

Klorürlü Ortamda Yumuşak Çeliğin Elektrokimyasal Davranışlarına Çakşır (*Ferula Elaeochytris* K.) Özütünün İnhibisyon Etkisinin Belirlenmesi

Mustafa Kemal SANGÜN¹, Güray KILINÇÇEKER^{*2}

¹ Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Hatay

² Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Adana

Geliş tarihi: 30.10.2017

Kabul tarihi: 29.12.2017

Öz

Bu çalışmada, yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışlarına çakşır (*Ferula elaeochytris* K.) ekstraktının inhibisyon etkisi, %3,5 NaCl çözeltisinde (pH=8,5) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak araştırılmıştır. Çakşır ekstraktının farklı derişimlerde Nyquist ve Bode diyagramları elde edilmiştir. Yumuşak çeliğin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenmiştir. Elde edilen sonuçlardan çakşır ekstraktı, %3,5 NaCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonunu azaltmaktadır. İnhibisyon etkinliğinin, çakşır ekstraktının derişimi ile değıştığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yumuşak çelik, Elektrokimyasal teknikler, Korozyon, İnhibitör, Çakşır, Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

The Effects of Ferula (*Ferula elaeochytris* K.) to Electrochemical Behaviour of Mild Steel in Chloride Medium

Abstract

In this study, the effect of Ferula in the electrochemical behaviour of mild steel has been investigated in 3.5% NaCl solution (pH=8.5) using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Nyquist and Bode diagrams were obtained in different concentrations of Ferula. The surface morphology of the mild steel was examined by scanning electron microscopy. The obtained results show that, Ferula inhibits corrosion of mild steel in 3.5% NaCl solution. It has been found that the efficiency of the inhibition is changed by the concentration of the Ferula extract.

Keywords: Mild steel, Electrochemical techniques, Corrosion, Inhibitor, Ferula, Scanning electron microscopy (SEM)

*Sorumlu yazar (Corresponding author): Güray KILINÇÇEKER, gkilinc@cu.edu.tr

1. GİRİŞ

Yumuşak çelik, sanayide çok yaygın olarak kullanılan ve ekonomik açıdan ciddi bir değere sahip önemli bir teknik metaldir. Endüstriyel işlemlerde istenmeyen yağ, pas ve diğer kirlilikleri metal yüzeyini temizlemede hidroklorik asit ve sülfürik asit gibi önemli asitler kullanılır [1]. Bu asit çözeltileri metalde korozyona sebebiyet vererek yüzeye ciddi zarar verirler [2]. Korozyona karşı organik inhibitör kullanımı hem ekonomik hem de kolaydır [3]. İnhibitör molekülü yüzeyi bir film tabakası gibi kaplayarak metalin çözünmesini engeller [4]. İnhibitör olarak seçilen molekülün yapısında elektron yoğunluğu yüksek fosfor, kükürt, azot, oksijen gibi aynı cins atomlar ve π bağları vardır [5]. Genellikle elektronegatif grupların kimyasal adsorpsiyonun kenetleme (koordine bağ) merkezi olduğu düşünülür.

Moleküllerin inhibitör etkisi, metal yüzeyine tutunabilme kabiliyetlerine bağlıdır. Metal yüzeyine tutunarak adsorplanan organik moleküller yüzeydeki elektriksel çift tabakayı değiştirir [6]. İnhibitörlerin metal yüzeyi ile etkileşim yolu kimyasal, fiziksel veya hem fiziksel hem de kimyasal olabilir. Çalışılan inhibitör molekülünün yapısında kükürt, azot ve π bağının olması ile molekül elektron yoğunluğuna sahip olan yerlerinden metal yüzeyine adsorbe olur.

Bu çalışmada; toksik özelliği olmayan, kolay temin edilebilen, ekonomik olan ve uygulamaya yönelik bir inhibitör maddenin bulunması amaçlanmıştır. Bu amaçla, elektrokimyasal teknikler kullanarak çakşır ekstraktı'nın %3,5 NaCl çözeltisi içinde yumuşak çeliğin korozyonuna inhibitör etkisi araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE METOD

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışları, %3,5 NaCl çözeltisi ve %3,5 NaCl+20 ml/L; %3,5 NaCl+40 ml/L; %3,5

NaCl+60 ml/L, %3,5 NaCl+80 ml/L ve %3,5 NaCl+100 ml/L Çakşır (*Ferula elaeochytris K.*) konsantresi içeren ortamlarda; sabit sıcaklıkta

(298±0,1 K) pH'ın 8,5 olduğu koşullarda incelenmiştir. Çözeltilerin pH değerleri HCl ve NaOH ile ayarlanmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıktadır (Merck). Çalışılan ortamların sıcaklık ayarı termostatla (NUVE BM 101) sağlanmıştır.

