

Klorürlü Çözeltilerde Sülfatiazolün Alüminyum Korozyonuna Etkisi

Sibel ZOR*, Elif YILDIZ

Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Özet

Bu çalışmada sülfatiazolün 0,1 M NaCl çözeltisindeki alüminyum korozyonuna inhibisyon etkisi, farklı sıcaklıklarda potansiyodinamik polarizasyon eğrileriyle ve SEM analizleriyle incelenmiştir. Polarizasyon eğrilerinden sülfatiazolün karışık inhibisyon etkisi gösterdiği belirlenmiştir. Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılarak adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon denge sabiti hesaplanmıştır. Sıcaklık etkisi Arrhenius eşitliği kullanılarak açıklanmıştır.

Anahtar kelimeler: Sülfatiazol, korozyon, alüminyum,

The Effect of Sulfathiazole on Aluminum Corrosion Chloride Solutions

Abstract

In this study, the inhibition effect of sulfathiazole on aluminum corrosion in 0.1 M NaCl at different temperature is investigated using with potentiodynamic polarization curves and SEM analysis. Polarization curves indicate that sulfathiazole is a mixed-type inhibitor. Free energy of adsorption and adsorption equilibrium constant was calculated using the Langmuir isotherm. Temperature effect on aluminum corrosion is explained using the Arrhenius equation.

Keywords: Sulfathiazole, corrosion, aluminum

1. Giriş

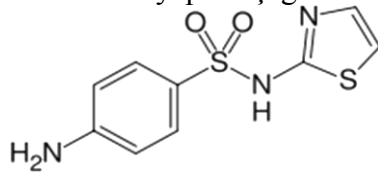
Alüminyum ve alaşımları, yüksek mukavemetli, hafif ve korozyon direncinin yüksek olması nedeniyle sanayide yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak klorür içeren

* Sibel ZOR, merve@kocaeli.edu.tr, Tel: (262) 303 20 34.

çözeltilerde alüminyumun korozyon direnci zayıflamaktadır. Bu ortamlarda metallerin korozyonunu önlemek için inhibitör kullanımı tercih edilmektedir. Yapılan çalışmalarda azot , oksijen, kükürt, fosfor gibi hetero atom ve pi bağları içeren organik bileşiklerin inhibisyon etkisinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu bileşikler metal yüzeyine adsorplanarak korozyon oluşumunu önlemektedirler. İnhibitörlerin adsorpsiyon prosesi, organik moleküllerin kimyasal yapısına, metalin yüzey yükü ve doğasına, moleküldeki yük dağılımına, korozif çözeltinin türüne, metal ve organik molekülün etkileşim türüne bağlı olarak değişmektedir [1-6].

Son yıllarda kullanılan inhibitörlerin çevreye olan zararlı etkileri sorgulanmaktadır. Bu nedenle kullanılacak inhibitörlerin etkili olmasının yanısıra, doğayla da dost olmasına önem verilmektedir. Birçok araştırmacı antibakteriyel, anticonsulvant, antidiabetik etkili sulfa grubu ilaçları korozyon inhibitörü olarak rapor etmişlerdir [7,8]. Sülfamethazine, sulfaguanidine, sulfamethoxazole and sulfadiazine) -NH₂ grup, -SO₂-NH- grup, O and/or N- heteroatom and aromatic halkalar gibi çok sayıda aktif adsorpsiyon merkezine sahiptir. Bu nedenle, bu tür sulfa grubu ilaçların korozyon inhibisyonunda etkili olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle bu çalışmada, inhibitör olarak çevreyle dost olduğu düşünülen sulfa grubu bir bileşik olarak sülfatiazol seçilmiştir. Bu çalışmanın amacı, 0.1 M NaCl çözeltisindeki alüminyum korozyonuna sülfatiazolün etkisini oda koşullarında ve farklı sıcaklıklarda, potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle incelemek. İnhibitörlü(80 ppm) ve inhibitörsüz 0.1 M NaCl çözeltilerinde 5 gün süreyle daldırılmış alüminyum yüzeyindeki film yapısı SEM(scanning electronic microscope) ile analiz edilmiştir.

