

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İMALAT ÇELİĞİNİN NİTRİT İYONU
VE YABAN MERSİNİ İÇEREN ZAYIF ASİDİK
ORTAMLARDAKİ KOROZYON DAVRANIŞLARI**

Alper TURHAN

Temmuz, 2012

İZMİR

**İMALAR ÇELİĞİNİN NİTRİT İYONU
VE YABAN MERSİNİ İÇEREN ZAYIF ASİDİK
ORTAMLARDAKİ KOROZYON DAVRANIŞLARI**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Metalurji ve Mazleme Mühendisliği Bölümü,
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

Alper TURHAN

Temmuz, 2012

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ALPER TURHAN, tarafından PROF. DR. AHMET ÇAKIR yönetiminde hazırlanan "İMALAT ÇELİĞİNİN NİTRİT İYONU VE YABAN MERSİNİ İÇEREN ZAYIF ASİDİK ORTAMLARDAKİ KOROZYON DAVRANIŞLARI" başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof.Dr. Ahmet ÇAKIR

Yönetici



Prof.Dr. Mustafa DEMİRCİOĞLU

Jüri Üyesi



Yard. Doç. Dr. Aylin ALBAYRAK

Jüri Üyesi



Prof.Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda her türlü imkandan yararlanmamı sağlayan, tecrübe ve birikimlerini esirgemeyen kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Proje kapsamında beraber çalıştığım değerli çalışma arkadaşım Buğra KARAHAN'a yardımlarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca çalışmalarımda yardımcı geçen Güler UNGAN, Ar. Gör. Orkut SANCAKOĞLU ve Dr. Esra DOKUMACILAR'a ayrı ayrı teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamda kullandığım bitki ekstralarının çıkarılması ve içeriklerinin belirlenmesinde yardımcı dokunan Sayın Dr. İskender İNCE'ye ve çalışmalarım boyunca bilgi ve birikimlerini esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Aylin ALBAYRAK'a teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim ve Tez çalışmam süresince manevi desteğini benden esirgemeyen, zor günlerimde yanımda olan sevgili annem Ümran Turhan'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması STZ.00528.2010-1 numaralı SAN-TEZ projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Proje süresince bizlere araştırma projesi kapsamında maddi destek sağlayan Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığına, Günsu Enerji Sistemleri ve Konfor Tesisleri San. Tic. A.Ş firmasına teşekkürlerimi sunarım.

Alper TURHAN

İMALAT ÇELİĞİNİN NİTRİT İYONU VE YABAN MERSİNİ İÇEREN ZAYIF ASİDİK ORTAMLARDAKİ KOROZYON DAVRANIŞLARI

ÖZ

Kapalı su çevrim sistemleri endüstriyel ve ticari pek çok uygulamada ısı transferi için kullanılmaktadır. Bu sistemlerin korozyona uğraması ve korozyon ürünlerinin akışı engellemesi ısı transfer etkinliğini azaltmaktadır. Kapalı su sistemlerini korozyona karşı korumak için inhibitörler çok yaygın olarak kullanılırlar. Kromatlar, molibdatlar ve nitritler gibi inorganik inhibitörler tesisat metalleri korumak için kullanılırlar. Ancak bu inhibitörler pahalı olmalarının yanısıra çevreye zararlıdır. Son yıllarda araştırmalar ağır metaller ya da diğer toksik bileşikler yapılarında bulundurmayan çevrede kolaylıkla ayrışabilen yeşil inhibitörler üzerine yoğunlaşmıştır. Aminler, taninler gibi bitki ürünleri çevre dostu yeşil inhibitörlerin temel kaynaklarıdır.

Bu çalışmanın amacı doğal olarak bulunan ekonomik ve çevre dostu Yaban Mersini ekstresi ile nitrit esaslı inorganik inhibitörlerin karışımları yapılarak inorganik inhibitör miktarının çevre için tolere edilebilir miktarlara azaltılmasıdır. Bu çalışmada nitrit bazlı inorganik inhibitör Teknophos (TP), Yaban Mersini (VM) ve karışımlarının imalat çeliğinin korozyon davranışları üzerindeki etkileri Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle araştırılmıştır. Farklı inhibitör karışımları için sinerji etkinlikleri hesaplanmıştır. İnhibitör ilaveli ve ilavesiz durumlarda korozyon sisteminin korozyon karakteristiği kinetik ve termodinamik parametrelerle belirlenmiştir. Farklı adsorplanma izotermi ile TP ve VM karışımlarının imalat çeliği yüzeyine adsorplanma davranışları test edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Korozyon inhibitörleri, yaban mersini, Tafel ekstrapolasyon, sinerji etkisi

CORROSION BEHAVIOUR OF MILD STEEL IN WEAK ACIDIC SOLUTIONS CONTAINING NITRITE IONS AND VACCINIUM MYRTILLUS

ABSTRACT

Closed water circuit systems are mostly used to transfer heat in many industrial and commercial applications. Corrosion causes serious to damages to installation and blockage in the pipes by corrosion products prevent coolant flow thus influence heat transfer efficiency. Use of inhibitors are one of the most important methods to prevent closed systems from corrosion. Inorganic compounds such as chromates, molybdates and nitrites have been widely studied to prevent metals in closed circuit from corrosion. These inhibitors are not only expensive but also harmful to the environment. Recently researches are focused on green inhibitors as they are biodegradable, do not contain heavy metals or other toxic compounds. Plant products are the main sources of environment-friendly green inhibitors such as amines, tannins.

The aim of the present work is to study the effect of a naturally occurring, economical and environmentally safe product *Vaccinium myrtillus* (VM) as a corrosion inhibitor that could be used in combination with nitrite based inorganic inhibitors, thus reducing the amount of inorganic inhibitor and making it more tolerable to the environment. In the present study the individual effect of nitrite ions, *Vaccinium Myrtillus* plant extracts and their mixture on corrosion behaviour of mild steel were investigated by Tafel extrapolation method. Synergistic effect of different inhibitor blends was evaluated. Kinetic and thermodynamic parameters specifying characteristics of a corrosion system in the presence and absence of inhibition were evaluated. Different adsorption isotherms were tested for describing the adsorption behaviour of TP and VM combination on mild steel surface.

Keywords: Corrosion inhibitors, *Vaccinium myrtillus*, Tafel extrapolation, synergistic effect

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	v
BÖLÜM BİR - GİRİŞ	1
BÖLÜM İKİ - LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	8
2.1 Korozyon ve Önemi	8
2.2 Korozyondan Korunma ve Yöntemleri	10
2.2.1 Katodik Koruma	11
2.2.2 Anodik Koruma	12
2.2.3 Alaşımlama ve Metalurjik İşlemler	12
2.2.4 Koruyucu Kaplamalar.....	13
2.2.5 Korozyon İnhibitörleri.....	14
2.3 İnhibitörler ve Çeşitleri.....	15
2.3.1 Pasifleyciler.....	18
2.3.2 Organik İnhibitörler	20
2.3.3 Çökelme İnhibitörleri	21
2.3.4 Buhar Fazı İnhibitörleri	22
2.4 Asitli Ortamlarda İnhibitör Uygulamaları	23
2.5 Nötr Ortamlarda İnhibitör Uygulamaları.....	24
2.6 İnhibitörlerin Adsorplanma Mekanizması ve İnhibitör Etkinliklerinin Belirlenmesi.....	24
2.6.1 Polarizasyon Yöntemi ile İnhibitör Etkinliklerinin Belirlenmesi	26
2.6.2 Termodinamik ve Kinetik Hesaplamalar Yardımıyla İnhibitör Etkinliklerinin Belirlenmesi	28

2.6.3 Adsorplanma İzotermi Kullanılarak İnhibitör Etkinliklerinin Belirlenmesi	29
2.7 İnhibitör Karışımlarının Sinerji Oluşturması.....	32
BÖLÜM ÜÇ - DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	34
3.1 Bitki Ekstrelerinin Hazırlanışı	34
3.1.1 Ekstrelerin Fenolik, Flavonoid İçerikleri ve Antioksidan Özelliklerinin İn-vitro Koşullarda Belirlenmesi.....	34
3.2 Nitrit Esaslı İnhibitör.....	36
3.3 Numunelerin Hazırlanması.....	36
3.4 Elektrolit	37
3.5 Elektrokimyasal Ölçümler	37
BÖLÜM DÖRT - DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA.....	39
4.1 Elektrokimyasal Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi	39
4.1.1 Nitrit esaslı inhibitörün sıcaklık ve konsantrasyona bağlı İnhibitör etkinliklerinin belirlenmesi	40
4.1.2 Yaban Mersini (VM) Ekstresinin sıcaklık ve konsantrasyona bağlı İnhibitör etkinliklerinin belirlenmesi.....	48
4.1.3 Nitrit Esaslı İnhibitör (TP) ile Yaban Mersini (VM) Ekstresi karışımlarının İnhibitör etkinliklerinin sıcaklık ve konsantrasyona bağlı değişimlerinin belirlenmesi	54
4.2 Nitrit esaslı inhibitör ve Yaban Mersini Ekstresinin İnhibitör Etkinliğinin Termodinamik ve Kinetik Parametreler Yardımıyla Belirlenmesi.....	58
4.3 Nitrit Esaslı İnhibitör, Yaban Mersini Ekstresinin ve Karışımlarının İnhibitör Etkinliğinin Adsorplanma İzotermi Yardımıyla Elde Edilmesi	65
BÖLÜM BEŞ - SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	68
KAYNAKLAR.....	70

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Endüstride asit tankları, su taşıma sistemleri gibi pek çok alanda korozyon etkisini azaltmak amacıyla inorganik ve organik inhibitörler kullanılır. Ortofosfatlar, sliktatlar, nitritler ve kromatlar inorganik inhibitörlere örnek olarak verilebilirler (Sastri, 2011). Su sistemlerinde en iyi korumayı kromatlar sağladığı için uzun yıllar koruyucu olarak kullanılmışlardır. Ancak çevre bilincinin gelişmesi ile kromatların yerine kromata göre çevre etkisi daha düşük olan ve koruyuculuğu yüksek olan nitritlerin kullanımına ağırlık verilmiştir. Ancak atmosfere açık sistemlerde nitrit iyonları kolayca oksitlenerek koruyucu etkisi çok daha düşük nitrat iyonlarına dönüşürler (Cramer ve Covino, 2003). Bu nedenle kapalı sistemlerde kullanılmaları daha uygundur. Nitrit iyonlarının kullanımını kısıtlayan bir diğer faktör ise kullanılacağı ortamdır. Nitrit iyonları demir esaslı metallerin korozyonunu yavaşlatırken, bakır gibi demir dışı metallerin ise korozyon hızını arttırıcı etki yaparlar. Diğer yandan nitrit iyonları pH 6 nın üzerindeki nötr ya da alkali ortamlarda çalışırlar. Karim ve arkadaşları (2010), sodyum nitriti klor iyonu ihtiva eden soğutma kulesi suyu içerisine ilave ederek düşük karbonlu çelik üzerindeki koruma etkisini elektrokimyasal deneylerle incelenmişlerdir. Deneyleri pH 2 ile 12 arasındaki çözeltilerde 250 ile 1250 ppm arasında değişen konsantrasyonlarda nitrit ilavesi ile gerçekleştirmişlerdir. Deneysel sonuçlara göre nitrit iyonlarının pH 4 ve altındaki asidik ortamlarda korozyon hızını arttırdığını, en iyi inhibitör etkinliğinin ise pH 8 de 500 ppm sodyum nitrit ilavesi ile gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Nitritler özellikle asidik ortamlarda tek başlarına değil boraks gibi pH yükseltici maddeler ile birlikte kullanılırlar (Cramer ve Covino, 2003). Mohana ve Badiea (2008), çeşitli konsantrasyonlarda sodyum nitrit (NaNO_2) ile boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) karışımının pH değeri 5,9 olan asitliği zayıf endüstriyel su ortamında düşük karbonlu çeliğin korozyon davranışı üzerine etkisini incelemişlerdir. Sodyum nitrit ile boraks karışımının inhibitör etkinliği tek başına sodyum nitrite göre daha iyi bulunmuştur. 30 °C de 900 ppm NaNO_2 ile %61,63 inhibitör etkinliği elde etmişlerken, 83 ppm NaNO_2 ile 1660 ppm $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ karışımıyla yapılan deneyde %75,82 inhibitör

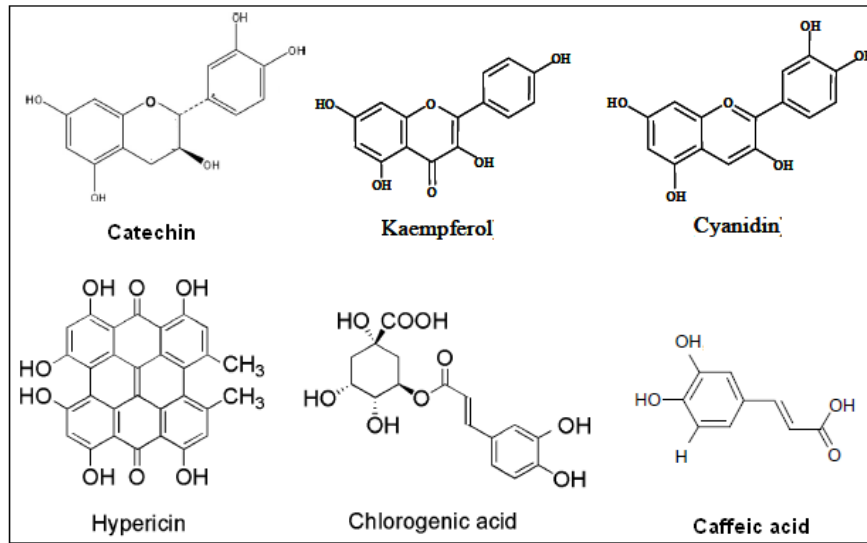
etkinliği elde etmişlerdir (Mohana ve Badiea, 2008). Bu çalışmada kullanılan nitrit esaslı inhibitör içerisinde boraks mevcut olup, nitritin çalışma pH değerine uygun olacak şekilde çözelti pH=4,60 olarak ayarlanmıştır. Nitrit esaslı inhibitör ilavesiyle çözelti pH'ı uygun değerlere gelmiştir.

Nitrit iyonlarının koruma mekanizması bölüm 4 de nitrit esaslı inhibitörün sıcaklık ve konsantrasyona bağlı İnhibitör etkinliklerinin belirlenmesi konu başlığı altında detaylı olarak anlatılmıştır.

Nitrit iyonları endüstriyel su sistemlerinde kullanıldıktan sonra toprağa ve içme sularına karışmaktadır. Dünya sağlık örgütütnün yayınladığı rapora göre nitrit iyonları çeşitli yollarla insan vücuduna alınmaktadır ve kanda absorplanan nitrit insan akciğerindeki oksijeni kana taşıyan ve kandaki karbondioksiti akciğerlere taşımaya yarayan hemoglobini metahemoglobine çevirir. Bu durum kısaca kandaki hemoglobinde mevcut bulunan Fe^{2+} iyonunu nitritin oksitleyerek Fe^{3+} formuna dönüştürmesi sonucu hemoglobinin oksijen taşıma özelliğinin kaybolmasıdır. Metahemoglobin oluşumu deride mavileşmeye, nefes alıp vermede hızlanmalara neden olurken metahemoglobin miktarının vücutta %50 nin üzerine çıkması ölümcül sonuçlar doğurabilmektedir (Anonim 1, 15 Haziran 2012).

Endüstriyel uygulamalarda inorganik inhibitörlerin yanısıra sentetik organik inhibitörler de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunların evreye, insan sağlığına zararlı etkileri olmasından ve daha düşük maliyetli inhibitör gereksinimlerinden dolayı günümüzde doğal bitki ekstrelerinden veya içeriklerinden elde edilmiş inhibitörlerin geliştirilmesi oldukça önem kazanmıştır. Bitki ekstrelerinin çeşitli ekstraksiyon yöntemleri ile yapılan içerik incelemelerinde yapılarında pek çok kimyasal bileşiğin mevcut olduğu görülmüştür, bunlardan öne çıkanlar flavonoidler, fenolik bileşikler ve anthocyaninlerdir. Bitki içeriğinde bulunan fenolik bileşikler flavonoidler ve polifenolik bileşiklerin miktarları bitki ekstresinin çıkarılma şekline göre değişiklik gösterir (Wojdyło, Oszmian'ski, ve Czerny, 2007). Bitki ekstrelerinin içeriğinde bulunan bileşiklerin belirlenmesi çok kapsamlı bir çalışmadır. Bitki içerisindeki bileşiklerin farklı ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak yapılan çalışmaları incelendiğinde içeriklerindeki bileşiklerin miktar olarak değiştiği

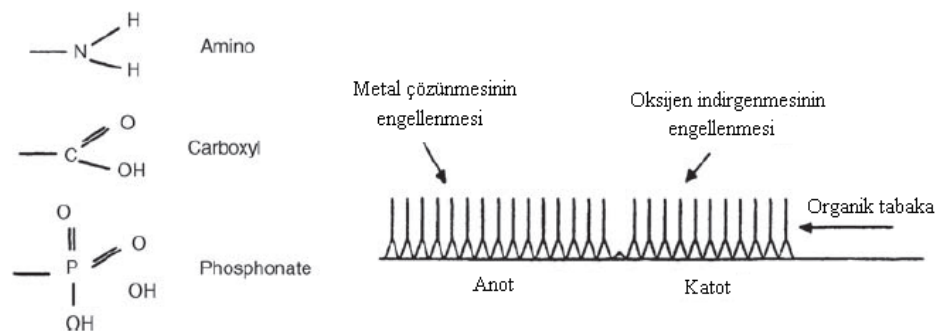
görülmüştür. Ancak genel olarak içeriklerinde bulunan bileşiklerin yapıları benzerlik göstermektedir. Bitki ekstresi içerisinde bulunan bileşiklere ve yapılarına Şekil 1.1 de örnekler verilmiştir. Metal yüzeyi ile organiklerin etkileşimi ise Şekil 1.2 de gösterildiği gibidir. Bu çalışmada kullanılacak Yaban Mersini ekstresi içeriğinde bulunan kimyasal bileşikler bölüm 4 de Nitrit esaslı inhibitör ve Yaban Mersini ekstresinin inhibitör etkinliğinin termodinamik ve kinetik parametreler yardımıyla belirlenmesi konu başlığı altında örneklendirilmiştir.



Şekil 1.1 Genel olarak bitki ekstralarında bulunan polifenolik bileşikler.

Bitkilerden elde edilen ve koruma özelliği gösteren kimyasal içerikler yeşil inhibitör olarak adlandırılırlar. Yeşil inhibitörler doğada kolay yok olabilen, ağır metal ve toksik bileşikler içermeyen alkali ve asidik ortamlarda metalin korozyon hızını yavaşlatan inhibitörlerdir (Amitha Rani ve Basu, 2011). Araştırmacılar bitki ekstralarında mevcut bulunan çeşitli asitler, amin grupları, taninler, fenolik ve flavonoid gibi pek çok içeriğin tek başlarına veya kompleks halinde metaller üzerinde inhibitör etkinliklerini incelemişlerdir. De Souza ve Spinelli (2008), düşük karbon çeliğinin 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde doğal kafeik asit molekülü varlığında ağırlık kaybı, potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans ve Raman spektroskopisi yöntemi ile korozyon davranışını incelemişlerdir. Deneyleri 20-60 °C sıcaklıklarda ve kafeik asit miktarı 1,0 ile 10,0 mM arasında çeşitli konsantrasyonlarda kullanarak gerçekleştirmişlerdir. En büyük inhibitör etkinliğini kafeik asit varlığında %96 mertebelerinde elde etmişlerdir. Raman spektroskopisi

yöntemiyle kafeik asidin metal yüzeyinde kimyasal değişikliğe uğradığı halde moleküllerin yüzeyde adsorplanmaya devam ettiklerini belirlemişlerdir. Böylece kafeik asit gibi doğal bitki ekstre molekülü ile malzeme yüzeyinin korunduğunu göstermişlerdir. Diğer yandan Rahim ve arkadaşları (2007), Mangrove ağacının tanin içerikleri catechin, epicatechin, epicatechin gallate, epigallocatechin ve direkt mangrove tanin ile 0,5 pH değerinde HCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyon deneyleri yapmışlardır. Deney sonuçlarına göre içeriklerden en yüksek inhibitör etkinliği değerini %73 Epicatechin gallate ile elde ederlerken, tüm bileşikleri içeren mangrove tanin ile yapılan deneylerde inhibitör etkinliği %82 olarak bulunmuştur. Böylece bitki içerisindeki farklı bileşiklerin birlikte kullanılmasının ya da bitki ekstresinin tamamının kullanılmasının kendi içerisinde bir sinerji etkisi oluşturabileceğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada da Yaban Mersini içerisindeki tüm kimyasal bileşiklerin bir arada kullanılmasının daha iyi sonuç vereceği düşünülerek, bitki ekstresi bütün halde kullanılmıştır.



Şekil 1.2 Fonksiyonel gruplara örnekler ve organik moleküllerin metal yüzeyine kimyasal adsorplanmasının şematik gösterimi (Sastri, 2011).

Yaban Mersini bitki ekstresinin koruma mekanizması ve içeriğindeki kimyasal bileşiklerle ilgili daha ayrıntılı bilgi bölüm 4 de nitrit esaslı inhibitör ve Yaban Mersini ekstresinin inhibitör etkinliğinin termodinamik ve kinetik parametreler yardımıyla belirlenmesi konu başlığı altında verilmiştir.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda farklı inhibitör özelliği gösteren bileşikler ya da elementler karıştırılarak çevreye olumsuz etkisi olan inhibitörlerin bu etkileri azaltılmaya çalışırken, koruyucu özellikleride arttırılmaya çalışılmaktadır. Li ve arkadaşları (2008), Nadir toprak elementi Seryum (Ce^{4+}) iyonu ve (4-hydroxy-3-

methoxy-benzaldehyde) vanilinin 1,0 M H₂SO₄ çözeltisinde soğuk deformasyona uğramış çelik üzerindeki sinerji etkisini araştırmışlardır. Vanilnin tek başına 30°C sıcaklığında en yüksek %70 inhibitör etkinliği elde etmişlerken, Ce⁴⁺ iyonu için en büyük inhibitör etkinliği değeri %20 çıkmıştır. Aynı sıcaklıkta en yüksek inhibitör etkinliğini 25-200 mg/L vanilin ile 300-475 mg/L Ce⁴⁺ karışımlarıyla %98 değerlerinde elde etmişlerdir. Pek çok çalışmada organik inhibitörlerle halojen iyonları arasında sinerji oluştuğu da belirlenmiştir. Yapılan deneylerde Li ve arkadaşları(2008), ortama organiklerle birlikte halojen iyonları eklediklerinde halojen iyonlarının adsorplanma mekanizmasına etki ettiğini belirlemişlerdir. Korozyona uğrayan metal yüzeyinde oluşan pozitif yüklü bölgelere halojen iyonları kısmi olarak pozitif yüklü organik moleküllerinin taşınmasını sağlarlar. Bitki ekstresi içeriğindeki pozitif yüklü moleküllerin pozitif yüklü metal yüzeyine adsorplanması oldukça güçtür, diğer yandan Cl⁻ gibi negatif yüklü anyonların metal yüzeyine adsorplanması sonucu yüzey yükü negatif olur böylece negatif anyonlar katyonların yüzeye adsorplanmasında yardımcı olurlar (Abdel-Gaber, Abd-El-Nabey ve Saadawy, 2009). Anyonların bitki ekstreleri üzerindeki etkisini araştırmak için Abdel Gaber ve arkadaşları (2009), ülkemizde acıbakla olarak bilinen bitki ekstresi ile düşük karbonlu çeliğin HCl ve H₂SO₄ ortamındaki korozyon davranışlarını incelemişlerdir. 2,0 M HCl ile yaptıkları Tafel ekstrapolasyon deneylerinde koruyucusuz durumda 4,49 mA/cm² korozyon akımı elde etmişlerken 1,0 M H₂SO₄ ortamında korumasız durumda 1,16 mA/cm² bulunmuştur. Acıbakla HCl ortamına 0,039 g/L ekstresi ilavesi ile % 29 inhibitör etkinliği elde ederlerken, H₂SO₄ ortamında ekstre miktarı 0,17 g/L gibi daha yüksek ilave edilmesine rağmen inhibitör etkinliği ancak % 9 olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak Cl⁻ iyonu ile bitki ekstresinin birlikte bir sinerji etki yarattıklarını bulmuşlardır. Başka bir grup çalışmacı Pavithra ve arkadaşları (2010), düşük karbonlu çeliğin korozyon davranışını 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içerisine organik inhibitör olan benzoisothiazole-3-piperizine (BTIP) ile KI ilave ederek test etmişlerdir. BTIP tek başına empedans yöntemiyle test edildiğinde 0,4 mM BTIP ilavesiyle %72 inhibitör etkinliği göstermişken 0,4 mM BTIP + 0,3 mM KI ilavesinde inhibitör etkisini %87 değerlerine çıkardığını bulmuşlardır.