Çalışma elektrotu olarak içeriği; C (% 0,17), Mn (% 1,40), P (% 0,045), S (% 0,045), N (% 0,009), ve Fe (%98,376), etkin alanı 0,50 cm² olan poliestere gömülü yumuşak çelik çubuk elektrotlar kullanılmıştır. Karşı elektrot olarak alanı 1 cm² olan Pt levha (Pt; %99,999 saflıkta) ve karşılaştırma elektrodu olarak da gümüş-gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl, 3,0 M KCl) kullanılmıştır. Çalışmalarda, Nyquist, Bode eğrileri potansiyometrik olarak üç elektrot tekniği ile elde edilmiştir (Potansiyostat: Type CHI660c). Her ölçüm öncesi çalışma elektrodun yüzeyi; mekanik olarak metal parlaticıda değişik tanecik boyutlu (100-500-1200) zımpara kağıtları ile parlatma işlemine tabi tutulmuş (Dap-8 Struers), saf su ile yıkanıp kurutulmuştur. Deney süresince çözültü bir manyetik karıştırıcı ile sabit bir hızda karıştırılmış ve pH denetimi pH metre ile yapılmıştır (Edt Gp 353 Act pH). Sistemin dengeye gelmesi için 2,5 saat beklenmiştir.

Kurutulan çakşır kökünün toz halinde öğütülmüş ve uçucu yağları Clevenger cihazı ile 2 saat kaynatılarak elde edilmiştir. Uçucu yağ hekzan ile seyreltilerek Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) Hewlett Packard (model 6890 ve 5972) cihazına enjekte edilerek bileşenleri, alanları (%) ve alıkonma süreleri (RT) dakika olarak belirlenmiştir (Çizelge 1).

