

Ayten İŞLER

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI  
DOKTORA TEZİ

Doktora Tezi

Korozyon İnhibitörü Olarak  
Yeni Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezlenmesi ve  
İnhibisyon Özelliklerinin İncelenmesi

Ayten İŞLER

KÜ 2010

HAZİRAN 2010

## ÖZET

### KOROZYON İNHİBİTÖRÜ OLARAK YENİ SCHIFF BAZI BİLEŞİKLERİNİN SENTEZLENMESİ VE İNHİBİSYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İŞLER, Ayten

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Haziran 2010, 110 sayfa

N-fenil salisaldimin (PSA), N-(6-metil-2-piridil) salisaldimin (MPYSA), N-(6-metil-2-piridil)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MPYNA), N-(3-hidroksi-2-piridil) salisaldimin (HPYSA) ve N-(3-piridil metilen)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MEPYNA) schiff bazları sentezlenmiş ve bunların 0.1 M NaCl, 0.1 M HCl and 0.1 M NaOH çözeltilerinde pirincin korozyonuna inhibisyon etkisi Tafel ekstrapolasyon ve AC empedans teknikleri ile incelenmiştir. İnhibitör derişimi arttıkça inhibisyon etkisi artmaktadır. Polarizasyon ölçümleri inhibitörlerin hepsinin karma tip inhibitor olarak davrandığını göstermiştir. Bütün inhibitörlerin pirinç yüzeyine Langmuir adsorpsiyon izotermine göre adsorplandığı belirlenmiş ve adsorpsiyon izotermlerinden yararlanarak adsorpsiyon denge sabiti ve adsorpsiyon serbest enerjisi değerleri hesaplanmıştır.

Elde edilen sonuçlardan bu bileşiklerin özellikle yüksek derişimlerde iyi birer korozyon inhibitörü olarak davrandığı bulunmuştur. İnhibisyon etkisindeki farklılıklar inhibitor molekülündeki fonksiyonel grupların tipine ve yapısına bağlıdır.

**Anahtar Kelimeler:** Korozyon, Tafel polarizasyon, AC Empedans, Pirinç, Schiff bazı

## ABSTRACT

### SYNTHESIS OF NEW SCHIFF BASES AS CORROSION INHIBITORS AND INVESTIGATION OF INHIBITION PROPERTIES

İŞLER, Ayten

Kırıkkale University

The Graduate Scholl of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Doctor of Philosophy (PhD) Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

June 2010, 110 Pages.

N-phenyl salicyaldimine (PSA), N-(6-methyl-2-pyridyl) salicyaldimine (MPYSA), N-(6-methyl-2-pyridyl)-2-hydroxy-1-naphthaldimine (MPYNA), N-(3-hydroxy-2-pyrdyl) salicyaldimine (HPYSA) and N-(3-pyridyl methylene)-2-hydroxy-1-naphthaldimine (MEPYNA) schiff bases have been synthesized and their corrosion inhibition effects on brass in 0.1 M NaCl, 0.1 M HCl and 0.1 M NaOH solutions have been investigated with Tafel extrapolation and AC impedance methods. Polarization studies showed that all the inhibitors behave as a mixed-type inhibitors. The inhibition efficiencies increased with increasing inhibitors concentration. All the inhibitors were found to adsorb on the brass surface according to the Langmuir adsorption isotherm. Adsorption equilibrium constant and adsorption free energy were calculated using adsorption isotherms.

Results obtained reveal that these compounds act as good corrosion inhibitors especially at high concentrations. The variation in inhibitive efficiency mainly depends on the type and nature of the substituents present in the inhibitor molecule.

**Keywords:** Corrosion, Tafel Polarization, AC Impedance, Brass, Schiff Base

## TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında değerli bilgileriyle yol gösteren ve her türlü yardımlarını esirgemeyen tez yöneticisi hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU'na, tez çalıŐmalarım esnasında bilimsel konularda daima yardımlarını gördüğüm hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Muhammet IŞIKLAN'a ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Abdurrahman ASAN'a, fedakrlıklarından ve her türlü desteklerinden ötürü aileme ve eŐime teŐekkürü bir borç bilirim.

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>3</b>
2.1. Korozyonun Tanımı .....	3
2.2. Korozyon Çeşitleri .....	4
2.2.1. Genel Korozyon .....	5
2.2.2. Galvanik (Metal Çifti) Korozyon .....	5
2.2.3. Aralık Korozyonu .....	5
2.2.4. Çukurcuk Korozyonu .....	6
2.2.5. Tanecikler Arası Korozyon .....	6
2.2.6. Seçimli Korozyon .....	7
2.2.7. Erozyon Korozyonu .....	7
2.2.8. Gerilim-Çatlama Korozyonu .....	7
2.3. İnhibitörler .....	8
2.4. İnhibitörlerin Korozyon Karakteristiklerine Etkisi .....	9
2.5. İnhibitör Kullanılarak Korozyonun Önlenmesi .....	9
2.6. Korozyon Hızı Ölçümlerinde Elektrokimyasal Teknikler .....	11
2.6.1. Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi .....	12
2.6.2. Lineer Polarizasyon (Polarizasyon Direnci) Yöntemi .....	13
2.6.3. Alternatif Akım Empedans Yöntemi .....	16
2.7. Adsorpsiyon İzotermi .....	17
2.8. Schiff Bazları .....	19
2.9. İnhibitör Olarak Schiff Bazları Kullanılarak Korozyonun Önlenmesi Üzerine Yapılan Kaynak Araştırması .....	20
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>31</b>
3.1. DeneYlerde Kullanılan Cihaz Ve Düzenekler .....	31
3.1.1. Potansiyostat .....	31
3.1.2. Korozyon Hücresi .....	31
3.1.3. Çalışma Elektrodu .....	32
3.1.4. Referans Elektrot .....	32
3.1.5. Karşı Elektrot .....	32
3.1.6. Diğer Cihazlar .....	33
3.2. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	33

3.3. Deneysel Yöntem.....	34
3.3.1. İnhibitör Sentezi .....	34
3.3.1.1. N-fenil salisaldimin (PSA) Sentezi.....	35
3.3.1.2. N-(6-metil-2-piridil)salisaldimin (MPYSA) Sentezi .....	35
3.3.1.3. N-(6-metil-2-piridil)-2-hidroksi-1-naftaldimin(MPYNA) Sentezi ...	35
3.3.1.4. N-(3-hidroksi-2-piridil)salisaldimin (HPYSA) Sentezi.....	36
3.3.1.5. N-(3-piridil metilen)-2 hidroksi-1-naftaldimin (MEPYNA) Sentezi	36
3.3.2. Elektrokimyasal Ölçümler.....	37
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>39</b>
4.1.1. N-fenil salisaldimin (PSA).....	39
4.1.3. N-(6-metil-2-piridil)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MPYNA).....	40
4.1.4. N-(3-hidroksi-2-piridil)salisaldimin (HPYSA).....	40
4.2. 0.1 M NaCl Ortamında .....	41
4.2.1. N-fenil salisaldimin (PSA).....	41
4.2.1.1. Tafel Eğrileri .....	41
4.2.1.2. AC Empedans Ölçümleri.....	42
4.2.1.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	43
4.2.2. N-(6-metil-2-piridil)salisaldimin (MPYSA) .....	44
4.2.2.1. Tafel Eğrileri .....	44
4.2.2.2. AC Empedans Ölçümleri.....	44
4.2.2.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	45
4.2.3. N-(6-metil-2-piridil)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MPYNA).....	46
4.2.3.1. Tafel Eğrileri .....	46
4.2.3.2. AC Empedans Ölçümleri.....	47
4.2.3.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	48
4.2.4. N-(3-hidroksi-2-piridil)salisaldimin (HPYSA).....	48
4.2.4.1. Tafel Eğrileri .....	48
4.2.4.2. AC Empedans Ölçümleri.....	49
4.2.4.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	50
4.2.5. N-(3-piridil metilen)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MEPYNA).....	51
4.2.5.1. Tafel Eğrileri .....	51
4.2.5.2. AC Empedans Ölçümleri.....	51
4.2.5.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	53
4.3. 0.1 M HCl Ortamında .....	57
4.3.1. N-fenil salisaldimin (PSA).....	57
4.3.1.1. Tafel Eğrileri .....	57
4.3.1.2. AC Empedans Ölçümleri.....	58
4.3.1.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	59
4.3.2. N-(6-metil-2-piridil)salisaldimin (MPYSA) .....	60
4.3.2.1. Tafel Eğrileri .....	60
4.3.2.2. AC Empedans Ölçümleri.....	60
4.3.2.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	61
4.3.3. N-(6-metil-2-piridil)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MPYNA).....	62
4.3.3.1. Tafel Eğrileri .....	62
4.3.3.2. AC Empedans Ölçümleri.....	63
4.3.3.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	64
4.3.4. N-(3-hidroksi-2-piridil)salisaldimin (HPYSA).....	64
4.3.4.1. Tafel Eğrileri .....	64

4.3.4.2. AC Empedans Ölçümleri.....	65
4.3.4.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	66
4.3.5. N-(3-piridil metilen)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MEPYNA).....	67
4.3.5.1. Tafel Eğrileri.....	67
4.3.5.2. AC Empedans Ölçümleri.....	67
4.3.5.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	69
4.4. 0,1 M NaOH Ortamında.....	71
4.4.1. N-fenil salisaldimin (PSA).....	71
4.4.1.1. Tafel Eğrileri.....	71
4.4.1.2.AC Empedans Ölçümleri.....	72
4.4.1.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	73
4.4.2. N-(6-metil-2-piridil)salisaldimin (MPYSA).....	73
4.4.2.1. Tafel Eğrileri.....	73
4.4.2.2.AC Empedans Ölçümleri.....	74
4.4.2.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	75
4.4.3. N-(6-metil-2-piridil)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MPYNA).....	76
4.4.3.1. Tafel Eğrileri.....	76
4.4.3.2.AC Empedans Ölçümleri.....	76
4.4.3.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	77
4.4.4. N-(3-hidroksi-2-piridil)salisaldimin (HPYSA).....	78
4.4.4.1. Tafel Eğrileri.....	78
4.4.4.2. AC Empedans Ölçümleri.....	79
4.4.4.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	80
4.4.5. N-(3-piridil metilen)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MEPYNA).....	80
4.4.5.1. Tafel Eğrileri.....	80
4.4.5.2. AC Empedans Ölçümleri.....	81
4.4.5.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	82
<b>5. SONUÇ.....</b>	<b>85</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>87</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>96</b>
EK-1 PSA Spektrumları.....	96
EK-2 MPYSA Spektrumları.....	102
EK-3 MEPYNA Spektrumları.....	106
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>110</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
<b>Şekil 2.1.</b> Anodik ve Katodik Polarizasyon Eğrileri .....	12
<b>Şekil 2.2.</b> Polarizasyon Direnç Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesinde Akım Potansiyel Eğrisi .....	15
<b>Şekil 2.3.</b> Eşdeğer Devre .....	17
<b>Şekil 3.1.</b> Potanstiyostat Fotoğrafı .....	31
<b>Şekil 3.2.</b> Korozyon Hücresinin Fotoğrafı .....	32
<b>Şekil 3.3.</b> Karşı Elektrodun Şeması .....	33
<b>Şekil 4.1.</b> PSA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri.....	41
<b>Şekil 4.2.</b> PSA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Empedans Eğrileri .....	42
<b>Şekil 4.3.</b> PSA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	43
<b>Şekil 4.4.</b> MPYSA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri.....	44
<b>Şekil 4.5-</b> MPYSA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Empedans Eğrileri.....	45
<b>Şekil 4.6.</b> MPYSA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Langmuir adsorpsiyon izotermi .....	46
<b>Şekil 4.7.</b> MPYNA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri.....	46
<b>Şekil 4.8.</b> MPYNA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Empedans Eğrileri.....	47
<b>Şekil 4.9.</b> MPYNA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Langmuir adsorpsiyon izotermi .....	48



<b>Şekil 4.10.</b> HPYSA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri.....	49
<b>Şekil 4.11.</b> HPYSA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri .....	49
<b>Şekil 4.12.</b> HPYSA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	50
<b>Şekil 4.13.</b> MEPYNA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri.....	51
<b>Şekil 4.14.</b> MEPYNA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri .....	52
<b>Şekil 4.15.</b> MEPYNA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi .....	53
<b>Şekil 4.16.</b> PSA 0,1 M HCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri.....	58
<b>Şekil 4.17.</b> PSA 0,1 M HCl Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri ..	58
<b>Şekil 4.18.</b> PSA Bileşiğinin 0,1 M HCl Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	59
<b>Şekil 4.19.</b> MPYSA Bileşiğinin 0,1 M HCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri.....	60
<b>Şekil 4.20.</b> MPYSA Bileşiğinin 0,1 M HCl Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri .....	61
<b>Şekil 4.21.</b> MPYSA Bileşiğinin 0,1 M HCl Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	62
<b>Şekil 4.22.</b> MPYNA Bileşiğinin 0,1 M HCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri.....	62
<b>Şekil 4.23.</b> MPYNA Bileşiğinin 0,1 M HCl Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri .....	63
<b>Şekil 4.24.</b> MPYNA Bileşiğinin 0,1 M HCl Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	64
<b>Şekil 4.25.</b> HPYSA Bileşiğinin 0,1 M HCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri.....	65

<b>Şekil 4.26.</b> HPYSA Bileşiğinin 0,1 M HCl Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri .....	65
<b>Şekil 4.27.</b> HPYSA Bileşiğinin 0,1 M HCl Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	66
<b>Şekil 4.28.</b> MEPYNA Bileşiğinin 0,1 M HCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri.....	67
<b>Şekil 4.29.</b> MEPYNA Bileşiğinin 0,1 M HCl Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri .....	68
<b>Şekil 4.30.</b> MEPYNA Bileşiğinin 0,1 M HCl Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	69
<b>Şekil 4.31.</b> PSA Bileşiğinin 0,1 M NaOH Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri.....	71
<b>Şekil 4.32.</b> PSA Bileşiğinin 0,1 M NaOH Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri .....	72
<b>Şekil 4.33.</b> PSA Bileşiğinin 0,1 M NaOH Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	73
<b>Şekil 4.34.</b> MPYSA Bileşiğinin 0,1 M NaOH Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri.....	74
<b>Şekil 4.35.</b> MPYSA Bileşiğinin 0,1 M NaOH Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri .....	74
<b>Şekil 4.36.</b> MPYSA Bileşiğinin 0,1 M NaOH Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi .....	75
<b>Şekil 4.37.</b> MPYNA Bileşiğinin 0,1 M NaOH Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri.....	76
<b>Şekil 4.38.</b> MPYNA Bileşiğinin 0,1 M NaOH Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri .....	77
<b>Şekil 4.39.</b> MPYNA Bileşiğinin 0,1 M NaOH Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi .....	78
<b>Şekil 4.40.</b> HPYSA Bileşiğinin 0,1 M NaOH Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri.....	78

<b>Şekil 4.41.</b> HPYSA Bileşğinin 0,1 M NaOH Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri .....	79
<b>Şekil 4.42.</b> HPYSA Bileşğinin 0,1 M NaOH Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi .....	80
<b>Şekil 4.43.</b> MEPYNA Bileşğinin 0,1 M NaOH Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri.....	80
<b>Şekil 4.44.</b> MEPYNA Bileşğinin 0,1 M NaOH Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri .....	81
<b>Şekil 4.45.</b> MEPYNA Bileşğinin 0,1 M NaOH Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi .....	82

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
<b>Çizelge 3.1.</b> Çalışılan Schiff Bazları ve Kısaltmaları .....	34
<b>Çizelge 4.1.</b> PSA Bileşiğinin Elementel Analizi .....	39
<b>Çizelge 4.2.</b> MPYSA Bileşiğinin Elementel Analizi .....	40
<b>Çizelge 4.3.</b> Pirincin 0.1 M NaCl Ortamında Farklı Derişimlerde PSA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri .....	42
<b>Çizelge 4.4.</b> Pirincin 0.1 M NaCl Ortamında Farklı Derişimlerde MPYSA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri .....	45
<b>Çizelge 4.5.</b> Pirincin 0.1 M NaCl Ortamında Farklı Derişimlerde MPYNA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri .....	47
<b>Çizelge 4.6.</b> Pirincin 0.1 M NaCl Ortamında Farklı Derişimlerde HPYSA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri .....	50
<b>Çizelge 4.7.</b> Pirincin 0.1 M NaCl Ortamında Farklı Derişimlerde MEPYNA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri .....	52
<b>Çizelge 4.8.</b> Schiff bazlarının 0.1 M NaCl Ortamında Belirlenen Adsorpsiyon Denge Sabiti ( $K_{ads}$ ) Ve Adsorpsiyon Serbest Enerjileri ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) .....	57
<b>Çizelge 4.9.</b> Pirincin 0.1 M HCl Ortamında Farklı Derişimlerde PSA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri .....	59
<b>Çizelge 4.10.</b> Pirincin 0.1 M HCl Ortamında Farklı Derişimlerde MPYSA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri .....	61

<b>Çizelge 4.11.</b> Pirincin 0.1 M HCl Ortamında Farklı Derişimlerde MPYNA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri .....	63
<b>Çizelge 4.12.</b> Pirincin 0.1 M HCl Ortamında Farklı Derişimlerde HPYSA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri .....	66
<b>Çizelge 4.13.</b> Pirincin 0.1 M HCl Ortamında Farklı Derişimlerde MEPYNA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri .....	68
<b>Çizelge 4.14.</b> Schiff Bazlarının 0.1 M HCl Ortamında Belirlenen Adsorpsiyon Denge Sabiti (Kads) ve Adsorpsiyon Serbest Enerjileri ( $\Delta G^{\circ}$ ads).....	70
<b>Çizelge 4.15.</b> Pirincin 0.1 M NaOH Ortamında Farklı Derişimlerde PSA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri .....	72
<b>Çizelge 4.16.</b> Pirincin 0.1 M NaOH Ortamında Farklı Derişimlerde MPYSA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri .....	75
<b>Çizelge 4.17.</b> Pirincin 0.1 M NaOH Ortamında Farklı Derişimlerde MPYNA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri .....	77
<b>Çizelge 4.18.</b> Pirincin 0.1 M NaOH Ortamında Farklı Derişimlerde HPYSA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri .....	79
<b>Çizelge 4.19.</b> Pirincin 0.1 M NaOH Ortamında Farklı Derişimlerde MEPYNA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri .....	81
<b>Çizelge 4.20.</b> Schiff Bazlarının 0.1 M NaOH Ortamında Belirlenen Adsorpsiyon Denge Sabiti (Kads) ve Adsorpsiyon Serbest Enerjileri ( $\Delta G^{\circ}$ ads).....	83

## 1. GİRİŞ

Korozyon yaşamımızı birçok açıdan oldukça etkilemektedir. Metalden yapılmış her şey korozyondan etkilenir ve bunun akabinde de önemli ölçüde ekonomik kayıplara neden olur. Korozyonun neden olduğu doğrudan ve dolaylı kayıplar ülkemizde de ileri boyutlardadır. Sanayi tesislerimizin büyük çoğunlukla deniz kıyılarında yoğunlaşması, ayrıca yeraltı petrol, doğalgaz ve su iletim ve dağıtım hatlarının giderek sıklaşması korozyondan korunmada etkinlik gerektirmekte ve korozyonu önleme çabalarında modern malzeme ve teçhizat kullanımını gerektirmektedir. Mevcut deneyimler, bulunan metotların uygulanması ile korozyon kayıplarının önemli ölçülerde geri kazanılabileceğini göstermektedir. Bu nedenle korozyondan korunmanın uygulamaları önem kazanmaktadır.

Metallerin korozyonunu önlemek için,

1. Dayanıklı malzeme kullanmak,
2. Ortama inhibitör eklemek,
3. Boya, metal, plastik gibi korozyona dayanıklı malzemeyle metal yüzeyini kaplamak,
4. Katodik koruma uygulamak,
5. Anodik koruma uygulamak gibi yöntemler kullanılır.

Bunlardan en uygun olanı, çalışma koşulları göz önüne alınarak seçilir. Korozyondan korunma yolları çok çeşitlilik göstermekle birlikte en önemlisi ortama dayanıklı metal ve alaşımların seçimidir(1).

Metali korozyondan korumanın veya korozyonu yavaşlatmanın en önemli ve pratik yollarından biride inhibitörlerin kullanılmasıdır. Metallerin korozyonunu önlemek için yapısında azot, oksijen veya kükürt gibi heteroatom bulunduran organik maddeler inhibitör olarak kullanılmaktadır. Bu organik maddelerin inhibitör etkisi ortaklanmamış elektron içeren heteroatomların metal ile koordine kovalent bağ oluşturmasından kaynaklanmaktadır.

Etkili korozyon inhibitörleri olarak schiff bazlar kullanılmaktadır(2-4). Bazı schiff baz bileşikleri çelik, alüminyum, bakır ve çinko için etkili korozyon inhibitörleri olarak kullanılmaktadır(4-11). Genelde, bu tür bileşikler metal yüzeyinde adsorplanarak aktif korozyon bölgelerini bloke ederler.

Endüstriyel olarak yaygın bir şekilde kullanılan pirincin korozyonunu önlemek için uygun inhibitörlerin seçimi ve etkilerinin araştırılması teknik ve teorik açıdan önemlidir. Pirinç pek çok endüstriyel işlemden özellikle tuzlu ortamda vana, musluk ve benzeri gereçlerin yapımında, askeri amaca yönelik olarak bomba ve mermi gibi mühimmat imalinde kullanılan son derece önemli bir alaşımdır. Geniş uygulama alanı nedeniyle korozyonu ve korozyondan koruma çalışmaları günümüzde etkin bir şekilde sürdürülmektedir. Bu nedenle korozyon mekanizmasının aydınlatılması önemlidir.

Korozyonun doğrudan ve dolaylı olarak yol açtığı ekonomik kayıplar, bu konunun önemini belirleyen en önemli göstergedir. Korozyonla uğranılan kayıpların geri kazanılmasında izlenecek temel ilke bu alanda mevcut bilgi ve deneyimlerin en iyi biçimde kullanılmasıdır. Schiff bazların inhibitör olarak etkili olacağı metaller ve koşullar deneysel olarak saptanmalıdır.

Bu çalışmada, etkin inhibitör olarak aromatik aldehitler ile bazı aromatik aminlerin reaksiyonundan elde edilen schiff baz bileşiklerinin sentezlenmesi ve pirinç alaşımının korozyonu üzerine inhibisyon etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir.

Bu amaçla; sentezlenen N-fenil salisaldimin (PSA), N-(6-metil-2-piridil) salisaldimin (MPYSA), N-(6-metil-2-piridil)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MPYNA), N-(3-hidroksi-2-piridil)salisaldimin (HPYSA) ve N-(3-piridil metilen)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MEPYNA) schiff bazlarının asidik, bazik ve nötral ortamlarda pirincin korozyonuna etkisi elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Korozyonun Tanımı

Korozyon, genel olarak maddelerin özellikle metal ve alaşımlarının çevrenin çeşitli etkisiyle kimyasal ve elektrokimyasal değişme veya fiziksel çözünme sonucu aşınması olarak tanımlanabilir(12). Son yıllarda bilim ve teknolojinin ilerlemesiyle birlikte, metal içerikli yapılarda korozyon önemli sorun olmuştur. Platin ve altın gibi soymetaller hariç diğer bütün metaller doğadaki bileşiklerine dönüşme eğilimindedirler. Metallerin doğadaki bileşiklerine dönüşmesi metal korozyonu olarak ifade edilir(13).

Korozyon elektrokimyasal bir reaksiyondur. Bir reaksiyonun elektrokimyasal yoldan yürüyebilmesi için;

- Potansiyel farkı bulunmalı
- Yük transferi reaksiyonu olmalı
- Sürekli bir akım iletim yolu bulunmalıdır.

Koşullar göz önüne alındığında en korozif ortamın çeşitli maddeler içeren sulu ortamlar olduğu görülür. Metalin bulunduğu ortamda su, yoğunlaşmış kalın ya da ince nem tabakası bulunuyorsa bu ortamdaki korozyona "sulu ortam korozyonu" denir. Saf su fazla korozif değildir. Ancak ortam; oksijen, karbondioksit, H<sub>2</sub>S, amonyak, asitler, bazlar ve asit tuzları, oksitleyici maddeler içerdiği zaman korozif etki artar.

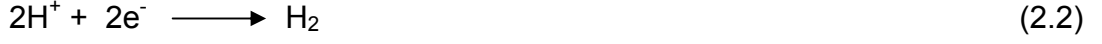
Elektrokimyasal olarak yürüyen korozyon olayı metal yüzeyinde veya metal/çözelti ara yüzeyinde gerçekleşir. Korozyon sırasındaki anodik ve katodik tepkimeler, tepkimenin olduğu yerler arasındaki serbest entalpi farkından dolayı gerçekleşir. Korozyona uğrayan metal kısa devre yapan bir pile benzer.

Korozyonda anodik reaksiyon, metalin kendi iyonlarına yükseltgenmesi olup, genel olarak aşağıdaki şekilde gösterilir:





Korozyonda yürüyen değişik katodik reaksiyonlar vardır. Asitli ortamlarda;



Nötr ve alkali ortamlarda ise oksijen indirgenmesi,



Suyun indirgenmesi,



Metal iyonunun indirgenmesi,



ve metal çökmesi reaksiyonu ile oluşur.



## 2.2. Korozyon Çeşitleri

Korozyonun başlaması ve yürümesi tamamen elektrokimyasal pilde olduğu gibidir. Ancak, başlaması ve sürmesi metal yüzeyinde değişik koşulların oluşması, çözelti içinde özel aktif iyonların bulunması, alaşımları oluşturan metallerin birbirlerine göre aktifliklerinin farklılıkları gibi nedenlerle korozyona uğramış metal yüzeyinin ve yan kesitinin görünüşüne bakılarak korozyon değişik biçimde sınıflara ayrılmıştır. Bunlar aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir(1):

- 1) Genel Korozyon
- 2) Galvanik (Metal Çifti) Korozyon
- 3) Aralık Korozyonu
- 4) Çukurcuk Korozyonu
- 5) Tanecikler Arası Korozyon
- 6) Seçimli Korozyon
- 7) Erozyon Korozyonu

- 8) Gerilim atlama Korozyonu
- 9) Hidrojen Kırılması Korozyonu

### **2.2.1. Genel Korozyon**

Genel korozyonda, metalin tüm yüzeyi yaklaşık aynı hızda ve aynı oranda aşınır, dolayısıyla metalin her tarafı aynı oranda incelir ve zamanla işe yaramaz duruma gelir. Örneğin, bir çelik ya da çinko parçası seyreltik sülfürik asit içine daldırılırsa metalin yüzeyi her yandan aynı hızla çözünür. Açık havada bulunan demir levhanın her yanı aynı derecede paslanır. Genel korozyona homojen dağılımı korozyonu da denir. Genel korozyonu önlemek amacıyla; boyama, inhibitör, katodik koruma, kaplama işlemleri uygulanır.

### **2.2.2. Galvanik (Metal Çifti) Korozyon**

Korozif ya da iletken bir ortama birbirinden farklı iki metal daldırılırsa aralarında genellikle bir potansiyel fark doğar. Böyle iki metal birbirine bir iletkenle bağlanır ya da birbirine temas ettirilirse oluşan potansiyel fark altında elektronlar birinden diğerine doğru akar. Korozyona karşı dayanımı az olan metalin (anot) korozyonu genellikle artar ve daha dayanımlı olanın (katot) korozyonu azalır. Bu tip korozyonlarda katot ya hiç korozyona uğramaz ya da çok az korozyona uğrar. Elektrik akımı birbirinden farklı metallerle ilgili olduğundan bu tip korozyona galvanik ya da metal çifti korozyonu denir.

### **2.2.3. Aralık Korozyonu**

Korozif ortamlarda bulunan metaller, yüzeylerinde aralıklar içinde ya da metal yüzeylerindeki örtülmüş yerlerde şiddetli yerel korozyon olur. Bu tür korozyon çeşidi genel olarak metal yüzeyinde oluşan durgun çözeltilerden kaynaklanmaktadır. Örneğin conta, civata veya kaynak yapılmış kısımlar arasındaki aralıklar yüzeyinde oluşan birikintiler ile aralık korozyonu oluşur.

Aralık korozyonunu önlemek ya da korozyonu azaltmak için perçin ya da civata bağlantılarında lehim kullanılmalıdır. Bir boru hattında, kazılan toprağın yeniden doldurulması sırasında her tarafı homojen sağlamaya çalışmak ve teflon gibi absorplayıcı olmayan katı contalar kullanmak gibi önlemler alınabilir. Bu tip korozyon birikinti ya da conta korozyonu olarak da bilinir.

#### **2.2.4. Çukurcuk Korozyonu**

Korozyon sonucu bir metal yüzeyinde delikçikler oluştuktan sonra zamanla meydana gelen çukurlar metalin korozyonudur. Oluşan çukurcukların çapları genellikle küçük olup büyük çapta olanları da vardır. Birbirlerine yakın olan çukurcuklar pürüzlü bir yüzey görünümü verirler. Bu tip korozyon, farkına varılmadan oluştuğu için yıkıcı korozyon türüdür. Yerel ve şiddetli olması aynı zamanda çoğu kez bir anda ortaya çıkması nedeniyle en kötü korozyon türüdür. Çukurcuk içinde metal hızla çözünürken, metal yüzeyinde oksijen indirgenir. Fakat bunu nicel olarak ölçmek ve yayılmasını kestirmek oldukça zordur. Çünkü aynı koşullar altında çukurcukların sayısı ve derinliği değişkendir. Çukurcuk korozyonu testleri bazan uzun zaman aldığından laboratuvar koşullarında incelemek de güçtür.

#### **2.2.5. Tanecikler Arası Korozyon**

Metallerin örgü noktaları genellikle diğer kısımlarına göre korozyona daha yatkındır. Fakat bazı koşullar altında taneciklerin ara yüzeyleri tepkimelere çok yatkın olurlar. Bunun sonucu tanecikler arası korozyon olur. Örgüdeki tanelerde bağıl olarak korozyon az olmak üzere örgülerin sınırlarındaki ya da buna bitişik yerlerdeki yerel aşınmalarda tanecikler arası korozyon meydana gelir. Örneğin örgü sınırları boyunca tanecikler arası korozyona uğrayan bir ostenit krom-nikel çeliğinden bir parçayı parmakla ezmek olanaklıdır. Sebebi ise örgü sınırları bölgesinde kromun azalması ya da harcanmasıdır. Adi çeliğe krom eklenmesi

çeliğin birçok ortamlarda korozyona dayancını artırır. Paslanmaz çelikte krom miktarı %10'dan fazladır.

### **2.2.6. Seçimli Korozyon**

Seçimli korozyon ise alaşım içindeki bazı alaşım katkı malzemesinin seçimli olarak aşınmasıdır. Alaşımın kristal örgüsü içinde bazı katkı elementleri seçimli olarak aşınabilir. Kristal örgülerinin araları aşınabilir veya alaşımın belirli bölgeleri içe doğru çözünebilir ya da alaşımı oluşturan elementlerden biri belirli bir kurala uymaksızın çözünerek alaşımı terk edebilir. Örneğin pirinçten çinkonun korozyonla uzaklaşmasıdır. Benzer olay diğer alaşımlarda da olur. Örneğin, alaşımdan seçimli olarak alüminyum, demir, kobalt, krom ya da diğer elementler uzaklaşması gibi.

Seçimli aşınma, dealüminasyon, dekobaltifikasyon gibi deyimler kullanmak yerine bu olayın tümü için kullanılan genel bir terimdir. Metalurjistler tarafından bu olaya kısmi aşınma da denilmektedir.

### **2.2.7. Erozyon Korozyonu**

Metal ile koroziv ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınma ya da parçalanma hızının artmasına erozyon korozyonu denir. Genellikle bu hareket oldukça hızlıdır ve mekanik yıpranma denilen aşınma etkisi gösterir.

Metal yüzeyinden metal, ya iyon olarak çözünerek uzaklaşır ya da katı korozyon ürünleri olarak yüzeyde kalır.

### **2.2.8. Gerilim-Çatlama Korozyonu**

Koroziv ortamlarda bulunan makina parçaları ve metal yapılarının çoğu mekanik gerilim altındadır. Örneğin yüksek basınçlı kaplar, içten yanmalı motorların silindir kısımları ve buhar kazanları gerilim-çatlama korozyonu tehdidi altındadır.

Metal içine giren hidrojenin gerilimin aşırı olduğu bölgelerde bir çatlama yaptığını ve korozif çözeltinin bu çatlaklarda metale etkidiğini söyleyebiliriz. Metal yüzeyde bir çatlak meydana gelince çatlağın içi, metalin yüzeyinden tamamen farklı davranabilir.

Gerilmeli korozyon çatlama, dış ya da iç gerilim kuvvetleri ile yerel korozyonların ortak etkisi sonucudur. Basma kuvveti ise gerilmeli korozyon çatlama üzerine inhibitör etkisi yapar. Arı metallerde nadiren görülen gerilmeli korozyon çatlama, bazı metallerde hiç görülmez. Fakat alaşımlarda sıkça görülen korozyon çeşitlerinden biridir.

### **2.3. İnhibitörler**

Korozyonu tam olarak önlemek mümkün olmasa da korozyon hızını azaltmak mümkündür. Yapılan çalışmalar doğrultusunda çeşitli bileşiklerin, korozyonu azalttıkları öne sürülmüştür. İnhibitör olarak kullanılan bu bileşikler, ortama belli miktarda ilave edilmek suretiyle korozyon hızını azaltmaktadır. Etkileri anodik, katodik ya da her iki tepkimenin hızını azaltarak korozyon hızını yavaşlatma şeklindedir. Etki ettikleri tepkimenin türüne göre anodik, katodik ya da karma inhibitörler olarak adlandırılırlar(14).

#### **1-Katodik İnhibitörler**

Katodik inhibitörler, proton ya da hidrojen iyonu alarak katoda taşınır. Katodik tepkimeyi yavaşlatan genellikle inhibitörlerin katyonlarıdır. Katodik bölgede adsorplanarak elektrokimyasal izolasyonu sağlar ve korozyonu yavaşlatır. Asit çözeltileri içinde kullanılan inhibitörler bu yapıdadır. Örneğin anilinler, kinolinler, üre ve alifatik aminler bu yapıdadır.

#### **2-Anodik İnhibitörler**

Anodik inhibitörler ya da elektron kabul eden inhibitörler, anodik tepkimeyi yavaşlatan inhibitörlerin genellikle anyonları etkin olup anot yüzeyine ulaştıklarında çözünmüş oksijenle birlikte yüzeyi pasifleştirirler. Pasifleşmeyi

sağlayan bu tür inhibitörler genelde anorganik maddelerdir. Örneğin peroksitler, organik tioller, selenoller, inorganik kromat ve nitriller bu yapıdadır.

### **3-Katodik ve Anodik İnhibitörler (Karma İnhibitörler)**

Katodik ve anodik inhibitörler(karma inhibitörler), hem proton alan hem de elektron alan guruplar içeren inhibitörlerdir. Bu maddeler metal yüzeyde adsorplandıklarında hem anodik hem de katodik tepkime hızını yavaşlatırlar.

