :film direnci(R_f), R_2 :por direnci, CPE_1 :film kapasitansı, CPE_2 :sabit faz elementi (Dehri, 2000).

Çizelge 4.12’de 0,1 M HCl + farklı derişimlerdeki 2-THA çözeltilerinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen R_p , $*R_p$ ve %IE değerleri verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi 0,1 M HCl+ $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THA içeren çözeltide elde edilen $*R_p$ ve R_p değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir. 24. saatten itibaren inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinden uzaklaşması sonucu yüzeydeki korozyon ürünlerinin çözünmesiyle metal yüzeyinin korozif ortama maruz kalarak daha çok çözünmesinden dolayı inhibitörlü ortamda elde edilen R_p ve $*R_p$ değerlerinin inhibitörsüz ortamda elde edilen değerden düşük olduğu görülmektedir. $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA içeren 0,1 M HCl çözeltisinde R_p ve $*R_p$ değerleri birbiriyle uyumludur. $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THA içeren ortama oranla metal yüzeyine tutunan inhibitör moleküllerinin fazlalaşması sonucu R_p , $*R_p$ ve yüzde etkinlik değerlerinin arttığı fakat zamanla da azaldıkları gözlenmiştir. $*R_p$ ve R_p değerlerinin 0,1 M HCl+ $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA içeren çözeltide birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

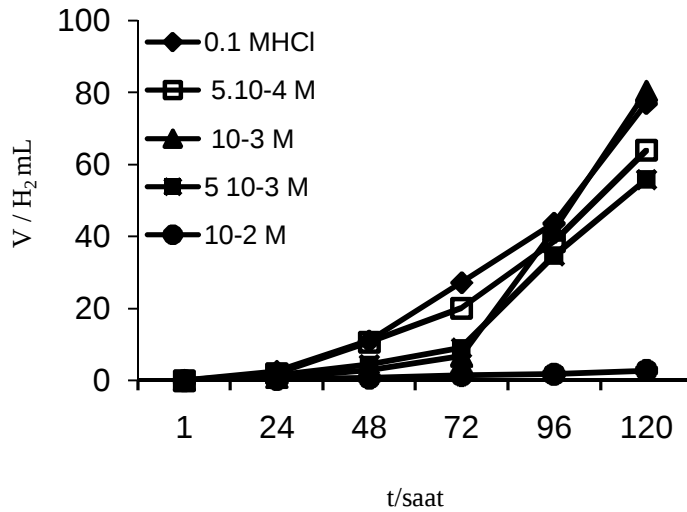
Çizelge 4.12. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki 2-THA içeren çözeltilerinde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen Rp; polarizasyon direnci,*Rp; lineer polarizasyon direnci ve % IE değerleri.

		EIS		LPR	
2-THA (M)	t(saat)	Rp (Ω)	IE (%)	Rp*(Ω)	IE (%)
0	1	47	-	42	-
	24	35	-	38	-
	72	26	-	30	-
	120	18	-	16	-
$5,0 \times 10^{-4}$	1	122	62	119	65
	24	43	19	44	14
	72	10	-	18	-
	120	6	-	13	-
$1,0 \times 10^{-3}$	1	171	73	167	75
	24	104	66	99	62
	72	35	26	39	23
	120	20	10	27	
$5,0 \times 10^{-3}$	1	200	77	192	78
	24	99	65	99	62
	72	40	35	44	32
	120	25	28	20	20
$1,0 \times 10^{-2}$	1	327	86	357	88
	24	421	92	416	91
	72	390	93	370	92
	120	331	95	333	95

$1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA içeren çözeltiye oranla inhibitör derişiminin artmasından dolayı $*R_p$, R_p ve yüzde etkinlik değeri artmasına rağmen zamanın ilerlemesiyle azaldıkları görülmektedir. $*R_p$ ve R_p değeri birbiriyle uyumlu olduğu 0,1 M HCl + $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THA içeren çözeltide, $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA içeren çözeltiye oranla inhibitör moleküllerinin sayısının fazlalaşmasından ötürü $*R_p$, R_p ve yüzde etkinlik değeri maksimum düzeyde yükselirken ilerleyen zamanla değeri düşüğü görülmektedir.

4.5.4. Hidrojen Gazı Hacimleri

Yumuşak çelik elektrotun Şekil 4.63’de 0,1 M HCl + farklı derişimlerde 2-THA içeren çözeltilerde zamanla elde edilen hidrojen gazı hacimleri değeri verilmektedir. En yüksek inhibitör derişiminde, $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THA, içeren çözeltilerde yüzeyde oluşan film kararlılığından dolayı zamanla hidrojen gazının çok az çıktığı gözlenmiştir.



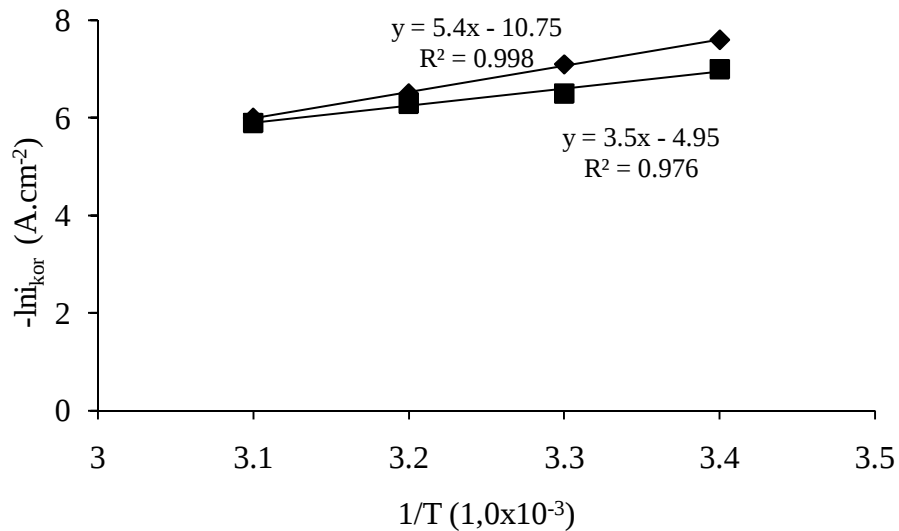
Şekil 4.63. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki 2-THA içeren çözeltilerde yumuşak çeliğin zamanla elde edilen hidrojen gazı hacimleri.

$1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA, içeren çözeltide ise zamanla metal yüzeyinden inhibitör moleküllerinin uzaklaşması sonucu yüzeyde oluşan korozyon ürünlerinin çözünmesiyle metal yüzeyinin koroziv ortama maruz kalarak daha çok

çözünmesinden dolayı hidrojen gazı miktarı diğer derişimlere oranla daha çok artmaktadır. Diğer derişimlerde inhibitör derişiminin artmasına bağılı olarak zamanla açığa çıkan hidrojen gazı miktarı azalmıştır. İnhibitörsüz çözeltide metal yüzeyinde demir çözünmesinden ve zamanla yüzey alanının artmasından dolayı açığa çıkan hidrojen gazı hacmi artmaktadır.

