

Karbon Çeliğinin Hidroklorik Asit Çözeltisindeki Korozyonuna Allantoin İçeren Schiff Bazının İnhibitör Etkisi

Elif ÇALIŞKAN¹, A. Ali GÜRTE^{1,*}, Hülya KELEŞ¹, Emel BAYOL²

¹Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen-Ed. Fakültesi Kimya Bölümü, OSMANİYE

²Niğde Üniversitesi Fen-Ed. Fakültesi Kimya Bölümü, NİĞDE

Özet

1,0 M HCl çözeltisi içerisinde 293 K'de yumuşak çeliğin korozyon davranışı üzerine (E)-1-(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)-3-(2,5-dioksoimidazolin-4-il) üre (ALMS) molekülünün inhibitör etkisi araştırılmıştır. ALMS molekülünün korozyon inhibisyon etkinliği lineer polarizasyon direnci, potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve AC-impedans yöntemleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Schiff bazının yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyon izoterminden yararlanarak termodinamik adsorpsiyon parametreleri olan adsorpsiyon denge sabiti ve adsorpsiyon serbest enerjisi değeri hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yumuşak çelik, schiff bazı, korozyon inhibitörü, SEM, AFM.

The Inhibition Effect of Schiff Base Compound Containing Allantoin on Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution

Abstract

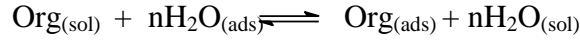
The effect of (E)-1-(2-hydroxy-5-methoxybenzylidene)-3-(2,5-dioxoimidazolidin-4-yl) urea (ALMS) on corrosion behaviour of mild steel in 1.0 M HCl has been investigated at 293 K. The corrosion inhibition efficiency of ALMS has been evaluated by using potentiodynamic polarization curves, linear polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy techniques. ALMS molecule appears to function through the Langmuir adsorption isotherm. Thermodynamic parameters of adsorption of studied molecule were calculated using adsorption isotherm.

Keywords: Mild steel, schiff base, corrosion inhibitor, SEM, AFM

* A. Ali GÜRTE, aligurten@osmaniye.edu.tr, Tel: (328) 827 10 00/2537.

1. Giriş

Korozyon, metallerin çevreleri ile etkileşerek kimyasal ya da elektrokimyasal tepkimelerle tahrip olmasıdır. Fiziksel etkilerle aşınmalar, korozyon kavramı dışında tutulur. Ancak bazı hallerde elektrokimyasal tepkimeler fiziksel etkilerle birlikte yürür. Demir ve alaşımları sanayi ve mühendislik uygulamalarında çok geniş kullanım alanına sahiptir. Bu tür endüstriyel malzemeler, agresif ortamlara maruz kaldığında kaygı verici sonuçlar ortaya çıkabilmektedir. Bu tür metalleri korumak için en etkin metotlardan biri de korozyon tepkimelerini engellemek amacıyla korozyon hızını azaltan inhibitör kullanımıdır. Korozyon oluşum tepkimelerini önleme çalışmalarında inhibitör uygulamalarının önemi çok büyüktür. İnhibitör, korozif bir ortama az miktarda eklendiğinde korozyonu yavaşlatan veya durduran maddelere denir. Organik inhibitörlerin, metalin korozyonunu, adsorpsiyon yoluyla engellediğine inanılmaktadır. Bir organik bileşiğin inhibitör olarak etkinliği, temel olarak aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi korozif ara yüzeyde su molekülünün yerine geçerek metal yüzeyinde tutulma eğilimine bağlıdır.



Adsorplanma özelliği; organik bileşiğin fonksiyonel yapısı, adsorplanabilme potansiyeli ve adsorpsiyonun gerçekleştiği gruplar üzerindeki elektron yoğunluğuna bağlıdır. Bunun yanında, bazı korozyon inhibitörleri de oldukça toksik özelliklere sahiptir. Bu tür değerlendirmeler yapıldığında inhibitör; ucuz olmalı, toksisitesi üzerindeki etkileri insan ve diğer canlı türleri için tehlikeye neden olmamalı, çevre dostu olmalı ve kolay temin edilebilmelidir.

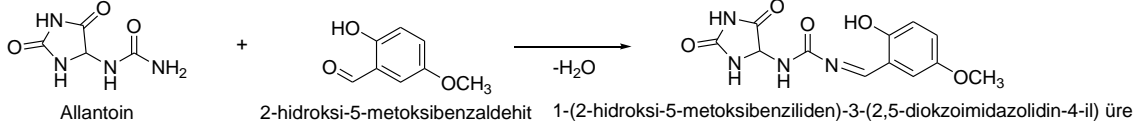
Bu bileşiklerin adsorpsiyonu, inhibitör moleküllerinin elektronik yapısı, sterik etkiler, aromatiklik, donör atomlarının elektron yoğunluğu ve =NH, -N=N-, -CHO, R-OH, C=C, v.b işlevsel grupların varlığından etkilenmektedir. Organik moleküller, işlevsel grupları aracılığıyla metal yüzeyine adsorplanarak korozyon inhibitörü olarak davranırlar. İnhibitör etkinliğinde organik molekülün, molekül kütlesi ve molekül alanı, önemli rol oynamaktadır. Pek çok etkin inhibitörler, yapılarında π bağları olan organik bileşiklerdir. Aldehit ve ketonların karbonil grubu ile primer aminlerin iminleşme reaksiyonu Schiff Bazı sentezinde kullanılmaktadır. Schiff bazları türedikleri aminlerden daha güçlü inhibitör etkinliği gösterirler. Son yıllarda, çevreyle dost korozyon inhibitörleri olarak bilinen çevreye en az ya da çevreye zararlı olmayan maddeler ile çalışmalar artmıştır. Bunlar, bazı aminoasitler [1], askorbikasit [2, 3], süksinikasit [4, 5], tryptamin [1], kafein [6] ve doğal maddelerin özütleridir [7, 8]. Bu organik korozyon inhibitörlerinin etkinliği, yapılarında kükürt, oksijen ve azot atomları içeren heterosiklik yapılardan kaynaklanmaktadır. Polar fonksiyonlar genellikle adsorpsiyon sürecinin kurulması için reaksiyon merkezi olarak kabul edilir [9].

