



**Demet Özkır
Ömer Çiftçibaşı**

Ömer Halisdemir University, Niğde-Turkey
dozkır@ohu.edu.tr; kimyaci 511@hotmail.com

<http://dx.doi.org/10.12739/NWSA.2017.12.2.1A0377>

**ASİDİK ORTAMDA YUMUŞAK ÇELİĞİN KOROZYONUNA İNHİBİTÖR OLARAK
2.5-DİKLOROANİLİN TÜREVLİ BİR SCHIFF BAZININ ADSORPSİYONUNUN
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Öz

2.5-Dikloroanilin türevli yeni bir Schiff bazı (DCA) literatür metotlarına göre sentezlenmiş ve DCA'nın 1.0 M HCl çözeltisi içerisindeki yumuşak çeliğin korozyonuna inhibitör etkisi, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), lineer polarizasyon direnci (LPR) ve potansiyodinamik polarizasyon eğrileri yöntemleriyle belirlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler, 298 K'de DCA'nın farklı derişimleri için gerçekleştirilmiştir. Farklı derişimlerin çeşitli zaman parametreleriyle değişimi EIS ile incelenmiş ve elde edilen Nyquist eğrilerinin, düzgün yarım daire şeklinde olmadığı yarı-elips şeklinde oldukları görülmüştür. Çalışılan tüm derişimlerde, zamana bağlı olarak inhibisyon etkinliği (%IE) değerlerinin artışının, DCA moleküllerinin elektrot yüzeyine adsorpsiyonundan kaynaklandığı belirlenmiştir. DCA'nın adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için EIS yöntemiyle metalin sıfır yük potansiyeli saptanmıştır. Yumuşak çelik elektrotların yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile ve ayrıca atomik seviyeye yakın çözünürlüğe sahip üç boyutlu görüntüler elde edilebilen; yüzey özellikleri, yüzey morfolojisi ve yüzey pürüzlülüğü hakkında önemli bilgiler veren atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile görüntülenerek aydınlatılmıştır. EIS bulguları ile yüzey analizleri sonuçları birbirini destekler niteliktedir.

Anahtar Kelimeler: Schiff Bazı, Korozyon, EIS, SEM, AFM

THE INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF A SCHIFF BASE DERIVATED FROM 2.5-DICHLOROANILINE AS AN INHIBITOR ON MILD STEEL CORROSION IN ACIDIC MEDIUM BY ELECTROCHEMICAL METHODS

ABSTRACT

According to literature methods, a new Schiff base derived from 2.5-Dichloroaniline was synthesized (DCA) and its inhibitor effect was determined on mild steel corrosion in 1.0 M HCl by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), linear polarization resistance (LPR) and potentiodynamic polarization techniques. Electrochemical measurements were performed for different concentrations of DCA at 298K. The change of different concentrations with various time parameters was examined by EIS and it was seen that the obtained Nyquist curves were in the form of semi-ellipses which were not regular semicircles. At all studied concentrations, it was seen that the increase in IE% values with time was due to adsorption of DCA molecules on metal surface. In order to understand the adsorption mechanism of DCA, the zero charge potential of metal is performed by using EIS. The surface morphologies of all electrodes are illuminated by scanning electron microscopy (SEM) and also atomic force microscope (AFM) which gives important information about surface properties, surface morphology and surface roughness, which can obtain 3D-images with resolution close to atomic level. EIS findings and surface analysis results support each other.

Keywords: Schiff Base, Corrosion, EIS, SEM, AFM

How to Cite:

Özkır, D. ve Çiftçibaşı, Ö., (2017). Asidik Ortamda Yumuşak Çeliğin Korozyonuna İnhibitör Olarak 2,5-Dikloroanilin Türevli Bir Schiff Bazının Adsorpsiyonunun Elektrokimyasal Yöntemlerle İncelenmesi, *Engineering Sciences (NWSAENS)*, 12(2):97-107, DOI: 10.12739/NWSA.2017.12.2.1A0377.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Endüstrinin hemen her alanında kullanılan yumuşak çelik gibi metaller, tank ve tepkime kaplarının üretimi gibi birçok yerde kullanılırlar. Bu sebeple de genelde asidik çözeltilerle temas halinde olduklarından, korozyon önemli bir tehlike arz etmektedir. Bu yolla, malzemenin korozyona karşı korunmasının en etkili yollarından birisi de ortama inhibitör ilave etmektir. Adsorpsiyon inhibitörleri genellikle N, S veya O gibi heteroatomları içeren konjuge sistemlerdir. Bir ucu aromatik amin diğer ucun da aldehit grubu bulunduran Schiff Bazları, son yıllarda asidik ortamda korozyon inhibitörü olarak sıklıkla tercih edilmektedir [1 ve 3]. Schiff bazları yapılarında boş n^* orbitali bulunduklarından dolayı, türedikleri aminlerden daha güçlü korozyon inhibisyon özelliği gösterirler. Bu n^* orbitalleri, demir gibi geçiş metallerinin d-orbitallerinden elektronu geri alarak metal inhibitör başını korurlar [4 ve 5]. Schiff Bazlarının yapılarında bulunan imin ($-C=N-$) grupları, molekülün metal üzerine adsorbe olmasında oldukça etkilidir ve metalin korozyona karşı dayanımını da arttırmaktadır.

