

Makalenin Geliş Tarihi : 01.12.2010  
Makalenin Kabul Tarihi : 20.12.2010

## **YUMUŞAK ÇELİĞİN ASİDİK KOROZYONUNA BİR SALİSİLALDİMİN SCHIFF BAZININ İNHİBİTÖR ETKİSİ**

Aysel YURT<sup>1</sup>, Arzu PINARBAŞI<sup>2</sup>

**ÖZET :** Potansiyodinamik polarizasyon, lineer polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, elektrokimyasal kuartz kristal mikroterazi ve SEM yöntemleriyle, 0.1M HCl ortamında yumuşak çeliğin korozyonuna bir salisilaldimin Schiff bazı olan 1,4-Bis[2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]bütan'ın inhibitör etkisi araştırılmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri Schiff bazının yumuşak çelik için inhibitör özelliğine sahip olduğunu ve bileşiğin katodik inhibitör davranışı sergilediğini göstermiştir. Yapılan tüm ölçümler sonucunda inhibitör etkinliğinin, artan inhibitör derişimi ile arttığı bulunmuştur. İnhibitör etkinliğinin derişimle artmasının molekülün metal yüzeyine adsorpsiyonundan kaynaklandığı ve molekülün metal yüzeyine adsorpsiyon sürecinin Temkin adsorpsiyon izotermine uyduğu saptanmıştır. Elektrokimyasal kuartz kristal mikroterazi ve SEM sonuçları Schiff bazının metal yüzeyine adsorplandığını ve metali korozyona karşı koruduğunu göstermektedir.

**ANAHTAR KELİMELELER :** EQCM, EIS, Schiff bazı, inhibitör, çelik,

## **THE EFFECT OF A SALISILALDIMINE SCHIFF BASE ON THE ACIDIC CORROSION OF MILD STEEL**

**ABSTRACT :** The effect of a salicylaldimine Schiff base (1,4-Bis[2-(2-hydroxybenzyliden amino) phenoxy]butane) on the corrosion behaviour of mild steel in 0.1M HCl media were investigated by using potentiodynamic polarisation, linear polarisation, electrochemical impedance spectroscopy, electrochemical quartz crystal microbalance and SEM methods. Potentiodynamic polarisation measurements indicate that studied Schiff base was acting as cathodic type inhibitor. All electrochemical measurements show that inhibition efficiencies increase with increase in inhibitor concentration. This reveals that inhibitive action of inhibitor was mainly due to adsorption on mild steel surfaces. It was found that adsorption of these inhibitors follows Temkin adsorption isotherm. The results of SEM and EQCM measurements indicate that Schiff base is adsorbed on metal surface and metal is protected against corrosion.

**KEYWORDS :** EQCM, EIS, Schiff base, inhibitor, steel

<sup>1,2</sup> Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Meşelik Kampüsü 26480 ESKİŞEHİR

## ***1.GİRİŞ***

Demir ve çelik endüstride en çok kullanılan materyallerdir. Özellikle tanklarda, tepkime kaplarının üretiminde kullanılan yumuşak çelik, genellikle asidik çözeltiler ile temas halinde olmakta ve korozyonu önemli hale gelmektedir. Metallerin korozyonu endüstrinin en önemli sorunları arasındadır. Korozyon metallerin ömrünü azaltıp, maddi kayıplara neden olmakla birlikte insan sağlığını ve çevreyi olumsuz etkilemektedir. Korozyona uğrayan metallerin üzerinde biriken korozyon ürünlerinin ve istenmeyen maddelerin yüzeyden uzaklaştırılması, metalin işlenmesi ya da metalin yeni proseslere hazırlanması amacıyla metal yüzeyi sülfürik asit veya hidroklorik asit ile temizlenmektedir. Ancak asitle temizleme sürecinde metal korozyona uğrayacağından, asidik ortam korozyonu önem kazanmaktadır. Korozyonun önlenmesi amacıyla elektrokimyasal yöntemler, kimyasal yöntemler ve koruyucu kaplamalar kullanılmaktadır. Kimyasal yöntemlerden biri olan inhibitör ile koruma kapalı sistemlerde asidik ortam korozyonu için en sık kullanılan yöntemdir. Asidik ortamlarda çeliğinin korozyonu için organik bileşiklerin korozyon inhibitörü olarak kullanıldığı pek çok çalışma literatürde vardır [1,2]. İnhibitör etkinliği bilinen pek çok organik bileşik bulunmasına rağmen her zaman yeni organik inhibitörlerin belirlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır [3,4]. Organik inhibitörler, yapılarında bulunan heteroatomlar üzerindeki eşleşmemiş elektron çiftleri ile metal etkileşimi sonucunda koordine kovalent bağ oluşumuyla yüzeye adsorplanarak ya da yapılarında bulunan adsorpsiyon merkezleri ile metal yüzeyine adsorplanarak inhibisyon sağlamaktadırlar [5,6]. Adsorpsiyon süreci; organik molekülün yapısına, metalin doğası ile yüzey yüküne, molekül üzerindeki yük dağılımına ve aşındırıcı ortamın türüne bağlıdır. Demir ve çeliğin asidik korozyonunu kontrol etmek için özellikle yapılarında azot, oksijen, kükürt ya da konjuge bir sistem içeren çok sayıda organik bileşik inhibitör olarak kullanılmaktadır [7,8]. Schiff bazı bileşikleri, metaller üzerinde önemli inhibitör etkinliğine sahip, molekül yapısında  $-CH=N-$  grubu içeren organik bileşiklerdir. Schiff bazlarının inhibitör uygulamalarındaki önemi, yüksek inhibisyon sağlamalarının yanında oldukça ucuz maddelerden kolay sentezlenebilir olmalarından da kaynaklanır [9,10]. Yapılarında azometin grubu yanında aromatik halka ve N, O, S gibi elektronegatif atomlar da bulunan Schiff bazlarının inhibitör etkinlikleri metal yüzeyine adsorpsiyon kabiliyetlerinin yüksek olmasıyla ilişkilidir.