Dolayısıyla bitki ekstralarının Cl^- , I^- , Br^- gibi halojenlerle birlikte bir sinerji etkisi yarattıkları anlaşılmaktadır.

Bu çalışmada nitrit esaslı endüstriyel inhibitör ile Türkiye de bolca bulunan Yaban Mersini bitkisinin meyvesinden elde edilmiş ekstralar kullanılmıştır. Nitrit esaslı inhibitörlerin oksitleyici inhibitör olduğu ve metal yüzeyinde pasif bir film oluşturarak, bitki ekstralarının ise yapılarında buldukları fenolik, flavonoid içerikler sayesinde metalleri korozyona karşı korudukları bilinmektedir. Bu zamana kadar organik inhibitör/halojen iyonu, organik inhibitör/metal iyonu, organik/organik inhibitör, inorganik/inorganik inhibitör, nadir toprak elementi/organik inhibitör ya da bitki ekstresi karışımlarının koruyucu sinerjileri üzerinde değişik çalışmalar yapılmıştır. Ancak İnorganik inhibitör/doğal bitki ekstresi karışımlarının sinerjik koruma etkileri konusunda yapılmış bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada inorganik sentetik inhibitör ile organik bitki ekstresinin aralarında oluşturmaları muhtemel korumanın araştırılması amaçlanmıştır. Deneylerde nitrit esaslı inorganik sentetik inhibitör (TP) ve Yaban Mersini doğal bitki ekstraları kullanılmıştır. TP ve VM nin tek tek ve karışım durumlarının sıcaklığa ve konsantrasyona bağlı olarak 10^{-4} M H_2SO_4 + 0,25 M K_2SO_4 içeren zayıf asidik ortamda düşük karbonlu imalat çeliği üzerindeki koruma etkileri araştırılmıştır. Deneyler 25, 40, 60 ve 80 °C sıcaklıklarda 900 mL çözelti içerisinde yapılmıştır. Test hücresi ve çözeltisi numuneler yerleştirilmeden 16 saat önceden başlanarak ve deney boyunca azot gazı ile süpürülmüştür. Deneylerde 200 ile 1000 ppm arasında değişen konsantrasyonlarda nitrit esaslı inhibitör (TP) ile 20, 60, 100 ppm konsantrasyonunda değişen Yaban Mersini (VM) ve belirli oranlarda bu inhibitörlerin karışımları kullanılmıştır. Nitrit esaslı inhibitör ile yapılan deneylerde 30 °C üzerindeki sıcaklıklarda inhibitor etkinliğinin arttığı bulunmuştur. Yaban mersini için ise en iyi inhibitör etkinliği değerlerine 40 °C de ulaşılmıştır. Özellikle 25 °C sıcaklığında nitrit esaslı inhibitör ve Yaban Mersini ekstresiyle inhibitör etkinlikleri sırasıyla %40 ve %77 olarak elde edilmişken 1000 ppm TP + 100 ppm VM karışımında inhibitor etkinliğinin %95 lerin üzerine çıktığı bulunmuştur. Diğer sıcaklıklar içinde karışım durumlarında tek başlarına göre daha iyi inhibitör etkinliği değerleri elde edilmiştir.

Bölüm 2 de korozyon ile ilgili genel bilgiler verilerek korozyondan korunma yöntemleri tanımlanmış ve çalışma konusu olan koruyucu inhibitörlere değinilerek çeşitleri açıklanmıştır.

Bölüm 3 de bitki ekstralarının çıkarılış yöntemleri ile ekstraların flavonoid, fenolik içeriklerinin ve antioksidan özellikleri belirlenmiştir. Deneylede kullanılacak nitrit inhibitörü tanıtılmıştır. Deneylede kullanılacak numunelerin hazırlanması ve deney çözeltilerinin özellikleri tanıtılmıştır.

Bölüm 4 de deneysel bulgular ve sonuçlara değinilmiştir. Bu bölümde Nitrit esaslı inhibitörlerin, Yaban Mersininin ve bunların karışımlarının yapılan elektrokimyasal deney sonuçları incelenmiştir. Elde edilen Tafel ekstrapolasyon deneyleleri sonuçları yardımıyla koruyucuların termodinamik ve kinetik parametreleri ile adsorplanma izotermleri bulunmuştur. Bu sayede koruyucuların düşük karbonlu metal yüzeyindeki adsorplanma mekanizmaları belirlenmiştir.

Bölüm 5 de yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilmiş sonuçlar özetlenerek, test edilen koruyucuların kullanımına ilişkin önerilerde bulunulmuştur.

BÖLÜM İKİ

LİTERATUR ÇALIŞMASI

2.1 Korozyon ve Önemi

Korozyon malzemenin çevresi ile kimyasal ya da elektrokimyasal olarak etkileşimi sonucu malzeme özelliklerinin hasara uğraması olarak tanımlanabilir. Malzemenin fiziksel olarak tahribata uğraması korozyon değil, erozyon ya da aşınma olarak tanımlanırken kimyasal saldırı ile fiziksel bir tahribat söz konusu ise hasar korozyon-erozyonu ya da koroziif aşınma olarak adlandırılır (Schweitzer, 2003; Revie ve Uhlig, 2008).

Korozyonun önemini vurgularken ekonomi, güvenlik ve koruma şeklinde 3 temel unsurun göz önünde tutulması gerekir. Korozyon ile oluşan malzeme kaybı sadece malzemenin hasara uğraması anlamına gelmez diğer yandan enerji, doğal kaynak ve insan gücü kaybı anlamına gelir. Sonuç olarak korozyona uğramış yapı ve ekipmanların tekrardan üretilmesi maliyeti arttırır (Revie ve Uhlig, 2008). Ekonomik etki korozyon alanındaki çalışmaları önemli hale getiren en büyük etkidir. Yapılan araştırmalarda ülkelerin milli gelirlerinin %3,5 - %5 kadarlık kısımlarının korozyon kayıplarına harcandığı tahmin edilmektedir (Kahyaoğlu, Somuncuğlu ve Öztürk, 2010; Revie ve Uhlig, 2008). Korozyonun en önemli etkilerinden birisi de güvenlidir. Korozyon yalnızca maliyet açısından zararlı değil oluşabilecek hasarlar ile insanların hayatını da riske atan önemli bir faktördür. Gemi gövdelerinde ki korozyon, kimya endüstrisinde kullanılan tankların korozyonu, ölümcül uçak kazaları, köprülerin çökmesi, boru hatlarında çıkan yangınlar gibi bazı hasarlar insan hayatını tehdit eden korozyon hasarlarına örneklerdir (Schweitzer, 2010).

Metallerin korozyon hasarına uğraması, i) kuru ortamlarda artan sıcaklıklarda oksitlenme, ii) sıvı ortamlarda düşük sıcaklıklarda elektrokimyasal oluşum ile gerçekleşir (Chilingar, Mourhatch ve Al-Qahtani, 2008). Korozyonun temeli ya da itici gücü, sistemin Gibbs serbest enerjisini azaltma eğiliminde olmasıdır. Üretilen pek çok metal enerji verilerek elde edilir ve termodinamik açıdan oluşan bu

zorunluluk metalin doğal haline yani düşük enerjili oksit formuna geri dönmesinde önemli bir rol oynar. Bu şekilde malzemenin özüne dönme olayı korozyon olarak adlandırılır (Shaw ve Kelly, 2006). Çoğu korozyon hasarı doğal elektrokimyasal etki ile gerçekleşir. Metalin yükseltgenmesi ve yükseltgen elemanın indirgenmesi şeklinde gelişir. Korozyon reaksiyonlarının anlaşılması için elektrokimyasal termodinamiğinin ve kinetiğinin iyi anlaşılması gerekir (Marcus, 2002).

Metallerin oksijenle tepkime vermeleri sulu veya susuz ortamlarda görülebilir. Normal koşullarda yürüyen sulu korozyon çok miktarda su içeren ortamlarda (doğal su, deniz suyu, çeşitli kimyasal madde çözeltileri, sulu besin maddeleri vb.) ya da nemin yoğunlaşmasıyla oluşan çeşitli kalınlıklarda sıvı tabakaları içerisinde yürüyebilir. Olayın mekanizması hepsinde de aynıdır (Süvari, 2007). Çelik ve demir esaslı alaşımlar su taşıma sistemlerinde yaygın olarak kullanılan metallerdir. Bu sistemlerde anodik ve katodik bölgelerdeki reaksiyonlar ile metal iyonları çözeltiliye geçer. Demir esaslı alaşımların anodik reaksiyonu (2.1) de verilmiştir.



Bu reaksiyon pek çok ortamda hız kazanır. Demir korozyona uğrarken, korozyon hızı katodik reaksiyonlar ile kontrol edilebilir. Çözünmüş oksijenin az olduğu ve asidik ortamlarda katodik reaksiyonlar denklem (2.2) de görüldüğü şekilde gerçekleşir.



Bu katodik reaksiyonlar asidik ortamlarda hızlanırken alkali ortamlarda ya da nötr ortamlarda daha yavaş ilerler. Çözünen oksijen miktarı azaldıkça alkali ortamlarda (2.3) reaksiyonuna, nötre yakın ortamlarda ise (2.4) reaksiyonuna göre katodik reaksiyon hızı artar.





Çözünen oksijen varlığında oksijen hidrojen atomu ile reaksiyona girerek demir yüzeyine adsorplanır. (2.1) ile (2.4) reaksiyonlarının gerçekleşmesi sonucu eşitlik (2.5) de ki reaksiyon gerçekleşir ve yüzeyde demir hidroksit oluşur (Roberge, 2008).



Kuru korozyon ise suyun kararlı olmadığı yüksek sıcaklıklarda metalin oksijenle birleşerek doğrudan oksit oluşturmasıdır (Süvari, 2007).

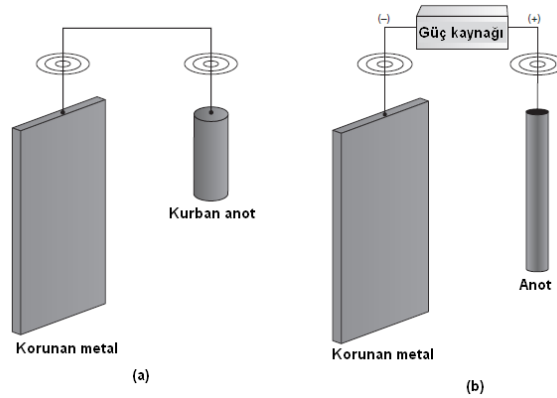
Metallerin korozyona karşı dayanımı yüzeydeki pasif film oluşumu ve yüzeye adsorplanan bazı organik bileşiklerin metal ile oluşturduğu kompleksler sayesinde mümkündür. Genel olarak korozyondan korunmak için yapılan çalışmalar katodik koruma, ortama ilave edilen kimyasal bileşiklerle elde edilen koruma etkisi, korozyona karşı dirençli yeni alaşımlar geliştirme, ısıl işlem gibi işlemlerle metallerde kompozisyon çeşitliliği sağlayarak performanslarının geliştirilmesi şeklinde özetlenebilir (Schweitzer, 2003).

2.2 Korozyondan Korunma ve Yöntemleri

Korozyon, elektrokimyasal hücre içinde anot metalinin yükseltgenme reaksiyonudur. Korozyon için anot ile birlikte diğer tamamlayıcı faktörlere de ihtiyaç vardır. Bunlar korozyon ortamı, indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşeceği katot ve anot-katot arasındaki iletkenliği sağlayan ara elemanlardır. Metalleri korozyondan korumak için geliştirilen yöntemlerin temeli bu hücre elemanlarından bir veya birkaçının ortadan kaldırılmasıdır. Böylece metal veya alaşımları korozyona uğramayacaktır. Diğer bir korozyondan koruma yaklaşımı ise anodun doğasını değiştirerek katoda dönüştürülmesidir yani katodik korumadır (Cramer ve Covino, 2003).

2.2.1 Katodik Koruma

Katodik koruma metale elektron sağlanarak metalin daha negatif korozyon potansiyellerine getirilmesine dayanır (Chilingar ve ark., 2008). Korozyon potansiyelinin daha negatif değerlere gelmesi katot reaksiyonun artmasını sağlar böylece anot reaksiyonlarında azalma gerçekleşir ve katodik koruma gerçekleşmiş olur (Sastri, Ghali ve Elboujdaini, 2007). İyi bir koruma gerçekleştirilmesi için tüm metal yüzeyinin katot durumunda olması gerekir. Bu elektronegatif potansiyeldeki artış magnezyum, alüminyum, çinko gibi uygun bir metal anot kullanılarak ya da metale bir akım uygulanarak sağlanır (Chilingar ve ark., 2008). Buradan anlaşılacağı üzere katodik koruma Şekli 2.1 (a) ve (b) de görüldüğü üzere 2 ayrı yöntem ile gerçekleştirilir. Bunlar, i) kurban anot yöntemi, ii) akım uygulanarak korumadır (Sastri ve ark., 2007).



Şekil 2.1 (a) Kurban anot yöntemi (b) Akım uygulanarak koruma, şematik gösterimleri (Roberge, 2008).

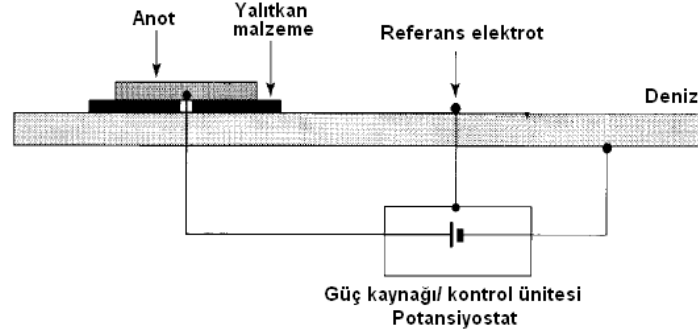
Kurban anot yöntemi aynı zamanda galvanik katodik koruma olarak da bilinir. Galvanik korozyon farklı iki metal veya alaşımın aynı elektrolit içerisinde daldırılarak elektriksel iletkenliğin sağlanmasıyla oluşur. Yüksek potansiyele sahip metal daha negatif korozyon potansiyellerine ulaşır, bu olay katot reaksiyonunu hızlandırırken anot reaksiyonlarını yavaşlatarak korozyon hızının düşmesini sağlar. Bu nedenle korunmak istenen yapıya anot metal monte edilerek korozyon hızı yavaşlatılır.

Akım uygulanarak yapılan katodik korumada ise malzemenin daha düşük korozyon potansiyellerine gelmesi harici bir akım verilerek sağlanır. Böylece

korozyon yavaşlatılmış olur (Cramer ve Covino, 2003). Potansiyel ihtiyacı, ortama ve elektrokimyasal reaksiyonlara göre değişir (Chilingar ve ark., 2008).

2.2.2 Anodik Koruma

Anodik koruma metalin anodik polarizasyonu sonucu yüzeyinin ince bir koruyucu film tabaka ile kaplanmasıyla gerçekleşir (Konus, 2005). Polarize edilerek daha pozitif potansiyellere ulaşabilmiş metal pasifleşmiştir ve korozyona karşı dirençli hale gelmiştir (Sastri ve ark., 2007). Uyumlu ve yalıtımlı bir pasif film formu korozyona karşı dayanıklıdır. Her sistem için geçerli olmasa da genellikle anodik korumadaki akım gereksinimi katodik korumadakine göre daha azdır (Cramer ve Covino, 2003). Anodik koruma sırasında metal yüzey potansiyelinin, koruyucu filmin kararlı ve koruyucu olduğu potansiyel aralığında tutulması gereklidir. Bunun için Şekil 2.2 de görülen sabit potansiyel uygulamaya yarayan potansiyostatlar kullanılır (Çakır, 2010).



Şekil 2.2 Anodik koruma şematik gösterimi (Sastri ve ark., 2007).

2.2.3 Alaşımlama ve Metalurjik İşlemler

Metallik malzemelerin korozyon direnci alaşımlama yapılarak ve metalurjik bazı işlemler ile daha iyi hale getirilebilir. Metallerin korozyon davranışını belirleyen ana faktörlerden birisi kimsiyal kompozisyonudur. Malzemelere alaşım elementleri ilave edilerek servis şartlarında değişim yapılmaksızın malzemeler korozyona karşı dirençli hale getirilebilir. Buna en güzel örnek %10 civarında krom ilave edilen çeliğin paslanmaz çeliğe dönüştürülerek korozyon direncinin artırılmasıdır. Ancak alaşımlama yapmak her zaman daha iyi korozyon dayanımı sağlamaz. Eğer eklenen

alaşım elementi düşük çözünürlüğe sahip ise malzeme iç yapısında ikinci fazların oluşmasına yol açar dolayısıyla malzemenin korozyon özelliğini kötü yönde etkiler. Buradan anlaşılacağı üzere alaşımlama yanında metalurjik faktörler kristalografi, tane boyutu ve şekli, tanelerin homojen dağılımı, ikinci fazlar, empürite inklüzyonlar ve artık gerilmeler korozyon dayanımını etkileyen olgulardır. Örneğin tane yönlenmesi malzemenin çukurcuk korozyonuna karşı dayanımını etkileyen bir unsurdur (Cramer ve Covino, 2003). Bu gibi durumlarda malzeme iç yapısındaki yönlenmeler yeniden kristalleştirme tavlama ile ortadan kaldırılabilir. Diğer yandan üretim aşamasında soğutma işlemleri malzeme içerisinde termal gerilmelere neden olur. Bu termal gerilmeler malzeme içerisinde artık gerilmeler oluşmasına sebebiyet verir, korozif ortamlarda enerji yüksek olan bu bölgelerde korozyon daha hızlı gerçekleşir. Bu nedenle malzemelere gerilme giderme tavlama gibi bazı ısıl işlem uygulamaları da yapılarak malzemedeki artık gerilmeler giderilebilir böylece korozyona karşı direnci arttırılmış olur.

2.2.4 Koruyucu Kaplamalar

Mekanik özelliklerinin iyi olması, kolay işlenebilir olması ve düşük maliyetli olmalarından dolayı yapı malzemesi olarak çoğunlukla metaller tercih edilir. Bu özelliklerinin yanısıra korozyona karşı da dayanıklı olmaları istenir. Tüm bu özellikler çoğunlukla aynı malzemede bir arada bulunmaz, bu gibi durumlarda kaplama işlemi önemli bir rol oynar. Kaplamanın temel görevi malzeme yüzeyini atmosferik kirliliklerden ve doğal atmosferik korozyondan korumaktır. Kaplamaların buradaki işlevi malzeme yüzeyini çevreye karşı izole etmektir ve kaplama ömrü kaplama kalınlığı ile kaplamanın kimyasal özelliklerine göre değişir (Schweitzer, 2006). En yaygın kaplama işlemi boya ile kaplamadır. Boya ile kaplama, alkid ve epoksi reçine gibi polimerize olabilen çeşitli organik ortamlarda malzeme yüzeyinde sert bir kaplama oluşturulmasıdır. Buna alternatif olarak güvenilir ancak maliyetli olan bir yöntemde genellikle elektrodpozitleme ile yapılan metalik kaplamalardır (Talbot ve Talbot, 1998). Metalik bir malzemeyi korumak amacıyla üzerine kaplanan metal veya alaşım altlığına göre daha kararlı ya da daha aktif olabilir. Metal yüzeyine kaplanan metal daha kararlı ise kaplama yüzeyinde var olan veya oluşan

devamsızlıklar (çizikler, gözenekler, çentikler vs.) açığa çıkan altlık malzemesinin tercihli olarak çözünmesine neden olacaktır. Bu tip kaplamalarda kaplama hataları çok kötü sonuçlar ortaya çıkarır. Eğer metal yüzeyine kaplanan metal altlık malzemesinden daha aktif ise olası bir kaplama hatasında alttan çıkan metal korozyona uğramaz, metal kaplama kendisi korozyona uğrayarak altlık metalini korumuş olur (Çakır, 2010). Diğer yandan aktif metallerin yüzeyleri oksitlenerek daha kararlı metalik kaplamalar oluşturulabilir. Bu durumlara örnek olarak galvanizleme işlemi verilebilir. Galvanizleme işleminde yüzeye kaplanan çinko altlık malzemesi çelikten daha aktif bir metaldir, bu nedenle yüzeyde bir çatlak, kusur olması durumunda altlık malzemesi korozyona uğramaz yüzeydeki çinko kaplama korozyona uğrar. Ayrıca galvanizleme işlemi sonrası korozyonu daha da yavaşlatmak amacıyla yüzeyde daha kararlı oksit filmleri oluşturmak için pasivasyon işlemi de yapılır. Metalik kaplamalar ile sağlanmak istenen korozyon direncinin yüksek olması için kullanılacağı ortam, üzerine kaplanacağı altlık metali, kaplamanın türü, uygulama şekli, kaplamanın altında ve üstünde başka kaplama bulunup bulunmadığı gibi faktörler önemlidir (Çakır, 2010).

2.2.5 Korozyon İnhibitörleri

Korozyonun önlenmesinde gerek ortamdaki korozif bileşenlerin yok edilmesi, gerekse metal yüzeyinde moleküler bir film oluşturulması ile korozif bileşenlerin metal yüzeyine ulaşmalarının önlenmesi kimyasal madde katkılarıyla gerçekleştirildiğinden bu tür etki gösteren tüm maddeler inhibitör olarak adlandırılır. İnhibitör kullanımı ile korozyonun yavaşlatılması başlıca nötr su içeren sistemler, asitli çözeltiler ve petrol transferi ve işlenmesinin değişik aşamalarında uygulanırlar. (Erbil, 2010).

Demir ve alaşımları endüstriyel uygulamalarda oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Örneğin sülfürik asit çözeltisi imalat çeliği yüzeylerinin temizlenmesi için uygulanan işlemlerde (pickling, descaling, vb.) yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu işlem sırasındaki tehlike, yüzeyden uzaklaştırılan oksit, tortu veya kabuğun ardından temizlenen metal yüzeyinin aşınmaya başlamasıdır. Dolayısıyla bu kimyasalların

kullanıldığı alanlarda metalik malzemelerin korozyonuna neden olmaktadır (Kılıç, Baran, Mert ve Yazıcı, 2010; Keleş ve Dehri, 2010). Su soğutma kuleleri gibi su taşıma sistemlerindeki metal korozyonu da endüstriyel uygulamalarda önemli bir yere sahiptir (Anonim 2, 20 Aralık 2011). Bir çok endüstriyel uygulamada suyun ısı transfer yöntemi olarak kullanılması yaygındır. Su bu amaçla devir daim ve hava ile ilişkisi kesilmiş bir sistemde kullanılıyorsa bu sistemlere kapalı su sistemleri denir. Bu tür kapalı su sistemlerine örnek olarak otomobillerin radyatör sistemleri, pek çok yapıda kullanılan su ısıtma veya soğutma sistemleri verilebilir (Anonim 3, 22 Aralık 2011). Normalde su sisteminde bulunan su çok az miktarda kalsiyum karbonat ve silika gibi mineraller bulundurulur. Ancak sistemden az miktarda buharlaşma olursa, bu olay sistemdeki mineral miktarında artışa neden olur. Bu mineraller sistem içerisinde çökelmelere yol açar ve bu mineral miktarlarının kontrol altında tutulması gerekmektedir. Yapılan su takviyesi ile birlikte korozyon, çökeltme ve mikrobiyolojik sorunlar meydana gelir. Bunu takiben oksijen, depozitlenme ve mikrobiyolojik kaynaklı oluşan korozyon sorunları ortaya çıkar (Anonim 4, 24 Aralık 2011). Diğer bir örnek ise petrol çıkarma aşamasında ortamdaki tuzlardan, taşıma sistemlerindeki sülfür ya da bakteri kaynaklı oluşan korozyondur (Erbil, 2010).

Bu tür yüzey temizleme çözeltilerinde, petrol taşıma sistemlerinde ve ısı değiştiriciler gibi pek çok alanda korozyonu yavaşlatmak için korozyon inhibitörleri yaygın olarak kullanılırlar.