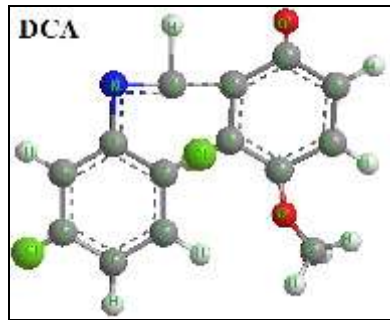
2. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ (RESEARCH SIGNIFICANCE)

Korozyon sadece bir olay değil, aslında milli bir kayıptır. Aynı zamanda da metal ve çevresindeki farklı elementler arasındaki kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyon sonucu metal üzerinde aşındırıcı bir etki olarak karşımıza çıkabilmektedir. Korozyon aslında bir denge haline dönme eğilimidir. Demirli malzemeler birçok sistemde kullanıldığı gibi, yüzeylerinde oluşturdukları oksit tabakaları da asit ile temizlenmektedir. Asit ile temizleme işlemlerinde metalin temizlenirken çözünmesini önlemek için inhibitörler eklenmektedir. Bu bilgiler ışığında bu çalışmada, {2-((2.5-diklorofenilimino)metil)-4-metoksifenol} (DCA) isimli 2.5-Dikloroanilin türevli yeni sentezlenmiş bir Schiff bazının, 1.0 M HCl ortamında yumuşak çeliğin korozyonuna farklı derişimlerin çeşitli zaman parametreleriyle değişiminin etkisi incelenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

3.1. İnhibitör (Inhibitor)

İnhibitör özelliği incelenen sentezlenmiş Schiff bazı, DCA'nın açık yapısı ve IUPAC adlandırması Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. {2-((2.5-diklorofenilimino)metil)-4-metoksifenol} bileşiğinin kimyasal yapısı

(Figure 1. The chemical structure of {2-((2.5-dichlorophenylimino)methyl)-4-methoxyphenol}

3.2. Elektrokimyasal Deneyler (Electrochemical Experiments)

Çalışma elektrodunun kütlece kimyasal bileşimi, Tablo 1'de verilmiştir. Kullanılan elektrotların yüzey alanı 0.5024 cm^2 'dir. Deneye başlamadan önce, tüm elektrotların yüzeyleri epoksi ve daha

sonra polyester ile kapatılmıştır. Elektrotların çözelti ile temas eden yüzeyleri sırasıyla 150, 600 ve 1000 gridlik kâğıtlarla zımparalandıktan sonra, aseton ve distile sudan geçirilerek çalışma çözeltilerine daldırılmıştır. Deneyler, üç elektrot tekniği ile CHI 660B Elektrokimyasal Analizör kullanılarak atmosfere açık koşullarda yapılmıştır. Bileşimi bilinen yumuşak çelik çalışma elektrodu, platin karşı elektrot, Ag/AgCl ise referans elektrot olarak kullanılmıştır. Deneyler sistemin dengeye gelmesi için 1 saat beklenerek, daha sonra elektrokimyasal ölçümler alınmıştır.

Tablo 1. Yumuşak çelik elektrodun kütlece yüzde bileşimi (%)
(Table 1. The Mass percent composition of mild steel (%))

Element	%	Element	%	Element	%
Karbon (C)	0.08400	Silisyum (Si)	0.10200	Mangan (Mn)	0.40900
Fosfor (P)	0.01100	Kükürt (S)	0.01900	Krom (Cr)	0.06030
Molibden (Mo)	0.01040	Nikel (Ni)	0.07890	Alüminyum (Al)	Eser
Kobalt (Co)	0.00198	Bakır (Cu)	0.21700	Niobyum (Nb)	0.00222
Titanyum (Ti)	Eser	Vanadyum (V)	0.01100	Tungsten (W)	Eser
Kurşun (Pb)	Eser	Kalay (Sn)	0.01620	Antimon (Sb)	Eser
Demir (Fe)	Kalan				

