

YUMUŞAK ÇELİĞİN KOROZYON İNHİBİTÖRLERİNE KLOROANİLİNDEN SENTEZLENEN YENİ BİR ÖRNEK: 2-[(2,5- DİKLOROFENİLİMİNO)METİL]FENOL

Demet ÖZKIR^{1,2} (ORCID: 0000-0002-8096-5755)*

¹Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde, Türkiye

²Ulukışla Meslek Yüksekokulu, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Ulukışla, Niğde, Türkiye

Geliş / Received: 31.12.2017
Kabul / Accepted: 22.01.2018

ÖZ

Kloroanilin türevli yeni bir 2-[(2,5-diklorofenilimino)metil]fenol (CPMP) Schiff bazı literatürdeki metotlara göre sentezlenmiş ve bu çalışmada CPMP'nin 1,0 M HCl çözeltisi içerisinde 298 K'de yumuşak çeliğin korozyonuna inhibitör etkisi, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), lineer polarizasyon direnci (LPR) ve potansiyodinamik polarizasyon eğrileri yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Farklı derişimlerin zaman parametreleriyle değişimini incelemek amacıyla EIS tekniği ile Nyquist eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerin de yarım elips şeklinde oldukları görülmüştür. CPMP'nin adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi edinmek amacıyla EIS tekniğiyle metalin sıfır yük potansiyeli belirlenmiştir. CPMP'nin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyon izoterminde yararlanarak termodinamik adsorpsiyon parametreleri hesaplanmıştır. Yumuşak çelik elektrotların yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve yüzey morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey esnekliği hakkında önemli bilgiler veren atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelenmiştir. EIS bulguları ile yüzey analiz sonuçları birbirini desteklemektedir.

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, yumuşak çelik, asidik korozyon, taramalı elektron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu

A NEW EXAMPLE OF MILD STEEL CORROSION INHIBITORS SYNTHESIZED FROM CHLOROANILINE: 2-((2,5- DICHLOROPHENYLIMINO)METHYL)PHENOL

ABSTRACT

In this study according to literature methods, a new Schiff base derived from chloroaniline namely 2-[(2,5-dichlorophenylimino)methyl]phenol (CPMP) has been synthesized and investigated on mild steel in 1.0 M HCl solution at 298 K by using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), linear polarization resistance (LPR) and potentiodynamic polarization techniques. Nyquist curves have been obtained with the EIS and have been found to be semi-elliptical. In order to get information about the adsorption mechanism of CPMP, the potential of zero charge of metal is determined by using EIS. The CPMP's adsorption to the mild steel surface has been seen to obey Langmuir adsorption isotherm. Thermodynamic adsorption parameters have been calculated using adsorption isotherm. The surface morphology of mild steel electrodes have been examined by using scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM), giving important information about surface morphology, surface roughness and surface elasticity. EIS and surface analysis results are supported each other.

Keywords: Schiff base, mild steel, acidic corrosion, scanning electron microscope, atomic force microscope

*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: +90 388 225 4053; e-mail / e-posta: dozkir@ohu.edu.tr

D. ÖZKIR

1. GİRİŞ

Korozyon kısaca, metalik malzemelerin çevreleriyle etkileşmesi sonucu metalik karakterini yitirmesi olayıdır. Tüm teknik metaller doğada, cevher olarak adlandırılan oksitleri ve sülfürleri halinde bulunurlar. Doğada buldukları halleri ile en düşük enerji ve en yüksek düzensizliğe sahiptirler [1]. Metalik malzemeler denetimsiz bırakıldıklarında doğadaki kararlı hallerine kendiliğinden dönmeye çalışırlar. Bu dönüş olayı da korozyonun bir başka ifade şeklidir. Korozyon kayıpları, gelecek nesillerin kullanacağı kaynakları bugünden bitirmek anlamına gelmektedir. Aslında korozyon kaçınılmaz doğal bir afettir ve bu afete karşı da mücadele edilmelidir [2]. Korozyonu önlemede değişik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler içinde inhibitör uygulamalarının önemi çok büyüktür.

İnhibitör, korrozif ortama eklendiği zaman korozyon hızını azaltan maddelerdir. Etkileri, anodik ve/veya katodik tepkimeleri yavaşlatarak korozyon hızını azaltma şeklindedir. Organik maddelerin inhibitör özelliği gösterebilmeleri için öncelikle metal yüzeyinde adsorplanmaları gerektiğinden, adsorplanabilme özelliklerinin yapıları ile olan ilişkileri ve adsorplanabilme potansiyelleri çok önemlidir [3]. İnhibitörlerin işlevleri, metal yüzeyini kapatarak metal/ortam ara yüzeyinin direncini artırmaktır. Kimyasal maddelerin yapısal özellikleri düşünülerek yapılan birçok inhibitör araştırması, inhibitör etkinliklerinin, moleküllerin yapılarına ve molekül üzerinde bulunan polar gruplara bağlı olduğunu göstermiştir. Organik maddelerin inhibitör özelliği gösterebilmeleri için öncelikle metal yüzeyinde adsorplanmaları gerekmektedir. Korozyon çalışmalarında Schiff bazlarının tercih edilme sebepleri, sentezleri sırasında yan ürün oluşumunun az olması, yüksek saflıkta elde edilebilmeleri, π -orbitalleri içermesi, ucuz ve kolay elde edilebilmeleridir.

Bu çalışmada kloroanilinden yola çıkarak elde edilen yeni bir Schiff bazı 2-[(2,5-diklorofenilimino)metil]fenol (CPMP) bileşiğinin sentezi (Şekil 1) ve bu bileşiğin 1,0 M HCl'li ortamda yumuşak çeliğin korozyonu üzerine inhibitör olarak etkisini incelemek amaçlanmıştır. Değişik derişimlerde elektrokimyasal yöntemler uygulanarak CPMP molekülünün yumuşak çelik yüzeyinde hangi adsorpsiyon izotermine uyacak şekilde adsorplandığını bazı termodinamik parametreleri belirleyerek, metal yüzeyinin hangi yükü yüklediğini bulmak hedeflenmiştir. Bu çalışmaların sonucunda, sentezlenen Schiff bazının uygulamaya yönelik, zararlı ve toksik özelliği olmayan, etkinliği yüksek bir inhibitör madde olduğu gösterilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

Bu çalışmada sentezlenen bileşiğin ¹H-NMR ve FT-IR spektrumları Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Bruker marka 400 MHz'lik NMR cihazı ve Perkin-Elmer marka 400 FT-IR/FT-FIR model cihazında alınmıştır. Elektrotların yüzey fotoğrafları yine Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Leo 440 model taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve Veeco Multimode 8 Nanoscope 3D model AFM cihazı ile çekilmiştir. Sentezlenen Schiff bazının yapı ve erime noktası tayini de Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarında bulunan Shimadzu marka A 160 model çift ışın yollu UV-Vis spektrofotometresi ve Electrothermal marka A9100 model maksimum 400°C'e kadar ölçüm yapabilen 1°C'e duyarlı cihaz kullanılarak belirlenmiştir. Tüm kimyasallar, reaktifler ve çözücüler Sigma-Aldrich (Steinheim, Almanya) ve Merck (Darmstadt, Almanya) marka kullanılmıştır.