4.5.5. Sıcaklığın 2-THA İnhibisyonuna Etkisi

Şekil 4.64’de farklı sıcaklık aralığında (298K-323K), inhibitörlü (2-THA) ve inhibitörsüz ortamlarda korozyon akımlarına ($\ln i_{kor}$) karşı sıcaklık ($1/T$) grafiğı verilmiştir. $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THA içeren 0,1 M HCl çözeltisi için eşitlik 4.11’e göre eğrilerin eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) 45 kJ/mol olarak bulunurken, 0,1 M HCl çözeltisi için ise aktivasyon enerjisi (E_a) ise 29 kJ/mol olarak bulunmuştur. İnhibitörlü ortamda belirlenen E_a değerinin inhibitör içermeyen ortamda belirlenen E_a değerinden yüksek olması; inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine fiziksel olarak adsorplandığını ve adsorpsiyonunun sıcaklığın artmasıyla azaldığını göstermektedir (M. M. Solomon ve ark., 2010).

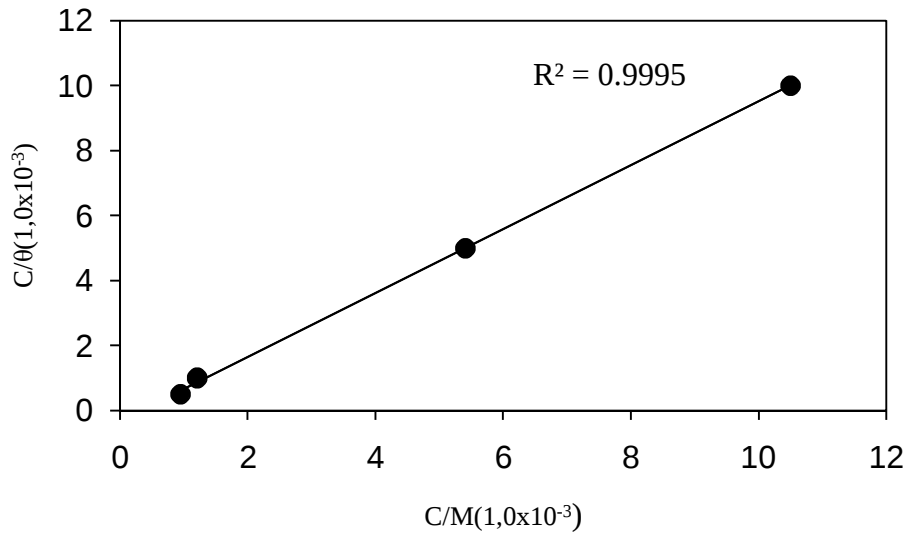


Şekil 4.64. Yumuşak çeliğin 0,1 M HCl (■) ve $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THA (♦) içeren çözeltilerde elde edilen Arrhenius eğrileri.

4.5.6. Adsorpsiyon İzotermi ve Değerlendirilmesi

Çizelge 4.8’de 2-THA moleküllerinin 0,1 M HCl çözeltisinde yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonu için elde edilen % IE değerleri kullanılarak çizilen adsorpsiyon izotermelerinde en yüksek R^2 değerinin eşitlik (1.8) ile verilen Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Şekil 4.65’da 2-THA’ya ait izoterm grafiği verilmiştir.

Eşitlik (1.8)’e göre hesaplanan K_{ads} adsorpsiyon denge sabiti $2,01 \times 10^3$ olarak bulunmuştur. Elde edilen adsorpsiyon denge sabitinin 1’den büyük olması inhibitörün metal yüzeyine güçlü bir şekilde adsorplandığını göstermektedir (Khaled, 2008).

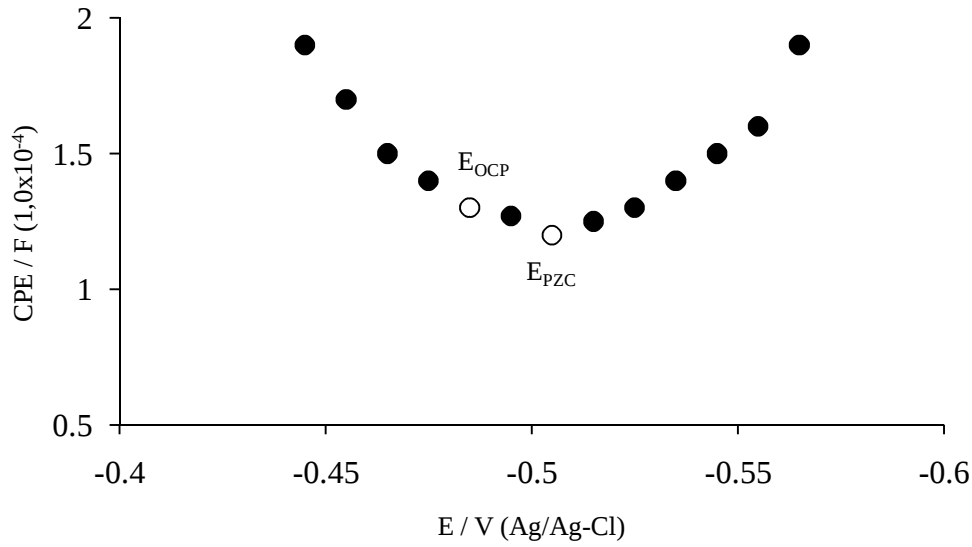


Şekil 4.65. Langmuir adsorpsiyon izotermi.

Adsorpsiyon denge sabiti K_{ads} ile adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG_{ads} arasındaki ilişkiyi gösteren (4.13) bağıntısı kullanılarak 2-THA için ΔG_{ads} değeri -28 kJ/mol olarak bulunmuştur. Negatif işaretli adsorpsiyon serbest enerjisi; adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu, inhibitör molekülleri ve metal yüzeyi arasında güçlü etkileşimlerin olduğunu ifade etmektedir (Bentiss ve ark., 2009). Ayrıca 40 kJ/mol’den küçük ΔG_{ads} değeri adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir.

4.5.7. Sıfır Yük Potansiyelinin (PZC) Belirlenmesi ve Değerlendirilmesi

Şekil 4.66’da yumuşak çelik elektrotun $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THA içeren çözeltide elde edilen potansiyel (E) – sabit faz elementi (CPE) eğrisi verilmiştir. Eğrinin en alt noktasındaki sıfır yük potansiyeli -0,502 V’tur (Satpati ve ark., 2008). Yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyeli (-0,472 V) sıfır yük potansiyeline göre daha pozitif olduğu görülmektedir. Bundan dolayı yumuşak çelik elektrotun yüzeyinin çalışılan koşullarda pozitif yüklü olduğunu göstermektedir. Bu sonuca göre, öncelikle çözelti içerisindeki klorür iyonları metal yüzeyine adsorplanmaktadır. Bu adsorpsiyondan sonra metal yüzeyi negatif yüklü hale gelmektedir. 2-THA moleküllerinde bulunan S, O atomları molekülün protonlanmasında aktif merkezlerdir. Kükürt atomu ortaklanmamış elektronlarını kolaylıkla kullanarak moleküldeki diğer atomlara göre adsorpsiyon için aktif merkez oluşturmaktadır. Ortaklanmamış elektronları ile bir H^+ iyonu bağlayarak protonlanan inhibitör molekülleri klorür iyonlarının köprü görevi görmesiyle metal yüzeyine adsorplanmaktadır. Ayrıca moleküldeki elektron yoğunluğunun artmasını sağlayan 2-THA’nın yapısındaki S, O atomları, halkadaki π elektronları ve aromatik halkaya bağlı -COOH grubu molekülün metal yüzeyi ile elektrostatik etkileşim kabiliyetinin artmasını da sağlamaktadırlar.

