



Ayşen Sarı

Çukurova University, chemaysensari@gmail.com, Adana-Turkey

Reşit Yıldız

Mardin Artuklu University, ryildiz80@gmail.com, Mardin-Turkey

İlyas Dehri

Çukurova University, idehri@cu.edu.tr , Adana-Turkey

<http://dx.doi.org/10.12739/NWSA.2017.12.3.2A0115>

SODYUM DİETİL DİTİYOKARBAMAT TRİHİDRATIN İNHİBİTÖR OLARAK ASİDİK ORTAMDA YUMUŞAK ÇELİK KOROZYONUNA ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

ÖZ

Sodyum Dietil Ditiyokarbamat Trihidrat (SDDT)'ın yumuşak çeliğin (MS) korozyonuna karşı etkinliği 0.5M HCl çözeltisi içinde potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve lineer polarizasyon direnci (LPR) yöntemleri ile araştırılmıştır. Ayrıca MS yüzeyinin morfolojisi inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamda incelenmiştir. İnhibitör etkinliğinin derişime bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon sonuçları çalışılan inhibitörün karma bir inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. MS yüzeyinde SDDT'nin adsorbsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiş ve K_{ads} , ΔG°_{ads} gibi termodinamik parametreler hesaplanıp tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yumuşak çelik, Korozyon, İnhibitör, Langmuir izotermi, Sodyum Dietil Ditiyokarbamat Trihidrat (SDDT)

ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF SODIUM DIETHYL DITHIOCARBAMATE TRIHYDRAT AS A CORROSION INHIBITOR FOR MILD STEEL IN ACIDIC MEDIUM

ABSTRACT

Inhibition performance of sodium diethyidithiocarbaminat trihidrat (SDDT) against corrosion on mild steel (MS) in 0.5M HCl solution investigated by potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear polarization resistance (LPR) methods. The inhibition efficiency increased with increasing of inhibitor concentration. The potentiodynamic polarization results indicated that all the studied inhibitors act as mixed type. SDDT adsorption on the MS surface obeyed the isotherm of Langmuir and the thermodynamic parameters; K_{ads} , ΔG°_{ads} were also calculated and discussed.

Keywords: Mild steel, Corrosion, Inhibitor, Langmuir Isotherm, Sodium Diethyidithiocarbaminat Trihidrat (SDDT)

How to Cite:

Sarı, A., Yıldız, R. ve Dehri, İ., (2017). Sodyum Dietil Ditiyokarbamat Trihidratın İnhibitör Olarak Asidik Ortamda Yumuşak Çelik Korozyonuna Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi, *Technological Applied Sciences (NWSATAS)*, 12(3):87-94, DOI: 10.12739/NWSA.2017.12.3.2A0115.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

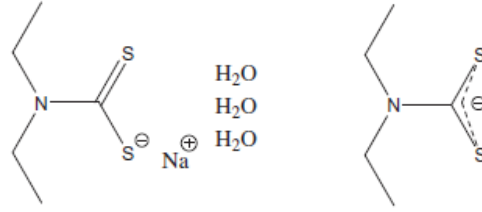
Yumuşak çelik, makine ve endüstri alanında kapsamlı bir kullanım alanıyla ekonomik açıdan ciddi bir değere sahiptir. Endüstriyel işlemlerde istenmeyen yağ, pas ve diğer kirlilikleri metal yüzeyinden temizlemede hidroklorik asit ve sülfürik asit gibi asitler kullanılır [1 ve 3]. Bu asit çözeltileri metal yüzeyine oldukça zarar vererek korozyona neden olur [3 ve 5]. Korozyona karşı organik inhibitör kullanımı hem ekonomik hem de kolay bir uygulamadır [6]. İnhibitör molekülleri yüzeyi bir film tabakası gibi kaplayarak metalin çözünmesini engellemektedirler [7]. İnhibitör olarak seçilen moleküllerin yapısında genellikle elektron yoğunluğu yüksek fosfor, kükürt, azot, oksijen gibi hetero atomlar ve π bağları bulunmaktadır [8]. İnhibitörün moleküler yapısında elektron yoğunluğu fazla olan, verici atomlar ve π orbitalleri vasıtasıyla adsorpsiyonla metal yüzeyiyle etkileşerek metali korozyona karşı korur [9]. Genellikle elektronegatif grupların kimyasal adsorpsiyonun kenetleme (koordine bağ) merkezi olduğu düşünülür. Moleküllerin inhibisyonları metal yüzeyine adsorplanabilme yeteneğine bağlıdır. Metal yüzeyine tutunarak adsorplanan organik moleküller yüzeydeki elektriksel çift tabakayı değiştirirler [9]. İnhibitörlerin metal yüzeyi ile etkileşimi kimyasal, fiziksel veya hem fiziksel hem de kimyasal olabilir. Çalışılan inhibitör molekülünün yapısında kükürt, azot ve π bağının olması ve bu şekilde yüksek elektron yoğunluğuna sahip olan yerlerinden metal yüzeyine adsorbe olması büyük avantaj sağlamaktadır.

2. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ (RESEARCH SIGNIFICANCE)

Yumuşak çelik, geniş uygulama alanı ile makina ve endüstri de oldukça yaygın kullanım alanına sahiptir. Hidroklorik asit (HCl) endüstriyel işlemlerde; yüzeyi temizleme, asitleme, ekstraksiyon, yağ ve gaz işlemlerinin kimyasal ve petrokimyasal işlemlerinde kullanılır. Bu durum ise ortam koşullarının agresif olmasına ve korozyon hızının büyük ölçüde artmasına neden olmaktadır. Organik inhibitör kullanımı ucuz ve etkili bir yöntem olup ortama eklenen az miktardaki inhibitörün korozyon hızını ciddi ölçüde düşürüp yüzeyi etkili olarak koruduğu çalışmada görülmektedir. Bu çalışmada çeşitli elektrokimyasal teknikler kullanarak Sodyum Dietil Ditiyokarbamat Trihidratın 0.5M HCl çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin korozyonuna etkisi araştırılmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL METHOD-PROCESS)

0.5M HCl çözeltisi içinde yumuşak çeliğin korozyonuna Sodyum Dietil Ditiyokarbamat Trihidratın inhibitörünün farklı derişimlerde (0.5mM, 1mM, 5mM, 10mM) inhibisyon özelliklerinin incelenmiştir. Çalışma elektrodu silindirik metal çubuklardan 5cm 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 elektrodun yüzey alanı 0.5cm^2 'dir. C(%0.17), Mn(%1.40), P(%0.045), S(%0.045), N(%0.009) ve Fe(%98.376) içeriği olan yumuşak çelik kullanılmıştır. Bütün ölçümlerden önce elektrotun çalışma yüzeyi mekanik parlatıcı ile değişik tanecik boyutlu zımpara kağıdı kullanarak parlatılmış ve çözeltiliye daldırılmadan önce saf su ile temizlenerek, filtre kağıdı ile kurutulduktan sonra farklı derişimler de (SDDT) içeren 0.5M HCl çözeltilerine daldırılarak ölçümler alınmıştır.



Şekil 1. İnhibitörün yapısı; Sodyum Dietil Ditiyokarbamat Trihidrat (SDDT)

(Figure 1. Molecular structure of SDDT; Sodium diethyl thiocarmate trihydrate)