2.2. İnhibitör Sentezi ve Yapı Tayini

İnhibitör etkisi çalışılan CPMP, 2,5-dikloroanilin ve 2-hidroksibenzaldehit'in kondensasyon tepkimesi sonucu literatüre göre sentezlenmiştir (Şekil 1) [4, 5].

Sentezlenen Schiff bazının fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıda verilmiştir.

Oluşan CPMP'nin **rengi**: Açık sarı kristal,

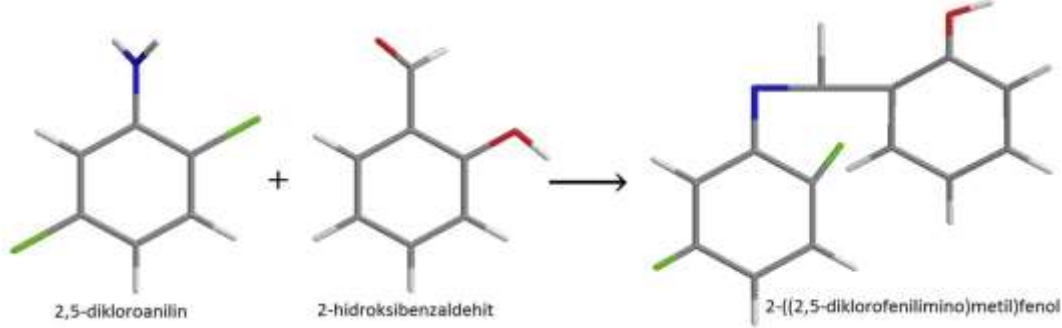
Oluşan CPMP'nin **erime noktası**: 108,8-109,6°C

Oluşan CPMP'nin **kütlesi-verimi**: 1,0305 g ve %77.

CPMP'nin FTIR (KBr, cm⁻¹) spektrumunda yeni oluşan -C=N- piki 1611 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Aldehitin yapısında bulunan Ar-OH sübstituentinden gelen pik 3200 cm⁻¹'de görülmüştür. 2,5-Dikloroanilin'in yapısındaki -NH ve 2-hidroksibenzaldehit'in -C=O gerilmesine ait pikler sırasıyla 3432 cm⁻¹ ve 1660 cm⁻¹ CPMP'nin spektrumunda da görülmüştür. 731 cm⁻¹ ve 747 cm⁻¹'de gözlenen pikler ise -C-Cl gruplarına ait gerilme pikleridir. Sonuç olarak, 2,5-dikloroanilin'in -NH gerilmesine ve 2-hidroksibenzaldehit'in -C=O

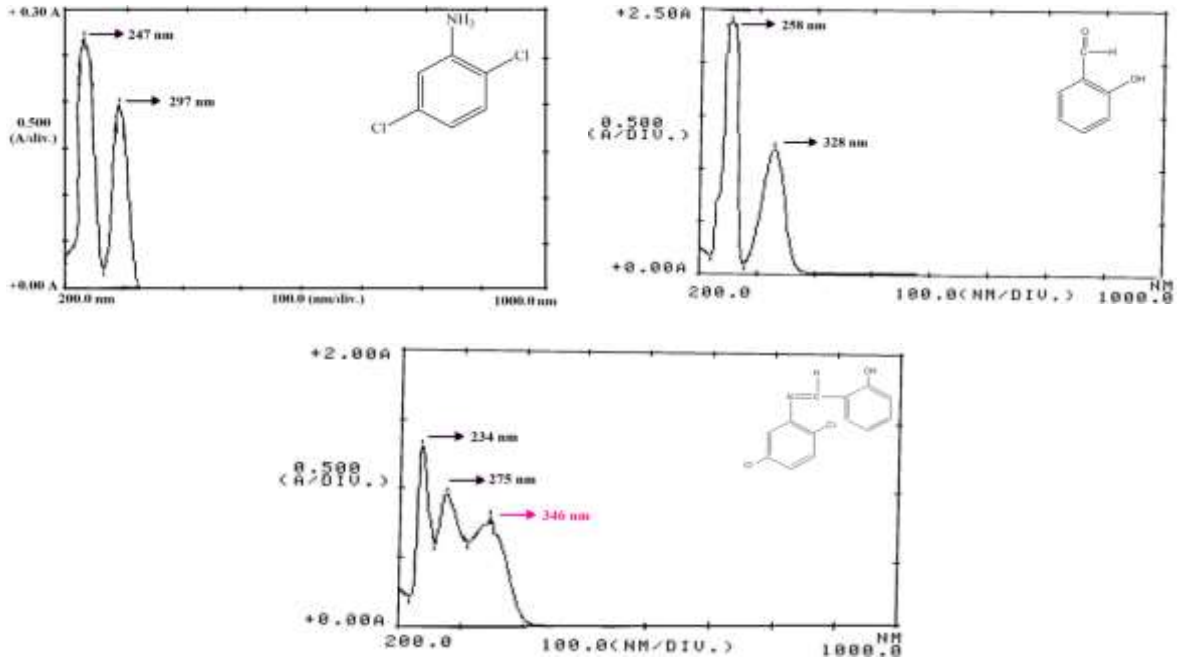
YUMUŞAK ÇELİĞİN KOROZYON İNHİBİTÖRLERİNE KLOROANİLİNDEN SENTEZLENEN YENİ BİR ÖRNEK: 2-[(2,5-DİKLOROFENİLİMİNO)METİL]FENOL

gerilmesine ait piklerin Schiff bazı spektrumunda görülmemesi; aromatik amin ve aldehit arasında bir kondensasyon tepkimesinin gerçekleştiğini ve CPMP'nin oluştuğunu doğrulamaktadır. FT-IR sonuçları literatür verileriyle uyumludur [6, 7].



Şekil 1. CPMP'nin sentez tepkimesi

UV-Vis spektrofotometresiyle, 1×10^{-5} M 2,5-dikloroanilin, 2-hidroksibenzaldehit ve CPMP Schiff bazı moleküllerinin etil alkoldeki 200 nm ile 1000 nm dalga boyu arasındaki UV-vis absorpsiyon spektrumları Şekil 2'de görülmektedir.



Şekil 2. 2,5-Dikloroanilin, 2-hidroksibenzaldehit ve CPMP Schiff bazının UV-Vis. spektrumları

2,5-Dikloroanilin'in UV-Vis spektrumunda benzen bileşiklerinin UV-Vis spektrumları, kullanılan çözücülere ve halkadaki süstitüentlere göre değişkenlik gösterdiğinden 247 nm ve 297 nm'de gözlenen pikler benzendeki (konjüge çift bağların) $\pi-\pi^*$ geçişlerini ve yapısında bulunan amin grubundaki $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan absorpsiyon bantlarıdır [8].

2-Hidroksibenzaldehit'in UV-Vis. spektrumunda 258 nm ve 328 nm'de pik gözlenmektedir. Bu pikler ise konjüge çift bağların $\pi-\pi^*$ elektronik geçişine karşılık gelmektedir. Sentezlenen CPMP'nin Şekil 2'deki UV-Vis. spektrumunda 2,5-dikloroanilin ve 2-hidroksibenzaldehit'in karakteristik piklerine ek olarak 346 nm'de $-C=N$ bağının $n-\pi^*$ geçişine ait yeni bir pik görülmektedir. Bu yeni oluşan pik, literatürde de belirtildiği gibi Schiff bazının başarılı bir şekilde sentezlendiğinin bir başka kanıtıdır [9-12].