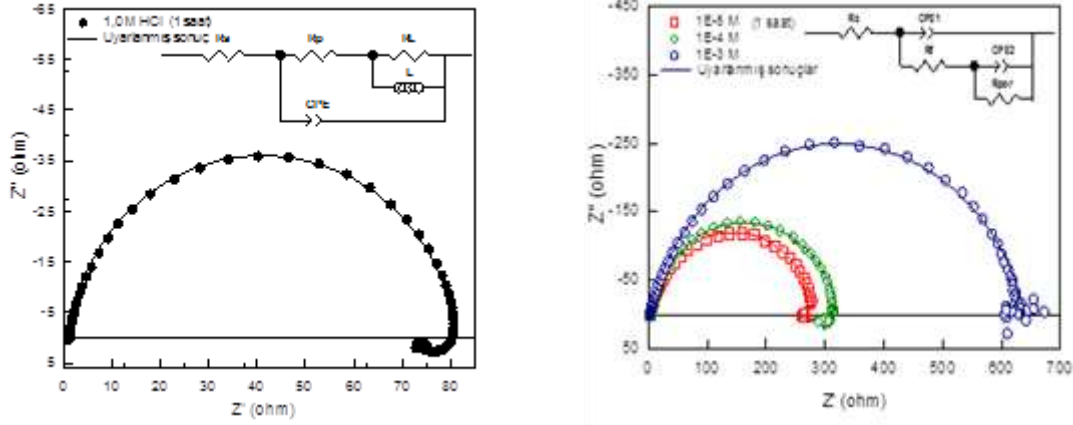
DCA'nın inhibitör etkisini zamana bağlı olarak incelemek amacıyla (1, 24, 72 ve 120 saat) 298 K'de, 1.0 M HCl ve 1.0 M HCl çözeltisi içerisinde inhibitör olarak 1.0×10^{-5} M, 1.0×10^{-4} M ve 1.0×10^{-3} M DCA ilave edilerek EIS yöntemiyle 5 mV genlik ve 1×10^5 - 5×10^{-3} Hz frekans aralığında tarama yapılmış ve Nyquist diyagramları oluşturulmuştur. EIS verilerini uyarlamak için iki çeşit eşdeğer devre modeli önerilmiştir (Şekil 2). LPR direnci, 0.1 mV/s tarama hızı ve ± 10 mV potansiyel aralığında akım-potansiyel eğrileri çizilerek belirlenmiştir. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) değerleri, demir elektrodun referans elektrota karşı açık devre potansiyeli ölçüldükten sonra, 1 mV/s tarama hızıyla önce katodik yöne -350 mV, daha sonra anodik yöne doğru +350 mV tarama yapılarak yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri çizilerek bulunmuştur. Tüm DCA'lı ve DCA'sız ortamlarda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların yüzey morfolojileri SEM (Leo 440 model) ile yine 120 saat beklemiş inhibitörsüz ve 1×10^{-3} M DCA içeren çözeltide beklemiş elektrodun yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi edinmek için AFM (Veeco Multimode 8 Nanoscope 3D model) ile ayrıntılı yüzey fotoğrafı alınmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR (FINDINGS AND DISCUSSIONS)

4.1. EIS ve LPR Sonuçlarının Korelasyonu (Correlation of EIS and LPR Results)

Elektrokimyasal impedans spektroskopisinde, bir devredeki bütün toplam dirence impedans denilmektedir. Bu yöntem elektrokimyasal sistemleri ve yöntemleri araştırmada kullanılan etkili bir teknik olduğu gibi metaller üzerinde de organik inhibitörlerin koruyucu özelliklerini araştırmada kullanılan hızlı ve kolay bir tekniktir. EIS, diğer elektrokimyasal tekniklerden farklı olarak, hem hacim hem de zaman sabitleriyle bağlantılı metal/çözelti arayüzey işlemlerinde kullanılabilir. Metal/çözelti ara yüzeyini bozmadığı için bu yöntemle daha güvenilir sonuçlar elde edilmektedir [6]. Bu nedenle, yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışını belirlemek için; inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda 1, 24, 72 ve 120 saat bekleme süreleri sonunda EIS ile ölçümler yapılmış ve değerlendirilmiştir. Ayrıca, yine bir saatlik bekleme süresi sonunda LPR ile de ölçümler yapılmış ve iki yöntemin sonuçları ilişkilendirilmiştir. Farklı

derişimlerde inhibitör içeren ve içermeyen asidik çözeltilerde EIS yöntemi elde edilen Nyquist diyagramları ZWiev2 software ile uyarlanarak, Şekil 2'de ve bu eğrilerden elde edilen impedans parametreleri de Tablo 2'de verilmiştir.



$$R_p = R_f + R_{por}$$

R_p :