İnhibitörün moleküler yapısı aşağıda verilmiştir.



4-amino-N-(1,3-thiazol-2-yl)benzenesulfonamide

2. Deneysel Çalışmalar

2.1. Materyal ve Metot

Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar (Sülfatiazol, NaCl, ethanol,..) Aldrich'ten satın alınmıştır. İnhibitör olarak 20-80 ppm konsantrasyonlarında sülfatiazol 0,1 M NaCl çözeltisinde hazırlanmıştır. Deneyler, inhibitörlü ve inhibitörsüz 0,1 M NaCl çözeltilerinde oda koşullarında ve farklı sıcaklıklarda (40, 50 ve 60 °C) ve sürekli karıştırılarak yapılmıştır.

Elektrokimyasal ölçümlerde klasik üç elektrot yöntemi kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak, dış yüzeyi epoksi reçine ile kaplanmış silindirik, çözelti ile temas eden yüzey alanı 0.785 cm² olan alüminyum elektrot kullanılmıştır. Karşı elektrot olarak platin ve referans elektrot olarak kalomel elektrot kullanılmıştır. Ohmik potansiyel düşmesini önlemek için referans elektrot lugin kapilerine yerleştirilmiştir. Çalışma elektrodunun yüzeyi her ölçümden önce 400, 800 ve 1200 mesh büyüklüğündeki zımpara kâğıdı ile zımparalanıp, elmas pasta ile de ayna parlaklığına getirilmiştir. Sonra aseton ve su ile yıkanıp, kurutularak, 250 ml'lik elektrokimyasal korozyon hücresine daldırılmıştır. Elektrot potansiyelinin dengeye gelmesi için ölçümlere başlamadan önce 60 dakika

karıştırılmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri 1mV/s tarama hızında -250 mV/ + 250 mV potansiyel aralığında otomatik olarak Gamry reference 600 galvanostat / potansiyostat ile elde edilmiştir. Tüm potansiyeller kalomel elektroda karşı ölçülmüştür.

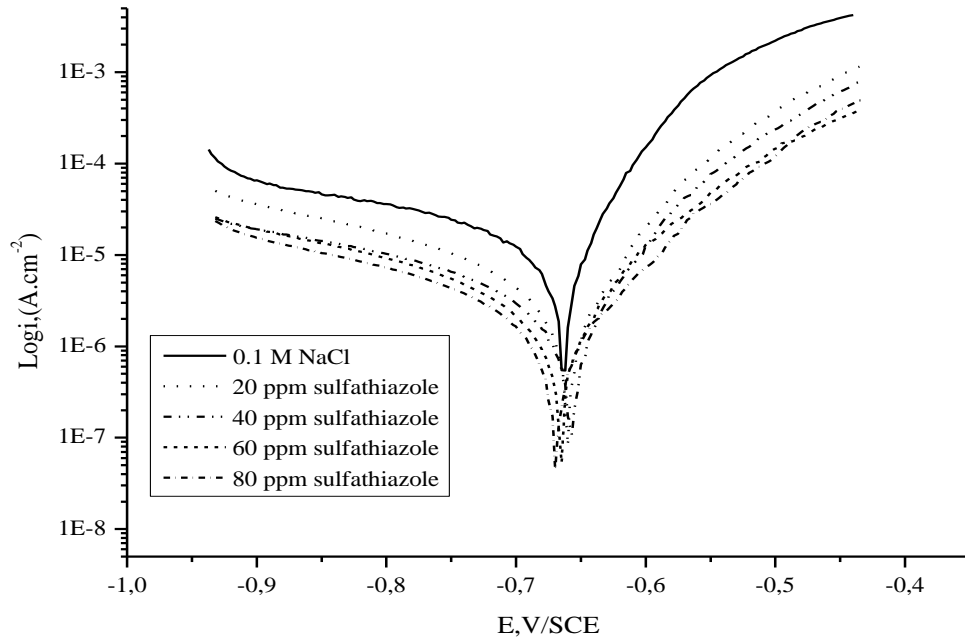
2.2. SEM (Scanning Electron Microscope)

İnhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltilerde 5 gün süreyle bekletilen alüminyum plaka yüzeyinin morfolojisinin incelenmesinde, 0,2- 30 kV aralığında SEM kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Polarizasyon Sonuçları

Farklı derişimlerde sülfatiazol içeren 0.1 M NaCl çözeltisindeki alüminyumun polarizasyon eğrileri şekil 1 'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi inhibitör konsantrasyonu arttıkça anodik ve katodik akım yoğunluğu azalmaktadır. Yani sülfatiazole anodic ve katodik tepkime üzerine etkili olarak , hem metalin çözünürlüğünü, hem de katodik tepkime hızını azaltma da etkili olmuştur. NaCl çözeltisinde alüminyumun anodik ve katodik tepkimesi aşağıdaki gibidir:



Şekil 1. Alüminyumun inhibitörlü ve inhibitörsüz 0,1 M NaCl çözeltisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Tablo 1. Alüminyumun inhibitörlü ve inhibitörsüz 0,1 M NaCl çözeltisindeki elektrokimyasal parametreleri

Deneyler	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μA.cm ⁻²)	Korozyon hızı (mpy)	R _p Ω. cm ²	IE % i _{corr}	IE % R _p
Al 0.1 M NaCl	-664.0	6.09	3.329	2277		
20 ppm sülfatiazol	-659.0	2.06	1.128	6704	66.17	66.03
40 ppm sülfatiazol	-669.0	1.39	0.760	9570	77.17	76.20
60 ppm sülfatiazol	-665.0	1.23	0.7108	10500	79.80	78.3
80 ppm sülfatiazol	-658.0	1.15	0.6298	12130	81.10	81.22

Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler: korozyon potansiyeli(E_{corr}), korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}), korozyon hızı(mpy)ve polarizasyon dirençleri(R_p) Tablo 1’de sunulmuştur. Akım yoğunluğu ve polarizasyon direncine göre inhibisyon etkinliği aşağıdaki eşitlikler kullanılarak, ayrı ayrı hesaplanmıştır.

$$IE(\%) = \left(1 - \frac{(i_{corr})_{inh.}}{i_{corr.}}\right) \quad (3)$$

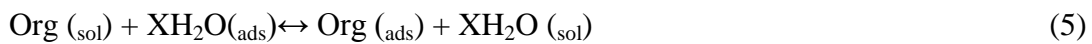
$$IE(\%) = \left(1 - \frac{R_p}{(R_p)_{inh.}}\right) \quad (4)$$

i_{corr} ve (i_{corr})_{inh} inhibitörsüz ve inhibitörlü çözeltilerdeki korozyon akım yoğunluğu, R_p ve (R_p)_{inh} ise inhibitörsüz ve inhibitörlü çözeltilerdeki polarizasyon direnci.

Sülfatiazolün hem anodik hem de katodik reaksiyona etki etmesi yani, karışık inhibisyon etkisi nedeniyle korozyon potansiyelleri fazla değişmemiş, inhibitör moleküllerinin elektrot yüzeyini bloke etmesi nedeniyle, inhibitör derişimi arttıkça korozyon akım yoğunluğu azalmış ve polarizasyon direnci artmıştır. Korozyon akım yoğunluğu ve polarizasyon direncine göre hesaplanan inhibisyon etkinliği, inhibitör derişimi arttıkça artmıştır. Polarizasyon direnci ve akım yoğunluğuna göre elde edilen inhibisyon etkinliğinin benzer değerlerde olması akımın azalmasında ve direnç artışında bir paralellik olduğunu göstermektedir.