Bu çalışmada, boraginaceae familyasından olan *Symphytum Officinale* (Karakafesotu) bitkisinden elde edilen ve çevre ile dost bir madde olan 1-(2,5-diokzoimidazolidin-4-il) üre (allantoin) grubu içeren Schiff bazı molekülünün asidik ortamda çeliğin korozyonu üzerine inhibitör etkisini incelemek amaçlanmıştır. Ayrıca, derişime bağlı deneylerden termodinamik parametrelere geçilerek, söz konusu moleküllerin çelik yüzeyinde hangi adsorpsiyon izotermine uyacak şekilde adsorplandıklarını belirlemek ve toksik özelliği olmayan pratiğe yönelik inhibitör madde bulmak amaçlanmıştır.

2. Deneysel Çalışmalar

2.1. İnhibitör olarak kullanılan Schiff Bazının sentezi ve yapısının aydınlatılması

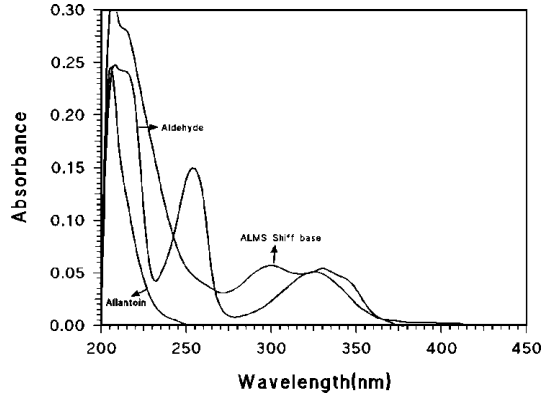
Çalışılan Schiff bazı 2-hidroksi-5-metoksi benzaldehit ve allantoin kondensasyon tepkimesi ile hazırlanmıştır (Şekil 2.1 ve % 78 verimle Schiff bazı elde edilmiştir. Sarı renkli olan ürünün erime noktası 180 °C ve % 78 verimle ortalama molekül ağırlığı 292,08 g/mol olan Schiff Bazı sentezlenmiştir.



Şekil 2.1. Schiff bazının sentez tepkimesi

FTIR (KBr, cm^{-1}) spektrumuyla sentezin gerçekleştiğini gösteren C=N piki 1603 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Aldehitin yapısında bulunan Ar-OH piki 3318 cm^{-1} 'de (Ar-OH) görülmüştür. 1718 cm^{-1} de görülen keskin pik ise hem allantoin hem de aldehitin yapısında da olan C=O piklerine ve 1456 cm^{-1} deki pik ise sadece allantoin'in yapısında bulunan N-H piklerine aittir. FTIR sonuçları literatür verileriyle uyumludur [10,11].

UV-Vis spektrofotometresiyle, 1×10^{-5} M allantoin, 2-hidro-5-metoksi benzaldehit ve ALMS Schiff bazı moleküllerinin etil alkoldeki 200 nm ile 500 nm arasındaki UV-vis absorpsiyon spektrumları Şekil 2.2'de görülmektedir. Sırasıyla Schiff bazı ve aldehit'in spektrumlarında 210 nm ve 225 nm dalga boylarında görülen keskin pikler, benzen halkasına ait $\pi-\pi^*$ geçişleridir. Sentezlenen ALMS Schiff bazındaki imin grubunun (C=N) $\pi-\pi^*$ geçişi 298 nm de görülmektedir [12-14].



Şekil 2.2. ALMS Schiff Bazı'nın UV-Vis spektrumu

NMR sonuçlarına göre 1H NMR spektrumunda 9,71 ppm'de görülen kayma imin hidrojenine, ^{13}C NMR'de 154,82 ppm'de görülen kayma ise imin karbonuna aittir. 1H NMR spektrumuna göre, 11,47 ppm'de görülen pik, aromatik C-OH'a ayrıca 12,18 ppm'de görülen pikler ise Allantoin'in yapısında bulunan NH grubunun varlığını göstermektedir. Elde edilen NMR sonuçlarına göre Allantoin ve 5-metoksi salisilaldehitin imin bağı oluşturarak bağlandığı görülmüş ve literatürle uyum içinde olduğu tespit edilmiştir [10, 13, 15].

1H NMR (DMSO- d_6 ppm): 12,18 (N-H), 11,47 (ar.C-OH); 9,71(CH=N) ; 6,81-7,84 (ar.CH), 5,29 (C-H)

^{13}C NMR (DMSO- d_6 ppm): 176,24;176,42; 197,55 (-C=O), 154,82 (CH=N), 133,22-117,49 (ar. C-H), 53,94 (alif. C-H)