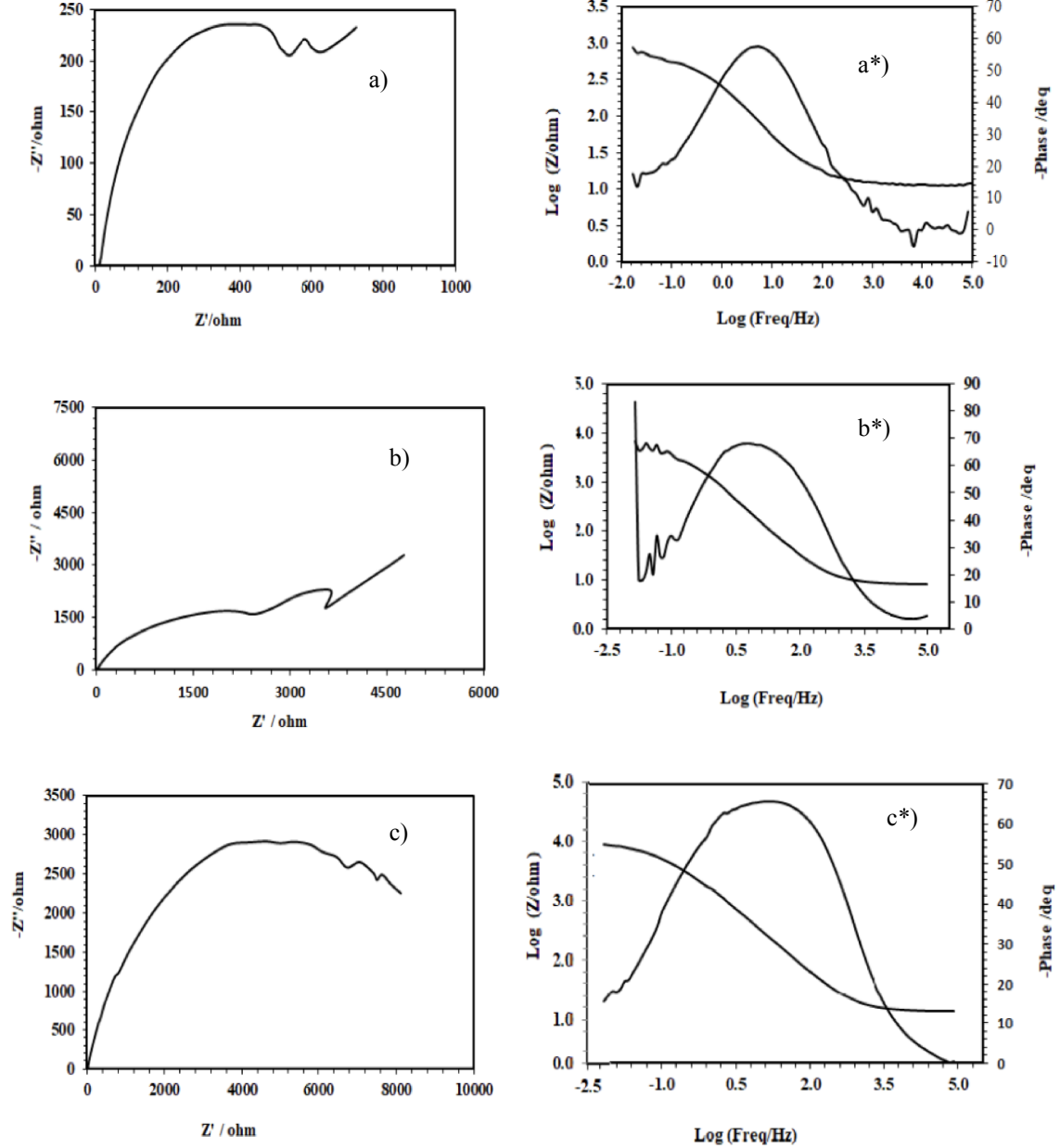
Çizelge 1. Çakşır'ın GC-MS analizi

RT (dk)	Alan (%)	Bileşen
3,76	80,22	Alpha-Pinene
4,33	2,42	Trans-Ocimene
5,34	8,55	2-Beta Pinene
5,70	0,64	Sabinene
7,08	2,31	Myrcene
8,02	0,92	Limonene
10,57	0,34	Alpha-Terpinolene
14,94	1,24	Phenylacetaldehyde
19,54	1,22	Naphthalene

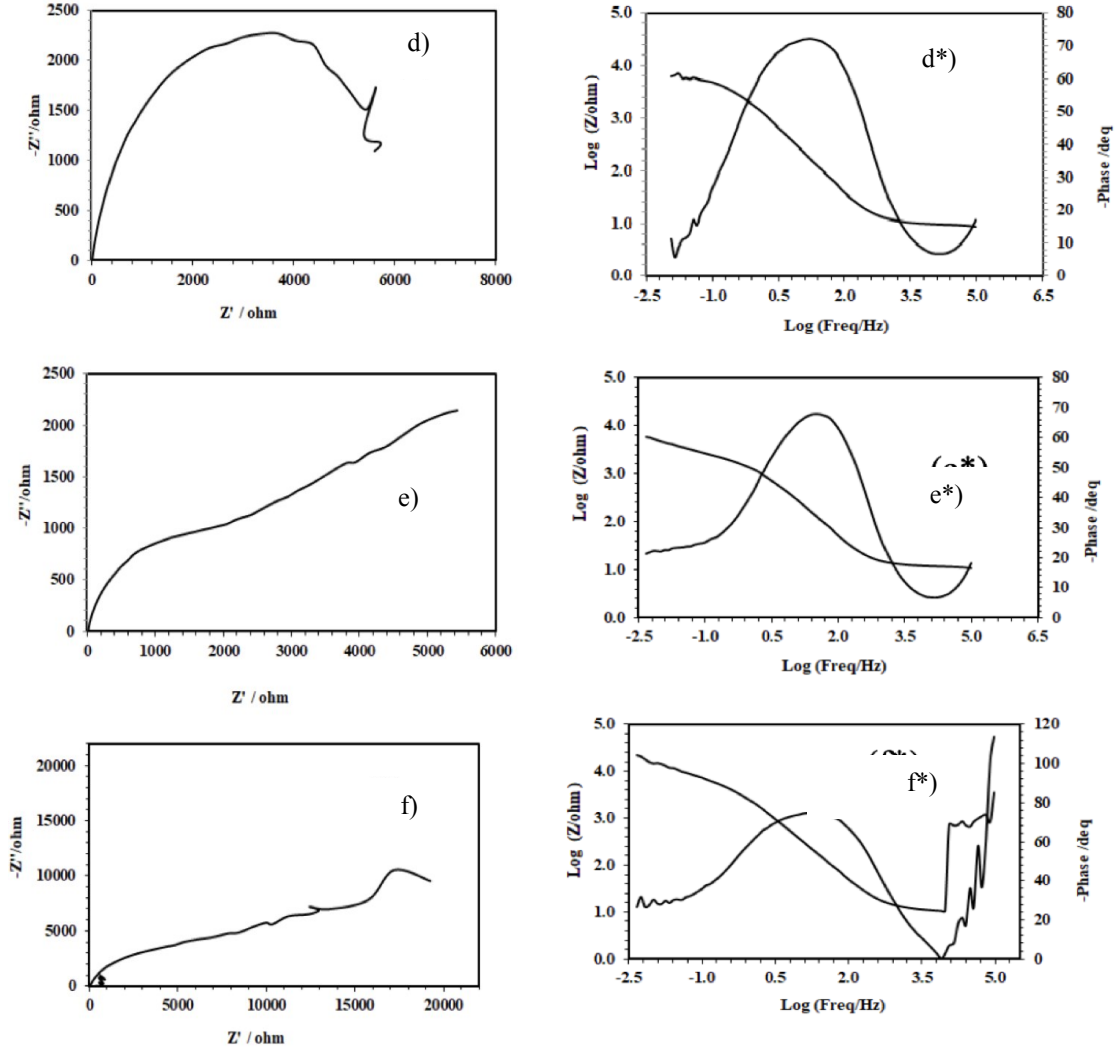
3. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yumuşak çeliğin; pH'sı 8,5 olan, farklı ortam elde edilen deneysel bulguları Şekil 1, 2 ve