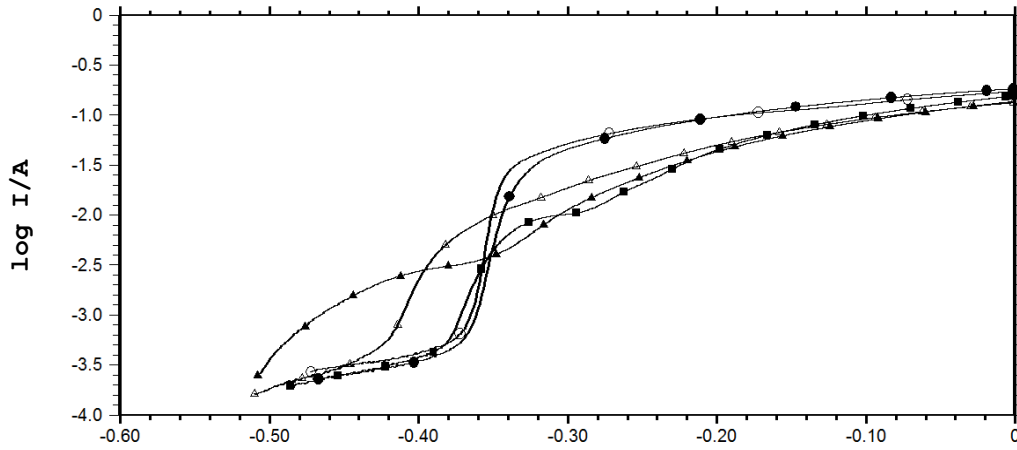
3.1. Deney Düzenneği (Experimental Process)

Alternatif akım impedansı tekniğinde, deneyler korozyon potansiyelinde, 10^5 - 10^{-2} Hz frekans aralığında 10mV genlik kullanılarak yapılmıştır. Bütün elektrokimyasal ölçümler, çalışma elektrotunun atmosfere açık koşullarda elektrolit ortamında 1 saat bekletme süresi sonunda alınmıştır. Ölçümler üç elektrot tekniği ile CHI 604A model elektrokimyasal analizör kullanılarak yapılmıştır. Karşı elektrot olarak 2cm^2 yüzey alanına sahip platin ve Ag/AgCl (3M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Elde edilen veriler Nyquist ve Bode diyagramları şeklinde gösterilmiştir. Lineer polarizasyon direnci belirleme ölçümlerinde korozyon potansiyelinden 10mV daha negatif değerden başlanarak, 10mV daha pozitif potansiyele kadar olan aralık 1mV tarama hızıyla taranarak elde edilmiştir. Polarizasyon direnci değerleri, elde edilen eğrilerin eğiminden hesaplanmıştır. Akım potansiyel eğrilerinin elde edilmesinde anodik akım-potansiyel eğrileri, elde edilmiştir. Çalışılan ortamlarda korozyon potansiyelleri belirlenmiş, daha sonra 1mV/s tarama hızı ile açık devre potansiyelinden 0V'a kadar polarize edilerek anodik eğri elde edilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (FINDINGS AND DISCUSSIONS)

4.1. Akım Potansiyel Eğrileri (Potentiodynamic Polarization Curves)

Atmosfere açık koşullarda Sodyum Dietil Ditiyokarbamat Trihidrat (SDDT)'ın yumuşak çeliğin korozyonuna inhibitör etkisi 0.5M HCl çözeltisi içinde farklı derişimlerde (0.5mM, 1mM, 5mM, 10mM) elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri Şekil 2'de verilmiştir. İnhibitörsüz ortamda açık devre potansiyelinde anodik yöne doğru akım artış demiri yükseltgenmesine karşılık gelmektedir. Bu eğrilerden anlaşıldığı gibi inhibitör yüzeyi belli bir potansiyel aralığında oldukça iyi korunmuştur. Artan potansiyel ile metal yüzeyi açılmaya başlamıştır.