2.2. Elektrokimyasal Ölçümler

Kimyasal bileşimi (wt %) 0,435 Mn, 0,397 Cu, 0,173 C, 0,091 Ni, 0,064 Cr, 0,046 Si, 0,040 Co, 0,033 Nb, 0,026 P, 0,024 V, 0,023 Mo, 0,023 S, 0,009 Al, 0,009 Ti, 0,002 Sn ve 98,603 Fe olan yumuşak çelik elektrot çalışma elektrodu olarak kullanıldı ve elektrolit çözeltisine bırakılan alan dışındaki yüzeyler ince epoksi ile kapatıldıktan sonra polyester reçinesi içine gömülerek sadece bir yüzü çözelti ile temasta olması için açık bırakıldı. Açık bırakılan yüzey elektrolit çözelti içine daldırılmadan önce sırasıyla 220, 600, 1000'lik zımpara kâğıdı ile temizlendi. İncelenen elektrot yüzeylerinin çalışılan farklı ortamlardaki korozyon davranışları; üç elektrot tekniği ile (çalışma elektrodu), yumuşak çelik, referans elektrot, Ag/AgCl, karşı elektrot, platin, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve lineer polarizasyon direnci (LPR), yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri gibi elektrokimyasal yöntemler ile değişik derişimlerde ($1,0 \times 10^{-5}$ M- $1,0 \times 10^{-3}$ M) ve 293 K'de çalışılmıştır.

2.2.1. Alternatif akım impedans yöntemiyle polarizasyon direncinin belirlenmesi

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı, 1,0 M HCl çözeltisine inhibitör katılmadan, 1,0 M HCl içerisine inhibitör olarak $1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M, $5,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık sentezlenen ALMS Schiff bazı molekülü katılarak AC impedans yöntemiyle belirlendi. Bütün elektrokimyasal ölçümler iki saat bekleme süresi sonunda yumuşak çeliğin referans elektroda karşı açık devre potansiyeli belirlenmiştir. 5 mV genlikte ve 10^5 Hz ile 5×10^{-3} Hz frekans aralığında tarama yapılarak impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir. Cihazdan elde edilen direnç değerleri elektrodun yüzey alanı ($0,785 \text{ cm}^2$) ile çarpılarak grafiklerde düzenlemeler yapılmıştır.

2.2.2. Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle polarizasyon direncinin belirlenmesi

Çalışmanın bu bölümünde, yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı polarizasyon direnci yöntemiyle (LPR) belirlenmiştir. 0,1 mV/s tarama hızıyla, ± 10 mV'luk potansiyel değişimi sağlanarak, akım-potansiyel (I-E) grafikleri oluşturulmuştur. Cihazdan elde edilen direnç değerleri elektrodun yüzey alanı ($0,785 \text{ cm}^2$) ile çarpılmıştır.

2.2.3. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin belirlenmesi

1,0 M HCl ve bu ortama ALSM Schiff bazı molekülü ilave edilmiş çözeltilerde yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Yumuşak çelik elektrodun referans elektrota karşı açık devre potansiyeli ölçüldükten sonra, 0,5 mV/s tarama hızıyla önce katodik yöne doğru (-250 mV), daha sonra anodik yöne doğru (+250 mV) tarama yapıldı. Bu eğrilerden, korozyon potansiyelleri, Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile akım yoğunluğu (i_{kor}), katodik Tafel sabiti ($-\beta_c$) değerleri belirlenip akım yoğunluğu değerlerinden inhibisyon etkinliği (% İE) değerleri hesaplanmıştır.

2.2.4. Yumuşak çelik elektrotların yüzey morfolojilerinin belirlenmesi

En yüksek ALMS derişiminde ($1,0 \times 10^{-3}$ M) içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 293 K'de 120 saat süreyle bekletilen yumuşak çelik elektrotların yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik güç mikroskobu (AFM) ile de incelenmiş ve elde edilen üç boyutlu yüzey görüntüleri tartışma bölümünde verilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

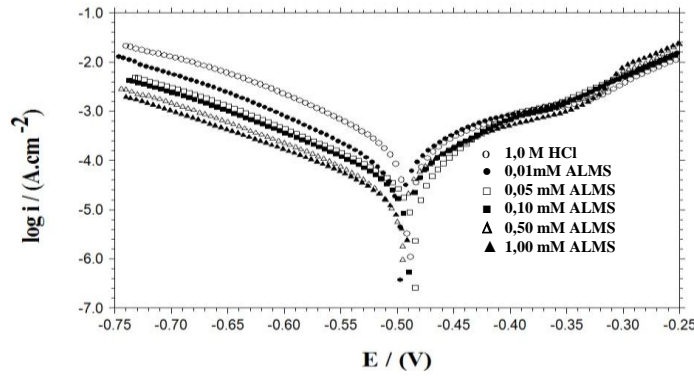
3.1. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı; 293 K'de, inhibitörsüz 1,0 M HCl içinde ve bu ortamda $1,0 \times 10^{-5}$ M– $1,0 \times 10^{-3}$ M ALMS içeren inhibitörlü çözeltilerde, yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek incelenmiştir. Yumuşak çeliğin 293 K'de inhibitörsüz ortamdaki E_{kor} değeri -0,491 V'dur. ALMS içeren ortamlarda E_{kor} değerlerinin dağılımı -0,484 V ile -0,497 V arasında olmuştur (Çizelge 3.1 ve Şekil 3.1).

Çizelge 3.1. Farklı derişimlerde ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 293 K'de yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

ALMS Derişimi (M)	E_{kor} (V / Ag/AgCl)	$-\beta_c$ (mV/dec)	i_{kor} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	İE (%)
0	-0,491	102	237	-
$1,0 \times 10^{-5}$	-0,497	97	69	71
$5,0 \times 10^{-5}$	-0,484	104	33	86
$1,0 \times 10^{-4}$	-0,489	107	33	86
$5,0 \times 10^{-4}$	-0,495	112	26	89
$1,0 \times 10^{-3}$	-0,491	118	19	92

İnhibitörsüz ortamda i_{kor} değeri $237 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ iken, inhibitör derişimi arttıkça akım yoğunluğu değerleri azalmıştır. ALMS derişimi $1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$, $5,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ M olan çözeltilerde sırasıyla 69, 33, 33, 26 ve $19 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olmuştur. Hem katodik hem de anodik eğrilerde, çalışılan tüm derişimlerde ALMS'nin katkısı 1,0 M HCl'li ortamdan daha düşük akım yoğunlukları göstermiştir (Şekil 3.1). Bu nedenlerle ALMS'nin HCl'li ortamda **katodik inhibitör** olarak davrandığı düşünülmektedir [16,17].