R_f : Film Direnci

CPE1: Film Kapasitansı

CPE2: Çift Tabaka Kapasitansı

RL: İndüktif Direnç

L: İndüktans

$$R_{por} = R_{ct} + R_d + R_a$$

R_{por} : Por Direnci

R_{ct} : Yük Transfer Direnci

R_d : Difüz Tabaka Direnci

R_a : Metal/Çözelti Ara Yüzeyinde Birikmiş Türlerin Direnci

Şekil 2. DCA'nın farklı derişimlerinde 1.0 M HCl çözeltilerinde 1 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri
(Figure 2. Nyquist plots of mild steel in 1.0 M HCl in the absence and presence of DCA after 1 h immersion time)

Şekil 2'de inhibitörlü ortamlarda önerilen eşdeğer devre modelinin inhibitörsüz ortamda önerilen eşdeğer devre modelinden farklı olduğu görülmektedir. Şekil 2'den de anlaşılacağı gibi, tüm inhibitörlü ortamlarda yarım dairelerin çapları yarım elips şeklinde olmuş, yüksek frekans bölgesinde oluşan yarım dairelerin yarıçapları, inhibitörsüz ortamlardakinden daha büyük olmuş ve inhibitör derişimi arttıkça yarıçaplar da artmıştır. Literatürde benzer bulgular birçok araştırmada rapor edilmiştir [7 ve 8]. ZWiev2 yazılımından okunan CPE ve sabit faz katsayısı (n) değerleri de aynı tabloda verilmiştir. İnhibitörsüz ortamda " n " 0.94 iken DCA'lı tüm ortamlarda daha küçük değerler almıştır. İnhibitör içermeyen 1.0 M HCl çözeltisinde R_p değeri 72Ω olmuştur. Bu ortama inhibitör eklendikçe, R_p değerleri de artmıştır.

Tablo 2. İnhibitörsüz ve DCA'lı ortamlarda EIS ve LPR ölçümlerinden saptanan parametreler

(Table 2. EIS and LPR parameters of mild steel in the absence and presence of DCA in various concentrations after 1 h immersion time)

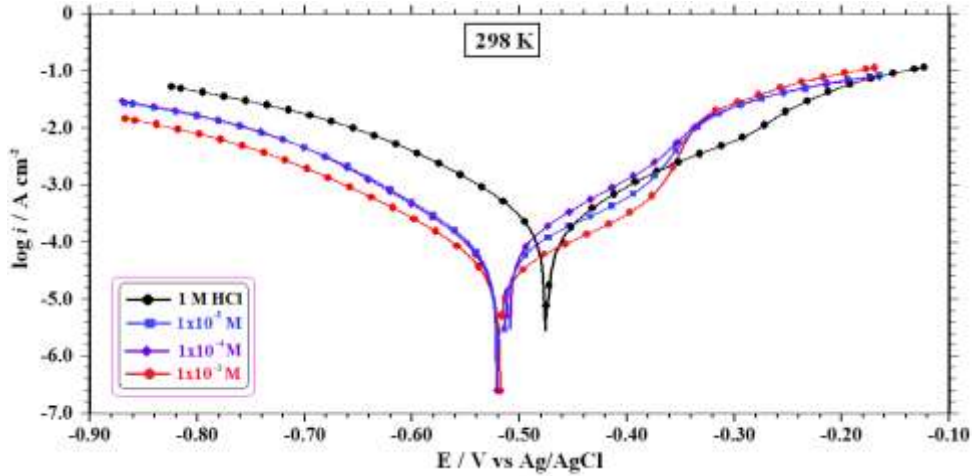
C (M)	E_{kor} (V)	CPE ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	n	R_s (Ω)	R_L (Ω)	L (H)	R_p (Ω)	$\dot{I}E$ (%)	* R_p (Ω)	* $\dot{I}E$ (%)
0	-0.474	110	0.94	1.2	8	4	72	-	71	-
1×10^{-5}	-0.522	89	0.91	2.5	-	-	280	74	275	74
1×10^{-4}	-0.516	77	0.89	2.2	-	-	320	78	307	77
1×10^{-3}	-0.510	60	0.84	1.6	-	-	638	89	590	88