3.2. Adsorpsiyon izotermi ve inhibisyon mekanizması

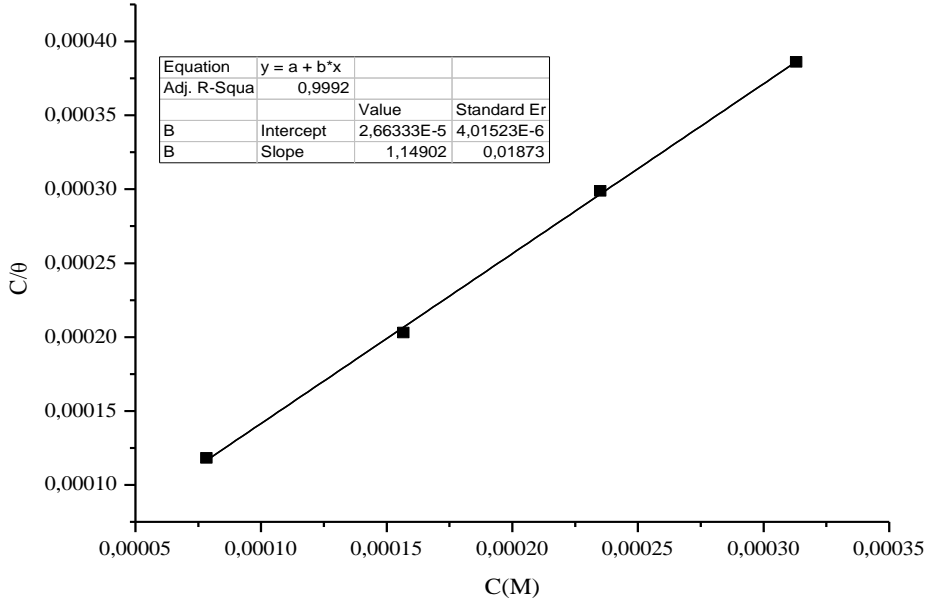
Organik moleküller metal-çözelti ara yüzeyine adsorplanarak, metalin korozyon direncini değiştirirler. Bu nedenle korozyon inhibisyonu ve adsorpsiyon arasındaki ilişkinin incelenmesi önemlidir. İnhibitörlerin adsorpsiyonu, metal yüzeyinin doğası ve yüküne, moleküldeki yük dağılımına, çözücünün adsorpsiyonuna ve çözelti ara yüzeyindeki elektrokimyasal potansiyele bağlı olarak değişir[9-13]. Organik inhibitörlerin adsorpsiyonu, metal yüzeyine adsorplanmış su molekülleriyle, çözeltilerde organik moleküllerin yer değiştirmesiyle ilerler.



Org (sol) ve Org (ads) sırasıyla çözültideki organik molekülleri ve metal yüzeyine adsorplanmış organik molekülleri gösterir, X ise, organik moleküllerle yer değiştiren su moleküllerin sayısıdır.

Organik moleküllerin fiziksel ve kimyasal olmak üzere 2 ana adsorpsiyon etkileşimi vardır. Metal yüzeyi ve çözültideki organik moleküller arasında elektrostatik etkileşim fiziksel adsorpsiyonla, yük paylaşımı ya da inhibitör molekülünden metale yük transferi ise Kimyasal adsorpsiyonla açıklanabilir. Metal çözelti arayüzeyinde organik moleküllerin adsorpsiyonunu daha iyi açıklayabilmek için farklı adsorpsiyon izotermi(Temkin, Freundlich, Frumkin...) denendi ve en uygun izotermin Langmuir adsorpsiyon izotermi olduğu belirlendi. Aşağıdaki denkleme göre Langmuir Adsorpsiyon eğrisi(C/θ-C) Şekil 2’de verilmiştir.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (6)$$



Şekil 2. 0,1 M NaCl farklı konsantrasyonlarda sülfatiazol içeren alüminyumun Langmuir Adsorpsiyon izotermi.

C, inhibitör konsantrasyonu, θ yüzey kaplanma kesri ve Kas. ise adsorpsiyon denge sabiti olup, aşağıdaki denkleme göre, adsorpsiyon serbest enerjisiyle ilişkilendirilmiştir.