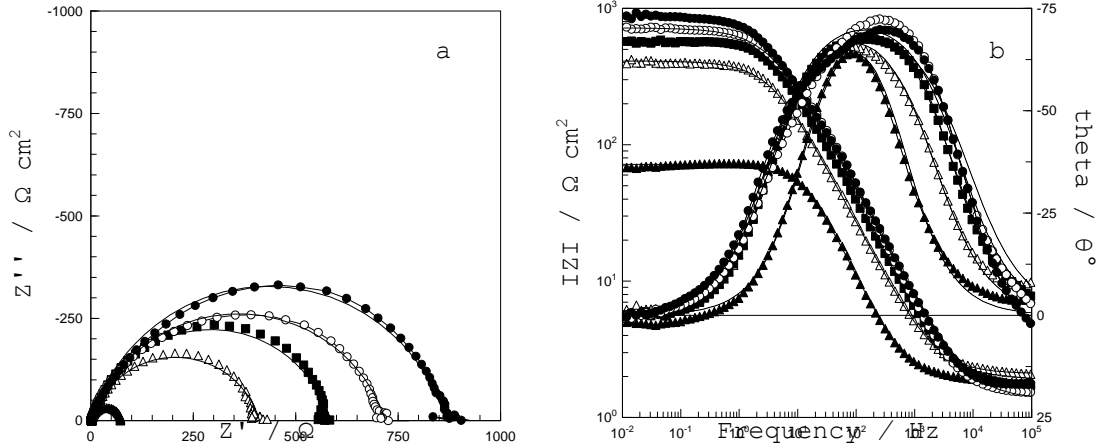
Şekil 2. 0.5M HCl (▲) çözeltisi ve farklı derişimlerde SDDT içeren (0.5(Δ), 1(■), 5(○), 10mM(●) çözeltisinden elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri

(Figure 2. Potentiodynamic polarization curves of MS electrode obtained in 0.5M HCl solution (▲) and containing 0.5(Δ), 1(■), 5(○), 10mM(●) SDDT)

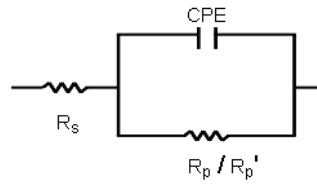
4.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ve Lineer Polarizasyon Direnci (Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements and Linear Polarization Resistance)

Şekil 3'de 0.5M HCl çözeltisinde ve 0.5M HCl çözeltisine 10mM SDDT eklenmesiyle elde edilen (a)Nyquist diyagramı ve (b)Bode diyagramı verilmiştir. Şekil 3.a'da görüldüğü gibi inhibitör içermeyen ortamda elde edilen Nyquist diyagramından belirlenen $72\Omega\text{cm}^2$ 'lik direnç değeri ortama 10mM SDDT eklenmesiyle $864\Omega\text{cm}^2$ 'ye yükselmiştir. Şekil 3.a'da Nyquist diyagramından bulunan değerler kullanılarak; inhibitörsüz ortam için hesaplanan çift tabaka kapasitansı (CPE değeri) $266 \cdot 10^{-6}\text{s}^n\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$ olup inhibitörlü ortamda $101 \cdot 10^{-6}\text{s}^n\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$ düşmüştür. Çift tabaka kapasitansında önemli bir düşme kaydedilmiştir. SDDT'nın inhibisyon etkinliği %91.47 olarak bulunmuştur. EIS ölçümünde R_p değerindeki ciddi artış inhibitör derişiminin artmasıyla ilgili olup, inhibitörün korozyon reaksiyonunu etkili olarak engellediğini gösterir. Şekil 3.b'de Bode eğrileri verilmiştir. Bu eğriler şekil 3.a'daki Nyquist diyagramında görülen tek lupların doğruluğunu kanıtlamaktadır. Aynı zamanda inhibitör derişiminin artmasıyla artan faz açıları da inhibitörün yüzdeyi kapatarak etkin olduğunu göstermektedir.

Korozyon reaksiyonu, metal/çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen yük transferi kontrolünde olduğu zaman elde edilen eğrinin gerçek impedans ekseninde en düşük ve en yüksek frekans bölgeleri arasındaki fark yük transfer direncine karşılık gelir. Metal-asit çözeltisi ara yüzeyinde oluşan elektriksel eşdeğer devre Şekil 4'de gösterilmiştir. Burada R_s çözelti direncini, R_p polarizasyon direnci ($R_p' = R_p (R_{ct} + R_d + R_a + R_f)$), R_a birikinti direnci, R_f film direncini, R_d difüz tabaka direnci, n değeri ise faz kaymasını göstermektedir. Burada uygun bir fit yapabilmek için CPE sabit faz elementi kullanılmıştır.