Karma inhibitörlerin yapısında genellikle kükürt veya azot ( $-NH_2$  ve  $-SH$ ) bulunur. Kükürt içeren inhibitörler, azot içeren inhibitörlerden daha etkindir. Çünkü kükürt daha kolay elektron vericidir. Kükürt içeren inhibitörlerin etkinliği molekül kütlesi arttıkça artar.

### **2.4. İnhibitörlerin Korozyon Karakteristiklerine Etkisi**

Anodik inhibitörler, üzerinde kısmen negatif yük yoğunluğu fazlalığı olduğundan yüzeyde adsorplandıkları zaman elektrot yüzeyini pozitif olarak yüklerler. Dolayısıyla korozyon potansiyelini daha pozitif kaydırırlar.

Katodik inhibitörlerin ise, üzerinde kısmen pozitif yük yoğunluğun olması nedeniyle yüzeyde adsorplanmaları durumunda elektrot potansiyelini ve korozyon potansiyelini daha da negatife kaydırır.

Katodik ve anodik inhibitör olan karma inhibitörler ise katodik ve anodik tepkimelere etkiyeceği için korozyon potansiyellerini pozitif ya da negatif yöne kaydırabilir veya hiç etkilemez.

### **2.5. İnhibitör Kullanılarak Korozyonun Önlenmesi**

Korozyonu önleme çalışmalarında inhibitör uygulamalarının önemi çok büyüktür. Birçok kimyasal madde, bazı teknik metal ve alaşımların korozyona karşı korunmasında kullanılmaktadır. Etkin inhibitörler son yıllara kadar belirli kimyasal maddeler denenerek içlerinden seçilmiştir. Bazen de yapılan korozyon araştırmaları sırasında kullanılan bazı kimyasal maddelerin inhibitör olarak

etkidikleri saptanabilir. İnhibitörlerin etki mekanizmaları bilinmediği sürece yeni inhibitörlerin bulunması zor ve çoğunlukla şansa bağlıdır. Kimyasal maddelerin yapısal özellikleri düşünülerek yapılan birçok inhibitör araştırması, inhibitör etkinliklerinin, moleküllerin yapılarına ve molekül üzerinde bulunan polar guruplara bağlı olduğunu göstermiştir.

İnhibitörler başlıca şu yollarla etkirler(1):

1. Metal yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturarak,
2. Metalle tepkime verip, yüzeyde adsorplanarak,
3. Metalle tepkime vermeyip, yüzeyde adsorplanarak etkirler.

1 ve 2. mekanizma genellikle inorganik inhibitörlerde, 3. mekanizma ise organik inhibitörlerde görülür.

İnhibitör uygulamalarında metal-ortam koşulları kullanılacak inhibitörün seçimi bakımından çok önemlidir. Zayıf asitli ortamlarda kullanılan inhibitörler genel olarak organik maddelerdir. Bu maddelerin inhibitör etkinlikleri moleküllerin metalle olan etkileşmesine bağlıdır.

Geçiş metalleri ve bunların alaşımları teknikte çok kullanıldığı için bunların korozyona karşı korunmaları da önemlidir.

Geçiş metalleri Lewis asidi özelliği taşırlar. Organik ligandlar ise Lewis bazı özelliği taşırlar. Ligandlar üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri metale verilerek koordine kovalent bağ oluşumu ile kompleks bileşikler meydana gelir. Oluşan bu koordinasyon bileşikleri kararlı bir adsorpsiyon tabakası oluşturmakta ve metal ile ortamın temasını zayıflatıp korozyonun yavaşlamasını sağlayarak etkin birer inhibitör özelliği göstermektedir.

Organik inhibitörler üç tipte adsorpsiyon gösterirler:

- 1- $\pi$  bağı orbital adsorpsiyonu,
- 2-Elektrostatik adsorpsiyon,
- 3-Kimyasal adsorpsiyon.

Organik inhibitörler genel olarak bu adsorpsiyon tiplerinden ikisini birlikte gösterirler.

Organik inhibitörlerin etkinliği ise başlıca dört yolla olur:

1. Metal yüzeyinde adsorpsiyon,
2. Metalle, organo-metalik kompleks oluşturarak,
3. Aktif maddelerin etkisini gidererek,
4. Aktif maddeleri adsorplayarak.

Metal yüzeyinde organik maddelerin adsorpsiyonu metal, çözelti ve çalışma koşullarına bağlı olarak değişik adsorpsiyon izotermine göre olur. Bunlardan başlıcaları; Freundlich, Langmuir, Temkin Frumkin vb. gibi.

Organik İnhibitörlerin etkinliğine neden olan başlıca faktörler şunlardır:

- 1- Organik bileşiğin hacmi,
- 2- Aromatik olup olmadığı,
- 3- Karbon zincirinin uzunluğu,
- 4- Metale bağlanma kuvveti,
- 5- Fonksiyonel grupların sayısı ve bağ cinsi ( $\pi$  ve  $\sigma$  bağ olabilir),
- 6- Organik bileşiğin ara kesit alanı,
- 7- Metal yüzeyinde katı komplekslerin oluşması.

Tüm bu özellikler önemlidir, bu nedenle inhibitör seçerken bütün bu özellikler göz önüne alınmalıdır.

## **2.6. Korozyon Hızı Ölçümlerinde Elektrokimyasal Teknikler**

Metal ve alaşımların korozyona karşı dirençlerini birbirleriyle karşılaştırabilmek için her birinin korozyon hızı nicel olarak verilebilmelidir. Korozyon hızı metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Kimyasal olaylarda korozyon hızı kütle azalması yöntemiyle, elektrokimyasal olaylarda ise Tafel ekstrapolasyon yöntemi, Lineer polarizasyon yöntemi ve Alternatif akım empedans ölçme yöntemi ile ölçülür.



### 2.6.1. Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi

Korozyon, metal ile çözelti arasında karşılıklı iki elektrokimyasal reaksiyonun dengeye gelmesi sonucu oluşur. Reaksiyonlarından biri metalin çözünmesiyle oluşan anodik reaksiyon, diğeri ise çözelti ortamında bulunan O<sub>2</sub> veya H<sup>+</sup>'ın indirgenmesi ile oluşan katodik reaksiyondur. Anodik reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronlar katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır. Hem anodik hem de katodik Tafel eşitlikleri Stern-Geary eşitliği ile birleştirildiğinde aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$I = I_{kor} \{ \exp[2.303(E - E_{kor})] - \exp[2.303(E - E_{kor})] \} \quad (2.8)$$

Burada:

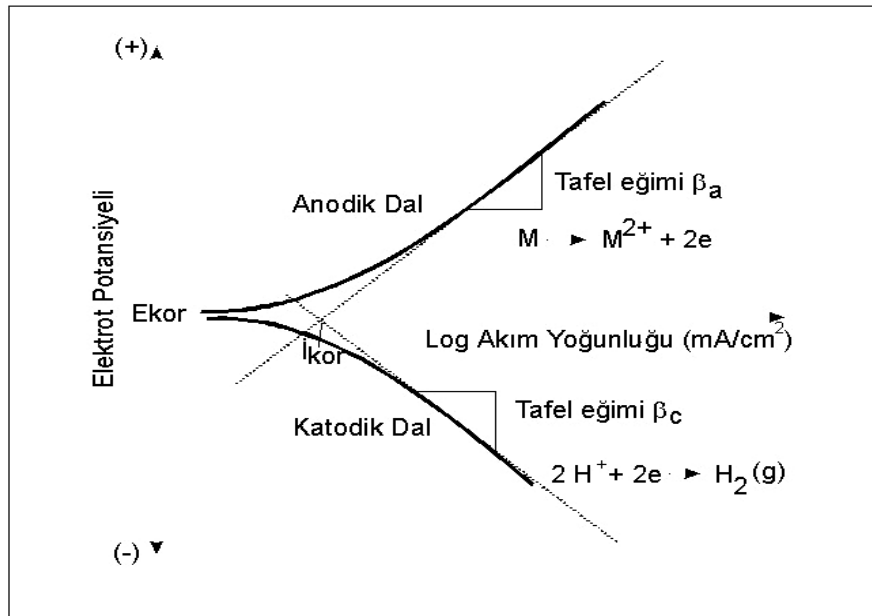
I: Ölçülen hücre akımı, amper.

I<sub>kor</sub>: Korozyon akımı, korozyon hızının bir ölçüsü, amper.

E<sub>kor</sub>: Korozyon potansiyeli, volt.

E: Elektroda uygulanan gerilim, volt.

β<sub>a</sub>, β<sub>c</sub>: Anodik ve katodik Tafel katsayıları.



Şekil 2.1. Anodik ve Katodik Polarizasyon Eğrileri

Şekil 2.1'de elektrokimyasal olarak elde edilen bir Tafel polarizasyon diyagramı gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi E-log*i* polarizasyon eğrilerinde, uygulanan dış akım belirli bir değere eriştikten sonra polarizasyon eğrileri lineer hale gelmektedir. Aşırı gerilim ile uygulanan dış akımın logaritmasının lineer olarak değiştiği bu bölgelere Tafel bölgesi denir. Bu bölgede Tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilerek korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır. Korozyona uğrayan bir elektrotta anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda yürürler. Bu durumda elektrot potansiyeli bir karma potansiyel değerine ( $E_{kor}$ , korozyon potansiyeli) erişir. Bu potansiyele karşı gelen akıma da korozyon akımı ( $I_{kor}$ ) denir.

Tafel ekstrapolasyonu yönteminde korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri elde edilir ve bunların çizgisel olan kısımları uzatılarak kesim noktalarından o sistem için korozyon akımı  $I_{kor}$  ve korozyon potansiyeli  $E_{kor}$  bulunur.

### 2.6.2. Lineer Polarizasyon (Polarizasyon Direnci) Yöntemi

Stern ve Geary aktivasyon polarizasyonu tarafından denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyelinden uygulanan  $\Delta E$  ( $\pm 20\text{mV}$ ) potansiyel fark ile buna karşın devreden geçen  $\Delta I$  akımı arasında şu eşitliği vermişlerdir.

$$\Delta E/\Delta I = \beta_a \beta_c / [2.303 I_{kor} (\beta_a + \beta_c)] \quad (2.9)$$

Buradan  $I_{kor}$  çekilirse,

$$I_{kor} = 1/R_p \{ [\beta_a \beta_c] / [2.303(\beta_a + \beta_c)] \} \quad (2.10)$$

Burada:

$R_p$ : Polarizasyon direnci,  $(dE/dt)_{i \rightarrow 0}$  polarizasyon eğrisinin eğimi

$\beta_a$ : Anodik Tafel eğimi,  $\beta_a = 2.303RT/\alpha_a ZF$

$\beta_c$  : Katodik Tafel eğimi,  $\beta_c = 2.303RT/\alpha_c ZF$

R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık,  $\alpha_a$  ve  $\alpha_c$  anodik ve katodik transfer katsayılarıdır.

Transfer katsayıları, verilen elektrokimyasal kinetik bağıntıların deneysel olarak elde edilen akım-potansiyel eğrilerine uygunluklarını sağlamak için bağıntıya eklenen katsayılarıdır. Büyüklükleri genellikle 0.5 dir. Z, ilgili elektrot tepkimesi için elektron sayısını, F ise faradayı (96500 kulon) göstermektedir.

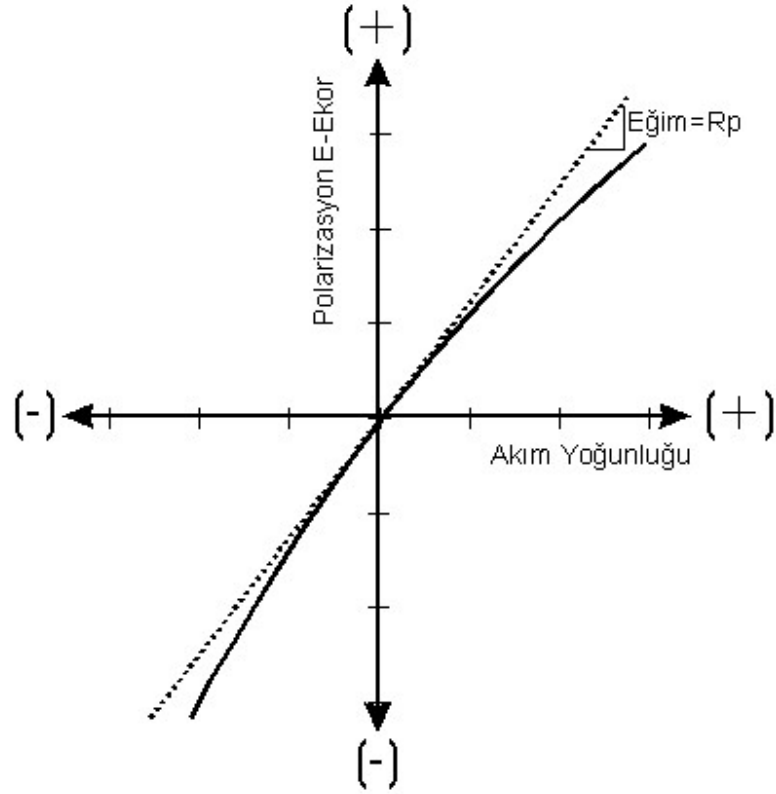
$$\Delta E/\Delta I = \beta_a \beta_c / [2.303 \dot{I}_{cor}(\beta_a + \beta_c)] \quad (2.11)$$

$\beta_a \beta_c / [2.303(\beta_a + \beta_c)]$  yerine B yazılarak denklem;

$$\dot{I}_{cor} = B\Delta I/\Delta E \text{ elde edilir.} \quad (2.12)$$

Çizgisel polarizasyon metoduyla elde edilen eğrinin korozyon akımı; uygun değerlerin (2.11) denkleminde yerlerine konulması ile hesaplanabilir. Metodun kullanılmasında çok fazla yaklaştırma yapılır. Çok duyarlı sonuç istenmediği durumlarda  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  değerleri 0,12 V alınarak B değeri 0,026 V kabul edilebilir. Daha duyarlı sonuçlar için  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  polarizasyon eğrilerinden bulunmalıdır. Metot hem doğru akım hem de alternatif akım tekniğine göre uygulanabilir. Alternatif akım tekniğinde  $\Delta E/\Delta I = R_p$  (hücre direnci veya empedansı) alınarak denklem (2.12)'de yerine konulursa  $\dot{I}_{cor} = B/R_p$ 'den  $\dot{I}_{cor}$  bulunur. Buradaki  $R_p$  (akım altındaki hücre direnci ) Wheatstone köprüsüne benzer bir devreyle ölçülür.

Güç kaynağından değişken bir direnç yardımıyla çalışma elektrotu ile karşı elektrot arasında belirli potansiyeller uygulanarak bunlara karşılık gelen akım değerleri ölçülür. Bu şekilde çizilen  $\Delta E-\Delta I$  eğrileri elde edilir (Şekil 2.2). Bu metotta uygulanan potansiyel değişme hızı 0.1-10 mV arasında olmalıdır. Potansiyel değişme hızı ne kadar yavaş olursa o kadar doğru sonuç elde edilir.



**Şekil 2.2.** Polarizasyon Direnç Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesinde Akım Potansiyel Eğrisi

Bağıntı(2.12) ile bulunan korozyon akım yoğunluğu ile ağırlık azalması arasındaki bağıntı şu şekilde verilebilir.

$$i_{cor} = \Delta_m \cdot F \cdot n / \Delta t \cdot M_k \quad (2.13)$$

Burada  $\Delta_m$  ağırlık azalması, F faraday, n korozyonu söz konusu olan metalin çözültüye geçme değeri,  $M_k$  metalin atom gramının kütlesi,  $\Delta t$  zaman aralığı (2.12) ve (2.13) bağıntıları birleştirerek,

$$\Delta_m = B \cdot \Delta l \cdot \Delta t \cdot M_k / \Delta E \cdot F \cdot n \text{ eşitliği} \quad (2.14)$$

elde edilir.

### 2.6.3. Alternatif Akım Empedans Yöntemi

Son zamanlarda kullanılan yeni bir yöntemdir. Yöntemin esası, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım ile empedansının ölçülmesine dayanmaktadır.

Alternatif akım empedans yöntemi metal ile elektrolit ara fazının karakterizasyonunda, kaplamanın değerlendirilmesinde, elektrokimyasal sistem içerisindeki yük taşınım unsurlarının aydınlatılmasında, korozyon mekanizması ve korozyon hızının belirlenmesinde faydalanılır.

Basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabakanın C kapasiteli bir kondansatöre eşdeğer olduğu varsayılarak Şekil 2.3'deki elektronik eşdeğer devre verilmektedir.

Metal-çözelti yüzeyinde adsorplanan iyonlar zayıf bir kapasitör gibi davranır. Elektrolit çözeltisi ise rezistör görevi görür.

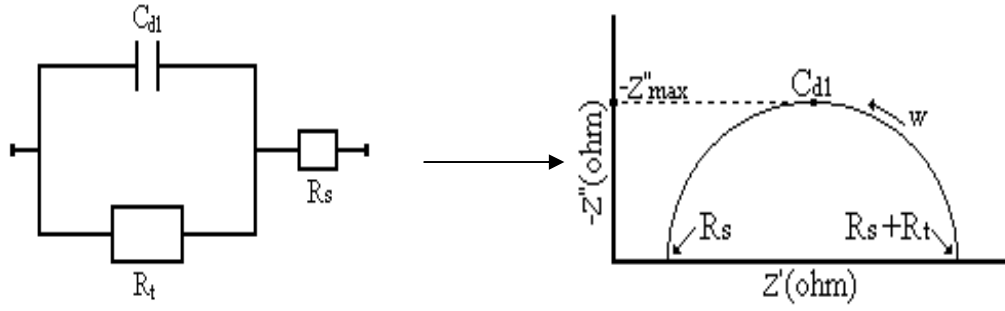
Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir "elektronik eşdeğer devre" tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenir.

$R_s$ : elektrolitin direnci

$R_t$ : Polarizasyon direnci veya yük-transfer direnci (elektrot/çözelti yüzeyinde oluşan direnç)

$C_{dl}$ : Kondansatör (metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabaka)

Yüksek frekanstaki impedans  $R_s$ , düşük frekanstaki impedans da  $R_s+R_t$ 'yi verir. Yani, bu yarımkürenin çapı  $R_t$ 'ye (polarizasyon rezistansına) eşittir.



**Şekil 2.3.** Eşdeğer Devre

### 2.7. Adsorpsiyon İzotermeleri

İnhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorplanarak etkinlik göstermeleri nedeniyle inhibitörle metallerin korozyonunun önlenmesinde adsorpsiyon süreci büyük önem taşımaktadır. Adsorpsiyonu nicel olarak inceleyebilmenin en iyi yolu verilen metal-inhibitör-elektrolit sistemi için adsorpsiyon izotermine çizilmesidir. Bu amaçla sabit sıcaklıkta inhibitör etkinliği inhibitör derişiminin fonksiyonu olarak ölçülerek adsorpsiyon izotermeleri elde edilir. Metal-inhibitör-elektrolit sistemi için adsorpsiyon izotermine bulunması adsorpsiyon serbest enerjisi  $\Delta G_{ads}$ , adsorpsiyon denge sabiti, adsorbe olan moleküller arasındaki etkileşim ve moleküllerle yüzeydeki metal atomları arasındaki etkileşim gibi adsorpsiyon süreci hakkında önemli bilgileri vermektedir.

Çözelti ve yüzeydeki derişimler arasındaki en basit bağlantılar yüzeyin monomoleküler tabakayla kaplandığı zamanki durumu göz önüne alınarak çıkartılır ve yüzeydeki derişim kaplanma kesriyle ifade edilir. Kapanma kesri,  $\theta$ , aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\theta = \left[ 1 - \frac{v}{v_0} \right] \quad (2.15)$$

Bu eşitlikte,  $v$ , inhibitörlü ortamdaki korozyon hızını,  $v_0$  ise inhibitörsüz ortamdaki korozyon hızını göstermektedir. Korozyon reaksiyonlarında korozyon hızı, korozyon akımı ile ifade edileceğinden kapanma kesri;

$$\theta = \left[ 1 - \frac{i}{i_0} \right] \quad (2.16)$$

eşitliğiyle de ifade edilebilir. Burada  $i$ , inhibitörlü çözeltideki korozyon hızını,  $i_0$ , inhibitörsüz çözeltideki korozyon hızını göstermektedir.

İnhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda yapılan deneylerin sonuçlarından  $\theta$  kaplanma kesri hesaplanıp, adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğu grafikler çizilerek saptanabilir. Çizilen adsorpsiyon izotermelerinden  $K_{ads}$  hesaplanır. Adsorpsiyon denge sabiti  $K_{ads}$  ile adsorpsiyon serbest enerjisi  $\Delta G_{ads}$  arasındaki;

$$\Delta G_{ads}^0 = - 2.303 RT \log(55.5 K_{ads}) \quad (2.17)$$

bağıntısından yararlanarak  $\Delta G_{ads}^0$  elde edilmektedir. Burada 55,5 çözeltideki suyun konsantrasyonu, R evrensel gaz sabiti ve T termodinamik sıcaklıktır(15).

$$\frac{1}{1 - \theta} = K_{ads} c \quad (2.18)$$

Adsorpsiyon izotermelerini bu eşitlik oluşturmaktadır. Ancak adsorpsiyon sürecinde derişimin yanında yüzeyde adsorplanan moleküller arasındaki etkileşim ile yüzeyin heterojenliği de önem taşımaktadır. Bu nedenle adsorpsiyon izotermeleri çıkarılırken Eşitlik 2.18'e moleküller arası etkileşim katkısını gösteren bir sabit (f) ilave edilme ihtiyacı duyulmuştur. f sabiti moleküller arasındaki etkileşimi gösteren bir sabit olup, pozitif f değeri moleküller arası çekimi gösterirken, negatif f değeri moleküller arasındaki itmeyi ifade etmektedir.

Bu şekilde Eşitlik 2.18'den yararlanılarak birçok adsorpsiyon izotermi türetilmiştir. Bunlardan bazıları (16):

Langmuir adsorpsiyon izotermi;

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{\text{ads}} c \quad (2.19)$$

Frumkin adsorpsiyon izotermi;

$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{\pm f\theta} = K_{\text{ads}} c \quad (2.20)$$

Temkin adsorpsiyon izotermi;

$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{f\theta} = K_{\text{ads}} c \quad (2.21)$$

Hill de Boer adsorpsiyon izotermi;

$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{\frac{\theta}{1-\theta}(-f\theta)} = K_{\text{ads}} c \quad (2.22)$$

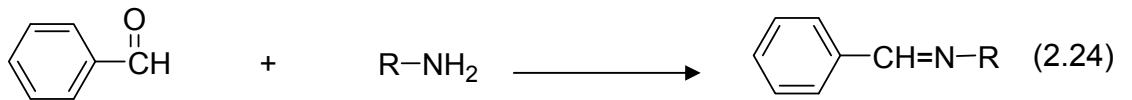
Parson adsorpsiyon izotermi;

$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{\left[ \frac{2-\theta}{(1-\theta)^2} \right]} e^{(-f\theta)} = K_{\text{ads}} c \quad (2.23)$$

## 2.8. Schiff Bazları

Yapılarında  $-C=N-$  grubu bulunduran bileşiklere imin bileşikleri veya schiff bazları denir. Keton veya aldehit ile aminin kondensasyon ürünü olan Schiff bazları, yapılarında hem heteroatom hem de  $\pi$  elektronları bulunduran organik inhibitör sınıfına girmektedirler.

Primer aminler, aldehit ve ketonlarla aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi Schiff bazlarını ( $-CH=N-$ ) oluştururlar.



Korozyon çalışmalarında Schiff bazlarının tercih edilme sebepleri(17-26);



- Sentezi sırasında yan ürün oluşumunun az olması
- Yüksek saflıkta elde edilebilmesi
- Yapılarında bulundurdıkları N, O ve S gibi hetero atomların elektron verici özelliklerinden dolayı metal ile kolayca şelat oluşturabilmeleri
- Ucuz ve kolay elde edilebilmesidir.

Bir organik maddenin inhibitör etkisi, inhibitörün yapısına ve metal yüzeyinde oluşan şelatın kararlılığına bağlıdır. İnhibisyon etkisi başlıca inhibitör molekülündeki sübstitüentlerin doğasına ve tipine bağlıdır(27-29).

### **2.9. İnhibitör Olarak Schiff Bazları Kullanılarak Korozyonun Önlenmesi Üzerine Yapılan Kaynak Araştırması**

Emregül vd. (2005), N-N'-bis(salisiliden)-2-hidroksi-1,3-propendiamin (LOH) ve N-N'-bis(2-hidroksiasetofeniliden)-2-hidroksi-1,3-propandiamin (LACOH) schiff bazlarının 2 M HCl içinde çeliğin korozyonuna inhibisyon etkisini kütle kaybı, polarizasyon ve empedans metodlarını kullanarak belirlemeye çalışmışlardır. LACOH bileşiğinin inhibisyon etkinliğinin LOH bileşiğinden daha fazla olduğu ve bunun sebebinin elektron salıcı metil grubunun bulunmasından dolayı (-C=N) bağındaki azot üzerinde elektron yoğunluğunun artmasına bağlı olduğu görülmüştür(30).

Shokry vd. (1998), yaptıkları çalışmada çelik üzerine Schiff bazlarının etkisini su ve asit ortamlarında polarizasyon ve empedans yöntemleri ile araştırmışlardır. Çalışmada Schiff bazı olarak çeşitli salisilaldehit türevleri kullanılmıştır. Sonuçta Schiff bazlarının artan derişim ve metilen grupları ile daha etkin birer inhibitör gibi davrandıkları belirtilmiştir(4).

Hasanov vd. (2007), 2-[[[4-metoksifenil]imino]metil]fenol (SB-1) ve 1-[[[4-metoksifenil]imino]metil]-2-naftol (SB-2) bileşiklerinin 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında çeliğin korozyonuna etkisini incelemişler, Tafel ekstrapolasyon ve lineer polarizasyon metodları sonucunda molekül yapısı daha büyük olan SB-2'nin inhibitör etkisinin daha büyük olduğunu belirtmişlerdir(31).

Ashassi-Sorkhabi vd. (2006), 1M HCl asit ortamında alüminyumun korozyonuna aşağıdaki schiff bazlarının inhibitör etkisini incelemiştir(32).

- (A) Benziliden-(2-metoksi-fenil)-amin
- (B) (2-metoksi-fenil)-(4-metil-benziliden)-amin
- (C) (4-kloro-benziliden)-(2-metoksi-fenil)-amin
- (D) (4-nitro-benziliden)-(2-metoksi-fenil)-amin

Sonuçta; inhibitör etkinliğinin A>B>C>D olduğu görülmüş ve inhibitörün benzen halkasında bulunan –CH<sub>3</sub> ve –Cl gibi elektron salıcı grupların bulunmasının inhibisyon etkisinin düşmesine sebep olduğu belirtilmiştir.

Agrawal vd. (2004), etilendiamin N,N'-dibenziliden (EDDB), etilendiamin N,N'-di(p-metoksibenziliden) (EDMDB), etilendiamin N,N'-disalisiliden (EDDS) schiff bazlarının sülfürik asit ortamında çinko üzerindeki inhibitör etkisini incelemiş, EDDB<EDMDB<EDDS olduğunu görmüşlerdir. Bileşiklerdeki –OCH<sub>3</sub> ve –OH grupları indüktif etki göstererek benzen halkasını aktive ettikleri belirtilmiştir(10).

Bilgiç vd. (1999), N-(1-toluidin) salisilaldimininin inhibitör etkisi polarizasyon teknikleri ile araştırılmıştır. Bu çalışmada bileşiğin krom nikel çeliği için HCl ortamında etkin bir inhibitör olduğu belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın artması ile inhibitör etkinliğinin arttığı tespit edilmiştir. Araştırmacılar, inhibitör etkinliğinin fenolik ve imin gruplarının demir ile koordinasyon bağı oluşturması sonucu ortaya çıktığını vurgulamışlardır(6).

Hosseini vd. (2003), 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında çelik elektrot ile kütle kaybı, polarizasyon ve empedans tekniklerini kullanılarak aşağıdaki Schiff bazlarıyla çalışmışlardır(11).

H<sub>2</sub>A<sup>3</sup>: N,N'-orto-fenilen(salisilaldimin-asetilaseton-imin)

H<sub>2</sub>A<sup>4</sup>: N,N'-orto-fenilen(salisilaldimin-2-hidroksi-1-naftaldimin)

İnhibitör etkinliği: H<sub>2</sub>A<sup>4</sup> > H<sub>2</sub>A<sup>3</sup>

Adsorpsiyon gerek aromatik sistemin π elektronlarının gerekse elektronegatif O ve N atomlarının etkisi sonucudur. H<sub>2</sub>A<sup>4</sup> bileşiğinin inhibitör etkinliğinin büyük

olmasının sebebini ise molekül ağırlığının büyük olması ve molekül yapısının farklı olmasından dolayıdır şeklinde yorumlamışlardır.

Emregül vd. (2003), %5 HCl ortamında polarizasyon ve empedans tekniklerini kullanarak aşağıdaki Schiff bazlarının çeliğin korozyonuna etkisini çalışmışlardır(5).

Salisilaldimin

N-(2-klorofenil)salisilaldimin

N-(3-klorofenil)salisilaldimin

N-(4-klorofenil)salisilaldimin

Çalışmada, orto sübstitüe bileşiğin en etkin olduğu, bunu para ve meta sübstitüe bileşiklerin takip ettiği gözlenmiştir. Klor gibi bir elektron verici grup halkaya takıldığında, molekül üç dişli bir ligand gibi davranmakta ve kompleks oluşumunu arttırmaktadır.

Aynı araştırmacıların (2003), 1 M HCl ortamında çelik elektrot ile yaptıkları bir diğer çalışmada N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin (Salhp), N-(2-metilfenil)salisilaldimin (Salmp), N-(2-metoksifenil)salisilaldimin (Salmop), N-(2-nitrofenil)salisilaldimin (Salnp.HCl) Schiff bazlarının inhibitör etkisi araştırılmıştır. Bileşiklerin inhibitör etkinliği aşağıdaki sırada azalmaktadır(7).

Salmp > Salhp > Salmop > Salnp.HCl

Emregül ve Havyalı (2006), 2 M HCl ortamında çalışma elektrodu olarak çelik kullanarak aşağıdaki Schiff bazlarıyla çalışmıştır(33).

4-hidroksi-3-metoksi benzaldehit (vn)

4-amino-1,5-dimetil-2-fenil-1,2-dihidro-pirazol-3-fenazon (phz)

4-[(4-hidroksi-3-hidroksimetil-benziliden)-amino]-1,5-dimetil-2-fenil-1,2-dihidro-pirazol-3-fenazon (phv)

Inhibitör etkinliği : phv > phz > vn

Phv bileşimindeki (-OCH<sub>3</sub>) elektron salıcı gruptur. Bu nedenle (-C=N) bağındaki azot üzerinde elektron yoğunluğu artar. Elektron yoğunluğu arttıkça inhibisyon derecesi artar. Moleküldeki  $\pi$  elektronlarının sayısı adsorpsiyon reaksiyonlarında belirleyici faktördür.

Yurt vd. (2004), 0.1 M HCl ortamında çalışma elektrodu olarak karbon çelik kullanarak aşağıdaki Schiff bazlarıyla polarizasyon ve empedans teknikleri ile çalışmışlardır(34).

PT: 2-((1E)-2-aza-2-pirimidin-2ylvinil)tiyofen

PP: 2-((1Z)-1-aza-2-(2-piridil)vinil)pirimidin

TT: 2-((1E)-2-aza-2-(1,3-tiazol-2-yl)vinil)tiyofen

TBT: 2-((1Z)-1-aza-2-(2-tienil)vinil)benzotiazol

İnhibitör etkinliği : PT > PP > TT > TBT

PT bileşiminin halkadaki  $\pi$  elektronları PP bileşiminden daha fazladır. Serbest  $\pi$  elektronlarının bulunması (-C=N) bağındaki azot üzerinde elektron yoğunluğunun artmasına sebep olur. TT bileşiminde ise tiazol grubunun olması nedeniyle inhibisyon etkisi PT bileşiminden küçüktür şeklinde yorumlanmıştır.

Esteshamzade vd. (2006), 0.88 M NaCl ve 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında çalışma elektrodu olarak bakır kullanarak polarizasyon ve empedans tekniklerini ile aşağıdaki Schiff bazlarıyla çalışmışlardır(35).

S-E-S: N,N'-etilen-bis(salisilidenimin)

S-o-ph-S: N,N'-o-fenilen-bis(salisilidenimin)

İnhibitör etkinliği: S-o-ph-S > S-E-S

Adsorpsiyon gerek aromatik sistemin  $\pi$  elektronlarının gerekse elektronegatif O ve N atomlarının etkisi sonucudur. S-o-ph-S bileşiminin inhibitör etkinliğinin büyük olmasının sebebi ise molekül ağırlığının büyük olması ve molekül yapısının farklı olmasından dolayıdır şeklinde yorumlanmıştır.

Ashassi-Sorkhabi vd. (2005), 1 M HCl ortamında çalışma elektrodu olarak çelik kullanarak ağırlık azalması, polarizasyon ve empedans teknikleri ile aşağıdaki Schiff bazlarıyla çalışmışlardır(36).

A: Benziliden-piridin-2-yl-amin

B: (4-metil-benziliden)-piridin-2-yl-amin

C: (4-kloro-benziliden)-piridin-2-yl-amin

İnhibitör etkinliğinin  $C > B > A$  olduğu ve klor içeren Schiff bazının inhibisyon etkisinin daha fazla olduğu belirtilmiştir.

Ashassi-Sorkhabi vd. (2005), 1M HCl asit ortamında çelik kullanarak yaptıkları bir başka çalışmada elektron salıcı grupların artırılmasının inhibitör etkinliğine etkisini araştırmıştır(37).

Benziliden-pirimidin-2-yl-amin (A)

(4-metil-benziliden)-pirimidin-2yl-amin (B)

(4-kloro-benziliden)-pirimidin-2-yl-amin (C)

İnhibitör etkinliği :  $C > B > A$

Eğer Schiff bazın yapısında elektron salıcı grup varsa, (-C=N-) bağındaki azot üzerinde elektron yoğunluğunun arttığı ve elektron yoğunluğu arttıkça inhibisyon derecesinin arttığını belirtmişlerdir.

Aytaç et al (2005), 0.1 M HCl ortamında çalışma elektrodu olarak alüminyum kullanarak aşağıdaki Schiff bazlarıyla hidrojen ölçümü ve empedans teknikleri ile çalışmışlardır(38):

2-hidroksiasetofenonetansülfonilhidrazon ( Afesh )

salisilaldehit-etansülfonilhidrazon ( Salesh )

5-bromosalisilaldehitetansülfonilhidrazon ( Br-Salesh )

5-klorosalisilaldehitetansülfonilaldehit (Cl-Salesh)

İnhibitör etkinliği : Afesh < Salesh < Cl-Salesh < Br-Salesh

Br-Salesh'in molekül ağırlığı klordan daha fazla olduğu için en etkili inhibitör olduğunu ve. Afesh'deki metil grubu sterik engel yarattığı için yüzeye adsorpsiyonunun Salesh'e göre daha az olduğunu söylemişlerdir.