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{\text{çöz.}}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (7)$$

C_{çöz.} çözültideki suyun molar konsantrasyonu olup değeri 55,5 mol dm⁻³, R gaz sabiti, T ise mutlak sıcaklıktır. Denklem 6 göre adsorpsiyon izoterm eğrisinin kaymasından adsorpsiyon denge sabiti K_{ads} hesaplanıp, daha sonra denklem 7’den de adsorpsiyon serbest enerjisi hesaplanmıştır. Sülfatiazol için K_{ads} ve ΔG_{ads} değerleri sırasıyla 37547 M⁻¹ ve -36,05 kJ/mol olarak bulunmuştur. K_{ads} değerinin yüksek olması inhibitör molekülü ve metal yüzeyi arasındaki etkileşiminin güçlü olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon serbest enerjisinin negatif olması, alüminyum yüzeyine sülfatiazol adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu gösterir.

Adsorpsiyon serbest enerjisinin değeri -20 kJ/mol civarında ise metal ve molekül arasında elektrostatik etkileşmeler yani fiziksel adsorpsiyon, -40 kJ/mol ve daha negatif değerlerde ise metal ile molekül arasında bir yük aktarımı ya da elektron paylaşımı yani kimyasal adsorpsiyon etkin olmaktadır[11-13]. Elde edilen ΔG°_{ads} değerinin -40 kJ/mol'e yakın olması, sülfatiazol inhibisyonunun da her iki etkileşmenin de etkili olduğunu göstermektedir. Sülfatiazolün metal yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasında, moleküldeki azot ve sülfür gibi polar merkezler ile metal arasındaki etkileşimin etkili olduğu düşünülmektedir.

3.3. Sıcaklığın Etkisi

İnhibitörlü (ölçümlerde 20 ppm 80 ppm inhibitör konsantrasyonu dikkate alınmıştır) ve inhibitörsüz 0.1 M NaCl çözeltisinde alüminyum korozyonuna sıcaklığın etkisi 40°C ,50°C ve 60 °C'de elde edilen polarizasyon eğrileriyle incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda ki polarizasyon eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler Tablo 2'de sunulmuştur. Buna göre, tüm çözeltilerde sıcaklık arttıkça, korozyon akım yoğunluğu ve korozyon hızı da artmış, polarizasyon direnci azalmıştır.

Tablo 2. Alüminyumun farklı sıcaklıklarda inhibitörlü ve inhibitörsüz 0,1 M NaCl çözeltisindeki elektrokimyasal parametreleri

Deneyler	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μA.cm ⁻²)	Korozyon hızı (m py)	R _p (Ω.cm ⁻²)
Al 0.1 M NaCl 40 °C	-687,0	6,350	3,473	689,3
Al 0.1 M NaCl 50 °C	-703,0	8,510	4,656	630,7
Al 0.1 M NaCl 60 °C	-784,0	10,90	5,967	512,7
20ppm Sül. 40 °C	-697,0	5,510	3,015	1475
20ppm Sül. 50 °C	-739,0	5,830	3,191	1017
20ppm Sül. 60 °C	-765,0	8,870	4,851	930
80ppm Sül. 40 °C	-718,0	2,170	1,186	2978
80ppm Sül. 50 °C	-711,0	3,150	1,723	1895
80ppm Sül. 60 °C	-850,0	3,550	1,944	1532

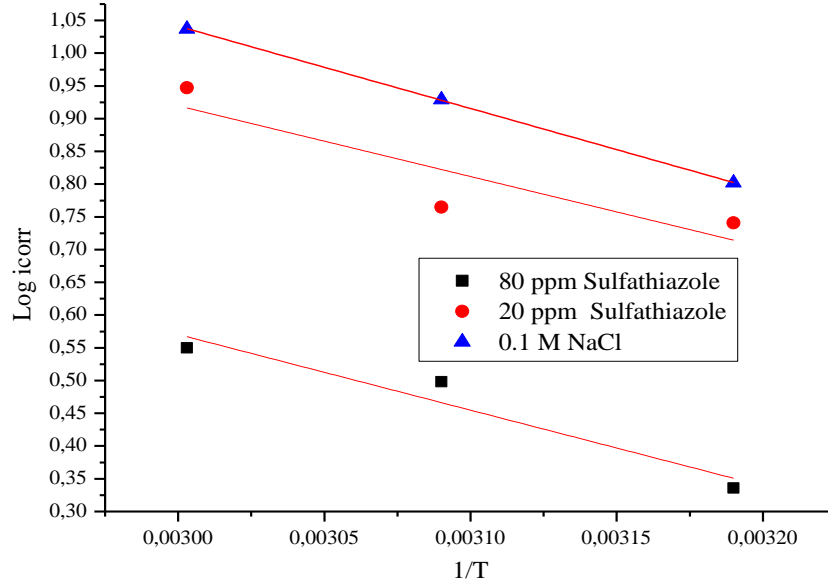
Alüminyum korozyonuna sıcaklığın etkisi aşağıdaki Arrhenius eşitliğinin kullanımıyla incelenmiştir.