CPMP'nin ^1H-NMR ($CDCl_3$, δ ppm) spektrumunda saptanan önemli pikleri: 4,15 [s, 1 Ar-O-H]; 6,97-7,47 (m, Ar-7H); 8,62 (s, 1H, HC=N). Aromatik halkaya bağlı OH grubunun hidrojeni 4,15 ppm'de singlet (s) pik olarak görülmektedir. Aromatik halkaya bağlı 7 H'nin multipllet (m) pikleri 6,97-7,47 ppm'de gözlenmektedir. Yeni

D. ÖZKIR

sentezlenen CPMP'nin imin grubuna bağlı hidrojen 8,62 ppm'de singlet pik halinde görülmesinden aldehit ve amin'in tepkimeye girdiğinin göstergesidir.

2.3. Elektrokimyasal İşlemler

Yüzey alanı 0,5024 cm² olan ve kimyasal bileşimi (% m/m) 0,084 C, 0,102 Si, 0,409 Mn, 0,011 P, 0,019 S, 0,0603 Cr, 0,0104 Mo, 0,0789 Ni, 0,00198 Co, 0,217 Cu, 0,00222 Nb, 0,011 V, 0,0162 Sn ve 98,977 Fe olan yumuşak çelik elektrotun yüzeyi epoksi ve polyester ile kapatılmıştır. Elektrotun çözelti ile temas eden yüzeyi sırasıyla 150, 600 ve 1000 numara zımpara kâğıdı ile parlatıldıktan sonra, aseton ve distile sudan geçirilip çalışma çözeltilerine daldırılmıştır. Deneysel çalışmalar üç elektrot tekniği ile atmosfere açık koşullarda CHI 660B Elektrokimyasal Analiz Cihazı kullanılarak yapılmıştır. Yumuşak çelik çalışma elektrotu, platin karşı elektrot ve Ag/AgCl elektrot ise referans elektrot olarak kullanılmıştır. Deney düzeneği hazırlandıktan sonra sistemin dengeye gelmesi için 1 saat beklenerek elektrokimyasal ölçümler alınmıştır. CPMP'nin inhibitör etkisinin zamanla değişimini incelemek amacıyla yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı, AC impedans yöntemiyle 5 mV genlikte ve 1×10^5 - 5×10^{-3} Hz frekans aralığında tarama yapılarak incelenmiştir. EIS verilerini açıklamak, "fitlemek: Deneysel verileri uyarlamak" için deneysel verilerden ZView2 yazılımı yardımıyla sistemin iki çeşit eşdeğer devre modeli oluşturulmuştur (Şekil 3). Cihazdan elde edilen direnç değerleri elektrodun yüzey alanı (0,5024 cm²) ile çarpılarak verilmiştir.

LPR direnci 0,1 mV/s tarama hızında ± 10 mV potansiyel aralığında akım-potansiyel eğrileri çizilerek belirlenmiş ve yine cihazdan elde edilen direnç değerleri elektrotun yüzey alanı (0,5024 cm²) ile çarpılmıştır.

Potansiyodinamik polarizasyon yöntemi ile korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) değerleri, yumuşak çelik elektrotun referans elektrota karşı açık devre potansiyeli belirlendikten sonra 1 mV/s tarama hızında yapılmıştır. Önce katodik yöne -350 mV, daha sonra anodik yöne +350 mV tarama yapılarak potansiyele (V) karşı yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek bulunmuştur. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile i_{kor} , katodik Tafel sabiti ($-\beta_c$) değerleri belirlenip i_{kor} değerlerinden inhibisyon etkinliği (%İE) değerleri hesaplanmıştır. i_{kor} değerleri elektrotun yüzey alanına (0,5024 cm²) bölünerek hesaplamalar yapılmıştır.

İnhibitörsüz ve 1×10^{-3} M CPMP içeren ortamlarda 96 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların yüzey morfolojileri için SEM ve yüzey pürüzlülüğü ve yüzey esnekliği hakkında bilgi edinmek için de AFM ile ayrıntılı yüzey fotoğrafları alınmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

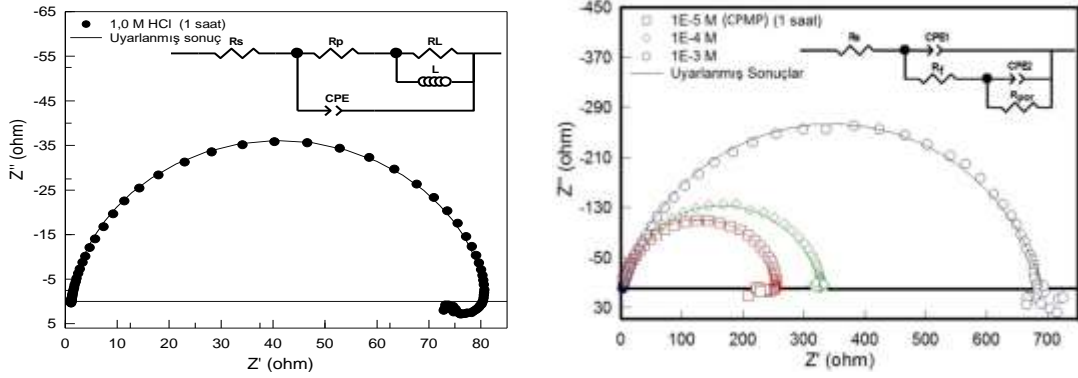
3.1. EIS, LPR ve Potansiyodinamik Polarizasyon Verilerinin Bir Saat Daldırma Süresi Sonunda Değerlendirilmesi

EIS yöntemi metal/çözelti ara yüzeyini bozmaması ve elde edilen sonuçların da güvenilir olması nedeniyle tercih edildiği bilinmektedir [13]. Bu nedenle, yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışını belirlemek amacıyla inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda bir saat bekleme süresi sonunda EIS ve LPR ile ölçümler yapılmış, farklı derişimlerde inhibitör içeren ve içermeyen asidik çözeltilerde EIS ile elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 3'te ve bu eğrilerden elde edilen impedans parametreleri Tablo 1'de verilmiştir.