Şekil 3. 0.5M HCl (▲) çözeltisi ve farklı derişimlerde SDDT içeren (0.5(Δ), 1(■), 5(○), 10(●)mM) çözeltisinden elde edilen Nyquist (a) ve Bode diyagramları (b), (-) fit çizgisi.
(Figure 3. Nyquist (a) and Bode (b) plots of MS electrode obtained in 0.5M HCl solution (○) (inset) and containing (0.5(Δ), 1(■), 5(○), 10(●)mM) SDDT (solid lines show fitted results)



Şekil 4. Metal/çözelti ara yüzeyinin eşdeğeri olarak kullanılan devre
(Figure 4. Electrical equivalent circuit diagrams used to modeling metal/solution interface)

Nyquist diyagramlarından belirlenen impedans parametreleri Zview programı kullanılarak fit edilmiş veriler, verilerin elektriksel alan değerlerinden elde edilen veriler ve yüzde inhibisyon etkinliği (%İE) değerleri Tablo 1. de verilmiştir. Tablo 1.'de verilen yüzde inhibisyon etkinlikleri, Nyquist diyagramlarından belirlenen polarizasyon direnci değerleri kullanılarak aşağıda verilen birinci bağıntıya göre belirlenmiştir.

$$\%İE = \left(\frac{R_p' - R_p}{R_p'} \right) \times 100 \quad (1)$$

R_p' ve R_p sırasıyla inhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda belirlenen polarizasyon dirençleridir.

Tablo 1. 0.5M HCl içerisinde inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda korozyon potansiyeli, Lineer Polarizasyon Dirençleri (LPR) (R_p^*), polarizasyon dirençleri (R_p), yüzde etkinlik (%İE) ve sabit faz elementi (CPE) değerleri

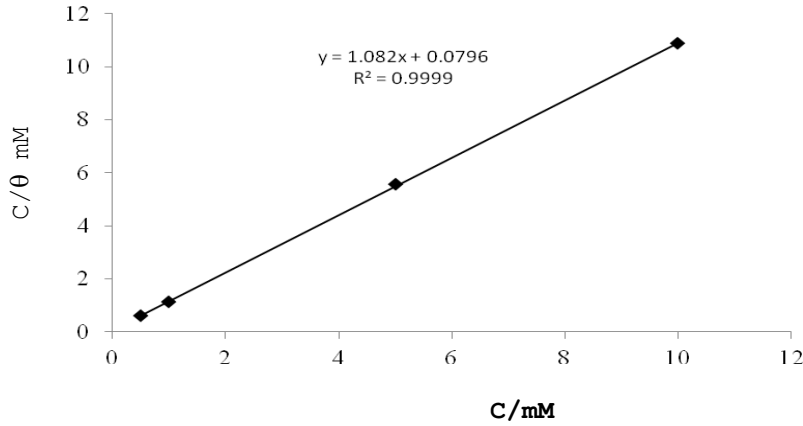
Table1. Electrochemical parameters for MS electrode corresponding to the EIS and LPR data in 0.5M HCl solution in the absence and presence of SDDT

C (mM)	EIS			LPR	
	R_p (Ωcm^2)	CPE ($10^6\text{s}^n\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$)	%İE	R_p^* (Ωcm^2)	%İE
0.0	72	266	-	71	-
0.5	410	184	82.44	416	82.93
1.0	582	120	87.63	625	88.64
5.0	718	121	89.97	714	90.05
10.0	864	101	91.67	833	91.47

Tablo 1'de görüldüğü gibi inhibitör derişimi artarken R_p değerlerinin artması ile CPE değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum dielektrik sabiti azalmasından ya da elektriksel çift tabaka kalınlığının artmasından kaynaklanmaktadır [10]. 0.5M HCl çözeltisi içinde SDDT moleküllerinin metal-çözelti ara yüzeyine adsorplanarak korozyon reaksiyonunu önlemeye çalıştıklarını göstermektedir.