(*): Linear polarizasyon direnci sonuçları

Bir saat bekleme süresi sonunda R_p değerlerinden hesaplanan %İE değerleri, ortama inhibitör eklendikçe artmış ve en yüksek değerini 1×10^{-3} M'lık çözeltide (%89) almıştır. İnhibitörsüz ortamda CPE değeri $110 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ iken, ortama DCA ilave edildikçe azalmıştır. Korozyon potansiyeli değeri inhibitörsüz ortamda -0.474 V iken DCA derişiminin artmasıyla daha negatif potansiyellere kaymıştır. LPR ile inhibitörsüz ortamda saptanan R_p değeri 71Ω iken ortama inhibitör eklendiğinde bu değerin arttığı görülmüştür. Bir saat bekleme süresi sonunda LPR verilerinden R_p değerlerinden hesaplanan %İE değerleri ortama inhibitör eklendikçe artmıştır. DCA bileşiminin her iki yöntemle, inhibitör etkinlikleri saptanmış ve adsorpsiyonun hem aromatik sistemin hem de imin grubunun π -elektronlarının yumuşak çelik elektrot ile etkileşiminin bir sonucu olduğu sonucuna varılmıştır.

4.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri (Potentiodynamic Polarization Curves)

Elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 3'te, bu eğrilerden elde edilen potansiyodinamik polarizasyon parametreleri de Tablo 3'te verilmiş ve değerlendirilmiştir. Yumuşak çeliğin 298 K'de inhibitörsüz ortamdaki E_{kor} değeri -0.475 V iken ortama inhibitör ilave edildikçe daha negatif değerlere kaydığı görülmektedir. İnhibitörsüz ortamda i_{kor} değeri $265 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ iken, inhibitör derişimi arttıkça azaldığı görülmektedir. Tüm çözeltilerde, inhibitör derişimi arttıkça i_{kor} değerleri düşmüş %İE değerleri artmıştır. Schiff bazı içeren ve içermeyen ortamlarda hesaplanan β_c değerlerinin, birkaç değer dışında çok fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının Schiff bazından etkilenmediğini göstermektedir.



Şekil 3. DCA içeren ve içermeyen 1.0 M HCl çözeltilerinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri
(Figure 3. Potentiodynamic polarization curves obtained for mild steel in 1.0 M HCl for various concentrations of DCA)

Şekil 3'te katodik Tafel eğrilerinin paralel olduğu gözükmemektedir. Bu durum, hidrojen çıkışının aktivasyon kontrollü olduğunu ve indirgenme mekanizmasının DCA'nın varlığından etkilenmediğini ortaya koymaktadır [9 ve 10]. Asidik ortamda DCA'nın derişiminin artması katodik akım yoğunluğunu belirgin şekilde azaltarak, korozyon potansiyelini daha negatif potansiyellere taşımış ve bu nedenle de DCA'nın bu ortamda katodik inhibitör olarak davrandığı düşünülmüştür. Bir saatlik bekleme süresi sonunda DCA molekülüne uygulanan üç elektrokimyasal teknikte hesaplanan %İE

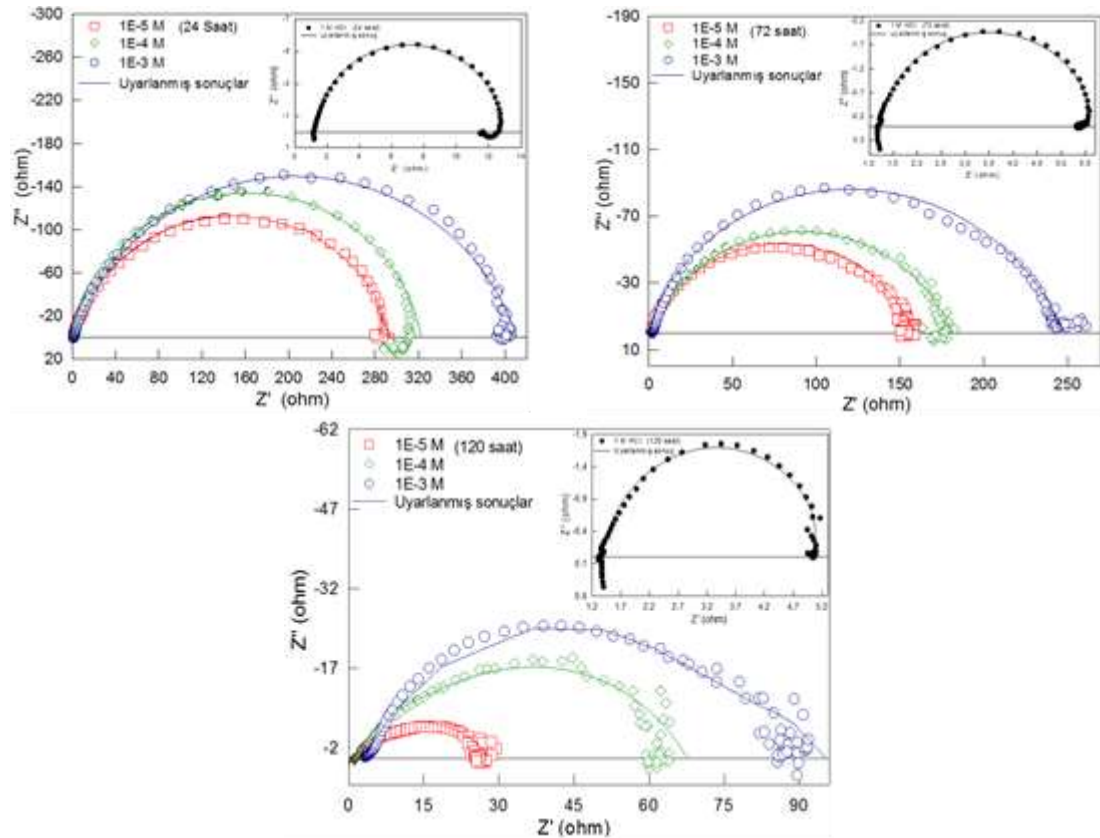
değerleri birbirleriyle son derece uyumlu olmuş ve bu sonuçlara dayanarak yeni sentezlenmiş olan DCA molekülünün 1.0 M HCl'li ortamda yumuşak çelik yüzeyinde iyi bir inhibisyon gerçekleştirdiği görülmüştür.