Burada R_s : Çözelti direnci, R_{ct} : Yük transfer direnci, R_d : Difüz tabaka direnci, R_a : Metal/çözelti ara yüzeyinde birikmiş türlerin direnci, R_f : Film direnci, R_{por} : Por direnci, CPE_1 : Film kapasitansı, CPE_2 : Çift tabaka kapasitansı, L : İndüktans ve R_L : İndüktif dirençtir. Şekil 3'te inhibitörlü ortamlarda önerilen eşdeğer devre modelinin inhibitörsüz ortamda önerilen eşdeğer devre modelinden farklı olduğu görülmektedir. İnhibitörsüz ortamdaki eşdeğer devre modelinde; R_s , R_p , R_L , L ve CPE bulunurken, inhibitörlü ortamlarda; R_s , R_f , R_{por} ($R_p = R_f + R_{por}$, ($R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a$)) CPE_1 (film kapasitansı) ve CPE_2 (çift tabaka kapasitansı) bulunmaktadır. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda bir saat bekleme süresi sonunda elde edilen impedans diyagramları yarım elips şeklinde olmuştur. Tüm inhibitörlü ortamlarda yüksek frekans bölgesinde oluşan yarım dairelerin yarıçaplarının, inhibitörsüz ortamdakinden daha büyük olduğu ve inhibitör derişiminin artmasıyla yarıçapların arttığı görülmektedir [14]. ZView2 yazılımından okunan CPE ve sabit faz katsayısı (n) değerleri de Tablo 1'de verilmiştir. İnhibitörsüz ortamda " n " 0,94 iken inhibitörlü ortamlarda daha küçük değerler almıştır. İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde R_p değeri 72 Ω olmuştur. Bu ortama inhibitör eklendikçe, R_p değerleri de artmıştır. Bir saat bekleme süresi sonunda R_p değerlerinden hesaplanan inhibisyon etkinliği (% İE) değerleri, ortama inhibitör eklendikçe artmıştır. İnhibisyon etkinliği en yüksek değerini 1×10^{-3} M'lık çözeltide almış ve % 89 olmuştur. İnhibitörsüz ortamda CPE değeri 110 $\mu F/cm^2$ iken, ortama inhibitör ilave edildiğinde azalmıştır.

YUMUŞAK ÇELİĞİN KOROZYON İNHİBİTÖRLERİNE KLOROANİLİNDEN SENTEZLENEN YENİ BİR ÖRNEK: 2-[(2,5-DİKLOROFENİLİMİNO)METİL]FENOL

Korozyon potansiyeli değeri inhibitörsüz ortamda -0,474 V iken CPMP derişiminin artmasıyla daha negatif potansiyellere kaymıştır (Tablo 1).



Şekil 3. CPMP için farklı derişimlerde inhibitör içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

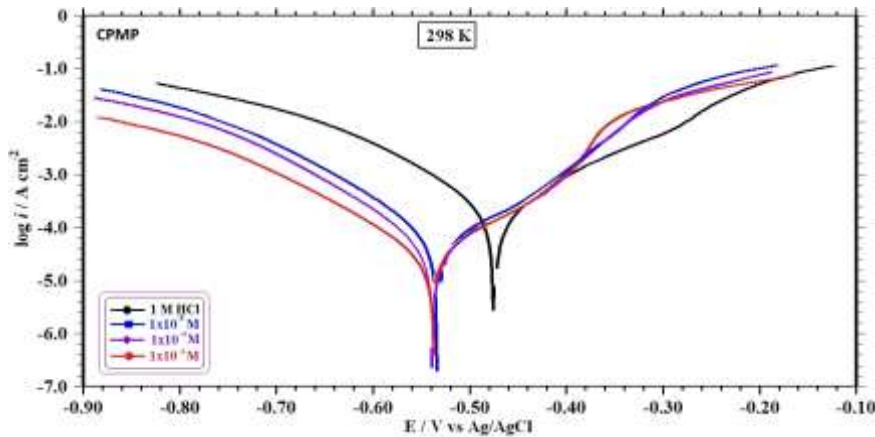
LPR yöntemiyle saptanan değerler ise Tablo 1’de inhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde R_p değeri 71 Ω iken ortama inhibitör eklendiğinde artmıştır. Bir saat bekleme süresi sonunda LPR verilerinden R_p değerlerinden hesaplanan % $\bar{I}E$ değerleri yine EIS’de olduğu gibi ortama inhibitör eklendikçe artmıştır. Schiff bazının her iki elektrokimyasal yöntemle inhibitör etkinlikleri saptanmış ve adsorpsiyonun, hem aromatik sistemin hem de imin grubunun π -elektronlarının elektrot ile etkileşiminin bir sonucu olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 1. İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda EIS-LPR ölçümlerinden belirlenen korozyon parametreleri

C (M)	E_{kor} (V)	CPE ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	n	R_s (Ω)	R_L (Ω)	L (H)	R_p (Ω)	$\bar{I}E$ (%)	R_p^* (Ω)	$\bar{I}E^*$ (%)
CPMP										
0	-0,474	110	0,94	1,2	8	4	72	-	71	-
$1,0 \times 10^{-5}$	-0,522	89	0,91	2,5	-	-	280	74,3	275	74,2
$1,0 \times 10^{-4}$	-0,516	77	0,89	2,2	-	-	320	77,5	307	76,9
$1,0 \times 10^{-3}$	-0,510	60	0,84	1,6	-	-	638	88,7	590	88,0

*Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle hesaplanan değerler

Bir saatlik bekleme süresi sonunda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4’te, bu eğrilerden elde edilen potansiyodinamik polarizasyon parametreleri de Tablo 2’de verilmiştir.



Şekil 4. CPMP için farklı derişimlerde inhibitör içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

D. ÖZKIR

Yumuşak çeliğin 298 K’de inhibitörsüz ortamdaki E_{kor} değeri -0,475 V iken ortama inhibitör ilave edildikçe daha negatif değerlere kaydığı görülmektedir. İnhibitörsüz ortamda i_{kor} değeri $265 \mu A/cm^2$ iken, CPMP derişimi arttıkça azaldığı görülmektedir. CPMP derişimi $1,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ M olan çözeltilerde sırasıyla 76, 62 ve $41 \mu A/cm^2$ olmuştur. Tüm çözeltilerde, inhibitör derişimi arttıkça i_{kor} değerleri düşmüş % İE değerleri artmıştır. Schiff bazı içeren ve içermeyen ortamlarda hesaplanan β_c değerlerinin, çok fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının Schiff bazından etkilenmediğini göstermektedir [15].

Tablo 2. CPMP içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde yumuşak çeliğin 298 K’deki potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

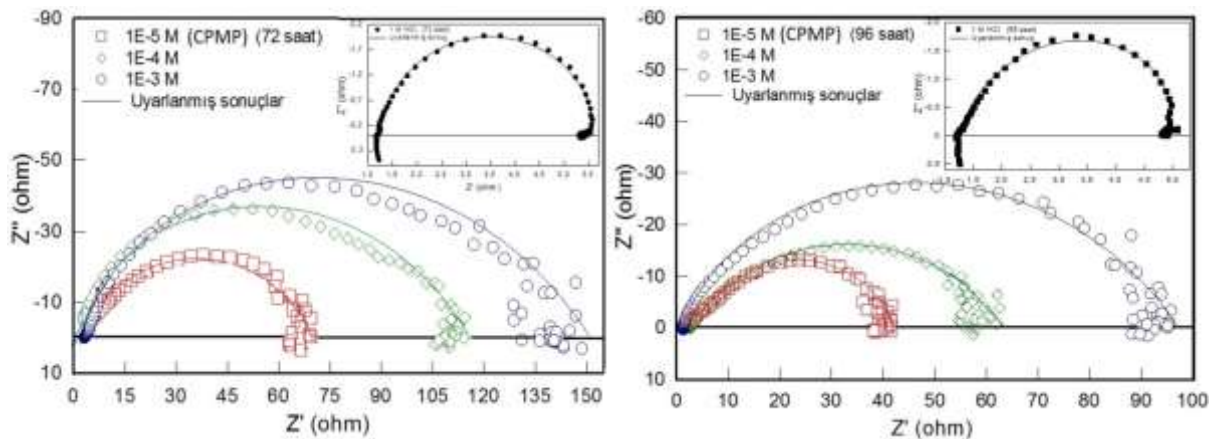
CPMP Derişimi (M)	E_{kor} (V/ Ag/AgCl)	$-\beta_c$ (mV/dec)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	İE (%)
1,0 M HCl	-0,475	108	265	-
$1,0 \times 10^{-5}$	-0,534	95	76	71,3
$1,0 \times 10^{-4}$	-0,539	91	62	76,6
$1,0 \times 10^{-3}$	-0,537	99	41	84,5