Elektrot-elektrolit ara yüzeylerindeki değişimleri incelemek amacıyla farklı yöntemler kullanılmaktadır. Yeni yöntemlerden biri olan EQCM pek çok elektrokimyasal süreçte (korozyon, elektrokimyasal biriktirme, yüzey temizleme, elektrosorpsiyon, iyon değişimi, elektropolimerizasyon) elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki kütle değişiminin belirlenmesinde kullanılmaktadır [11,12]. EQCM yönteminde kullanılan kuartz kristal, aralarında alternatif elektrik alanı üreten iki metal elektrot arasına sıkıştırılarak hazırlanmıştır. Metallerin rezonans frekansı kristalde titreşim hareketine neden olmaktadır [13]. Bu rezonans frekans kristaldeki kütle değişimine duyarlıdır ki bu sayede kristaldeki kütle değişimi belirlenebilir. Kuartz kristaldeki titreşim frekansının değişiminin ölçülmesine dayanan bu yöntemde Sauerbrey eşitliğinden yararlanarak kristal yüzeyindeki kütle değişimi hesaplanabilir:

$$\Delta f = - C_f \Delta m \quad (1)$$

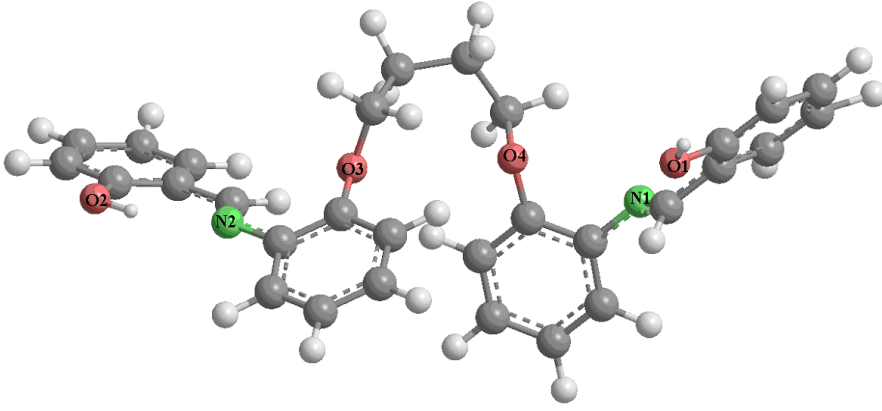
burada  $\Delta f$  gözlenen frekans değişimini (Hz),  $\Delta m$  birim alandaki kütle değişimini ( $\text{g.cm}^{-2}$ ),  $C_f$  ise EQCM elektrodun duyarlık sabitidir.

Bu çalışmada 0.1M HCl içerisinde yumuşak çeliğin korozyonuna, glkol türevi bir salisil adlimin Schiff bazı olan (1,4-Bis[2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi] bütan)'nın (HFB) inhibitör etkisi elektrokimyasal ve yüzey analizi yöntemleriyle araştırılması ve elde edilecek termodinamik ve elektrokimyasal parametreler ile inhibisyon mekanizmasının aydınlatılması hedeflenmiştir.

## **II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

Çalışma elektrodu yumuşak çelik (bileşimi; %0,134 C, %0,0514 Ni, %0,555 Mn, %0,0117 P, %0,200 Si, %0,0258 S ve %99,022 Fe) metalinden alınan silindirik çubuğun teflon içine yerleştirilip polyester ile izole edilmesi ile açıkta kalan yüzeyin alanı  $0,1963 \text{ cm}^2$  olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çalışma elektrodunun yüzeyi her deney öncesinde farklı kalınlıktaki (800, 1000, 1200 grid) zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra saf su ile yıkanarak deneylere hazırlanmıştır. 0,1M HCl ortamında deneyler çözeltiden  $\text{N}_2$  gazı geçirilerek oksijensiz ortamda  $25^\circ\text{C}$  sıcaklıkta yapılmıştır. Deneyler beş farklı derişimde ( $1.10^{-5}\text{M}$ ,  $3.10^{-5}\text{M}$ ,  $5.10^{-5}\text{M}$ ,  $7.10^{-5}\text{M}$ ,

$1.10^{-4}M$ ) gerçekleştirilmiştir. Özellikle  $5 \times 10^{-5}M$  derişim üzerindeki çözeltide Schiff bazının çözünlüğünde problem yaşandığından test çözeltileri Schiff bazının gerekli miktarı öncelikle az miktarda dimetilsülfoksit (DMSO) içerisinde çözüldükten sonra suyla seyreltilerek hazırlanmıştır. İnhibitörlü ve inhibitörsüz tüm test çözeltileri %2 oranında (DMSO) içermekte olup mikroorganizma ve organik maddelerden arındırılmış deiyonize suyla hazırlanmıştır. İnhibitör etkinliği incelenen Schiff bazının moleköl formülü Şekil 1’de verilmiştir.



**Şekil 1.** 1,4-Bis[2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi]bütan, (HFB).

Korozyon hücresi ve ölçümlerin yapıldığı Gamry Reference 600 Potansiyostat/Galvanostat arasındaki gerekli elektriksel bağlantılar yapılarak yumuşak çelik numunesinden hazırlanan çalışma elektrodu korozyon hücresine konmuş olan deney çözeltilisine daldırılmış ve 30 dakika süreyle azot gazı geçirilerek çözeltiden oksijen gazı uzaklaştırılmıştır. Ölçümler üç bölmeli elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilmiş, karşı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak ise  $Ag | AgCl | Cl^-$  kullanılmıştır. Gerekli elektriksel bağlantılar yapıldıktan sonra 30 dakika sistemin dengeye gelmesi beklenmiş ve sistem dengeye geldiğinde denge potansiyeli belirlenmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, denge potansiyelinde 0,05 Hz –  $10^5$  Hz frekans aralığında ve 5 mV AC sinyal büyüklüğünde gerçekleştirilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, belirlenen denge potansiyeline göre çelik için  $\pm 400$  mV, potansiyel aralığında  $0,5 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızıyla elde edilmiştir. Deney sonucunda ölçülen akım değerlerinin logaritması alınarak Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon potansiyelleri ve korozyon akımları belirlenmiştir.

Elektrokimyasal kuartz kristal terazi ölçümleri Gamry Reference 600 model Potansiyostat/Galvanostat ve SRS QCM200 model Elektrokimyasal Kuartz Kristal Mikroterazi cihazlarının bağlantıları yapılarak alınmıştır. Çalışma elektrodu olarak üzerine 700nm kalınlığında demir kaplanmış 5MHz AT-cut Cr/Au kuartz kristal, referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür elektrot, karşılaştırma elektrodu olarak ise platin levha kullanılmıştır. Demir kaplama 5MHz AT-cut Cr/Au kuartz kristal üzerine 1M FeSO<sub>4</sub> ve 0,17M Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> içeren kaplama banyosunda 20mA akım yoğunluğunda galvanostatik yöntemle yapılmıştır. Çalışma elektrodu 1 saat 1.10<sup>-4</sup>M inhibitör içeren çözeltide bekletilerek inhibitörün yüzeyde biriken miktarı belirlendikten sonra 1 saat asidik ortamda tutularak metalin çözünme hızı izlenmiştir.