2.3 İnhibitörler ve Çeşitleri

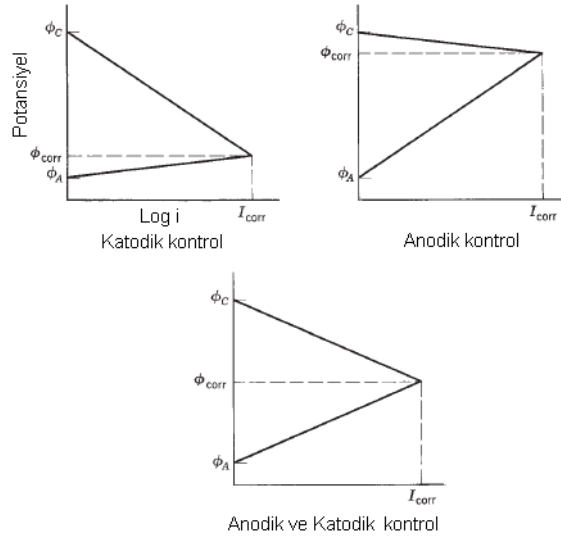
Korozyon inhibitörleri, genellikle ortama düşük konsantrasyon miktarlarında eklendiklerinde korozyon hızını yavaşlatan kimyasal bileşik veya karışımlardır (Chilingar ve ark, 2008 ve Revie ve Uhlig, 2008). Korozyon inhibitörleri sıvı, buhar ya da her ikisinin birlikte oldukları ortamlara ilave edilirler. Korozyon inhibitörleri yalnızca korozyonu yavaşlatmaz aynı zamanda eklendiği ortam ile uyum içerisindedir. Korozyon inhibitörleri etkinliğini 2 yolla gösterir; bazı durumlarda eklendiği ortamın korozyon etkisini zayıflatarak ya da korozyon etkisi olmayan ortama çevirerek, bazı durumlarda ise metal yüzeyi ile etkileşime girerek korozyon

hızını azaltırlar (Sastri, 2011). Metal yüzeyi ile etkileşime girebilmeleri için ortama ilave edilen kimyasal maddelerin, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektriksel alan etkisiyle metal yüzeyinde adsorplanmaları gerekir. Bu adsorplanmanın türü ise adsorplanma enerjisine göre belirlenir. Korozif ortamın etkinliğini azaltan inhibitörler ise ortamda bulunan ve korozyona neden olan maddeler ile reaksiyona girerek ortamdan uzaklaşmalarını sağlar (Erbil, 2010). Bu olaya örnek ortamdaki oksijen ile tepkime vererek ortamdaki oksijenin azalmasını sağlayan sodyum sulfit (Na_2SO_3) ve hidrazin (N_2H_4) gibi maddeler verilebilir (Cramer ve Covino, 2003).

İnhibitör uygulamalarında, kullanılacakları ortamın pH değeri oldukça önemlidir. Bazı ortamlarda kullanılan pek çok inhibitör asidik ortamlarda korozyonu hızlandırabilirler, Asidik ortamlarda kullanılan bazı inhibitörler de bazık ortamlarda hiç etki göstermezler. Bu nedenle inhibitörler asidik, nötr ya da bazık ortamlarda kullanılabilirler şeklinde sınıflandırılırlar. İnhibitörlerin kullanılacakları ortamın sıcaklığı da oldukça önemlidir. İnhibitörlerin etkinlikleri sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Bazı inhibitörler sıcaklık yükseldikçe etkinliklerini kaybederler, sıcaklığın yükselmesi kinetik hareketliliği artırır ve adsorpsiyonu zayıflatır böylece etkinliği azalır. Diğer taraftan sulu ortamlarda korozyonun daha çok oksijen indirgenmesi ile yürüdüğü koşullarda, sıcaklığın artması oksijen çözünürlüğünü azaltacağından kullanılacak inhibitörün daha etkili olmasını sağlar. İnhibitör etkinliğinde dikkat edilmesi gereken bir diğer önemli husus ise inhibitör derişimidir. Bazı inhibitörlerin uygun derişiminin altında kullanılması veya kullanıldığı yere bağlı olarak derişimlerinin azalması sistemi inhibitör kullanılmaması durumuna göre daha fazla korozyona uğratabilir (Erbil, 2010).

Korozyon inhibitörleri etki ettikleri elektrot reaksiyonuna göre 3 ana grupta incelenirler. Katodik reaksiyonları yavaşlatan inhibitörlere katodik inhibitörler, anodik reaksiyonları yavaşlatan inhibitörlere ise anodik inhibitörler denir. Bazı inhibitörler ise hem anodik hemde katodik reaksiyonlara etki ederek korozyon hızını yavaşlatır ki bunlar da karma inhibitörler olarak sınıflandırılırlar (Sastri, 2011). İnhibitörlerin sağladığı korozyon kontrol tipleri Şekil 2.3 de görülmektedir.

Katodik inhibitörler asidik ortamlarda hidrojen indirgenmesini veya nötr ya da alkali ortamlarda oksijen indirgenmesini azaltan inhibitörlerdir. Bu inhibitörler ortama eklendiklerinde katodik polarizasyon koluna etki ederler. Bu inhibitörlere örnek olarak alkali ortamlarda oksijen indirgenmesini azaltan bazı inorganik fosfonatlar, silikatlar ya da boratlar verilebilirler.



Şekil 2.3 Korozyon kontrol tipleri (Revie ve Uhlig, 2008).

Anodik inhibitörler genellikle pH 6,5-10,5 aralığında etkilidirler. Temel olarak oksoanyonlar kromatlar, molibdatlar, tungstanatlar ve sodyum nitrit gibi bileşiklerden oluşurlar. Bu oksoanyonların demir yüzeyindeki koruyucu demir oksit filmindeki hataları tamir edici rol oynadıkları düşünülmektedir. Anodik inhibitörler inorganik bileşikler olmasına rağmen sodyum benzoat gibi organik olanları da mevcuttur.

Karma inhibitörler genellikle organik bileşikler olarak tarif edilirler. İnhibitör etkinlikleri metal yüzeyine taşınan organik bileşiklerin metal yüzeyiyle etkileşime girmeleri ile açıklanır. Bu inhibitörlerin mekanizması eşitlik (2.6) da görüldüğü şekilde metal yüzeyine adsorplanmış su molekülleri ile yer değiştirmelerine dayanır. İnhibitör etkinlikleri inhibitör moleküllerindeki π-elektronlarının etkisi olarak bilinir (Sastri ve ark., 2007).

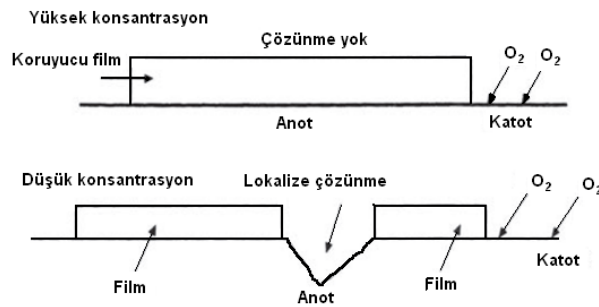


İnhibitörler yüzeyde oluşturdukları bileşiklere göre sınıflandırılırsa şu alt başlıklar altında incelenirler;

- i) Pasifleyiciler
- ii) Organik İnhibitörler
- iii) Çökelme İnhibitörleri
- iv) Buhar Fazı İnhibitörleri

2.3.1 Pasifleyiciler

Pasifleyiciler metal yüzeyi ile temasa geçtiklerinde depolarize olarak görev yaparlar ve anodik bölgede yüksek akım yoğunluğuna ön ayak olarak pasifleşmeyi sağlarlar. Bu tür inhibitörler önce metal çözünmesini hızlandırır daha sonra oluşturdukları pasif film sayesinde korozyon hızını yavaşlatırlar. Pasifleyiciler genellikle metali pasifleştirerek korozyon potansiyelini daha kararlı değerlere getiren nitritler, kromatlar ve molibdatlar gibi inorganik oksitleyici bileşiklerdir (Revie ve Uhlig, 2008). Bu tür inhibitörler metal yüzeyinde anodik reaksiyonların yavaşlamasını sağladığı için anodik inhibitörler olarak bilinirler. Bu pasifleyici inhibitörler uygun konsantrasyonlarda kullanıldıklarında diğer katodik inhibitörlere göre daha etkili koruma sağlarlar. Ancak konsantrasyon iyi ayarlanamaz ise metal yüzeyinde Şekil 2.4 de görüldüğü üzere küçük anot bölgeler ve büyük katot bölgeler oluşur, bunun sonucunda lokalize olarak metal çözünmesine neden olurlar (Sastri, 2011). Bu nedenle bu tür pasifleyici anodik inhibitörlere “tehlikeli inhibitörler” denir.

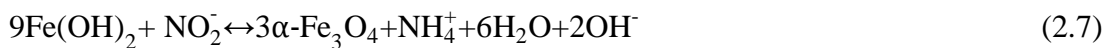


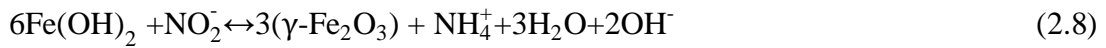
Şekil 2.4 Pasifleyici (anodik) inhibitörler ve konsantrasyon ilişkisi (Sastri, 2011).

Ortofosfat, silikat, nitrit ve kromat gibi birçok inorganik inhibitör ve organik benzoat pasifleyici anodik inhibitörlere örnek olarak verilebilir. Metal yüzeyindeki pasif oksit filmi metal iyonlarının difüzyonuna ve anodik çözünmeye karşı büyük direnç oluştururlar. Sodyum kromat ve sodyum nitrit gibi oksitleyici pasifleştiriciler, ortamdaki oksijen miktarına bağımlı olmaksızın kendileri yüzeyde indirgenerek metalin oksitlenmesini sağlarken aynı zamanda katot depolarizatörü işlevi de görürler. Sodyum benzoat ve polifosfatlar gibi oksitleyici olmayan inhibitör maddeler kendileri indirgenmeksizin oksijenin yüzeyde indirgenmesini katalizleyerek pasif potansiyele doğru polarizlenmeyi sağlayabilirler. Pasifleştirici bir inhibitörün etkili olup olmadığına anlaşılması için korozyon potansiyelindeki değişimin takip edilmesi yeterli olabilmektedir. Çünkü metalin pasifleşmesi halinde, potansiyelde önemli bir pozitif kayma gerçekleşir (Yüce, 2005).

Pasifleyici inhibitörler arasında en etkili ve yıllarca kullanılmış olan kromatlardır. Günümüzde ise kromatın çevresel sorunlarından dolayı en çok kullanılan oksitleyici inhibitör nitrit içerikli inhibitörler haline almıştır. Nitrit iyonları demiri hem havalandırılmış hem de hava ile izole edilmiş ortamlarda pasifleyebilirler ancak nitrit iyonları çok çabuk nitrata oksitlenebileceğinden hava ile izole edilmiş ortamlarda yani çözünmüş oksijenin az olduğu ortamlarda daha iyi etkinlik gösterirler (Cramer ve Covino, 2003). Nitrit iyonlarının kullanımını sınırlayan bir diğer önemli husus ise kullanılacağı ortamın pH değeridir. Nitrit iyonları asidik ortamlarda nitrik oksite ve nitrojen peroksite bozunurlar. Nitrit iyonları pH=6 ve üzerinde ki değerlerde etkilidirler, bu nedenle nötr ya da nötre yakın ortamlarda kullanılırlar (Yüce, 2005).

Nötr ortamda reaksiyonlar sonucu metal yüzeyinde koruyucu olan hidroksit filmi oluşmaktadır. Nitrit ilavesi yetersiz durumda ise metal iyonları bir üst değerliğe yükseltgenemeyeceğinden dolayı, metal yüzeyinde (2.7) reaksiyonu ile kararlı olmayan Fe_3O_4 filmi oluşacaktır. Nitrit iyonlarının uygun konsantrasyonda olması durumunda ise metal bir üst değerliğe yükseltgenecek ve yüzeyde (2.8) reaksiyonu gerçekleşerek daha kararlı film olan $\gamma-Fe_2O_3$ oluşacaktır.





Bu reaksiyonlar neticesinde nitrit iyonlarının inhibitör etkisi anodik tepkimeyi hızlandıran ve bunun sonucu olarak pasifleşmeyi kolaylaştıran bir etki biçimi olarak değerlendirilebilir (Erbil, 2010).

2.3.2 Organik İnhibitörler

Organik inhibitörler, adsorplanma inhibitörleri olarak bilinirler çünkü organik bağlar metal yüzeyine adsorplanarak metal çözünmesini ve indirgenme reaksiyonlarını engellerler (Cramer ve Covino, 2003). Bu inhibitörler karma inhibitörler grubuna girerler çünkü genellikle inhibitör etkinliklerini hem anodik hemde katodik reaksiyonlara etki ederek gerçekleştirirler (Cramer ve Covino, 2003; Sastri ve ark., 2007). Organik aminler ve karboksilatlar bu sınıfa verilebilecek tipik örneklerdir. Organik inhibitörlerin adsorplanması 3 şekilde gerçekleşir, i) π -elektronlarının adsorplanması, ii) elektrostatik adsorplanma, iii) kimyasal adsorplanma (Cramer ve Covino, 2003). Adsorplanmanın gerçekleşebilmesi için adsorplanacak molekül ile metal yüzeyi arasında bir etkileşim olması gerekir. Bu etkileşime göre adsorplanma mekanizması fiziksel veya kimyasal olabilir. Fiziksel adsorplanma için organik iyonlar ya da dipoller ile metal yüzeyi arasında elektriksel yüklerin etkileşmesi gerekir. Kimyasal adsorplanma için ise eşleşmemiş elektron çiftleri ya da π -elektronlarının metal ile bağ oluşturması gerekir (Asefi, Arami ve Mahmoodi, 2011). Kimyasal adsorplanma için gerekli etkileşimi sağlayacak polar gruplar sülfür, azot, amine ve hidroksil gruplarıdır (Schweitzer, 2010). Adsorplanmanın kuvveti ise donör atomdaki elektron yoğunluğu ve onların polarize olma yetisine bağlıdır (Sastri, 2011). Molekül yapıları ve boyutları da inhibitör etkinliğine etki eden önemli bir faktördür. Bunun nedeni hacimce büyük olan radikal grupların kimyasal tepkime hızına etkisidir (sterik etki). Örneğin uzun molekül zincirlerine sahip pirimer amin grupları ile inhibitör etkinliği daha etkili hale gelirken, aldehitlerdeki uzun molekül zincirleri inhibitör etkinliğinin azalmasına neden olurlar (Schweitzer, 2010).

Endüstriyel uygulamalarda sentetik organik inhibitörler kullanılmaktadır. Bunların çevreye, insan sağlığına zararlı etkileri olmasından ve daha düşük maliyetli inhibitör gereksinimlerinden dolayı günümüzde doğal bitki özlerinden veya içeriklerinden elde edilmiş inhibitörlerin geliştirilmesi oldukça önem kazanmıştır. Bu tür bitkilerden elde edilen koruyucu içerikler yeşil inhibitör olarak adlandırılırlar. Yeşil inhibitörler doğada kolay yok olabilen, ağır metal ve toksik bileşikler içermeyen alkali ve asidik ortamlarda metalin korozyon hızını yavaşlatan inhibitörlerdir (Amitha Rani ve Basu, 2011). Yeşil inhibitörlerin koruma mekanizması organik inhibitörlerdeki gibi moleküllerde bulunan eşleşmemiş donor atomlar ve π -orbitallerinin metal yüzeyi ile etkileşimine dayanmaktadır (Asefi ve ark., 2011). Bunlar fiziksel veya kimyasal olarak metal yüzeyine adsorplanma gösteren ve metal yüzeyi ile korozyon ortamının etkileşimini keserek korozyon hızını yavaşlatma özelliğindedirler. Bu tür inhibitörler özellikle asit tankları, asitli temizleme çözeltileri gibi çeşitli ortamlarda korozyona karşı oldukça iyi koruyucu etkinlik göstermektedirler.

Yapılan çalışmalarda bitki özütlerinde mevcut bulunan çeşitli asitler, amin grupları, taninler, fenolik ve flavonoid gibi pek çok içeriğin tek başlarına veya kompleks halinde metaller üzerinde inhibitör etkinliği gösterdikleri bulunmuştur (Asefi ve ark., 2011). Doğada bulunmaları kolay, pek çok inhibitör çeşidine göre daha düşük maliyetli olmaları ve toksik etkilerinin bulunmamasından dolayı son zamanlarda inhibitörler arasında oldukça önemli bir yer tutmuşlardır.

2.3.3 Çökelme İnhibitörleri

Çökelme inhibitörleri katodik inhibitörler grubuna girer. Bunlar yüksek pH değerlerinde metal yüzeyinde çözünmeyen ve çözelti ile metal yüzeyi arası etkileşimi kesen bir film oluştururlar. Bu sayede katodik reaksiyonları yavaşlatarak korozyon hızını yavaşlatırlar (Cramer ve Covino, 2003). Bu tür inhibitörler lokal korozyona neden olmazlar ve genellikle güvenli inhibitörler olarak bilinirler. Ortamda az miktarda bulunsalar da tehlike oluşturmazlar ve anodik inhibitörlerden daha az etkin olmalarına karşın korozyonu arttırıcı etki göstermedikleri için daha çok

kullanılmaktadırlar (Yüce, 2005). Doğal kaynak sularında kalsiyum ve magnezyum karbonatlar vardır, bunlar uygun pH değerlerinde metal yüzeyine çökerek koruyucu katodik depozitlenme oluştururlar (Schweitzer, 2010). Böylece katodik bölgelerde koruyucu bir film oluşturarak indirgenme tepkimesini yürüten oksijenin metal yüzeyine erişmesini engellerler. Polifosfatlar da katodik inhibitör sınıfındadır. Bunların etkin olmaları için su bir miktar kalsiyum sertliği içermelidir böylelikle kalsiyum ile bileşik oluşturma yeteneğinden dolayı ısı ileten yüzeylerde karbonat pulcuklarını önlemek için sert sulara polifosfatlar eklenir (Yüce, 2005).

2.3.4 Buhar Fazı İnhibitörleri

Buhar fazı inhibitörleri düşük buhar basıncı olan bileşiklerdir. Kapalı sistemlerde buharlaşabilen ve metal yüzeyinde yoğunlaşarak koruma sağlayan inhibitörlerdir (Schweitzer, 2010). İnhibitör mekanizmaları hakkında çok detaylı çalışmalar bulunmamaktadır fakat metal yüzeyinde bir adsorplanma filmi oluşturarak su ya da oksijen ya da her ikisine karşı yüzeyi korudukları düşünülmektedir (Revie ve Uhlig, 2008). Kapalı sistemlerde nitrit, karbonat ve benzoat gibi buharlaşabilen katıların, dicylohexylamine, cylohexylamine ve hexamethyleneler ile oluşturulan tuzları kullanılır.

Dicylohexylamine nitritlerin buhar fazı inhibitörü olarak kullanılmaları yaygındır, genellikle yağlı kağıda emdirilmiş olarak kullanılırlar (Schweitzer, 2010).

Cyclohexylamine karbonat biraz daha yüksek buhar basıncına sahiptir. Yüksek buhar basıncı sayesinde dış ortam ile temas sırasında koruma için gerekli olan buhar konsantrasyonunda düşme olsa da çelik için hızlı bir koruma sağlar. Bu buhar fazı inhibitörü alüminyum ve çinko için iyi koruma sağlarken, bakır, pirinç ve magnezyum için korozyon hızını artırıcı etki yapar (Revie ve Uhlig, 2008).

Tüm buhar fazı inhibitörlerinin, inhibitör etkinliği mekanizmaları aynı değildir. Nitrit ve benzoat iyonları çelik yüzeyinde oksijen ilişkisi ile koruma sağlarken karbonatlar alkali ortamlarda koruma sağlar, organik aminler ise yüzeyde

adsorplanma ile koruma gerçekleştirirler. Buhar fazı inhibitörleri genelde çeliklerde korozyona karşı koruma gösterirlerken, bazı demir dışı metallerde korozyonu hızlandırır (Schweitzer, 2010).

2.4 Asitli Ortamlarda İnhibitör Uygulamaları

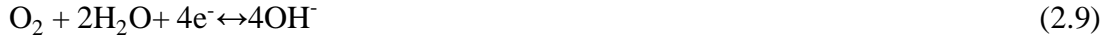
Asit içindeki metallerin korozyonu başlıca hidrojen indirgenmesi ile gerçekleşir ve hidrojen iyonlarının kaynağı asitler olduğundan, asitler içindeki korozyon genel olarak hızlanır (Erbil, 2010).

İnhibitörler metal ve alaşımlarını korozyona karşı korumak için asidik çözeltilerde kullanılırlar. Asit içinde kullanılan inhibitörler hem metal çözünmesini hem de hidrojenin metal içerisine girmesini engellemelidir. Uygun inhibitör seçimi asidin çeşidine, konsantrasyonuna, sıcaklığa, akış hızına, çözülmüş inorganik veya organik madde içeriğine ve metalin çeşidine göre değişir (Sastri, 2011).

Asidik çözeltilerde korozyon inhibitörü olarak organik bileşikler kullanılırlar. Bunlar hidrokarbonlar, asetilenik alkoller, sülfoksitler, sülfidler, nitrojen içeren aromatik ya da heterosiklik bileşikler, aminler ve aldehitlerdir. İnhibitörün hatalı kullanımı veya seçimi metal içerisine hidrojen penetrasyonuna neden olur. Bu organik inhibitörler asit ortamında inhibitör etkilerini metal yüzeyine adsorplanarak gösterirler (Schweitzer, 2010). Asitli ortamlarda korozyonun önlenmesi amacıyla inhibitör kullanımı üzerine yapılan birçok araştırma, inhibitörün sadece yüzeyi kapatma etkisi göstermediğini, metal yüzeyindeki yük dağılımını ve buna bağlı olarak potansiyelini değiştirdiği görüşünü desteklemiştir. Yüzey potansiyelinin değişmesi sonucu sadece anodik tepkime değil, katodik tepkime de etkilenmekte ve asitli ortamlarda başlıca katodik tepkime olan hidrojen indirgenmesi daha büyük aşırı gerilim gerektirmektedir. Katodik aşırı gerilimin artmasına bağlı olarak katodik tepkime yavaşlamakta ve korozyon hızı da azalmaktadır (Erbil, 2010).

2.5 Nötr Ortamlarda İnhibitör Uygulamaları

Oksijene doymuş nötr ortamlardaki metalin korozyonunda metal yüzeyi oksit ve hidroksit ile kaplanırken, çözülmüş oksijenin indirgenmesi şeklinde gerçekleşir. Nötr ortamlarda katodik reaksiyon eşitlik (2.9) de ki gibidir.

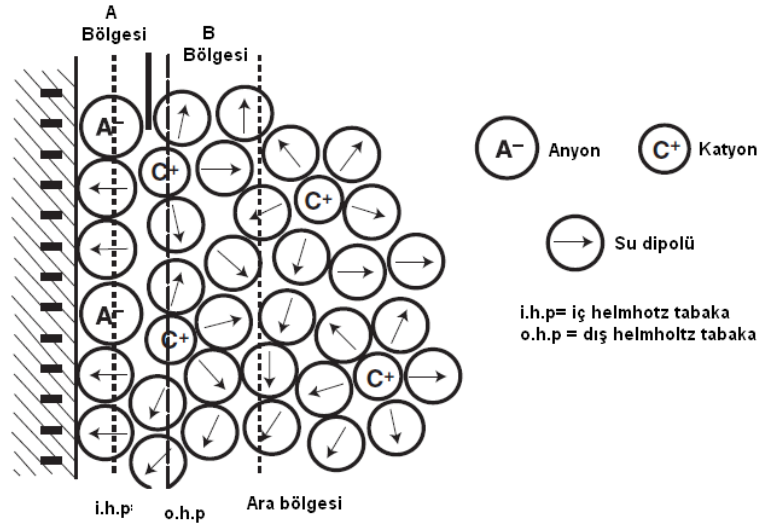


Nötr ortamlarda metal yüzeyi daha çok oksit, hidroksit filmi ya da diğer çözünmeyen tuzlar ile kaplanır. Nötr çözeltilerdeki inhibitör etkinliği pasif filmin daha kararlı hale getirilmesi olarak düşünülebilir. Nötr ortamlarda organik ve inorganik bileşikler inhibitör olarak kullanılırlar. Kalsiyum karbonat gibi çökeltme inhibitörleri, polifosfatlar, silikatlar gibi inorganik anyonlar, kromatlar, molibdatlar ve nitritler gibi pasifleyici inhibitörler nötr ortamlarda etkilidirler. Özellikle oksitleyici inhibitörler nötr ortamdaki metal yüzeyinde ki pasif filmin daha kararlı hale gelmesinde yardımcı olurlar (Sastri, 2011) .

2.6 İnhibitörlerin Adsorplanma Mekanizması ve İnhibitör Etkinliklerinin Belirlenmesi

Genel olarak inhibitörlerin koruyucu etkinlikleri, inhibitör moleküllerinin metal-çözelti arayüzeyine adsorplanması sonucu elektriksel yükün homojen olarak dağılması dolayısıyla potansiyel değişimi olarak kabul edilir. Metal ile elektrot arayüzeyi Şekil 2.5 deki Helmholtz elektriksel çift tabaka ile tanımlanır. İlk tabaka elektronlar ile oluşturulan yüklerin olduğu yüzeydir, diğer tabaka ise adsorplanma iyonlarının bulunduğu çözelti arayüzeyidir. İnhibitör ilavesi ile bu çift tabaka yapısı değişir (Sastri, 2011).

İnhibitörlerin adsorplanma işlemi, n tane su molekülü ile inhibitörün yer değiştirmesi ve metal yüzeyine adsorplanması şeklinde gerçekleşir. İnhibitör ile metalin etkileşim serbest enerjisi, su ile metalin etkileşim serbest enerjisinden daha uygundur dolayısıyla bu değişim gerçekleşir (Sastri, 2011).