Şekil 4’ten net bir şekilde görüldüğü gibi katodik Tafel eğrileri paraleldir. Bu durum, hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının inhibitör varlığıyla etkilenmediği şeklinde yorumlanmıştır [16]. Asidik ortamda CPMP’nin derişiminin artması katodik akım yoğunluğunu belirgin şekilde azaltmakta ve korozyon potansiyelini daha negatif değerlere taşımaktadır. Bu nedenlerle CPMP’nin 1,0 M HCl’li ortamda katodik inhibitör olarak davrandığı düşünülmektedir [17,18]. Bir saatlik ölçümler sonucunda; CPMP molekülüne uygulanan her üç elektrokimyasal yöntemle hesaplanan % İE değerleri birbirlerine kıyasla uyumlu olmuştur. Bu sonuçlar ışığında yeni sentezlenen CPMP Schiff bazının 1,0 M HCl’li ortamda yumuşak çeliğin yüzeyinde iyi bir inhibisyon gerçekleştirdiği görülmektedir.

3.2. EIS Bulgularının Farklı Zaman Parametreleriyle Değişimi

Yumuşak çeliğin değişik derişimlerde CPMP içeren çözeltilerde 72 ve 96 saatlik bekleme süreleri sonunda elde edilen impedans diyagramları Şekil 5’te, polarizasyon direnci ve inhibisyon etkinliği değerleri de Tablo 3’te verilmiştir. CPMP için elde edilen inhibitörlü ve inhibitörsüz üç farklı bekleme süresindeki impedans diyagramları basık yarım daire şeklinde olmuştur. Bu diyagramlardan da net bir şekilde görüldüğü gibi tüm inhibitörlü ortamlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin yarıçapları, inhibitörsüz ortamlardakinden daha büyük olmuş ve inhibitör derişimi arttıkça yarıçaplar da artmıştır.

Bulgulardan görüldüğü üzere inhibitörlü çözeltide 72 ve 96 saatlik bekleme süreleri sonunda Nyquist eğrilerinde, yüksek ve düşük frekans bölgelerinde bozulmuş kapasitif luplar ve frekans saçılmaları oluştuğu gözlenmektedir.



Şekil 5. Farklı derişimlerde CPMP içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 72 ve 96 saatlik bekleme sürelerinde elde edilen Nyquist eğrileri

Yüksek frekans bölgesinde R_{ct} ve R_d , düşük frekans bölgesinde ise R_f ve diğer birikmiş türleri (korozyon ürünleri, inhibitör molekülleri vb.) göstermektedir.

YUMUŞAK ÇELİĞİN KOROZYON İNHİBİTÖRLERİNE KLOROANİLİNDEN SENTEZLENEN YENİ BİR ÖRNEK: 2-[(2,5-DİKLOROFENİLİMİNO)METİL]FENOL

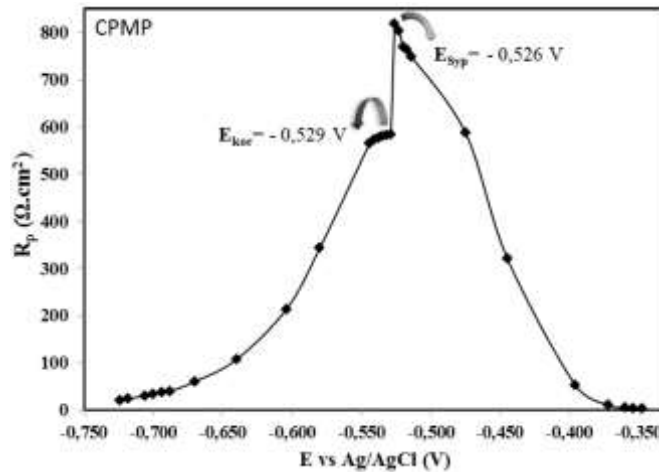
Tablo 3. Farklı bekleme sürelerinde inhibitörsüz ve CPMP içeren ortamlarda yumuşak çeliğin impedans parametreleri

C (M) Zaman	R_s (Ω)	R_p (Ω)	CPE		R_L (Ω)	L (H)	$\dot{I}E$ (%)
			($\mu F/cm^2$)	n			
72 saat							
0	1,2	4	19642	0,90	0,4	0,4	-
1×10^{-5}	0,1	70	1443	0,74	-	-	94,3
1×10^{-4}	1,1	115	500	0,69	-	-	96,5
1×10^{-3}	3,0	148	196	0,63	-	-	97,3
96 saat							
0	1,3	4	38697	0,83	0,9	0,3	-
1×10^{-5}	1,3	41	3792	0,77	-	-	90,2
1×10^{-4}	2,5	61	850	0,62	-	-	93,4
1×10^{-3}	1,3	96	350	0,61	-	-	95,8

Tablo 3'e göre 72 saatlik bekleme süresi sonunda CPMP'nin en düşük derişimi olan 1×10^{-5} M'lık çözeltisindeki R_p değeri 70 Ω iken, bu derişim için 96 saatlik bekleme süresi sonundaki R_p değeri 41 Ω 'a düştüğü gözlemlenmiştir. En düşük derişim olan 1×10^{-5} M'lık CPMP çözeltilerinde 72 ve 96 saatlik bekleme süreleri sonunda bile % inhibisyon etkinliği değerleri sırasıyla, % 94,3 ve % 90,2 olmuştur. CPMP en etkin inhibisyonu 72 saat bekleme süresi sonunda 1×10^{-3} M'lık çözeltide % 97,3 olarak göstermiştir. Sonuç olarak, CPMP derişimi arttıkça yüzeyde oluşan koruyucu filmin büyüdüğünü ve metal yüzeyinin çok iyi örtüldüğünü söylemek mümkündür.