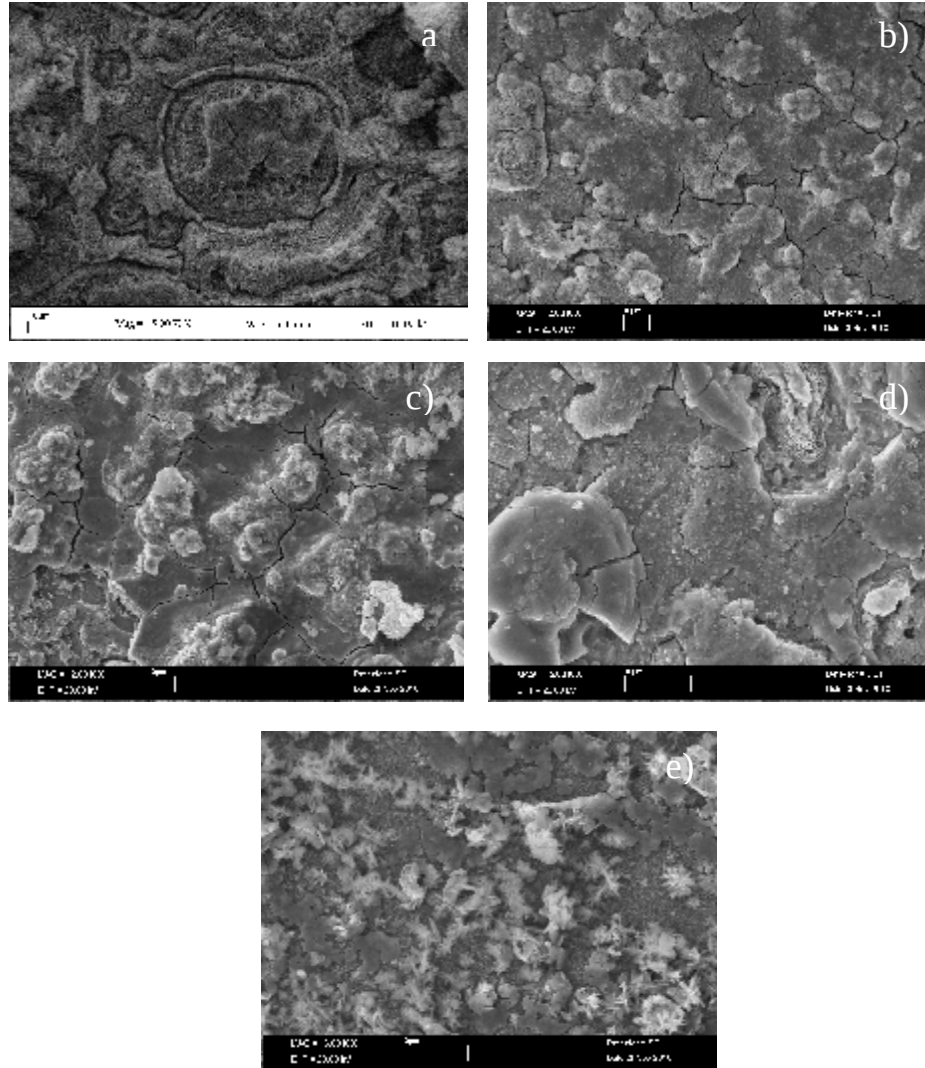


Şekil 4.66. Yumuşak çelik elektrotun $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THA içeren çözeltide elde edilen potansiyel (E) –sabit faz elementi (CPE) eğrisi.

4.5.8. SEM Görüntüleri

Şekil 4.67’de atmosfere açık koşullarda 0,1 M HCl ve farklı derişimlerdeki 2-THA içeren çözeltelerde yumuşak çelik elektrotun 120 saat bekletildikten sonra çekilen SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 4.67’den görüldüğü gibi inhibitörlü ortamlarda inhibitör derişiminin azalmasıyla metal yüzeyinde tutunan inhibitör moleküllerinin sayısının azalması ve zamanla metal yüzeyinden uzaklaşmaları sonucumetal yüzeyinin koroziif ortama maruz kalması nedeniyle yüzeyde delinmeler, küçük çukurlar, yarıklar ve korozyon ürünlerinin birikmesiyle oluşan tepeler görülmektedir. $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA ve $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THA içeren çözeltelerde ise zamanla metal yüzeyinden inhibitör moleküllerinin ve korozyon ürünlerinin uzaklaşmasıyla diğer derişimlere ve inhibitörsüz ortama oranla çukurlar, yarıklar artmakta ve yüzeyde birikinti oluşturmuş korozyon ürünlerine rastlanmaktadır.

İnhibitörsüz, asidik ortamda metal yüzeyi koroziif ortama sürekli maruz kaldığından metal çözünmesi sonucu yüzeyde yarıklar, çukurlar, girinti ve çıkıntılar görülmektedir.



Şekil 4.67. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerdeki [(a)0,1 M HCl (b) $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THA (c) $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA (d) $5,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA (e) $1,0 \times 10^{-2}$ M 2-THA] içeren çözeltilerde yumuşak çelik elektrotun 120 saat bekletildikten sonra çekilen SEM görüntüleri.

4.6. Organik Moleküllerin Metal Yüzeyine Adsorpsiyonlarının Değerlendirilmesi

R-NA, 2-THD, 3-THA ve 2-THA içeren 0,1 M HCl çözeltilerinde yumuşak çelik elektrotun farklı derişim ve zamanlarda elde edilen yüzde inhibisyon etkinlikleri $R-NA > 2-THD > 3-THA > 2-THA$ şeklinde elde edilmiştir. 0,1 M HCl çözeltisinde R-NA içeren ortamlarda inhibisyon etkinliğinin 2-THD içeren ortamlara oranla yüksek değerler alması, R-NA molekülünde azot atomuna bağlı zincirin (-

CH₂COOH) varlığı nedeniyle yüzeyde örttüğü alanın artmasından kaynaklanabilir. 3-THA içeren 0,1 M HCl çözeltisinde inhibisyon etkinliklerinin 2-THA içeren ortamlara oranla yüksek değerler aldığı gözlenmiştir. Moleküllerin yapı olarak birbirinden farklılığı halkaya bağlı zincirin (– CH₂COOH) kükürt atomuna olan uzaklığıdır. Bu nedenle etkinlik farkının molekül içi sterik etkiden kaynaklandığı düşünülebilir (M. Bouklah ve ark., 2004).