### **III. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMA**

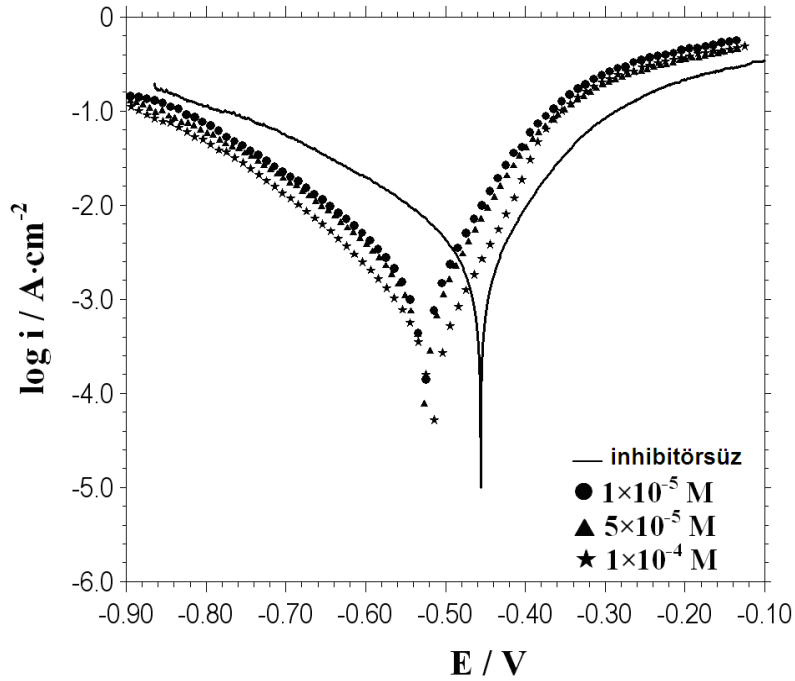
#### **III.1 Potansiyodinamik ve lineer Polarizasyon Ölçümleri**

0,1M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonuna HFB'nin inhibitör etkilerinin belirlenmesi amacıyla beş farklı inhibitör derişiminde potansiyodinamik polarizasyon deneyleri yapılmıştır. Şekil 2'de HFB'nin üç farklı derişimlerini içeren 0,1M HCl ortamında yumuşak çelik için elde edilen E-logi eğrileri verilmektedir. Ancak şekillerde karmaşayı önlemek amacıyla bazı derişimlerdeki E-logi eğrileri verilmemiş; üç farklı derişimdeki E-logi eğrileri verilmiştir. Elde edilen E-logi eğrilerinden Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle  $\beta_a$ ,  $\beta_c$ ,  $i_{kor}$  değerleri saptanmış,  $i_{kor}$  değerlerinden kaplanma kesri,  $\theta$  ve inhibitör etkinliği, IE, değerleri hesaplanmıştır. Farklı derişimlerdeki inhibitör etkinliği ve kaplanma kesri değerleri sırasıyla Eşitlik 2 ve Eşitlik 3 ile hesaplanmıştır.

$$\%IE = [ 1 - (i_{kor*} / i_{kor}) ] \times 100 \quad (2)$$

$$\theta = [ 1 - (i_{kor*} / i_{kor}) ] \quad (3)$$

burada,  $i_{kor*}$  ve  $i_{kor}$  değerleri sırasıyla inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda ölçülen korozyon akım yoğunluklarını göstermektedir. Elde edilen bu korozyon karakteristikleri Çizelge 1'de toplu olarak verilmektedir.



*Şekil 2. 0,1M HCl ortamında farklı derişimlerde HFB içeren çözeltilerde yumuşak çelik için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri.*

*Çizelge 1. Yumuşak çeliğin 0,1M HCl ortamında farklı derişimlerde Schiff bazı içeren çözeltilerde potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle elde edilen korozyon karakteristikleri*

İnhibitör	C (M)	$E_{kor}$ (mV)	$i_{kor}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	%IE	$\theta$
—	—	-464	368,82	79,23	-125,67	—	—
	$1 \cdot 10^{-5}$	-535	202,80	66,93	-122,27	45,00	0,45
	$3 \cdot 10^{-5}$	-535	161,07	69,75	-123,11	56,30	0,56
<b>HFB</b>	$5 \cdot 10^{-5}$	-483	90,57	65,18	-102,00	75,40	0,75
	$7 \cdot 10^{-5}$	-524	70,30	56,83	-103,38	80,90	0,80
	$1 \cdot 10^{-4}$	-525	59,80	63,76	-103,22	83,78	0,83

Şekil 2 ve Çizelge 1’de verilen deneysel veriler incelendiğinde Schiff bazı derişimi arttıkça katodik akım yoğunluklarının küçüldüğü, inhibitör etkinliğinin arttığı, artan derişimle korozyon potansiyeli,  $E_{kor}$ , değerlerinin negatife kaydığı görülmektedir. Bu sonuçlar HFB’nin katodik korozyon reaksiyonu üzerinde daha etkin olduğunu ve katodik inhibitör olarak davrandığını göstermektedir [14,15].

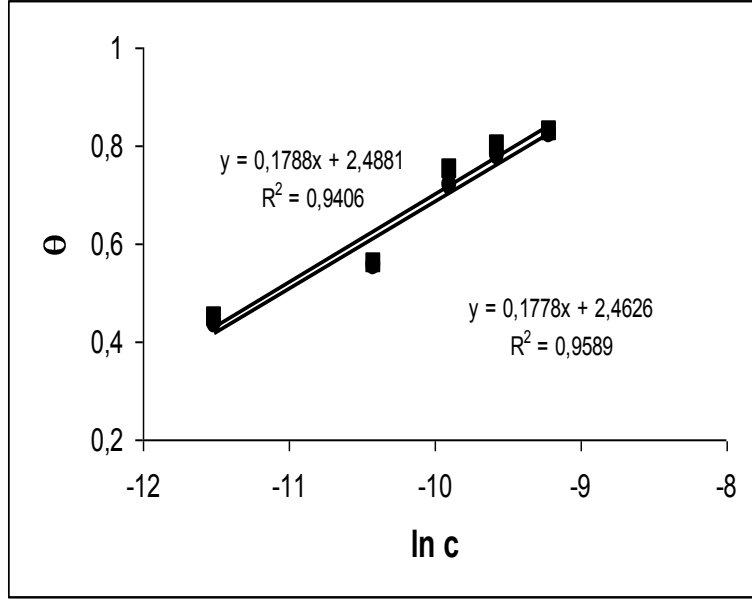
**Çizelge 2.** Yumuşak çeliğin 0,1M HCl ortamında farklı derişimler de Schiff bazı içeren çözeltilerde lineer polarizasyon yöntemiyle elde edilen korozyon karakteristikleri

İnhibitör	C (M)	$E_{kor}$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega/cm^2$ )	%IE	$\theta$
—	—	-464	193	—	—
	$1.10^{-5}$	-535	314	38,5	0,39
	$3.10^{-5}$	-535	399	51,6	0,52
<b>HFB</b>	$5.10^{-5}$	-483	599	67,7	0,68
	$7.10^{-5}$	-524	817	76,3	0,76
	$1.10^{-4}$	-525	974	80,2	0,80