3.3. Metalin Sıfır Yük Potansiyelinin Belirlenmesi

Korozyon koşullarında metallerin farklı yüklerde bulunması, inhibitörlerin seçiciliğinde önemli bir etkidir. Metalin yüzey yükü metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektriksel alandan kaynaklanmaktadır [19]. Bu sebeple yüzey yükü sıfır yük potansiyelinin (E_{syp}) korozyon potansiyeliyle (E_{kor}) karşılaştırılmasıyla belirlenir. Bir çözelti içinde inhibitörün metal yüzeyine adsorplanabilmesi o metalin sıfır yük potansiyeline (E_{syp}) bağlıdır. Yumuşak çelik elektrodun yüzey yükünü belirlemek için 1,0 M HCl çözeltisine 1×10^{-3} M CPMP ilave edilerek bir saat bekleme süresi sonunda korozyon potansiyelinde ve farklı potansiyellerde EIS ölçümleri yapılarak bu ölçümlerden bulunan R_p değerleri elektrodun yüzey alanıyla çarpılarak potansiyele karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 6 elde edilmiştir. Elde edilen eğride maksimum nokta E_{syp} 'yi göstermektedir.



Şekil 6. 1×10^{-3} M CPMP + 1,0 M HCl içeren çözeltide elde edilen E- R_p grafiği

1,0 M HCl + $1,0 \times 10^{-3}$ M CPMP çözeltisinde yumuşak çelik elektrodun denge potansiyeli (korozyon potansiyeli: E_{kor}) -0,529 V, E_{syp} : -0,526 V olarak belirlenmiştir. Eşitlik 1'de yüzey yükünün (ψ) hesaplanması gösterilmiştir.

D. ÖZKIR

$$\psi = E_{kor} - E_{syp} \quad (1)$$

$\psi = -0,529 - (-0,526) = -0,003$ V olarak hesaplanır.

Aradaki fark negatif olduğu için yumuşak çelik elektrodun yüzeyinin negatif yüklü olduğuna karar verilmiştir. Yani bu durumda metal yüzeyine katyonların adsorpsiyonu söz konusudur [20].

3.4. Adsorpsiyon İzotermine Belirlenmesi

Metal/çözelti ara yüzeyindeki moleküler adsorpsiyonun, temel olarak korozyon inhibisyonu şeklindeki bir mekanizmaya dayandığı düşünülerek, metal yüzeyi ile inhibitör arasındaki ilişkiyi tanımlamak ve adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğunu belirlemek amaçlanmıştır. Bunun için Temkin, Frumkin, Freundlich, Flory-Huggins ve Langmuir adsorpsiyon izotermi çizilmiş ve en yüksek R^2 değeri Langmuir adsorpsiyon izotermi ile elde edilmiştir. Adsorpsiyon izotermine çiziminde 298 K’de bir, 72 ve 96 saatlik bekleme süreleri sonunda EIS yönteminden saptanan yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanılmıştır. $R^2 = 0,950$ ’nin üzerindeki değerler, güvenilir kabul edilmektedir [21].

$$C/\theta = 1/K + C \quad (2)$$

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (3)$$

Langmuir adsorpsiyon izoterminden CPMP için farklı bekleme süreleri sonunda hesaplanan K_{ads} ve ΔG_{ads}° değerleri Tablo 4’te verilmiştir. Tablo 4’e göre tüm bekleme sürelerinde K_{ads} değerleri çok yüksek bulunmuştur. ΔG_{ads}° değerleri ise tüm bekleme süreleri sonunda negatif bulunmuştur. ΔG_{ads}° değerinin -40 kJ/mol ve daha negatif değerler aldığı durumlarda, organik molekülden metal yüzeyine koordine tip bağ yapmak için yük transferini gerektiren etkileşimler olduğu adsorpsiyonun güçlü adsorpsiyon olduğu kabul edilir [14,22].

Tablo 4. Langmuir adsorpsiyon izoterminden 298 K’de hesaplanan K_{ads} ve ΔG_{ads}° değerlerinin CPMP için bekleme süresine göre değişimi

Süre (saat)	CPMP	
	K_{ads}	ΔG_{ads}° (kJ/mol)
1	100000	-38,47
72	1000000	-44,18
96	333333	-41,46

Farklı bekleme süreleri sonunda EIS yöntemiyle saptanan K_{ads} değerlerinin çok büyük olması ve ΔG_{ads}° değerlerinin büyük negatif değerler alması, CPMP inhibitör molekülünün yumuşak çelik yüzeyine *kendiliğinden* etkin bir şekilde adsorplanarak inhibitör etkisi gösterdiği ve adsorpsiyonun da *güçlü adsorpsiyon* olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, çelik yüzeyine adsorplanmış tabakanın da kararlı olduğunu kanıtlamaktadır.

3.5. SEM ve AFM Analizleri ile Yumuşak Çelik Elektrotların Yüzey Morfolojilerinin İncelenmesi

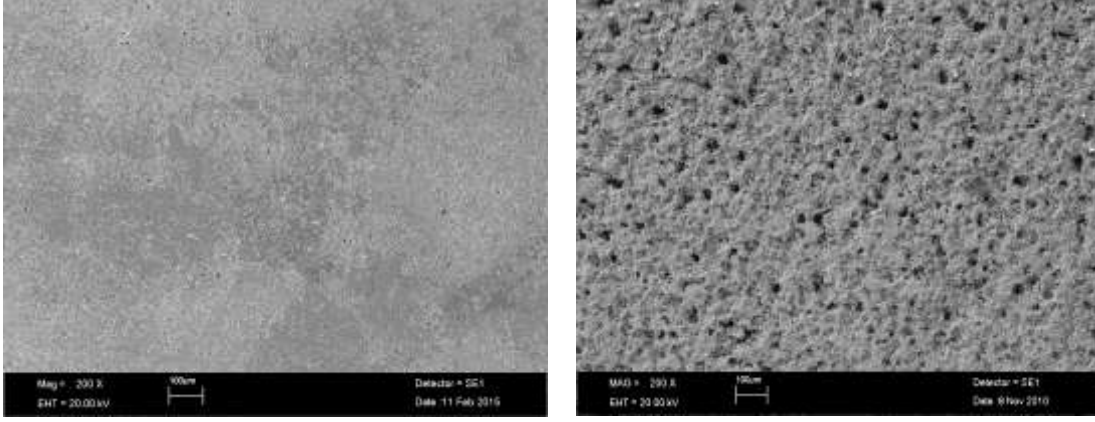
Inhibitörsüz ve en yüksek derişimde (1×10^{-3} M) CPMP içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde, 298 K’de 96 saat süreyle bekletilmiş olan elektrotların yüzey morfolojilerini belirlemek için ayrıntılı yüzey analizleri, SEM (200 kat büyütülerek) (Şekil 7) ve AFM (Şekil 8) görüntüleri alınarak incelenmiştir.

Bu görüntülerden kolayca görüldüğü gibi asidik inhibitörsüz ortamda bekletilmiş elektrot yüzeyinde çukurcuk görünümünde büyük lekeler gözlenmektedir. Asidik ortama eklenen inhibitörlü yüzeyin daha düz bir görünüm aldığı ve lekelerin hem sayıca azaldığı hem de küçüldükleri görülmektedir. İnhibitörlü ortamda lekeler yok denecek kadar az ve neredeyse pürüzsüz yapıdadır.