Çalışılan organik moleküllerde kükürt atomunun halkaya çift bağlı olması ya da halka içerisinde olması, moleküllerin etkinliklerinin farklı olmasında etkili olabilir. Kükürt atomunun halkaya çift bağlı olduğu yapılar, halka içerisinde olduğu yapılardan daha etkin olduğu görülmüştür. Asidik ortamda organik moleküller, moleküler hallerinin yanında dengede kükürt atomu üzerinden protonlanmış halde bulunurlar. Protonlanmış moleküller metal yüzeyinin katodik bölgeleri ile hidrojen iyonları ile yarışarak adsorbe olurlar ve hidrojen gazının oluşumuna engel olmaktadır. Organik moleküllerin metal yüzeyine fiziksel adsorpsiyonun yanında kimyasal adsorpsiyon da gözlenmektedir. Bu moleküllerin yapılarında bulunan elektron donor N, O, S atomlarının sahip olduğu ortaklanmamış elektronlar, π elektronları moleküllerdeki elektron yoğunluğunun artmasını sağlamaktadırlar. Moleküllerdeki heteroatomların serbest elektron çiftleri, Fe atomunun boş d orbitalleriyle donor-akseptör etkileşiminde bulunarak adsorpsiyona katkıda bulunmaktadırlar.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerde R-NA, 2-THD, 3-THA ve 2-THA içeren çözeltilerde yumuşak çelik elektrotların atmosfere açık ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden;

Atmosfere açık koşullarda çalışılan ortamlarda katodik yönde hidrojen indirgenmesi anodik yönde ise demir yükseltgenmesi gözlenmiştir. 0,1 M HCl içerisine inhibitörlerin ilave edilmesi ve inhibitör derişimlerinin arttırılmasıyla yumuşak çeliğin korozyon potansiyelinin daha pozitif potansiyellere kaydığı görülmüştür. Bu durum 0,1 M HCl içerisinde R-NA ve 2-THD içeren çözeltilerinde daha çok gözlenmiştir.

2. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerde R-NA, 2-THD, 3-THA ve 2-THA içeren çözeltilerde yumuşak çelik elektrotların atmosfere açık ortamlarda AC impedans tekniği ile açık devre potansiyelinde Nyquist eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerden polarizasyon dirençleri belirlenmiştir. Ayrıca LPR tekniği ile lineer polarizasyon dirençleri elde edilmiştir.

a. 0,1 M HCl çözeltisinde açık devre potansiyelinde elde edilen polarizasyon direnci ve lineer polarizasyon direncinin çok küçük olduğu bulunmuştur.

b. 0,1 M HCl çözeltisinde, inhibitör derişimlerinin arttırılması ile açık devre potansiyellerinde elde edilen polarizasyon dirençleri ve lineer polarizasyon dirençlerinin, inhibitörsüz ortama oranla daha çok arttığı gözlenmiştir. En büyük artış inhibitör derişiminin en fazla olduğu çözeltide görülmüştür. 0,1 M HCl çözeltisinde, R-NA, 2-THD inhibitörlerinin gösterdiği dirençler, 3-THA ve 2-THA inhibitörlerinin gösterdiği dirençlerden daha fazla olmuştur. Bu nedenle R-NA, 2-THD inhibitörlerinin gösterdiği etkinlikler, 3-THA ve 2-THA inhibitörlerinin gösterdiği etkinlikten daha fazla olduğu görülmüştür. Etkinlik sırası $R-NA > 2-THD > 3-THA > 2-THA$ şeklindedir.

3. 0,1 M HCl + Farklı derişimlerde R-NA, 2-THD, 3-THA ve 2-THA içeren çözeltilerde yumuşak çelik elektrotun atmosfere açık ortamlarda zamanla elde edilen Nyquist eğrilerinden ve hidrojen gazı çıkışlarından;

Yumuşak çelik elektrotun farklı derişimlerde inhibitör içeren çözeltilere daldırılmaları ile zamanla gözlenen Nyquist eğrilerinde, R-NA, 2-THA molekülleri için en yüksek derişimde ($1,0 \times 10^{-2}$ M), 3-THA inhibitörü için ise en yüksek iki derişimde ($1,0 \times 10^{-2}$ M, $5,0 \times 10^{-3}$ M) 24. saate kadar dirençlerin arttığı ve daha sonra yüzeyden inhibitör moleküllerinin uzaklaşması sonucu azaldığı görülmüştür. 2-THA inhibitörü içi en düşük derişimde ($5,0 \times 10^{-4}$ M) 72. saatten itibaren elde edilen direnç değerlerinin inhibitörsüz ortama oranla çok daha düşük olduğu görülmüştür. 2-THD içeren ortamlarda ise zamanla direnç değerlerinin azaldığı görülmüştür. Hidrojen gazı çıkışları ise inhibitör derişiminin artmasıyla azalmıştır. En fazla hidrojen gazı çıkışı inhibitörsüz ortamda ve 2-THA inhibitörü için en düşük iki derişimde ($1,0 \times 10^{-3}$ M; $5,0 \times 10^{-4}$ M) gözlenmiştir. $5,0 \times 10^{-4}$ M 2-THA içeren ortamda inhibitörsüz ortamdaki daha fazla hidrojen gazı çıkışı gözlenirken $1,0 \times 10^{-3}$ M 2-THA içeren ortamda inhibitörsüz ortamda açığa çıkan hidrojen gaz miktarıyla hemen hemen aynı miktarda açığa çıkmıştır. Tüm inhibitörler için en yüksek iki derişimde zamanla hidrojen gaz çıkışı sıfır düzeyinde kalmıştır.

4. Deneysel verilerden çalışılan tüm organik moleküllerin 0,1 M HCl çözeltisi içinde yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonlarının Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur.

5. Her bir molekülden (R-NA, 2-THD, 3-THA ve 2-THA) $1,0 \times 10^{-2}$ M içeren 0,1 M HCl çözeltilerinde yumuşak çeliğin korozyon reaksiyonuna ait aktivasyon enerji (E_a) değerlerinin, 0,1 M HCl çözeltisinde belirlenen aktivasyon enerji (E_a) değerinden daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuç inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorbe olarak aktivasyon enerjisini arttırdığını ve metalin korozyona karşı dirençli hale geldiğini ifade etmektedir. Ayrıca; yüzde etkinliklerin (% IE) sıcaklığın artmasıyla azaldığını ve inhibitörlerin metal yüzeyine fiziksel olarak tutunduğunu göstermektedir.

6. Adsorpsiyon serbest enerji (ΔG_{ads}) değerleri R-NA, 2-THD, 3-THA ve 2-THA için sırasıyla -33,08, -31,6, -30 ve -28 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değerler çalışılan organik maddelerin metal yüzeyine adsorpsiyonunun istemli olduğunu göstermektedir.

7. Organik moleküller, moleküler hallerinin yanı sıra asitli ortamlarda

protonlanmış halde bulunurlar. Çalışılan organik moleküllerdeki kükürt atomları, diğer atomlara kıyasla ortaklanmamış elektronlarını daha kolay kullanarak adsorpsiyon için aktif merkez olmaktadır. 0,1 M HCl + R-NA ve 0,1 M HCl + 3-THA içeren çözeltilerde yumuşak çelik yüzeyinin negatif yüklü olmasından dolayı kükürt atomu üzerinden protonlanmış moleküllerin negatif yüklü metal yüzeyi ile elektrostatik etkileşim oluşturdıkları belirlenmiştir. 0,1 M HCl + 2-THD, 2-THA içeren çözeltilerde yumuşak çelik yüzeyinin pozitif yüklü olmasından dolayı kükürt atomu üzerinden protonlanmış moleküller pozitif yüklü metal yüzeyine spesifik adsorplanmış, Cl⁻ iyonları üzerinden elektrostatik etkileşim oluşturdıkları belirlenmiştir. Bu moleküllerin yapılarında bulunan N, O atomları, π elektronları ve aromatik halkaya bağlı -COOH grubu moleküllerdeki elektron yoğunluğunun artmasını sağlayarak moleküllerin metal yüzeyi ile elektrostatik etkileşim kabiliyetinin artmasını da sağlamaktadırlar.