Yumuşak çeliğin 0,1M HCl çözeltisi içerisinde inhibitörsüz ve beş farklı derişimde inhibitör içeren ortamlarda Lineer Polarizasyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve polarizasyon direnci,  $R_p$ , değerleri ölçülmüştür. Derişime bağlı elde edilen  $R_p$  değerleri Çizelge 2’de verilmektedir. Çizelge 2’de görüldüğü gibi  $R_p$  değerleri, derişimle artmaktadır. İnhibitör etkinliğinin derişimle artışı, inhibitör özelliği araştırılan Schiff bazının adsorpsiyon inhibitörü olarak davrandığını göstermektedir. İnhibitörlerin adsorpsiyon süreci, molekülün yapısına ve metalin yüzey yüküne bağlıdır [16,17]. Adsorpsiyonu kantitatif olarak incelemek amacıyla adsorpsiyon izoterminden yararlanılır. Schiff bazının metal yüzeyine adsorpsiyon davranışını açıklayabilmek için Çizelge 1 ve Çizelge 2’de verilen kaplanma kesri ve derişim değerleri kullanılarak birçok adsorpsiyon izotermi denenmiş ve Schiff bazının çelik yüzeyine adsorpsiyonunun Temkin adsorpsiyon izotermine (Eşitlik 4) uyduğu bulunmuştur [18].

$$e^{f\theta} = K_{ads} c \quad (4)$$

burada,  $K_{ads}$  adsorpsiyon denge sabiti,  $c$  inhibitör derişimi,  $f$  ise adsorbe tabakadaki moleküller arası etkileşime ve yüzeyin heterojenliğine bağlı bir sabittir. Pozitif  $f$  değeri moleküller arası etkileşimi, negatif  $f$  değeri ise moleküller arası itmeyi ifade etmektedir.



**Şekil 3.** 0,1M HCl içerisinde farklı derişimlerde HFB içeren çözeltilerde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon (■) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (●) Temkin adsorpsiyon izotermi.

Şekil 3'te farklı derişimlerde HFB içeren 0,1M HCl ortamında yumuşak çelik için potansiyodinamik polarizasyon ve EIS sonuçlarından yararlanarak hesaplanan  $\theta$  değerlerinin  $\ln c$ 'ye karşı çizilmesinden elde edilen Temkin adsorpsiyon izotermi verilmektedir. İzoterminden yararlanarak hesaplanan adsorpsiyon denge sabiti,  $K_{ads}$ , ve adsorpsiyon serbest enerjisi,  $\Delta G_{ads}$ , değerleri Çizelge 3'de verilmektedir. Çizelgede görülen adsorpsiyon serbest enerji değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Fiziksel ve kimyasal



adsorpsiyon arasında eşik değeri olarak bilinen  $-40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  adsorpsiyon serbest enerji değeri göz önüne alındığında, elde edilen sonuçlar adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olduğunu ve kimyasal adsorpsiyon mekanizmasına uyduğunu göstermektedir [19]. Ayrıca  $f$  değerlerinin pozitif olması, adsorpsiyona katkı sağlayacak moleküller arası etkileşimi ifade etmektedir. Bu etki ise yüzeyin kaplanmasıyla; dolayısıyla adsorpsiyon enerjisindeki artışa neden olmaktadır.

**Çizelge 3.** Schiff bazının 0,1 M HCl içerisindeki yumuşak çelik için potansiyodinamik polarizasyon (PP) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleriyle elde edilen termodinamik adsorpsiyon parametreleri

İnhibitör	PP			EIS		
	$K_{ads}$ ( $\text{dm}^{-3}\text{mol}$ )	$\Delta G_{ads}$ ( $\text{kJmol}^{-1}$ )	$f$	$K_{ads}$ ( $\text{dm}^{-3}\text{mol}$ )	$\Delta G_{ads}$ ( $\text{kJmol}^{-1}$ )	$f$
HFB	$1,105 \cdot 10^6$	-44,428	5,593	$1,035 \cdot 10^6$	-44,266	5,624

Asidik ortamda pozitif yüklü olan çelik yüzeyine çözeltideki  $\text{Cl}^-$  iyonları ve yapısındaki negatif yüklü aktif merkezler aracılığı ile veya asidik ortamda yapısındaki protonlanmış olan imin grubundaki N atomları aracılığı ile Schiff bazı adsorplanabilir. Pozitif yüklü metal yüzeyine protonlanmış Schiff bazının veya anyonların adsorpsiyon mekanizmalarını açıklayabilmek için öncelikle çeliğin asidik ortamdaki korozyon reaksiyonları bilinmelidir. Oksijensiz ortamda HCl çözeltisi içerisinde demir ya da çeliğin çözünme mekanizması aşağıdaki basamakları izler [20]. Demirin anodik çözünmesi;



Katodik hidrojen çıkışı;



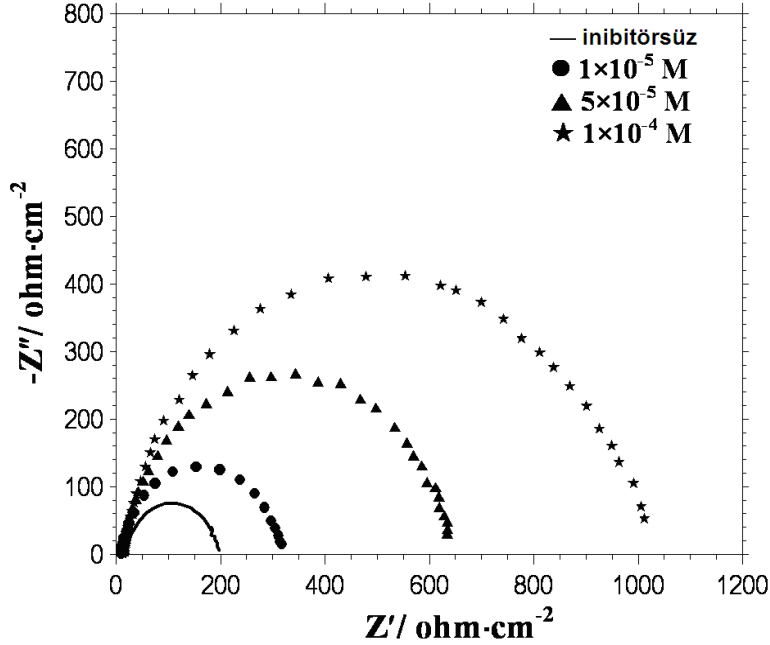
Bu mekanizmaya göre adsorpsiyon inhibitörleri olan Schiff bazlarının pozitif yüklü metal yüzeyine adsorpsiyonu sırasında metal-çözelti ara yüzeyinde 4 çeşit etkileşim söz konusudur:

1. Protonlanmış pozitif yüklü Schiff bazları ile negatif yüklü metal (Eşitlik 5’de oluşan  $(\text{FeCl})_{\text{ads}}$ ) arasındaki elektrostatik etkileşim veya protonlanmış Schiff bazlarının hidrojen iyonları (Eşitlik 9) ile metalin katodik bölgeleriyle etkileşimi sonucu ( fiziksel adsorpsiyon )
2. Moleküldeki elektron çifti içeren yüksüz atomlarla (O) metal arasında koordine kovalent bağ oluşumu ( kimyasal adsorpsiyon )
3. Protonlanmış azot atomlarının deprotonizasyonundan sonra azotun ortaklanmamış elektronları ve/veya heterosiklik halkanın  $\pi$  elektronları ile metalin d orbitallerinin etkileşmesi sonucu ( kimyasal adsorpsiyon )
4. 1. ve 3. basamağın bir arada olması [21].