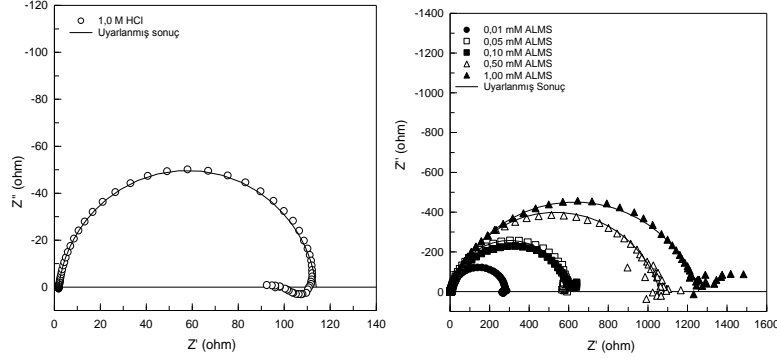


Şekil 3.1. ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 293 K'de elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri

İnhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı % 71–92 olmuştur. Katodik Tafel sabiti ($-\beta_c$) inhibitörsüz ortamda 102 mV/dec iken inhibitörlü ortamlarda 97 mV/dec–118 mV/dec aralığında değişmiştir. ALMS içeren ve içermeyen ortamlarda hesaplanan katodik Tafel sabitlerinin, birkaç değer dışında çok fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının inhibitörden etkilenmediğini de göstermektedir.

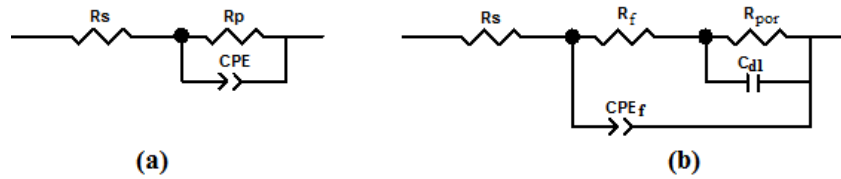
3.2. Alternatif akım impedans ve lineer polarizasyon direnci bulgularının değerlendirilmesi

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü ($1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M, $5,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ M ALMS) çözeltiler ile AC impedans yöntemiyle belirlenmiştir. Elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 3.2’de verilmiştir. Verilerden ZView yazılımı yardımıyla sistemin eşdeğer devresi oluşturulmuş ve Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Farklı derişimlerde ALMS içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde elde edilen Nyquist eğrileri

Şekil 3.3’de inhibitörlü ortamlarda önerilen eşdeğer devre modelinin inhibitörsüz ortamda önerilen eşdeğer devre modelinden farklı olduğu görülmektedir. İnhibitörsüz ortamdaki eşdeğer devre modelinde; çözeltili direnci (R_s), polarizasyon direnci (R_p), ve sabit faz elementi (CPE) bulunurken, inhibitörlü ortamlarda; R_s , film direnci (R_f), por direnci (R_{por}), yük transfer direnci (R_{ct}), difüz tabaka direnci (R_d), birikinti direnci (R_a) $\{R_p = R_f + R_{por} (R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a)\}$ CPE_f (film kapasitansı) ve C_{d1} (çift tabaka kapasitansı) bulunmaktadır. İnhibitörsüz 1,0 M HCl çözeltilisinde ZView yazılımından uyarlanan Nyquist eğrisinden doğrudan okunan değerler; çözeltili direnci (R_s) 1,9 Ω , sabit faz elementi (CPE) 276 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ve sabit faz elementi katsayısı (inhomogeneity factor = n) 0,924 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.3. (a) inhibitörsüz, (b) inhibitörlü ortamlar için önerilen eşdeğer devreler

Aynı işlemler farklı derişimlerde ALMS içeren tüm çözeltiler için de tekrarlanmıştır. Bu şekilde belirlenen impedans parametreleri ve hesaplanan % İE değerleri Çizelge 3.2’de verilmiştir. Şekil 3.2’den net bir şekilde görüldüğü gibi tüm inhibitörlü ortamlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin yarıçapları, inhibitörsüz ortamlardakinden daha büyük olmuş ve inhibitör derişimi arttıkça direnç değerleri de artmıştır. İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltilisinde R_p değeri 112 Ω olmuştur. Bu ortama inhibitör eklendiğinde, R_p değerleri artmıştır. $1,0 \times 10^{-3}$ M ALMS içeren çözeltilinin R_p değeri en yüksek değerini almış 1257 Ω olmuş, en yüksek inhibisyon etkinliği değeri de bu derişimde saptanmıştır (% 91). İnhibitörsüz ortamda sabit faz elementi (CPE) değeri 276 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ iken, ortama ALMS ilave edildiğinde azalmış, en yüksek derişimde 48

$\mu\text{F}/\text{cm}^2$ olmuştur (Çizelge 3.2). Polarizasyon direncindeki artış, çift tabaka kapasitansındaki azalma, dolayısıyla inhibisyon etkinliğindeki artış, inhibitör derişimi arttıkça yumuşak çelik yüzeyine tutunan ALMS molekül sayısının arttığı bir kanıttır. İnhibitörsüz çözeltilerde R_s değeri $1,9 \Omega$ iken inhibitörlü ortamlarda önemli bir değişiklik göstermemiştir. Sabit faz katsayısı (n), inhibitörsüz ortamda $0,924$ iken inhibitörlü ortamlarda daha küçük değerler almıştır ($0,791-0,903$).