Şekil 2.5 Helmholtz çift tabakası

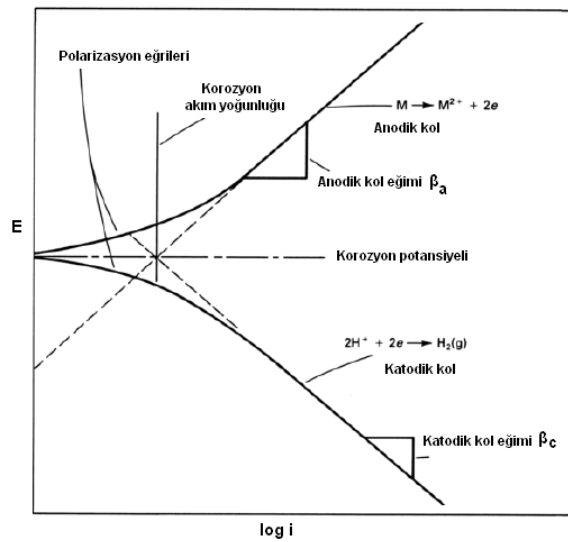


Metal yüzeyine adsorplanma fiziksel ya da kimyasal olarak gerçekleşir. Fiziksel adsorplanma inhibitör iyonlarının ya da dipollerinin elektriksel olarak yüklü metal yüzeyi ile elektrostatik etkileşimi neticesinde gerçekleşir (Schweitzer, 2010). Kimyasal adsorplanma elektrostatik adsorplanmaya göre daha yavaş gerçekleşir ve daha yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir. Kimyasal adsorplanma sıcaklığa bağlıdır ve sıcaklığın artması ile inhibitör etkinliği artar. Organik inhibitörler metal yüzeyi ile genellikle kimyasal etkileşim gösterirler. Metal ile organik inhibitörler arasında oluşan bağ elektron transferine bağlıdır. Metallerde elektron transferi düşük enerjili d-orbitalleri sayesinde gerçekleşir. İnhibitörde ise elektron transferi bileşiklerdeki zayıf elektron bağları ile ilişkilidir. Bu durum inhibitör yapısında π elektronlarına sahip aromatik halkaların bulunması durumunda artar. Buradan anlaşılacağı üzere elektron transferinin gerçekleşmesi çiftleşmemiş elektronların bulunduğu oksijen (O), kükürt (S), azot (N), fosfor (P) gibi heteroatomların varlığında kolaylaşıyor. Pek çok organik inhibitör kimyasal adsorplanmanın gerçekleşeceği en az bir fonksiyonel gruba sahiptir. Dolayısıyla güçlü bir adsorplanma bağının oluşması, heteroatom elektron yoğunluğuna ve fonksiyonel grubun polarizitesine bağlıdır (Schweitzer, 2010). İnhibitörlerin adsorplanma karakteristikleri koruyucu etkinliklerine etki ederler.

İnhibitör etkinliklerinin saptanması için uygulanan yöntemler genel olarak korozyon hızı ölçme yöntemleri ile tamamen aynıdır. Bir inhibitörün doğası ve uygulama koşulları ne olursa olsun etkinliği; korozyon hızını azaltma miktarı ile belirlenir. İnhibitörden beklenen korozyon hızını azaltmasıdır. Etkinliği de korozyon hızını azaltma oranı olarak tanımlanır. Öyleyse, bir inhibitörün etkinliği herhangi bir ortamda söz konusu inhibitörün bulunduğu ve bulunmadığı iki ayrı koşulda ölçülecek korozyon hızlarının karşılaştırılmasıyla elde edilir (Konus, 2005).

2.6.1 Polarizasyon Yöntemi ile İnhibitör Etkinliklerinin Belirlenmesi

İnhibitörlerin metal yüzeyine adsorplanma mekanizması, korozyona uğrayan metalin anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin elde edildiği elektrokimyasal çalışmalar ile belirlenebilir (Sastri, 2011). Anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin Tafel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon akım yoğunluğu elde edilirken, korozyon akım yoğunluğu yardımıyla korozyon hızı da belirlenebilir (Konus, 2005).



Şekil 2.6 Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile elde edilen Tafel eğrisi (Cramer ve Covino, 2003).

Çalışma elektrodu, yardımcı elektrot ve referans elektrot ile oluşturulan korozyon hücreleri kullanılarak elektrokimyasal testler yapılır. Bu testler yardımıyla metalin korozyon akım yoğunluğu, korozyon hızı, polarizasyon direnci, kritik akım

yoğunluğu gibi korozyon parametreleri elde edilerek inhibitörlerin koruyucu etkinlikleri hakkında bilgi edinilebilir. Korozyon potansiyelinde net bir akım vardır. Ancak toplam anodik akım, toplam katodik akıma eşit olduğundan bu akım okunamaz. Doğrudan ölçülemeyen bu akıma korozyon akımı (i_{kor}) denir. Korozyon akımının elektrodun yüzey alanına bölünmesiyle elde edilen akıma da korozyon akım yoğunluğu denir (Konus, 2005). Tafel ekstrapolasyon yöntemi sayesinde elde edilen Şekil 2.6 daki log i-E grafiği yardımıyla anodik ve katodik kolun eğimleri sırasıyla β_a , β_c belirlenebilir ve bu eğrilerin kesiştiği nokta ise korozyon akım yoğunluğu i_{kor} ve korozyon potansiyeli E_{kor} değerlerini verir. Tafel eğrisi yardımıyla elde edilen bu veriler eşitlik (2.11) da yerlerine koyularak metal elektrodun polarizasyon direnci R_p değeri bulunur. Metal yüzeyinin pasif bir film ile kaplanması sonucu bu polarizasyon direnci değerinin artması beklenir.

$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 i_{kor} (\beta_a + \beta_c)} \quad (2.11)$$

İnhibitör ilavesine bağlı olarak Tafel eğrilerinde meydana gelen değişimler, adsorplanan inhibitörün aktif bölgeleri bloke ederek korozyon reaksiyonlarını yavaşlattığının bir göstergesidir (Sastri, 2011). Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile elde edilen korozyon potansiyelinin inhibitör ilavesi durumunda daha pozitif ya da daha negatif değerlere gelmesi inhibitörün hangi elektrot reaksiyonuna etki ettiği hakkında bilgi verebilir. İnhibitörlerin bulunduğu ortamda metalin korozyonunu ne ölçüde yavaşlattığının belirlenmesi yüzde olarak daha kolay değerlendirileceği için eşitlik (2.12) de ki formül ile koruyucu etkinliği değeri bulunur. İnhibitörsüz ve inhibitörlü durumda elde edilen korozyon akım yoğunlukları sırasıyla i_{kor}^0 ve i_{kor} , bu eşitlikte yerine koyularak inhibitör etkinliği %İE değeri elde edilir.

$$\text{İE}\% = \frac{i_{kor}^0 - i_{kor}}{i_{kor}^0} \times 100 \quad (2.12)$$

2.6.2 Termodinamik ve Kinetik Hesaplamalar Yardımıyla İnhibitör Etkinliklerinin Belirlenmesi

Termodinamik adsorplanma ve kinetik korozyon parametreleri inhibitörlerin adsorplanma davranışlarını belirlemede çok kullanılan bir yöntemdir. Kinetik parametre olan görünür aktivasyon enerjisi E_a ve termodinamik parametrelerden aktivasyon entalpisi ΔH_a^0 , ile entropisi ΔS_a^0 , inhibitörlerin adsorplanma mekanizmalarını açıklamak için kullanılırlar (Noor ve Al-Moubaraki, 2008).

Görünür aktivasyon enerjisi ve Arrhenius üsteli k , Arrhenius eşitliği olarak adlandırılan eşitlik (2.14) de verilen formül ile bulunur. Grafik korozyon hızı (mm/yıl) ve $(1/T)$ değerlerinin bir fonksiyonu olarak elde edilir. Doğrunun eğimi görünür aktivasyon enerjisi ve doğrunun y eksenini kestiği nokta ise Arrhenius üsteli değerlerini verir. Arrhenius eşitliğinde kullanılan korozyon hızı I_{kor} ise eşitlik (2.13) formülü ile bulunur.

$$I_{kor} = 3.27 \times 10^{-3} \times (i_{kor} \times EW / \rho) \quad (2.13)$$

$$\log I_{kor} = \log k - \frac{E_a}{2.303 \times R} \times \frac{1}{T} \quad (2.14)$$

Korozyon hızı formülündeki EW ; metal atomunun eşdeğer ağırlığını, ρ ; metalin yoğunluğunu simgelemektedir.

İnhibitörlerin adsorplanma davranışının fiziksel ya da kimyasal olduğunu belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda aktivasyon enerjisi kullanılmıştır. Aktivasyon enerjisi inhibitörsüz duruma göre daha büyük ise inhibitörün metal yüzeyine daha zayıf bağlanarak fiziksel bir adsorplanma gerçekleştirdiği, aktivasyon enerjisi inhibitörsüz duruma göre daha düşük ise inhibitör moleküllerinin yüzeye daha güçlü bağlandığı ve kimyasal bir adsorplanma gerçekleştirdiği anlaşılmaktadır (Sastri, 2011).

Adsorplanma mekanizmalarının açıklanmasında kullanılan diğer parametreler ise Aktivasyon entalpisi ve entropisidir. Bu değerler eşitlik (2.15) de verilen formül kullanılarak elde edilir. Formülün grafiği ($\log I_{kor} / T$) ve ($1/T$) ye bağlı olarak çizilir, eğrinin eğimi aktivasyon entalpisini verirken, eğrinin y eksenini kestiği nokta aktivasyon entropisini verir.

$$\log \frac{I_{kor}}{T} = \left(\log \frac{R}{N_{A,h}} + \frac{\Delta S_a^0}{2.303 \times R} \right) - \frac{\Delta H_a^0}{2.303 \times R} \times \frac{1}{T} \quad (2.15)$$

Formülde h; planck sabiti, R; gaz sabiti, N_A ; Avogadro sayısını ifade etmektedir.

Aktivasyon entalpisi değerlerine bakıldığında adsorplanmanın kimyasal veya fiziksel olabilmesi söz konusudur ve bunlar belli sınırlar ile ayırt edilir. Aktivasyon entalpisi 40 kJ/mol den düşük değerlerde ise fiziksel adsorplanma olarak değerlendirilirken, kimyasal adsorplanma olması için bu değer 100 kJ/mol değerlerine yaklaşması gerekmektedir (Noor ve Al-Moubaraki, 2008). Aktivasyon entalpisinin pozitif olması korozyon sisteminde mevcut olan inhibitör moleküllerinin endotermik bir oluşum doğrultusunda adsorplanmalarını gerçekleştirdiklerini gösterir. Dolayısıyla sıcaklık arttıkça inhibisyon gelişecektir ve inhibitörlerin koruma mekanizması kimyasal adsorplanma şeklinde kendisini gösterecektir. Bir diğer termodinamik parametre olan aktivasyon entropisinin, ΔS_a^0 , negatif değerler alması inhibitör moleküllerinin çözelti içerisinde rahat bir şekilde hareket etmesiyle düzenli ve kararlı bir adsorpsiyonun oluşacağı anlamına gelmektedir.

2.6.3 Adsorplanma İzotermleri Kullanılarak İnhibitör Etkinliklerinin Belirlenmesi

Adsorplanma izotermleri metal yüzeyine adsorplanan koruyucuların anodik ve katodik reaksiyonlardan hangisi üzerinde etkin olduklarını ve adsorplanma işleminin hangi modele uyduğunun belirlenmesine yönelik çalışmalardır. Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözültüler için ise konsantrasyon kütle birimleri (mg/L, ppm v.s.) olarak verilir (Yurtsever, 2008).

En yaygın olarak kullanılan izoterm çeşitleri Langmuir, Temkin, Frumkin ve Freundlich adsorplanma izotermeleridir.

Bir adsorpsiyonunun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler eşitlik (2.16), (2.17), (2.18) ve (2.19) de ki tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu yani eğimi bire yakın (korelasyon katsayısı ~1) olan eğri modelinin adsorpsiyon için en uygun olduğunu gösterir. Ancak bazı durumlarda bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

$$\text{Langmuir} : C/\theta = n/K + nC \quad (2.16)$$

$$\text{Temkin} : \log(\theta/C) = \log K - g\theta \quad (2.17)$$

$$\text{Frumkin} : \log[\theta/(1-\theta)C] = \log K + g\theta \quad (2.18)$$

$$\text{Freundlich: } \log \theta = \log K + 1/n \log C \quad (2.19)$$

Bu eşitliklerde;

C: İnhibitör konsantrasyonu (g/L)

θ : Yüzey kaplanma değeri (%İE/100)

K: Adsorpsiyon-desorpsiyon katsayısı (L/g)

g: Adsorplanma parametresi

Bu izotermelerin herbiri farklı adsorplanma karakteristiğini açıklarlar;

Langmuir izotermi; Bu izoterm teorik olarak adsorplanmanın tek tabaka şeklinde ve homojen olduğu durumdur. Langmuire göre 4 farklı adsorplanma özelliği mevcuttur;

- i) Moleküller lokal bölgelerde adsorplanır
- ii) Her bölgede bir adsorplanma molekülü mevcuttur
- iii) Tüm yüzey homojen enerjiye sahiptir

iv) Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur (Abdullah, Chiang ve Nadeem 2009).

Freundlich izotermi; Bu modele göre yüzeyde ideal olmayan ve heterojen çok katmanlı adsorplanma vardır (Abdullah ve ark., 2009). Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir (Yurtsever, 2008).

Temkin izotermi; Adsorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için Temkin izotermi kullanılmaktadır (Yurtsever, 2008). Bu izoterm yüksüz moleküllerin heterojen yüzeye kimyasal adsorpsiyonunu karakterize eder (Aydoğdu, 2010).

Frumkin izotermi; Frumkin adsorpsiyon izotermi Langmuir izoterminin bir uzantısıdır. Adsorplanan moleküllerin birbirleriyle etkileştiği ve yeni moleküllerin adsorpsiyonunu itme ve çekme kuvvetleriyle etkilediğini gösterir (Yurtsever, 2008).

Adsorplanma mekanizmasını açıklamaya yarayan adsorplanma serbest enerjisi ise uygun izotermin belirlenmesi ile aynı izoterm eşitliğinden elde edilen K, adsorplanma-desorplanma sabitinin eşitlik (2.20) da yerine koyulması ile bulunabilir.

$$\Delta G_{ads} = -RT(K \times 55,5) \quad (2.20)$$

Bu eşitlikte R; gaz sabiti, 55,5 değeri ise suyun molar konsantrasyonudur. İzoterm grafikleri elde edildiğinde eğrinin y-eksenini kestiği nokta K sabitini vermektedir ve sabitin birimi (L/g) cinsindedir. Formülde suyun molaritesinden bahsedilmektedir. Molaritenin birimi mol/l dir ve L/g birimine çevrilmesi için moleküler ağırlık gerekmektedir. Bitki özütü gibi içerdiği bileşiklerin molekül ağırlıkları bilinmeyen karışımlar için adsorplanma serbest enerjisinin hesaplanması doğru olmayacaktır (Lebrini, Robert, Lecante ve Roos, 2010).

2.7 İnhibitör Karışımlarının Sinerji Oluşturması

İnhibitörler karıştırıldığında elde edilen inhibitör etkinliğinin herbirinin tek başına sağladığı inhibitör etkinliği değerinden büyük olması dolayısıyla karışım durumlarında metal yüzeyinde korozyonu azaltması sinerji olarak adlandırılabilir. Sinerji tahmin edilmesi zor ve çok sayıda deneyler ile karakterize edilmesi gereken bir kavramdır (Sastri, 2011). Korozyon inhibitörlerinin sinerjisi ya inhibitör kompozisyonunda ki bileşiklerin birbiri ile etkileşimi ya da inhibitör ile çözelti içerisindeki bir iyon ile etkileşimi sayesinde gerçekleşir (Li, Deng, Fu, Mu ve Zhao, 2008).

Bazı toksik etkisi bulunan inhibitörler korozyondan korunmak için kullanılmaktadır. Son zamanlarda çevre bilincinin artması ile zararlı etkisi olan inhibitörlerin kullanımının azaltılmasına yönelik çalışmalar da hız kazanmıştır. Bu amaçla toksik etkisi bulunan inhibitörlerin toksik etkisi olmayan inhibitörler ile karıştırılarak zararlı etkilerin azaltılması sinerji çalışmaları ile mümkün olacaktır. Sinerji oluşumu sayesinde zararlı etkisi olan inhibitör miktarlarının kullanımı azaltılabilecektir. Diğer bazı inhibitör uygulamalarında inhibitörün kullanılacağı ortamın uygun hale getirilmesi şarttır. Örneğin nitrit gibi anodik inhibitörler asidik ortamlarda bozunabilirler ve uygulanacakları ortamın pH değeri 6 ve üzerinde olmalıdır. Bu inhibitörün nötr su ortamlarında etkinliğini arttırmak için boraks ile sinerji karışımlarının kullanılması daha doğrudur (Cramer ve Covino, 2003).

İnhibitör karışımlarının sinerji durumunu değerlendirebilmek amacıyla bazı araştırmacılar eşitlik (2.21) de görülen formülü geliştirmişlerdir;

$$S_{\theta} = \frac{1 - \theta_1 - \theta_2 + \theta_1 \theta_2}{1 - \theta_{1+2}} \quad (2.21)$$

Bu formülde θ ; yüzey kaplanma değeri (% İE/100), θ_1 ; Birinci inhibitörün yüzey kaplama değeri, θ_2 ; İkinci inhibitörün yüzey kaplama değeri, θ_{1+2} ; İnhibitörlerin karışım durumunda oluşturduğu yüzey kaplama değeridir. Bu hesaplama göre sinerji durumundan bahsedebilmek için sinerji parametresi $S_{\theta} > 1$ olmalıdır, aksi

durum ise sinerji olayının gerçekleşmediğini belirtir (Li ve ark., 2008 ve Li, Deng, Fu, ve Mu, 2009).

BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Bitki Ekstrelerinin Hazırlanışı

Toz halindeki herbir bitki (15 g) soxhlet cihazında etanol ile 16 saat boyunca ekstraksiyona tabii tutulmuştur. Ekstraksiyonda kullanılan çözücü madde kurutma işlemi için buharlaştırılmıştır. Toplam fenolik, flavonoid içerikleri ve antioksidan kapasitelerini belirlemek için ekstratlar etanol ile çözümlenerek hazırlanmıştır.

3.1.1 Ekstrelerin Fenolik, Flavonoid İçerikleri ve Antioksidan Özelliklerinin İn-vitro Koşullarda Belirlenmesi

Yapılan bazı çalışmalarda fenolik asitler, flavonoidler ve taninler gibi doğal içerikleri fazla olan bitkilerin antioksidan özelliklerinin diğer bitkilere göre daha iyi olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla toplam fenolik içerikler ile antioksidan kapasiteleri arasında büyük bir ilişki olduğu bulunmuştur (Li ve ark., 2008). Fenolik bileşikler, sahip oldukları donör elektronları ve dengeli radikal ara elamanlarından dolayı antioksidan özellik göstermesi ile bilinir. Bunlar fizyolojik ve hücresel düzeylerde etkili bir şekilde oksidasyonu önleyebilirler. Bununla ilgili korozyon çalışmalarında da fenolik yapı ve fonksiyonel grupları (-OH, -COOH, -C=O v.b) olan içeriklerin korozyon inhibitörü olarak kullanıldığı görülmüştür (Ren ve ark., 2008).

Bu çalışmada 3 adet bitki ekstresi Zeytin yaprağı (*Olea europaea*), Biberiye (*Rosmarinus officinalis*) ve yaban mersini (*Vaccinium myrtillus*) ele alınmıştır. Bu ekstratlar toplam fenolik, flavonoid içerikleri ve antioksidan kapasiteleri bakımından karakterize edilmiştir.

Toplam fenolik içerik tayini; Folin-Ciocalteu yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde 0,1 mL bitki ekstresi (0,5 mg/mL and 1 mg/mL) 2,8 mL de-iyonize su ile karıştırılmıştır. Bu çözelti %2 lik sodium karbonattan 2 mL ve 0,1 mL Folin-Ciocalteu ayıracağı ile karıştırılmıştır. Oda sıcaklığındaki 30 dakikalık inkübasyondan

sonra örneğin adsorpsiyonu 750 nm UNICAM 8625 UV/Vis spektrofotometrede tayin edilmiştir. Aynı koşullarda gallik asit ile hazırlanan kalibrasyon eğrisi kullanılarak toplam fenolik içerik gallik asit üzerinden mg/g ekstresi ve kuru drog üzerinden hesaplanmıştır.

Toplam flavonoid içerik tayini; alüminyum klorür kolorimetrik yöntemi ile belirlenmiştir. Bitki ekstresinin 0,5 mL si 1,5 mL etanol, %10 luk alüminyum klorürden 0,1 mL alınarak 2,8 mL distile suyla karıştırılmıştır. Bu karışım 30 dakika oda sıcaklığında tutulmuş ve örneğin adsorpsiyonu 415 nm UNICAM 8625 UV/Vis spektrometresi ile tayin edilmiştir. Kuarsetin standarda göre seçilmiş ve kuarsetin eşdeğerine göre flavonoid içeriği belirlenmiştir ve değerler Tablo 3.1 de verilmiştir.

DPPH yöntemi ile antioksidan aktivite tayini; 1 mg/mL ekstre üzerine 4 mL %0.004 lük DPPH metanollü çözelti eklenerek ve 30 dakika oda sıcaklığında, karanlıkta yarım saat bekletilmiştir. Süre sonunda absorbanslar UV-Vis Spektrofotometresinde 517 nm de metanole karşı ölçülmüştür. Ekstre içermeyen DPPH çözeltisinin de absorbansı ölçülerek ve %DPPH antioksidan aktivite sonuçları aşağıdaki denkleme göre hesaplanmış ve bulunan değerler Tablo 3.1 de verilmiştir:

$$\% \text{ DPPH: } (A-E) / A \times 100 \quad (3.1)$$

Absorbans ekstresiz, yani boş: A

Absorbans ekstre: E

Tablo 3.1 Bitki ekstralarının toplam fenolik, flavonoid ve antioksidan içerikleri

Bitki Ekstresi	%Ekstraksiyon Verimi	Toplam flavonoid (QEmg/100mg)	Toplam fenolik (GAEmg/100mg)	Antioksidan kapasite (DPPH %)
Rosmarinus officinalis	30	2,55	13,14	4,80
Olea europea	32	4,31	16,98	12,97
Vaccinium myrtillus (VM)	31	24,51	46,33	48,50

Total fenolik içeriği ve antioksidan kapasitesi belirlenen bitki ekstrallerinden toplam fenolik, flavonoid içeriği ve antioksidan kapasitesi en yüksek olarak belirlenen (*Vaccinium myrtillus*, VM) Yaban Mersininin deneylerde inhibitör olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

3.2 Nitrit Esaslı İnhibitör

Deneylerde kullanılan nitrit esaslı inhibitör sanayide Teknophos (TP) ismiyle ticari ürün olarak kullanılmaktadır. Kullanılan ürünün içerisinde bulunan bileşenler Tablo 3.2 de verilmiştir.

Tablo 3.2 Sanayide kullanılan Nitrit esaslı inhibitör (Teknophos) içerisindeki bileşenlerin % miktarları

Bileşenler	% Miktar
Tasfiye Suyu	53,00
Sodyum Nitrit	30,00
Borax	7,00
Potas Kostik	7,00
Toly Tri azol	3,00

3.3 Numunelerin Hazırlanması

Numuneler EN 10204 standartında %0,1C; %0,22Si; %0,44Mn; %0,012P; %0,012S kompozisyona sahip imalat çeliğinden kesilerek elde edilmiştir. Numune hazırlama işlemleri ASTM G5 standartına uygun olarak yapılmıştır. Numunelerin iletkenliği bir yüzüne lehimlenen bakır tel ile sağlanmış ve 1,21 cm² lik yüzeyi açıkta kalacak şekilde akrilik kalıp içerisine gömülmüştür. Aynı kalitede ve homojen yüzeyler elde etmek amacıyla metalografik parlatma işlemleri 240 ve 600 numaralı SiC zımparalar ile gerçekleştirilmiştir. Yüzey hazırlama işlemleri yapılan numuneler %50 etanol %50 saf su içerisinde ultrasonik banyoda temizleme işlemine tabi tutularak kurutma işleminden sonra deney için hazır hale getirilmiştir.