Adsorpsiyon izotermeleri 0,1M HCl içerisindeki çelik yüzeyine Schiff bazının adsorpsiyonunun kimyasal adsorpsiyon mekanizmasıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Bununla birlikte, potansiyodinamik polarizasyon sonuçları, inhibitörün katodik inhibitör davranışı sergileyerek katodik reaksiyon üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. Buna göre Schiff bazının inhibisyon mekanizmasında molekülün metalin katodik bölgelerine kimyasal adsorpsiyonu etkin olmalıdır (mekanizma 4). Kimyasal adsorpsiyonun ön basamağı olan fiziksel adsorpsiyon protonlanmış Schiff bazının hidrojen iyonu ile yarışmalı olarak metalin katodik bölgelerinde adsorpsiyonu ile gerçekleşir (mekanizma 1). Adsorbe Schiff bazı moleküllerinin katodik bölgede deprotonizasyonundan sonra moleküllerin yapısındaki azot ve oksijen atomlarının eşleşmemiş elektronları ile metal arasında koordine kovalent bağ oluşumuyla (mekanizma 2) ve/veya aromatik halkalarındaki  $\pi$  elektronları ile metalin d orbitalleri arasındaki  $\pi$ -d etkileşimleri (mekanizma 3) aracılığıyla metal yüzeyine kimyasal adsorpsiyonu neticesinde metal yüzeyine tutunarak yüzeyi aşındırıcı ortamdan izole ettiği sonucuna ulaşılabilir.

### III.2 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri

0,1M HCl çözeltisinde çeliğin korozyonuna HFB'nin inhibitör etkilerinin belirlenmesi amacıyla beş farklı inhibitör derişiminde EIS yöntemi ile korozyon testleri yapılmıştır. Şekil 4'te HFB'nin üç farklı derişimlerini içeren 0,1M HCl ortamında yumuşak çelik için elde edilen Nyquist diyagramları verilmektedir.



Şekil 4. 0,1M HCl ortamında farklı derişimlerde HFB içeren çözeltilerde yumuşak çelik için elde edilen Nyquist diyagramları.

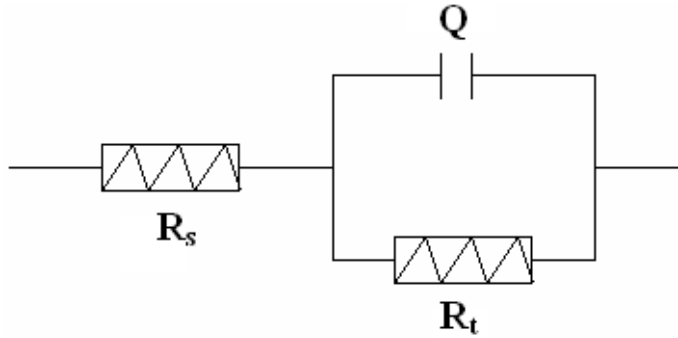
İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda elde edilen Nyquist diyagramları bir kapasitif lup göstermektedir. Kapasitif lup korozyon sürecindeki yük transferi ve yüzeyde oluşan koruyucu film tabakası ile ilişkilidir [22]. Elde edilen Nyquist diyagramları analiz edilmiş, yumuşak çeliğin korozyonu Şekil 5'de verilen eşdeğer devre ile tanımlanmıştır [23]. Önerilen eşdeğer devrenin içeriği ve Nyquist diyagramlarından yararlanılarak farklı derişimlerde HFB içeren 0,1M HCl içerisindeki çelik için EIS yöntemi ile belirlenen yük transfer direnci ( $R_t$ ) ve çözelti direnci ( $R_s$ ) değerleri Çizelge 4'de toplu olarak verilmektedir. Çizelge 4'te verilen

elektrokimyasal parametrelerden yararlanarak Eşitlik 12 ile hesaplanan inhibitör etkinliği değerleri (IE) ve Eşitlik 13 ile hesaplanan kaplanma kesri değerleri, inhibitör etkinliğinin derişim arttıkça arttığını göstermektedir.

$$\%IE = [ R_{t^*} - R_t / R_{t^*} ] \times 100 \quad (12)$$

$$\theta = [ R_{t^*} - R_t / R_{t^*} ] \quad (13)$$

burada,  $R_{t^*}$  ve  $R_t$  değerleri sırasıyla inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda ölçülen yük transfer direnci değerlerini göstermektedir.



**Şekil 5.** Metal/çözelti arayüzündeki elektrokimyasal eşdeğer devre.

**Çizelge 4.** Yumuşak çeliğin 0,1M HCl ortamında farklı derişimlerde Schiff bazı içeren çözeltilerde EIS yöntemiyle elde edilen elektrokimyasal parametreleri

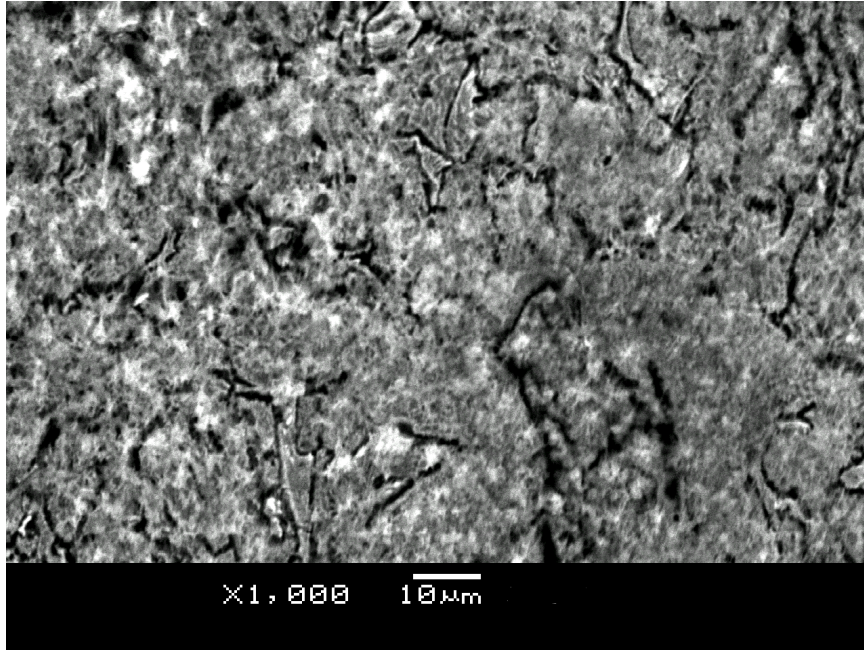
İnhibitör	C (mol/L)	$E_{kor}$ (mV)	$R_s$ (ohm)	$R_t$ (ohm)	% IE	$\theta$
—	—	-464	17,87	181,16	—	—
	$1.10^{-5}$	-535	9,34	322,00	43,7	0,44
	$3.10^{-5}$	-535	13,40	406,55	55,43	0,55
HFB	$5.10^{-5}$	-483	12,51	646,60	72,00	0,72
	$7.10^{-5}$	-524	10,72	820,08	78,00	0,78
	$1.10^{-4}$	-525	12,87	1029,80	82,40	0,82