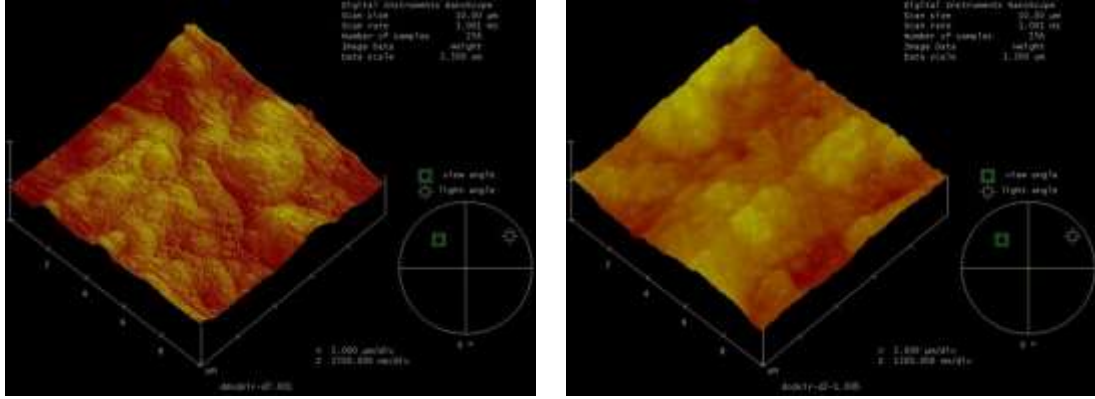
Şekil 8’den görüldüğü üzere yumuşak çelik elektrot yüzeyi korrozif çözeltiden oldukça etkilenmiş büyük ve geniş boşluklara sahiptir. Yüzeyin ortalama pürüzlülüğü de 349 nm olarak belirlenmiştir. Ortama CPMP ilave edilmiş yumuşak çeliğin ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri ise 106 nm olarak ölçülmüştür. İnhibitörlü çözeltide bekletilen elektrot yüzeyinin daha düzgün bir yapıya sahip olduğu AFM tekniğiyle de desteklenmiştir. Görülüyor ki, inhibitörlü ortamdaki metalin inhibitörsüz ortamdaki metale göre ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri daha

YUMUŞAK ÇELİĞİN KOROZYON İNHİBİTÖRLERİNE KLOROANİLİNDEN SENTEZLENEN YENİ BİR ÖRNEK: 2-[(2,5-DİKLOROFENİLİMİNO)METİL]FENOL

küçük olmuştur. Bu bulgu da, inhibitör içeren çözeltinin korozyona karşı yumuşak çelik yüzeyini koruduğunun bir başka kanıtı olarak ileri sürülebilir.



Şekil 7. 96 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların 200 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 8. 96 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların AFM görüntüleri

4. SONUÇLAR

Bu çalışma; yeni sentezlenen CPMP Schiff bazının 1,0 M HCl ortamındaki yumuşak çeliğin korozyon davranışına inhibitör etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bunun için CPMP içermeyen ve inhibitör olarak $1,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ M CPMP içeren 1,0 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltilerle 298 K’de bir saat sonunda EIS, LPR ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri yapılmış, ayrıca bir, 72 ve 96 saat sonunda da EIS ölçümleri yapılarak elde edilen bulgular aşağıdaki gibidir:

1) Bir aromatik amin olan 2,5-dikloroanilin ile birer aromatik aldehit olan 2-hidroksibenzaldehit’in kondensasyon tepkimesi ile literatüre göre yeni olan 2-[(2,5-diklorofenilimino)metil]fenol (CPMP) Schiff bazı sentezlenmiş ve yapısı FT-IR, UV-Vis. ve $^1\text{H-NMR}$ analizleriyle aydınlatılmıştır.

2) Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışını belirlemek için inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X M inhibitörlü ortamlarda bir, 72 ve 96 saat bekleme süreleri sonunda EIS ile ölçümler yapılmış, inhibitörlü ve inhibitörsüz üç farklı bekleme süresinde elde edilen impedans diyagramları yarım elips şeklinde olmuştur. İnhibisyon etkinliği en yüksek değerini 72 saat bekleme süresi sonunda $1,0 \times 10^{-3}$ M’lik çözeltide almış ve % 97,3 olmuştur.

3) Bir saat bekleme süresi sonunda LPR ile de ölçümler yapılmış, EIS ve LPR verilerinden R_p ve *R_p değerlerinden hesaplanan inhibisyon etkinliği değerleri, ortama inhibitör eklendikçe artmıştır.

4) Tüm inhibitörlerde bekleme süresi arttıkça kapasitif lupun çapı azalmıştır. Hem inhibitörsüz hem de inhibitörlü ortamlarda CPE değerleri, bekleme süresi arttıkça artmış ve inhibitör derişiminin artmasıyla azalmıştır. İnhibitör derişiminin artmasına bağlı olarak, bekleme süresi arttıkça “sabit faz katsayısı: n” değerleri

D. ÖZKIR

azalmıştır, bu durum inhibitör moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun bir kanıtı olarak yorumlanmıştır.

5) Potansiyodinamik polarizasyon (Tafel ekstrapolasyon) yöntemiyle yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı 298 K'de yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek incelenmiştir. Çalışılan bu sıcaklıkta CPMP için elde edilen katodik Tafel eğrileri paralel olduğundan, hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğu ve indirgenme mekanizmasının inhibitör varlığıyla etkilenmediği görülmüştür. İnhibitör içeren ve içermeyen tüm ortamlarda hesaplanan β_c değerlerinin, çok fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının inhibitörden etkilenmediğini göstermiştir. Asidik ortamda Schiff bazlarının derişiminin artması katodik akım yoğunluğunu belirgin şekilde azaltmış ve korozyon potansiyelini daha negatif değerlere taşımıştır. Bu sebeple de CPMP'nin 1,0 M HCl'li ortamda **katodik inhibitör** olarak davrandığı düşünülmüştür.

6) CPMP molekülünün yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu kabul edilmiştir. Langmuir adsorpsiyon izoterminden 298 K'de bir, 72 ve 96 saatlik bekleme süreleri sonunda EIS yönteminden saptanan; K_{ads} değerlerinin çok büyük olması ve ΔG_{ads}^o değerlerinin büyük negatif değerler alması inhibitör molekülünün yumuşak çelik yüzeyine *kendiliğinden* etkin bir şekilde adsorplanarak inhibitör etkisi gösterdiği ve adsorpsiyonunun da *güçlü* olduğu sonucuna varılmıştır.

7) Yumuşak çelik elektrotların yüzey yükleri E_{kor} ile E_{syp} 'lerinin karşılaştırılması sonucu belirlenmiştir. CPMP için $E_{kor}-E_{syp}$ farkı negatif bulunmuştur. Bu durumda çalışma elektrotunun yüzeyi negatif yüklü olduğundan, protonlanmış inhibitör molekülünün metal yüzeyine doğrudan adsorplandığına karar verilmiştir.