3.4 Elektrolit

Korozyon testleri 10^{-4} M H_2SO_4 ve 0,25 M K_2SO_4 karışımı ile elde edilmiş pH değeri 4,60 civarındaki ana çözelti içerisinde gerçekleştirilmiştir. Çözeltiler her bir deney için taze olarak hazırlanmıştır. Deneyler 25, 40, 60 ve 80 °C sıcaklıklarda 900 mL çözelti içerisinde yapılmıştır. Test hücresi içindeki çözelti numuneler yerleştirilmeden 16 saat önceden başlanarak ve deney boyunca azot gazı ile süpürülmüştür. Deneye başlanmadan önce inhibitörler çözeltilere ilave edilerek deneyler başlatılmıştır. Deneylerde 200 ile 1000 ppm arasında değişen konsantrasyonlarda nitrit esaslı inhibitör (TP) ile 20, 60, 100 ppm konsantrasyonunda değişen Yaban Mersini (VM) ve belirli oranlarda bu inhibitörlerin karışımları kullanılmıştır. Yaban Mersini ilavesi ile çözelti pH değerinde bir değişiklik olmazken, nitrit esaslı inhibitör ilavesi ile çözeltilerin pH değerleri artmıştır. Çözeltilerin pH değerleri ayrıntılı olarak Tablo 3.3 de verilmiştir.

Tablo 3.3 Deneylerde kullanılan inhibitör ilavesiz ve ilaveli durumdaki çözeltilerin pH değerleri.

Çözelti Özelliği	pH
10^{-4} M H_2SO_4 + 0,25 M K_2SO_4	4,63
10^{-4} M H_2SO_4 + 0,25 M K_2SO_4 + 200 ppm TP	9,90
10^{-4} M H_2SO_4 + 0,25 M K_2SO_4 + 400 ppm TP	10,30
10^{-4} M H_2SO_4 + 0,25 M K_2SO_4 + 600 ppm TP	10,70
10^{-4} M H_2SO_4 + 0,25 M K_2SO_4 + 800 ppm TP	10,89
10^{-4} M H_2SO_4 + 0,25 M K_2SO_4 + 1000 ppm TP	11,05

3.5 Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal testler üç elektrotlu, termostat kontrollü cam hücre içinde gerçekleştirilmiştir. Üç elektrotlu korozyon düzeneğinin kullanıldığı deneylerde imalat çeliği çalışma elektrotu, yardımcı elektrot olarak grafit çubuk ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel kullanılmıştır. Elektrokimyasal korozyon

çalışmalarında Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak korozyon akım yoğunlukları ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

Elektrokimyasal polarizasyon testleri Gamry 3000 potansiyostat/galvanostat/ZRA korozyon ölçüm sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotu, ASTM G59 standardında belirtildiği gibi, deney sıcaklığına ısıtılmış çözültide dengeye erişinceye kadar açık devre şartlarında 55 dakika süre ile bekletilmiştir. Dengeye ulaşan sistem açık devre potansiyelinin 30 mV altından 30 mV üstüne kadar 0,6 V/h (0,17 mV/sn) tarama hızı ile Tafel ekstrapolasyonuna tabi tutulmuştur. Korozyon parametreleri Tafel eğrisi üzerinde ± 15 mV lik potansiyel aralığı işaretlenerek ölçülmüştür. Deneyler en az iki kez, gerekli durumlarda üç veya dört defa tekrarlanarak sonuçların ortalaması değerlendirmelere esas alınmıştır.

BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Elektrokimyasal Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Deneyler 16 saat boyunca ve deney süresince azot gazı ile süpürülmüş 10^{-4} M H_2SO_4 + 0,25M K_2SO_4 ana çözelti içerisinde, ana çözelti içerisine 200, 400, 600, 800, 1000 ppm nitrit esaslı inhibitör (TP) ilavesi 20, 60, 100 ppm Yaban Mersini (VM) ilavesi ve bunların belli oranlarda karışımları ile 25, 40, 60 ve 80 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Yüzey işlemleri ile hazırlanan imalat çeliği numuneler çözelti içerisine daldırıldıktan sonra 55 dakika boyunca açık devre potansiyelleri ölçülerek ve kararlı hale gelmiş olan numunelere Tafel ekstrapolasyon deneyleri açık devre potansiyelinin 30 mV altından ve üzerinden 0,17 mV/sn hızında tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir. Potansiyodinamik deneyler sonucunda Tafel eğrilerinden anodik kol eğimi β_a , katodik kol eğimi β_c , korozyon potansiyeli E_{kor} , korozyon akım yoğunluğu i_{kor} değerleri elde edilmiştir. Bu değerler kullanılarak eşitlikleri (2.11) ve (2.12) yardımıyla R_p polarizasyon direnci değerleri ve koruyucuların %İE inhibitör etkinliği değerleri bulunmuştur.

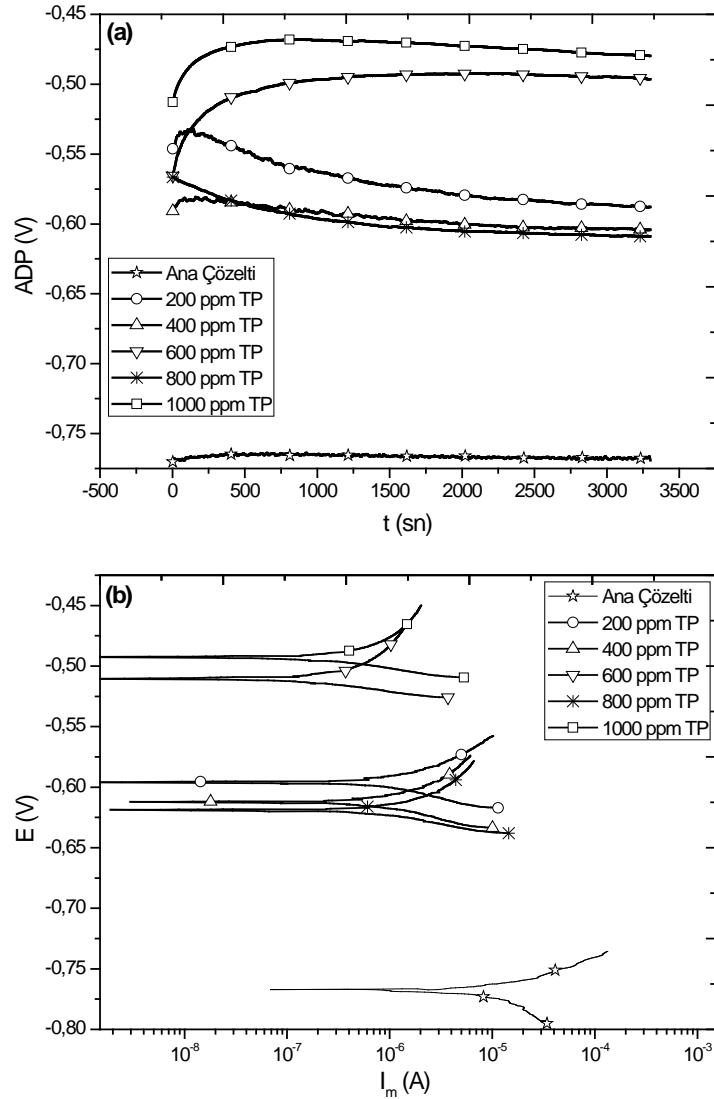
$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 i_{kor} \times (\beta_a + \beta_c)} \quad (2.11)$$

$$\text{İE}\% = \frac{i_{kor}^0 - i_{kor}}{i_{kor}^0} \times 100 \quad (2.12)$$

Bu değerler Tablo 4.1 de detaylı olarak verilmiştir. Bu değerler göz önünde bulundurularak inhibitörlerin sıcaklık ve konsantrasyona bağlı korozyon engelleme davranışları (koruyuculukları) değerlendirilmiştir.

4.1.1 Nitrit esaslı inhibitörün sıcaklık ve konsantrasyona bağlı İnhibitör etkinliklerinin belirlenmesi

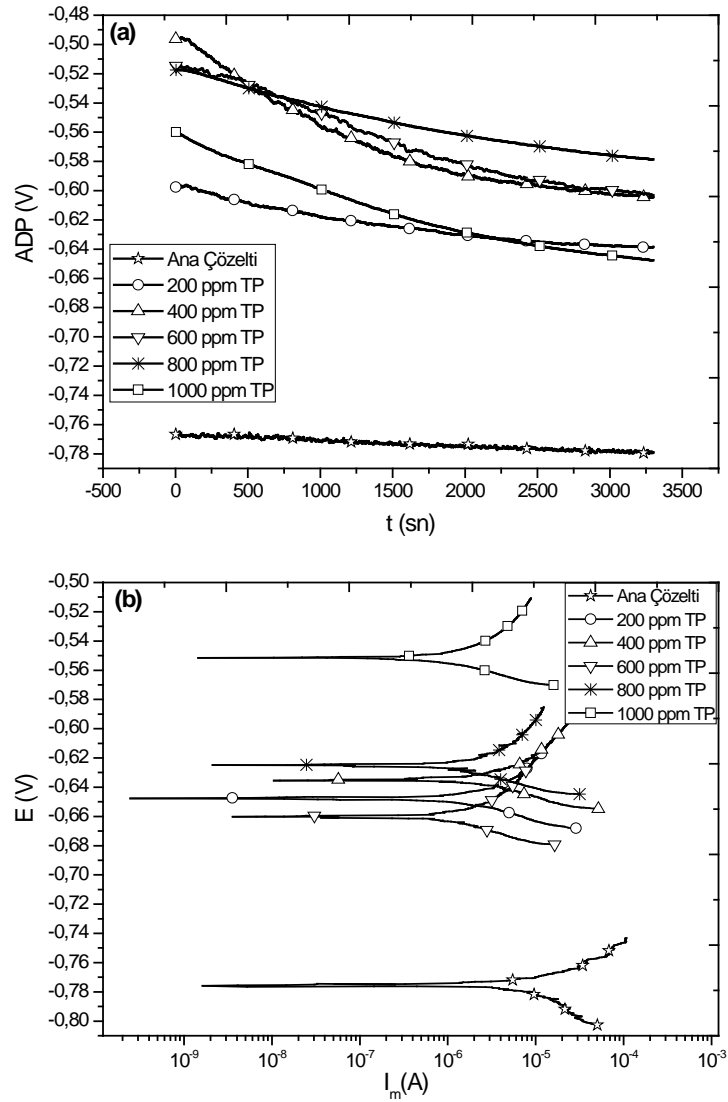
İmalat çeliğinin 25 °C sıcaklıkta 10^{-4} M H_2SO_4 + 0,25M K_2SO_4 çözeltisi içerisinde 200-1000 ppm TP ilaveleri ile korozyon davranışlarının incelenmesi için 55 dakika boyunca elde edilmiş açık devre potansiyel grafikleri ve Tafel ekstrapolasyonu deneylerinin eğrileri Şekil 4.1 (a) ve (b) de verilmiştir.



Şekil 4.1 İmalat çeliğinin 25 °C sıcaklığında 10^{-4} M H_2SO_4 + 0,25M K_2SO_4 ana çözelti ve ana çözelteye 200-1000 ppm TP ilavesi ile Tafel ekstrapolasyonu sonucu elde edilmiş (a) ADP ve (b) Tafel eğrileri.

İnhibitörsüz durumda 55. dakika sonunda açık devre potansiyeli -771 mV iken, 1000 ppm TP ilavesi ile -494 mV değerine kadar pozitif yönde ötelenmiştir. İnhibitörsüz durumda Tafel eğrisinden elde edilen korozyon akım yoğunluğu en yüksek değeri olan 2×10^{-4} mA/cm² ve korozyon potansiyeli -772 mV olarak ölçülmüştür. 1000 ppm TP ilavesi ile akım yoğunluğu ise $1,63 \times 10^{-4}$ mA/cm² ve korozyon potansiyeli değeri -506 mV olarak ölçülmüştür.

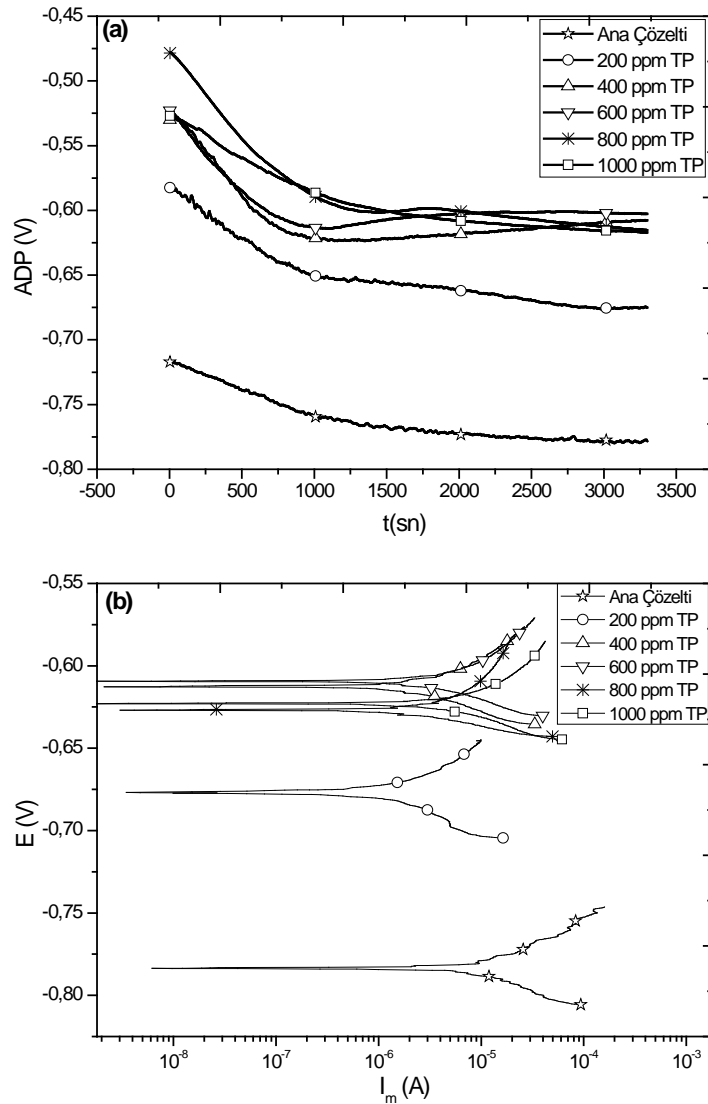
Aynı şartlar altında Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile gerçekleştirilen 40°C sıcaklıktaki deneylerin 55 dakika boyunca elde edilmiş açık devre potansiyel grafikleri ile Tafel eğrileri Şekil 4.2 (a) ve (b) de verilmiştir. İnhibitörsüz durumda 55 dakika sonunda açık devre potansiyeli -777 mV iken, 200 ppm TP ilavesi ile -639 mV değerine kadar pozitif yönde ötelenmiştir. İnhibitörsüz durumda Tafel eğrisinden elde edilen korozyon akım yoğunluğu en yüksek değeri olan $40,90 \times 10^{-4}$ mA/cm² ve korozyon potansiyeli de -782 mV olarak ölçülmüştür. 200 ppm TP ilavesi ile akım yoğunluğu ise $1,62 \times 10^{-4}$ mA/cm² ve korozyon potansiyeli değeri -648 mV olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.2 İmalat çeliğinin 40 °C sıcaklığında 10^{-4} M H_2SO_4 + 0,25 M K_2SO_4 ana çözelti ve ana çözeltiliye 200-1000 ppm TP ilavesi ile Tafel ekstrapolasyonu sonucu elde edilmiş (a) ADP ve (b) Tafel eğrileri.

Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile gerçekleştirilen 60 °C sıcaklıktaki deneylerin 55 dakika boyunca elde edilmiş açık devre potansiyel grafikleri ile Tafel eğrileri sırasıyla Şekil 4.3 (a) ve (b) de verilmiştir. İnhibitörsüz durumda 55 dakika sonunda açık devre potansiyeli -783 mV iken, 200 ppm TP ilavesi ile -667 mV değerine kadar pozitif yönde ötelenmiştir. İnhibitörsüz durumda Tafel eğrisinden elde edilen en yüksek korozyon akım yoğunluğu $60,00 \times 10^{-4}$ mA/cm² ve korozyon potansiyeli de

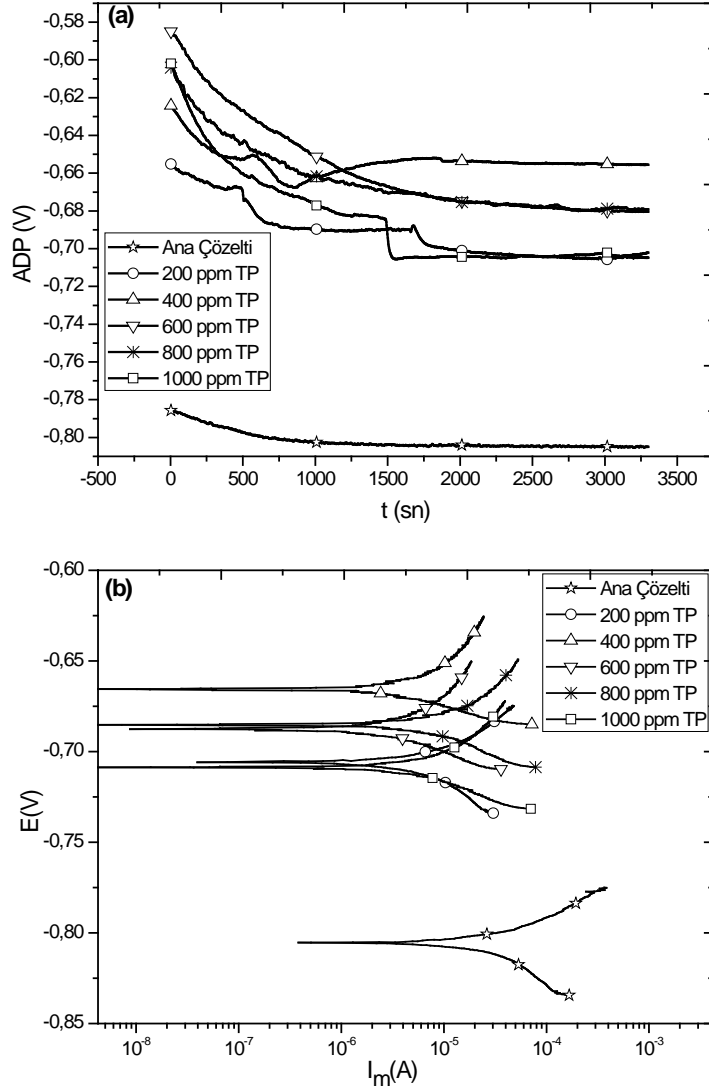
-787 mV olarak ölçülmüştür. 200 ppm TP ilavesi ile akım yoğunluğu $0,65 \times 10^{-4}$ mA/cm² ve korozyon potansiyeli -676 mV olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.3 İmalat çeliğinin 60 °C sıcaklığında 10^{-4} M H₂SO₄ + 0,25M K₂SO₄ ana çözelti ve ana çözeltiliye 200-1000 ppm TP ilavesi ile Tafel ekstrapolasyonu sonucu elde edilmiş (a) ADP ve (b) Tafel eğrileri.

Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile gerçekleştirilen 80 °C sıcaklığındaki deneylerin 55 dakika boyunca elde edilmiş açık devre potansiyel grafikleri ile Tafel eğrileri sırasıyla Şekil 4.4 (a) ve (b) de verilmiştir. İnhibitörsüz durumda 55 dakika sonundaki açık devre potansiyeli -795 mV iken, 1000 ppm TP ilavesi ile -692 mV değerine kadar pozitif yönde ötelenmiştir. İnhibitörsüz durumda Tafel eğrisinden

elde edilen en yüksek korozyon akım yoğunluğu $94 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ ve korozyon potansiyeli de -797 mV olarak ölçülmüştür. 1000 ppm TP ilavesi ile akım yoğunluğu $7,40 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ ve korozyon potansiyeli -700 mV olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.4 İmalat çeliğinin $80 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığında $10^{-4}\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,25\text{M K}_2\text{SO}_4$ ana çözelti ve ana çözeltiliye 200-1000 ppm TP ilavesi ile Tafel ekstrapolasyonu sonucu elde edilmiş (a) ADP ve (b) Tafel eğrileri.

Tablo 4.1 200-1000 ppm TP ilaveli ve ilavesiz durumda farklı sıcaklıklardaki 10^{-4} M H_2SO_4 + 0,25M K_2SO_4 ana çözelti içinde EN 10204 imalat çeliğinin Tafel ekstrapolasyonu ile ölçülen elektrokimyasal korozyon parametreleri

T (°C)	Konsantrasyon TP, ppm	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	E_{kor} (mV)	ADP (mV)	$i_{kor} \times 10^{-4}$ (mA/cm ²)	R_p (Ω cm ²)	%İE
25	0	6,55	7,65	-772	-771	2,00	7661,10
	200	13,50	12,35	-595	-587	1,68	16670,10	16,00
	400	12,15	10,90	-612	-604	1,78	14055,00	11,00
	600	14,45	11,05	-511	-502	1,46	18686,70	27,00
	800	10,25	9,10	-614	-605	1,21	17370,00	39,50
	1000	20,00	12,55	-506	-494	1,63	33483,00	18,50
40	0	16,97	28,80	-782	-777	40,90	1133,64
	200	11,60	10,45	-648	-639	1,62	14735,22	96,00
	400	10,25	9,20	-626	-615	3,76	5598,99	90,80
	600	17,85	13,45	-632	-625	4,20	7929,99	89,70
	800	11,15	9,85	-607	-597	3,21	7074,45	92,15
	1000	18,05	14,40	-605	-595	6,00	5796,68	85,30
60	0	18,60	26,50	-787	-783	60,00	790,92
	200	7,95	7,60	-676	-667	0,65	25956,31	98,91
	400	7,80	8,40	-636	-629	1,10	15965,12	98,16
	600	9,75	9,50	-647	-640	3,17	6590,89	94,71
	800	9,40	8,25	-633	-622	3,27	5834,38	94,55
	1000	8,30	8,20	-647	-640	2,14	8369,51	96,43
80	0	13,35	16,10	-797	-795	94,00	337,13
	200	12,25	13,20	-700	-696	10,30	2678,49	89,00
	400	18,55	12,35	-660	-652	24,30	1324,80	74,10
	600	13,30	11,50	-688	-680	7,80	3433,28	91,70
	800	10,75	10,55	-678	-671	11,70	1976,06	87,56
	1000	11,10	9,90	-700	-692	7,40	3070,52	92,13

10^{-4} M H_2SO_4 + 0,25M K_2SO_4 çözeltisi içerisinde ölçülen açık devre potansiyel grafikleri incelendiğinde zamanla potansiyelde çok büyük bir değişiklik olmadığı, nitrit esaslı inhibitör ilavesi ile ise metal yüzeyinin potansiyelinin inhibitörsüz duruma göre daha pozitif yönde arttığı görülmektedir. Bunun nedeni nitrit inhibitörünün pasifleyici inhibitörler grubuna girmesidir. Nitrit iyonlarının koruma mekanizması farklı reaksiyonların bir arada oluşmasıyla açıklanabilir. Demir metali nötr ya da alkali sulu çözeltilere maruz kaldığında (4.1) katodik reaksiyonu gerçekleşir (Talbot D. ve Talbot J., 1998).

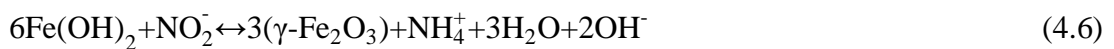
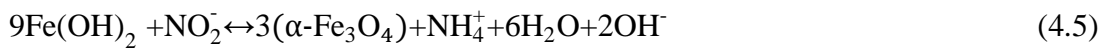


Ortama nitrit ilave edildiğinde ise bu katodik reaksiyona ek olarak (4.2) ve (4.3) katodik reaksiyonları oluşur (Talbot D. ve Talbot J., 1998) ve katodik reaksiyonların

hız kazanması sonucu metalin anodik olarak çözünmesi artar. Diğer yandan çözünen demir iyonları katodik reaksiyonlar sonucu oluşan OH⁻ iyonları ile (4.4) reaksiyonu sonucu demir yüzeyinde demir koruyuculuğu düşük olan demir hidroksit filmi oluşturur.



Nitritler gibi anodik inhibitörlerin kullanım sırasında miktarları çok iyi ayarlanmalıdır. İlave edilen nitrit iyonlarının miktarı sistemde yeterli değil ise nitrit iyonlarının büyük çoğunluğu katodik reaksiyonlara harcanır. Böylece katodik reaksiyonlar hızlanır ve metalin anodik olarak çözünmeside artar. Bu olay metal yüzeyinde çukurcuk korozyonuna neden olur. Nitrit gibi pasifleyici inhibitörlerin çoğu koruyuculara göre daha etkili olmasına rağmen “Tehlikeli İnhibitörler” olarak adlandırılmasının nedeni böyle açıklanabilir. Nitrit iyonlarının olması gereken limit değerinin altında olduğu durumda yüzeyde oluşmuş olan koruyuculuğu zayıf hidroksit filmini (4.5) reaksiyonu sonucu yine koruyuculuğu zayıf olan manyetit filmine dönüştürebilir. Eğer nitrit ortamda yeterli durumda ise yüzeydeki hidroksit filmini (4.6) reaksiyonu ile daha kararlı hematit pasif filmine dönüştürebilirler (Mohana ve Badiea, 2008).