Talati vd. (2005), 0.25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında çalışma elektrodu olarak çinko kullanarak aşağıdaki Schiff bazlarıyla polarizasyon tekniğini ile çalışmışlardır(39):

ANS: anilin-N-salisiliden

m-TNS: m-toluiden-N-salisiliden

m-AnNS: m-anisiden-N-salisiliden

m-CNS: m-kloroanilin-N-salisiliden

m-APNS: m-aminofenol-N-salisiliden

0.25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında inhibitör etkinliği:

m-APNS < m-TNS < m-AnNS < ANS < m-CNS

0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında inhibitör etkinliği:

m-CNS < m-APNS < m-AnNS < m-TNS < ANS

Adsorpsiyonun imin grubundaki azot ve aromatik halka arasında olduğunu ve schiff bazlarının inhibitör etkinlikleri arasında çok az fark bulunduğunu belirtmişlerdir.

Küstü vd. (2007), 2 M HCl ortamında çalışma elektrodu olarak çelik kullanarak 298 K'de kütle kaybı metodu, polarizasyon ve empedans spektrometresi teknikleri ile aşağıdaki Schiff bazlarıyla çalışmışlardır(40).

(I): 2-[(E)-(2-hidroksietil)imino]metil}fenol

(II): 2-[(E)-{(2-[(2-hidroksietil)amino]etil)imino)metil}fenol

(III): 2,2-[[iminobis[etan-2,1-dinitrilo(E)metiliden]]difenol

Inhibitör etkinliği: (III) > (II) > (I)

Adsorpsiyon gerek aromatik sistemin π elektronlarının gerekse elektronegatif O ve N atomlarının etkisi sonucudur. (III) numaralı bileşiğin inhibitör etkinliğinin

büyük olmasının sebebi ise molekül ağırlığının büyük olmasından dolayıdır şeklinde yorumlamışlardır.

Emregül ve Atakol (2004), 1 M HCl ortamında çalışma elektrodu olarak demir kullanarak aşağıdaki Schiff bazlarıyla çalışmışlardır(41):

N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin (1)

N,N'-bis-(salisilaldehit)-1,3-diaminopropan (2)

N,N'-bis-(2-hidroksibenzil)-1,3-diaminopropan (3)

İnhibitör etkinliği : (3) > (2) > (1)

Adsorpsiyon gerek aromatik sistemin  $\pi$  elektronları gerekse elektronegatif O ve N atomlarının etkisi sonucudur. 2 numaralı bileşiğin molekül ağırlığı 1 numaralı bileşikten fazla olduğu için inhibitör etkisi daha fazladır. 1 ve 2 numaralı bileşikte molekülün adsorpsiyonu fenolik grup ve imin grupları arasında, 3 numaralı bileşikte ise fenolik grup ve elektronegatif azot atomu arasındadır. En yüksek inhibisyon etkisini 3 numaralı bileşik göstermiştir. Asit çözeltisinde 3 numaralı bileşik çok kararlıdır.

Emregül vd. (2006), 2M HCl ortamında çalışma elektrodu olarak çelik kullanarak aşağıdaki Schiff bazlarıyla kütle kaybı metodu, polarizasyon ve empedans spektrometri tekniklerini kullanarak çalışmışlardır(42):

(1): (E)-2-(1-(2-(2-hidroksietilamino)etilimino)etil)fenol

(2):2-2'-(1E,1'E)-1,1'-(2,2'-azanediylbis(etan-2,1-diyl))bis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(etan-1-ylidene) difenol

(3): 2,2'-((2E,12E)-3,6,9,12-tetraazatetradeca-2,12-dien-2,13-diyl)difenol

inhibitör etkinliği : 3 > 2 > 1

Adsorpsiyon gerek aromatik sistemin  $\pi$  elektronlarının gerekse elektronegatif O ve N atomlarının etkisi sonucudur. 3 numaralı bileşiğin inhibitör etkinliğinin büyük olmasının sebebi ise molekül ağırlığının büyük olması ve molekül yapısının farklı olmasından dolayıdır şeklinde yorumlamışlardır.

Yurt vd. (2005), 0.1 M HCl ortamında çeliğin korozyonuna aşağıdaki Schiff bazlarının etkisini polarizasyon ve empedans teknikleri ile incelemiştir(43):

PVBT: 2-((1Z)-1-aza-2-(2-piridil)vinil)benzen-1-tiyol

DPE: (1Z)-1-aza-1,2-di(piridil)ethen

PVA: [((1Z)-1-aza-2-(2-piridil)vinil)amino]benzen-1-tiyon

PVB: 2-((1Z)-1-aza-2-(2-piridil)vinil)benzotiazol

İnhibitör etkinliği : PVBT > DPE > PVA > PVB

PVBT ve DPE bileşiklerinin arasındaki fark PVBT bileşiğinde tiyofenol bulunmasıdır. –SH grubu imin bağı üzerinde elektron yoğunluğunun artmasına sebep olduğundan PVBT bileşiğinin inhibitör etkinliğinin daha fazla olduğunu belirtmişlerdir.

Bilgiç ve Çalışkan (2001), 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında krom nikel çeliğinin korozyonuna aşağıdaki Schiff bazlarının inhibisyon etkisini çalışmışlardır(44):

(a): N-(1-toluidin)salisilaldimin

(b): N-(2-hidroksifenil)salisilaldimin

Adsorpsiyon gerek aromatik sistemin π elektronlarının gerekse elektronegatif O ve N atomlarının etkisi sonucudur. İki bileşiğinde adsorpsiyon etkisi hemen hemen aynıdır. Bunun sebebi iki molekülünde yapıları benzerdir şeklinde yorumlamışlardır.

Yurt vd. (2006), 0.1 M HCl ortamında alüminyumun korozyonuna aşağıdaki Schiff bazlarının inhibisyon etkisini incelemiştir(45):

MP: 2-[2-aza-2-(5-metil(2-piridil))vinil]fenol

MBP: 2-[2-aza-2-(5-metil(2-piridil))vinil]-4-bromofenol

MCP: 2-[2-aza-2-(5-metil(2-piridil))vinil]-5-klorofenol

İnhibitör etkinliği: MCP > MBP > MP

Bazın yapısındaki elektron salıcı grup, (-C=N-) bağındaki azot üzerinde elektron yoğunluğunun artmasına sebep olduğundan klor içeren Schiff bazının inhibisyon etkisi daha fazladır şeklinde yorumlamışlardır.



Asan vd. (2006), asit ortamında aşağıdaki schiff bazlarının çeliğin korozyonuna etkisini elektrokimyasal yöntemlerle incelemiştir(46):

2-metoksi SS: N,N'-bis-(2-metoksibenziliden)-2,2'-diaminodifenildisülfid

2,4-dimetoksi SS: N,N'-bis-(2,4-dimetoksibenziliden)- 2,2'-diaminodifenildisülfid

3,4-dimetoksi SS: N,N'-bis-(3,4-dimetoksibenziliden)- 2,2'-diaminodifenildisülfid

4-nitro SS: N,N'-bis-(4-nitrobenziliden)-2,2'-diaminodifenildisülfid

İnhibitör etkinliği:3,4-dimetoksi SS<4-nitro SS<2-metoksi SS<2,4-dimetoksi SS

İnhibitör etkilerinin metoksi grubunun meta, orto ve para pozisyonda oluşuna göre değiştiği ve ayrıca para konumundaki nitro grubunda elektrofilik karakter göstererek inhibisyon etkisini azalttığını belirtmişlerdir.

Li vd. (1999), N,N'-o-fenilen-bis(3-metoksi-salisilidenimin), N-2-hidroksifenil-(3-metoksi-salisilidenimin), N-4-phenylcarbazide-(3-metoksi salisilidenimin), N,N'-o-fenilen-bis(salisilidenimin), N,N'-p-fenilen-bis(salisilidenimin), N-4-fenilkarbazid-(salisilidenimin) schiff bazlarının 1M NaCl ortamında bakırın korozyonuna etkisini polarizasyon ve empedans teknikleri kullanarak incelemiştirler. En yüksek inhibitör etkisini N,N'-o-fenilen-bis(3-metoksi-salisilidenimin) schiff bazının gösterdiğini, inhibisyon etkilerindeki farklılığın inhibitör moleküllerinde bulunan süstitüentlere, inhibitör moleküllerinin yapılarına ve tiplerine bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir(47).

Hosseini vd. (2008), sentezledikleri 2,2'-[bis-N(4-kloro benzaldimin)]-1,1'-dithio yeni schiff bazının 0,5 M sülfürik asit ortamında çeliğin korozyonuna etkisini incelemiştirler. İki elektrofilik merkez içeren bu schiff bazının metal yüzeyinde bir kimyasal tabaka oluşturarak adsorplandığını ve karma inhibitör olarak davrandığını belirtmişlerdir(48).

Prabhu vd. (2008), 1 M HCl ortamında çeliğin korozyonuna yeni sentezledikleri aşağıdaki schiff bazlarının inhibisyon etkisini kütle kaybı, polarizasyon ve elektrokimyasal empedans tekniklerini kullanarak incelemiştirler(49):

CAP: 4-[[[(1E)-(2-klorokinolin-3-yl)metilen]amino}fenol

CMPA: N-[(1E)-(2-klorokinolin-3-yl)metilen]-N-(4-metoksifenil)amin

CNPA: N-[(1E)-(2-klorokinolin-3-yl)metilen]-N-(4-nitrofenil)amin

İnhibisyon etkisi: CAP >CMPA >CNPA

CAP bileşiğindeki fenolik(-OH) grubundaki oksijen atomunun üzerindeki eşleşmemiş elektronlardan dolayı -C=N- imin üzerindeki elektron yoğunluğu artar. Bu yüzden CAP daha daha yüksek inhibisyon etkisi gösterir. Ancak; CMPA'daki metoksi (-OCH<sub>3</sub>) grubu -OH grubundan daha zayıf elektron verici olduğundan daha düşük inhibisyon etkisi gösterir. En düşük inhibisyon etkisini (-NO<sub>2</sub>) nitro grubundan dolayı CNPA bileşiği gösterir şeklinde yorumlamışlardır.

Son zamanlarda yapılan bir çalışmada, 0.1 M NaCl içinde iki terdentate ligandın, 2-[(E)-pyridin-2-ylimino)methyl]phenol (L<sub>1</sub>), 2-[(pyridin-2-ylamino)methyl]phenol (L<sub>2</sub>), pirincin korozyonu üzerine inhibisyon etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda L<sub>1</sub>'in inhibisyon etkisinin L<sub>2</sub>'den daha fazla olduğu ve bunun -C=N- bağından kaynaklandığı belirtilmiştir(2).

Azol grubu içeren organik heterosiklik bileşiklerin bakır ve pirinç için farklı korozif ortamlarda etkili birer inhibitör olduğu bulunmuştur(50-59).

Örneğin; Bag vd. (60) Benzimidazol ve türevlerinin 0.5 M HNO<sub>3</sub> içindeki pirinç üzerine etkisini incelemiş, halkanın pirazolik iminonitrojen çevresindeki elektronik yoğunluktan dolayı yüksek inhibisyon etkisi gösterdiğini belirtmişlerdir.

Walker vd. benzotriazol (BTAH)'un pirinç için asidik ortamdaki inhibisyon etkisinin pH arttıkça arttığını belirtmiştir(61).

BTAH türevi 1-[N,N-bis-(hidroksietil)aminometil]-benzotriazol (BTLY)'nin pirincin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamındaki korozyonuna etkisi çalışılmış ve inhibisyon etkisinin BTLY'nin derişimi arttıkça arttığı görülmüştür(62).

1-fenil-5-merkaptio-1,2,3,4-tetrazol(PMT), 1,2,3,4-tetrazol(TTZ), 5-amino-1,2,3,4-tetrazol(AT) ve 1-fenil-1,2,3,4-tetrazol(PT) bileşiklerinin 0,1M nitrik asit ortamındaki pirincin korozyonuna etkisi incelendiğinde; inhibitör etkisinin

TTZ<AT<PT<PMT olduğu görülmüştür. Bilindiği gibi heteroatom içeren organik inhibitörlerin inhibisyon etkisi O<N<S<P şeklindedir. Bu nedenle en yüksek inhibisyon etkisini PMT göstermiştir(63).

Gao vd. (2007), 1,3-bis-dietilamin-propan-2-ol bileşiğinin pirincin korozyonu üzerine etkisini elektrokimyasal yöntemlerle incelemiş ve bu bileşiğin anodik inhibitör olduğunu, metal yüzeyindeki aktif siteleri bloke ederek pirincin anodik çözünmesini yavaşlattığını belirtmiştir(64).

Yapılan başka bir çalışmada, pirincin korozyonuna peptik bileşiklerin etkisi incelendiğinde; peptik bileşiklerin yapısında bulunan N ve S gibi polar atomların elektron yoğunluğunun fazla olmasını sağladığı ve bu nedenle peptik bileşiklerin yüksek inhibitör etkinliği gösterdiği belirtilmiştir(65).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. DeneYlerde Kullanılan Cihaz ve Düzenekler

##### 3.1.1. Potansiyostat

DeneYlerde Şekil 3.1'de fotoğrafı görülen Model 600B Electrochemical Analyzer/Workstation CH Ins. potansiyostat kullanıldı.



Şekil 3.1. Potansiyostat Fotoğrafı

##### 3.1.2. Korozyon Hücresi

Çalışmada çok ağızlı, pyrex camdan yapılmış beş boyunlu 500 ml'lik bir korozyon hücresi kullanıldı. Ortadaki ağızdan çalışma elektrodu daldırıldı. Boyunlarından birine de referans elektrotun girebileceği Luggin-Haber kapiler köprüsü monte edildi. Diğer boyunlara ise karşı elektrot, gaz giriŐi için cam boru, gaz çıkıŐına izin veren cam boru monte edildi (Şekil 3.2).



**Şekil 3.2.** Korozyon Hücresinin Fotoğrafl

### **3.1.3. Çalışma Elektrodu**

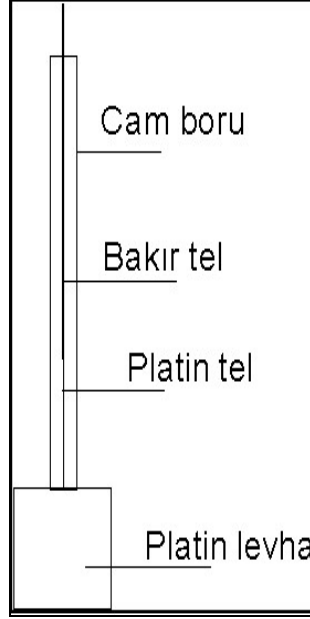
Çalışma elektrodu olarak döner disk elektrot haline getirilmiş silindirik pirinç (Cu%70 ve Zn%30) 0.9 cm<sup>2</sup>'lik yüzey alanı açıkta kalacak şekilde polyester içine gömülerek hazırlandı.

### **3.1.4. Referans Elektrot**

Referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE) kullanıldı.

### **3.1.5. Karşı Elektrot**

Karşı elektrot olarak 1 cm<sup>2</sup>'lik yüzey alana sahip platin levha kullanıldı. Platin levhaya bir platin tel kaynatılarak bakır tele lehimlendi. Platin tel üzerinde cam eritilerek bakır telin çözeltiyle teması kesildi (Şekil 3.3).



**Şekil 3.3.** Karşı Elektrodun Şeması

### 3.1.6. Diğer Cihazlar

Sentezlenen inhibitörlerin erime noktaları kapiler tüpler kullanılarak Bamstead Electrothermal erime noktası tayin cihazı kullanılarak tespit edildi.

TÜBİTAK-Ankara Test ve Analiz Laboratuarlarında (ATAL);

- Element analizleri LECO CHNS-932 cihazı ile yapılmıştır.
- Kütle spektrumları VG Zab Spec Double Magnetic Sector kütle spektrometresi kullanılarak kaydedilmiştir.
- $^1\text{H}$ -NMR spektrumları (400 MHz  $\text{SiMe}_4$  iç standart),  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları, (HETCOR)-NMR spektrumları Bruker DPXFT-NMR spektrometresi ile kaydedilmiştir.

### 3.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. HCl, Merck
2. NaOH, Merck
3. NaCl, Merck
4. Etanol, Merck
5. Metanol, Merck
6. Salisaldehit, Merck
7. Anilin, Merck
8. 6-metil-2-amino piridin, Merck

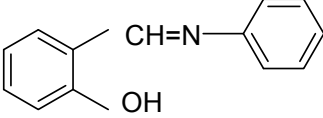
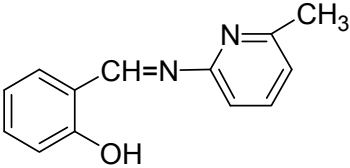
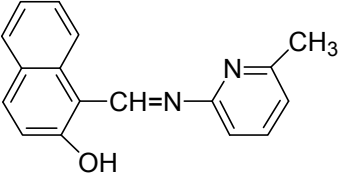
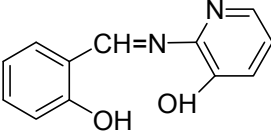
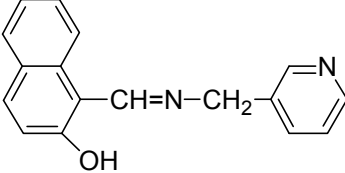
9. 3 hidroksi-2 amino piridin, Merck
10. 3 amino metilen piridin, Merck
11. Benzaldehit, Merck
12. 2-hidroksi-1-naftaldehit, Fluka
- 13- n-Heptan, Riadel-de Haën

### 3.3. Deneysel Yöntem

#### 3.3.1. İnhibitör Sentezi

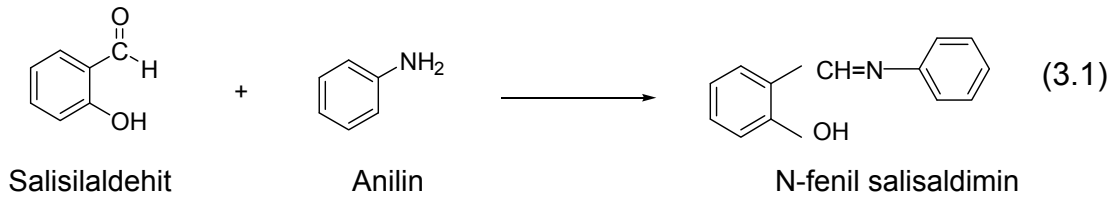
Çalışmalarda inhibitör olarak kullanılmak üzere N-fenil salisaldimin (PSA), N-(6-metil-2-piridil) salisaldimin (MPYSA), N-(6-metil-2-piridil)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MPYNA), N-(3-hidroksi-2-piridil)salisaldimin (HPYSA) ve N-(3-piridil metilen)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MEPYNA) maddeleri sentezlendi.

**Çizelge 3.1.** Çalışılan Schiff Bazları ve Kısaltmaları

Çalışılan Schiff Bazları	İsimleri ve Kısaltmaları
	N-fenil salisaldimin PSA
	N-(6-metil-2-piridil)salisaldimin MPYSA
	N-(6-metil-2-piridil)-2-hidroksi-1-naftaldimin MPYNA
	N-(3-hidroksi-2-piridil)salisaldimin HPYSA
	N-(3-piridil metilen)-2-hidroksi-1-naftaldimin MEPYNA

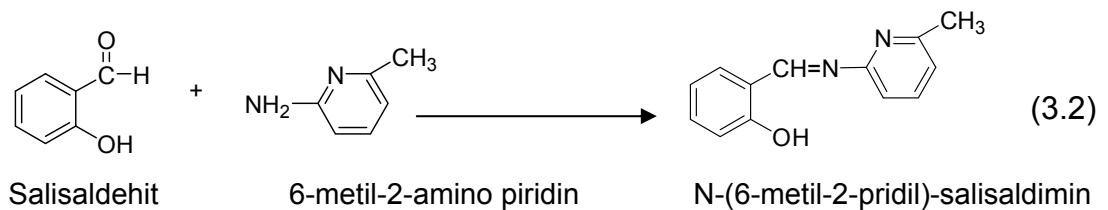
### 3.3.1.1. N-fenil salisaldimin (PSA) Sentezi

İki ağızlı 250 mL'lik bir balona salisilaldehit (3.65 mL, 35 mmol) konulup 50 mL etanolde magnetik karıştırıcıda karıştırılarak çözüldü. Bu çözeltiye etanolde çözülmüş anilin (3.17 mL, 35 mmol) ilave edilip geri soğutucu altında bir saat kadar kaynatıldı. Soğumaya bırakıldı. Oluşan sarı renkli kristaller süzülerek ayrıldı. Etanolde kristallendirildi. Verim 6.62 g (%96), erime noktası 51°C.



### 3.3.1.2. N-(6-metil-2-piridil)salisaldimin (MPYSA) Sentezi

İki ağızlı 250 mL'lik bir balona salisilaldehit (3.1 mL, 30 mmol) konulup 50 mL etanolde magnetik karıştırıcıda karıştırılarak çözüldü. Bu çözeltiye etanolde çözülmüş 6-metil-2-amino piridin (3.2 g, 30 mmol) ilave edilip geri soğutucu altında bir saat kadar kaynatıldı. Soğumaya bırakıldı. Oluşan sarı renkli kristaller süzülerek ayrıldı. Kristaller etanolle birkaç kez yıkandı. Elde edilen ürün n-heptanda kristallendirildi. Verim 5.72 g (%90), erime noktası 67°C.



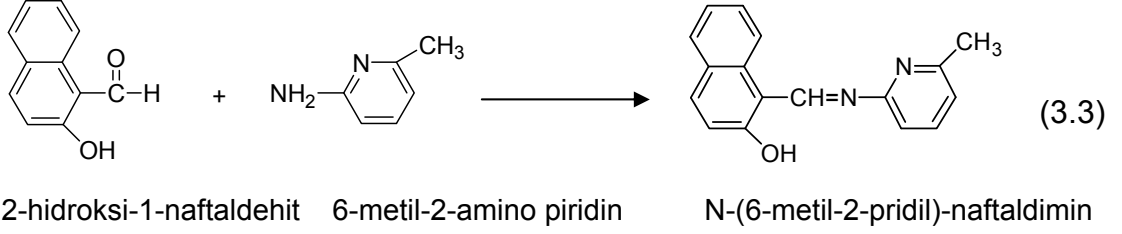
### 3.3.1.3. N-(6-metil-2-piridil)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MPYNA) Sentezi

#### Sentezi

Literatürde verilen yonteme göre, iki ağızlı 250 mL'lik bir balona 2-hidroksi-1-naftaldehit (4.3 g, 25 mmol) konulup 50 mL etanolde magnetik karıştırıcıda karıştırılarak çözüldü. Bu çözeltiye etanolde çözülmüş 6-metil-2-amino piridin (2.7 g, 25 mmol) ilave edilip geri soğutucu altında bir saat kadar kaynatıldı.

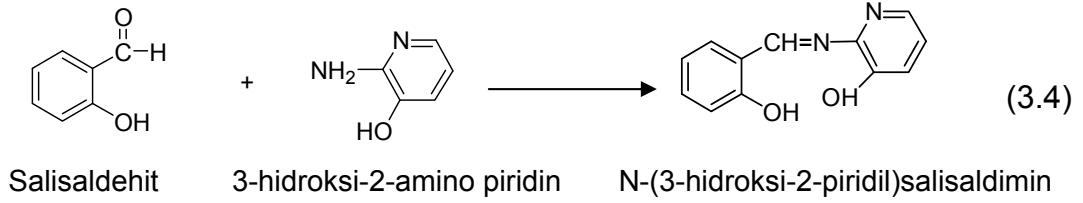


Soğumaya bırakıldı. Oluşan sarı renkli kristaller süzülerek ayrıldı. Kristaller etanolle birkaç kez yıkandı. Elde edilen ürün n-heptanda kristallendirildi. Verim 6.03 g (%92), erime noktası 168°C (66).



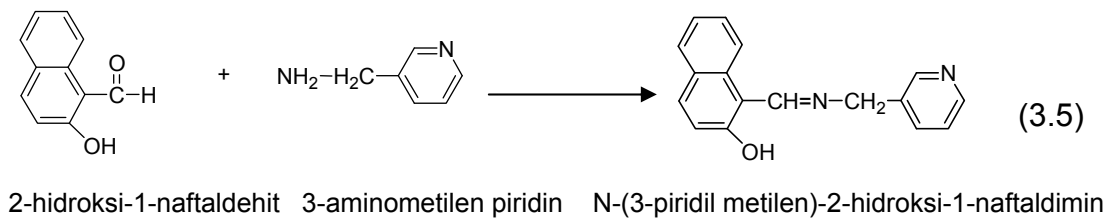
### 3.3.1.4. N-(3-hidroksi-2-piridil)salisaldimin (HPYSA) Sentezi

Literatürde verilen yöntemle göre, iki ağızlı 250 mL'lik bir balona salisaldehyt (3.12 mL, 30 mmol) ile etanolde çözülmüş 3-hidroksi-2-amino piridin (3.3 g, 30 mmol) konulup, geri soğutucu altında bir saat kadar kaynatıldı. Oluşan kırmızı renkli madde süzülüp etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim 5.46 (%85), erime noktası 169°C (67, 68).



### 3.3.1.5. N-(3-piridil metilen)-2 hidroksi-1-naftaldimin (MEPYNA) Sentezi

İki ağızlı 250 mL'lik bir balona 2-hidroksi-1-naftaldehit (4.3 g, 25 mmol) konulup 50 mL etanolde magnetik karıştırıcıda karıştırılarak çözüldü. Bu çözeltiye etanolde çözülmüş 3-aminometilen piridin (2.7 g, 25 mmol) ilave edilip geri soğutucu altında bir saat kadar kaynatıldı. Soğumaya bırakıldı. Oluşan sarı renkli madde süzülüp etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim 6.15 g (%94), erime noktası 128°C.



### 3.3.2. Elektrokimyasal Ölçümler

Deneylerde elektrot potansiyeli ölçülürken çalışma elektrodu potansiyelinin en az hata ile ölçülebilmesi için çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyel düşüşü (Ohmik düşme:  $E = I \cdot R$ ) ihmal edilebilecek kadar az olmalıdır. Bunu sağlamak için referans elektrodunu olabildiğince çalışma elektroduna yaklaştırmak amacıyla kullanılan Lugin kapilerinin çalışma elektrodundan uzaklığı kapilerin yarıçapının üç katı olacak şekilde yaklaştırıldı(30).

Pirinç çalışma elektrodu farklı kalınlıktaki zımpara kağıtlarıyla parlatıldıktan sonra saf suyla yıkanarak daha önceden korozyon hücresine konmuş olan deney çözeltisine daldırıldı. 30 dakika süreyle argon gazı geçirilerek çözeltiden oksijen gazı uzaklaştırıldı. Deney süresince hem oksijeni uzaklaştırmak hem de çözeltiyi karıştırmak amacıyla argon gazı geçirilmesine devam edildi. Gerekli elektriksel bağlantılar yapıldıktan sonra 30 dakika sistemin dengeye gelmesi beklenip ölçümler yapıldı. Polarizasyon eğrileri  $-0.9 \text{ V} - +0.1 \text{ V}$  potansiyel aralığında,  $1 \text{ mV} / \text{Saniye}$  tarama hızıyla elde edildi. Polarizasyon deneyleri sonucunda ölçülen E-logi eğrilerinden Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle korozyon akımı  $I_{kor}$  ve korozyon potansiyeli  $E_{kor}$  bulunarak, korozyon inhibisyon etkisi;

$$\% \eta = (I_0 - I) / I_0 \times 100 \quad (3.6)$$

eşitliğinden hesaplandı. Burada,  $I_0$  ve  $I$  değerleri sırasıyla inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamda ölçülen korozyon akımlarını göstermektedir.

Ayrıca, Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle bulunan  $I_{kor}$  değerleri kullanılarak kaplanma kesri  $\theta$ ,

$$\theta = \left[ 1 - \frac{i}{I_0} \right] \quad (3.7)$$

eşitliğinden hesaplandı. Bulunan  $\theta$  değerleri kullanılarak adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğu grafikler çizilerek saptandı. Çizilen adsorpsiyon

izotermelerinden  $K_{ads}$  hesaplandı. Adsorpsiyon denge sabiti  $K_{ads}$  ile adsorpsiyon serbest enerjisi  $\Delta G_{ads}$  arasındaki;

$$\Delta G_{ads}^0 = - 2.303 RT \log(55.5 K_{ads}) \quad (3.8)$$

bağıntısından yararlanarak  $\Delta G_{ads}^0$  değerleri bulundu. Burada 55,5 çözeltildeki suyun konsantrasyonu, R evrensel gaz sabiti ve T termodinamik sıcaklıktır.

Empedans ölçümleri korozyon potansiyelinde 100kHz-1Hz frekans aralığında, 5mv AC sinyal büyüklüğünde gerçekleştirildi.

Empedans deneyleri sonucu elde edilen Nyquist diyagramlarından yüksek ve düşük frekanslardaki empedanslar arasındaki farktan yük transfer direnci ( $R_t$ ) değerleri bulunarak, inhibisyon etkisi;

$$\% \eta = (R_t - R_{t0}) / R_t \times 100 \quad (3.9)$$

eşitliğinden hesaplandı. Burada,  $R_{t0}$  ve  $R_t$  değerleri sırasıyla inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamda ölçülen yük transfer dirençlerini göstermektedir.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. İnhibitörlerin Karakterizasyonu

#### 4.1.1. N-fenil salisaldimin (PSA)

N-fenil salisaldimin bileşiğinin elementel analiz sonuçları aşağıda verilmiştir. Çizelge 4.1'den de görüldüğü gibi hesaplanan ile deneysel sonuçlar birbiri ile uyum içindedir.

**Çizelge 4.1.** PSA Bileşiğinin Elementel Analizi

% C		% H		% N	
Hesaplanan	Bulunan	Hesaplanan	Bulunan	Hesaplanan	Bulunan
79.18	78.94	5.58	6.74	7.10	6.86

Bileşiğin kütle spektrumunda,  $m/z = 198.1$ ' de  $[M+1]^+$  piki %100 iyon şiddetinde gözlenmiştir.

$^1\text{H-NMR}$  spektrumunda; 7.48-6.98 ppm arasında aromatik halkaların protonlarına ait çoklu pik, 8.65 ppm'de imin protonuna ve 13.50 ppm'de OH protonuna ait tekli pikler görülmektedir(Bkz. EK1). Spektrumdaki integral oranları analiz edildiğinde elde edilen proton sayısı, bileşiğin yapısındaki proton sayısı ile uyum içerisindedir.

Bileşiğin yapısında 11 farklı kimyasal çevreye sahip karbon atomu olduğu görülmektedir. Bu karbon atomlarından üçü tersiyer karbon atomudur. Bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu ve HETCOR spektrumu beraber değerlendirildiğinde spektrumda üç adet tersiyer karbon atomunun olduğu görülmektedir. Bileşikte imin karbon atomunun kimyasal kayması 163.7 ppm'de en düşük alanda çıkmıştır.

#### 4.1.2. N-(6-metil-2-piridil)salisaldimin (MPYSA)

N-(6-metil-2-piridil)-salisaldimin bileşiğinin elementel analiz sonuçları aşağıda verilmiştir. Çizelge 4.2'den de görüldüğü gibi hesaplanan ile deneysel sonuçların birbiri ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

**Çizelge 4.2. MPYSA Bileşiğinin Elementel Analizi**

% C		% H		% N	
Hesaplanan	Bulunan	Hesaplanan	Bulunan	Hesaplanan	Bulunan
73.58	73.71	5.66	5.67	13.21	13.18

<sup>1</sup>H-NMR spektrumunda; 6.97-7.70 ppm arasında benzen ve piridin halkalarının protonlarına ait çoklu pik, 9.45 ppm'de imin protonuna ve 13.58 ppm'de -OH protonuna ait tekli pikler görülmektedir. 2.6 ppm'de piridin halkasına bağlı -CH<sub>3</sub> protonuna ait integrali üç protona karşılık gelen tekli bir pik görülmektedir(Bkz. EK2). Spektrumdaki integral oranları analiz edildiğinde elde edilen proton sayısı, bileşiğin yapısındaki proton sayısı ile uyum içerisindedir.

Bileşiğin yapısında 13 farklı kimyasal çevreye sahip karbon atomu olduğu görülmektedir. Bu karbon atomlarından dördü tersiyer karbon atomudur. Bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu ve HETCOR spektrumu beraber değerlendirildiğinde spektrumda dört adet tersiyer karbon atomunun olduğu görülmektedir. Bileşikte imin karbon atomunun kimyasal kayması 165.4 ppm'de en düşük alanda çıkmıştır.

#### **4.1.3. N-(6-metil-2-piridil)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MPYNA)**

N-(6-metil-2-piridil)-naftaldimin bileşiğinin erime noktası 168°C olarak bulunmuş olup, literatürde bu bileşiğin erime noktası 168°C olarak verilmektedir(66).

#### **4.1.4. N-(3-hidroksi-2-piridil)salisaldimin (HPYSA)**

N-(3-hidroksi-2-piridil)salisaldimin bileşiğinin erime noktası 169°C olarak bulunmuş olup, literatürde bu bileşiğin erime noktası (168-170°C) olarak verilmektedir(69).

#### **4.1.5. N-(3-piridil metilen)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MEPYNA)**

<sup>1</sup>H-NMR spektrumunda; 7.04-7.99 ppm arasında naftalin ve piridin halkalarının protonlarına ait çoklu pik, 9.09 ppm'de imin protonuna ait tekli

pik, 8.6 ppm'de  $-CH_2$  protonlarına ait pik ve 14.8 ppm'de  $-OH$  protonuna ait tekli pik görülmektedir(Bkz. EK3). Spektrumdaki integral oranları analiz edildiğinde elde edilen proton sayısı, bileşiğin yapısındaki proton sayısı ile uyum içerisindedir.

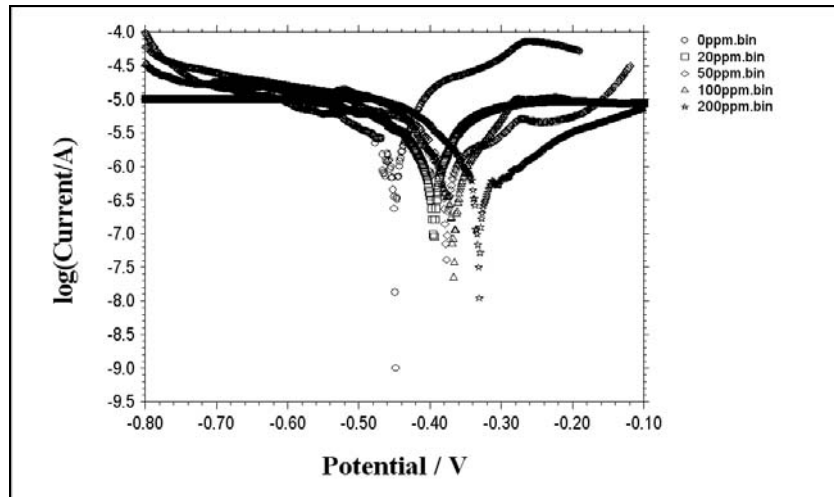
Bileşiğin yapısında 17 farklı kimyasal çevreye sahip karbon atomu olduğu görülmektedir. Bu karbon atomlarından beşi tersiyer karbon atomudur. Bileşiğin  $^{13}C$ -NMR spektrumu ve HETCOR spektrumu beraber değerlendirildiğinde spektrumda beş adet tersiyer karbon atomunun olduğu görülmektedir. Bileşikte imin karbon atomunun kimyasal kayması 161.2 ppm' de en düşük alanda çıkmıştır.