Tablo 3. DCA içeren ve içermeyen 1.0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin 298 K'deki potansiyodinamik polarizasyon parametreleri (Table 3. Potentiodynamic polarization parameters for mild steel in 1.0 M HCl solution containing various concentrations of DCA at 298 K)

DCA Derişimi (M)	Sıcaklık (K)	E_{kor} (V/ Ag/AgCl)	$-\beta_c$ (mV/dec)	\dot{I}_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$\dot{I}E$ (%)
1.0 M HCl	298	-0.475	108	265	-
1.0×10^{-5}		-0.520	93	68	74
1.0×10^{-4}		-0.521	91	62	77
1.0×10^{-3}		-0.508	99	41	85

4.3. EIS Sonuçlarının Zaman Parametreleriyle Değişimi (Change of EIS Results with Time Parameters)

Metal/çözelti ara yüzeyindeki çift tabakayı bozmadığı için zamana karşı inhibitör etkinliğinin araştırılmasında EIS çoğunlukla tercih edilmektedir [6]. Yumuşak çeliğin değişik derişimlerde DCA içeren çözeltilerde değişik bekleme sürelerinin sonunda elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4'te, polarizasyon direnci ve inhibisyon etkinliği değerleri de Tablo 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Farklı derişimlerde DCA içeren ve içermeyen 1.0 M HCl çözeltilerinde değişik bekleme sürelerinin sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

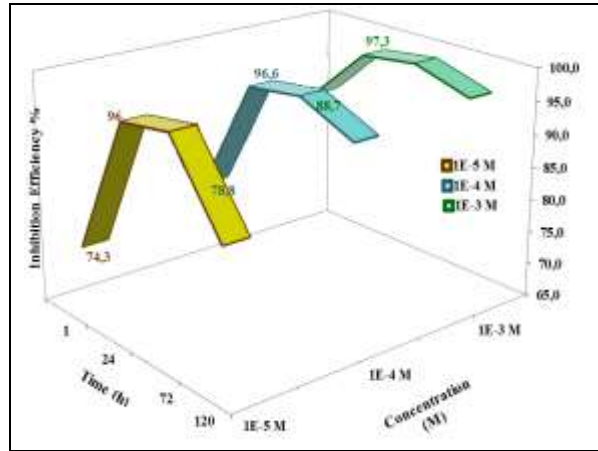
(Figure 4. Nyquist plots of mild steel in 1.0 M HCl in the absence and the presence of DCA after 24, 72 and 120 h immersion time)

DCA için elde edilen dört farklı bekleme süresindeki impedans diyagramları yarım elips şeklinde olmuştur. Buradan da anlaşılacağı üzere inhibitörlü ortamlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin yarıçapları, inhibitörsüz ortamlardakinden daha büyük olmuştur. Bu sonuçlara göre inhibitörlü çözeltide 120 saatlik bekleme süresi sonunda Nyquist eğrilerinde, biri yüksek diğeri düşük frekans bölgesinde hafif bozulmuş iki kapasitif lup oluşmaktadır.