Çizelge 2'de verilmiştir. Şekil 1 ve 2; alternatif akım impedansı eğrilerini, Şekil 4; alternatif akım impedansı parametreleri ile elde edilen eşdeğer devreyi içermektedir.



Şekil 1. Yumuşak çeliğin; pH'sı 8,5 Olan, %3,5 NaCl (a), %3,5 NaCl +20 ml/L Çakşır (b) %3,5 NaCl +40 ml/L Çakşır (c) içeren çözeltilerde elde edilen Nyquist ve Bode (a*-c*) eğrileri



Şekil 2. Yumuşak çeliğin; pH'sı 8,5 olan, %3,5 NaCl +60 ml/L Çakşır (d), %3,5 NaCl +80 ml/L Çakşır (e) ve %3,5 NaCl +100 ml/L Çakşır (f) içeren çözeltilerde elde edilen Nyquist ve Bode (d*-f*) eğrileri

3.1. Yumuşak çeliğin; %3,5 NaCl ve %3,5 NaCl+ x ml/L Çakşır Ekstraktarını İçeren Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışları (x=20, 40, 60, 80, 100 ml)

3.1.1. Alternatif Akım İmpedansı Yöntemiyle Polarizasyon Direncinin Belirlenmesi

Alternatif akım impedansı tekniği ile Nyquist diyagramları $10^5 \sim 10^{-3}$ Hz frekans aralığında 5 mV genlik kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 1 ve 2).

Ölçümler korozyon potansiyelinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Nyquist ve Bode diyagramlarından ilgili impedans parametreleri belirlenmiştir (Çizelge 2).

Yumuşak çeliğin referans elektroda karşı açık devre potansiyeli belirlendikten sonra 0,1 mV/s tarama hızıyla, ± 10 mV'luk potansiyel değişimi sağlanarak, akım-potansiyel grafikleri oluşturulmuştur. Cihazdan elde edilen direnç değerleri elektrotun yüzey alanı ile çarpılmıştır.

Hesaplanan direnç değerlerinden Stern–Geary (Eşitlik 1) bağıntısı ile korozyon akımı belirlenmiştir (Çizelge 2).

$$i_{corr} = BR_p^{-1} \quad (1)$$

Eşitlik 1’de B sabitinin değeri $0,026Vdec^{-1}$ alınmıştır [4, 6-8].

Çizelge 2’de görüldüğü gibi inhibitör derişimi artarken R_p değerleri artmıştır. Bu durum dielektrik sabiti azalmasından ya da elektriksel çift tabaka kalınlığının artmasından kaynaklanmaktadır [3, 4].