#### 4.2. 0.1 M NaCl Ortamında

##### 4.2.1. N-fenil salisaldimin (PSA)

###### 4.2.1.1. Tafel Eğrileri

Pirincin 0.1 M NaCl ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Tafel Eğrileri Şekil 4.1'de verilmiştir.



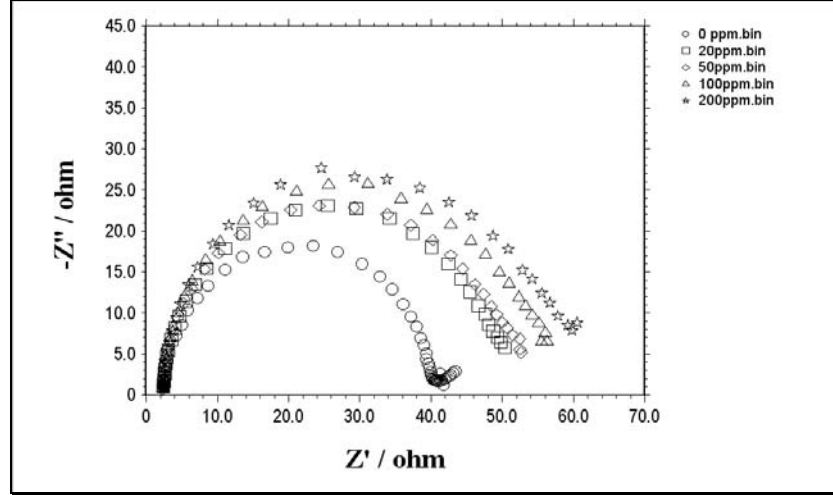
**Şekil 4.1.** PSA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri

Şekil 4.1'de de görüldüğü gibi inhibitör derişimi arttıkça akım yoğunlukları küçülmekte ve korozyon potansiyeli,  $E_{kor}$ , değerleri pozitif potansiyellere

kaymaktadır. Korozyon hızını veren  $I_{kor}$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

#### 4.2.1.2. AC Empedans Ölçümleri

Pirincin 0.1 M NaCl ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Empedans Eğrileri Şekil 4.2'de verilmiştir.



**Şekil 4.2.** PSA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Empedans Eğrileri

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi derişim arttıkça  $R_t$  ve buna bağlı olarak inhibitör etkinliği değerleri artmaktadır. Yük transfer direncini veren  $R_t$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Pirincin 0.1 M NaCl Ortamında Farklı Derişimlerde PSA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri

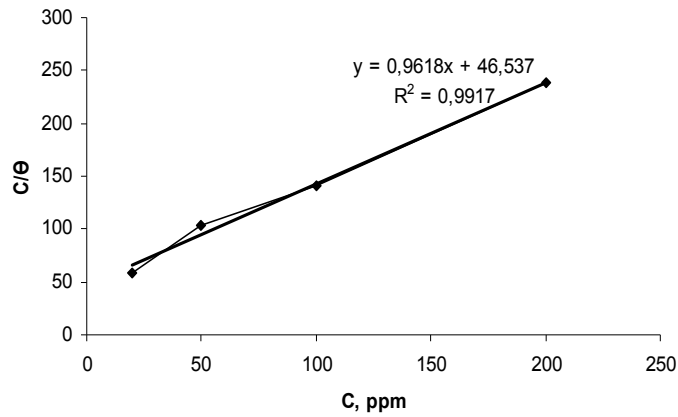
Derişim (ppm)	$R_t$ ( $\Omega$ )	$\eta$ (%)	$-E_{kor}$ (mV)	$I_{kor}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\eta$ (%)
0	38	-	448	15.60	-
20	50	24	395	10.29	34
50	52	27	377	8.11	48
100	56	32	367	4.57	71
200	62	40	331	2.58	84

Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Çizelge 4.3'de bulunan sonuçlara göre derişim arttıkça korozyon hızı azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkisi 200 ppm'de tafel ekstrapolasyon yöntemiyle %84, empedans yöntemiyle %40 olarak hesaplanmıştır.

#### 4.2.1.3. Adsorpsiyon İzotermi

Derişim arttıkça inhibitör etkinliğinin artması, incelenen schiff bazının metal üzerine adsorplanarak inhibisyon sağladığını göstermektedir. İnhibisyon etkinliği kullanılarak inhibitörlerin hangi adsorpsiyon izotermine uyarak adsorplandığı belirlenmeye çalışılmıştır. İnhibisyonda etkili olan inhibitör adsorpsiyonun hangi izotermine uyduğunun belirlenmesi için, inhibitör derişimi ile yüzey kaplanma kesri kullanılarak bir çok adsorpsiyon izotermi denenmiş, lineer izoterm ve en yüksek korelasyon katsayısı Langmuir adsorpsiyon izotermi ile elde edilmiştir.

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi  $C/\Theta - C$  grafiğinin bir doğru vermesi inhibitörlerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Grafikten hesaplanan  $K_{ads}$  ve  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.



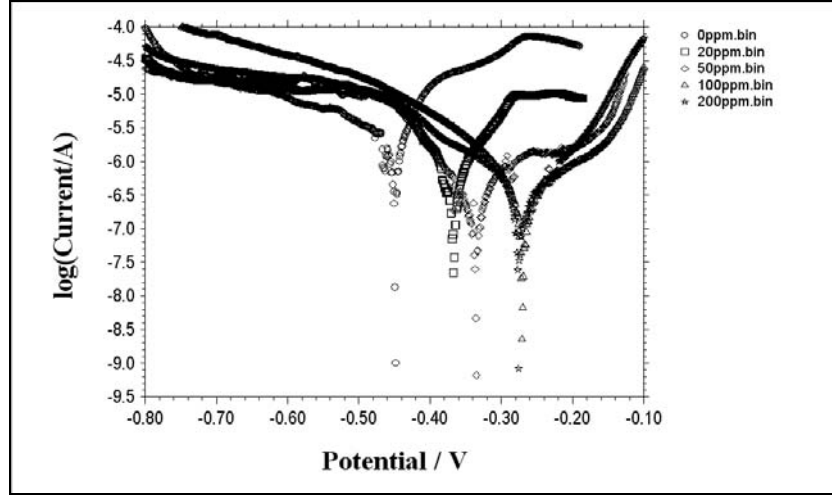
**Şekil 4.3.** PSA Bileşiminin 0,1 M NaCl Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi



## 4.2.2. N-(6-metil-2-piridil)salisaldimin (MPYSA)

### 4.2.2.1. Tafel Eğrileri

Pirincin 0.1 M NaCl ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Tafel Eğrileri Şekil 4.4'te verilmiştir.

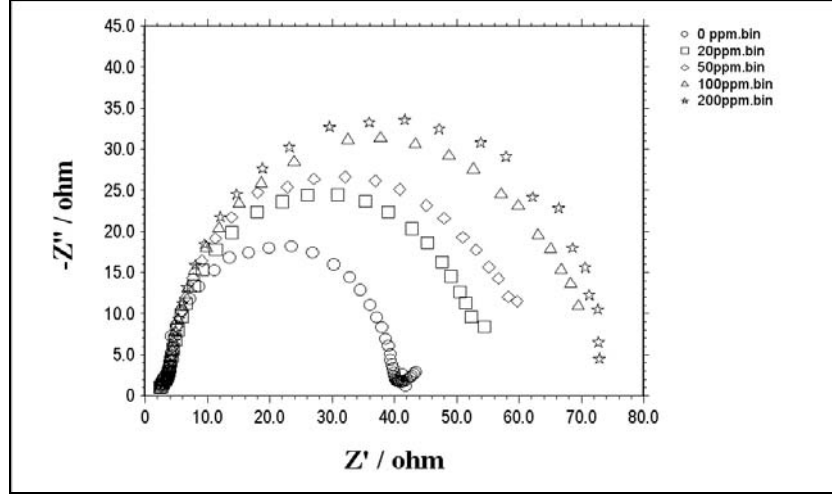


**Şekil 4.4.** MPYSA Bileşiminin 0,1 M NaCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri

Şekil 4.4'te de görüldüğü gibi inhibitör derişimi arttıkça akım yoğunlukları küçülmekte ve korozyon potansiyeli,  $E_{kor}$ , değerleri pozitif potansiyellere kaymaktadır. Korozyon hızını veren  $I_{kor}$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

### 4.2.2.2. AC Empedans Ölçümleri

Pirincin 0.1 M NaCl ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Empedans Eğrileri Şekil 4.5'de verilmiştir.



**Şekil 4.5-** MPYSA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Empedans Eğrileri

Şekil 4.5'de görüldüğü gibi derişim arttıkça  $R_t$  ve buna bağlı olarak inhibitör etkinliği değerleri artmaktadır. Yük transfer direncini veren  $R_t$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

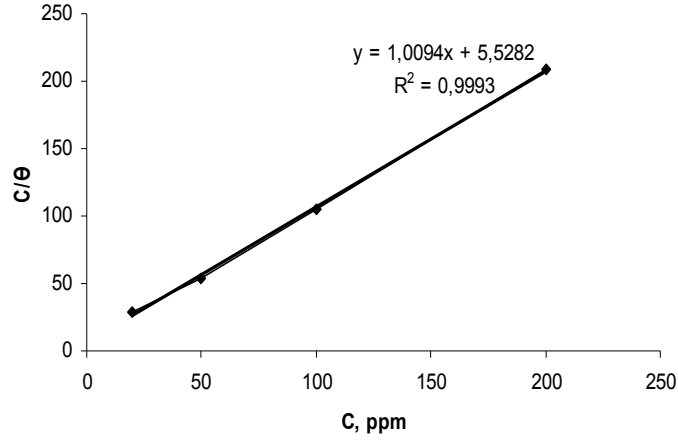
**Çizelge 4.4.** Pirincin 0.1 M NaCl Ortamında Farklı Derişimlerde MPYSA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri

Derişim (ppm)	$R_t$ ( $\Omega$ )	$\eta$ (%)	$-E_{kor}$ (mV)	$I_{kor}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\eta$ (%)
0	38	-	448	15.60	-
20	54	30	367	4.57	71
50	60	37	335	1.03	93
100	68	44	271	0.69	95
200	70	56	276	0.60	96

Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Çizelge 4.4'de bulunan sonuçlara göre derişim arttıkça korozyon hızı azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkisi 200 ppm'de tafel ekstrapolasyon yöntemiyle % 96, empedans yöntemiyle % 56 olarak hesaplanmıştır.

#### 4.2.2.3. Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 4.6' da görüldüğü gibi  $C/\Theta - C$  grafiğinin bir doğru vermesi inhibitörlerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Grafikten hesaplanan  $K_{ads}$  ve  $\Delta G^\circ_{ads}$  değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.

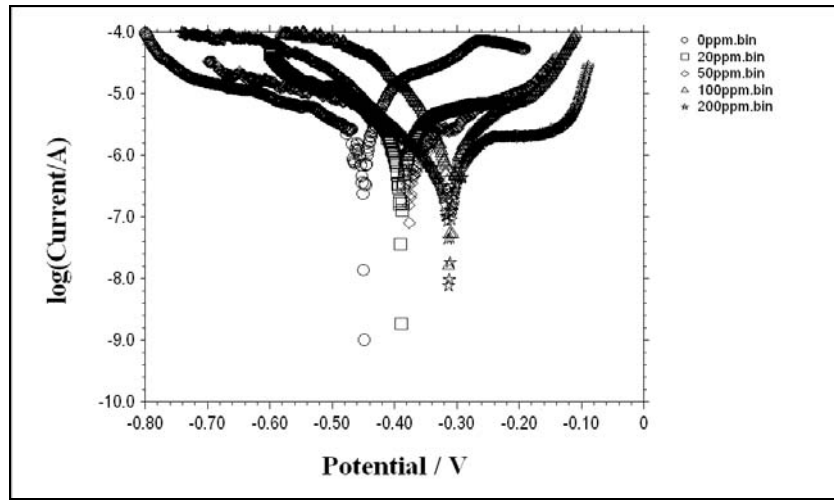


**Şekil 4.6.** MPYSA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Langmuir adsorpsiyon izotermi

#### 4.2.3. N-(6-metil-2-piridil)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MPYNA)

##### 4.2.3.1. Tafel Eğrileri

Pirincin 0.1 M NaCl ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Tafel Eğrileri Şekil 4.7'te verilmiştir.



**Şekil 4.7.** MPYNA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri

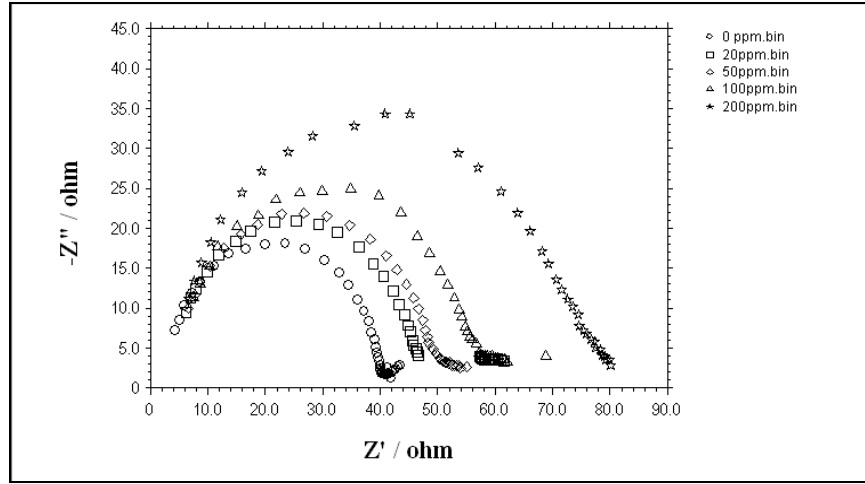
Şekil 4.7'de de görüldüğü gibi inhibitör derişimi arttıkça akım yoğunlukları küçülmekte ve korozyon potansiyeli,  $E_{kor}$ , değerleri pozitif potansiyellere

kaymaktadır. Korozyon hızını veren  $I_{kor}$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.5’de verilmiştir.

#### 4.2.3.2. AC Empedans Ölçümleri

Pirincin 0.1 M NaCl ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Empedans Eğrileri Şekil 4.8’de verilmiştir.

Şekil 4.8’de görüldüğü gibi derişim arttıkça  $R_t$  ve buna bağlı olarak inhibitör etkinliği değerleri artmaktadır. Yük transfer direncini veren  $R_t$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.5’de verilmiştir.



**Şekil 4.8.** MPYNA Bileşiminin 0,1 M NaCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Empedans Eğrileri

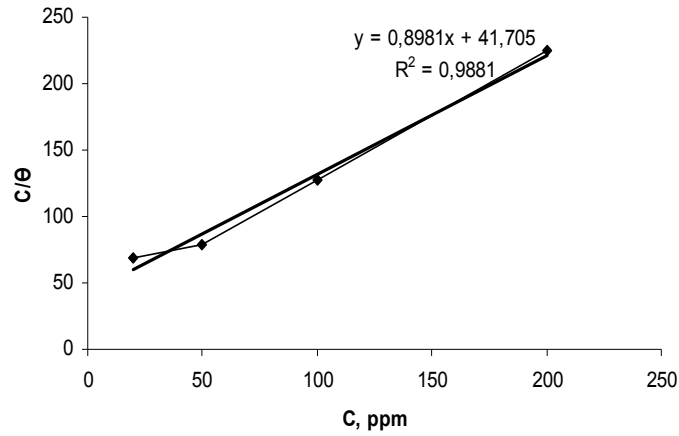
**Çizelge 4.5.** Pirincin 0.1 M NaCl Ortamında Farklı Derişimlerde MPYNA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri

Derişim (ppm)	$R_t$ ( $\Omega$ )	$\eta$ (%)	$-E_{kor}$ (mV)	$I_{kor}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\eta$ (%)
0	38	-	448	15.60	-
20	42	9.5	389	11.07	29.03
50	52	26.9	376	5.67	63.65
100	64	40.6	313	3.30	78.85
200	76	50	313	1.71	89.04

Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Çizelge 4.5’de bulunan sonuçlara göre derişim arttıkça korozyon hızı azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkisi 200 ppm’de tafel ekstrapolasyon yöntemiyle % 89,04, empedans yöntemiyle % 50 olarak hesaplanmıştır.

#### 4.2.3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 4.9’ da görüldüğü gibi  $C/\Theta - C$  grafiğinin bir doğru vermesi inhibitörlerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Grafikten hesaplanan  $K_{ads}$  ve  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir.

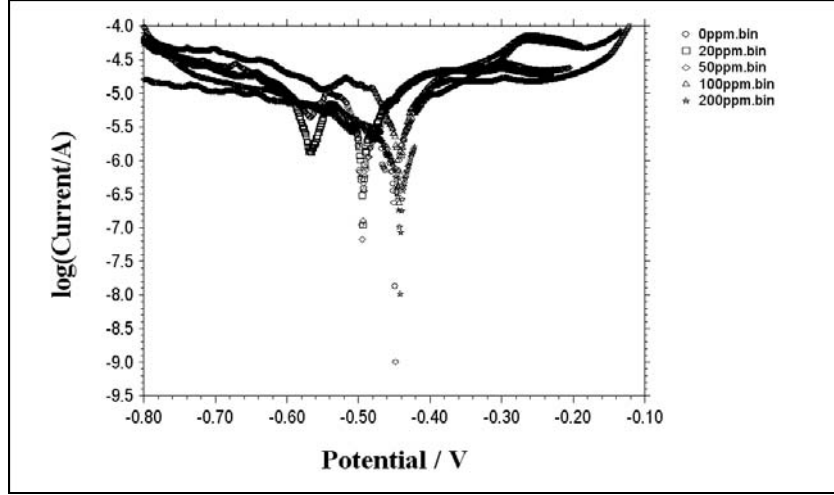


Şekil 4.9. MPYNA Bileşiminin 0,1 M NaCl Ortamında Langmuir adsorpsiyon izotermi

#### 4.2.4. N-(3-hidroksi-2-piridil)salisaldimin (HPYSA)

##### 4.2.4.1. Tafel Eğrileri

Pirincin 0.1 M NaCl ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Tafel Eğrileri Şekil 4.10’te verilmiştir.

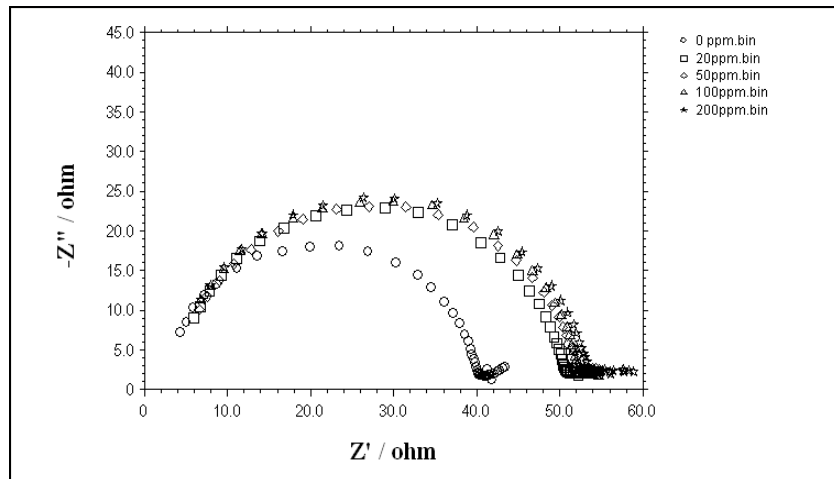


**Şekil 4.10.** HPYSA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri

Şekil 4.10' da da görüldüğü gibi inhibitör derişimi arttıkça akım yoğunlukları küçülmekte ve korozyon potansiyeli  $E_{kor}$  değerleri negatif potansiyellere kaymaktadır. Korozyon hızını veren  $I_{kor}$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

#### 4.2.4.2. AC Empedans Ölçümleri

Pirincin 0.1 M NaCl ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Empedans Eğrileri Şekil 4.11'de verilmiştir



**Şekil 4.11.** HPYSA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri

Şekil 4.11’de görüldüğü gibi derişim arttıkça  $R_t$  ve buna bağılı olarak inhibitör etkinliğı değerleri artmaktadır. Yük transfer direncini veren  $R_t$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.6’da verilmiştir.

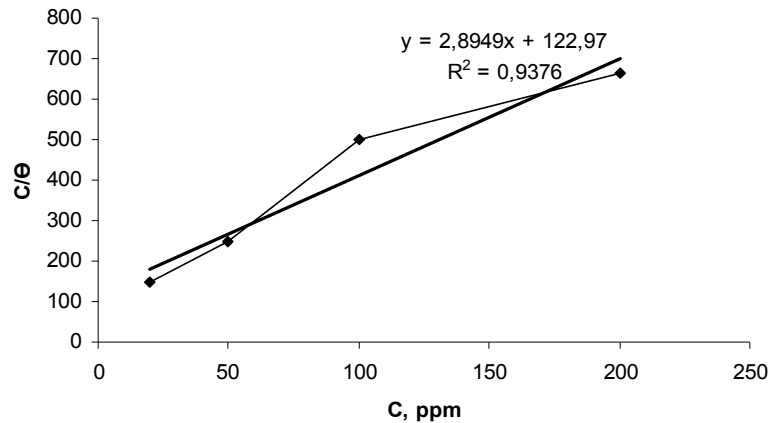
**Çizelge 4.6.** Pirincin 0.1 M NaCl Ortamında Farklı Derişimlerde HPYSA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliğı Değerleri

Derişim (ppm)	$R_t$ ( $\Omega$ )	$\eta$ (%)	$-E_{kor}$ (mV)	$I_{kor}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\eta$ (%)
0	38	-	448	15.6	-
20	44	13.6	494	14.5	7.1
50	45	15.6	495	12.6	19.2
100	46	17.4	443	9.6	38.5
200	56	32.1	442	5.6	64.1

Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Çizelge 4.6’da bulunan sonuçlara göre derişim arttıkça korozyon hızı azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkisi 200 ppm’de tafel ekstrapolasyon yöntemiyle %64.1, empedans yöntemiyle %32.1 olarak hesaplanmıştır.

#### 4.2.4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 4.12’ da görüldüğü gibi  $C/\theta - C$  grafiğinin bir doğru vermesi inhibitörlerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Grafikten hesaplanan  $K_{ads}$  ve  $\Delta G^\circ_{ads}$  değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir.



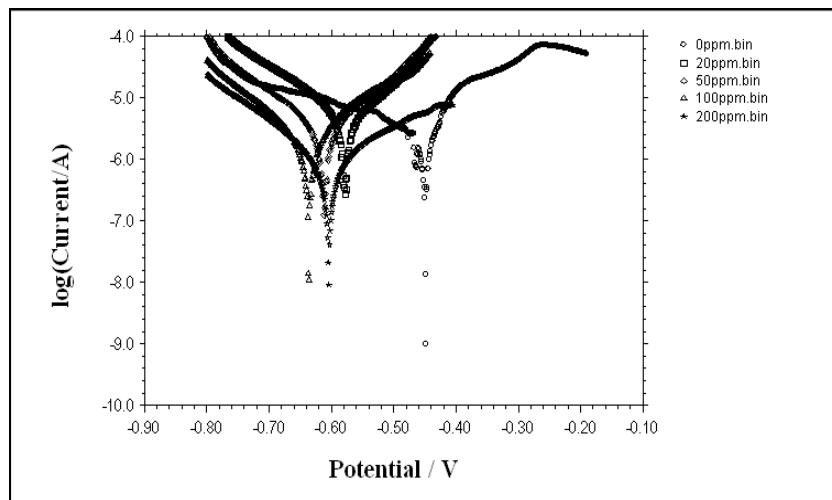
**Şekil 4.12.** HPYSA Bileşğinin 0,1 M NaCl Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

## 4.2.5. N-(3-piridil metilen)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MEPYNA)

### 4.2.5.1. Tafel Eğrileri

Pirincin 0.1 M NaCl ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Tafel Eğrileri Şekil 4.13'te verilmiştir.

Şekil 4.13'de de görüldüğü gibi inhibitör derişimi arttıkça akım yoğunlukları küçülmekte ve korozyon potansiyeli,  $E_{kor}$ , değerleri negatif potansiyellere kaymaktadır. Korozyon hızını veren  $I_{kor}$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.

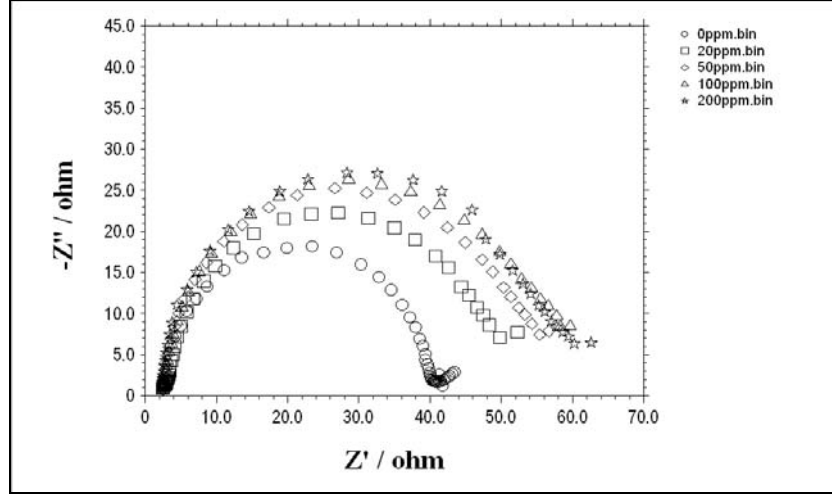


**Şekil 4.13.** MEPYNA Bileşiminin 0,1 M NaCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri

### 4.2.5.2. AC Empedans Ölçümleri

Pirincin 0.1 M NaCl ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Empedans Eğrileri Şekil 4.14'de verilmiştir





**Şekil 4.14.** MEPYNA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri

Şekil 4.14'de görüldüğü gibi derişim arttıkça  $R_t$  ve buna bağlı olarak inhibitör etkinliği değerleri artmaktadır. Yük transfer direncini veren  $R_t$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.

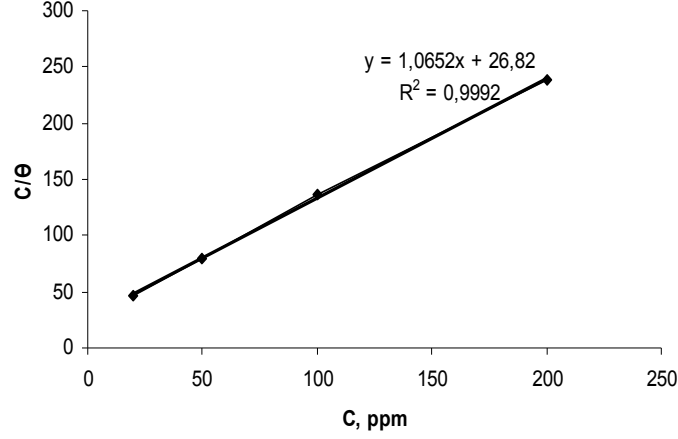
**Çizelge 4.7.** Pirincin 0.1 M NaCl Ortamında Farklı Derişimlerde MEPYNA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri

Derişim (ppm)	$R_t$ ( $\Omega$ )	$\eta$ (%)	$-E_{kor}$ (mV)	$I_{kor}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\eta$ (%)
0	38	-	448	15.6	-
20	50	24	578	8.9	42.9
50	56	32	612	5.8	62.8
100	60	38	636	4.2	73.1
200	62	40	604	2.5	83.9

Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Çizelge 4.7'de bulunan sonuçlara göre derişim arttıkça korozyon hızı azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkisi 200 ppm'de tafel ekstrapolasyon yöntemiyle %83.9, empedans yöntemiyle %40 olarak hesaplanmıştır.

### 4.2.5.3. Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 4.15' da görüldüğü gibi  $C/\Theta - C$  grafiğinin bir doğru vermesi inhibitörlerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Grafikten hesaplanan  $K_{ads}$  ve  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.

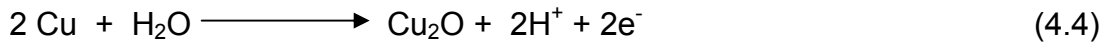
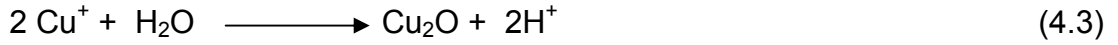
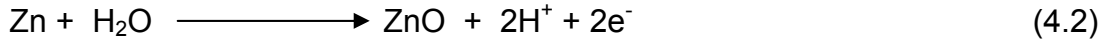
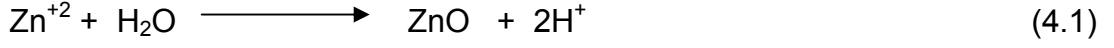


**Şekil 4.15.** MEPYNA Bileşiğinin 0,1 M NaCl Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

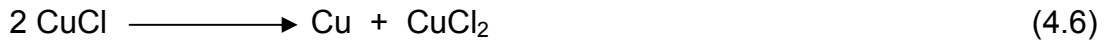
Tafel eğrilerinden de görüldüğü gibi inhibitörler hem anodik hem de katodik akım yoğunluklarını düşürmektedir. PSA, MPYSA ve MPYNA korozyon potansiyelini pozitif değerlere, HPYSA ve MEPYNA ise negatif değerlere kaydırmaktadır. Bu sonuçlar inhibitörlerin karma inhibitör olarak davrandığını, ancak PSA, MPYSA ve MPYNA bileşiklerinin anodik korozyon reaksiyonu, HPYSA ve MEPYNA bileşiklerinde katodik korozyon reaksiyonu üzerinde daha etkin olduklarını göstermektedir.

Derişime bağlı empedans sonuçları, tafel ekstrapolasyon yöntemi ile belirlenen inhibitör etkinlik sonuçları ile karşılaştırıldığında empedans yöntemi ile elde edilen inhibitör etkinlik değerlerinin daha düşük olmakla beraber her iki yöntemde de derişim arttıkça inhibitör etkinliğinin arttığı ve aynı sıralamayı izlediği görülmektedir. Bu ise her iki yöntem sonuçlarının uyumluluğunu gösterir. Empedans yönteminde korozyon hızı direnç ölçümü üzerinden, tafel ekstrapolasyon yönteminde ise korozyon hızı akım ölçümü ile bulunduğundan her iki yöntemle elde edilen değerlerin farklı olması olasıdır.

Derişim arttıkça inhibitör etkinliklerinin artması schiff bazlarının piringç yüzeyinde adsorblanarak korozyondan korunmasıyla açıklanabilir. Genel olarak, pirincin nötr ortamda korozyonunda metal yüzeyinde bir ZnO ve Cu<sub>2</sub>O tabakasının oluştuğu kabul edilir(70-73).



Yüzey hem ZnO hem de Cu<sub>2</sub>O ile kaplandıktan sonra yüzeyde CuCl oluşur.



S, N ve/veya O içeren organik bileşiklerin inhibisyon etkisi, metal ile bileşikteki ortaklanmamış elektron çiftleri arasında oluşan koordine kovalent bağa bağlı olduğu bilinmektedir. Koordine kovalent bağ oluşması eğilimi ve bundan dolayı inhibisyon etkisi bileşiğin fonksiyonel gruplarındaki elektron yoğunluğunun etkisi artırılarak yükseltilebilir. Aromatik veya heterosiklik halkalı bileşiklerde, fonksiyonel grubun elektron yoğunluğunun etkisi halkanın molekül yapısında çeşitli sübstitüentler kullanılarak değiştirilebilir.

Çalışılan bileşiklerin yüksek inhibisyon etkileri; inhibitörlerin imin (-C=N-) grupları ve π elektronları ile metal yüzeyinin boş d-orbitalleri arasındaki etkileşime veya metal yüzeyine önceden adsorplanan klorür iyonlarıyla inhibitörün etkileşimi temeline dayanmaktadır.

Çalışılan schiff bazlarında 0.1 M NaCl ortamında inhibisyon etkinliği şu sırada azalmaktadır. MPYSA > MPYNA > PSA > MEPYNA > HPYSA

Bu schiff bazlarının inhibisyon etkilerindeki farklılık schiff bazlarının farklı molekül yapılarına ve içerdđi fonksiyonel gruplara bağlıdır.

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak ta bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur(74).

Çalışılan schiff bazlarının hepsinin yapısında (-C=N-) imin grubu dışında -OH grubunun da bulunması bu bileşiklerin metal atomu ile kolayca kompleks oluşturmalarını sağlar. Böylece yüksek inhibisyon etkisi gösterirler.

MPYSA ve MPYNA bileşiklerinin piridin halkasında bulunan elektron salıcı -CH<sub>3</sub> grubu imin grubundaki azot atomunun elektron yoğunluğunu artırır. Elektron yoğunluğu arttıkça inhibisyon derecesi artar.

MPYNA bileşiğindeki naftol grubunun yerine MPYSA bileşiğinde fenol grubunun bulunması, fenolik -OH grubunun daha etkin olması nedeniyle metal yüzeyiyle olan etkileşimi artırır ve dolayısıyla MPYSA daha yüksek inhibisyon etkisi gösterir.

HPYSA bileşiğinin yapısında iki tane -OH grubu bulunmaktadır. Bunlardan fenolik -OH grubu daha etkin olup metal ile kararlı altı halkalı koordinasyon oluşturabilirken, piridin halkasındaki -OH grubu ise beş halkalı koordinasyon oluşturabilir. Ayrıca iki tane -OH grubu olması sterik etki yaratabilir. Bu nedenlerle diğer bileşiklere nazaran daha düşük inhibisyon etkisi gösterdiği düşünülmektedir.

DeneySEL verilerden çizilen C/Θ - C grafiğinin doğrusal olması 0.1 M NaCl çözeltisi içinde inhibitör moleküllerinin pirinç yüzeyine adsorpsiyonlarının Langmuir adsorpsiyon izotermine göre gerçekleştiğini göstermektedir.

Adsorpsiyon denge sabiti  $K_{ads}$  ile adsorpsiyon serbest enerjisi  $\Delta G_{ads}$  arasındaki;

$$K = 1/55.5 \exp(-\Delta G_{ads}/RT) \quad (4.8)$$

bağıntıdan yararlanarak  $\Delta G_{ads}$  elde edilmektedir(75). Burada  $1/55.5$  çözültideki suyun konsantrasyonu, R evrensel gaz sabiti ve T termodinamik sıcaklıktır.