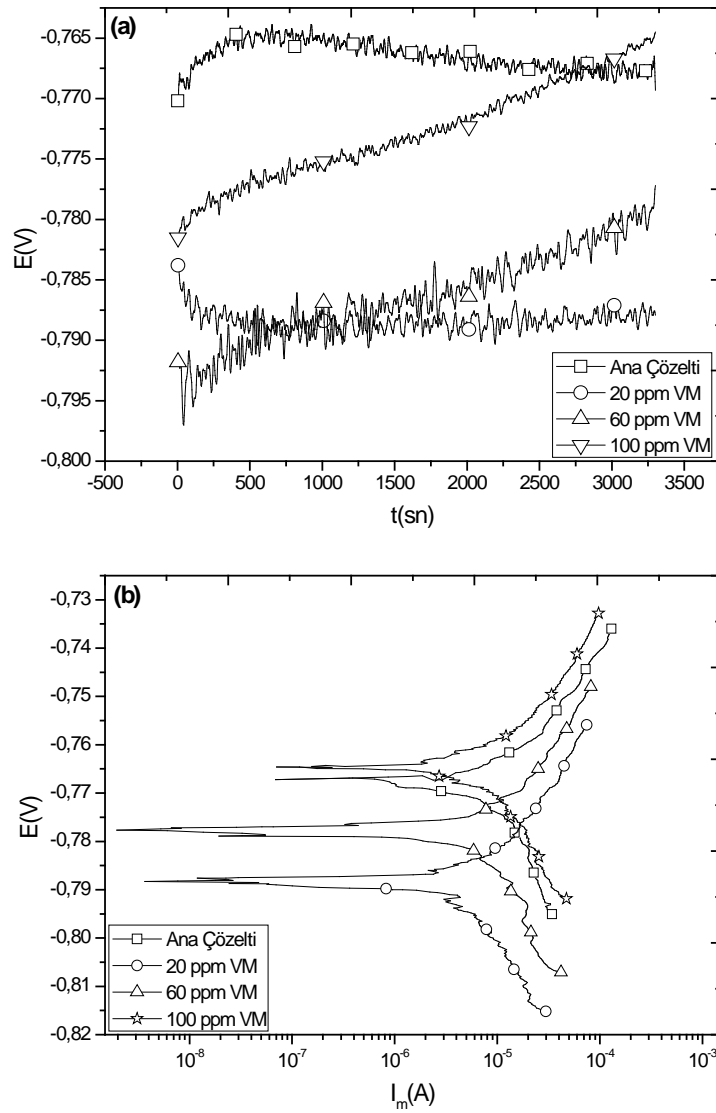
25 °C sıcaklığı haricinde tüm sıcaklıklarda anodik kol ve katodik kolun eğiminin (β_a ve β_c) korumasız duruma göre azaldığı Tablo 4.1 deki verilere bakıldığında

anlaşılmaktadır. Tafel eğrilerindeki bu düşüş yüzeyde bir pasif film oluştuğunun anodik ve katodik reaksiyonların korumasız duruma göre yavaşladığının bir göstergesidir.

Tüm sıcaklıklarda elde edilen Tafel eğrilerine bakıldığında korozyon potansiyeli değerlerinin korumasız duruma göre daha pozitif değerlere ulaştığı ve sonuçların açık devre potansiyelleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. 25 °C sıcaklığında en yüksek inhibitör etkinliği değeri 800 ppm TP ilavesinde %39,50 olarak belirlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda korozyon akım yoğunluğundaki TP konsantrasyonuna bağlı azalma miktarı diğer sıcaklıklara göre daha düşüktür. En yüksek inhibitör etkinliği değeri %98,91 olarak 60 °C sıcaklığında 200 ppm TP ilavesi durumunda elde edilmiştir. Nitrit iyonları oksijenin bulunduğu ortamlarda nitrat iyonlarına çok kolaylıkla yükseltgenirler, nitritler çözülmüş oksijenin bulunmadığı ortamlarda daha etkilidirler. Mohana K.N. ve arkadaşları (2008) nitrit iyonlarını borax ile karıştırarak yaptıkları çalışmada sıcaklığın artması ile korozyon hızının azaldığını tespit etmişlerdir. Bunun nedeni çözelti içindeki oksijen çözünürlüğünün çözelti sıcaklığı arttıkça azalmasıdır. Yapılan deneylerde 25°C sıcaklığının üzerinde çözünen oksijen miktarının azalmasıyla beraber inhibitör etkinliğinin arttığı açıkça görülmektedir. Deneylerde sıcaklık artmasına rağmen 80°C sıcaklığında %92 inhibitör etkinliği 1000 ppm TP ilavesi ile ancak sağlanabilmiştir. Nitrit gibi pasifleyici inhibitörler yüksek sıcaklıklarda bozunurlar ve etkin koruma mekanizması gösterebilmeleri için sıcaklıkla birlikte miktarları artırılmalıdır (Sastri, 2011). Dolayısıyla 40 °C ve 60 °C sıcaklıklarında en iyi korumalar 200 ppm TP ilavesinde sırasıyla %96 ve %99 inhibitör etkinlikleri elde edilmişken, 80 °C sıcaklıkta 1000 ppm TP ilavesi ile ancak %92 inhibitör etkinliği elde edilmiştir.

4.1.2 Yaban Mersini (VM) Ekstresinin sıcaklık ve konsantrasyona bağlı İnhibitör etkinliklerinin belirlenmesi

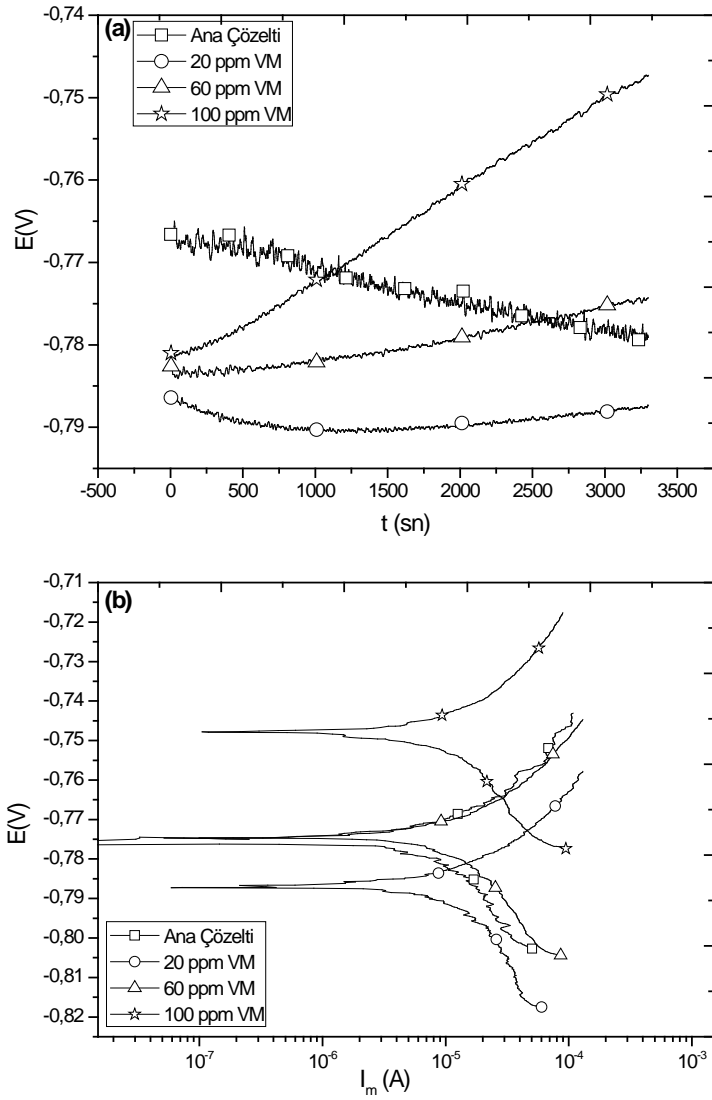
İmalat çeliğinin 25 °C sıcaklığında 10^{-4} M H_2SO_4 + 0,25 M K_2SO_4 çözeltisi içerisinde 20-100 ppm VM ilaveleri ile korozyon davranışları incelenmiştir. Numunelerin kararlı hale gelmesi için 55 dakika boyunca açık devre potansiyelleri ölçülmüş ve sonrasında Tafel ekstrapolasyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen deney eğrileri Şekil 4.5 (a) ve (b) de verilmektedir.



Şekil 4.5 İmalat çeliğinin 25 °C sıcaklığında 10^{-4} M H_2SO_4 + 0,25 M K_2SO_4 ana çözelti ve ana çözeltilere 20-100 ppm VM ilavesi ile Tafel ekstrapolasyonu sonucu elde edilmiş (a) ADP ve (b) Tafel eğrileri.

İnhibitörsüz durumda 55. dakika açık devre potansiyeli -771 mV iken, VM ilaveleri ile daha negatif yönde artmıştır. İnhibitörsüz durumda Tafel eğrisinden elde edilen korozyon akım yoğunluğu en yüksek değeri olan 2×10^{-4} mA/cm² ve korozyon potansiyeli de -771 mV olarak ölçülmüştür. Şekil 4.5 (b) de görüldüğü üzere en düşük akım yoğunluğu 60 ppm VM ilavesi ile elde edilmiştir, 60 ppm VM ilavesi ile akım yoğunluğu $0,45 \times 10^{-4}$ mA/cm² ve korozyon potansiyeli değeri -772 mV olarak ölçülmüştür. 100 ppm VM ilavesi ise malzemenin korozyon akım yoğunluğunu arttırmıştır.

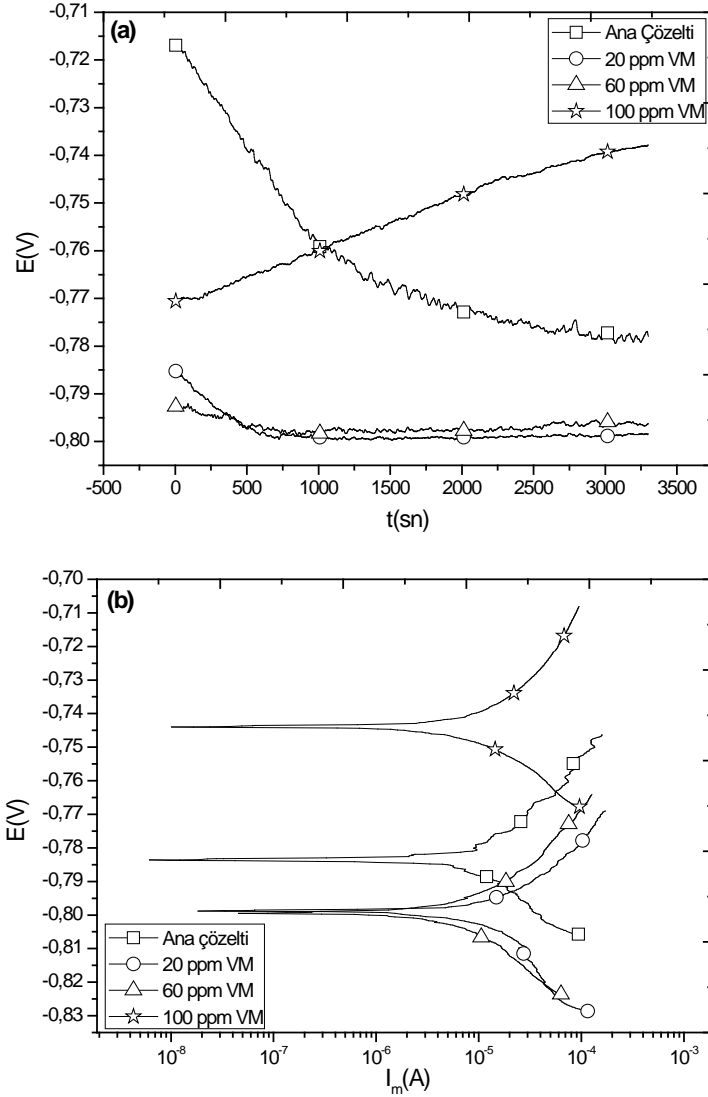
Aynı şartlar altında Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile gerçekleştirilen 40°C sıcaklığındaki deneylerin 55 dakika boyunca ölçülen açık devre potansiyel değerleri ile Tafel eğrileri Şekil 4.6 (a) ve (b) de verilmiştir. Şekil 4.6 (a) da görülen açık devre potansiyeli grafiklerine bakıldığında inhibitörsüz durumda 55. dakika da ölçülen potansiyel değeri -777 mV iken, en iyi korumanın sağlandığı 100 ppm VM ilavesi ile açık devre potansiyelinin -753 mV değerine kadar pozitif yönde biraz ötelenmiştir. İnhibitörsüz durumda Tafel eğrisinden elde edilen en yüksek korozyon akım yoğunluğu $40,90 \times 10^{-4}$ mA/cm² ve korozyon potansiyeli de -782 mV olarak ölçülmüştür. 100 ppm VM ilavesi ile akım yoğunluğu $1,62 \times 10^{-4}$ mA/cm² ve korozyon potansiyeli -648 mV olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.6 İmalat Çeliğinin 40 °C sıcaklığında 10^{-4} M H_2SO_4 + 0,25M K_2SO_4 ana çözelti ve ana çözeltiliye 20-100 ppm VM ilavesi ile Tafel ekstrapolasyonu sonucu elde edilmiş (a) ADP ve (b) Tafel eğrileri.

Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile gerçekleştirilen 60 °C sıcaklığındaki deneylerin 55 dakika boyunca elde edilmiş açık devre potansiyel grafikleri ile Tafel eğrileri sırasıyla Şekil 4.7 (a) ve (b) de verilmiştir. İnhibitörsüz durumda 55. dakika açık devre potansiyeli -783 mV iken, 100 ppm VM ilavesi ile -779 mV olarak ölçülmüştür. İnhibitörsüz durumda Tafel eğrisinden elde edilen en yüksek korozyon akım yoğunluğu $60,00 \times 10^{-4}$ mA/cm² ve korozyon potansiyeli de -787 mV olarak ölçülmüştür. 100 ppm VM ilavesi ile akım yoğunluğu $13,30 \times 10^{-4}$ mA/cm² ve

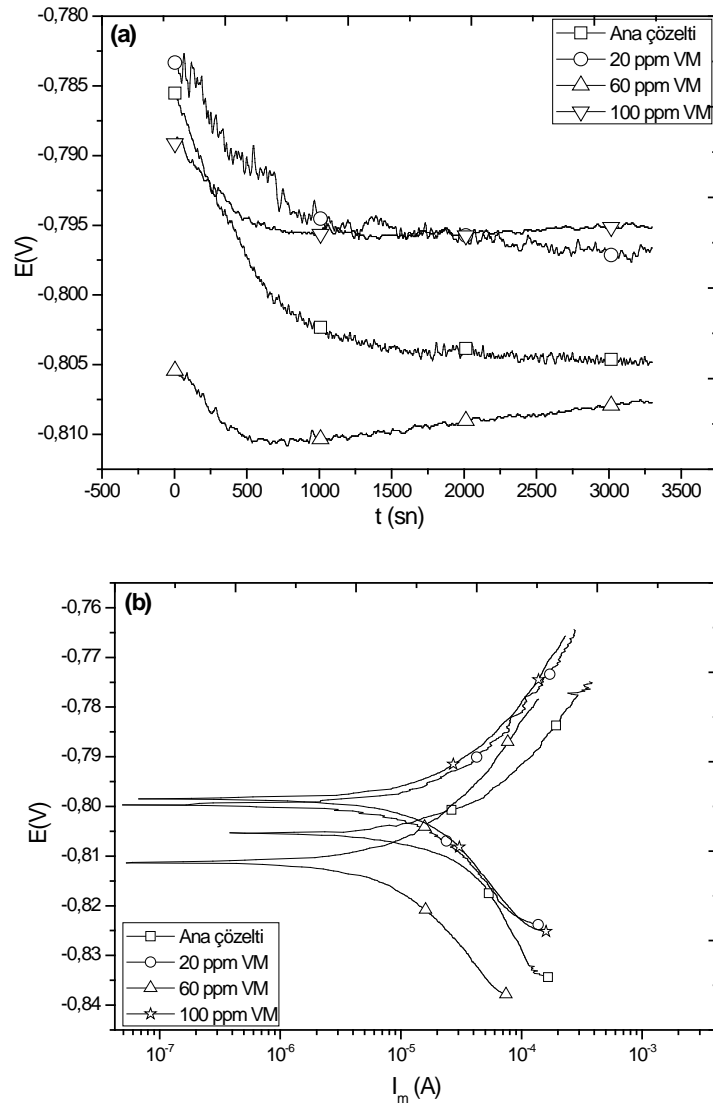
korozyon potansiyeli -781 mV olarak ölçülmüştür. 60 ppm VM ilavesi durumunda ise korozyon akımı $66,00 \times 10^{-4}$ mA/cm² ölçülmüş ve korozyon hızının arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.7 İmalat çeliğinin 60 °C sıcaklığında 10^{-4} M H_2SO_4 + 0,25M K_2SO_4 ana çözelti ve ana çözeltiye 20-100 ppm VM ilavesi ile Tafel ekstrapolasyonu sonucu elde edilmiş (a) ADP ve (b) Tafel eğrileri.

Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile gerçekleştirilen 80 °C sıcaklığındaki deneylerin 55 dakika boyunca elde edilmiş açık devre potansiyel değişimleri ile Tafel eğrileri sırasıyla Şekil 4.8 (a) ve (b) de verilmiştir. İnhibitörsüz durumda 55. dakika açık devre potansiyeli -795 mV iken, 20 ppm VM ilavesi ile açık devre potansiyeli -792

mV olarak ölçülmüştür. İnhibitörsüz durumda Tafel eğrisinden elde edilen en yüksek korozyon akım yoğunluğu $94 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ ve korozyon potansiyeli de -797 mV olarak ölçülmüştür. 20 ppm VM ilavesi ile akım yoğunluğu ise $75,30 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ ve korozyon potansiyeli -800 mV olarak ölçülmüştür. 100 ppm VM ilavesi durumunda ise korozyon akım yoğunluğu $131 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ olarak ölçülmüş ve korozyon akım yoğunluğunun inhibitörsüz duruma göre yaklaşık 1,5 kat artış gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.8 İmalat çeliğinin 80 °C sıcaklığında $10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,25 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ ana çözelti ve ana çözeltiye 20-100 ppm VM ilavesi ile Tafel ekstrapolasyonu sonucu elde edilmiş (a) ADP ve (b) Tafel eğrileri.

Tablo 4.2 20-100 ppm VM ilaveli ve ilavesiz durumda farklı sıcaklıklardaki 10^{-4} M H_2SO_4 + 0,25M K_2SO_4 ana çözelti içinde EN 10204 imalat çeliğinin Tafel ekstrapolasyonu ile ölçülen elektrokimyasal korozyon parametreleri

T(°C)	Konsantrasyon VM,ppm	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	E_{kor} (mV)	ADP (mV)	$i_{kor} \times 10^{-4}$ (mA/cm ²)	Rp (Ω cm ²)	%İE
25	0	6,55	7,65	-772	-771	2,00	7661,10	-
	20	5,45	6,20	-783	-782	0,77	16356,02	61,50
	60	4,80	5,40	-773	-772	0,45	24575,06	77,55
	100	16,60	22,70	-769	-769	39,70	1048,71	-1885,00
40	0	16,97	28,80	-782	-777	40,90	1133,64	---
	20	23,50	37,10	-791	-791	33,70	1853,73	17,60
	60	8,30	10,40	-763	-764	8,60	2330,65	78,97
	100	8,30	9,10	-754	-753	7,43	2536,81	81,83
60	0	11,60	15,50	787	-783	60,00	790,92	---
	20	10,20	13,15	-795	-794	24,40	1022,25	59,33
	60	19,18	28,53	-789	-786	66,10	753,43	-10,10
	100	8,80	10,20	-781	-779	13,30	1542,35	77,83
80	0	13,35	16,10	-797	-795	94,00	337,13	---
	20	14,90	19,00	-800	-797	75,30	481,56	19,89
	60	20,75	29,60	-804	-801	88,00	601,91	6,38
	100	21,20	28,60	-799	-795	131,00	403,56	-39,36

Tablo 4.2 de verilen Tafel ekstrapolasyon deney verileri incelendiğinde en yüksek inhibitör etkinliği 40 °C sıcaklığında 100 ppm VM ilavesi ile %81 olarak elde edilmiştir. Her sıcaklık değerinde konsantrasyon miktarına bağlı olarak farklı inhibitör etkinlikleri elde edilmiş, konsantrasyona bağlı olarak sistematik bir değişim olmamıştır. İnhibitör ilavesi ile açık devre potansiyeli ve korozyon potansiyeli değerlerindeki değişimler incelenerek inhibitörün anodik ya da katodik hangi reaksiyona etki ettiği belirlenebilir (De Souza ve Spinelli, 2008)

Adsorplanan inhibitörler korozyon hızını yavaşlatma özelliğini genelde 2 yolla gösterirler; i) reaksiyon alanını azaltarak, ii) katodik ve/ ya da anodik reaksiyonların oluştuğu kolların aktivasyon enerjisini değiştirerek. Terorik olarak inhibitör ilavesiyle korozyon potansiyelinde bir değişiklik olmaz ise kolların aktivasyon enerjisini değiştirmekten çok reaksiyon alanını azaltarak etki ettiklerinin göstergesi olarak kabul edilir (De Souza ve Spinelli, 2008). Diğer yandan Kalaiselvi ve arkadaşları (2010) yaptıkları çalışmada inhibitör konsantrasyonuna bağlı olarak katodik kol eğiminin artmasının metal yüzeyinin inhibitör molekülleri tarafından kapatılarak hidrojen çıkışının azaltılması ile ilişkili olduğunu belirtmişlerdir

(Kalaiselvi, Chellammal, Palanichamy ve Subramanian, 2010). Buna göre inhibitörlerin katodik koruyucu olduğu söylenebilir.

Tablo 4.2 deki açık devre potansiyeli (ADP) ve korozyon potansiyeli değerleri incelendiğinde tüm sıcaklıklarda ve konsantrasyonlarda korozyon potansiyeli değişiminin en fazla 10 mV olduğu belirlenmiştir. Hazwan Hussin M. ve arkadaşları (2011) inhibitör ilavesi ile korozyon potansiyelindeki (E_{kor}) değişim 85 mV dan fazla ise anodik ya da katodik tip olarak adlandırılabilir iken, daha düşük potansiyel değişimlerinde ise inhibitörün karma tip inhibitör grubuna gireceğini belirtmişlerdir. İncelenen çalışmalar doğrultusunda Yaban Mersini bitki ekstresinin karma tip inhibitör özelliği gösterdiği ve etkinliğini reaksiyon yüzey alanını azaltarak gösterdiği belirlenmiştir.

4.1.3 Nitrit Esaslı İnhibitör (TP) ile Yaban Mersini (VM) Ekstresi Karışımlarının İnhibitör Etkinliklerinin Sıcaklık ve Konsantrasyona Bağlı Değişimlerinin Belirlenmesi

Nitrit esaslı inhibitör ile Yaban Mersininin (VM) koruyuculuğu karşılaştırıldığında Yaban Mersini ile yapılan denemelerde Nitrit esaslı inhibitöre göre daha düşük seviyelerde koruma gerçekleştiği hatta bazı konsantrasyon değerlerinde korozyonun yavaşlamadığı aksine hızlandığı belirlenmiştir. Bazı inhibitör karışımlarının inorganik/inorganik, organik/organik aralarında bir sinerji oluşturarak korozyon akımını daha da aşağılara çektiği görülmüştür. Bu bağlamda TP nin 25 °C de en düşük inhibitör etkinliği %11 ve en iyi inhibitör etkinliği ise %39,50 dir. Bu iki değer arasında inhibitör etkinliği %18 olan 1000 ppm TP konsantrasyonu sabit alınmıştır. Her sıcaklık için aynı şekilde orta düzeyde inhibitör etkinliği gösteren konsantrasyonlar sabit alınmış ve 20-100 ppm oranında değişen VM ilavesi edilerek aralarındaki muhtemel sinerji durumları incelenmiştir. Elde edilen elektrokimyasal parametreler Tablo 4.3 de verilmiştir.