Tablo 4. Farklı bekleme sürelerinde DCA içeren ve içermeyen ortamlarda yumuşak çeliğin impedans parametreleri
(Table 4. Impedance parameters without and with containing various concentration of DCA after different immersion times in 1.0 M HCl)

C (M) Zaman	R _s (Ω)	R _p (Ω)	CPE		R _L (Ω)	L (H)	İE (%)
			(μF/cm ²)	n			
24 saat							
0	1.2	11	2600	0.95	1.3	1.1	-
1x10 ⁻⁵	0.5	276	202	0.88	-	-	96.0
1x10 ⁻⁴	1.0	320	153	0.83	-	-	96.6
1x10 ⁻³	0.8	410	85	0.80	-	-	97.3
72 saat							
0	1.2	4	19642	0.90	0.4	0.4	-
1x10 ⁻⁵	0.5	158	4250	0.76	-	-	97.4
1x10 ⁻⁴	0.8	180	510	0.75	-	-	97.8
1x10 ⁻³	1.0	247	285	0.74	-	-	98.4
120 saat							
0	1.4	4	36520	0.89	0.4	0.3	-
1x10 ⁻⁵	1.1	27	9554	0.60	-	-	85.2
1x10 ⁻⁴	1.1	67	1180	0.66	-	-	94.0
1x10 ⁻³	1.5	92	198	0.54	-	-	95.7

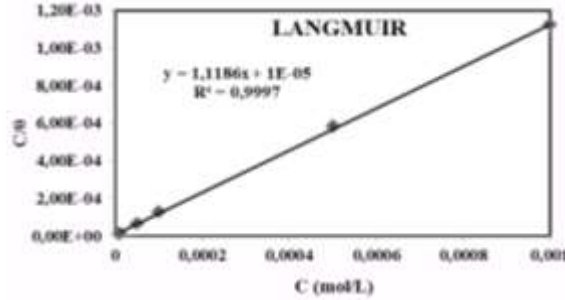
Sonuç olarak, DCA derişimi arttıkça yüzeyde oluşan koruyucu filmin büyüdüğünü ve metal yüzeyinin çok iyi örtüldüğünü söylemek mümkündür. Ayrıca değışik bekleme süreleri ve derişimlerde DCA inhibitörü için Nyquist eğrilerinden bulunan inhibisyon etkinliğı değıerleri üç boyutlu grafikler halinde çizilerek Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Değışik bekleme süreleri ve derişimlerde DCA için Nyquist eğrilerinden bulunan %İE değıerleri
(Figure 5. Inhibition efficiency values obtained from Nyquist plots in various concentrations and different immersion times)

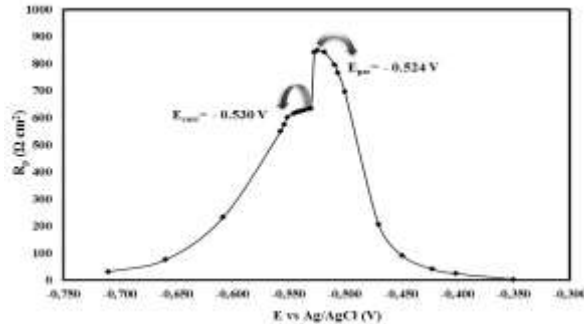
4.4. Adsorpsiyon İzoterminin ve Metalin Yüzey Yükünün Belirlenmesi (Determination of Adsorption Isotherm and Metal's Surface Charge)

İnhibitör ve Yumuşak çelik yüzeyi arasındaki ilişkiyi belirlemek için adsorpsiyon izoterminden yararlanılmaktadır. Adsorpsiyon izotermi belirlenirken bir saat denge sonunda EIS bulgularından saptanan yüzey kaplama kesri (θ) değerleri kullanılmıştır. Çizilen grafikler için saptanan en yüksek R^2 değeri, Langmuir adsorpsiyon izotermi ile elde edilmiştir (Şekil 6). Langmuir adsorpsiyon izoterminden adsorpsiyon denge sabiti (K_{ads}) 100000, adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG°_{ads})-38.475 kJ/mol bulunmuştur. ΔG°_{ads} 'nin yüksek ve negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu, elektrodun korozyonu sonucu oluşan Fe^{2+} iyonlarının difüzyonunu azaltarak, inhibitör etkisi gösterdiğini, adsorpsiyonun metal yüzeyine güçlü adsorpsiyonla tutunduğunun bir göstergesidir.



Şekil 6. Yumuşak çelik elektrodun DCA içeren ortama ait Langmuir adsorpsiyon izotermi
(Figure 6. Langmuir adsorption isotherm plot for adsorption of DCA on mild steel)

Metalin yüzey yükü, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektriksel alandan kaynaklanmaktadır ve metal yüzeyinin yükü, metalin korozyon potansiyeli (E_{kor}) ile sıfır yük potansiyelinin (E_{PZC}) karşılaştırılması ile belirlenir. Yumuşak çelik elektrodun yüzey yükünü belirlemek için 1×10^{-3} M DCA içeren 1.0 M HCl çözeltisinde değişik potansiyellerde EIS ölçümleri alınarak bulunan R_p değerleri potansiyele karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 7). Elde edilen eğride maksimum nokta PZC'yi göstermektedir. Yumuşak çelik elektrodun denge potansiyeli -0.530 V, sıfır yük potansiyeli de -0.524 V'tur. Açık devre potansiyeli sıfır yük potansiyelinden daha negatiftir. Buna göre asidik ortamda bulunan DCA molekülleri metal yüzeyine elektrostatik olarak doğrudan tutunmaktadır.