Metal-çözelti arayüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon kimyasal veya fiziksel olabilir. Genel olarak  $\Delta G_{ads}$  değerinin  $-20$  kJ/mol veya daha düşük olduğu durumlarda yüklü metal ile yüklü organik moleküller arasında elektrostatik etkileşimler olduğu ve adsorpsiyonun fiziksel olduğu kabul edilir.  $\Delta G_{ads}$  değerinin  $-40$  kJ/mol ve daha yüksek olduğu durumlarda, organik molekülden metal yüzeyine koordine tip bağ yapmak için yük transferini gerektiren etkileşimler (kemisorpsiyon) olur(76).

Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Vander Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Bentiss ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, kimyasal adsorpsiyonun, inhibitör molekülünün koordine bağ oluşturmak üzere metal yüzeyine elektron ortaklanması veya transferini gerektirdiği ve elektron transferinin zayıf bağlı elektronlara sahip bileşiklerde beklenildiği belirtilmiştir(77). Çoğu organik inhibitörlerin N, S veya O içeren ve herbiri kimyasal adsorpsiyonun merkezi olabilecek, en az bir polar gruba sahip olduğu ve bu tür moleküllerde inhibisyon özelliklerinin kimyasal adsorpsiyon merkezi çevresindeki elektron yoğunluğuna bağlı olduğu vurgulanmıştır.

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyon tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir(78).

$\Delta G_{ads}$  değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon serbest enerjisi değerleri ile inhibitör etkinlikleri kıyaslandığında inhibitör etkinliği arttıkça adsorpsiyon serbest enerjisinin azaldığı görülmektedir.

$\Delta G_{ads}$  negatif degeri adsorpsiyon olayının kuvvetini ifade etmektedir.  $-20 \text{ kJmol}^{-1}$  veya daha düşük değerler elektrostatik etkileşmeyi (fiziksel adsorpsiyon) gösterirken,  $-40 \text{ kJmol}^{-1}$  dolayındaki değerler kemisorpsiyon (kimyasal adsorpsiyon) olayını isaret etmektedir. Bu iki değerin arasındaki değerler ise hem fiziksel adsorpsiyon hem de kimyasal adsorpsiyonu işaret etmektedir(79,80).

**Çizelge 4.8.** Schiff bazlarının 0.1 M NaCl Ortamında Belirlenen Adsorpsiyon Denge Sabiti ( $K_{ads}$ ) Ve Adsorpsiyon Serbest Enerjileri ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ )

İnhibitör	$K_{ads}$ (L/mol)	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ/mol)
PSA	4238.6	-30.7
MPYSA	38372	-36.1
MPYNA	6288	-31.6
HPYSA	1712	-28.4
MEPYNA	9694	-32.7

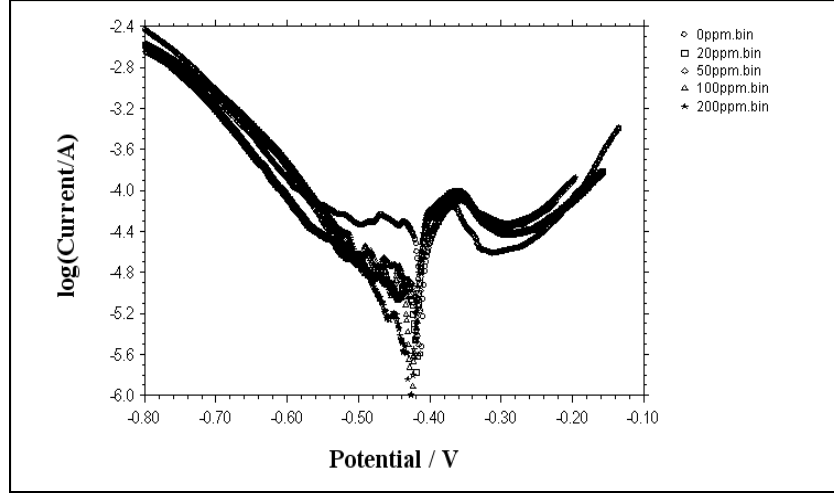
Çizelge 4.8’de görüldüğü gibi inhibitörlerin  $\Delta G_{ads}$  değerleri  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  ve  $-40 \text{ kJmol}^{-1}$  aralığındadır. Bu da bize bu bileşiklerde hem kimyasal hem de fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

### 4.3. 0.1 M HCl Ortamında

#### 4.3.1. N-fenil salisaldimin (PSA)

##### 4.3.1.1. Tafel Eğrileri

Pirincin 0.1 M HCl ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Tafel Eğrileri Şekil 4.16’da verilmiştir.

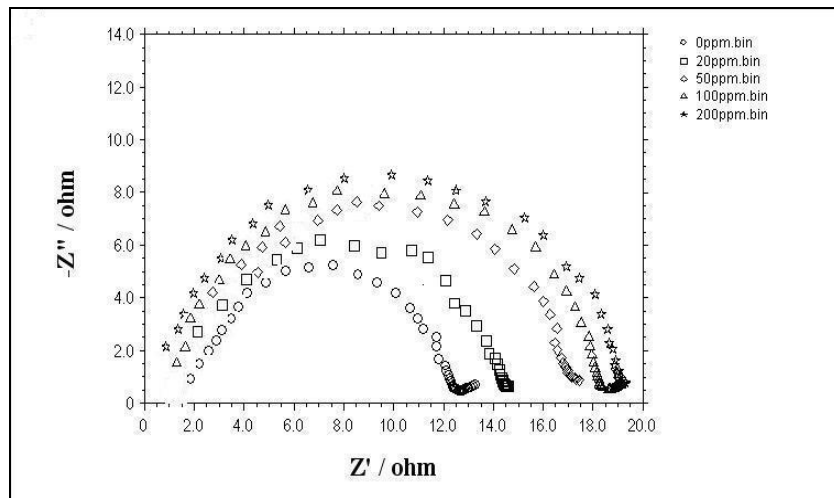


**Şekil 4.16.** PSA 0,1 M HCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri

Şekil 4.16'da da görüldüğü gibi inhibitör derişimi arttıkça akım yoğunlukları küçülmekte ve korozyon potansiyeli,  $E_{kor}$ , değerleri negatif potansiyellere kaymaktadır. Korozyon hızını veren  $I_{kor}$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

#### 4.3.1.2. AC Empedans Ölçümleri

Pirincin 0.1 M HCl ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Empedans Eğrileri Şekil 4.17'de verilmiştir



**Şekil 4.17.** PSA 0,1 M HCl Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri

Şekil 4.17’de görüldüğü gibi derişim arttıkça  $R_t$  ve buna bağılı olarak inhibitör etkinliğı değerleri artmaktadır. Yük transfer direncini veren  $R_t$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.9’da verilmiştir.

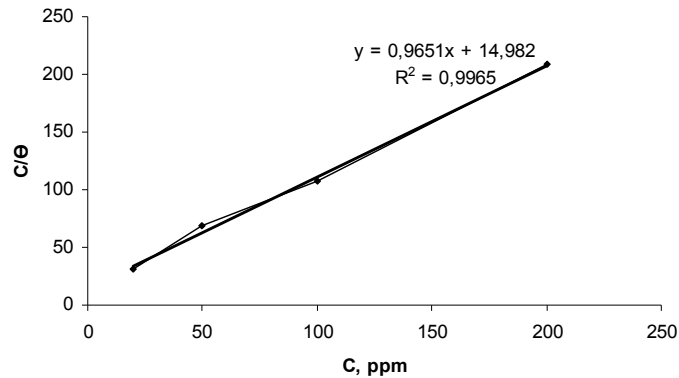
**Çizelge 4.9.** Pirincin 0.1 M HCl Ortamında Farklı Derişimlerde PSA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliğı Değerleri

Derişim (ppm)	$R_t$ ( $\Omega$ )	$\eta$ (%)	$-E_{kor}$ (mV)	$I_{kor}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\eta$ (%)
0	10	-	412	646.1	-
20	13	23.1	418	235.9	63.5
50	16	37.5	416	179.5	72.2
100	17,5	42.9	426	44.9	93.1
200	20	50	428	27.3	95.8

Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Çizelge 4.9’da bulunan sonuçlara göre derişim arttıkça korozyon hızı azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkisi 200 ppm’de tafel ekstrapolasyon yöntemiyle %95.8, empedans yöntemiyle %50 olarak hesaplanmıştır.

#### 4.3.1.3. Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 4.18’ de görüldüğü gibi  $C/\theta - C$  grafiğinin bir doğru vermesi inhibitörlerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Grafikten hesaplanan  $K_{ads}$  ve  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  değerleri Çizelge 4.14’de verilmiştir.



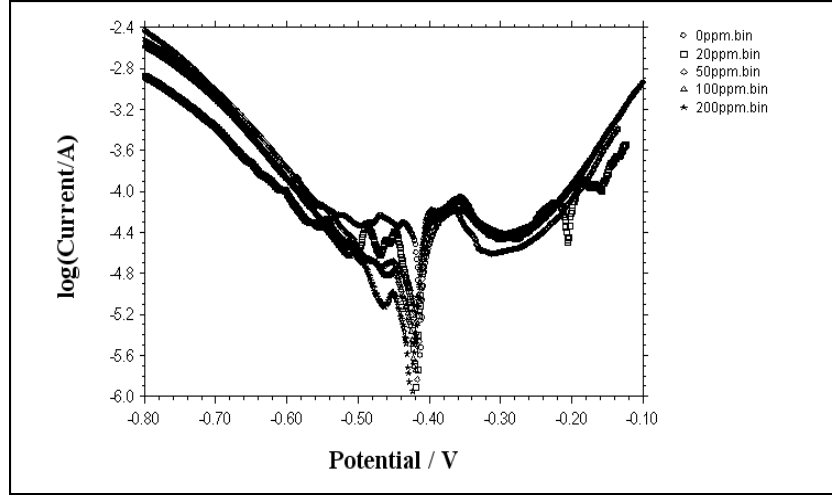
**Şekil 4.18.** PSA Bileşiminin 0,1 M HCl Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi



### 4.3.2. N-(6-metil-2-piridil)salisaldimin (MPYSA)

#### 4.3.2.1. Tafel Eğrileri

Pirincin 0.1 M HCl ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Tafel Eğrileri Şekil 4.19'da verilmiştir.

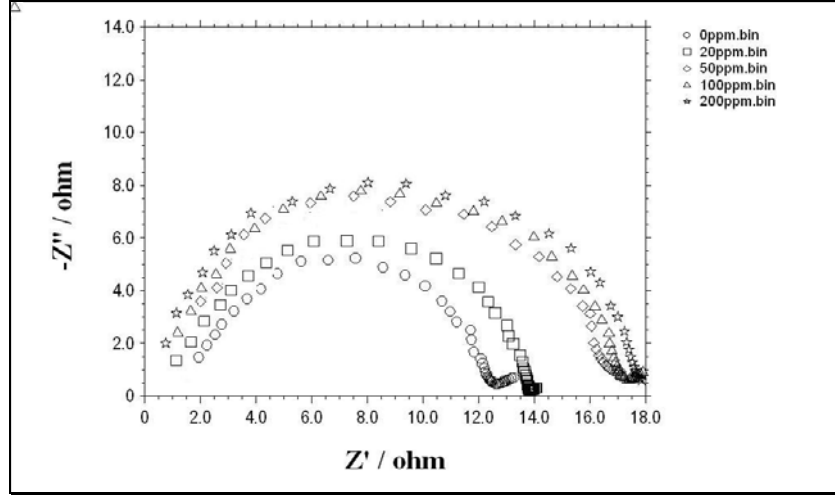


**Şekil 4.19.** MPYSA Bileşiğinin 0,1 M HCl Ortamında Derişime Bağılı Elde Edilen Tafel Eğrileri

Şekil 4.19'da da görüldüğü gibi inhibitör derişimi arttıkça akım yoğunlukları küçülmekte ve korozyon potansiyeli,  $E_{kor}$ , değerleri negatif potansiyellere kaymaktadır. Korozyon hızını veren  $I_{kor}$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

#### 4.3.2.2. AC Empedans Ölçümleri

Pirincin 0.1 M HCl ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Empedans Eğrileri Şekil 4.20'de verilmiştir.



**Şekil 4.20.** MPYSA Bileşiğinin 0,1 M HCl Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri

Şekil 4.20’de görüldüğü gibi derişim arttıkça  $R_t$  ve buna bağlı olarak inhibitör etkinliği değerleri artmaktadır. Yük transfer direncini veren  $R_t$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.10’da verilmiştir.

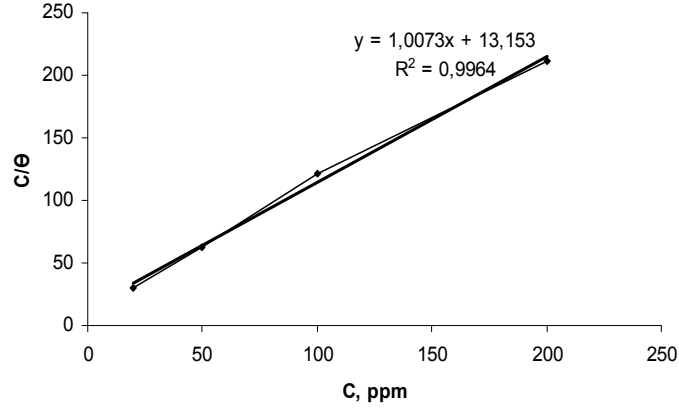
**Çizelge 4.10.** Pirincin 0.1 M HCl Ortamında Farklı Derişimlerde MPYSA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri

Derişim (ppm)	$R_t$ ( $\Omega$ )	$\eta$ (%)	$-E_{kor}$ (mV)	$I_{kor}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\eta$ (%)
0	10	-	412	646.1	-
20	13	23.1	418	212.4	67.1
50	16	37.5	416	133.7	79.3
100	17	41.2	420	111.5	82.8
200	18	44.4	426	35.7	94.5

Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Çizelge 4.10’da bulunan sonuçlara göre derişim arttıkça korozyon hızı azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkisi 200 ppm’de tafel ekstrapolasyon yöntemiyle %94.5, empedans yöntemiyle %44.4 olarak hesaplanmıştır.

#### 4.3.2.3. Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 4.21’ de görüldüğü gibi  $C/\Theta - C$  grafiğinin bir doğru vermesi inhibitörlerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Grafikten hesaplanan  $K_{ads}$  ve  $\Delta G^\circ_{ads}$  değerleri Çizelge 4.14’de verilmiştir.

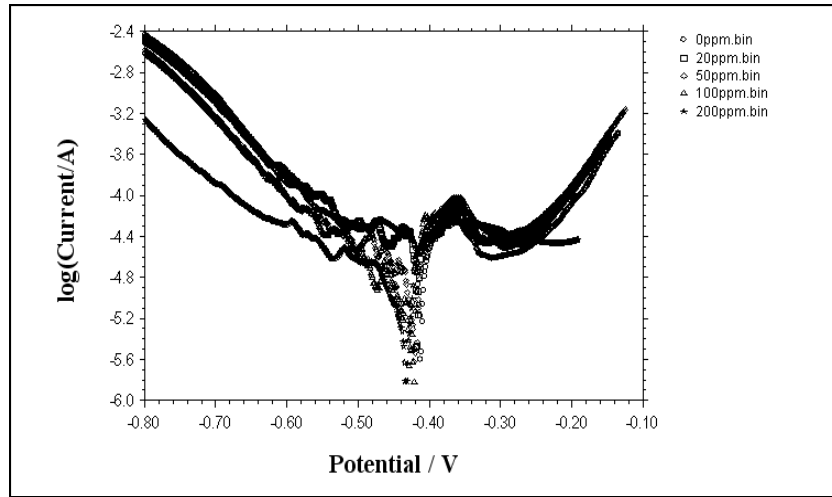


**Şekil 4.21.** MPYSA Bileşiğinin 0,1 M HCl Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

### 4.3.3. N-(6-metil-2-piridil)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MPYNA)

#### 4.3.3.1. Tafel Eğrileri

Pirincin 0.1 M HCl ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Tafel Eğrileri Şekil 4.22'de verilmiştir.



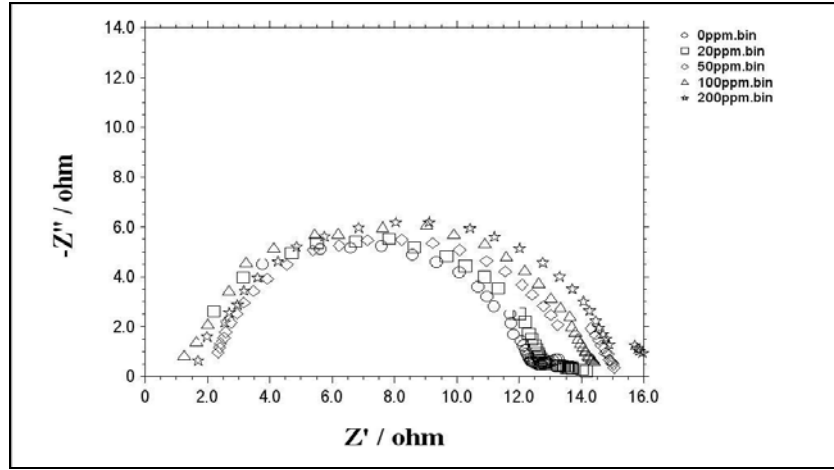
**Şekil 4.22.** MPYNA Bileşiğinin 0,1 M HCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri

Şekil 4.22'de de görüldüğü gibi inhibitör derişimi arttıkça akım yoğunlukları küçülmekte ve korozyon potansiyeli,  $E_{kor}$ , değerleri negatif potansiyellere

kaymaktadır. Korozyon hızını veren  $I_{cor}$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.11’de verilmiştir.

#### 4.3.3.2. AC Empedans Ölçümleri

Pirincin 0.1 M HCl ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Empedans Eğrileri Şekil 4.23’de verilmiştir



**Şekil 4.23.** MPYNA Bileşiminin 0,1 M HCl Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri

Şekil 4.23’de görüldüğü gibi derişim arttıkça  $R_t$  ve buna bağlı olarak inhibitör etkinliği değerleri artmaktadır. Yük transfer direncini veren  $R_t$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.11’de verilmiştir.

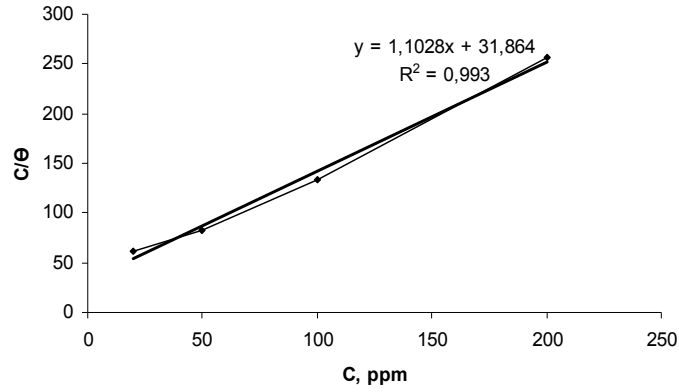
**Çizelge 4.11.** Pirincin 0.1 M HCl Ortamında Farklı Derişimlerde MPYNA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri

Derişim (ppm)	$R_t$ ( $\Omega$ )	$\eta$ (%)	$-E_{cor}$ (mV)	$I_{cor}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\eta$ (%)
0	10	-	412	646.1	-
20	12	16.7	418	436.7	32.4
50	13	23.1	419	257.0	60.2
100	14	25.9	422	163.9	74.6
200	17	31.0	432	142.9	77.9

Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Çizelge 4.11’de bulunan sonuçlara göre derişim arttıkça korozyon hızı azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkisi 200 ppm’de tafel ekstrapolasyon yöntemiyle %77.9, empedans yöntemiyle %31 olarak hesaplanmıştır.

#### 4.3.3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 4.24’ de görüldüğü gibi  $C/\Theta - C$  grafiğinin bir doğru vermesi inhibitörlerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Grafikten hesaplanan  $K_{ads}$  ve  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  değerleri Çizelge 4.14’de verilmiştir.



**Şekil 4.24.** MPYNA Bileşiminin 0,1 M HCl Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

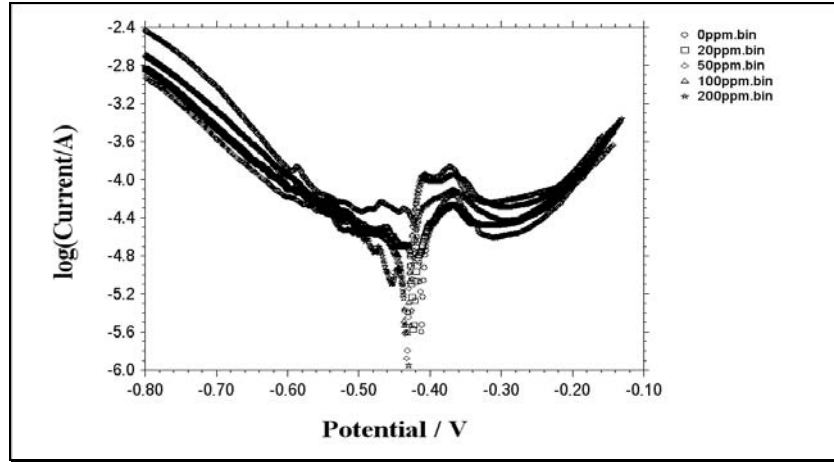
#### 4.3.4. N-(3-hidroksi-2-piridil)salisaldimin (HPYSA)

##### 4.3.4.1. Tafel Eğrileri

Pirincin 0.1 M HCl ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Tafel Eğrileri Şekil 4.25’de verilmiştir.

Şekil 4.25’de de görüldüğü gibi inhibitör derişimi arttıkça akım yoğunlukları küçülmekte ve korozyon potansiyeli,  $E_{kor}$ , değerleri negatif potansiyellere kaymaktadır. Korozyon hızını veren  $I_{kor}$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.12’de verilmiştir. İnhibitör derişimi

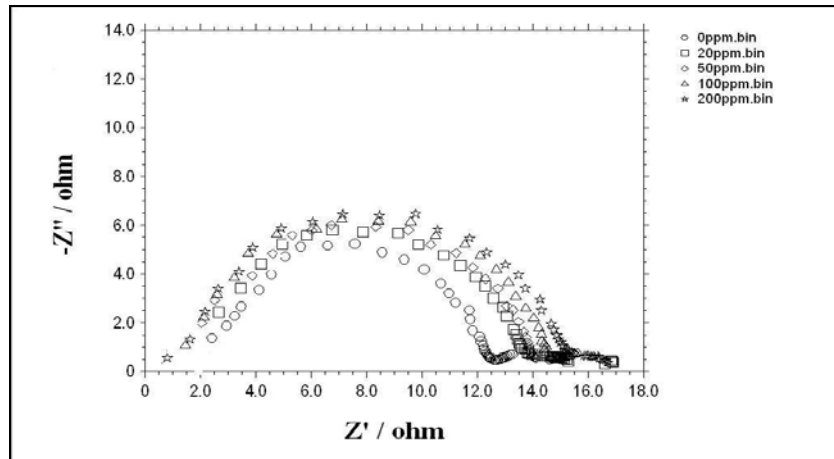
artıkça korozyon potansiyellerinin pozitive kaydı ve korozyon akımlarının düştüğü görülmektedir.



**Şekil 4.25.** HPYSA Bileşiğinin 0,1 M HCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri

#### 4.3.4.2. AC Empedans Ölçümleri

Pirincin 0.1 M HCl ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Empedans Eğrileri Şekil 4.26'da verilmiştir.



**Şekil 4.26.** HPYSA Bileşiğinin 0,1 M HCl Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri

Şekil 4.26'da görüldüğü gibi derişim arttıkça  $R_t$  ve buna bağlı olarak inhibitör etkinliği değerleri artmaktadır. Yük transfer direncini veren  $R_t$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.12'de verilmiştir.

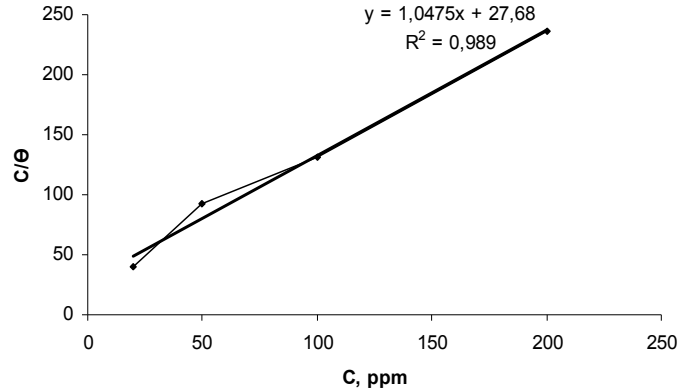
**Çizelge 4.12.** Pirincin 0.1 M HCl Ortamında Farklı Derişimlerde HPYSA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri

Derişim (ppm)	$R_t$ ( $\Omega$ )	$\eta$ (%)	$I_{kor}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$-E_{kor}$ (mV)	$\eta$ (%)
0	10	-	646.1	412	-
20	16	16.7	319.2	423	50.6
50	18	23.1	294.5	433	54.4
100	19	28.6	152.9	434	76.3
200	21	41.2	98	431	84.8

Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Çizelge 4.12’de bulunan sonuçlara göre derişim arttıkça korozyon hızı azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkisi 200 ppm’de tafel ekstrapolasyon yöntemiyle %84.8, empedans yöntemiyle %41.2 olarak hesaplanmıştır.

#### 4.3.4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 4.27’ de görüldüğü gibi  $C/\theta - C$  grafiğinin bir doğru vermesi inhibitörlerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Grafikten hesaplanan  $K_{ads}$  ve  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  değerleri Çizelge 4.14’de verilmiştir.

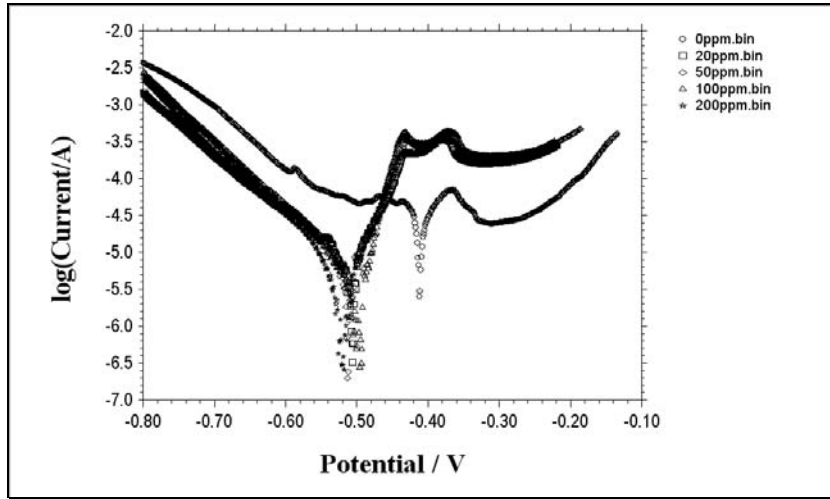


**Şekil 4.27.** HPYSA Bileşğinin 0,1 M HCl Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

### 4.3.5. N-(3-piridil metilen)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MEPYNA)

#### 4.3.5.1. Tafel Eğrileri

Pirincin 0.1 M HCl ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Tafel Eğrileri Şekil 4.28'de verilmiştir.



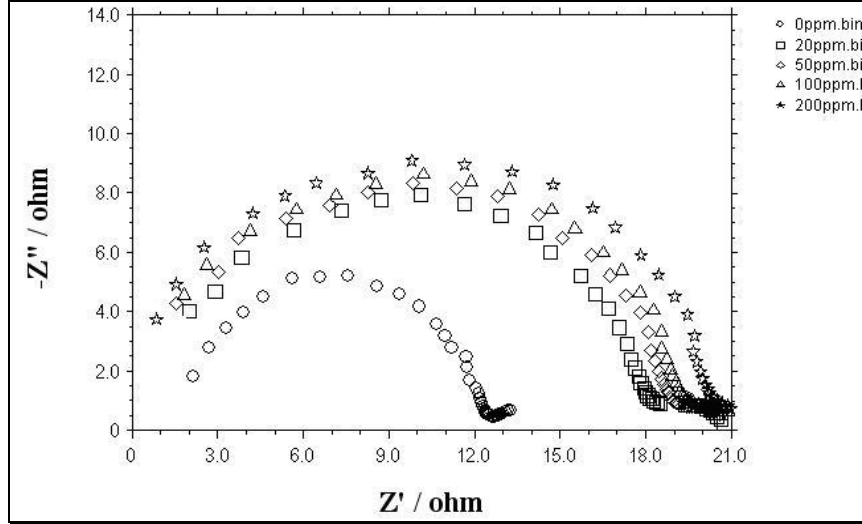
Şekil 4.28. MEPYNA Bileşiminin 0,1 M HCl Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri

Şekil 4.28'de de görüldüğü gibi inhibitör derişimi arttıkça akım yoğunlukları küçülmekte ve korozyon potansiyeli,  $E_{kor}$ , değerleri negatif potansiyellere kaymaktadır. Korozyon hızını veren  $I_{kor}$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.13'de verilmiştir. Inhibitör derişimi arttıkça korozyon potansiyellerinin pozitifte kaydığı ve korozyon akımlarının düştüğü görülmektedir.

#### 4.3.5.2. AC Empedans Ölçümleri

Pirincin 0.1 M HCl ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Empedans Eğrileri Şekil 4.29'da verilmiştir





**Şekil 4.29.** MEPYNA Bileşiğinin 0,1 M HCl Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri

Şekil 4.29'da görüldüğü gibi derişim arttıkça  $R_t$  ve buna bağlı olarak inhibitör etkinliği değerleri artmaktadır. Yük transfer direncini veren  $R_t$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.13'de verilmiştir.

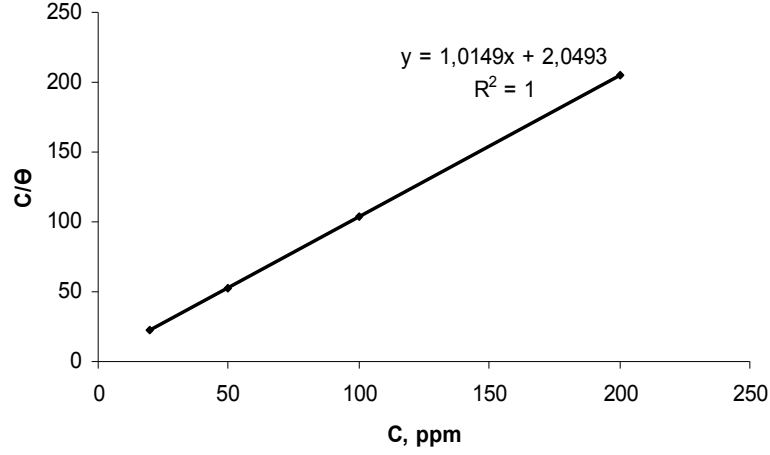
**Çizelge 4.13.** Pirincin 0.1 M HCl Ortamında Farklı Derişimlerde MEPYNA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri

Derişim (ppm)	$R_t$ ( $\Omega$ )	$\eta$ (%)	$-E_{kor}$ (mV)	$I_{kor}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\eta$ (%)
0	10	-	412	646.1	-
20	12	37.5	506	71.8	88.9
50	13	44.4	513	32.8	94.9
100	13,5	47.4	500	21.3	96.7
200	14,5	52.4	518	15.9	97.5

Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Çizelge 4.13'de bulunan sonuçlara göre derişim arttıkça korozyon hızı azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkisi 200 ppm'de tafel ekstrapolasyon yöntemiyle %97.5, empedans yöntemiyle %52.4 olarak hesaplanmıştır.

#### 4.3.5.3. Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 4.30' da görüldüğü gibi  $C/\Theta - C$  grafiğinin bir doğru vermesi inhibitörlerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Grafikten hesaplanan  $K_{ads}$  ve  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  değerleri Çizelge 4.14'de verilmiştir.



**Şekil 4.30.** MEPYNA Bileşiğinin 0,1 M HCl Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Yukarıda verilen tablo ve grafiklerden görüleceği üzere, çalışılan schiff bazları asidik ortamda iyi birer inhibitör etkisi göstermektedir.

Tafel eğrilerinden de görüldüğü gibi inhibitörler hem anodik hem de katodik akım yoğunluklarını düşürmektedir. PSA, MPYSA, MPYNA, HPYSA ve MEPYNA korozyon potansiyelini negatif değerlere kaydırmaktadır. Bu sonuçlar inhibitörlerin karma inhibitör olarak davrandığını, ancak katodik korozyon reaksiyonu üzerinde daha etkin olduklarını göstermektedir.

İnhibisyon etkileri karşılaştırıldığında; MEPYNA >PSA>MPYSA> HPYSA > MPYNA olduğu görülür.

Serbest elektronlara sahip azot atomu içeren schiff bazları, asitli ortamlarda (-C=N-) azot atomu üzerindeki elektronları kullanarak bir  $H^+$  iyonu bağlar ve protonlanmış molekül net bir pozitif yük kazanarak katyonik karakterli hale geçer. İlk olarak çözeltilde metal yüzeyine klorür iyonları adsorplanır ve metal yüzeyi negatif yüklerle yüklenir daha sonra asidik ortamda protonlanmış olarak

bulunan inhibitör molekülleri klorür iyonları üzerinden metal yüzeyine adsorplanabilir.

Asidik ortamda inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonları iki farklı şekilde gerçekleşir. Protonlanmış inhibitör molekülü anyon kaplı yüzeylere katyonik formu ile elektrostatik olarak adsorplanır. Protonlanmış azot atomu dışında inhibitör moleküllerinin yapısında bulunan diğer N ve O gibi ortaklanmamış elektronlara sahip atomlar ek adsorpsiyon merkezi olarak davranırlar ve ortaklanmamış elektronlarını metal yüzeyi ile ortaklaşa kullanarak adsorplanabilirler. Dolayısıyla asidik ortamda hem fiziksel adsorpsiyon hem de kimyasal adsorpsiyon söz konusudur.

PSA bileşiğinin yapısında protonlanan imin grubundaki azot atomu dışında ortaklanmamış elektronlara sahip bir O atomu, MPYSA, MPYNA, HPYSA ve MEPYNA bileşiklerinin yapısında ise protonlanan imin grubundaki azot atomu dışında ortaklanmamış elektronlara sahip O ve N atomları bulunmaktadır. Bu nedenle PSA, MPYSA, MPYNA, HPYSA, MEPYNA molekülleri metal yüzeyine hem protonlanmış halde elektrostatik olarak hem de protonlanan azot atomu dışındaki O ve N atomlarının üzerindeki serbest elektronlarını metal yüzeyi ile ortaklaşa kullanarak adsorplanırlar ve böylece yüksek inhibisyon etkisi gösterirler.

Deneysel verilerden çizilen  $C/\theta - C$  grafiğinin doğrusal olması 0,1 M HCl çözeltisi içinde inhibitör moleküllerinin pirinç yüzeyine adsorpsiyonlarının Langmuir adsorpsiyon izotermine göre gerçekleştiğini göstermektedir.