Tablo 4.3 25, 40, 60, 80 °C deki ana çözeltiye farklı oranlarda yapılan TP ve VM koruyucu karışımlarında imalat çeliğinin elektrokimyasal korozyon ve sinerji parametreleri

T(°C)	TP, ppm	VM, ppm	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	E_{kor} (mV)	$i_{kor} \times 10^{-4}$ (mA/cm ²)	Rp (Ω cm ²)	%İE	S ₀
25	Blank	Blank	6,55	7,65	-771	2,00	7661,10	
	1000	0	20,00	12,55	-494	1,63	33483,00	18,50	
	0	20	5,45	6,20	-772	0,77	16356,02	61,50	
	0	60	4,80	5,40	-772	0,45	24575,06	77,55	
	0	100	16,60	22,70	-769	39,70	1048,71	-1885,00	
	1000	20	8,50	8,50	-476	0,15	12639,60	92,70	4,56
	1000	60	20,20	23,30	-568	5,10	9212,00	-155,00	0,32
	1000	100	8,70	9,50	-446	0,21	93898,41	89,50	220,00
40	Blank	Blank	16,97	28,80	-777	40,90	1133,64	
	400	0	10,25	9,20	-615	3,76	5598,99	90,80	
	0	20	23,50	37,10	-791	33,70	1853,73	17,60	
	0	60	8,30	10,40	-764	8,60	2330,65	78,97	
	0	100	8,30	9,10	-753	7,43	23368,07	81,83	
	400	20	6,62	6,87	-648	0,53	27620,59	98,70	5,83
	400	60	5,45	6,35	-614	0,31	40948,11	99,23	2,42
	400	100	6,60	7,10	-630	0,80	18565,12	98,00	1,23
60	Blank	Blank	11,60	15,50	-783	60,00	709,92	
	600	0	9,75	9,50	-640	3,17	6590,89	94,72	
	0	20	10,20	13,15	-795	24,40	1022,25	59,33	
	0	60	19,18	28,53	-769	66,10	753,43	-10,10	
	0	100	8,80	10,20	-784	13,30	1542,35	77,83	
	600	20	4,40	4,20	-637	0,15	62204,00	99,75	8,58
	600	60	7,30	6,25	-636	0,49	30083,85	99,18	7,08
	600	100	4,60	7,80	-601	0,17	73907,39	99,72	4,18
80	Blank	Blank	13,35	16,10	-795	94,00	337,13	
	200	0	12,25	13,20	-696	10,30	2678,50	89,00	
	0	20	14,90	19,00	-794	75,35	481,56	19,89	
	0	60	20,75	29,60	-794	88,00	601,91	6,38	
	0	100	21,20	28,60	-784	131,00	403,56	-39,36	
	200	20	6,00	6,35	-674	0,47	28501,40	99,50	110,00
	200	60	9,45	10,70	-691	3,26	6683,88	96,53	2,75
	200	100	12,75	13,50	-651	5,65	5039,32	94,00	16,27

Deney sonuçları incelendiğinde 25 °C de 1000 ppm TP inhibitörüne 60 ppm VM ilavesi dışında tüm sıcaklık ve koruyucu karışımlarında korozyon akım yoğunluğunda düşüşler gözlenmiştir. Sıcaklığın arttırılmasıyla birlikte karışımların korozyon akım yoğunluğunda inhibitörsüz duruma göre 100 ile 300 kata varan düşüşler belirlenmiştir. Örneğin 80 °C de İnhibitörsüz durumda korozyon akım yoğunluğu $94,00 \times 10^{-4}$ mA/cm² elde edilmişken, 200 ppm TP + 20 ppm VM koruyucu karışımı durumunda korozyon akım yoğunluğu $0,47 \times 10^{-4}$ mA/cm² olarak elde edilmiştir. İnhibitör etkinliği değerleri ise %99 mertebelerine yükselmiştir. Her sıcaklık için belirlenen TP konsantrasyonu ve VM konsantrasyonlarıyla

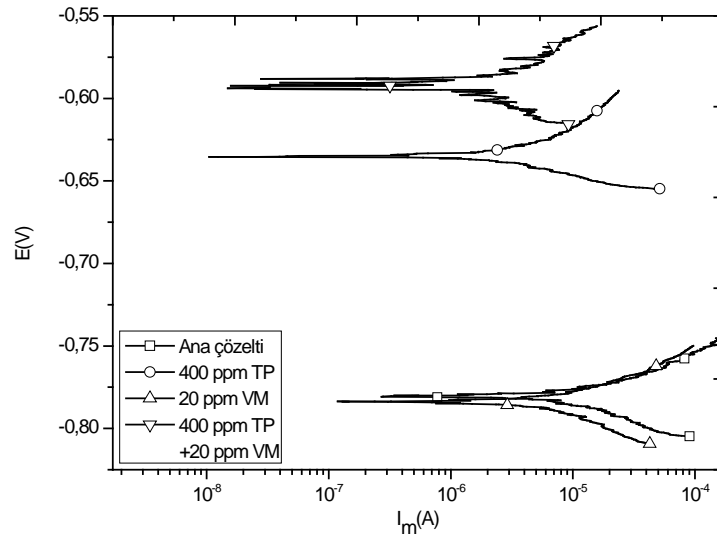
gerçekleştirilen Tafel deneyleri sonucu elde edilen anodik ve katodik kol eğimleri karışım durumları ile karşılaştırıldığında, karışım durumunda eğimlerin oldukça düştüğü belirlenmiştir. Bu durumda nitrit iyonları ile bitki ekstralarının oluşturduğu kompleks karışımın anodik ve katodik kol eğimlerini düşürerek anodik ve katodik reaksiyonları yavaşlattığı dolayısıyla karışımın korozyon akım yoğunluğunu daha da düşürdüğü ve karma inhibitör özelliği sağladığı söylenebilir.

Eşitlik (2.21) de verilen formül kullanılarak sinerji parametreleri hesaplanan karışımların ise 25 °C sıcaklığında 1000 ppm TP ile 60 ppm VM karışım durumunda sinerji parametresi 1' den küçük elde edilmiştir. Dolayısıyla bu karışımda sinerji elde edilememiştir. Bunun dışındaki tüm sıcaklık ve karışım durumlarında sinerjinin varlığı hesaplanan parametreler ile desteklenmiştir.

$$S_{\theta} = \frac{1-\theta_1-\theta_2+\theta_1\theta_2}{1-\theta_{1+2}} \quad (2.21)$$

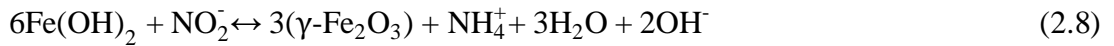
Şekil 4.9 da verilen Tafel eğrileri en yüksek koruyucu etkinliğini 60 °C de (600 ppm TP + 20 ppm VM) ilavesinde olduğunu göstermiştir. Şekildeki bu eğrinin diğer Tafel eğrilerinden farklı olarak tarama boyunca inişli çıkışlı bir yol izlediği görülmektedir. Bu davranışın, koruyucular arasındaki etkileşime bağlı olarak, yüzeyde dinamik bir dengeye erişme eğiliminin var oluşu ile açıklanması mümkün olabilir.

Bitki ekstraları içerisindeki kimyasal bileşikler metal çözelti ara yüzeyindeki anodik ve katodik bölgelerde adsorplanarak etkilerini gösterirler. Bu olaylar bir kaç farklı şekilde gerçekleşir, i) Metalin negatif katodik bölgeleri ile pozitif yüklü nitrojen atomlarının elektrostatik etkileşimi ii) metalin anodik bölgesindeki düşük enerjili d-orbitalleri ile oksijen ya da π -bağlarındaki eşleşmemiş elektron çiftlerinin dipol etkileşimi ve iii) her ikisinin aynı anda olması ile gerçekleşir (Abdel-Gaber, Abd-El-Nabey ve Saadawy, 2009).



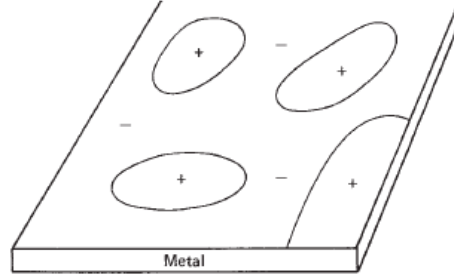
Şekil 4.9 İmalat çeliğinin 60 °C sıcaklığında 10^{-4} M H_2SO_4 + 0,25M K_2SO_4 içerisine 400 ppm TP, 20 ppm VM ve karışımlarının elektrokimyasal deneyler sonucu elde edilmiş Tafel eğrileri.

Metal yüzeyi Şekil 4.10 da görüldüğü gibi malzeme iç yapısındaki farklı enerji bölgeleri nedeniyle pozitif ve negatif yüklü bölgelere sahiptir (Revie and Uhlig, 2008). Metal yüzeyinde bu potansiyel farklar nedeniyle mikropiller oluşur dolayısıyla korozyon meydana gelir ve korozyon potansiyeli eşitleninceye kadar devam eder. Pozitif yüklü yüzeylerde organik katyonların, negatif yüzeylerde organik anyonların yüzey ile etkileşimi ve adsorplanması zorlaşır (Oguzie, 2006). Negatif yüklü nitrit iyonu varlığında ise nitrit pozitif yüklü metal yüzeyine adsorplanır ve sonrasında eşitlik (2.8) reaksiyonuna göre metalin kararsız hidroksit filmini daha kararlı oksitlere dönüştürür.



Bu sırada yüzeye adsorplanan negatif yüklü nitrit iyonları ile kimyasal bileşiklerin metal yüzeyine taşınması kolaylaşır. Böylece nitrit iyonları metal yüzeyinde daha kararlı koruyucu film oluştururken aynı zamanda bitki ekstresi içeriğinde bulunan fenolik maddeler ve flavonoid bileşikler metal yüzeyi ile elektrostatik veya dipol etkileşim gösterirler, organik anyon ve katyonların metal yüzeyinde mevcut anodik

ve katodik bölgelerine adsorplanarak metal yüzeyinde anodik ve katodik reaksiyonları yavaşlatarak çözünme hızını yavaşlattıkları düşünülmektedir. Nitrit iyonları ile Yaban Mersini kimyasal bileşiklerinin birlikte kullanılması durumunda oluşan sinerji etki mekanizması bu şekilde açıklanabilir.



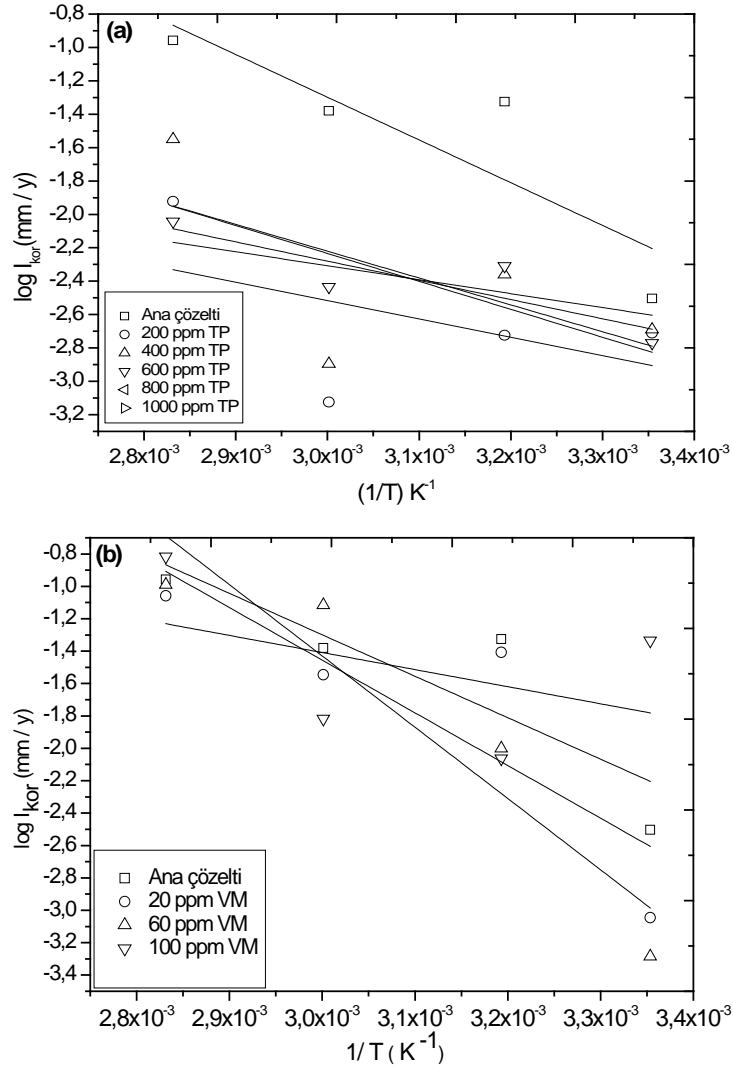
Şekil 4.10 Farklı yüklere sahip metal yüzeyi
(Revie ve Uhlig, 2008).

4.2 Nitrit esaslı inhibitör ve Yaban Mersini Ekstresinin İnhibitör Etkinliğinin Termodinamik ve Kinetik Parametreler Yardımıyla Belirlenmesi

Kinetik parametre aktivasyon enerjisi ve k değerleri eşitlik (2.13) ve (2.14) formulleri yardımıyla $\log I_{kor}$ ve $1/T$ nin fonksiyonu olarak elde edilen TP ve VM için Arrhenius eğrileri sırasıyla Şekil 4.11 (a) ve (b) de verilmiştir. TP ve VM için doğrunun eğimi $-E_a/2.303 \times R$ den aktivasyon enerjisi (E_a) elde edilirken, eğrinin dikey eksenleri kesitiği $\log k$ değerinden Arrhenius üsteli (k) hesaplanmıştır.

$$I_{kor} = 3.27 \times 10^{-3} \times (i_{kor} \times EW / \rho) \quad (2.13)$$

$$\log I_{kor} = \log k - \frac{E_a}{2.303 \times R} \times \frac{1}{T} \quad (2.14)$$



Şekil 4.11 Arrhenius eşitliği yardımıyla elde edilen grafikler

(a) 200-1000 ppm TP (b) 20-100 ppm Yabancı Mersini

Korozyon reaksiyonunun termodinamik parametrelerinden aktivasyon entalpisi ΔH_a^0 ve ΔS_a^0 entropisi değerleri eşitlik (2.15) yardımıyla bulunmuştur.

$$\log \frac{I_{kor}}{T} = \left(\log \frac{R}{N_A \cdot h} + \frac{\Delta S_a^0}{2.303 \times R} \right) - \frac{\Delta H_a^0}{2.303 \times R} \times \frac{1}{T} \quad (2.15)$$

Bu eşitliğe göre $\log(I_{kor}/T)$ değerinin $1/T$ nin fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmesi eğimi $-\Delta H_a^0/2.303 \times R$ değerine eşit, $\log(I_{kor}/T)$ eksenini ile ara kesiti ise $\log(R/N_A \cdot h) + \Delta S_a^0/2.303 \times R$ olan bir doğru denklemini verir. Bu eşitlikler

yardımla TP ve Yaban Mersini için bulunan kinetik ve termodinamik parametreler Tablo 4.4 de birlikte verilmiştir.

Tablo 4.4 Nitrit esaslı inhibitör ve Yaban Mersininin Arrhenius eğrilerinden elde edilmiş Kinetik ve Termodinamik parameterleri

inhibitör	[C] _{inh} ,ppm	k	E _a (kJ mol ⁻¹)	ΔH ⁰ (kJ mol ⁻¹)	ΔS ⁰ (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
TP	0	27x10 ⁻⁵	49	46	-0,13
	200	6,20	21	18	-0,24
	400	424,00	31	28	-0,20
	600	15,60	22	19	-0,23
	800	639,00	32	29	-0,20
	1000	1,70	16	13	-0,25
VM	20	2x10 ⁸	62	60	-0,10
	60	6x10 ¹¹	84	82	-0,03
	100	57,00	20	18	-0,22

Aktivasyon enerjisi değerleri inhibitörün adsorplanma mekanizması hakkında bilgi verir. İnhibitör ilavesi ile aktivasyon enerjisi E_a nın azalması kimyasal adsorplanma olduğunu gösterir. İnhibitörsüz duruma göre artan aktivasyon enerjisi ise metal yüzeyinde fiziksel adsorplanma olduğunu göstermektedir. M. Bouklah ve ark. (2006), inhibitörsüz duruma göre azalan aktivasyon enerjisi değerinin, yüzeyde kaplanamayan bölgelerin bulunması dolayısıyla net korozyon reaksiyonlarının değişiminden kaynaklandığını belirtmiştir (Bouklah, ve ark., 2006). Genellikle pozitif entalpi değeri endotermik, negatif entalpi değeri ekzotermik olarak değerlendirilir. Endotermik olayda yani entalpinin pozitif olduğu durumda kimyasal adsorplanma mevcuttur. Ekzotermik olayda yani entalpinin negatif olduğu durumda ise adsorplanma fiziksel ya da kimyasal olabilir, Bu ayrım için çalışmacılar sınırlar tanımlamışlardır. Ekzotermik olayda, eğer aktivasyon entalpisi değeri (negatif) 40 kJ/mol den düşük ise fiziksel adsorplanma gerçekleşmiştir. Eğer aktivasyon entalpisi değeri 100 kJ/mol değerlerine yaklaşmış ise kimyasal adsorplanma gerçekleşmiştir. Tablo 4.4 deki aktivasyon enerjieri pozitif olduğu için her iki koruyucunun metal yüzeyine kimyasal olarak adsorplandığı söylenebilir. Aktivasyon entropisinin negatif değerler olarak artması da inhibitör moleküllerinin çözelti içerisinde rahat bir şekilde

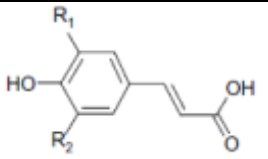
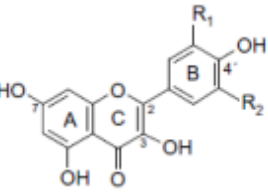
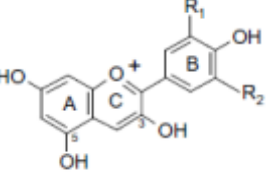
hareket etmesiyle düzenli ve kararlı bir adsorpsiyonun oluşacağı anlamına gelmektedir (Uwah, Okafor ve Ebiekpe, 2010).

Nitrit iyonu, korozyondan koruma işlemini metal yüzeyini pasifleyerek gerçekleştirir. Nitrit iyonu metal yüzeyine öncelikle adsorplanarak anodik çözünmeyi engeller. Metal yüzeyinde pasif film oluşurken adsorplanan nitrit iyonu büyük olasılıkla direk olarak demir hidroksitteki demir ile etkileşime girerek pasifleşmeyi gerçekleştirir (Sastri, 2011). Metal yüzeyindeki oluşan oksit film oluşumu 2 teoriyle açıklanır. Birincisi kimyasal adsorplanma ile oluşan tek tabaka moleküller, atomlar ya da iyonlar yüzeye kimyasal bağlar ile tutunur ve çoğunlukla yüzeyden ayrılmaları zordur. Diğeri ise fiziksel adsorplanmadır, metal yüzeyine tutunma zayıf van der Waal's kuvvetleri ile gerçekleşir. Mohana ve Bediea (2008) nitrit ile yaptıkları çalışmada nitritin ilk olarak katodik reaksiyonu hızlandırdığını ve katodik reaksiyon sonucu oluşan OH^- ile metalin yüzeyinde hidroksit filmi oluşturarak pasifleşmeyi sağladığı ve ardından metal oksit filmi üzerine boraks yardımıyla adsorplanma gösterdiğini belirlemişlerdir. Tablo 4.4 de nitrit iyonu varlığında aktivasyon enerjilerine bakıldığında inhibitörsüz duruma göre inhibitör ilaveleri ile aktivasyon enerjisinin azalması metal yüzeyinde pasifleşme-adsorplanma birlikte gerçekleştiği ve kuvvetli kimyasal bağların oluşmasıyla yüzeyin korunduğunun göstergesidir. Görünür aktivasyon entalpilerine bakıldığında ise tüm değerlerin pozitif olduğu dolayısıyla adsorplanmanın endotermik olarak gerçekleştiği anlaşılmaktadır, buna bağlı olarak sıcaklığın artmasıyla inhibitör etkisinin artması beklenir ki Tablo 4.1 deki inhibitör etkinliklerine bakıldığında 25 °C üzerindeki sıcaklıklarda etkinliğin arttığı görülmüştür. Aktivasyon entropisi değerleri de negatif yönde büyümüştür buna bağlı olarak nitrit iyonları çözeltide rahatça hareket edebilmiş ve daha kararlı film oluşturabilmiştir.

Yaban mersini doğal bitki ekstresi içeriğinde pek çok kimyasal bileşik mevcuttur, bunlardan öne çıkanlar flavonoidler, fenolik bileşikler ve anthocyaninlerdir. Genel olarak flavonoidler ve anthocyaninler fenolik bileşikler olarak bilinirler. Doğal bitkiler ile yapılan bilimsel çalışmalarda bitkilerin gösterdikleri antioksidan özelliklerinin bitkinin meyve, yaprak ve diğer bazı kısımlarında bulunan fenolik

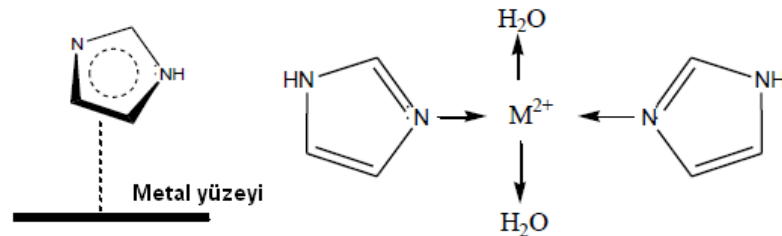
asitler ve flavonoidler gibi fenolik bileşiklerle çok büyük ilişkisi olduğu belirlenmiştir (Li ve ark., 2008; Wojdyło ve diğerleri, 2007). Bitki içeriğinde bulunan fenolik bileşikler, flavonoidler ve polyfenolik bileşiklerin miktarları bitki ekstresinin çıkarılma şekline göre değişiklik gösterir (Wojdyło ve ark., 2007). Bitki ekstralarının içeriğinde bulunan bileşiklerin belirlenmesi çok kapsamlı bir çalışmadır. Kapsamlı bir çalışma olmasından dolayı bu çalışmada etanol ile yapılan ekstre işlemi sonucu içerikleri belirlenememiştir. Yaban Mersinin farklı ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak yapılan çalışmaları incelendiğinde içeriklerindeki bileşiklerin miktar olarak değiştiği ancak genel olarak içeriklerinde bulunan bileşiklerin aynı olduğu görülmüştür. Buradan yola çıkarak benzer çalışmalardan Yaban Mersini içerisinde bulunan en genel bileşikler Tablo 4.5 de kimyasal yapıları ile birlikte gösterilmiştir.

Tablo 4.5 Yaban Mersini bitki eksteresinin içeriğinde bulunan bazı kimyasal bileşikler ve yapıları.

İçerikler	Bileşikler	Yapıları
Fenolik Bileşikler	Cafeic Asit ($R_1=R_2=H$) p-Coumaric Asit ($R_1=OH, R_2=H$) Ferulik asit ($R_1=OCH_3, R_2=H$)	
Flavonoidler	Kaempferol ($R_1=R_2=H$) Quercetin ($R_1=OH, R_2=H$) Myrecetin ($R_1=R_2=OH$) Catechin ($R_2=OH$)	
Anthocyaninler	Cyanidin ($R_1=OH, R_2=H$) Delphinidin ($R_1=R_2=OH$) Peonidin ($R_1=OCH_3, R_2=H$) Petunidin ($R_1=OCH_3, R_2=OH$) Malvidin ($R_1=R_2=OCH_3$)	

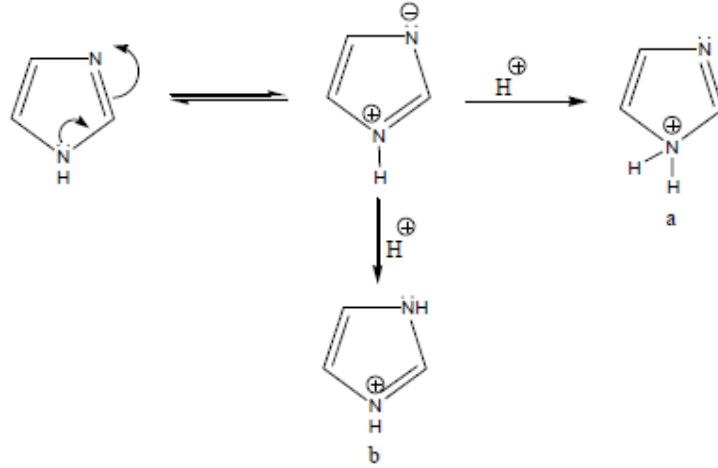
Yapılan çalışmalarda flavonoidlerin antioksidan özellik göstermelerinin yapılarında bulunan hidroksil grupları ile ilişkili olduğu ve içeriğinde quercetin, kaempferol gibi flavonoid içerikleri yüksek bitki ekstralarının daha yüksek antioksidan özellik gösterdiği belirlenmiştir (Wojdyło ve ark., 2007). Bu bileşiklerin

aynı zamanda asidik veya alkali ortamlarda korozyonu yavaşlatma özellikleri de bulunmaktadır. Organik inhibitörler korozyonu yavaşlatma özelliklerini metal yüzeyine adsorplanarak gerçekleştirirler. Bu adsorplanma 2 şekilde gerçekleşir, i) fiziksel ya da elektrostatik etkileşim ii) kimyasal adsorplanma şeklindedir (Schweitzer, 2010). Organik bileşikler, yapısındaki hetereatom gruplarındaki eşleşmemiş elektronlar ve π -elektronları sayesinde metal yüzeyi ile elektron transferinde bulunarak metal yüzeyine adsorplanırlar. Organik inhibitörün performansı fonksiyonel grupların kimyasal yapısına ve fizikokimyasal özelliklerine, donör atomdaki elektron yoğunluğuna, p-orbital karakteristiğine ve moleküllerin elektronik yapılarına göre değişiklik gösterir. Karbon halkasındaki H atomu $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$ ya da $-\text{COOH}$ ile yer değiştirir ise inhibitör özelliği gelişir. Kimyasal adsorplanma elektrostatik adsorplanmanın tersine daha yavaş gerçekleşir ve daha yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir. Sıcaklıkla ilişkisi ise doğru orantılıdır artan sıcaklıklarla inhibitör etkinliği artar. Kimyasal adsorplanma organik inhibitör yapısındaki hetereatomların eşleşmemiş donör atomları ve π -elektronları ile metalin bir kompleks oluşturması ile ilişkilidir. Yapılan deneylerde metal demir esaslı EN 10204 çeliğidir ve korozyon ortamında demir Fe^{2+} iyonu haline dönüşür, demir geçiş grubu metali olduğu için d orbitallerinde elektronları mevcuttur. Demir iyonu d^6 elektronik konfigürasyonuna sahiptir yani d orbitallerinde 6 adet elektrona sahiptir ve boş elektron orbitalleri mevcuttur. Tablo 4.5 de gösterilen Yaban Mersini bitki ekstresi içerisinde bulunan fonksiyonel gruplar flavonoid, fenolik asitler ve anthocyaninlerin yapılarındaki O, OH ve OCH_3 gruplarının eşleşmemiş atomları ile metalin d-orbitalleri eşleşerek metal yüzeyinde Şekil 4.12 de görüldüğü gibi koordine kovalent bağlar oluşturarak kimyasal adsorplanma gerçekleştirirle (Sastri, 2011; Amitha Rani ve Basu, 2011).