Nyquist diyagramlarında görülen kapasitif lup anodik ya da katodik korozyon reaksiyonlarında oluşan ara ürünlerle metal yüzeyinin kaplandığını göstermektedir. Çizelge 4'te görüldüğü gibi Schiff bazını içeren ortamlarda elde edilen yük transfer direnci değerleri inhibitör derişimi ile artış göstermektedir. Bu etki yük transfer sürecinin inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda çeliğin çözünme reaksiyonunda hız belirleyen basamak olduğunu göstermektedir [24].

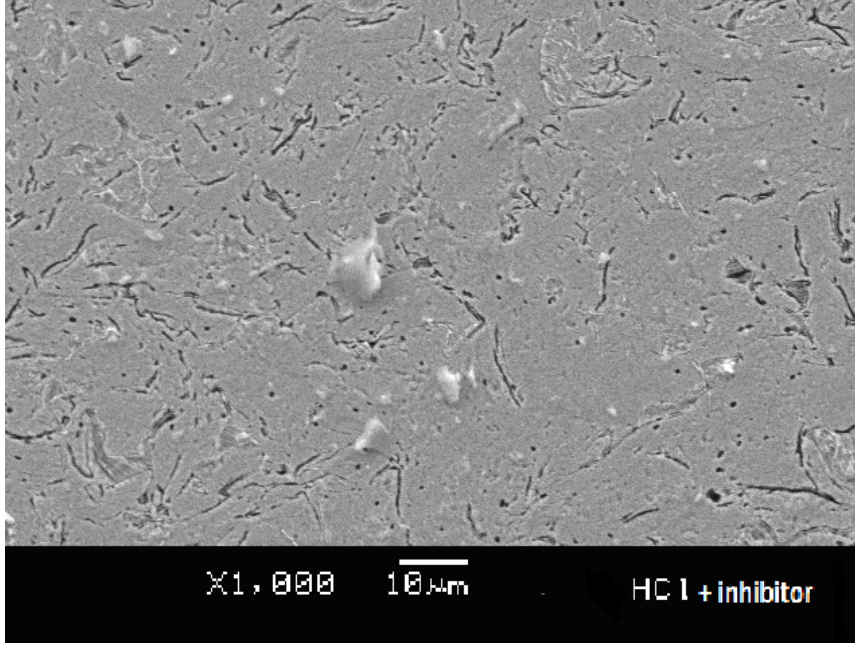
### III.3 Elektron Mikroskopu (SEM) Analiz Deney Sonuçları

Yüzey analizleri için çelik numuneler 0,1M HCl ve  $1 \times 10^{-4}$ M HFB içeren 0,1M HCl çözeltilerinde 24 saat bekletildikten sonra çıkarılıp saf suyla yıkanarak analizlere hazırlanmıştır. Yüzey analizleri için SEM ile alınmış yüzey görüntüleri Şekil 6'da inhibitörsüz ortam, Şekil 7'de HFB inhibitörü içeren ortam için verilmiştir.

Şekillerde verilen SEM görüntüleri incelendiğinde asidik ortamda metal yüzeyinin tümünde aşınma gözlenirken, HFB inhibitörü içeren ortamda aşınmanın belirgin ölçüde azaldığı inhibitör adsorpsiyonu ile metal yüzeyinin korunduğu görülmektedir.



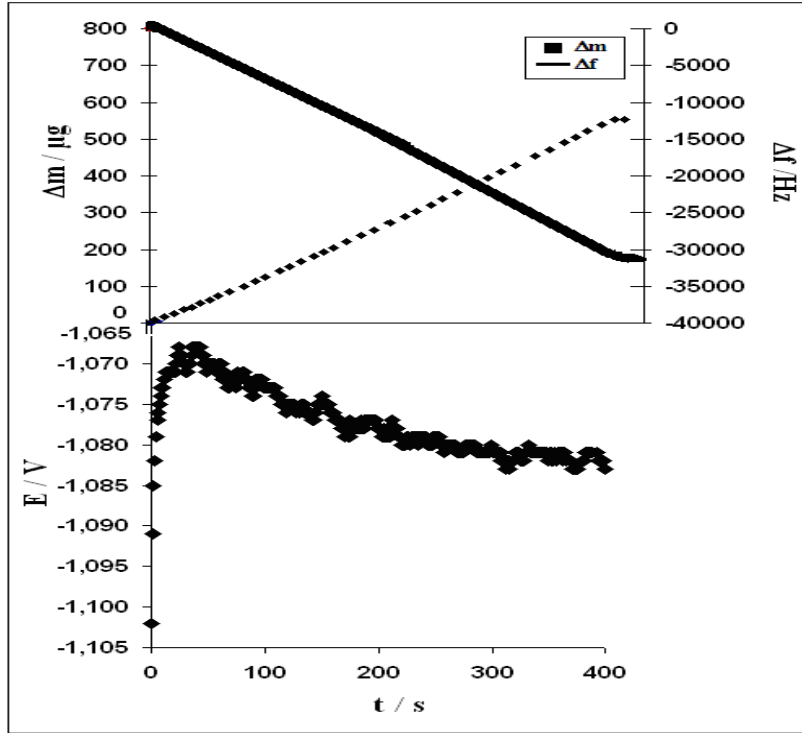
Şekil 6. 0,1M HCl içeren çözelti içerisinde çeliğin SEM görüntüsü.