**Çizelge 4.14.** Schiff Bazlarının 0.1 M HCl Ortamında Belirlenen Adsorpsiyon Denge Sabiti ( $K_{ads}$ ) ve Adsorpsiyon Serbest Enerjileri ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ )

İnhibitör	$K_{ads}$ (L/mol)	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ/mol)
PSA	13149.4	-33.5
MPYSA	16112	-33.9
MPYNA	8122	-32.3
HPYSA	7704	-32.1
MEPYNA	127856	-39.1

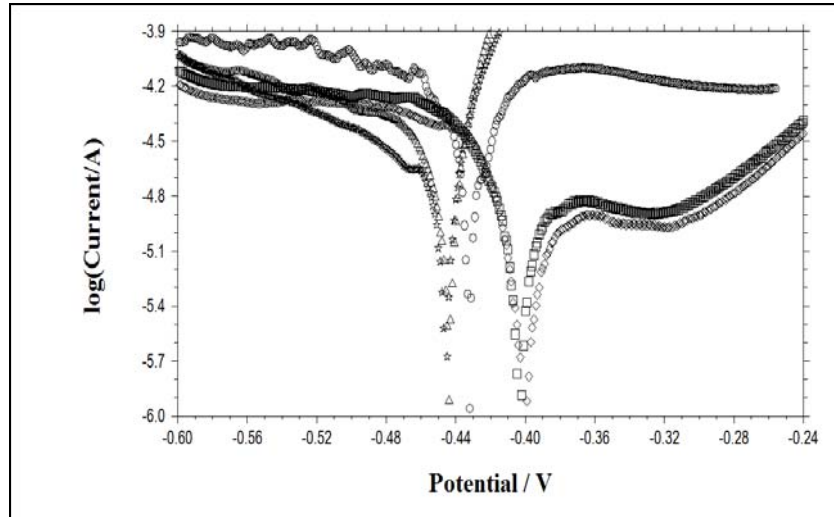
Çizelge 4.14'de görüldüğü üzere  $\Delta G_{ads}$  değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon serbest enerjisi değerleri ile inhibitör etkinlikleri kıyaslandığında inhibitör etkinliği arttıkça adsorpsiyon serbest enerjisinin azaldığı görülmektedir.

#### 4.4. 0,1 M NaOH Ortamında

##### 4.4.1. N-fenil salisaldimin (PSA)

###### 4.4.1.1. Tafel Eğrileri

Pirincin 0.1 M NaOH ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Tafel Eğrileri Şekil 4.31'de verilmiştir.

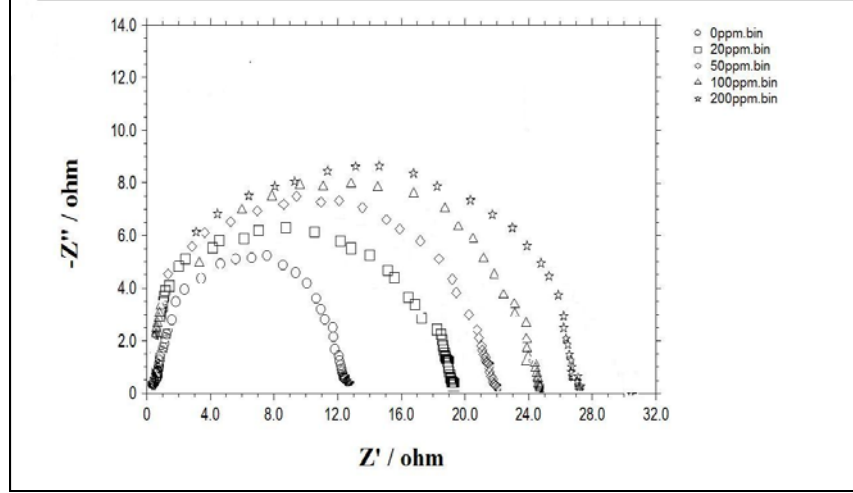


**Şekil 4.31.** PSA Bileşiminin 0,1 M NaOH Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri

Şekil 4.31'de de görüldüğü gibi inhibitör derişimi arttıkça akım yoğunlukları küçülmekte ve korozyon potansiyeli,  $E_{kor}$ , değerleri negatif potansiyellere kaymaktadır. Korozyon hızını veren  $I_{kor}$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.15'de verilmiştir.

#### 4.4.1.2.AC Empedans Ölçümleri

Pirincin 0.1 M NaOH ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Empedans Eğrileri Şekil 4.32'de verilmiştir



**Şekil 4.32.** PSA Bileşiğinin 0,1 M NaOH Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri

Şekil 4.32'de görüldüğü gibi derişim arttıkça  $R_t$  ve buna bağlı olarak inhibitör etkinliği değerleri artmaktadır. Yük transfer direncini veren  $R_t$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.15'de verilmiştir.

**Çizelge 4.15.** Pirincin 0.1 M NaOH Ortamında Farklı Derişimlerde PSA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri

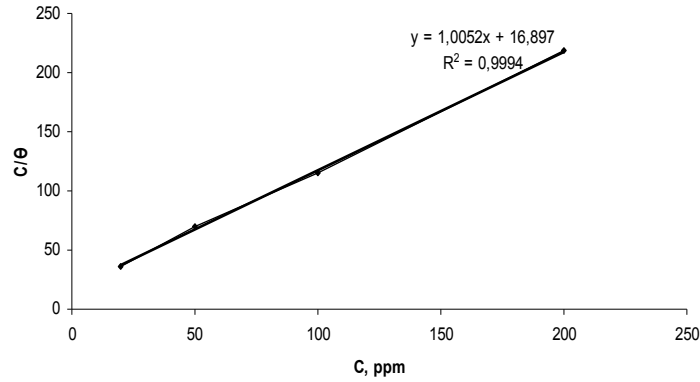
Derişim (ppm)	$R_t$ ( $\Omega$ )	$\eta$ (%)	$-E_{kor}$ (mV)	$I_{kor}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\eta$ (%)
0	13	-	432	935.7	-
20	20	35	446	413.1	55.9
50	22	40.9	444	265.7	71.6
100	25	48.0	404	126.1	86.5
200	27	51.9	401	78.3	91.6

Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Çizelge 4.15'de bulunan sonuçlara göre derişim arttıkça korozyon hızı azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkisi 200 ppm'de tafel

ekstrapolasyon yöntemiyle %91.6, empedans yöntemiyle %51.9 olarak hesaplanmıştır.

#### 4.4.1.3. Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 4.33' de görüldüğü gibi  $C/\theta - C$  grafiğinin bir doğru vermesi inhibitörlerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Grafikten hesaplanan  $K_{ads}$  ve  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  değerleri Çizelge 4.20'de verilmiştir.



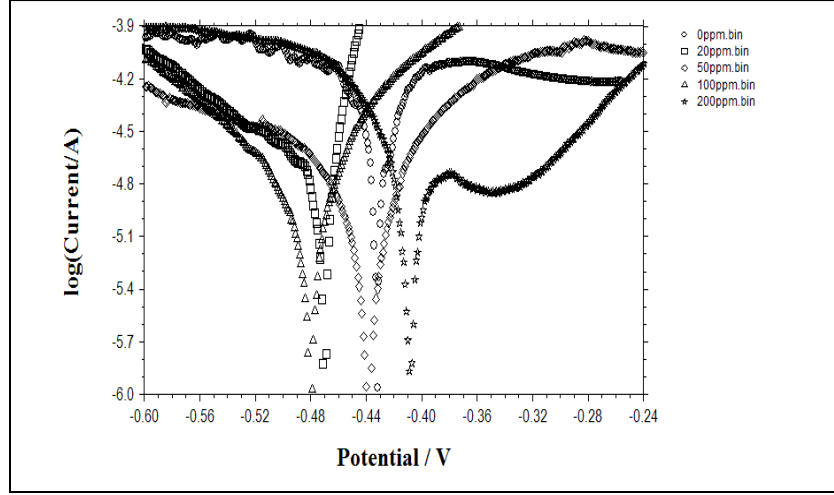
**Şekil 4.33.** PSA Bileşiğinin 0,1 M NaOH Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

#### 4.4.2. N-(6-metil-2-piridil)salisaldimin (MPYSA)

##### 4.4.2.1. Tafel Eğrileri

Pirincin 0.1 M NaOH ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Tafel Eğrileri Şekil 4.34'de verilmiştir.

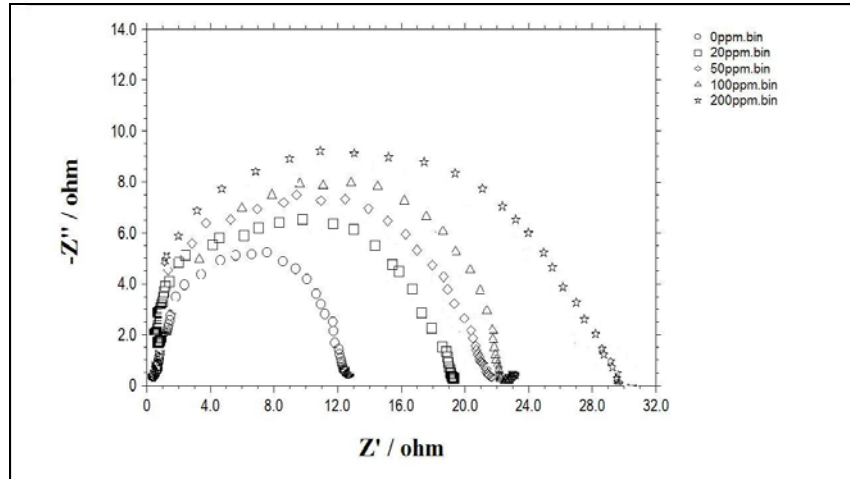
Şekil 4.34'de de görüldüğü gibi inhibitör derişimi arttıkça akım yoğunlukları küçülmekte ve korozyon potansiyeli,  $E_{kor}$ , değerleri negatif potansiyellere kaymaktadır. Korozyon hızını veren  $I_{kor}$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.16'da verilmiştir.



**Şekil 4.34.** MPYSA Bileşiminin 0,1 M NaOH Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri

#### 4.4.2.2.AC Empedans Ölçümleri

Pirincin 0.1 M NaOH ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Empedans Eğrileri Şekil 4.35'de verilmiştir.



**Şekil 4.35.** MPYSA Bileşiminin 0,1 M NaOH Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri

Şekil 4.35'de görüldüğü gibi derişim arttıkça  $R_t$  ve buna bağlı olarak inhibitör etkinliği değerleri artmaktadır. Yük transfer direncini veren  $R_t$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.16' da verilmiştir.

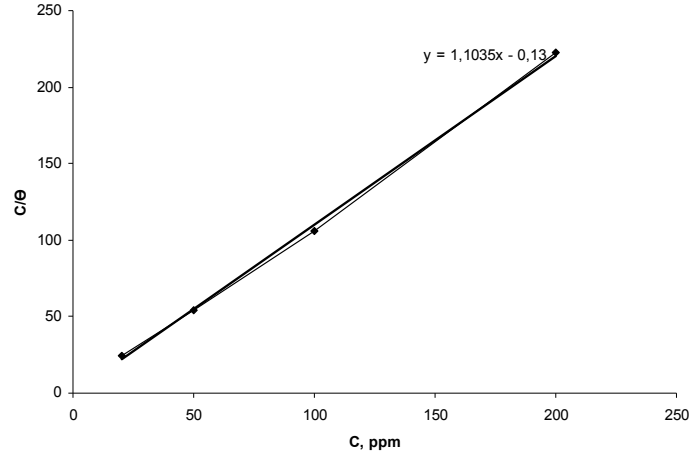
Şekil 4.34, Şekil 4.35 ve Çizelge 4.16'da bulunan sonuçlara göre derişim arttıkça korozyon hızı azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkisi 200 ppm'de tafel ekstrapolasyon yöntemiyle %94.2, empedans yöntemiyle %56.7 olarak hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.16.** Pirincin 0.1 M NaOH Ortamında Farklı Derişimlerde MPYSA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri

Derişim (ppm)	$R_t$ ( $\Omega$ )	$\eta$ (%)	$-E_{kor}$ (mV)	$I_{kor}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\eta$ (%)
0	13	-	432	935.7	-
20	20	35	470	178.7	80.9
50	22	40.9	408	94.9	89.9
100	23	43.5	439	75.7	91.9
200	30	56.7	480	54.1	94.2

#### 4.4.2.3. Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 4.36' da görüldüğü gibi  $C/\theta - C$  grafiğinin bir doğru vermesi inhibitörlerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Grafikten hesaplanan  $K_{ads}$  ve  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  değerleri Çizelge 4.20'de verilmiştir.



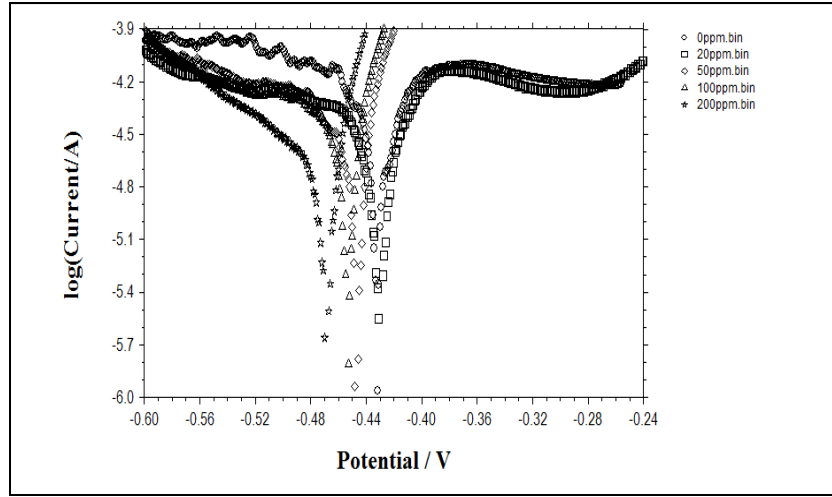
**Şekil 4.36.** MPYSA Bileşğinin 0,1 M NaOH Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi



#### 4.4.3. N-(6-metil-2-piridil)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MPYNA)

##### 4.3.3.1. Tafel Eğrileri

Pirincin 0.1 M NaOH ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Tafel Eğrileri Şekil 4.37' de verilmiştir.



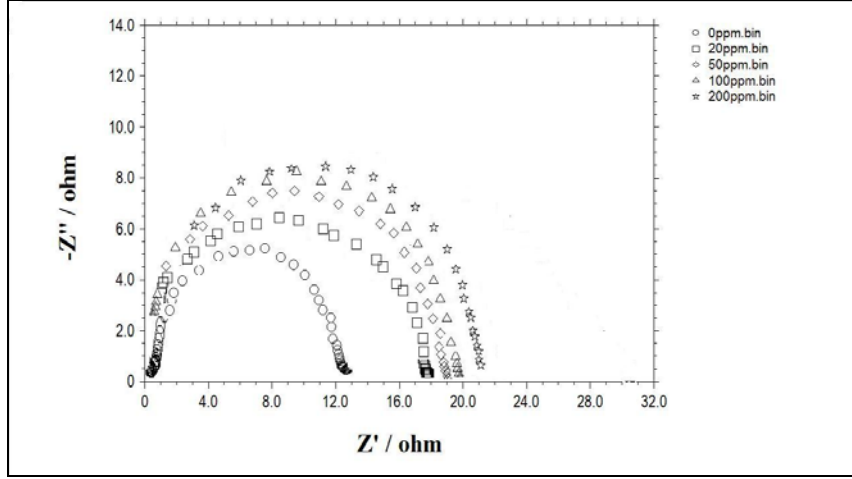
**Şekil 4.37.** MPYNA Bileşiğinin 0,1 M NaOH Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri

Şekil 4.37'de de görüldüğü gibi inhibitör derişimi arttıkça akım yoğunlukları küçülmekte ve korozyon potansiyeli,  $E_{kor}$ , değerleri negatif potansiyellere kaymaktadır. Korozyon hızını veren  $I_{kor}$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.17'de verilmiştir.

##### 4.4.3.2.AC Empedans Ölçümleri

Pirincin 0.1 M NaOH ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Empedans Eğrileri Şekil 4.38'de verilmiştir.

Şekil 4.38'de görüldüğü gibi derişim arttıkça  $R_t$  ve buna bağlı olarak inhibitör etkinliği değerleri artmaktadır. Yük transfer direncini veren  $R_t$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.17'de verilmiştir.



**Şekil 4.38.** MPYNA Bileşiminin 0,1 M NaOH Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri

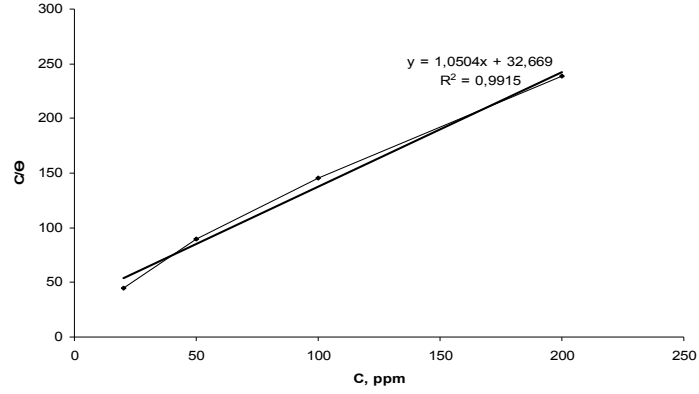
**Çizelge 4.17.** Pirincin 0.1 M NaOH Ortamında Farklı Derişimlerde MPYNA İçeren Çözellilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri

Derişim (ppm)	$R_t$ ( $\Omega$ )	$\eta$ (%)	$-E_{kor}$ (mV)	$I_{kor}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\eta$ (%)
0	13	-	432	935.7	-
20	18	27.8	429	522.2	44.2
50	19	31.6	447	415.3	55.6
100	20	35.0	454	293.4	68.6
200	21	38.1	468	150.9	83.9

Şekil 4.37, Şekil 4.38 ve Çizelge 4.17’de bulunan sonuçlara göre derişim arttıkça korozyon hızı azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkisi 200 ppm’de tafel ekstrapolasyon yöntemiyle %83.9, empedans yöntemiyle %38.1 olarak hesaplanmıştır.

#### 4.4.3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 4.39’ da görüldüğü gibi  $C/\theta - C$  grafiğinin bir doğru vermesi inhibitörlerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Grafikten hesaplanan  $K_{ads}$  ve  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  değerleri Çizelge 4.20’de verilmiştir.

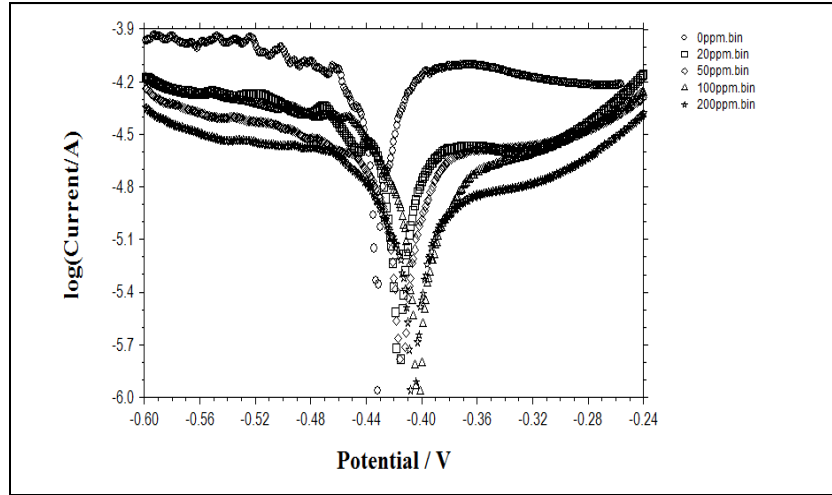


**Şekil 4.39.** MPYNA Bileşiğinin 0,1 M NaOH Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

#### 4.4.4. N-(3-hidroksi-2-piridil)salisaldimin (HPYSA)

##### 4.4.4.1. Tafel Eğrileri

Pirincin 0.1 M NaOH ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Tafel Eğrileri Şekil 4.40'da verilmiştir.

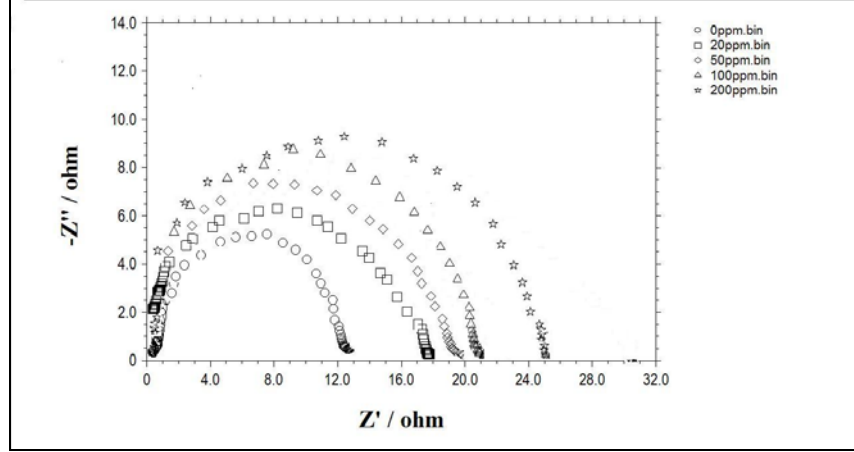


**Şekil 4.40.** HPYSA Bileşiğinin 0,1 M NaOH Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri

Şekil 4.40'da da görüldüğü gibi inhibitör derişimi arttıkça akım yoğunlukları küçülmekte ve korozyon potansiyeli,  $E_{kor}$ , değerleri pozitif potansiyellere kaymaktadır. Korozyon hızını veren  $I_{kor}$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.18' de verilmiştir.

#### 4.4.4.2. AC Empedans Ölçümleri

Pirincin 0.1 M NaOH ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Empedans Eğrileri Şekil 4.41'de verilmiştir.



**Şekil 4.41.** HPYSA Bileşiğinin 0,1 M NaOH Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri

Şekil 4.41'de görüldüğü gibi derişim arttıkça  $R_t$  ve buna bağlı olarak inhibitör etkinliği değerleri artmaktadır. Yük transfer direncini veren  $R_t$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.18'de verilmiştir.

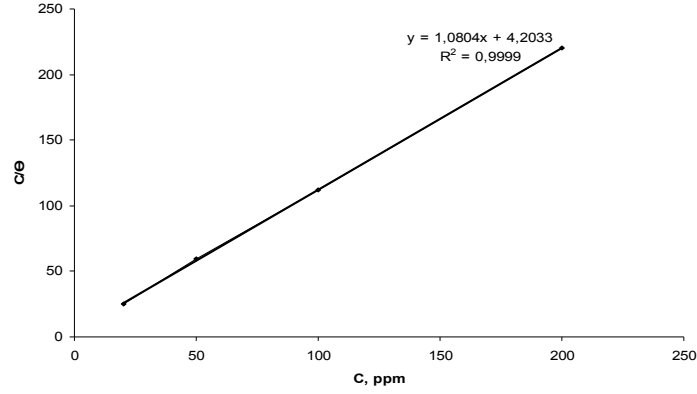
**Çizelge 4.18.** Pirincin 0.1 M NaOH Ortamında Farklı Derişimlerde HPYSA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri

Derişim (ppm)	$R_t$ ( $\Omega$ )	$\eta$ (%)	$-E_{kor}$ (mV)	$I_{kor}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\eta$ (%)
0	13	-	432	935.7	-
20	18	27.8	416	188.8	79.8
50	20	35.0	414	147.6	84.2
100	21	38.1	403	98.9	89.4
200	25	48.0	406	85.4	90.8

Şekil 4.40, Şekil 4.41 ve Çizelge 4.18'de bulunan sonuçlara göre derişim arttıkça korozyon hızı azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkisi 200 ppm'de tafel ekstrapolasyon yöntemiyle % 90,8, empedans yöntemiyle % 48 olarak hesaplanmıştır.

#### 4.4.4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 4.42' de görüldüğü gibi  $C/\Theta - C$  grafiğinin bir doğru vermesi inhibitörlerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Grafikten hesaplanan  $K_{ads}$  ve  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  değerleri Çizelge 4.20'de verilmiştir.

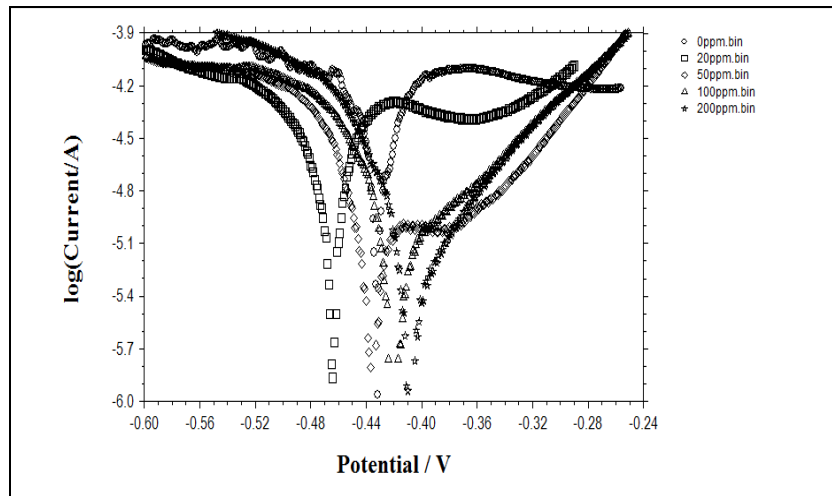


Şekil 4.42. HPYSA Bileşiğinin 0,1 M NaOH Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

#### 4.4.5. N-(3-piridil metilen)-2-hidroksi-1-naftaldimin (MEPYNA)

##### 4.4.5.1. Tafel Eğrileri

Pirincin 0.1 M NaOH ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Tafel Eğrileri Şekil 4.43'da verilmiştir.

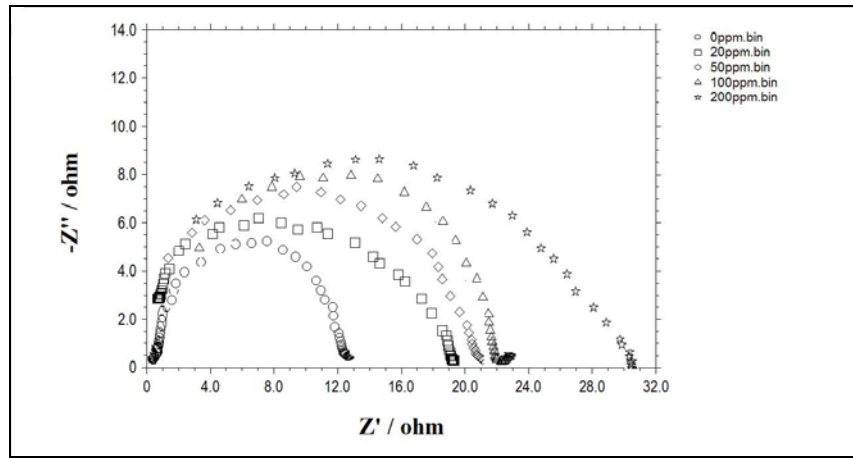


Şekil 4.43. MEPYNA Bileşiğinin 0,1 M NaOH Ortamında Derişime Bağlı Elde Edilen Tafel Eğrileri

Şekil 4.43'de de görüldüğü gibi inhibitör derişimi arttıkça akım yoğunlukları küçülmekte ve korozyon potansiyeli,  $E_{kor}$ , değerleri negatif potansiyellere kaymaktadır. Korozyon hızını veren  $I_{kor}$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.19'da verilmiştir.

#### 4.4.5.2. AC Empedans Ölçümleri

Pirincin 0.1 M NaOH ve bu ortama 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm inhibitör ilave edilerek hazırlanan çözeltilerden elde edilen Empedans Eğrileri Şekil 4.44'de verilmiştir



**Şekil 4.44.** MEPYNA Bileşiminin 0,1 M NaOH Ortamında Derişime Bağlı Empedans Eğrileri

Şekil 4.44'de görüldüğü gibi derişim arttıkça  $R_t$  ve buna bağlı olarak inhibitör etkinliği değerleri artmaktadır. Yük transfer direncini veren  $R_t$  değerleri ile bu değerlerden hesaplanan inhibitör etkinlikleri Çizelge 4.19'da verilmiştir.

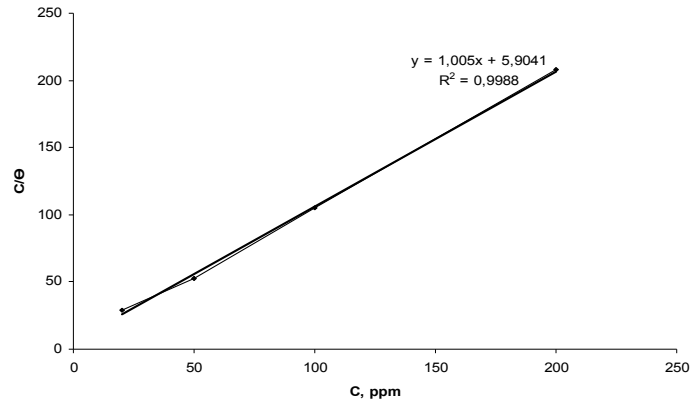
**Çizelge 4.19.** Pirincin 0.1 M NaOH Ortamında Farklı Derişimlerde MEPYNA İçeren Çözeltilerinde Tafel Ekstrapolasyon ve AC Empedans Yöntemiyle Elde Edilen İnhibitör Etkinliği Değerleri

Derişim (ppm)	$R_t$ ( $\Omega$ )	$\eta$ (%)	$-E_{kor}$ (mV)	$I_{kor}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\eta$ (%)
0	13	-	432	935.7	-
20	20	35.0	464	296.5	68.3
50	22	40.9	436	51.3	94.5
100	22	40.9	421	47.7	94.9
200	31	58.1	409	35.6	96.2

Şekil 4.43, Şekil 4.44 ve Çizelge 4.19'da bulunan sonuçlara göre derişim arttıkça korozyon hızı azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkisi 200 ppm'de tafel ekstrapolasyon yöntemiyle %96.2, empedans yöntemiyle %58.1 olarak hesaplanmıştır.

#### 4.4.5.3. Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 4.45' de görüldüğü gibi C/Θ - C grafiğinin bir doğru vermesi inhibitörlerin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermektedir. Grafikten hesaplanan  $K_{ads}$  ve  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  değerleri Çizelge 4.20'de verilmiştir.



**Şekil 4.45.** MEPYNA Bileşğinin 0,1 M NaOH Ortamında Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Tafel eğrilerinden de görüldüğü gibi inhibitörler hem anodik hem de katodik akım yoğunluklarını düşürmektedir. HPYSA korozyon potansiyelini pozitif değerlere, MPYSA ve MPYNA negatif değerlere, PSA ve MEPYNA ise önce negatif daha sonra pozitif değerlere kaydırmaktadır. Bu sonuçlar inhibitörlerin karma inhibitör olarak davrandığını, ancak HPYSA bileşğinin anodik korozyon reaksiyonu, MPYSA ve MPYNA bileşiklerinin katodik korozyon reaksiyonu, PSA ve MEPYNA bileşiklerinin ise hem anodik hemde katodik korozyonu üzerinde daha etkin olduklarını göstermektedir.

0,1 M NaOH ortamında inhibisyon etkileri karşılaştırıldığında; MEPYNA >MPYSA>PSA> HPYSA > MPYNA olduğu görülür.

Schiff bazları 0,1 M NaOH ortamında da, nötr ortamda olduğu gibi yapısında bulunan imin grubu ve diğer N ve O atomları üzerlerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerini metale vererek koordine kovalent bağ oluşumu ile kompleks bileşikler meydana getirirler. Oluşan bu koordinasyon bileşikler kararlı bir adsorpsiyon tabakası oluşturmakta ve metal ile ortamın temasını zayıflatıp korozyonun yavaşlamasını sağlayarak etkin birer inhibitör özelliği göstermektedir.

**Çizelge 4.20.** Schiff Bazlarının 0.1 M NaOH Ortamında Belirlenen Adsorpsiyon Denge Sabiti ( $K_{ads}$ ) ve Adsorpsiyon Serbest Enerjileri ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ )

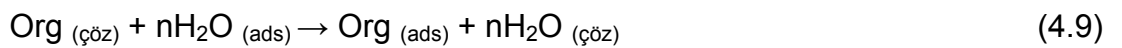
İnhibitör	$K_{ads}$ (L/mol)	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ/mol)
PSA	11631.4	-33.2
MPYSA	123511.2	-37.0
MPYNA	8019.8	-32.2
HPYSA	50932	-36.8
MEPYNA	44278	-36.5

Schiff bazlarındaki –OH grupları, bazik ortamlarda bir protonunu kaybederek negatif yük kazanıp anyonik karakterli hale geçer. Böylece imin grubundaki azot atomu ile beraber metalle kolayca kompleks oluştururlar. Ayrıca bir proton kaybederek daha bazik karakter kazanan –OH grupları metalle daha güçlü koordine kovalent bağ oluştururlar.

DeneySEL verilerden çizilen  $C/\theta - C$  grafiğinin doğrusal olması 0,1 M NaOH çözeltisi içinde inhibitör moleküllerinin pirinç yüzeyine adsorpsiyonlarının Langmuir adsorpsiyon izotermine göre gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 4.20’de görüldüğü gibi  $\Delta G_{ads}$  değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

Organik bir molekülün metal/çözelti ara yüzeyinde adsorpsiyonu çözelti içerisindeki organik moleküllerin metal yüzeyindeki su molekülleri ile yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşmektedir.





Burada Org<sub>(çöz)</sub> ve Org<sub>(ads)</sub> sırasıyla çözelti içinde bulunan ve metal yüzeyine adsorblanmış olan organik molekülleri, H<sub>2</sub>O<sub>(ads)</sub> metal yüzeyindeki su molekülleri ve n bir organik molekül ile yer değiştiren su molekülü sayısıdır. Organik moleküllerin su molekülleri ile yer değiştirmeleri organik molekül ile metal arasındaki etkileşime bağlıdır. Bununla birlikte bir organik molekül ile yer değiştirecek su molekülü sayısı organik molekülün büyüklüğüne ve metal yüzeyine doğru olan yönelmesine bağlıdır.

Bazik ortamda pirincin korozyonunda ilk oksidasyon ürünü Cu<sub>2</sub>O olup, aşağıdaki şekilde gerçekleşir(81);



Bazik çözeltilerde pirinç yüzeyinin tam bileşimini belirlemek çok zordur ve bazı yazarlar bazik çözeltilerde pirinç yüzeyinde düşük potansiyellerde genelde ZnO tabakasının oluştuğunu ileri sürmüşlerdir(82-84). Aynı zamanda, oluşan yüzey tabakasının bileşimi potansiyele bağlıdır. Negatif potansiyellerde ZnO ve Zn(OH)<sub>2</sub> oluşurken, yüksek potansiyellerde Cu<sub>2</sub>O, CuO ve Cu(OH)<sub>2</sub> meydana gelir(85).

## 5. SONUÇ

-Çalışılan schiff bazlarının tümü hem nötr hem de asidik ve bazik ortamda iyi birer inhibitör etkisi göstermektedir.