Çizelge 3.2. ALMS içeren ve içermeyen ortamlarda EIS ve LPR ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri

ALMS Derişimi (M)	E_{kor} (V)	CPE ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	n	R_s (Ω)	R_p (Ω)	$\dot{I}E$ (%)	R_{lpr} (Ω)	* $\dot{I}E$ (%)
0	-0,491	276	0,924	1,9	112	-	102	-
$1,0 \times 10^{-5}$	-0,497	90,2	0,894	1,8	281	59	276	63
$5,0 \times 10^{-5}$	-0,484	72,2	0,903	1,4	600	81	585	83
$1,0 \times 10^{-4}$	-0,489	69,8	0,834	1,8	616	82	632	84
$5,0 \times 10^{-4}$	-0,495	54,5	0,824	2,1	1058	89	1121	90
$1,0 \times 10^{-3}$	-0,491	48,0	0,791	1,6	1257	91	1342	92

*LPR'den elde edilen inhibisyon etkinliği değerleri

Bu düşme organik moleküllerin çift tabakaya yerleşmesi sonucu ideal kapasitörden sapmasını göstermektedir. Korozyon potansiyeli değeri inhibitörsüz ortamda $-0,491 \text{ V}$ iken inhibitörlü ortamlarda değişiklik göstermemiş $-0,484 \text{ V} - -0,497 \text{ V}$ arasında değişmiştir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi metaller üzerinde organik inhibitörlerin koruyucu özelliklerinin araştırılmasında kullanılan hızlı ve kolay bir yöntemdir. Metal/çözelti ara yüzeyini bozmadığı için bu yöntemle daha güvenilir sonuçlar elde edilmektedir [18].

ALMS derişiminin artmasıyla; polarizasyon direnci ve inhibisyon etkinliği değerlerindeki artış ve CPE değerlerindeki azalış, bazı araştırmacıların da belirttikleri gibi yumuşak çelik yüzeyine tutunan organik moleküllerin sayısının artışı kaynaklanmaktadır [19-21]. Çizelge 3.2'de gösterildiği gibi, ALMS eklenmesi CPE değerlerini azaltmış ve R_p değerlerini arttırmıştır. CPE'deki azalma, yerel dielektrik sabitindeki azalmadan ve/veya çift tabakanın kalınlığındaki artmadan kaynaklanmaktadır [20]. Bu olayların sebebi; metal yüzeyine inhibitör moleküllerin adsorpsiyonu sonucunda, metal yüzeyinde önceden adsorplanan diğer iyonların ve su moleküllerinin aşamalı olarak yer değiştirmesidir. Daha büyük ALMS moleküllerinin adsorpsiyonu sonucu çift tabaka kalınlığındaki artmaya sebep olmakta bu sebeple kapasite değerleri azalmaktadır [22]. Metal/çözelti ara yüzeyinde inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu, R_p değerlerini arttırmaktadır. R_p 'nin artması, yumuşak çeliğin korozyon hızını azaltmaktadır.

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı, inhibitörsüz $1,0 \text{ M HCl}$ ve farklı derişimlerde ALMS içeren çözeltilerde bir başka teknik olan, polarizasyon direnci yöntemiyle belirlenmiştir (Çizelge 3.2). İnhibitörsüz ortamda yumuşak çelik elektrodun polarizasyon direnci değeri (R_{lpr}) 102Ω iken ortama $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$, $1,0 \times 10^{-4}$, $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ve $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ALMS ilave edildikçe artmış ve sırasıyla 276Ω , 585Ω , 632Ω , 1121Ω ve 1342Ω olmuştur. R_{lpr} değerlerinden hesaplanan inhibisyon etkinliği değerlerinin dağılım aralığı % 63–92 olarak saptanmıştır (Çizelge 3.2).

3.3. Adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi

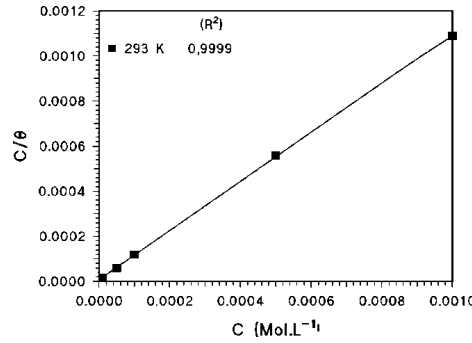
İnhibitör ve metal yüzeyi arasındaki ilişkiyi saptamak için adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır. Yukarıdaki bulguların değerlendirilmesinden inhibitör moleküllerinin çelik yüzeyinde adsorplandığı anlaşılmaktadır. Metal-çözelti ara yüzeyindeki moleküler adsorpsiyonun, temel olarak korozyon inhibisyonu şeklindeki bir mekanizmaya dayandığı düşünülerek, metal yüzeyi ile inhibitörler arasındaki ilişkiyi tanımlamak, adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğunu belirlemek için; Temkin, Freundlich, Frumkin ve Langmuir adsorpsiyon izotermi çizilmiş ve R^2 değeri Şekil 3.4’de verilmiştir. Çizilen grafikler için saptanan en yüksek R^2 değeri, Langmuir adsorpsiyon izoterminin elde edildiği için inhibitörün, çelik yüzeyine adsorpsiyonunun, Langmuir adsorpsiyon izoterminin uyduğuna karar verilmiştir [23].