Çalışmamızda, 0,1 M HCl içerisinde R-NA, 2-THD, 3-THA ve 2-THA içeren çözeltilerde yumuşak çelik elektrotun atmosfere açık ortamlarda farklı zaman ve derişimlerdeki yüzde inhibisyon etkinlikleri belirlenmiş ve bu organik maddelerin eklenmesiyle yumuşak çelik elektrotun yüzeyinin belirli oranda kapanarak korozyonunun engellendiği gözlenmiştir. 0,1 M HCl içerisinde kullanılan organik maddelerden R-NA, 2-THD içeren ortamlarda yumuşak çelik elektrotun yüzde inhibisyon etkinliklerinin 3-THA ve 2-THA içeren ortamlara oranla daha yüksek değerler aldığı görülmüştür. R-NA'nın inhibisyon etkinliğinin 2-THD'ye oranla fazla olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle her iki madde yumuşak çeliğin korozyonunun önlenmesinde inhibitör olarak önerilebilir.

KAYNAKLAR

- ABBOUD, Y., ABOURRICHE, A., SAFFAJ, T., BERRADA, M., CHARROUF, M., BENNAMARA, A., HANNACHE, H., 2009. A novel azo dye, 8-quinolinol-5-azoantipyrine as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media. 237: 175-189.
- ABBOUD, Y., ABOURRICHE, A., SAFFAJ, T., BERRADA, M., CHARROUF, M., BENNAMARA, A., AL HİMİDİ, N. HANNACHE, H. 2007. 2,3-Quinoxalinedione as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl. Materials Chemistry and Physics, 105: 1-5.
- ABBOUD, Y., ABOURRICHE, A., SAFFAJ, T., BERRADA, M., CHARROUF, M., BENNAMARA, A., CHERQAOUİ, A., TAKKY, D. 2006. The inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by 2,2'-bis(benzimidazole). Applied Surface Science, 252: 8178-8184.
- ACHARY, G., SACHIN, H.P., ARTHOBA, NAİK Y., VENKATESHA, T.V., 2008. The corrosion inhibition of mild steel by 3-formyl-8-hydroxy quinoline in hydrochloric acid medium. Materials Chemistry and Physics, 107: 44-50.
- AHAMAD, I., QURAIŞHI, M.A., 2009. Bis (benzimidazol-2-yl) disulphide: An efficient water soluble inhibitor for corrosion of mild steel in acid media. Corrosion Science, 51: 2006-2013.
- AHAMAD, I., PRASAD, R., QURAIŞHI, M.A., 2010. Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions. Corrosion Science, 52: 933-942.
- AHAMAD, I., GUPTA, C., PRASAD, R., QURAIŞHI, M. A., 2010. An electrochemical and theoretical investigation of adsorption characteristics of a schiff base compounds as corrosion inhibitor at mild steel/ hydrochloric acid interface. J. Appl. Electrochem, 40: 2171-2183.
- ALJOURANİ, J., RAEİSSİ, K., M. GOLOZAR, A., 2009. Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution 51: 1836-1843.

- AMEER, M. A., FEKRY, A. M., 2010. Inhibition effect of newly synthesized heterocyclic organic molecules on corrosion of steel in alkaline medium containing chloride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 11387-11396.
- ARAB, S.T., EMRAN, K.M., 2008. Structure effect of some thiosemicarbazone derivatives on the corrosion inhibition of $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ glassy alloy in Na_2SO_4 solution. *Materials Letters*, 62: 1022-1032.
- AVCI, G., 2008. Corrosion inhibition of indole-3-acetic acid on mild steel in 0.5 M HCl. *Colloids and Surfaces*, 317, 730-736.
- BARD, J. B., ve FAULKNER, L.R., 2001. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications.* (D., HARRIS editör). John Wiley and Sons, Amerika, 534-579s.
- BAYOL, E., 2005. Hekzametilentetramin'in Klorürlü ve Sülfatlı Ortamlarda Çeliğin Korozyon Davranışına Etkilerinin İncelenmesi. Niğde Üniversitesi Doktora Tezi, 265s.
- BAYOL, E., GÜRTEN, T., GÜRTEN, A. A., ERBİL, M., 2008. Interactions of some Schiff base compounds with mild steel surface in hydrochloric acid solution. *Materials Chemistry and Physics*, 112: 624-630.
- BENABDELLAH, M., AOUNİTİ, A., DAFALİ, A., HAMMOUİTİ, B., BENKADDOUR, M., YAHYİ, A., ETTOUHAMI, A., 2006. Investigation of the inhibitive effect of triphenyltin 2-thiophene carboxylate on corrosion of steel in 2 M H_3PO_4 solutions. *Applied Surface Science*, 252: 8341-8347.
- BENALİ, O., LARABİ, L., TRAİSNEL, M., GENGEMBRE, L. , HAREK, Y., 2006. Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO_4 , *Applied Surface Science*, 253: 6130-6139.
- BENMESSAOUD, M., ES-SALAH, K., HAJJAJİ, N., TAKENOUTİ, H., SRHİRİ, A., EBENTOUHAMİ, M. 2007. Inhibiting effect of 2-mercaptobenzimidazole on the corrosion of Cu-30Ni alloy in aerated 3% NaCl in presence of ammonia. *Corrosion Science*, 49: 3880-3888.

- BENTİSS, F., LEBRİNİ, M., TRAİSNEL, M., ELFAROUK, A., VEZİN, H., 2007, The influence of some new 2,5-disubstituted 1,3,4-thiadiazoles on the corrosion behaviour of mild steel in 1 M HCl solution: AC impedance study and theoretical approach. *Electrochimica Acta*, 52: 6865-6872.
- BENTİSS, F., BOUANİS, M., MERNARİ, B., TRAİSNEL, M., VEZİN, H., LAGRENEE, M., 2007, Understanding the adsorption of 4H-1,2,4-triazole derivatives on mild steel surface in molar hydrochloric acid, *Applied Surface Science*, 253: 3696-3704.
- BENTİSS, F., TRAİSNEL, M., GENGEMBRE, L., LEBRİNİ, M., 1999. A new triazole derivative as inhibitor of the acid corrosion of mild steel: electrochemical studies, weight of loss determination, SEM and XPS. *Applied Surface Science*, 152: 237-249.
- BENTİSS, F., TRAİSNEL, M., VEZİN, H., HİLDEBRAND, H. F., LAGRENEE, M., 2004. 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole and 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media. *Corrosion Science*, 46: 2781-2792.
- BENTİSS, F., LAGRENEE, M., LEBRİNİ, M., 2005. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel / 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4 thiadiazoles hydrochloric acid system. *Corrosion Science*, 47: 2915-2931
- BEHPOUR, M., GHOREİSHİ, S.M., SOLTANİ, N., SALAVATI-NIASARI, HAMADANIAN, M., GANDOMI, A., 2008. Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 50: 2172-2181.
- BLOMGREN, E., BOCKRIS, J. O., JESCH, C., 1961. Adsorption of Aromatic Amines at the Interface of Mercury-Aqueous Solutions. *Journal of Physical Chemistry* 65: 2000-2007.
- BOCKRIS, J. O., REDDY, A.K.N., ve GAMBOA-ALDECO, M., 2000. *Modern Electrochemistry Second Edition Fundamentals of Electrodics*, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, 1534s.