8) İnhibitörlerin metal/çözelti ara yüzeyine etkilerini incelemek için inhibitörsüz ve 1×10^{-3} M derişimde inhibitör içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde 298 K'de 96 saat süreyle bekletilmiş olan yumuşak çelik elektrotların yüzey morfolojileri ayrıntılı bir şekilde SEM ve AFM teknikleri ile incelenmiştir. Asidik inhibitörsüz ortamda bekletilmiş elektrot yüzeylerinin SEM görüntülerinde çukurcuklar halinde büyük lekeler gözlenmiş ve asidik ortama eklenen inhibitör ile yüzeyin daha düz bir görünüm aldığı, lekelerin (çukurcuk) hem sayıca azaldığı hem de küçüldükleri izlenmiştir. AFM görüntülerinde ise inhibitörsüz ortamda bekletilen yumuşak çelik elektrodun yüzeyi korrozif çözülden oldukça etkilenerek büyük ve geniş boşluklara sahip pürüzlü bir yüzeye dönüşmüş ve yüzeyin ortalama pürüzlülüğü 349 nm olmuştur. İnhibitörlü çözültide bekletilen elektrot yüzeyinin daha düzgün bir yapıya sahip olduğu ve CPMP içeren ortamda ise ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri 106 nm olmuştur. Bu bulgular, inhibitör içeren çözeltilerin korozyona karşı yumuşak çelik yüzeyini koruduğunun bir başka kanıtı olarak öne sürülmüştür.

9) Özellikle bu çalışmada, sentezlenen bu bileşimin kimyada geniş bir yer tutan yeni bir Schiff bazı türevi olmasıyla, kimya ve malzeme biliminde yumuşak çelik için asitli ortamda iyi ve aynı zamanda endüstriyel alanda uygulanabilir bir inhibitör madde olması ortaya konulmuştur.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi FEB 2013/41 numaralı proje ile desteklediği için teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- [1] ERBİL, M., Korozyon İnhibitörleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması, Segem, Ankara, Türkiye, 1984.
- [2] ERBİL, M., Korozyon (İlkeler-Yöntemler), Korozyon Derneği Yayını, Ankara, Türkiye, 2012.
- [3] ÜNERİ, S., Korozyon İnhibitörlerinin Prensipleri ve Pratiği, Segem, Ankara, 121, 1984.
- [4] EMREGÜL, K.C., ATAKOL, O., "Corrosion Inhibition of Mild Steel with Schiff Base Compounds in 1 M HCl", Materials Chemistry and Physics, 82, 188–193, 2003.
- [5] EMREGÜL, K.C., AKAY, A.A., ATAKOL, O., "The Corrosion Inhibition of Steel with Schiff Base Compounds in 2 M HCl", Materials Chemistry and Physics, 93, 325–329, 2005.
- [6] BEDAIR, M.A., EL-SABBAH, M.M.B., FOUHA, A.S., ELARYIAN, H.M., "Synthesis, Electrochemical and Quantum Chemical Studies of Some Prepared Surfactants Based on Azodye and Schiff Base as Corrosion Inhibitors for Steel in Acid Medium", Corrosion Science, 128, 54–72, 2017.
- [7] KHAN, G., BASIRUN, W.J., KAZI, S.N., AHMED, P., MAGAJI, L., AHMED, S.M., KHAN, G.M., REHMAN, M.A., "Electrochemical Investigation on the Corrosion Inhibition of Mild Steel by Quinazoline Schiff Base Compounds in Hydrochloric Acid Solution", Journal of Colloid and Interface Science, 502, 134–145, 2017.
- [8] ERDİK, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, Türkiye, 1998.

YUMUŞAK ÇELİĞİN KOROZYON İNHİBİTÖRLERİNE KLOROANİLİNDEN SENTEZLENEN YENİ BİR ÖRNEK: 2-[(2,5-DİKLOROFENİLİMİNO)METİL]FENOL

- [9] SAHEB, V., SHEIKHSHOAIE, I., “A New Schiff Base Compound N,N’-(2,2-dimethylpropane)-bis (dihydroxyl acetophenone): 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.
- [10] HRANJEC, M., STARČEVIĆ, K., PAVELIĆ, S.K., LUĆIN, P., PAVELIĆ, K., ZAMOLA, G.K., Synthesis, Spectroscopic Characterization and Antiproliferative Evaluation in Vitro of Novel Schiff Bases Related to Benzimidazoles”, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46, 2274–2279, 2011.
- [11] İSPİR, 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.
- [12] TAHA, Z.A., AJLOUNI, 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.
- [13] ERBİL, M., “The Determination of Corrosion Rates by Analysis of AC Impedance Diagrams”, *Chimica Acta Turcica*, 1, 59–70, 1988.
- [14] ÖZKIR, D., KAYAKIRILMAZ, K., BAYOL, E., GÜRTEK, A.A., KANDEMİRLİ, 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.
- [15] ABD EL-LATEEF, H.M., ABU-DIEF, A.M., MOHAMED M.A.A., “Corrosion Inhibition of Carbon Steel Pipelines by Some Novel Schiff Base Compounds during Acidizing Treatment of Oil Wells Studied by Electrochemical and Quantum Chemical Methods”, *Journal of Molecular Structure*, 1130, 522–542, 2017.
- [16] HERRAG, L., HAMMOUTI, B., ELKADIRI, S., AOUNITI, A., JAMA, C., VEZIN, H., BENTISS F., “Adsorption Properties and Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Solution by Some Newly Synthesized Diamine Derivatives: Experimental and Theoretical Investigations”, *Corrosion Science*, 52, 3042–3051, 2010.
- [17] OLAJIRE, A.A., “Corrosion Inhibition of Offshore Oil and Gas Production Facilities Using Organic Compound Inhibitors-A Review”, *Journal of Molecular Liquids*, 248, 775–808, 2017.
- [18] ÖZKIR, D., ÇİFCİBAŞI, Ö., “Asidik Ortamda Yumuşak Çeliğin Korozyonuna İnhibitör Olarak 2,5-Dikloroanilin Türevli Bir Schiff Bazının Adsorpsiyonunun Elektrokimyasal Yöntemlerle İncelenmesi (The Investigation of the Adsorption of a Schiff Base Derivated from 2,5-Dichloroaniline as an Inhibitor on Mild Steel Corrosion in Acidic Medium by Electrochemical Methods)”, *Engineering Sciences (NWSAENS)*, 12 (2), 97–107, 2017.
- [19] FARAG, A.A., MIGAHED, M.A., AL-SABAGH, A.M., “Adsorption and Inhibition Behavior of a Novel Schiff Base on Carbon Steel Corrosion in Acid Media”, *Egyptian Journal of Petroleum*, 24, 307–315, 2015.
- [20] FİTOZ, A., NAZIR, H., ÖZGÜR (nee YAKUT), M., EMREGÜL, E., EMREGÜL, K.C., “An Experimental and Theoretical Approach towards Understanding the Inhibitive Behavior of a Nitrile Substituted Coumarin Compound as an Effective Acidic Media Inhibitor”, *Corrosion Science*, (Article in Press), <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.10.004>, 2017.
- [21] SÜMBÜLOĞLU, K., SÜMBÜLOĞLU, V., *Biyoistatistik*, 7. Baskı, Hatiboğlu Yayınevi, Türkiye, 1997.
- [22] NOOR, E.A., AL-MOUBARAKI, A.H., “Thermodynamic Study of Metal Corrosion and Inhibitor Adsorption Processes in Mild Steel/1-Methyl-4[4’(-X)-Styryl Pyridinium Iodides/Hydrochloric Acid Systems”, *Materials Chemistry and Physics*, 110, 145–154, 2008.