$$Logicorr = -\frac{Ea}{2,303RT} + A \quad (8)$$

i_{corr} korozyon akım yoğunluğu , Ea aktivasyon enerjisi R ideal gaz sabiti ve A integral sabitidir. Buna göre inhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltiler için elde edilen polarizasyon eğrilerinden belirlenen korozyon akım yoğunluğunun 1/T'ye karşı grafiği Şekil 3'te verilmiştir.

Bu eğrilerin eğiminden ($-\frac{Ea}{2,303RT}$) hesaplanan aktivasyon enerjisi inhibitörsüz için

16,06 kJ/mol iken, bu değer 20 ve 80 ppm sülfatiazol çözeltilerinde sırasıyla 20,6 kJ/mol ve 21,33 kJ/mol 'dir. İnhibitör konsantrasyonu arttıkça aktivasyon enerjisi artmıştır. Bu durum inhibitör moleküllerinin elektrot yüzeyine adsorplanarak, metal çözelti ara yüzeyindeki elektron aktarımını engellemesiyle açıklanabilir.

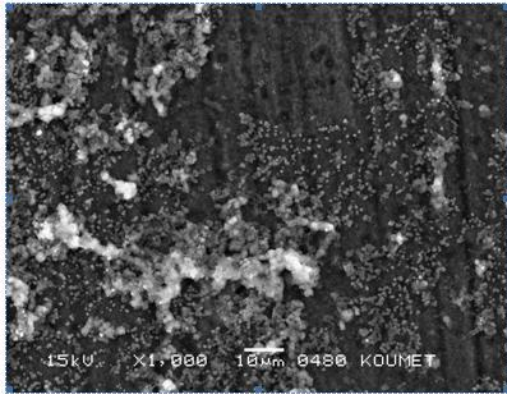


Şekil 3. Alüminyumun farklı sıcaklıklarda inhibitörlü ve inhibitörsüz 0,1 M NaCl

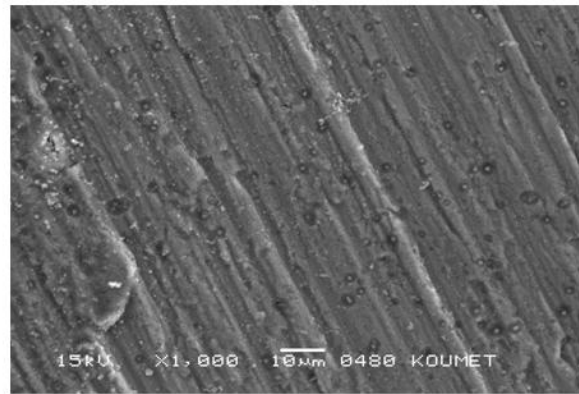
3.4. SEM

İnhibitörsüz (0,1 M NaCl) ve inhibitörlü (80 ppm) çözeltilerde 5 gün süreyle bekletilen alüminyum yüzeyinin SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 1a ve b'de verilmiştir.

İnhibitörsüz 0,1 M NaCl çözeltisindeki alüminyum yüzeyinde klorür iyonlarından kaynaklanan küçük çukurlar ve alüminyum oksit tabakası görülmektedir(Şekil 4a). 80 ppm sülfatiazol içeren çözeltide ise inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorplanarak oksit oluşumunu engellemesi nedeniyle, alüminyum oksit filmi görülmemekte, sadece yüzeyde küçük çukurcuklar gözlenmektedir (Şekil 4b).