- BOUHRİRA, K, OUAHİBA, F., ZEROUALİ, D., HAMMOUTİ, B., ZERTOUBİ, M., BENCHAT, N., 2010. The inhibitive effect of 2-phenyl-3-nitroso-imidazo [1, 2-a]pyridine on the corrosion of steel in 0.5 M HCL acid solution. E-Journal of Chemistry, 7: 35-42.
- BOUKLAH, M., BENCHAT, N., HAMMOUTİ, B. , AOUNİTİ, A., KERTİT, S. 2006. Thermodynamic characterisation of steel corrosion and inhibitor adsorption of pyridazine compounds in 0.5 M H₂SO₄, Material Letters, 60: 1901-1905.
- CHENG, S., CHEN, S., LIU, T., CHANG, X., YIN, Y., 2007. Carboxymethylchitosan as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl. Materials Letters, 61: 3276-3280.
- CHENG, X. L., MA, H., Y., CHEN, S., H., YU, R., CHEN, X., YAO, Z., M., 1999. Corrosion of stainless steels in acid solutions with organic sulfur-containing compounds. Corrosion Science, 41: 321-333.
- DEHRİ, İ., YAZİCİ, B., ERBİL, M., GALİP, H., 1994. The effects of SO₂ and NH₃ on the atmospheric corrosion of galvanized iron sheet. Corrosion Science, 36: 2181-2191.
- DEHRİ, İ., ERBİL, 2000. The effects of relative humidity on the atmospheric corrosion of defective organic coating materials: an EIS study with a new approach. Corrosion Science, 42: 969-978.
- DEHRİ İ., ÖZCAN M., 2006, The effect of temperature on the corrosion of mild steel in acidic media in the presence of some sulphur-containing organic compounds, Materials Chemistry and Physics, 98:316-323.
- EDDY, N. O., EBENSO, E. E., IBOK, U. J., 2010. Adsorption, synergistic inhibitive effect and quantum chemical studies of ampicillin (AMP) and halides for the corrosion of mild steel in H₂SO₄. J. Appl. Electrochem, 40: 445-456.
- ELAYYACHY M., İDRİSSİ EL A., HAMMOUTİ B., 2006. New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl. Corrosion Science, 48: 2470-2479.
- ERBİL, M., 1985. Korozyon I. Segem, Ankara. 270s.
- ERBİL, M., 1984. Korozyon İnhibitörleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması Segem, Ankara.

- ERBiL, M., 1987. Alternatif Akim (A.C) Yöntemiyle Korozyon Hizi Belirlenmesi. Doga, 3: 100-111.
- ERGÜN, Ü., YÜZER, D., EMREGÜL, K. C., 2008. The inhibitory effect of bis-2,6-(3,5-dimethylpyrazolyl)pyridine on the corrosion behaviour of mild steel in HCl solution. Materials Chemistry and Physics, 109: 492-499.
- FEKRY, A.M., MOHAMED, R.R., 2010. Acetyl thiourea chitosan as an eco-friendly inhibitor for mild steel in sulphuric acid medium. Electrochemical Acta, 55, 1933-1939.
- FRAGNANI, A., TRABANELLI G., 1999. Influence of Organic Additives on The Corrosion of Iron-Based Amorphous Alloys in Dilute Sulfuric Acid Solution. Corrosion 55: 653-660.
- FUCHS-GODEC, R., 2006. The adsorption, CMC determination and corrosion inhibition of some N-alkyl quaternary ammonium salts on carbon steel surface in 2M H₂SO₄. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 280: 130-139.
- GALAL, A., ATTA, N.F., AL-HASSAN, M.H.S., 2005. Effect of some thiophene derivatives on the electrochemical behavior of AISI 316 austenitic stainless steel in acidic solutions containing chloride ions I. Molecular structure and inhibition efficiency relationship, Materials Chemistry and Physics, 38-48.
- GALAL, A., ATTA, N.F., AL-HASSAN, M.H.S., 2005. Effect of some thiophene derivatives on the electrochemical behavior of AISI 316 austenitic stainless steel in acidic solutions containing chloride ions: II. Effect of temperature and surface studies. Materials Chemistry and Physics, 89: 28-37.
- HEAKAL, F., FOUDA, A.S., RADWAN, M.S., 2010. Inhibitive effect of some thiadiazole derivatives on C-steel corrosion in neutral sodium chloride solution. Materials Chemistry and Physics, 125: 26-36.
- HEGAZY, M.A., 2009. A novel Schiff base-based cationic gemini surfactants: Synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution. Corrosion Science, 51: 2610-2618.

- HERRAG, L., HAMMOUTİ, B., ELKADİRİ, S., AOUNİTİ, A., JAMA, C., VEZİN, H., BENTİSS, F., 2010. Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: Experimental and theoretical investigations. *Corrosion Science* 52: 3042–3051.
- HOSSEİNİ, M., GHORBANİ, M., RARSHADİ, M., 2002. Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media, *Materials Chemistry and Physics* , 89: 800-808.
- HOSSEİNİ, S.M.A., BAHRAMİ, M.J., PİLVAR, P., 2010. Adsorption effect of 1-((2-hydroxynaphtalen-1-yl) (phenyl)methyl)urea on the carbon steel corrosion in hydrochloric acid media. *Materials And Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion*, 61: 866-871.
- INGLEZAKIS, V., ve POULOPOULOS, S., 2006. Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. Elsevier, 614s.
- ITA, B. I., OFFİONG, O. E., 2001. The study of the inhibitory properties of benzoin, benzil, benzoin-(4-phenylthiosemicarbazone) and benzil(4-phenylthiosemicarbazone on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 70: 330-335.
- İLERİ, R., ve ÇAKIR, G., 2006. Bakır İyonlarının (Cu^{+2}) Sıvı Ortamdan Biyosorpsiyonla Gideriminin İzoterm Sabitlerinin Matlab Programı İle Belirlenmesi. *Ekoloji* 15: 8-17.
- JOHN, S., JOSEPH, B., ARAVİNDAKSHAN, K. K., JOSEPH, A., 2010. Inhibition of mild steel corrosion in 1 M hydrochloric acid by 4-(N,N-dimethylaminobenzilidene)-3-mercapto-6-methyl-1,2,4-triazin(4H)-5-one (DAMMT). *Materials Chemistry and Physics*, 122: 374-379.
- JOHN, S., JOSEPH, B., BALAKRİSHNAN, K. V., ARAVİNDAKSHAN, K. K., 2010. Electrochemical and quantum chemical study of 4-[(E)-[(2,4 dihydroxyphenyl methylidene) amino]-6-metyl-3-sulphanylidene-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazin-5-one [DMSTT]. *Materials Chemistry and Physics*, 123: 218-224.