*Şekil 7. 0,1M HCl+  $1 \times 10^{-4}$  M HFB içeren çözelti içerisinde çeliğin SEM görüntüsü.*

#### **III.4 Elektrokimyasal Kuartz Kristal Mikroterazi (EQCM) Ölçüm Sonuçları**

EQCM testlerini yapabilmek amacıyla öncelikle 5MHz AT-cut Cr/Au kuartz kristal üzerine 1M  $\text{FeSO}_4$  ve 0,17M  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  içeren kaplama banyosunda 20 mA akım yoğunluğunda galvanostatik yöntemle 700nm kalınlığında demir kaplama yapılmıştır. Şekil 8’de kuartz kristal üzerine demirin kaplaması sırasında zamana bağlı frekans değişimi ( $\Delta f$ ), kütle değişimi ( $\Delta m$ ) ve potansiyel (E) değişimlerini gösteren grafikler verilmiştir.

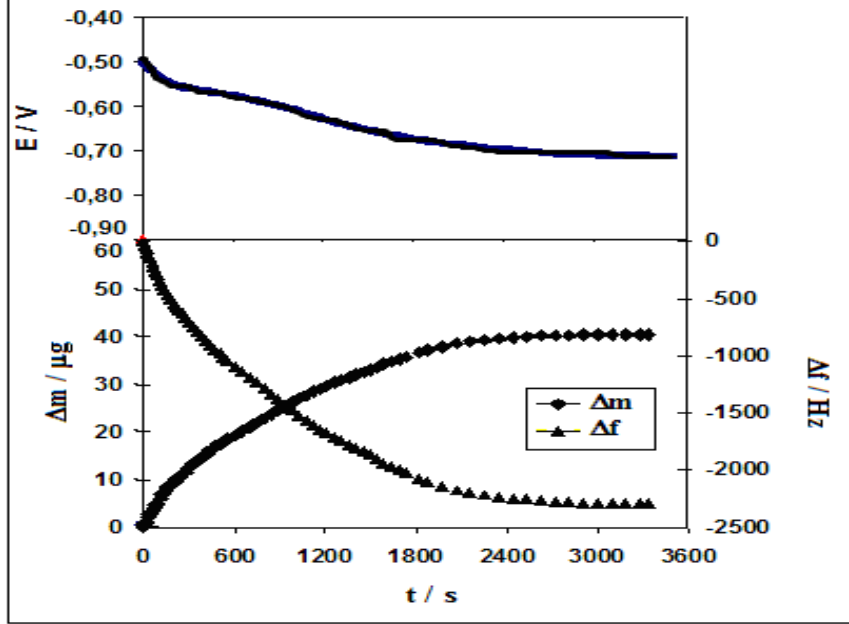


*Şekil 8. EQCM elektrodu üzerine demir biriktirme sürecindeki frekans, kütle ve potansiyelin eşzamanlı değişim grafikleri.*

Şekil 8’de görüleceği gibi uygulanan akımla frekans değerleri azalırken, yüzeyde biriken demir kütlesi artmaktadır. Ayrıca bu değişimlerle eşzamanlı olarak elektrodun potansiyel değerlerinin değişkenlik gösterdiği ve yaklaşık 200 saniye sonunda sabitlendiği görülmektedir. Potansiyel değerinin sabit olması, 200 saniyeden sonra yüzeyin tamamen demirle kaplandığını göstermektedir [25]. 200-400s aralığındaki kütle artışı ise yüzeyde oluşan kaplama kalınlığının artışının bir sonucudur.

Kuartz kristaldeki titreşim frekansının değişiminin ölçülmesine dayanan bu yöntemde Sauerbrey eşitliğinden yararlanarak kristal yüzeyindeki kütle değişimi hesaplanmaktadır (Eşitlik 1). Sauerbrey eşitliğine göre hazırlanan Fe-EQCM elektrodun duyarlık sabiti,  $C_f$  değeri  $56,25 \times 10^6$   $\text{Hz cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$  olarak hesaplanmış ve bulunan değer literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir [26]. Kaplama sonucunda elde edilen Fe-EQCM elektrodu 1 saat inhibitörlü çözeltide

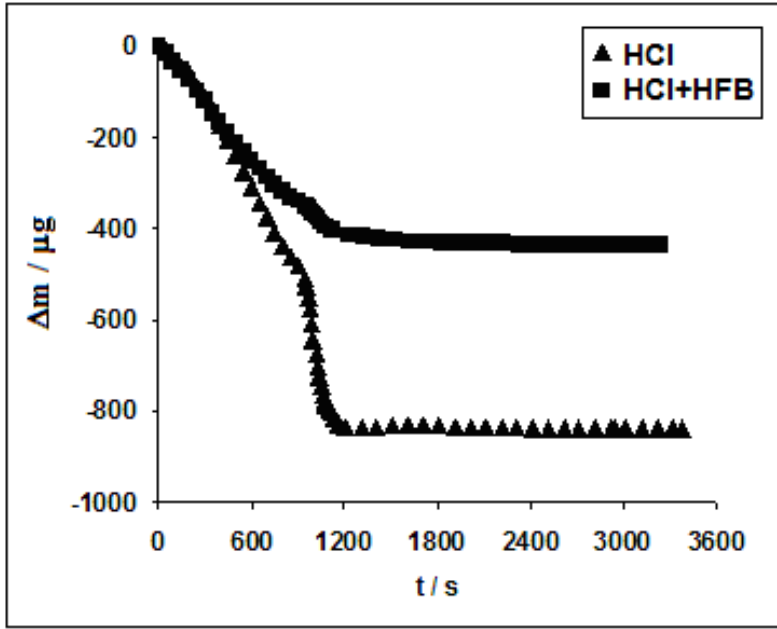
bekletilerek (Şekil 9) inhibitörün yüzeyde biriken miktarı belirlendikten sonra, 1 saat asidik ortamda tutularak metalin çözünme hızı izlenmiştir (Şekil 10).



*Şekil 9.  $1.10^{-4}M$  HFB içeren ortamda Fe-EQCM elektrodunun zamana bağlı kütle, frekans ve potansiyel değişimi grafikleri.*

Şekil 9'da görüleceği gibi elektrot yüzeyine HFB moleküllerinin adsorpsiyonu kütle artışına neden olmaktadır. Başlangıçta adsorpsiyon hızı yüksek olmakla birlikte 2500 saniyeden sonra adsorpsiyon hızı düşmekte, kütle değişimi hızı neredeyse sabitlenmektedir. Bir saat sonunda çözeltiliye 0,1M HCl derişimini sağlayacak asit miktarı eklenerek metalin çözünme hızı, metal yüzeyindeki kütle azalması izlenerek belirlenmiştir (Şekil 10).