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC \quad (3.1)$$

Tekrar düzenlendiğinde;

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (3.2)$$

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (3.3)$$

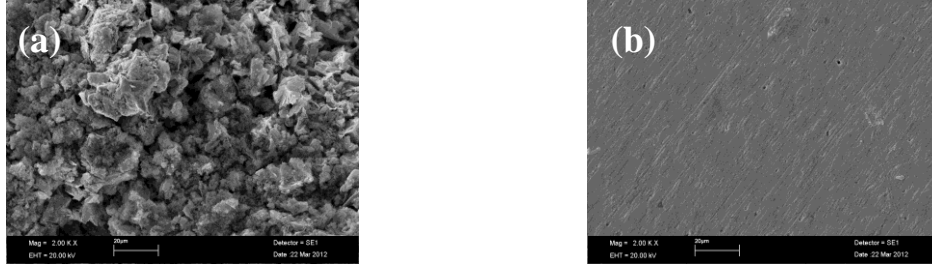


Şekil 3.4. Yumuşak çeliğin 293 K’de ALMS için elde edilen Langmuir adsorpsiyon izoterminin

Langmuir izoterminin adsorpsiyon denge sabiti (K_{ads}) değeri hesaplanmıştır. K_{ads} değeri, birden büyük ($K_{ads} > 1$) olduğu için denge, inhibitör moleküllerinin elektrot yüzeyine adsorpsiyonu yönündedir. Bulunan K_{ads} değerlerinden Eşitlik 3.3’de verilen formülden hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG_{ads}° değeri hesaplanmıştır. ΔG_{ads}° değeri, deneysel koşullar altında, adsorpsiyon sürecinin istemli olup olmadığını belirler [24]. Bir tepkimenin kendiliğinden yürümesi tepkime serbest enerjisinin (ΔG) işaretine bağlıdır. Serbest enerjinin negatif işaretli olduğu koşullarda mutlak değerinin büyüklüğü oranında kendiliğinden yürüme yönünde isteklidir. Bu çalışmada kullanılan 293 K’de, ΔG_{ads}° değeri negatiftir ($38,37 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

3.4. Yumuşak çelik elektrotların yüzey görüntülerinin değerlendirilmesi

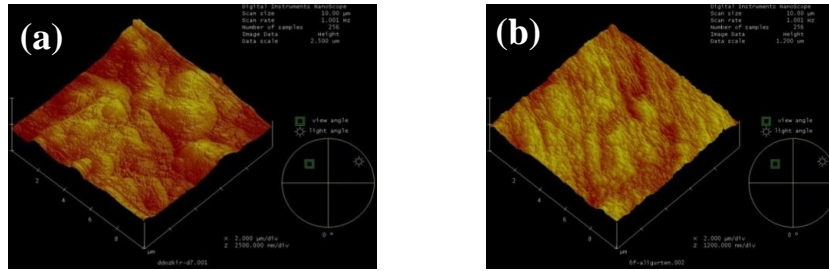
1,0 M HCl ve $1,0 \times 10^{-3}$ M ALMS molekülü içeren ortamlarda 293 K’de 120 saat süreyle bekletilmiş olan yumuşak çelik elektrotların ayrıntılı yüzey analizleri SEM ve AFM teknikleri ile incelenmiştir. 2000 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5. 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların 2000 kat büyütülmüş yüzey görüntüleri (a) 1,0 M HCl ve (b) 1,0 M HCl + $1,0 \times 10^{-3}$ M ALMS

Şekil 3.5 verilen yüzeylerin görüntüleri asidik inhibitörsüz ortamda bekletilmiş elektrot yüzeyinde girintili-çukuntulu, çukurcuk görünümünde büyük kara lekeler gözlenmektedir. Asidik ortamda metal yüzeyinin tümünde aşınma gözlenirken, ortama en yüksek derişimde ALMS molekülü eklendiğinde çok daha düz bir görünüm aldığı, aşınmanın belirgin ölçüde azaldığı inhibitör adsorpsiyonu ile metal yüzeyinin korunduğu görülmektedir.

Atomik kuvvet mikroskopisiyle atomik seviyeye yakın çözünürlüğe sahip üç boyutlu görüntüler elde edilebilmekte ve ayrıca yüzey özellikleri, yüzey morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü (R_{max}) ve yüzey esnekliği hakkında önemli bilgiler vermektedir [25]. Korozyon inhibitörlerinin metal/çözelti ara yüzeyine etkilerini incelemek amacıyla da son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [26].



Şekil 3.6. 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrodun AFM görüntüleri (a) 1,0 M HCl ve (b) 1,0 M HCl + $1,0 \times 10^{-3}$ M ALMS

Yumuşak çelik yüzeyinin 1,0 M HCl ve $1,0 \times 10^{-3}$ M ALMS molekülünü içeren 1,0 M HCl çözeltisinde 120 saat bekletildikten sonra elde edilen üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri Şekil 3.6'da verilmiştir. Şekil 3.6.a'dan görüldüğü gibi yumuşak çelik elektrot yüzeyi korozif çözeltiden oldukça etkilenerek büyük ve geniş boşluklara sahip pürüzlü bir yüzeye dönüşmüştür. Yüzeyin ortalama pürüzlülüğü 349,14 nm olmuştur. ALMS içeren çözeltide bekletilen elektrot yüzeyinin daha düzgün bir yapıya sahip olduğu AFM tekniğiyle de (Şekil 3.6.b) belirlenmiştir. ALMS molekülünün bulunduğu çözeltide elde edilen yüzey görüntüsünde de görüldüğü gibi ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri 134,34 nm olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç inhibitör içeren çözeltilerin korozyona karşı yumuşak çelik yüzeyini koruduğunun bir kanıtıdır. Benzer karşılaştırma literatürde de verilmiştir [27].