- KARDAŞ G., 2005. The Inhibition Effect of 2-Thiobarbituric Acid on the Corrosion Performance of Mild Steel in HCl Solutions. *Material Science*, 41: 337-343,.
- KELEŞ, H., KELEŞ, M., DEHRİ, İ., SERİNDAG, O., 2008. The inhibitive effect of 6-amino-m-cresol and its Schiff base on the corrosion of mild steel in 0.5 M HCl medium. *Materials Chemistry and Physics*, 112: 173-179.
- KHALED, K. F, AMİN, M. A., 2008. Computational and electrochemical investigation for corrosion inhibition of nickel in molar nitric acid by piperidines. *Corrosion Science*, 38: 1609-1621.
- KHALED, K. F., 2008. Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles. *Electrochimica Acta*, 53: 3484-3492.
- KHALED, K.F., 2006. Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by some new hydrazine carbodithioic acid derivatives. *Applied Surface Science*, 252: 4120-4128.
- KHRAMOV, A.N., VOEVODIN, N.N., BALBYSHEV, V.N., MANTZ, R.A., 2005. Sol-gel-derived corrosion-protective coatings with controllable release of incorporated organic corrosion inhibitors. *Thin Solid Films*, 514: 191-196.
- LAGRENEE, M., BERNARİ, M., BOUANİS, M., TRAISNEL, M., BENTISS, F., 2002. Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media, *Corrosion Science*, 44: 573-588.
- LARABİ, L., BENALİ, O., MEKELLECHE, S.M. , HAREK, Y., 2007. 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid. *Applied Surface Science*, 253: 1371-1378.
- LEBRİNİ, M., ROBERT, VEZİN, F., H., ROOS, C., 2010. Electrochemical and quantum chemical studies of some indole derivatives as corrosion inhibitors for C38 steel in molar hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 52: 3367–3376.
- LEBRİNİ, M., LAGRENEE, M., VEZİN, H., GENGEMBRE, L., BENTİSS, F., 2005. Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium. *Corros. Sci.* 47: 485-505.

- LEBRINI, M., TRAISNEL, M., LAGRENEE, M., MERNARI, B., BENTISS, F., 2007, Inhibitive Properties, Adsorption and a Theoretical Study of 3,5-Bis(N-Pyridyl)-4-Amino-1,2,4-Triazoles as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Perchloric Acid, *Corrosion Science*, 473-479.
- LI, Y., ZHAO, P., LIANG Q., ve HOU, B., 2005. Berberine as A Natural Source Inhibitor for Mild Steel in 1 M H₂SO₄. *Applied Surface Science*, 252: 1245-1253.
- LI, X-H., DENG, S., FU, H., 2010. Adsorption and inhibition effect of vanillin on cold rolled steel in 3.0 M H₃PO₄. *Progress in Organic Coatings*, 67: 420-426.
- LI, X.-H., DENG, S., FU, H., 2010. Inhibition by Jasminum nudiflorum Lindl. leaves extract of the corrosion of cold rolled steel in hydrochloric acid solution. *J. Appl. Electrochem*, 40: 1641-1644.
- Li, X.-H., DENG, S.-D., FU, H., 2010. Inhibition effect of methyl violet on the corrosion of cold rolled steel in 1.0 M sulfuric acid solution. *J. Appl. Electrochem*, 40: 2107-2115.
- MA, HF., CHEN, S., LIU, Z., SUN, Y., 2006, Theoretical elucidation on the inhibition mechanism of pyridine-pyrazole compound: A Hartree Fock study, *Journal of Molecular Structure*, 774: 19-22.
- MAHDAVIAN, M., ASHHARI, S., 2010. Corrosion inhibition performance 2-mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole compounds for protection of mild steel in hydrochloric acid solution. *Electrochemical Acta*, 55: 1720-1724.
- MİGAHED, M.A., 2005. Electrochemical investigation of the corrosion behaviour of mild steel in 2 M HCl solution in presence of 1-dodecyl-4-methoxy pyridinium bromide. *Materials Chemistry and Physics*, 93, 48-53.
- MORAD, M. S., 1999. Influence of propargyl alcohol on the corrosion behaviour of mild steel in H₃PO₄ solutions. *Materials Chemistry and Physics*, 42: 188-195.
- MORAD, M. S., 2000. An electrochemical study on the inhibiting action of some organic phosphonium compounds on the corrosion of mild steel in aerated acid solutions. *Corrosion Science*, 42: 1307-1326.

- MORAD, M. S., 2008. Corrosion inhibition of mild steel in sulfamic acid solution by S-containing amino acids. *J. Appl. Electrochem*, 38: 1509-1518.
- MOUSSA, M.N.H., EL-FAR, A.A., SHAFEI, A.A., 2007. The use of water-soluble hydrazones as inhibitors for the corrosion of C-steel in acidic medium. *Materials Chemistry and Physics*, 105: 105-113.
- MUSA, A. Y., KADHUM, A. A. H., MOHAMAD, A. B., RAHOMA, A. A. B., MESMARI, H., 2010. Electrochemical and quantum chemical calculations on 4,4-dimethyloxazolidine-2-thione as inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid. *Journal of Molecular Structure*, 969: 233-237.
- NAQVI I., SALEEMI A.R., NAVEED S., 2011. Cefixime: A drug as Efficient Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Media. *Electrochemical and Thermodynamic Studies. International Journal of Electrochemical Science* , 6: 146-161.
- OBOT, I. B., OBI-EGBEDI, N. O., ODOZI, N. W., 2010. Acenaphtho [1,2-b] quinoxaline as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄. *Corrosion Science*, 52, 923-926.
- OLIVARES-XOMETL, O., LIKHANOVA, N. V., DOMÍNGUEZ-AGUILAR, M.A., ARCE, E., DORANTES, H., ARELLANES-LOZADA, P., 2008. Synthesis and corrosion inhibition of α -amino acids alkylamides for mild steel in acidic environment. *Materials Chemistry and Physics*, 110, 344-351.
- ÖZCAN, M., DEHRİ, İ., ERBİL, M., 2004. Organic sulphur containing compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure. *Applied Surface Science*, 236: 155-164.
- ÖZCAN, M., KARADAĞ, F., DEHRİ, İ., 2008. Investigation of adsorption characteristics of methionine at mild steel sulfuric acid interface: An experimental and theoretical study. *Colloids and Surfaces*, 316: 55-61.
- PRABHU, R. A., VENKATESHA, T. V., SHANBHAG, A.V., KULKARNI, G. M., KALKHAMBKAR, R. G., 2008. Inhibition effects of some Schiff's bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science* 50, 3356-3362.