*Şekil 10. 0,1 M HCl+1.10<sup>-4</sup>M HFB ve 0,1 M HCl içeren ortamlarında Fe-EQCM elektrodunun zamana bağlı kütle değişimi grafikleri.*

Kristal üzerine kaplanan metal, inhibitörsüz ortamda 1200 sn. sonunda tamamen çözündüğü için daha sonra kütle değişimi gözlenmemektedir.  $1.10^{-4}$ M HFB içeren ortamda ise metalin çözünme hızının düştüğü ve metalin tümü çözünmeden belirli bir değerde sabit kaldığı görülmektedir. HFB'nin asidik ortamda metalin çözünme hızında azalmaya neden olması ve belirli bir değerden sonra kütle değişiminin sabit kalması; bir başka deyişle metalin çözünmesinin önlenmesi, Schiff bazının protonlu ya da protonsız halde metal yüzeyine adsorplanarak aşındırıcı ortam ile metal arasında koruyucu bir bariyer oluşturduğunu göstermektedir.

#### IV. TEŞEKKÜR

Sentezlemiş oldukları bileşiği korozyon testlerinde inhibitör olarak kullanılmak üzere bize sağlayan Anadolu Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç.Dr. Hakan Dal ve Gülşen Türkoğlu'na teşekkürü borç biliriz.

#### V. KAYNAKLAR

- [1] G.Y. Elewady, “Pyrimidine Derivatives as Corrosion Inhibitors for Carbon-Steel in 2M Hydrochloric Acid Solution”, *Int.J.Electrochem. Sci.*, Vol.3, No.10, pp.1149, 2008.
- [2] S.H. Sanad, A.A. Ismail, A.A El-Meligi, “Indole and its derivatives as corrosion inhibitors for C-steel during pickling”, *J. Mater. Sci. Technol.*, Vol.16, No.3, pp.291-296, 2000.
- [3] A. Yurt, A. Balaban, S. Üstün Kandemir, G. Bereket, B. Erk,, “Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel”, *Mater. Chem. and Phys.*, Vol.85, No.2-3, pp. 420–426 , 2004.
- [4] M. Ajmal, A. S. Mideen, M. A. Quraishi, “2-hydrazino-6-methyl-benzothiazole as an effective inhibitor for the corrosion of mild steel in acidic solutions”, *Corros. Sci.*, Vol.36, No.1, pp.79-84, 1994.
- [5] G.K., Gomma, M.H.,Wahdan, “Schiff bases as corrosion inhibitors for aluminium in hydrochloric acid solution”, *Mater. Chem. And Phys.*, Vol.39, No.3, pp. 209-21, 1995.
- [6] G. Hahner, C. Woll, M. Buck, M. Grunze, “Investigation of intermediate steps in the self-assembly of N-Alkanethiols on gold surfaces by soft-X-Ray spectroscopy”, *Langmuir*, Vol.9, No.8, pp. 1955-1958, 1993.
- [7] F. Zucchi, G. Trabenelli, G. Brunoro, “Iron corrosion inhibition in hot 4M HCl solution by t-cinnamaldehyde and its structure-related compounds”, *Corros. Sci.*, Vol.33, No.7, pp.1135- 1139, 1992.
- [8] H. Baba,T. Kodama, “Corrosion inhibition and characteristics of the triazinedithiol surface film on copper under potentiostatic anodisation”, *Corros.Sci.*, Vol.41, No. 1, pp. 1987-2000, 1999.

- [9] C.D. Bain, E.B. Throughton, Y.T. Tao, J. Evall, G.M. Whiteside, J.G. Nuzzo, "Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold", *J. Am. Soc.*, Vol. 111, No. 1, pp. 321-335, 1989.
- [10] K.C. Emregul, R. Kurtaran, O. Atakol, "An investigation of chloride-substituted Schiff bases as corrosion inhibitors for steel", *Corros. Sci.*, Vol 45, No. 12, pp. 2803-2817, 2003.
- [11] J. Teledgi, A. Shaban, E. Kalman, "EQCM study of copper and iron in presence of organic inhibitors and biocides", *Electrochim. Acta*, Vol. 45, pp. 3639-3647, 2000.
- [12] E.M. Sherif, S.M. Park, "Effect of 1,4-naphtaquinone on aluminum corrosion in 0.50M sodium chloride solutions", *Electrochim. Acta*, Vol. 51, pp. 1313-1321, 2006.
- [13] G. Saurbery, "The use of quartz oscillators for weighing thin layers and for micraweighing", *J. Phys.*, Vol. 155, pp. 206-222, 1959.
- [14] A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, "Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 253, No. 2, pp. 919-925, 2006.
- [15] A. El-Sayed, "A study of the inhibiting action of some polymers on the corrosion of iron in acidic media", *Corros. Prev. Control*, Vol. 43, pp. 23-29, 1996.
- [16] M.R. Saleh, A.M. Shams El Din, "Efficiency of organic acids and their anions in retarding the dissolution of aluminium", *Corros. Sci.* Vol. 12, pp. 688-697, 1972.
- [17] A.K. Maayta, N.A.F. Al-Rawashdeh, "Inhibition of acidic corrosion of pure aluminum by some organic compounds", *Corros. Sci.* Vol. 46, pp. 1129-1138, 2004.
- [18] Z. Szlarska-Smialowska, Proceedings of Advanced Study Institute on Electrochemical and Optical Techniques for the Study and Monitoring of Metallic Corrosion (edited by M.G.S. Ferreira and C.A. Melenderes), NATO ASI Series E: Applied Sciences, , Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 203, 285, 1991.
- [19] P.W. Atkins, "Physical Chemistry", 6<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, 857, 1999.
- [20] M. Morad, J. Morvan, J. Pagetti, Proceedings of the 8<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors (8SEIC), Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez V, Suppl. N. 10, 159, 1995.
- [21] H. Shorky, M. Yuasa, I. Sekine, R.M. Issa, El-Baradie, H.Y., Gomma, G.K., "Corrosion inhibition of mild steel by Schiff base compounds in various aqueous solutions: part 1", *Corros. Sci.*, Vol. 40, No. 12, pp. 2173-2186, 1998.

- [22] S.S. Abd-El-Rehim, H.H. Hassan, M.A.Amin, *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 70, pp. 64,2004.
- [23] F. Bentiss, M.Langnee, M. Traisnel, J.C. Hornez, *Corros. Sci.*, Vol.41, pp. 789, 1999.
- [24] E. Khamis, M.A. Ameer, N.M. Alandis, G. Al-Senani, “Effect of thiosemi carbazones on corrosion of steel in phosphoric acid produced by wet process ”, *Corrosion*, Vol. 56, No. 2, pp. 127-138, 2000.
- [25] J. Teledgi, A. Shaban, E. , Kalman, “EQCM study of copper and iron in presence of organic inhibitors and biocides” *Electrochim. Acta*, Vol. 45, pp. 3639-3647, 2000.
- [26] H. Akrouf, L. Bousselmi, E. Triki, S. Maximovitch and F. Dalard, “Adsorption mechanism of non-toxic organic inhibitors on steel in solutions at pH 8 determined by electrochemical quartz crystal microbalance measurements” *Materials and Corrosion*, 56, No. 3,2005