-Yapılan deneylerde derişim arttıkça inhibisyon etkinliğinin arttığı görülmektedir.

-0.1 M NaCl ortamında, en yüksek inhibisyon etkisini 200 ppm'de MPYSA bileşigi göstermiştir. Tafel eğrisinden bulunan inhibitör etkinliği %96, Empedans yöntemiyle bulunan inhibitör etkinliği %56'dır. Her iki yöntemlede en yüksek inhibisyon etkisini MPYSA bileşiginin gösterdiği görülmektedir.

-0.1 M HCl ortamında ise en yüksek inhibisyon etkisini 200ppm'de MEPYNA bileşigi göstermiştir. Tafel eğrisinden bulunan inhibitör etkinliği %97.5, Empedans yöntemiyle bulunan inhibitör etkinliği %52.4'dir. Her iki yöntemlede en yüksek inhibisyon etkisini MEPYNA bileşiginin gösterdiği görülmüştür.

-0.1 M NaOH ortamında en yüksek inhibisyon etkisini 200 ppm'de MEPYNA bileşigi göstermiştir. Tafel eğrisinden bulunan inhibitör etkinliği %96.2, Empedans yöntemiyle bulunan inhibitör etkinliği %58.1'dir. Her iki yöntemlede en yüksek inhibisyon etkisini MEPYNA bileşiginin gösterdiği görülmüştür.

-Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile elde edilen inhibitör etkinliği değerleri empedans yöntemiyle elde edilen inhibitör etkinliği değerleri ile aynı olmamakla birlikte, her iki yöntemle bulunan sonuçlar aynı sıralamayı izlemektedir. Empedans yönteminde korozyon hızı direnç ölçümü üzerinden, tafel ekstrapolasyon yönteminde ise korozyon hızı akım ölçümü ile bulunduğundan her iki yöntemle elde edilen değerlerin farklı olması doğaldır.

-Çalışılan schiff bazlarında inhibisyon etkinliği şu sırada azalmaktadır.

0.1 M NaCl ortamında; MPYSA> MPYNA >PSA>MEPYNA>HPYSA

0.1 M HCl ortamında; MEPYNA >PSA>MPYSA> HPYSA > MPYNA

0.1 M NaOH ortamında; MEPYNA >MPYSA >PSA >HPYSA >MPYNA

-Çalışılan schiff bazların inhibisyon etkilerindeki farklılık schiff bazlarının farklı molekül yapılarına ve içerdiği fonksiyonel gruplara bağlıdır.

-Tafel eğrilerinden, hem anodik hemde katodik akımların küçülmesi bu bileşiklerin karma inhibitör olarak davrandığını göstermektedir.

-Tüm bileşikler Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluk göstermektedir. Bu da yüzeyde monomoleküler bir tabakanın olduğunu işaret etmektedir.

-Adsorpsiyon reaksiyonu spontane ve ekzotermik bir reaksiyondur. Adsorpsiyon serbest enerjisi ( $\Delta G_{ads}$ ), bileşiklerin metal yüzeyine fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonla tutunduğunu göstermektedir.

-Çalışılan inhibitörlerin pirincin korozyonunu önlemede alternatif ve etkin bir materyal olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

1. Aksüt A.A., İnhibitörler ve Bunların Korozyonu Önleme Mekanizması, TSE Standart Dergisi, 21: 18-33,1982.
2. Asan A., Kabasakaloğlu, M., Işıklan, M., Kılıç, Z., Corrosion inhibition of brass in presence of terdentate ligands in chloride solution, Corrosion Science, 47: 1534-1544, 2005.
3. Trabanelli G., Inhibitors: An old remedy for a new challenge, Corrosion, 47: 410-419, 1991.
4. Shokry H., Yuasa M., Sekine I., Issa R.M. El-Baradie, H.Y. and Gomma G.K., Corrosion inhibition of mild steel by schiff base compounds in various aqueous solutions: part 1, Corrosion Science, 40 (12): 2173-2186, 1998.
5. Emregül K.C. and Atakol O., Corrosion inhibition of mild steel with Schiff base compounds in 1 M HCl, Materials Chemistry and Physics, 82: 188-193, 2003.
6. Bilgiç S. and Çalışkan N., The effect of N-(1-toluidine) salicylaldimine on the corrosion of austentic chromium- nickel steel, Applied Surface Science, 152: 107-114, 1999.
7. Emregül K.C., Kurtaran R. and Atakol O., An investigation of chloride-substituted Schiff bases as corrosion inhibitors for steel, Corrosion Science, 45: 2803-2817, 2003.
8. Gomma G.K. and Wahdan M.H., Effect of cyanine dye-solvent interaction on the electrochemical corrosion behaviour of low-carbon steel in acid medium, Materials Chemistry and Physics, 40 (2): 119-125, 1995.
9. Li S., Chen S., Lei S., Ma H., Yu R. and Liu D., Investigation on some Schiff Bases in HCl as Corrosion Inhibitors foe Copper, Corrosion Science, 41: 1273-1287, 1999.

- 10.** Agrawal Y.K., Talati J.D., Shah M.D., Desai M.N. and Shah N.K., Schiff bases of ethylenediamine as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid, *Corrosion Science*, 46 (3): 633-651, 2004.
- 11.** Hosseini M.G., Mertens S.F.L., Ghorbani M. and Arshadi M.R., Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media, *Materials Chemistry and Physics*, 78 (3): 800-808, 2003.
- 12.** Üneri S., *Korozyon ve Önlenmesi*, Korozyon Derneği, Poyraz Ofset, Ankara, 1998.
- 13.** Erbil M., *Korozyon*, Segem Yayınları, Ankara, 1984.
- 14.** Aksüt A.A., *İnhibitörler ve bunların korozyonu önleme mekanizmaları*, Standart Ekonomik ve Teknik Dergi, 1982.
- 15.** Machnikova E., Kenton H.W. and Hackerman N., Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid by furan derivatives, *Electrochimica Acta*, 53 (20): 6024-6032, 2008.
- 16.** Antropov L.I., *Theoretical Electrochemistry*, Mir Publishers, Moskova, 1977.
- 17.** El-Taib Heakal F. and Haruyama S., Impedance studies of the inhibitive effect of benzotriazole on the corrosion of copper in sodium chloride medium, *Corrosion Science*, 20 (7): 887-898, 1980.
- 18.** Metikos-Hukovic M., Grubac Z. and Stupnisk-Lisac E., Organic corrosion inhibitors for aluminum in perchloric acid, *Corrosion Science*, 50 (2): 106-112, 1994.
- 19.** Ukpe U.J., Ibok U.J., Ita B.I., Offiong O.E. and Ebenso E.E., Inhibitory action of methyl and phenyl thiosemicarbazone derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid, *Materials Chemistry and Physics*, 40 (2): 87-93, 1995.
- 20.** Tadros A.B. and Abd-el-Nabey B.A., Inhibition of the acid corrosion of steel by 4-amino-3-hydrazino-5-thio-1,2,4-triazoles, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 246 (2): 433-439, 1998.

- 21.** Aouniti A., Hammouti B., Brighli M., Kertit S., Berhili F., El-Kadiri S. and Ramdani A., Inhibition of the acid corrosion of iron with new pyrazole derivatives, *Journal of Chemical Physics*, 93: 1262-1280, 1996.
- 22.** Kertit S. and Hammouti B., Corrosion inhibition of iron in 1M HCl by 1-phenyl-5-mercapto-1,2,3,4-tetrazole, *Applied Surface Science*, 93 (1): 59-66, 1996.
- 23.** Bouayed M., Rabaa H., Shiri A., Saillard J.Y., Ben Bachir A. and Le Beuze A., Experimental and theoretical study of organic corrosion inhibitors on iron in acidic medium, *Corrosion Science*, 41: 501-517, 1998.
- 24.** Cheng X.L., Ma H.Y., Chen S.H., Ye R., Chen X. and Yao Z.M., Corrosion of stainless steels in acid solutions with organic sulfur-containing compounds, *Corrosion Science*, 41 (2): 321-333, 1998.
- 25.** Raicheva S.N., Aleksiev B.V. and Sokolova E.I., The effect of the chemical structure of some nitrogen- and sulphur-containing organic compounds on their corrosion inhibiting action, *Corrosion Science*, 34 (2): 343-350, 1993.
- 26.** Schweinsberg D.P. and Ashworth V., The inhibition of the corrosion of pure iron in 0.5 M sulphuric acid by n-alkyl quaternary ammonium iodides, *Corrosion Science*, 28 (6): 539-545, 1988.
- 27.** Costa J.M. and Luch J.M.L., The use of quantum mechanics calculations for the study of corrosion inhibit, *Corrosion Science*, 24: 929-933, 1984.
- 28.** Dus B. and Smialowska Z.S., Double layer capacitance measurements of inhibitive properties in HCl of some phosphoorganic compounds, *Corrosion*, 25: 1969.
- 29.** Ajmal M., Mideen A.S. and Qurasihi M.A., 2-hydrazino-6-methyl-benzothiazole as an effective inhibitor for the corrosion of mild steel in acidic solutions, *Corrosion Science*, 36 (1): 79-84, 1994.

- 30.** Emregül K.C., Akay A.A. and Atakol O., The corrosion inhibition of steel with Schiff base compounds in 2 M HCl, *Materials Chemistry and Physics*, 93: 325-329, 2005.
- 31.** Hasanov R., Sadıkoğlu M. and Bilgiç S., Electrochemical and quantum chemical studies of some Schiff bases on the corrosion of steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, *Applied Surface Science*, 253 (8): 3913-3921, 2007.
- 32.** Ashassi-Sorkhabi H., Shaabani B. and Seifzadeh D., Corrosion inhibition of mild steel by some schiff base compounds in hydrochloric acid, *Applied Surface Science*, 239 (2): 154-164, 2005.
- 33.** Emregül K.C. and Havyalı M., Studies on the effect of a newly synthesized Schiff base compound from phenazone and vanillin on the corrosion of steel in 2 M HCl, *Corrosion Science*, 48 (4): 797-812, 2006.
- 34.** Yurt A., Balaban A., Kandemir S., Bereket G. and Erk B., Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel, *Materials Chemistry and Physics*, 85: 420-426, 2004.
- 35.** Ehteshamzade M., Shahrabi T. and Hosseini M.G., Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium, *Applied Surface Science*, 252 (8): 2949-2959, 2006.
- 36.** Ashassi-Sorkhabi H., Shaabani B. and Seifzadeh D., Corrosion inhibition of mild steel by some schiff base compounds in hydrochloric acid, *Applied Surface Science*, 239 (2): 154-164, 2005.
- 37.** Ashassi-Sorkhabi H., Shaabani B. and Seifzadeh D., Effect of some pyrimidinic Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Electrochimica Acta*, 50: 3446-3452, 2005.
- 38.** Aytaç A., Özmen Ü. and Kabasakaloğlu M., Investigation of some Schiff bases as acidic corrosion of alloy AA3102, *Materials Chemistry and Physics*, 89 (1): 176-181, 2005.

- 39.** Talati J.D., Desai M.N. and Shah N.K., Meta-Substituted aniline-N-salicylidenes as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid, *Materials Chemistry and Physics*, 93 (1): 54-64, 2005.
- 40.** Küstü C., Emregül K.C. and Atakol, O., Schiff bases of increasing complexity as mild steel corrosion inhibitors in 2 M HCl, *Corrosion Science*, 49 (7): 2800-2814, 2007.
- 41.** Emregül K.C. and Atakol O., Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl solution with Schiff base compounds and derivatives, *Materials Chemistry and Physics*, 83: 373-379, 2004.
- 42.** Emregül K.C., Düzgün E. and Atakol O., The application of some polydentate schiff base compounds containing aminic nitrogens as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media, *Corrosion Science*, 48 (10): 3243-3260, 2006.
- 43.** Yurt A., Bereket G. and Kıvrak F., Effect of schiff bases containing pyridyl group as corrosion inhibitors for low carbon steel in 0.1 M HCl, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35 (10): 1025-1032, 2005.
- 44.** Bilgiç S. and Çalışkan N., An investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for austenitic chromium-nickel steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 (1): 79-83, 2001.
- 45.** Yurt, A., Ulutaş, S., Dal, H., Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases, *Applied Surface Science*, 253 (2): 919-925, 2006.
- 46.** Asan A., Soylu S., Kıyak T. and Yıldırım F., Investigation on some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel, *Corrosion Science*, 48 (12): 3933-3944, 2006.
- 47.** Li S.L., Wang Y.G., Chen S.H., Yu R., Lei S.B., Ma H.Y. and Liu D.X., Some aspects of quantum chemical calculations for the study of Schiff base corrosion inhibitors on copper in NaCl solutions, *Corrosion Science*, 41 (9): 1769-1782, 1999.



- 48.** Hoessini S.M.A. and Azimi A., The inhibition effect of the new Schiff base, namely 2,2-[bis-N(4-choloro benzaldimin)]-1,1-dithio against mild steel corrosion, *Materials and Corrosion*, 59(1): 41-45, 2008.
- 49.** Prabhu R.A., Venkatesha T.V., Shanbhag A.V., Inhibition effects of some Schiff's bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 50 (12): 3356-3362, 2008.
- 50.** Kertit S., Es-Soufi H., Hammouti B. and Benkaddour M., 1-phenyl-5-mercapto-1,2,3,4-tétrazole (PMT): un nouvel inhibiteur de corrosion de l'alliage Cu-Zn efficace à très faible concentration, *Journal of Chemical Physics*, 95 (9): 2070-2082, 1998.
- 51.** Yan C.W., Lin C.H. and Cao C.N., Investigation of inhibition of 2-mercaptobenzoxazole for copper corrosion, *Electrochimica Acta*, 45: 2815-2821, 2000.
- 52.** Kertit S. and Hammouti B., Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl by 1-phenyl-5-mercapto-1,2,3,4-tetrazole, *Applied Surface Science*, 93: 59-66, 1996.
- 53.** Essoufi H., Kertit S. and Hammouti B., 1-phenyl-5-mercapto-1,2,3,4-tetrazole (PMT) as corrosion inhibitor for nickel in sulphuric acid solution, *Bulletin of Electrochemistry*, 16: 205, 2000.
- 54.** Zucchi F., TrabANELLI G. and Fonsati M., Tetrazole derivatives as corrosion inhibitors for copper in chloride solutions, *Corrosion Science*, 38: 2019-2029, 1996.
- 55.** El Issami S., Bazzi L., Mihit M., Hilali M., Salghi R. and Addi E., Triazolic compounds as corrosion inhibitors for copper in hydrochloric acid, *Annales de Chimie Science des Materiaux*, 27 (4): 63-72, 2002.
- 56.** Salghi R., Bazzi L., Hammouti B., Bourchart A., Kertit S., Addi E. and El Alami Z., Electrochemical Behaviour of Aluminium Alloy 3003 in Carbonate Solution in the Presence of Pyrazolic Compounds *Annales de Chimie Science Des Materiaux*, 27: 187-200, 2000.

- 57.** Dafali A., Hammouti B., Aouniti A., Mokhlisse R., Kertit S. and El Kacemi K., 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor of copper in aerated 3% NaCl solution, *Annales de Chimie Science des Materiaux*, 22: 437, 2000.
- 58.** Dafali A., Hammouti B. and Kertit S., Imidazole derivatives as corrosion inhibitors of copper in aerated 3 percent NaCl solutions, *Journal of Electrochemical Society India*, 50: 62, 2001.
- 59.** Ravichandran R. and Rajendran N., Electrochemical behaviour of brass in artificial seawater: effect of organic inhibitors, *Applied Surface Science*, 241: 9443-9449, 2005.
- 60.** Bag S.K., Chakraborty S.B., Roy A. and Chauduri S.R., Benzimidazole and substituted benzimidazoles as corrosion inhibitors for 70/30 brass in nitric acid, *Bulletin of Electrochemistry*, 13: 8, 1989.
- 61.** Walker R., Corrosion inhibition of copper by tolyltriazole, *Corrosion*, 32: 1976.
- 62.** Otieno-Alego V., Hope G.A., Notoya T. and Schweinsberg D.P., An electrochemical and sers study of the effect of 1-[N,N-bis-(hydroxyethyl)aminomethyl]-benzotriazole on the acid corrosion and dezincification of 60/40 brass, *Corrosion Science*, 38: 213-223, 1996.
- 63.** Mihit M., El Issami S., Bouklah M., Bazzi L., Hammouti B., Ait Addi E., Saghi R. and Kertit S., Some tetrazolic compounds as corrosion inhibitors for copper in nitric acid medium, *Applied Surface Science*, 252: 2389-2395, 2006.
- 64.** Gao G. and Liang C.H., 1,3-Bis-diethylamino-propan-2-ol as volatile corrosion inhibitor for brass, *Corrosion Science*, 49: 3479-3493 2007.
- 65.** Abed Y., Kissi M., Hammouti B., Taleb M. and Kertit S., Peptidic compound as corrosion inhibitor for brass in nitric acid solution, *Progress in Organic Coatings*, 50: 144-147, 2004.

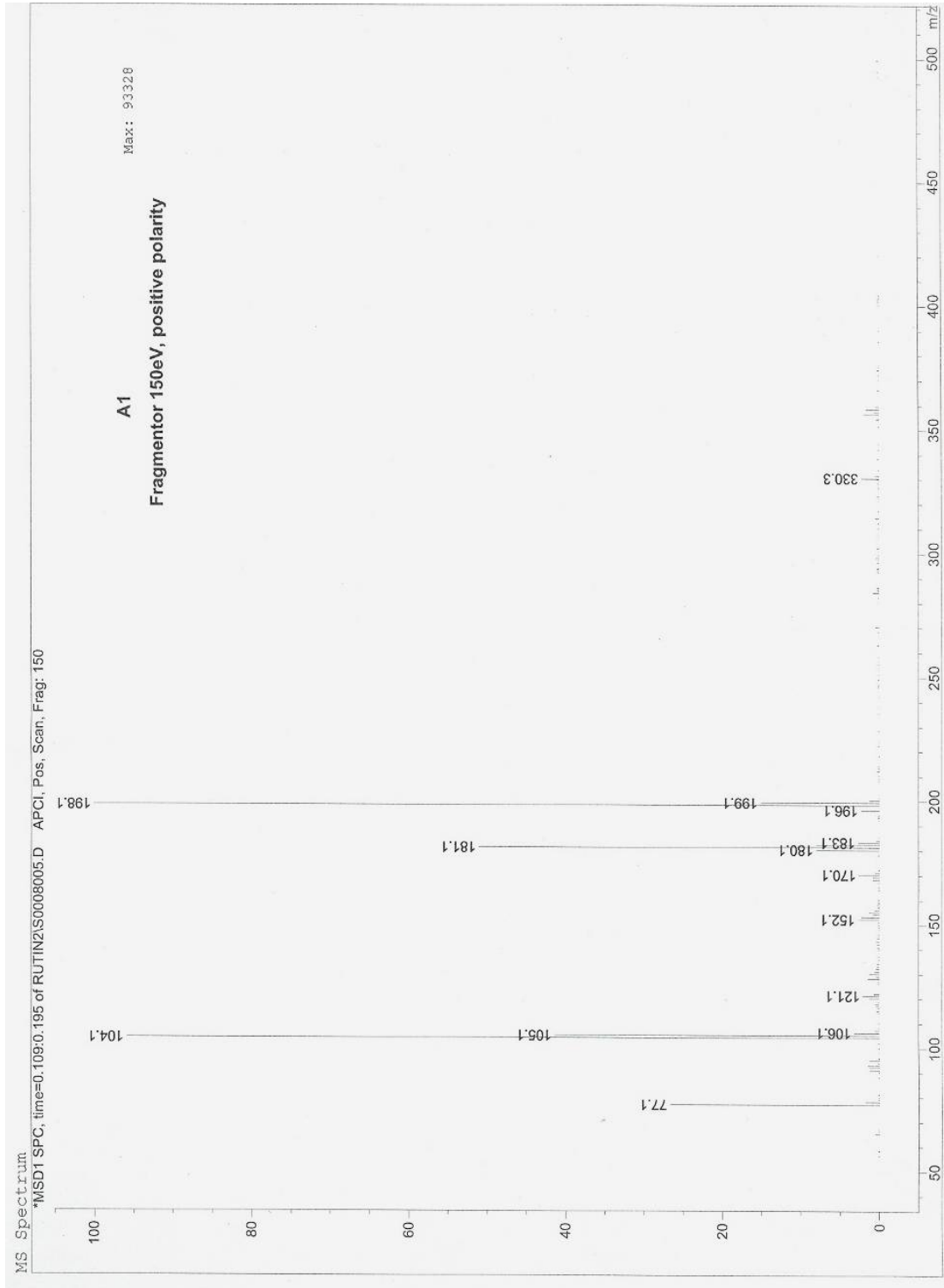
- 66.** Işıklan M., 2-hidroksi-1- naftaldehitin primer aminlerle schiff bazlarının sentezi ve bazı geçiş metal komplekslerinin hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale, 1997.
- 67.** Mathur R.P. and Pradhan M.V., *Oriental Journal of Chemistry*, 9: 320, 1993.
- 68.** Hernandez-Molina R., Menderos J.A. and Meyer T.J., *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Eds., Amsterdam:Elsevier, 1, 411, 2003.
- 69.** Burlov A.S., Uraev A.I. and Ikorskii V.N., Molecular design of new magnetically active copper complexes with heteroaromatic schiff bases and azo compounds, *Russian Journal of General Chemistry*, 78: 1230-1235, 2008.
- 70.** Saber T.M.H. and El Warraky A.A., Electrochemical and spectroscopic studies on dezincification of alpha brass, *British Corrosion Journal*, 26: 269-279, 1991.
- 71.** Murakava T., Nagaura S. and Hackerman N., Coverage of iron surface by organic compounds and anions in acid solutions, *Corrosion Science*, 7: 79-89, 1967.
- 72.** Hackerman N. and Snavely E.S., Effects of anions on corrosion inhibition by organic compounds, *Journal of Electrochemical Society*, 113: 649-677, 1996.
- 73.** Haruyama S., Tsuru T. and Gijutsu B., Corrosion inhibition of iron by amphoteric surfactants in 2M HCl, *Journal of the Japanese Society of Corrosion Engineering*, 27: 570-573, 1978.
- 74.** Patai S., *Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, John-Wiley, New York, 1970.
- 75.** Quraiishi M.A., Ansari F.A. and Jamal D., Thiourea derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in formic acid, *Materials Chemistry and Physics*, 77: 687-690, 2002.

- 76.** Cheng S., Chen S., Liu T., Chang X. and Yin Y., Carboxymethylchitosan as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl, *Materials Letters*, 61: 3276-3280, 2007.
- 77.** Bentiss F., Traisnel M. and Lagrenee M., Influence of 2,5-bis(4-dimethylaminofenil)-1,3,4-tiyadiazol on corrosion inhibition of mild steel in acidic media, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31: 41-48, 2001.
- 78.** Sarıkaya Y., *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1993.
- 79.** Donahue M.F. and Nobe K., Theory of organic corrosion inhibitors, *Journal of the Electrochemical Society*, 112: 1965.
- 80.** Khamis E., Bellucci F., Latamision M.R. and El-Ashry H.S.E., Acid corrosion inhibition of nickel 2-(triphenyl phosphoranylidene) succinic anhydride, *Corrosion*, 47: 674-677, 1991.
- 81.** Abd El Halem S.M. and Abd El Aal, Electrochemical Behavior of Copper in Alkaline-Sulfide Solutions, *Corrosion*, 62: 121-135, 2006.
- 82.** Milosev I., Mikic T.K. and Gaberscek M., The effect of Cu-rich sub-layer on the increased corrosion resistance of Cu-xZn alloys in chloride containing borate buffer, *Electrochimica Acta*, 52: 415-426, 2006.
- 83.** Lefez B. and Lenglet M., Photoluminescence of thin oxide layers on metallic substrates (Cu<sub>2</sub>O/Cu and ZnO/Zn), *Chemical Physics Letters*, 179: 223-226, 1991.
- 84.** Beucher E., Lefez B. and Lenglet M., Optical determination of cuprous oxide at zinc oxide-metal interface of an oxidized  $\alpha$ -brass, *Physica Status Solidi A Applications and Material Science*, 136: 139-144, 1993.
- 85.** Bellakhal N., Draou K. and Brisset J.L., Plasma and wet oxidation of (63Cu37Zn) brass, *Materials Chemistry and Physics*, 73: 235-241, 2002.