- POPOVA, A., CHRISTOV, M., ve VASILEV, A., 2007. Inhibitive Properties of Quaternary Ammonium Bromides of N-Containing Heterocycles on Acid Mild Steel Corrosion. Part I: Gravimetric and Voltammetric Results. *Corrosion Science* 49: 3276-3289.
- QURAISHI, M., A., SARDAR, R., 2004. Effect of some nitrogen and sulphur based synthetic inhibitors on corrosion inhibition of mild steel in acid solutions. *Indian Journal of Chemical Technology*, 11: 103-107
- QURAISHI M., A., ANSARI F., A., JAMAL D., 2002. Thiourea derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in formic acid. *Materials Chemistry and Physics*, 77: 687-690.
- RAFIQUEE, M.Z.A., SAXENA, N., KHAN, S. , QURAISHI M.A., 2007. Influence of surfactants on the corrosion inhibition behaviour of 2-aminophenyl-5-mercapto-1-oxa-3,4-diazole (AMOD) on mild steel. *Materials Chemistry and Physics*, 55: 528-533.
- SATPATI, A., K., PALRECHA, M., M., SUNDARESAN, R., I., 2008. Electrochemical study of the mechanism of interaction of 1,2,3-benzotriazole on SS304 surface in HCl medium. *Indian Journal of Chemical Technology*, 15: 163-167.
- SAYED, ABD EL REHIM, S., AMIN, MOHAMMED, A., MOUSSA, S.O., ELLITHY, ABDALLAH, S., 2008. The corrosion inhibition of aluminum and its copper alloys in 1.0 M H₂SO₄ solution using linear-sodium dodecyl benzene sulfonate as inhibitor *Materials Chemistry and Physics*, 112: 898-906.
- SCENDO, M., 2007. Corrosion inhibition of copper by purine or adenine in sulphate solutions. *Corrosion Science*, 49: 3953-3968.
- SAMIDE A., 2010. N-(2-hydroxybenzilidene) thiosemicarbazide surfactant as an effective inhibitor for corrosion of carbon steel in diluted acidic solutions. Part I. *Optoelectronics And Advanced Materials-Rapid Communications*, 4: 884-887.

- SHUKLA, S. K., QURAISHI, M. A., 2009. 4-Substituted anilinomethylpropionate: New and efficient corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 51: 1990-1997.
- SHUKLA, S. K., QURAISHI, M. A., 2010. Cefalexin drug A new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. *Materials Chemistry and Physics*, 120: 142-147.
- SINGH, A. K., QURAISHI, M. A., 2010. Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 52, 152-160.
- SINGH, A. K., QURAISHI, M. A., 2010. Inhibitive effect of diethylcarbamazine on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. 52, 1529-1535.
- SOLMAZ, R., MERT, M. E., KARDAŞ, G., YAZICI, B., ERBİL, M., 2008. Adsorption and Corrosion Inhibition Effect of 1,1'-Thiocarbonyldiimidazole on Mild Steel in H₂SO₄ Solution and Synergistic Effect of Iodide Ion. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 24, 1185-1191.
- SOLMAZ, R., KARDAŞ, G., ÇULHA, M., YAZICI, B., ERBİL, M., 2008. Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media. *Electrochemical Acta*, 53, 5941-5952.
- SOLMAZ, R., 2010. Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3 dienyldeneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 52, 3321-3330.
- SOLMAZ R, ALTUNBAS E, KARDAS G., 2011. 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.
- SOLMAZ, R., KARDAŞ, G., YAZICI, B., ERBİL, M., 2005. The Effect of Rhodanine on the Corrosion Performance of Mild Steel with Immersion Time. *chemistry and material science*, 41: 581-585.
- SOLOMON, M. M., UMOREN, S.A., UDOSORO, I. I., UDOH, A. P., 2010. Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution. *Corrosion Science*, 52: 1317-1325.

- SURME, Y., GURTEN, A.A., BAYOL, E., (2011). Corrosion behavior of mild steel in the presence of scale inhibitor in sulfuric acid solution. *Protection Of Metals And Physical Chemistry Of Surfaces*, 47: 117-120.
- SZÖCS, E., VASTAG, GY, SHABAN, A., KALMAN, E., 2005. Electrochemical behaviour of an inhibitor film formed on copper surface. *Corrosion Science*, 47: 893-908.
- ŞAHİN, M., BİLGİÇ, S., YILMAZ, H., 2002. The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums. *Applied Surface Science*, 195: 1-7.
- TANG LİBĪN, LĪ XUEMĪNG, LĪ LĪN, MU GUANNAN, LĪU GUANGHENG., 2006, Interfacial behavior of 4-(2-pyridylazo) resorcin between steel and hydrochloric acid, *Surface and Coating Tecnology*, 384-388.
- TAO, Z.H., ZHANG, S.T., LĪ, W.H., 2009. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by some oxo-triazole derivatives. *Corrosion Science*, 51: 2588-2595.
- TAO, Z., ZHANG, S., LĪ, W., HOU, B., 2010. Adsorption and Corrosion Inhibition Behavior of Mild Steel by One Derivative of Benzoic-Triazole in Acidic Solution. *İnd. Eng. Chem. Res.*, 49: 2593-2599.
- TÜKEN, T., YAZICI, B., ERBİL, M., 2002. The Effect of Nicotinamide on Iron Corrosion in Chloride Solutions, *Turkish Journal of Chemistry*, 26: 735-742.
- TÜKEN, T., ÖZYILMAZ, A.T., YAZICI, B., KARDAŞ, G., ERBİL, M., 2004. Polypyrrole and polyaniline top coats on nickel coated mild steel. *Prog. Org. Coat.*, 51: 27-35.
- TEBBJĪ, K., FASKA, N., TOUNSĪ, A., OUDDA, H., BENKAODDUR, M., HAMMOUTĪ, B., 2007. The effect of some lactones as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid, *Materials Chemistry and Physics*, 106, 260-267.
- TEBBJĪ K., BOUABDELLAH I., AOUNĪTĪ A., HAMMOUTĪ B., OUDDA H., BENKADDOUR M., RAMDANĪ A., 2007. N-benzyl-N,N-bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl]amine as corrosion inhibitor of steel in 1 M HCl, *Materials Letters*, 61: 799-804.

- TRASATTI, S., 1995. Crystal-Face Specificity of Double -Layer Parameters. Russian Journal of Electrochemistry 31 : 713-721.
- YANG, Y., LI, W., CAI, L., HOU, B., 2008. Electrochemical and quantum chemical study of purines as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl solution. Electrochemical Acta, 53: 5953-5960.
- YURT, A., ULUTAŞ, S., DAL, H., 2006. Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases. Applied Surface Science, 253: 919-925.
- ZHANG DA-QUAN, GAO LI-XIN, ZHOU GUO-DING., 2004. Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group, Corrosion Science, 3031-3040.
- ZHANG GUOAN, CHEN CHANGFENG, LU MINXU, CHAI CHENGWEN, WU YINSHUN., 2007. Evaluation of inhibition efficiency of an imidazoline derivative in CO₂-containing aqueous solution, Materials Chemistry and Physics, 331-340.
- XU, F., DUAN, J., ZHANG, S., HOU, B., 2008. The inhibition of mild steel corrosion in 1 M hydrochloric acid solutions by triazole derivative. Materials Letters, 62: 4072-4074.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Hatay ili Altınözü ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Ahmet Cevdet Çamurdan İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini ise Adana Erkek Lisesi'nde tamamladı. 1996 yılında Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği'nde başladığı lisans eğitimini 2000 yılında tamamladı. 2003 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2005 yılında Yüksek Lisans öğrenimini bitirdi ve aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Doktora öğrenimine başladı.