Şekil 4.12 Organik bileşiğin metal yüzeyine adsorplanması ve metal katyonu ile kompleks oluşturmasının şematik gösterimi (Abdallah, Zaafarany, Khairou l ve Sobhi, 2012).

Diğer yandan fonksiyonel grupta bulunan N ve O gibi donör atomlar Şekil 4.13 de görüldüğü gibi asitten gelen hidrojen ile birleşerek kısmi olarak pozitif yükle yüklenirler ve metalin negatif yüklü yüzeyleri ile organik bileşiklerin oluşturdukları etkileşim zayıf özellik gösteren fiziksel ya da elektrostatik adsorplanma olarak adlandırılır.



Şekil 4.13 Organik bileşiğin asit içerisinde protonlaşması
(Abdallah ve ark., 2012).

Yaban mersini içeriğinde bulunan organik bileşikler ile metalin etkileşimi sonucu yapılan hesaplamalarda aktivasyon enerjisi değeri ekstre ilavesiz durumda 49 kJ/mol iken 20 ile 60 ppm ekstre ilavelerinde sırasıyla 62 ve 84 kJ/mol olarak elde edilmiştir, bu durumda adsorplanmanın elektrostatik etkileşim ile gerçekleştiği dolayısıyla fiziksel adsorplanma olduğu söylenebilir. 100 ppm ekstre ilavesi ile korumasız duruma göre aktivasyon enerjisi azalmış ve 20 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Bu durum ise artan ekstre miktarı ile bileşiklerde bulunan donör atomlardaki serbest elektronlar ile metalin boş d-orbitallerinin etkileşerek koordine kovalent bağ oluşturduğu dolayısıyla kuvvetli kimyasal bir adsorplanma gerçekleştiğini göstermiştir. Aktivasyon entalpisi değerlerinin pozitif olması çeliğin çözünmesinin endotermik olduğunu gösterir ve çözünmenin zor olduğu anlamına gelmektedir. 20 ve 60 ppm ekstre ilavesiyle entropi değeri negatif olarak artmıştır, 100 ppm ilavesi ile aktivasyon entropisinin negatif yönde arttığı, dolayısıyla karmaşık bitkisel moleküllerin bir araya gelerek yüzeyde daha iyi koruma sağladıklarını göstermektedir (Uwah, Okafor ve Ebiekpe, 2010).

4.3 Nitrit Esaslı İnhibitör, Yaban Mersini Ekstresinin ve Karışımlarının İnhibitör Etkinliğinin Adsorplanma İzotermi Yardımıyla Elde Edilmesi

Tafel Ekstrapolasyon deneyleri sonucu elde edilen deneysel veriler eşitlik (2.16), (2.17),(2.18) ve (2.19) de uygulanarak grafikleri çizilmiştir ve R^2 korelasyon katsayıları Tablo 4.6 da verilmiştir. Şekil 4.14 de örnek olarak çizilen 60 °C de TP ilaveli Tafel deney sonucu elde edilen veriler yardımıyla çizilmiş Langmuir izotermi görülmektedir. Korelasyon katsayısı 1'e en yakın olan izoterm adsorplanma modeline uyduğu kabul edilmektedir.

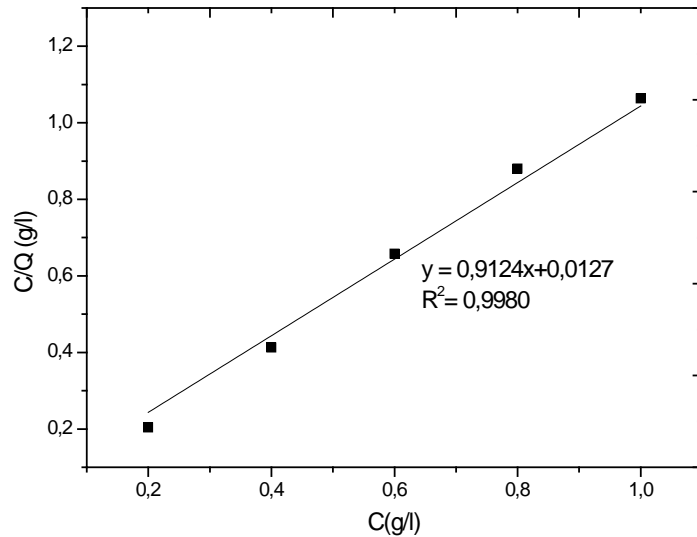
$$\text{Langmuir} : C/\theta = n/K + nC \quad (2.16)$$

$$\text{Temkin} : \log(\theta/C) = \log K - g\theta \quad (2.17)$$

$$\text{Frumkin} : \log[\theta/(1-\theta)C] = \log K + g\theta \quad (2.18)$$

$$\text{Freundlich: } \log \theta = \log K + 1/n \log C \quad (2.19)$$

Buna göre nitrit esaslı inhibitörün Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. Bu modele göre nitrit esaslı inhibitörün yüzeyde tek tabaka halinde homojen olarak adsorplandığı ve adsorplanan moleküllerin yüzeyde birbiri ile ilişkisinin olmadığı belirlenmiştir (Abdullah ve ark., 2009).



Şekil 4.14 60°C sıcaklığında TP ilaveli çözeltide yapılan elektrokimyasal deney sonucu elde edilen Langmuir İzoterm eğrisi.

Tablo 4.6 Tüm sıcaklıklarda 200-1000 ppm TP ilaveli elektrokimyasal deneyler sonucu İzoterm Eğrilerinden elde edilen korelasyon katsayıları.

T(°C)	R ²			
	Langmuir	Temkin	Frumkin	Freundlich
25	0,4169	0,0768	0,2448	0,2752
40	0,9949	0,6714	0,8414	0,6266
60	0,9980	0,6398	0,8458	0,5992
80	0,9833	0,0288	0,2843	0,0892

Yaban mersini 20, 60 ve 100 ppm konsantrasyonları ilave edilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. 40 °C hariç tüm sıcaklıklarda bir konsantrasyon değerinde koruma sağlanamamış hatta daha kötü etki yaparak korozyonu arttırmıştır, 2 noktadan bir doğru geçeceği için bu değerleri veren konsantrasyonlarda yüzey adsorplanmasından söz etmek doğru değildir. Dolayısıyla adsorplanma izotermelerinin bulunması da doğru olmayacaktır. Bu nedenle Yaban Mersini için adsorplanma izotermi yalnızca 40 °C de tespit edilmiştir. Elde edilen korelasyon katsayıları Tablo 4.7 de verilmiştir. Buna göre 40 °C de Yaban Mersininin korelasyon katsayısının 1'e en yakın olduğu ve Frumkin izoterm modeline uyduğu bulunmuştur. Bu modele göre adsorplanan moleküllerin birbiri ile etkileştiği ve yeni moleküllerin adsorplanmasının itme ve çekme kuvvetleriyle etkilendiğini gösterir.

Tablo 4.7 Yaban Mersini ile 40°C de yapılan deney sonuçları ile İzoterm eğrilerinden elde edilen korelasyon kat sayıları.

T(°C)	R ²			
	Langmuir	Temkin	Frumkin	Freundlich
40	0,1347	0,1357	0,9881	0,9414

Nitrit esaslı inhibitör ile Yaban Mersini karışım durumlarının izotermeleri ise 25 °C sıcaklığı hariç tüm sıcaklıklar için hesaplanmıştır. 25 °C sıcaklığında Tablo 4.3 de verilen Tafel ekstrapolasyon deney sonuçları incelendiğinde 1000 ppm TP ile 60 ppm VM karışım durumunda korozyon akımının arttığı, buna bağlı olarak yüzeyde herhangi bir adsorplanmadan söz edilemeyeceği görülmektedir. Dolayısıyla 2 konsantrasyon için değer bulunmaktadır ve iki noktadan bir doğru geçeceği için grafiğin çizilerek izotermi incelenmesi doğru olmayacaktır. Diğer sıcaklıklar için

tüm izoterm grafikleri çizilerek elde edilen korelasyon kat sayıları Tablo 4.8 de verilmiştir. Korelasyon katsayıları incelendiğinde tüm sıcaklıklar için adsorplanmanın Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur. Karışım durumunda Langmuir izoterm yaklaşımına göre adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur ve tüm yüzeyler homojen yüzey enerjisine sahiptir.

Tablo 4.8 Nitrit esaslı inhibitör ile Yaban Mersininin karışımlarının 40, 60 ve 80 °C sıcaklıklarda yapılan deney sonuçları ile izoterm eğrilerinden elde edilen korelasyon kat sayıları

T(°C)	Sistem/Konsantrasyon	R ²			
		Temkin	Frumkin	Freundlich	Langmuir
40	400 ppm TP+20 ppm VM	0,0768	0,0377	0,1496	0,9999
	400 ppm TP+60 ppm VM				
	400 ppm TP+100 ppm VM				
60	600 ppm TP+20 ppm VM	0,0798	0,5431	0,0761	0,9999
	600 ppm TP+60 ppm VM				
	600 ppm TP+100 ppm VM				
80	200 ppm TP+20 ppm VM	0,9759	0,9512	0,9714	0,9998
	200 ppm TP+60 ppm VM				
	200 ppm TP+100 ppm VM				

BÖLÜM BEŞ

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Nitrit esaslı TP inhibitörünün, potansiyel değişimleri incelendiğinde anodik inhibitörler grubuna girdiği belirlenmiştir. Nitrit esaslı inhibitörün 25 °C nin üzerinde daha iyi inhibitör etkinliği gösterdiği belirlenmiştir. En yüksek inhibitör etkinliği 60 °C de 200 ppm TP konsantrasyonunda %98,91 olarak bulunmuştur.

Nitrit esaslı TP inhibitörünün kinetik ve termodinamik sonuçları metal yüzeyinde kimyasal adsorplanma olduğunu ve reaksiyonların endotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Dolayısıyla sıcaklığın artması ile inhibitör etkinliği artması, inhibitörün metal yüzeyine kimyasal olarak adsorplandığını göstermiştir. Yapılan adsorplanma izotermi çalışmaları ile nitrit esaslı inhibitörün Langmuir adsorplanma izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Yaban Mersini (VM) ile en yüksek inhibitör etkinliği 40 °C de 100 ppm VM konsantrasyonunda %81 olarak elde edilmiştir. Korozyon potansiyelindeki değişimin inhibitörsüz duruma göre çok az değişmesi Yaban Mersininin katodik ve anodik kora aynı anda etki ederek koruma sağladığını ve karma tip inhibitör grubuna girdiğini göstermiştir.

Yaban Mersininin 20 ve 60 ppm konsantrasyonlarda metal yüzeyi ile elektrostatik etkileşimle fiziksel adsorplanma gösterdiği, 100 ppm konsantrasyonunda ise adsorplanma metalin d-orbitallerine elektron transferi gerçekleştirerek koordine kovalent bağ yaptığı ve metal yüzeyinde kimyasal adsorplanma olduğu belirlenmiştir. Aktivasyon entalpi değerlerinin pozitif olması reaksiyonların endotermik olduğunu ve sıcaklığın artması ile kimyasal adsorplanmanın kuvvetleneceği anlamına gelmektedir. Yaban mersininin 40 °C de metal yüzeyine adsorplanma davranışının Frumkin izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir.

İnhibitörlerin karışım durumunda 25°C sıcaktaki ana çözeltiye 1000 ppm TP + 60 ppm VM ilavesi dışındaki tüm karışımlarda inhibitör etkinliğinin %98-%99 değerlerinde elde edildiği ve karışımların anodik ve katodik reaksiyonlara birlikte etki ederek eğimlerini azalttığı belirlenmiştir. Karışımların sinerji parametreleri incelendiğinde 25 °C de 1000 ppm TP + 60 ppm VM ilavesinde bu değer 1 den küçük olduğu, diğer konsantrasyon ve sıcaklıklarda 1 den büyük olduğu, dolayısıyla karışım durumunda sinerjinin varlığı tespit edilmiştir.

Elde edilen bu sonuçlardan 10^{-4} M H_2SO_4 + 0,25 M K_2SO_4 ana çözelti içerisinde nitrit esaslı inhibitörlerin ve Yaban Mersininin tek başlarına koruma gösterdikleri bulunmuştur. Bu iki inhibitörün beraber kullanılması durumunda nitrit iyonları metal yüzeyine adsorplanarak metal yüzeyindeki pasif filmin kararlılığını arttırırken, diğer yandan metal yüzeyindeki yükün değişmesini sağlayarak bitki ekstresi içeriğinde bulunan fenolik asitler ve flavonoidlerdeki kimyasal bileşiklerin yüzeye taşınmasını ve adsorplanmasını kolaylaştırırlar. Bu durumda inorganik nitrit esaslı inhibitör ile Yaban Mersini bitki ekstresinin birlikte kullanılması çevreye toksik etkisi olan nitrit iyonu miktarını azaltılabilir ve tek başlarına sağladıkları mevcut koruyucu özellikleri arttırılarak metalin korozyonu yavaşlatılabilir.

KAYNAKLAR

Abdel-Gaber, A.M., Abd-El-Nabey, B.A. ve Saadawy, M. (2009). The role of acid anion on the inhibition of the acidic corrosion of steel by lupine extract. *Corrosion Science*, 51, 1038-1042.

Abdullah, M.A., Chiang, L. ve Nadeem, M. (2009). Comparative evaluation of adsorption kinetics and isotherms of a natural product removal by Amberlite polymeric adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 146, 370–376.

Abdallah. M., Zaafarany. I., Khairou1. K.S., ve Sobhi. M. (2012). Inhibition of carbon steel corrosion by iron (III) and imidazole in sulfuric acid. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7, 1564-1579.

Amitha Rani, B. E. ve Basu, B. B. J. (2011). Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An Overview. *International Journal of Corrosion*, Article ID 380217.

Anonim 1, WHO Guidelines for Drinking-water Quality. *Nitrate and nitrite in drinking-water* (b.t). 15 Haziran 2012.
http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/nitratenitrite2ndadd.pdf.

Anonim 2, *Environmentally sound corrosion inhibitors for cooling water* (b.t). 20 Aralık 2011, www.henkel-water.com.

Anonim 3, *Closed Water Systems* (b.t). 22 Aralık 2011,
<http://www.west-ca.net/pdf/Closed%20Systems.PDF>.

Anonim 4, *Dolphin system water treatment study* (b.t). 24 Aralık 2011,
<https://www.smud.org/en/business/save-energy/energy-management-solutions/documents/MCI%20Final%20Report.pdf>.

- Asefi, D., Arami, M. ve Mahmoodi, N. M. (2011). Non-toxic corrosion inhibitors for metals in aqueous media: A Review. Stockholm: *The European Corrosion Congress* 4-8 Eylül 2011.
- ATDSR. U.S. Department of health and human services. Agency for toxic substances and disease registry. *Nitrates and nitrites*. Ocak 2011.
- Aydoğdu, E. (2010). Metiyonin ve sistin fosforik asit ortamında yumuşak çeliğin korozyonuna etkilerinin incelenmesi. ukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı: Yüksek lisans tezi.
- Bouklah, M., Hammouti, B., Lagrene'e, M. ve Bentiss, F. (2006). Thermodynamic properties of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium. *Corrosion Science*, 48, 2831-2842.
- Chang-Ha lee (Ed.). (2003). *Adsorption science and technology*: Proceedings of the Third Pacific Basin Conference. Singapore: World Scientific Publishing Co. Re. Ltd.
- Chilingar, G. V., Mourhatch, R. ve Al-Qahtani, G. D. (2008). *The fundamentals of corrosion and scaling for petroleum and environmental engineers*, United States of America: Gulf Publishing Company.
- Cramer, S. D. ve Covino, B. S. (Ed.). (2003). ASM handbook volume 13A: *corrosion; fundamentals, testing, and protection* (9. Baskı). United States of America: ASM International.
- akır, A. F. (2010). *Korozyon teorisi ve korozyondan korunma yöntemleri toplantı notları*. 00528STZ.2010-1 SANTEZ Projesi etkinliği, 11-30.
- De Souza. F.S. ve Spinelli. A. (2008). Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. *Corrosion Science*, 51, 642-649.

- Erbil, M. (2010). *Korozyon teorisi ve korozyondan korunma yöntemleri toplantı notları*. 00528STZ.2010-1 SANTEZ Projesi etkinliği, 31-58.
- Hazwan Hussin, M. ve Jain Kassim, M. (2011). The corrosion inhibition and adsorption behavior of Uncaria gambir extract on mild steel in 1M HCl. *Materials Chemistry and Physics*, 125, 461–468.
- Kahyaoğlu, H., Somuncuğlu, C. ve Öztürk, A. (2010). Oksijenik fotosentetik mikroorganizma topluluğunun yumuşak çelik üzerindeki korozyon davranışı. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Yayınları*, 178, 30-39.
- Kalaiselvi, P., Chellammal, S., Palanichamy, S. ve Subramanian, G. (2010). Artemisia pallens as corrosion inhibitor for mild steel in HCl medium. *Materials Chemistry and Physics*, 120, 643-648.
- Karim. S., Mustfa C.M., Assaduzaman. Md. ve Islam. M. (2010). Effect of nitrite ion on corrosion inhibition of mild steel in simulated cooling water. *Chemical Engineering Research Bulletin*, 14, 87-91.
- Keleş, H. ve Dehri, İ. (2010). Amino krezol izomerlerinin düşük karbon çeliğinin asitli ortamdaki korozyonu üzerine etkileri. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Yayınları (178)*, 235-244.
- Kılıç, B., Baran, E., Mert, B.D. ve Yazıcı B. (2010). Yumuşak çeliğin asidik ortamdaki korozyonu üzerine 2-Amino-6metil piridinin inhibasyon etkisi. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Yayınları*, 178, 228-234.
- Konus, M. T. (2005). *Aluminyum-bakır-silisyum alaşımlarının sulu ortamlardaki korozyonuna Lantanitlerin Etkisi*. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı: Yüksek lisans tezi.

- Lebrini, M., Robert, F., Lecante, A. ve Roos, C. (2010). Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from *Oxandra asbeckii* plant. *Corrosion Science*, 53, 687–695.
- Li, X., Deng, S., Fu, H., Muc, G. ve Zhao, N. (2008). Synergism between rare earth cerium(IV) ion and vanillin on the corrosion of steel in H₂SO₄ solution: Weight loss, electrochemical, UV–vis, FTIR, XPS, and AFM approaches. *Applied Surface Science*, 254, 5574–5586.
- Li, H. B., Wong, C. C., Cheng, K. W. ve Chen, F. (2008). Antioxidant properties in vitro and total phenolic contents in methanol extracts from medicinal plants. *LWT*, 41, 385–390.
- Li, X., Deng, S., Fu, H. ve Mu, G. (2009). Synergistic inhibition effect of rare earth cerium(IV) ion and 3,4-dihydroxybenzaldehyde on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution. *Corrosion Science*, 51, 2639–2651.
- Marcus, P. (Ed.). (2002). *Corrosion mechanisms in theory and practice* (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10. Baskı). United States of America: Marcel Dekker Inc.
- Mohana, K.N. ve Badiea, A.M. (2008). Effect of sodium nitrite–borax blend on the corrosion rate of low carbon steel in industrial water medium. *Corrosion Science*, 50, 2939–2947.
- Noor, E. A. ve Al-Moubaraki, A. H. (2008). 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.
- Oguzie, E. E. (2006). Studies on the inhibitive effect of *Occimum viridis* extract on the acid corrosion of mild steel. *Materials Chemistry and Physics*, 99, 441–446.
- Ostovari, A., Hoseinie, S.M., Peikari, M., Shadizadeh, S.R. ve Hashemi, S.J. (2009). (Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract:

- A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -D-Glucose and Tannic acid). *Corrosion Science*, 51, 1935–1949.
- Pavithra. M.K., Venkatesha. T.V., Vathsala. K., Nayana. K.O. (2010). Synergistic effect of halide ions on improving corrosion inhibition behaviour of benzisothiazole-3-piperazine hydrochloride on mild steel in 0.5 M H₂SO₄ medium. *Corrosion Science*, 52, 3811-3819.
- Rahim. A. A., Rocca. E., Steinmetz. J., Kassim. M.J., Adnan. R. ve Sani Ibrahim. M. (2007). Mangrove tanins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium. *Corrosion Science*, 49, 402-417.
- Ren, Y., Luo, Y., Zhang, K., Zhu, G. ve Tan, X. (2008). Lignin terpolymer for corrosion inhibition of mild steel in 10% hydrochloric acid medium. *Corrosion Science*, 50, 3147–3153.
- Revie, R. W. ve Uhlig, H. H. (2008). *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering* (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10. Baskı). New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- Roberge, P. R. (2008). *Corrosion engineering principles and practice*. United States of America: The McGraw-Hill Companies
- Sastri, V. S., Ghali, E. ve Elboujdaini, M. (2007). *Corrosion prevention and protection*. Chichester, West Sussex England: John Wiley & Sons Ltd.
- Sastri, V. S. (2011). *Green corrosion inhibitors: theory and practice*. New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- Savcı, S. (2005). *Basic Blue 41 boyar maddesinin canlı ve inaktif sucul bitki Myriophyllum Spicatum tarafından adsorblanabilirliğinin incelenmesi*. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Schweitzer, P. A. (Ed.). (2003). *Electrochemical electrochemical techniques in corrosion science and engineering*. New York: Marcel Dekker Inc.
- Schweitzer, P. A. (Ed.). (2006). *Paint and coatings: applications and corrosion resistance*. United States of America: CRC Press Taylor & Francis Group.
- Schweitzer, P. A. (2010). *Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods*. London, New York: CRC Press Taylor & Francis Group.
- Shaw, B. A. ve Kelly, R. G. (2006). *What is corrosion?*. The Electrochemical Society Interface.
- Süvari, Y. (2007). *Herba Hypericum(sarıkantaron) ve Folium Julandis (Ceviz yaprağı) bitkilerinin yumuşak çeliğin korozyonu üzerine inhibitör etkilerinin araştırılması*. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı: Yüksek lisans tezi.
- Talbot, D. ve Talbot, J. (1998). *Corrosion science and technology*. (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10. Baskı). United States of America: CRC Press LLC.
- Thomas, W. J. ve Crittenden, B. (1998). *Adsorption technology and design*. Elsevier Science & Technology Books.
- Uwah, I.E., Okafor, P.C. ve Ebiekpe, V.E. (2010). Inhibitive action of ethanol extracts from *Nauclea latifolia* on the corrosion of mild steel in H₂SO₄ solutions and their adsorption characteristics. *Arabian Journal of Chemistry*, 18 Ekim 2010.
- Wojdyło, A., Oszmian'ski, J. ve Czemerys, R. (2007). Antioxidant activity and phenolic compounds in 32 selected herbs. *Food Chemistry*, 105, 940-949.

Yurtsever M. (2008). *Değerli ve ağır metallerin adsorpsiyonu için valeks ve kebrako tanin reçinelerinin geliştirilmesi*. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı: Doktora tezi.

Yüce, A. O. (2005). *Yumuşak çeliğin asidik ortamdaki korozyonuna bazı organik maddelerin inhibitör etkilerinin incelenmesi*. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı: Yüksek lisans tezi.