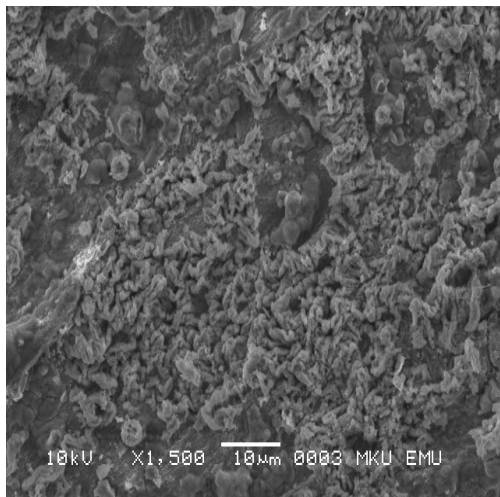
%3,5 NaCl çözeltisi içinde çakşır moleküllerinin metal-çözelti ara yüzeyine adsorplanarak korozyon reaksiyonunu önlediğini göstermektedir.

Çizelge 2. Yumuşak çeliğin; %3,5 NaCl ve %3,5 NaCl + çakşır çözeltisinde elde edilen korozyon potansiyeli (E_{corr}); korozyon akımı (i_{corr}); polarizasyon direnci (R_p) ve inhibitör etkinlik yüzdesi (IE) değerleri

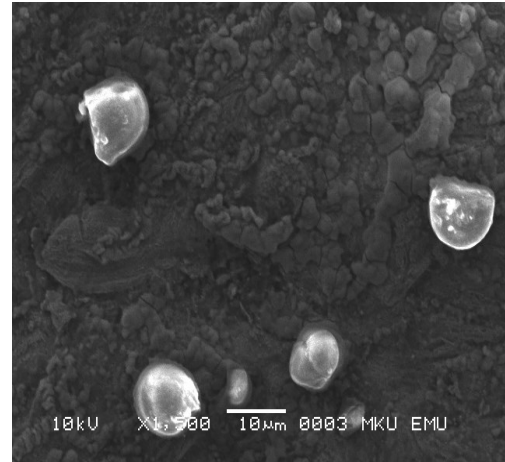
Ortam (298 K, pH=8,5)	E_{corr} /V (vs. Ag/AgCl)	i_{corr} (mAcm ⁻²)	R_p (x10 ⁴) (ohm)	% IE
%3,5 NaCl	-0,585	69,93	0,074	*
%3,5 NaCl +20 ml/L Çakşır	-0,622	10,33	0,5011	85,23
%3,5 NaCl +40 ml/L Çakşır	-0,728	6,22	0,8317	91,10
%3,5 NaCl +60 ml/L Çakşır	-0,757	8,39	0,6166	87,99
%3,5 NaCl +80 ml/L Çakşır	-0,776	9,20	0,5623	86,84
%3,5 NaCl +100 ml/L Çakşır	-0,725	2,59	1,9952	96,29

3.1.2. Yumuşak Çeliğin Yüzey Analizleri

Şekil 3a’da görüldüğü gibi %3,5 Cl⁻ iyonu içeren ortamlarda yumuşak çeliğin yüzeyinde küçük çukurcukların oluştuğu görülmektedir. %3,5 NaCl ile birlikte çakşır içeren ortamlarda, çıplak metal yüzeyinin bir film tabakası ile kaplandığı çok açık ve net olarak görülmektedir.



(a) %3,5 NaCl



(b) %3,5 NaCl+ 100 ml/L Çakşır Özü

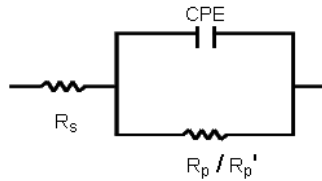
Şekil 3. Yumuşak çeliğin; %3,5 NaCl (a) ve %3,5 NaCl+ 100 ml/L Çakşır özütünü (b) içeren ortamlarda elde edilen SEM görüntüleri

3.1.3. Alternatif Akım İmpedansı Bulgularının Değerlendirilmesi

Yumuşak çeliğin korozyon davranışlarını belirlemek için; %3,5 NaCl ve %3,5 NaCl +

Çakşır içeren ortamlarda elektrotların 2,5 saat bekletilmesi sonunda $10^5 \sim 10^3$ Hz frekans bölgesinde 5 mV genlik uygulanarak impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda önerilen eşdeğer devre modeli benzer olup Şekil 4’de verilmiştir.