4.3. Adsorpsiyon İzotermi (Adsorption Isotherm)

İnhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla Tablo 1'deki farklı derişimlerden SDDT inhibitörünün kaplama kesri (θ) ve yüzde inhibisyonlarından %İE faydalanarak Lagmuir izotermine uygulanmıştır. C'ye karşı grafiğe geçirilen C/θ değişiminin doğrusal olması ($R^2=0.9999$) adsorpsiyon eşitlik (2) ile verilen Lagmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir.



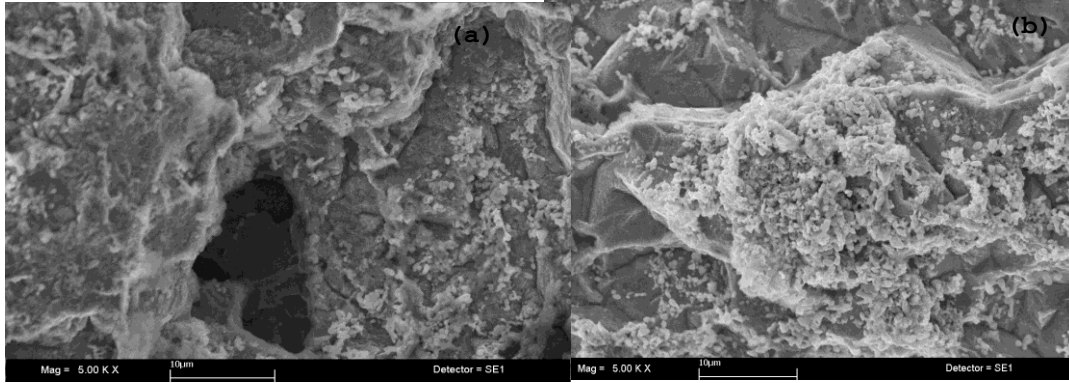
Şekil 5. Lagmuir adsorpsiyon izotermi
(Figure 5. Langmuir adsorption isotherm)

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + \theta \quad (2)$$

Bu eşitlikte C inhibitörün derişimi olup K_{ads} değeri $12.56 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon serbest enerjisi aşağıdaki üçüncü eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (3)$$

ΔG_{ads} değeri -33.34 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon serbest enerjisinin işaretinin negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğu ve değerinin yüksek olması inhibitör molekülleri ve metal yüzeyi arasında güçlü etkileşimlerin olduğunu göstermektedir [11 ve 12]. Atmosfere açık koşullarda inhibitörsüz ve 10 mM SDDT içeren çözeltilerde yumuşak çelik elektrotun 120 saat bekletildikten sonra çekilen SEM görüntüleri Şekil 6'da görülmektedir. Şekil 6 a da görüldüğü gibi inhibitörsüz ortamda metal yüzeyinde çok sayıda çukurcuk ve hasarın olduğu gözlenmiştir ancak Şekil 6 b de 10 mM SDDT içeren ortamda metalin yüzeyinin daha düz olduğu ve metali koruduğunu göstermektedir.



Şekil 6. a) 0.5M HCl çözeltisi b) 0.5M HCl+10mM SDDT içeren çözeltilerde yumuşak çelik elektrotun SEM görüntüleri
Figure 6. SEM images of MS samples: after immersion for 120 h (a) in 0.5M HCl solution without inhibitor (b) in 0.5M HCl solution in the presence of 10mM SDDT

5. SONUÇ VE ÖNERİLER (CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS)

0.5M HCl ve 0.5mM, 1mM, 5mM, 10mM SDDT içeren çözeltilerde elde edilen sonuçlar;

- 0.5M HCl çözeltisi içerisine SDDT'nin eklenmesi yumuşak çeliğin korozyon hızı yavaşlatmaktadır. İnhibitör derişiminin artmasıyla korozyon hızı yavaşlamaktadır.
- EIS ve LPR ölçümlerinden belirlenen sonuçlara göre SDDT yumuşak çeliğin polarizasyon direncini arttırmakta ve buna bağlı olarak inhibisyon etkinlikleri de artmaktadır.
- İnhibitör molekülleri yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturmaktadır. İnhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır.
- Yumuşak çeliğin 0.5M HCl çözeltisi içindeki korozyonuna inhibitör etkisi, yapılan deneyler içerisinde en yüksek konsantrasyon olan 10mM SDDT molekülünde inhibitör etkinliği %91.47 olarak hesaplanmıştır.