Derişimin artmasıyla inhibisyon etkinliklerinin artması Schiff bazı moleküllerinin metal yüzeyinde adsorplanarak çeliği korozyondan koruması şeklinde açıklanabilir. Hidroklorik asit ortamında moleküldeki imin grupları protonlanabildiği gibi Schiff bazlarının yapılarında bulunan azot atomları da protonlu hale geçebilmektedir. Çelik

yüzeyine Schiff bazlarının adsorpsiyonu dört şekilde gerçekleşebilmektedir [28,29]. (I) protonlanmış pozitif yüklü Schiff bazları ile negatif yüklü çelik arasındaki elektrostatik etkileşim (fiziksel adsorpsiyon), (II) moleküldeki elektron çifti içeren atomlarla metal arasında koordine kovalent bağ oluşumu, (III) protonlanmış azot atomlarının deprotenizasyonundan sonra halkanın π elektronları ile metalin d orbitallerinin etkileşmesi (kimyasal adsorpsiyon) ve (IV) I ve III. adımların bir arada olmasıdır.

Elektrokimyasal impedans, lineer polarizasyon direnci ve yarı logaritmik akım potansiyel ölçümlerinden elde edilen inhibisyon etkinliği değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir [19-21 ,30]. Genel olarak ΔG°_{ads} 'nin -20 kJmol^{-1} 'den küçük değerlerinin, elektrostatik etkileşimi, -40 kJmol^{-1} 'den daha büyük değerlerinin, kimyasal adsorpsiyonu gösterdiği literatürde rapor edilmektedir [31-33]. İnhibitör derişimi arttıkça; inhibisyon etkinliği değerlerinin artması, ΔG°_{ads} değerinin negatif ve mutlak değerinin büyük olması, inhibitör moleküllerinin, çelik yüzeyine kendiliğinden etkin bir şekilde adsorplanarak, elektrodun korozyonu sonucu oluşan, Fe^{2+} iyonlarının difüzyonunu azaltarak, inhibitör etkisi gösterdiğini, adsorpsiyonun güçlü fiziksel adsorpsiyon olduğunu düşündürmüştür. Literatürde benzer sonuçlar verilmiştir [19,33]. Sonuç olarak, elektrostatik etkileşimlerle metal yüzeyine tutunan ALMS molekülünün deprotenizasyonu sonucu azot ve/veya oksijen atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri ile demir atomunun etkileştiği kanısına varılmıştır.

4. Sonuçlar

- 1) ALMS molekülünün tüm derişimlerde, Nyquist diyagramları yarım elips şeklinde olmuş, elipslerin yarıçapları inhibitörlerin derişimi arttıkça büyümüştür. Schiff bazının, polarizasyon direncini artırdığı ve kapasitans değerlerini azalttığı için elektrot yüzeyine adsorplandığı sonucu çıkarılmıştır.
- 2) ALMS molekülünün derişiminin artması ile korozyon potansiyelleri daha negatif potansiyellere kaymıştır. Korozyon akım yoğunluğu değerleri azalmış ve inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. Katodik akım yoğunluklarındaki azalma, elektrot yüzeyinde koruyucu bir film oluşumu ile aktif bölgelerin bloke edilmesi şeklinde yorumlanmıştır.
- 3) Yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğuna karar verilmiştir. Farklı derişimlerde, 120 saat daldırma süresi sonunda elektrotların yüzey morfolojileri SEM ve AFM tekniği ile belirlenmiştir. Asidik ortamda en yüksek ALMS derişiminde elektrot yüzeyinin daha düz bir görünüm aldığı saptanmıştır.
- 4) Özellikle çalışılan en yüksek iki derişimde ALMS molekülünün korozyon inhibitörü olarak kullanılması önerilebilir.

Teşekkür

TBAG 111T607 nolu projeyi destekleyerek aynı zamanda bu çalışmanın da yürütülmesini sağlayan TUBİTAK'a teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar

- [1] Moretti, G., Guidi, F., Grion, G., Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid, **Corrosion Science**, 46, 387–403, (2004).
- [2] Ferreira, E.S., Giacomelli, C., Giacomelli, F.C., Spinelli, Evaluation of the inhibitor Effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel, **Material Chemistry and Physics**, 83, 129–134, (2004).
- [3] Goncalves, R.S., Mello, L.D., Electrochemical investigation of ascorbic acid adsorption on low-carbon steel in 0.50 M Na₂SO₄ solutions, **Corrosion Science**, 43, 457–470, (2001).
- [4] Giacomelli, F.C., Giacomelli, C., Amadori, M.F., Schmidt, V., Spinelli, A., Inhibitor effect of succinic acid on the corrosion resistance of mild steel: electrochemical, gravimetric and optical microscopic studies, **Material Chemistry and Physics**, 83, 124–128, (2004).
- [5] Amin, M.A., El-Rehim, S.S.A., El-Sherbini, E.E.F., Bayoumy, R.S., The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid: Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies, **Electrochimica Acta**, 52, 3588–3600, (2007).
- [6] Fallavena, T., Antonow, M., Gonçalves, R.S., Caffeine as non-toxic corrosion inhibitor for copper in aqueous solutions of potassium nitrate, **Applied Surface Science**, 253, 566–571, (2006).
- [7] Bouyanzer, A., Hammouti, B., Majidi, L., Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, **Materials Letters**, 60, 2840–2843, (2006).
- [8] Rahim, A.A., Rocca, E., Steinmetz, J., Kassim, M.J., Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on pre-rusted steel via electrochemical methods **Corrosion Science**, 50, 1546–1550, (2008).
- [9] Chauhan, L.R., Gunasekaran, G., Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium, **Corrosion Science**, 49, 1143–1161, (2007).
- [10] İspir, E., The synthesis, characterization, electrochemical character, catalytic and antimicrobial activity of novel, azo-containing Schiff bases and their metal complexes, **Dyes and Pigments**, 82, 13–19, (2009).
- [11] Liang, Z., Liu, Z., Gao, Y., Synthesis, characterization and photochromic studies of three novel calix[4]arene–Schiff bases, **Spectrochimica Acta Part A**, 68, 1231–1235, 2007.
- [12] R.C., Felicio, E.T.G., Canaleiro, E.R., Dockal, Preparation, characterization and thermogravimetric studies of [N,N%-*cis*-1,2-cyclohexylene bis(salicylideneaminato)] cobalt(II) and [N,N%-(9)-*trans*-1,2-cyclohexylene bis(salicylideneaminato)]cobalt(II), **Polyhedron**, 20, 261–268, (2001).
- [13] Tahaa, Z. A., Ajlounia, A. M., Al-Hassan, K.A., Hijazi, A. K., Faiq, A. B., Syntheses, characterization, biological activity and fluorescence properties of bis-(salicylaldehyde)-1,3-propylenediimine Schiff base ligand and its lanthanide complexes, **Spectrochimica Acta Part A**, 81, 317– 323, (2011).
- [14] Saheb, V., Sheikhshoaie, I., A new Schiff base compound N,N₂-(2,2-dimetylpropane)-bis(dihydroxylacetophenone): Synthesis, experimental and theoretical studies on its crystal structure, FTIR, UV–visible, ¹H NMR and ¹³C NMR spectra, **Spectrochimica Acta Part A**, 81, 144–150, (2011).
- [15] Kristina, M.H., Starcevi, S.K., Lucin, P.P., Paveli, K., Zamola, G.K., Synthesis, spectroscopic characterization and antiproliferative evaluation in vitro of novel

- Schiff bases related to benzimidazoles, **European Journal Medicin Chemistry**, 46, 2274-2279, (2011).
- [16] Yurt, A., Duran, B., Dal, H., An experimental and theoretical investigation on adsorption properties of some diphenolic Schiff bases as corrosion inhibitors at acidic solution/ mild steel interface, **Arabian Journal of Chemistry** (2010), doi:10.1016/j.arabjc.2010.12.010 (Article in press).
- [17] Bentiss, F., Traisnel, M., Vezin, H., Hildebrand, H.F., Lagrenée, M., 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, (2004).
- [18] Erbil, M., The determination of corrosion rates by analysis of AC impedance diagrams, **Chimica Acta Turcica**, 1, 59–70, (1988).
- [19] Bayol, E., Gurten, T., Gurten, A. A., Erbil, M., Interactions of some Schiff base compounds with mild steel surface in hydrochloric acid solution, **Materials Chemistry and Physics**, 112, 624–630, (2008).
- [20] Solmaz, R., Altunbas, E., Kardas, G., Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino)methyl)phenol Schiff base on mild steel, **Materials Chemistry and Physics**, 125, 796–801, (2011).
- [21] Sürme, Y., Gürten, A.A., Bayol, E., 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, (2011).
- [22] Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Soltani, N., Salavati-Niasari, M., The inhibitive effect of some bis-N,S-bidentate Schiff bases on corrosion behaviour of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, **Corrosion Science**, 51, 1073–1082, (2009).
- [23] Branzoi, A., Branzoi, F., Baibarac, M., The Inhibition of the Corrosion of Armeo Iron in HCl Solutions in the Presence of Surfactants of the Type of N-Alkyl Quaternary Ammonium Salts, **Materials Chemistry and Physics**, 65, 288-297, (2000).
- [24] Chang, R., **Chemistry**, Fifth Edition, McGraw-Hill, USA, 736-758, (1994).
- [25] Hilal, N. Bowen, W.R. Alkhatib L., Ogunbiyi, O., A review of atomic force microscopy applied to cell interactions with membranes, **Chemical Engineering Research and Design**, 84, 282–292, (2006).
- [26] Döner, A., Solmaz, R., Kardeş, G., Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution, **Corrosion Science**, 53, 2902–2913, (2011).
- [27] Mu, G., Li, X., Inhibition of cold rolled steel corrosion by Tween-20 in sulfuric acid: Weight loss, electrochemical and AFM approaches, **Journal of Colloid and Interface Science**, 289, 184–192, (2005).
- [28] Kumar, Y.D., Maiti, B., Quraishi, M.A., Electrochemical and quantum chemical studies of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, **Corrosion Science**, 52, 3586–3598, (2010).
- [29] Shokry H., Yuasa M., Sekine I., Issa R.M., El-Baradie H.Y., Gomma G. K., Corrosion Inhibition of Mild Steel by Schiff Base Compounds in Various Aqueous Solutions, **Corrosion Science**, 40, 2173-2186, (1998).
- [30] Sorkhabi A.H., Shaabani B., Seifzadeh D., Corrosion Inhibition of Mild Steel by Some Schiff Base Compounds in Hydrochloric Acid, **Applied Surface Science**, 239, 154-64, (2005).

- [31] Arslan, T., Kandemirli, F., Ebenso, E. E., Love, I., Alemu, H., Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium, **Corrosion Science**, 51, 35–47, (2009).
- [32] Yüce, A.O., Kardas, G., Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1 M HCl, **Corrosion Science**, 58, 86–94, (2012).
- [33] Özkır, D., Kayakırılmaz, K., Bayol, E., Gurten, A.A., Kandemirli, F., The inhibition effect of Azure A on mild steel in 1 M HCl. A complete study: Adsorption, temperature, duration and quantum chemical aspects, **Corrosion Science**, 56, 143–152, (2012).