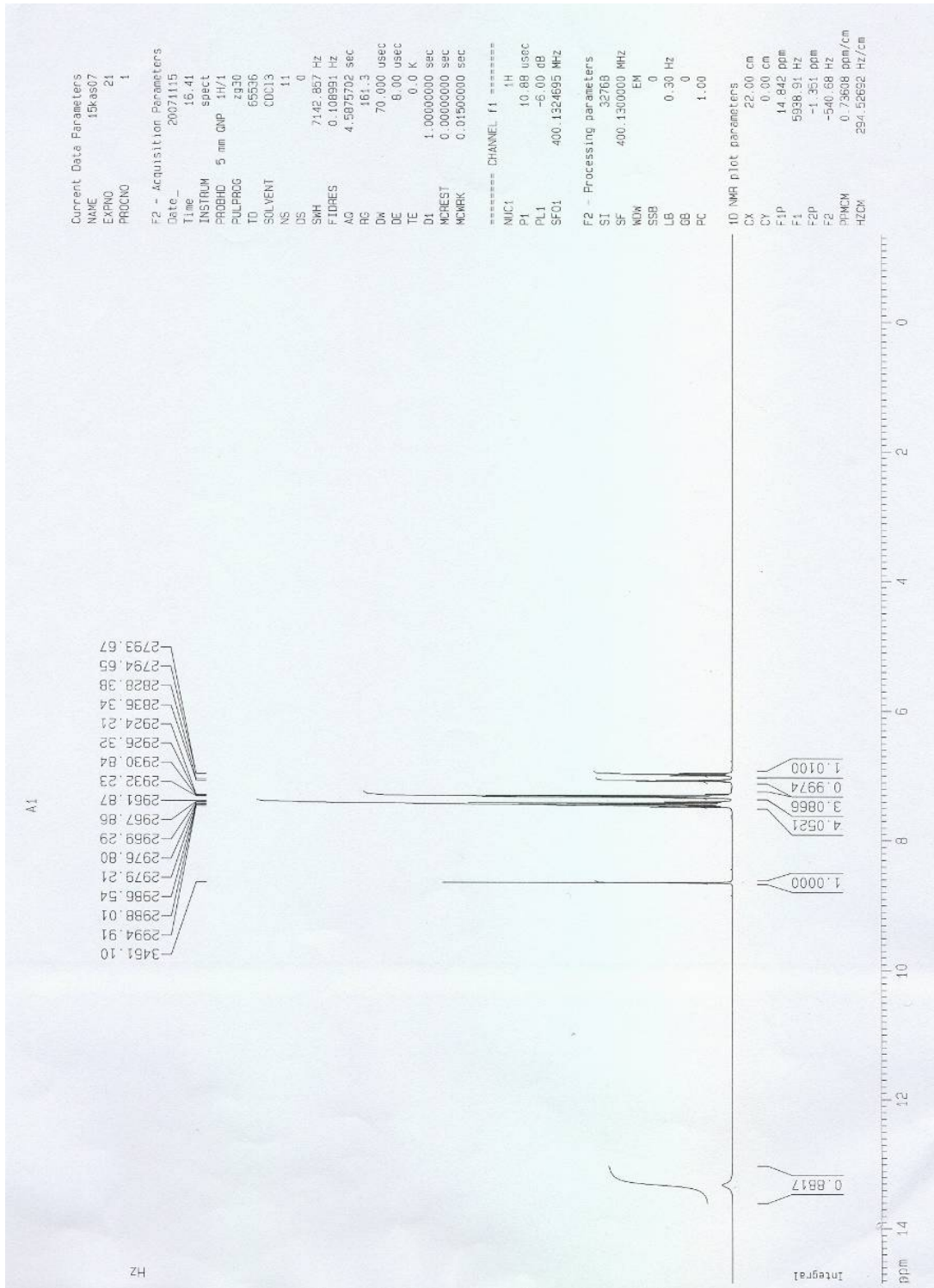
# EKLER

## EK-1 PSA Spektrumları

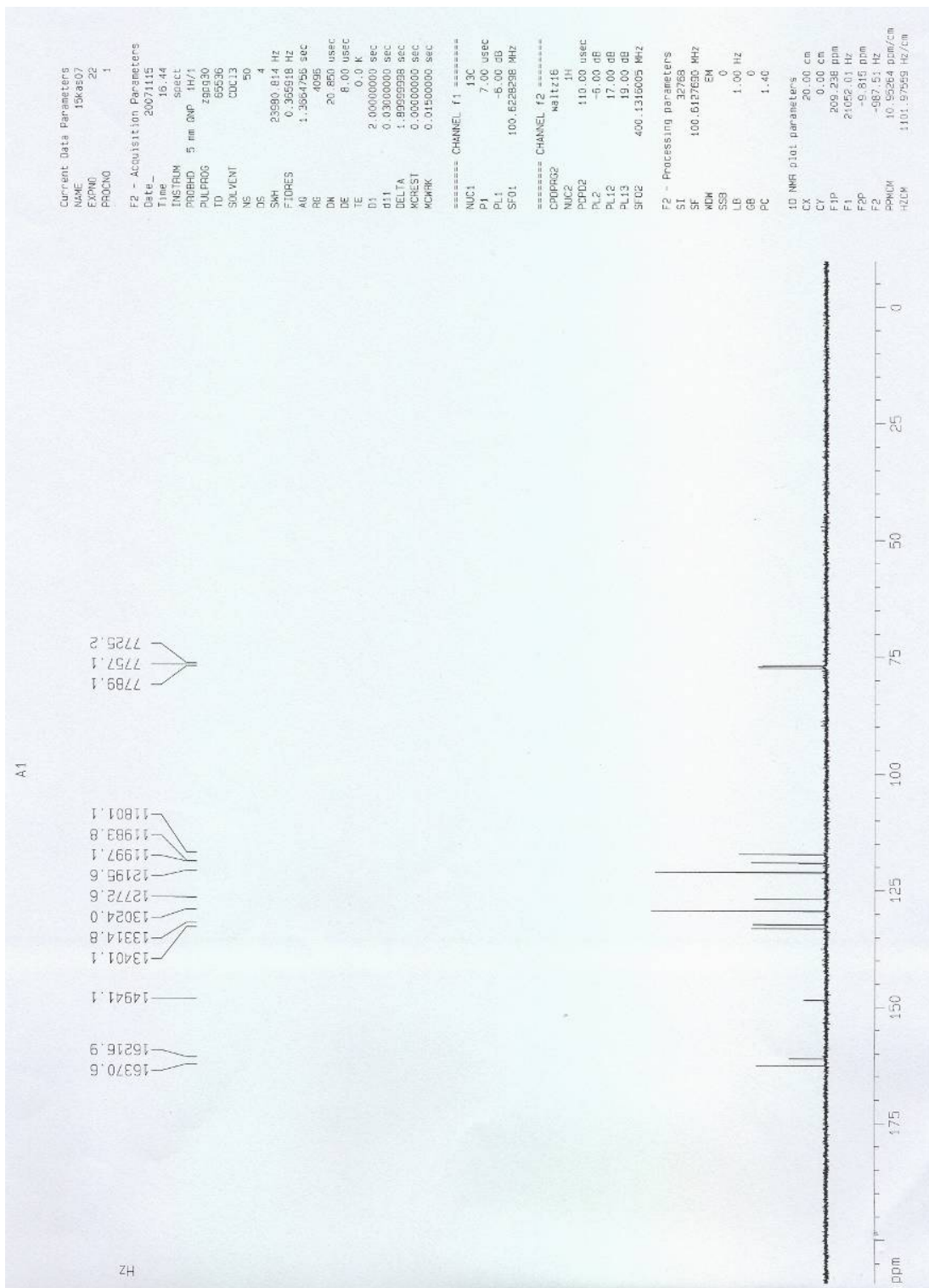
### Kütle Spektrumu



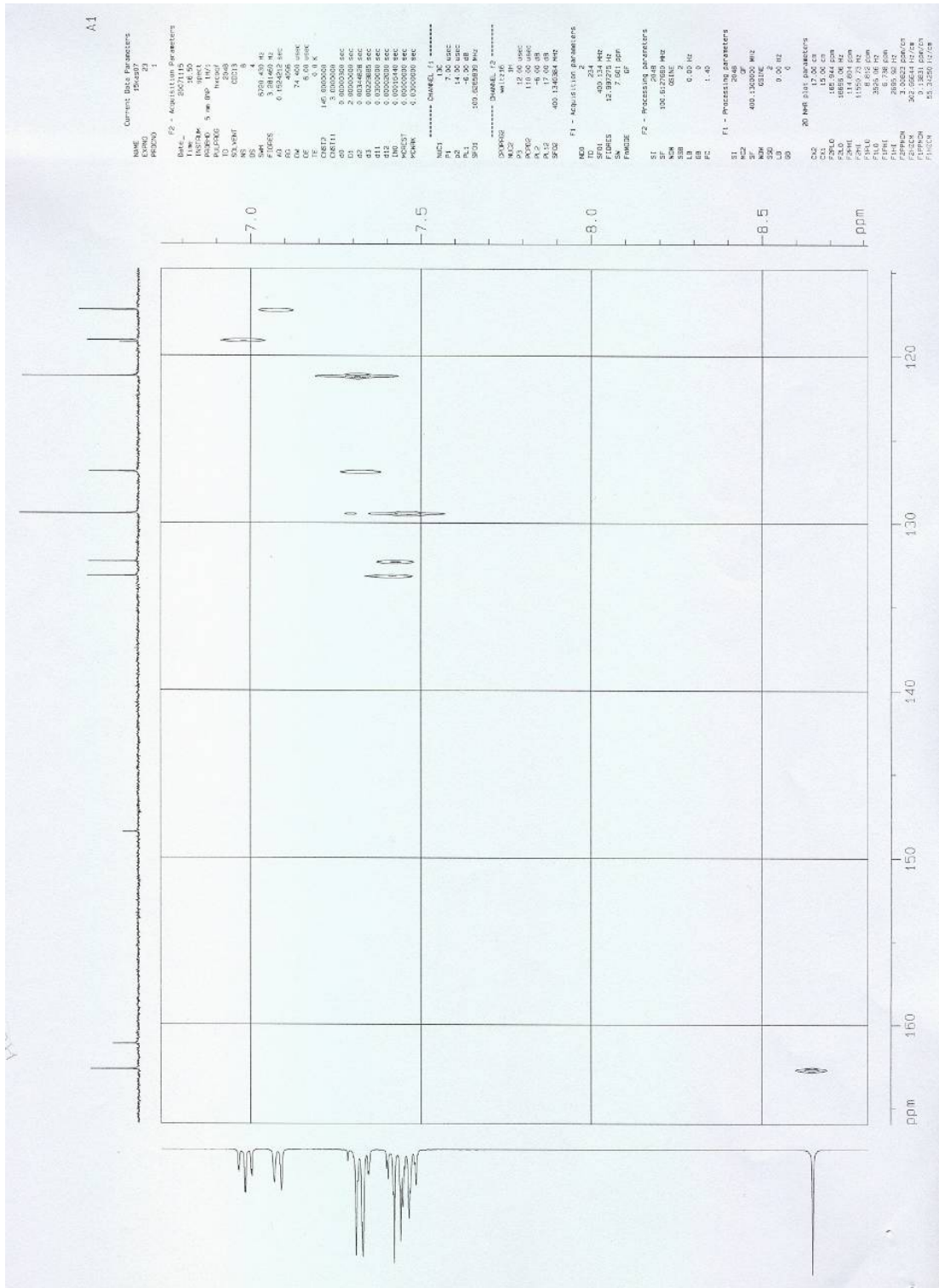
# <sup>1</sup>H NMR Spektrum



# <sup>13</sup>C NMR Spektrum



# HETCOR Spektrumları



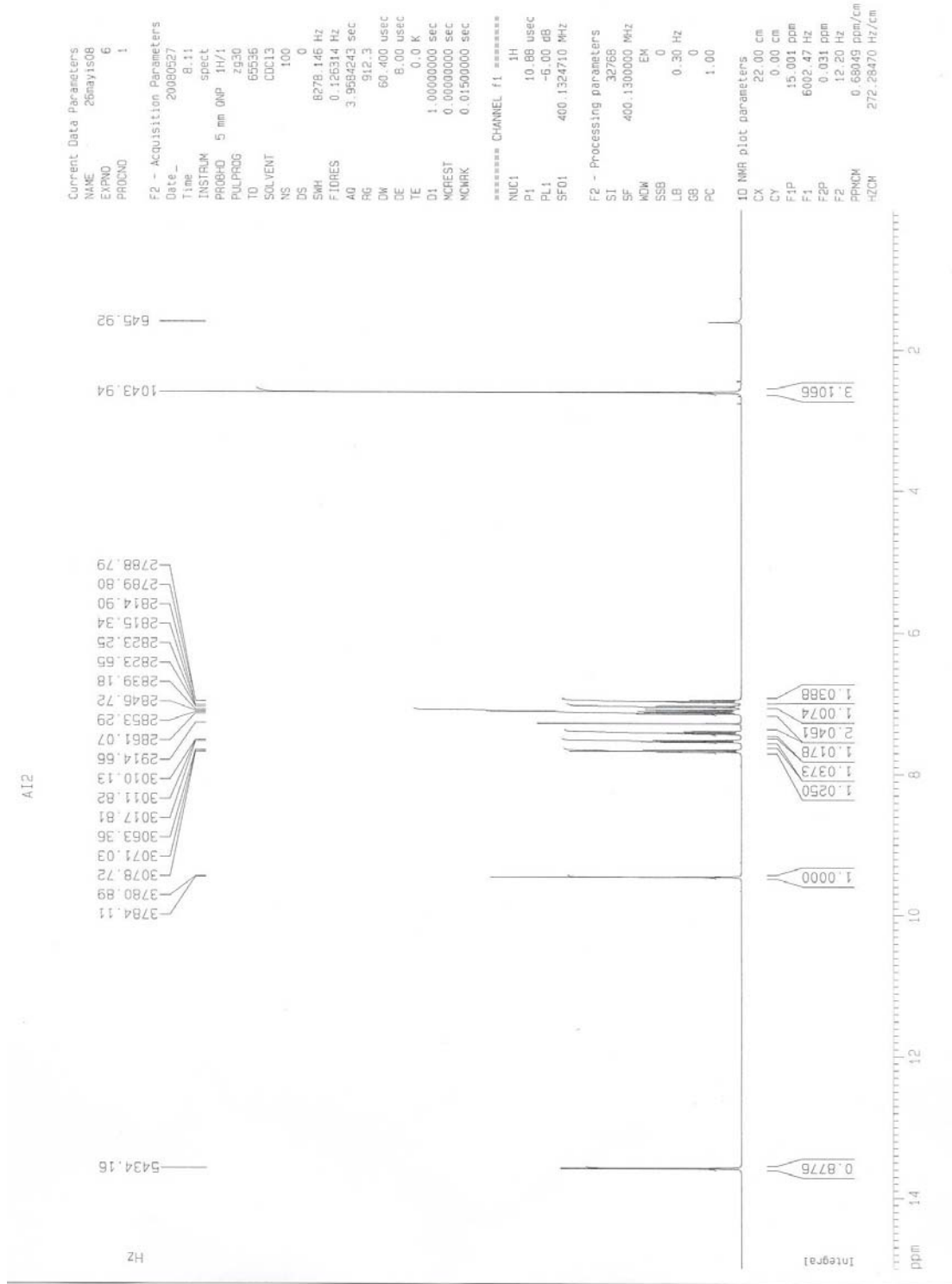






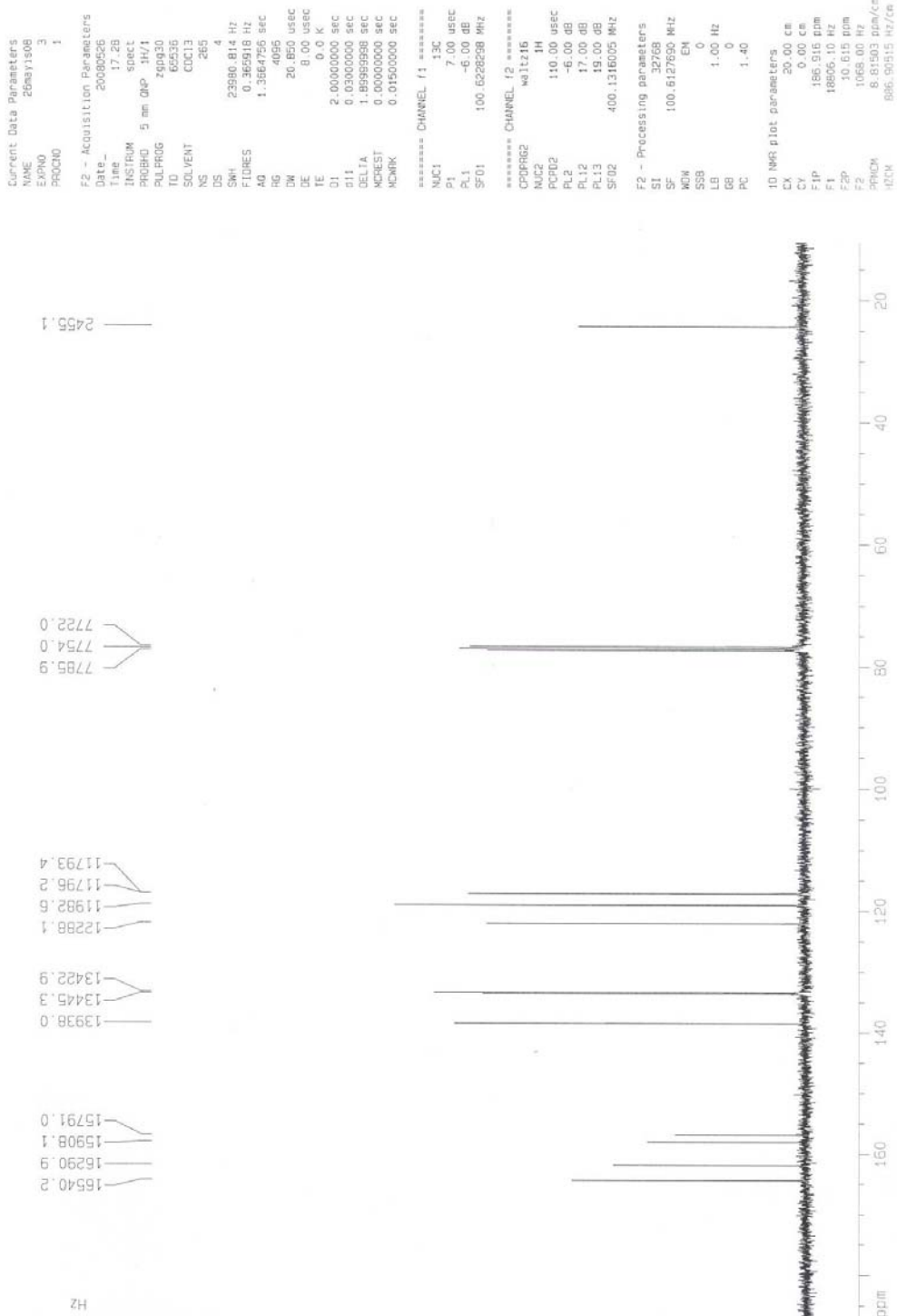
# EK-2 MPYSA Spektrumları

## <sup>1</sup>H NMR Spektrumu

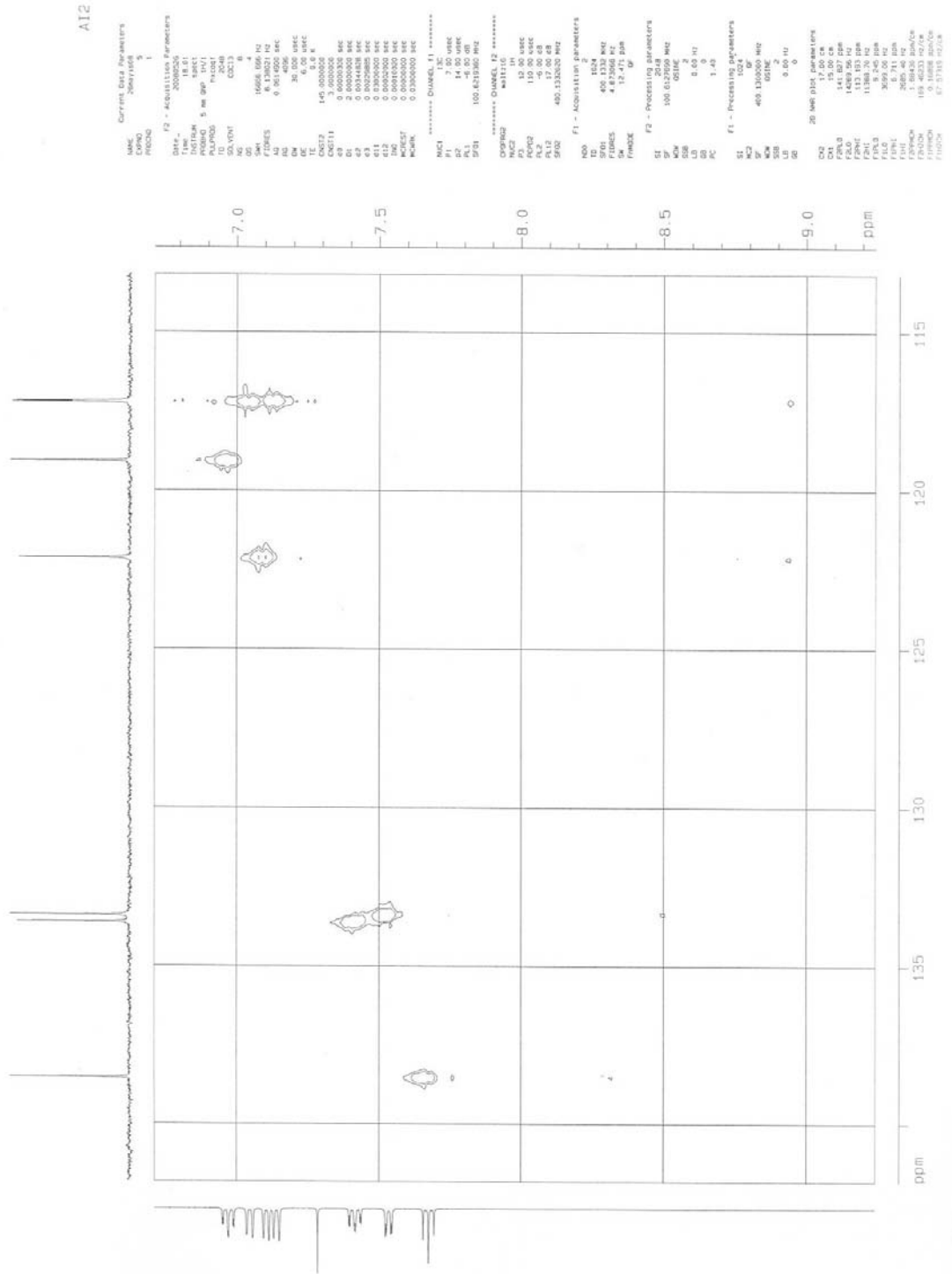


# <sup>13</sup>C NMR Spektrumu

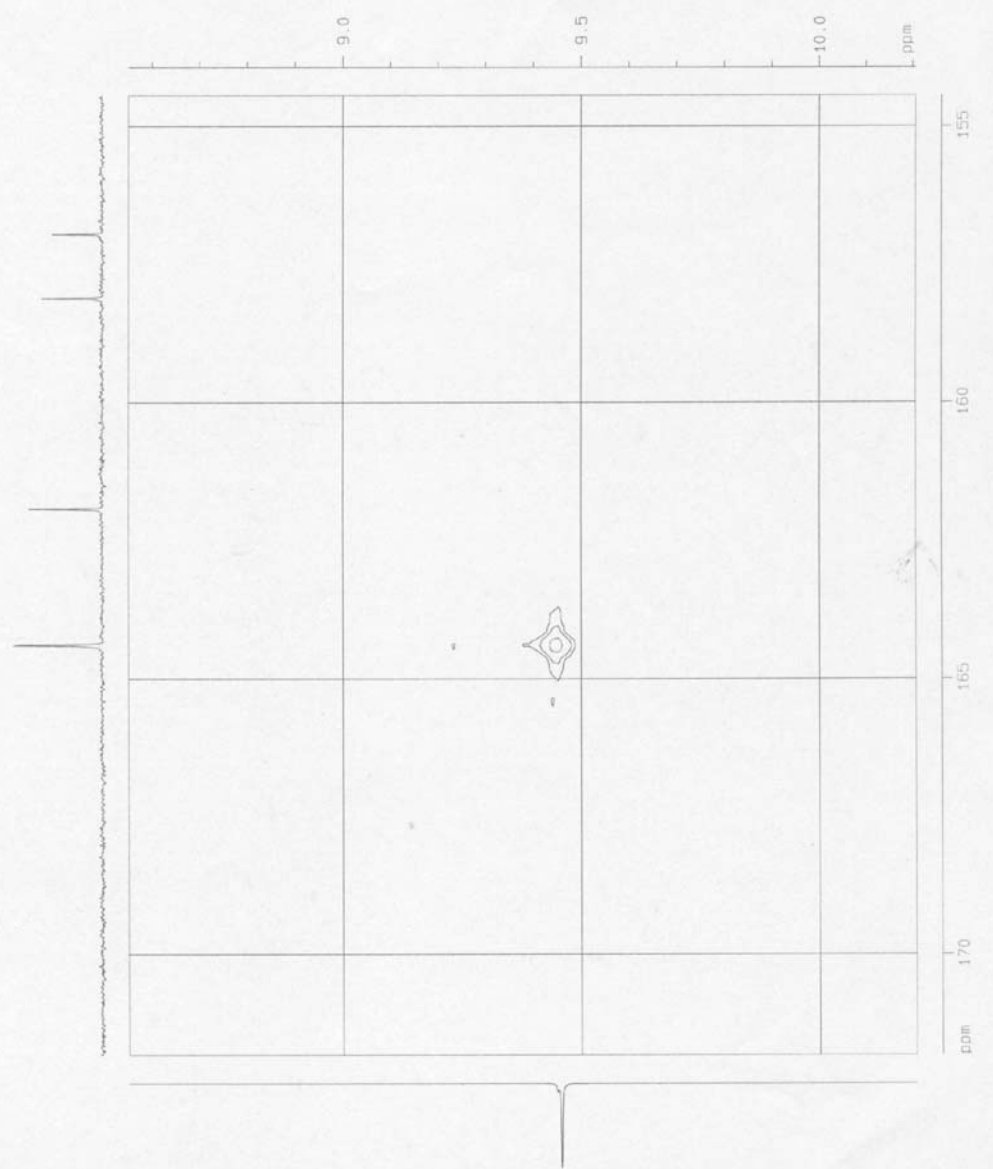
A12



# HETCOR Spektrumları



Current Data Parameters  
 NAME: 20080226  
 METHOD: 1  
 INSTRUM: NECT  
 PRTMTC: 9 in OP: 10/1  
 TO FOCUS: 20.48  
 MAG LEV: 0.01  
 CH1: 1  
 CH2: 2  
 CH3: 3  
 CH4: 4  
 CH5: 5  
 CH6: 6  
 CH7: 7  
 CH8: 8  
 CH9: 9  
 CH10: 10  
 CH11: 11  
 CH12: 12  
 CH13: 13  
 CH14: 14  
 CH15: 15  
 CH16: 16  
 CH17: 17  
 CH18: 18  
 CH19: 19  
 CH20: 20  
 CH21: 21  
 CH22: 22  
 CH23: 23  
 CH24: 24  
 CH25: 25  
 CH26: 26  
 CH27: 27  
 CH28: 28  
 CH29: 29  
 CH30: 30  
 CH31: 31  
 CH32: 32  
 CH33: 33  
 CH34: 34  
 CH35: 35  
 CH36: 36  
 CH37: 37  
 CH38: 38  
 CH39: 39  
 CH40: 40  
 CH41: 41  
 CH42: 42  
 CH43: 43  
 CH44: 44  
 CH45: 45  
 CH46: 46  
 CH47: 47  
 CH48: 48  
 CH49: 49  
 CH50: 50  
 CH51: 51  
 CH52: 52  
 CH53: 53  
 CH54: 54  
 CH55: 55  
 CH56: 56  
 CH57: 57  
 CH58: 58  
 CH59: 59  
 CH60: 60  
 CH61: 61  
 CH62: 62  
 CH63: 63  
 CH64: 64  
 CH65: 65  
 CH66: 66  
 CH67: 67  
 CH68: 68  
 CH69: 69  
 CH70: 70  
 CH71: 71  
 CH72: 72  
 CH73: 73  
 CH74: 74  
 CH75: 75  
 CH76: 76  
 CH77: 77  
 CH78: 78  
 CH79: 79  
 CH80: 80  
 CH81: 81  
 CH82: 82  
 CH83: 83  
 CH84: 84  
 CH85: 85  
 CH86: 86  
 CH87: 87  
 CH88: 88  
 CH89: 89  
 CH90: 90  
 CH91: 91  
 CH92: 92  
 CH93: 93  
 CH94: 94  
 CH95: 95  
 CH96: 96  
 CH97: 97  
 CH98: 98  
 CH99: 99  
 CH100: 100

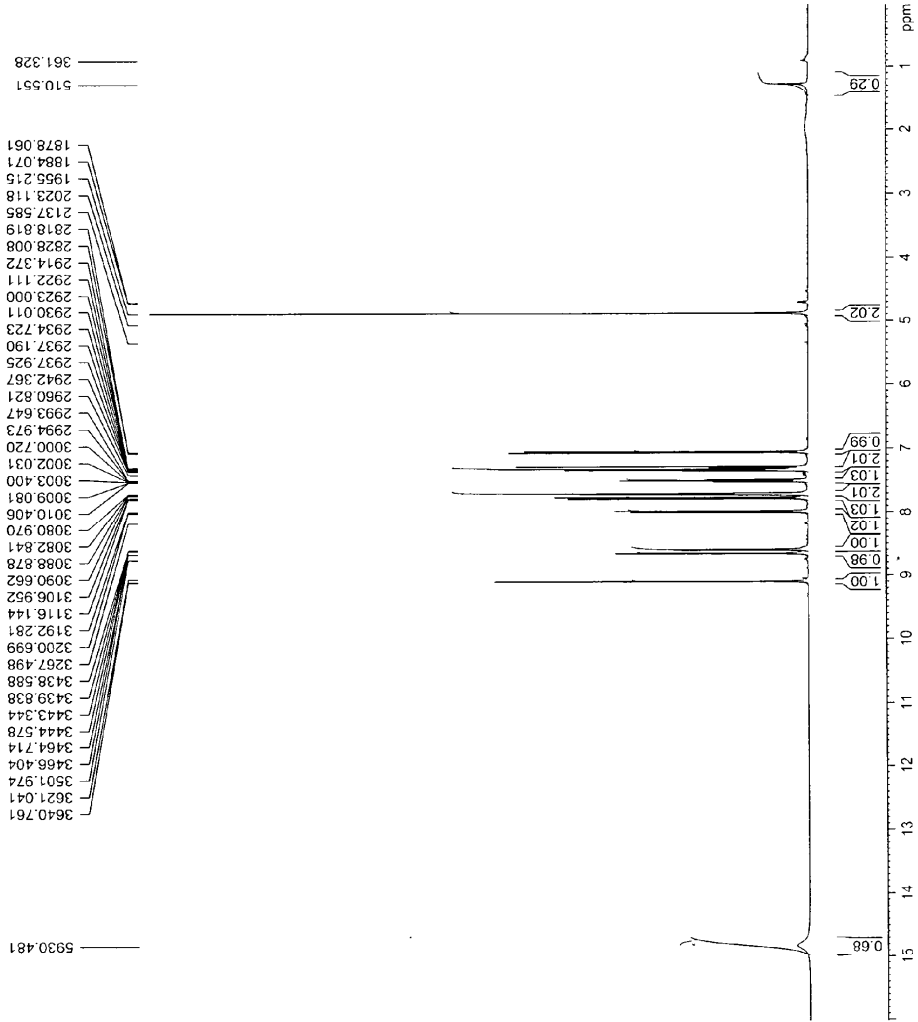


# EK-3 MEPYNA Spektrumları

## <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



MEPYNA



```

Current Data Parameters
NAME      27mcy352010
EXPNO    9
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20100527
Time     14.01
INSTRUM spect
PROBHD   5 mm DUL 13C1
PULPROG zgpg30
TD       65536
SOLVENT  CDCl3
NS       50
DS       2
SWH      5279.146 Hz
FIDRES   0.126314 Hz
AQ       3.998474 sec
RG       384
DM       60.400 usec
DE       6.500 usec
TE       300.0 K
D1       1.00000000 sec
TD0      1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1      1H
PULPROG  zgpg30
PCPD     11.0 usec
PL1      -6.00 dB
SFO1     400.1324710 MHz

F2 - Processing parameters
SI       32768
SF       400.1300000 MHz
WDW      EM
SSB      0
GB       0
CB       0
IC       6.00
    
```

# <sup>13</sup>C NMR Spektrumu



Current Data Parameters  
 ANAME 27mayis2010  
 EXPNO 10  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

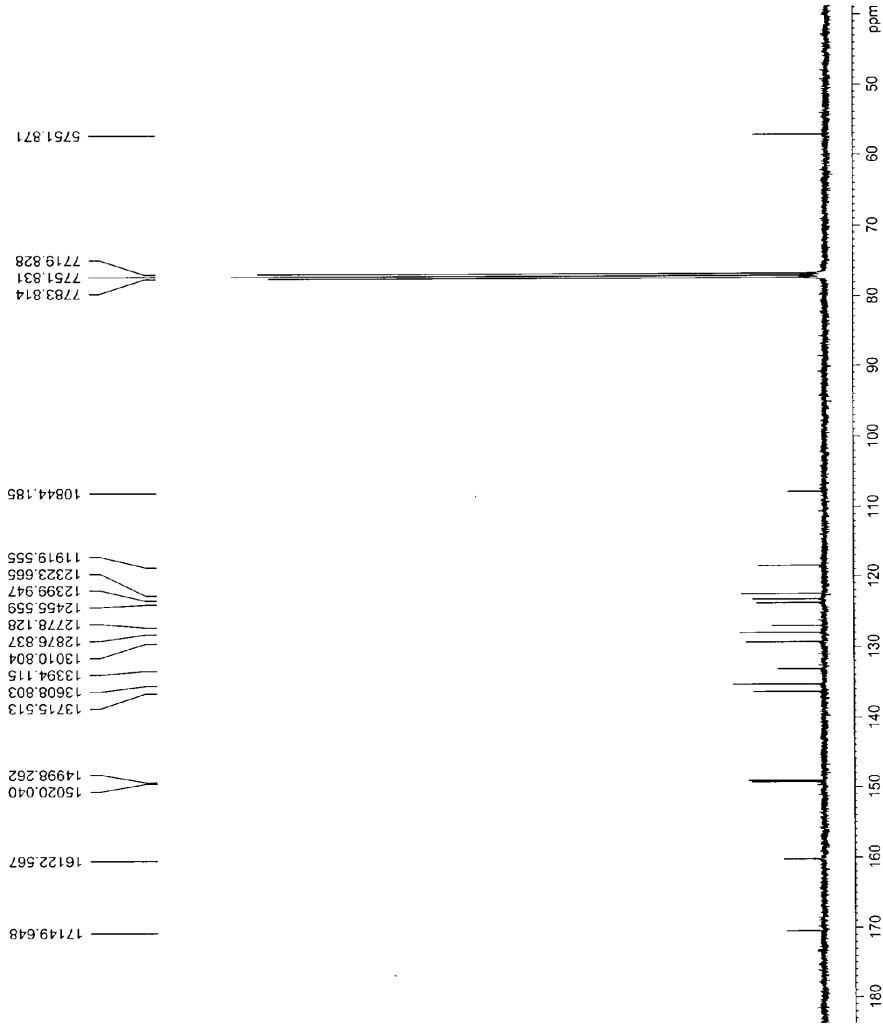
Date\_ 20100527  
 Time 14.23  
 INSTRUM spect  
 PROSHO 5 mm DUL 3PC-1  
 PULPROG zgpg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 613  
 DS 4  
 SWH 23980.814 Hz  
 FIDRES 0.365918 Hz  
 AQ 1.3664756 sec  
 RG 512  
 DW 20.850 usec  
 DE 6.50 usec  
 TE 300.0 K  
 D1 2.0000000 sec  
 d11 0.0300000 sec  
 DELTA 1.8999996 sec  
 TDO 1

===== CHANNEL f1 =====  
 NUC1 13C  
 P1 10.10 usec  
 PL1 -4.00 dB  
 SFO1 100.6228298 MHz

===== CHANNEL f2 =====  
 CPDPRG2 waltz16  
 NUC2 1H  
 PCPD2 70.00 usec  
 PL2 -6.00 dB  
 PL12 14.50 dB  
 PL13 120.00 dB  
 SFO2 400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters  
 ST 32768  
 SF 100.6127630 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 1.00 Hz  
 GB 0  
 PC 1.40

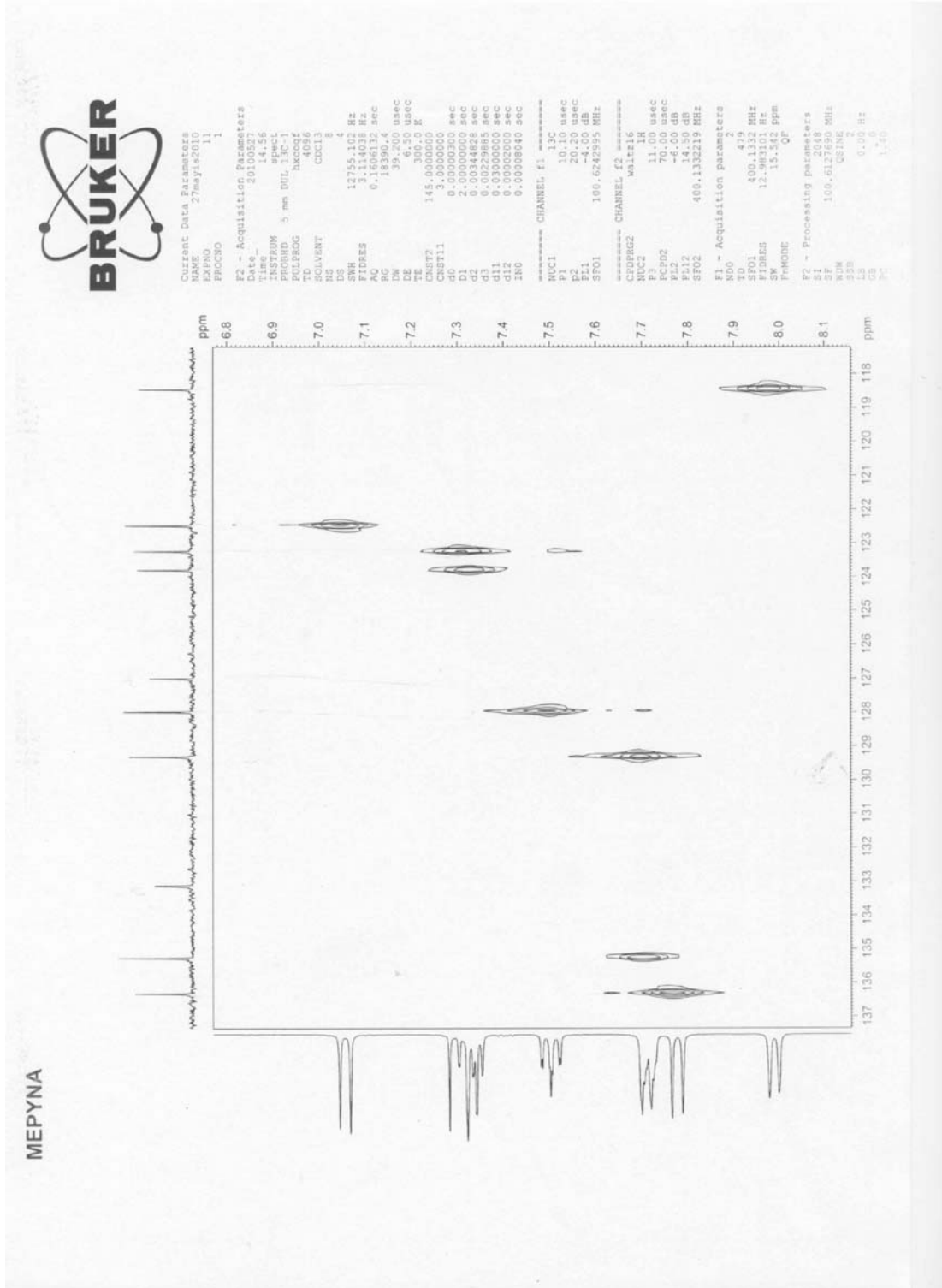
MEPYNA



↑  
imic



# HETCOR Spektrumları



MEPYN

MEPYN

MEPYN

MEPYN

MEPYN

MEPYN



Current Data Parameters  
NAME: 27may152010  
EXPNO: 11  
PROCNO: 1

F2 - Acquisition Parameters

Date\_ 20100527  
Time 14.56  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm DUL 13C-1  
TD 65536  
SOLVENT CDCl3  
NS 8  
DS 4  
SWH 13785.102 Hz  
FIDRES 3.114038 Hz  
AQ 0.1606132 sec  
RG 18390.4  
DW 39.200 usec  
TE 300.2 K  
CNS2 145.000000  
CNS711 3.0000000  
d0 0.00000300 sec  
d1 2.00000000 sec  
d2 0.00000000 sec  
d3 0.00259885 sec  
d11 0.03000000 sec  
d12 0.00002000 sec  
IN0 0.00008040 sec

===== CHANNEL f1 =====

NUC1 13C  
P1 10.10 usec  
P2 20.20 usec  
PL1 4.00 dB  
SFO1 100.6282995 MHz

===== CHANNEL f2 =====

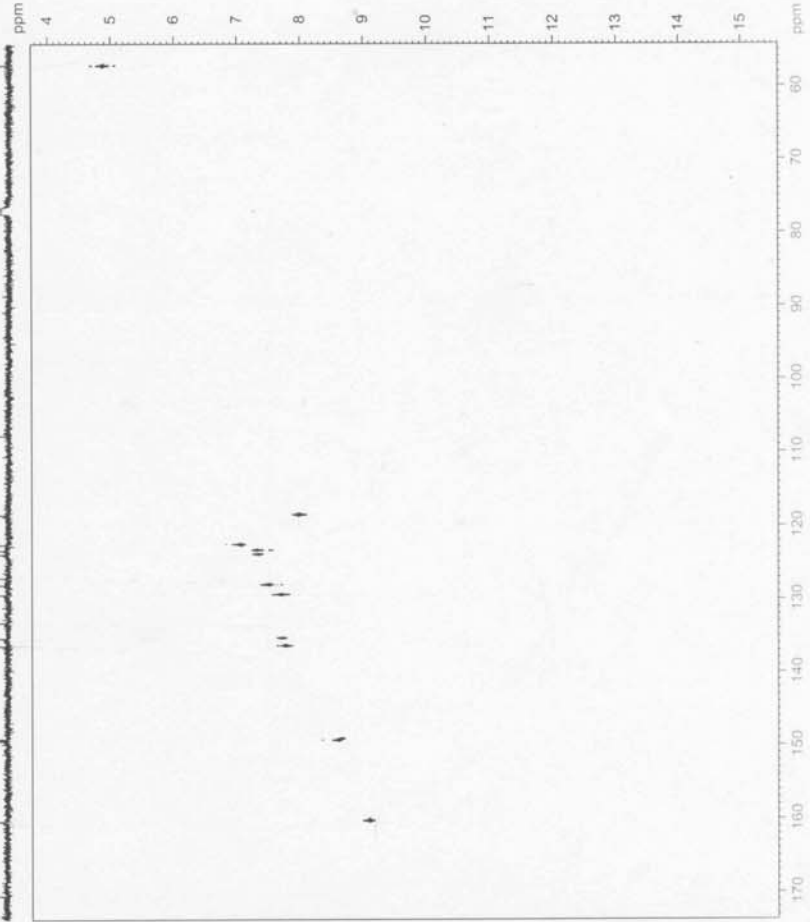
CPDPRG2 waltz16  
NUC2 1H  
P3 11.00 usec  
P4 11.00 usec  
PL2 0.00 dB  
PL12 14.50 dB  
SFO2 400.1332219 MHz

F1 - Acquisition parameters

WDW 475  
SF01 400.1332 MHz  
FIDRES 12.983101 Hz  
SN 15.542 ppm  
PNOISE 0F

F2 - Processing parameters

SF 100.6172690 MHz  
WDW 65536  
SSB 0  
LB 0.00 Hz  
GB 0



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ayten İŞLER  
Doğum Tarihi : 28.07.1979  
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu : (Kurum ve Yıl)  
Lisans : Kırıkkale Üniversitesi (Kimya)-2002  
Yüksek Lisans : Kırıkkale Üniversitesi (Kimya)-2005

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl/Yıllar:  
-Kırıkkale Üniversitesi (Arş. Gör.) 2002-2007  
-Devlet Malzeme Ofisi (Kimyager) 2007-...

Yayınları (SCI) :  
İşler A., Işıklan M., Asan A. and Yiğitoğlu M., N-phenyl salicyaldimine and N-(6-methyl-2-pyridyl) salicyaldimine as corrosion inhibitor for brass, Protection of Metals, 2010. İncelemede

Yayınları (Diğer) :  
İşler A., Işıklan M., Asan A. and Yiğitoğlu M., N-phenyl salicyaldimine and N-(6-methyl-2-pyridyl) salicyaldimine as corrosion inhibitor for brass, 8th International Electrochemistry Meeting, (Poster) October 8-11, Side-ANTALYA, 2009.

Araştırma Alanları :  
-Polimer  
-Korozyon