TEŞEKKÜRLER (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışmayı destekleyen Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi programına, SEM analizleri için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezine ve Mardin Artuklu Üniversitesi Proje Birimine teşekkür ederiz.

NOT (NOTE)

Bu çalışma 5-7 Ekim 2016 tarihleri arasında Bayburt'ta düzenlenen 14. Uluslararası Korozyon Sempozyumunda sunulmuştur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Yıldız, R., Döner, A., Doğan, T., and Dehri, İ., (2014). Experimental Studies of 2-pyridinecarbonitrile as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Corros. Sci.*, 82, 125-132.
2. Yıldız, R., Doğan, T., and Dehri, İ., (2014). Evaluation of Corrosion Inhibition of Mild Steel in 0.1 M HCl by 4-amino-3-hydroxynaphthalene-1-sulphonic acid. *Corros. Sci.*, 85, 215-221.
3. Özcan, M., Karadağ, F., and Dehri, I., (2008). Interfacial Behavior of Cysteine between Mild Steel and Sulfuric Acid as Corrosion Inhibitor. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 1387-1392.
4. Xu, B., Liu, X., Yin, X., Yang, W., and Chen, Y., (2013). Experimental and Theoretical Study of Corrosion Inhibition of 3-pyridinecarbozalde thiosemicarbazone for Mild Steel in Hydrochloric Acid. *Corros. Sci.*, 74, 206-213.
5. Ghailane, T., Balkhmima, R.A., Ghailane, R., Souizi, A., Tourir, R., Ebn Touhami, M., Marakchi, K., and Komiha, N., (2013). Experimental and theoretical studies for mild steel corrosion inhibition in 1 HCl by two new benzothiazine derivatives. *Corros. Sci.*, 76, 317-324.
6. Zhang, K., Xu, B., Yang, W., Yin, X., Liu, Y., and Chen, Y., (2015). Halogen-Substituted Imidazoline Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Corros. Sci.*, 90, 284-295.
7. Mahdavian, M. and Ashhari, S., (2010). Corrosion Inhibition Performance of 2-mercaptobenzimidazole and 2-Mercaptobenzoxazole Compounds For Protection of Mild Steel In Hydrochloric Acid Solution. *Electrochim. Acta.* 55, 1720-1724.
8. Kumar, B.P. and Mohana, K.N., (2014). Corrosion Inhibition Efficiency and Adsorption Characteristics of some Schiff Bases at Mild Steel/Hydrochloric Acid Interface. *J. Taiwan Inst. of Chem. Eng.*, 45, 1031-1042.
9. Yıldız, R., (2015). An Electrochemical and Theoretical Evaluation of 4,6-diamino-2-pyrimidinethiol as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl solutions. *Corrosion Science*, 90, 544-553.
10. Sığırcık, G., Tüken, T., and Erbil, M., (2016). Assessment of the Inhibition Efficiency of 3,4-diaminobenzonitrile against the Corrosion of Steel. *Corros. Sci.*, 102, 437-4.
11. Sığırcık, G., Tüken, T., and Erbil, M., (2015). Inhibition Efficiency of aminobenzonitrile Compounds on Steel Surface. *Appl. Surf. Sci.*, 324, 232-239.
12. Tüken, T., Demir, F., Kıcıır, N., Sığırcık, G., and Erbil, M., (2012). Inhibition Effect of 1-ethyl-3 methylimidazolium dicyanamide against Steel Corrosion. *Corros. Sci.*, 59, 110-118.