(a)



(b)

Şekil 4. 5 gün süreyle a) İnhibitörsüz (0,1 M NaCl) ve b) inhibitörlü (80 ppm) çözeltilerde bekletilen alüminyum yüzeyinin SEM fotoğrafları

4. Sonuçlar

- Elde edilen polarizasyon eğrilerinden sülfatiazol'un karışık inhibisyon etkisi gösterdiği belirlenmiştir
- Sülfatiazol'un alüminyum üzerine adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu belirlenerek, adsorpsiyon denge sabiti ve adsorpsiyon serbest enerjisi hesaplanmıştır. Buna göre Sülfatiazol adsorpsiyonunda hem kimyasal hemde fiziksel etkileşmelerin etkin olduğu görülmüştür.
- Alüminyum korozyonuna sıcaklığın etkisi Arrhenius eşitliği ile incelenmiştir. İnhibitör konsantrasyonu arttıkça aktivasyon enerjisi artmıştır.
- İnhibitörlü ve inhibitörsüz 0,1 M NaCl zeltilerine alüminyum plakaların 5 gün süreyle daldırılması sonucu yüzey analizi SEM ile incelenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Mohammed A. A., Q. M., Omar A. H., Synergistic effect of I⁻ ions on the corrosion inhibition of Al in 1.0 M phosphoric acid solutions by purine , **Materials Chemistry and Physics** , 114, 908-914 ,(2009)
- [2] Obot I.B., Obi-Egbedi N.O., Umoren S.A., Adsorption Characteristics and Corrosion Inhibitive Properties of Clotrimazole for Aluminium Corrosion in Hydrochloric Acid, **International Journal of Electrochemical Science** , 4, 863-877, (2009)
- [3] El-Sayed M. S., Corrosion and Corrosion Inhibition of Aluminum in Arabian Gulf Seawater and Sodium Chloride Solutions by 3-Amino-5-Mercapto-1,2,4-Triazole, **International Journal of Electrochemical Science** , 6, 1479-1492, (2011)
- [4] Yurt A., Bereket G., Ogretir C., Quantum chemical studies on inhibition effect of amino acids and hydroxy carboxylic acids on pitting corrosion of aluminium alloy 7075 in NaCl solution, **TheoChem** , 725, 215-221, (2005)
- [5] Khaled, K.F., Electrochemical investigation and modeling of corrosion inhibition of aluminum in molar nitric acid using some sulphur-containing amines, **Corrosion Science**, 52, 2905-2916, (2010)
- [6] Yazdzad A.R., Shahrabi T., Hosseini M.G., Inhibition of 3003 aluminum alloy corrosion by propargyl alcohol and tartrate ion their synergistic effects in 0.5 % NaCl solution, **Material Chemistry and Physics**, 109, 199-205, (2008)
- [7] Khaled M.I, Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions, **Electrochimica Acta** , 52 ,7811- 7819, (2007)
- [8] Pandian B.R., Mathur G.S., Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media-A review, **Materials Letters**, 62, 113-116, (2008)
- [9] Khaled K.F., Al-Qahtani M.M., The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies, **Materials Chemistry and Physics**, 113, 150-158, (2009)
- [10] Obot I.B., Obi-Egbedi N.O., Fluconazole as an inhibitor for aluminium corrosion in 0.1 M HCl , **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 330, 207-212, (2008)
- [11] Branzoi V., Golgovici F., Branzoi F., Aluminium corrosion in hydrochloric acid solutions and the effect of some organic inhibitors, **Materials Chemistry and Physics**, 78, 122-131, (2002)

- [12] Ehteram A.N, Evaluation of inhibitive action of some quaternary N-heterocyclic compounds on the corrosion of Al-Cu alloy in hydrochloric acid, **Materials Chemistry and Physics** , 114 , 533 ,(2009)
- [13] Yurt A., Ulutas S., Dal H., Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases, **Applied Surface Science**, 253, 919-925, (2006)