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-çözeltisi ara yüzeyinde oluşan elektriksel eşdeğer devre Şekil 4’de gösterilmiştir. Burada R_s çözelti direncini, R_p polarizasyon direnci ($R_p = R_p (R_{ct} + R_d + R_a + R_f)$) dir. Burada C çift tabaka kapasitansı yerine CPE sabit faz elementi kullanılmıştır.



Şekil 4. Metal/çözelti ara yüzeyinin eşdeğeri olarak kullanılan devre.

Nyquist diyagramlarından belirlenen impedans parametreleri kullanılarak elde edilen yüzde inhibisyon etkinliği (%IE) değerleri Eşitlik 2 ile hesaplanarak Çizelge 2’de verilmiştir. İnhibisyon etkinlik yüzdeleri incelendiğinde; ortama çakşır eklenmesiyle yumuşak çelik yüzeyinde bir filmin oluştuğu ve inhibitör derişimindeki artma ile birlikte inhibisyon etkinliğinde artış görülmektedir (Şekil 1ve Şekil 2) [1, 2, 8-11].

$$\%IE = \frac{R_{p(inh)} - R_p}{R_{p(inh)}} \times 100 \quad (2)$$

4. SONUÇLAR

1. %3,5 NaCl çözeltisi içerisine çakşır’ın eklenmesi yumuşak çeliğin korozyon hızını

korozyon potansiyelinden daha negatif potansiyele kadar yavaşlatmaktadır. Bu bölgede %85,23-%96,29 aralığında oldukça iyi etkinlik gözlenmiştir. İnhibitörün koruyuculuğu derişimi ile doğru orantılı olmayıp belirli konsantrasyonlarda inhibitör etkinlik yüzdesi sabit kalmıştır.

2. EIS ölçümlerinden belirlenen sonuçlara göre çakşır yumuşak çeliğin polarizasyon direncini arttırmakta ve buna bağlı olarak inhibisyon etkinlikleri de artmaktadır.

3. Isıtma ve soğutma sistemlerinde kullanılan yumuşak çeliğin, çakşır konsantresi ile koruma uygulamalarının sabit sıcaklıkta (298 K) ve pH=8,5’da ve düşük konsantrasyonlarda yapılması önerilir.

4. pH=8,5’da inhibitör etkinliği derişimin artmasıyla artmaktadır. Bir inhibitörün en düşük konsantrasyonda kullanılması ekonomik açıdan tercih edilir. Tavsiye edilen derişimlerin altında ve üstünde korozyon hızında artış gözlenebileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. (Proje Numarası: FBA-2017-8203).

6. KAYNAKLAR

1. Kılınççeker, G., Doğan, T., 2016. The Influences of Glucose on Corrosion Behaviour of Copper in Chloride Solution. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 52(5), 910-920.
2. Kılınççeker, G., Menekşe, C., 2015. The Effect of Acetate Ions on the Corrosion of Reinforcing Steel in Chloride Environments. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 51(4), 659-666.
3. Kılınççeker, G., Çelik, S., 2013. Electrochemical Adsorption Properties and Inhibition of Copper Corrosion in Chloride

- Solutions by Ascorbic Acid: Experimental and Theoretical Investigation. *Ionics*, 19(11), 1655-1662.
4. Kılınççeker, G., 2008. The Effect of Acetate Ions on Electrochemical Behavior of Brass in Chloride Solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 329, 112-118.
 5. Ghailane, T., Balkhmima, R.A., Ghailane, R., Souizi, A., Tourir, R., Ebn Touhami, M., Marakchi, K., Komiha, N., 2013. Experimental and Theoretical Studies for Mild Steel Corrosion Inhibition in 1 M HCl by two new benzothiazine derivatives. *Corros. Sci.* 76, 317-324.
 6. Mahdavian, M., 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.
 7. Stern, M., Geary, A.L., 1957. Electrochemical Polarization, I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *J. Electrochem. Soc.*, 104, 56-63.
 8. Xu, B., Liu, Y., Yin, X., Yang, W., 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.
 9. Zhang, K., Xu, B., Yang, W., Yin, X., Liu, Y., Chen, Y., 2015. Halogen-substituted Imidazoline Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Corros. Sci.* 90, 284-295.
 10. Kumar, C.B.P., 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.
 11. Kılınççeker, G., Yazıcı, B., Yılmaz, A.B., Erbil, M., 2002. Effect of Phosphate Ions on Electrochemical Behaviour of Copper in Sulphate Solutions. *British Corrosion Journal*, 37, 23-30.