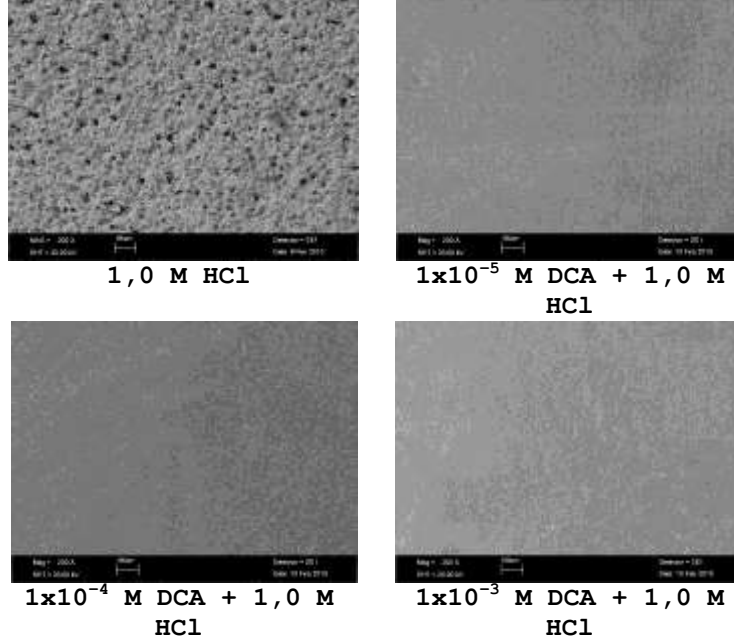
Şekil 7. 1×10^{-3} M DCA + 1,0 M HCl içeren çözeltide elde edilen E- R_p grafiği
(Figure 7. Polarization resistance versus potential plot recorded for mild steel electrode in 1.0 M HCl containing 1×10^{-3} M DCA solution)

4.5. Yumuşak Çelik Elektrotların SEM ve AFM ile Yüzey Analizleri (Surface Analysis of Mild Steel Electrodes by SEM and AFM Techniques)

Inhibitörsüz ve farklı derişimlerde inhibitör içeren 1.0 M HCl çözeltilerinde, 298 K'de 120 saat süreyle bekletilmiş olan elektrotların yüzey morfolojilerini belirlemek için ayrıntılı yüzey analizleri, SEM ve AFM görüntüleri alınarak incelenmiştir.

4.5.1. SEM Analizleri (SEM Analysis)

DCA inhibitörü için elektrotlar, SEM tekniği ile incelenmiş ve 200 kat büyütülmüş yüzey mikrografları Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8. DCA içeren ve içermeyen asidik ortamda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların 200 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

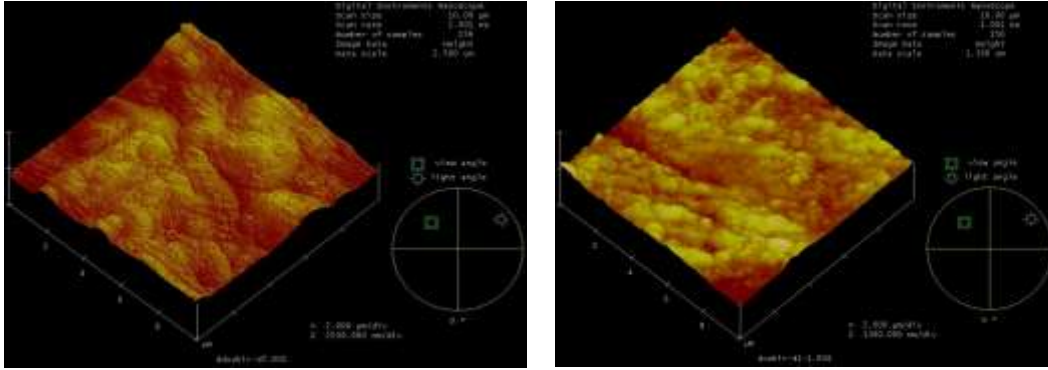
(Figure 8. SEM micrographs magnified 200 times of mild steel electrodes in 1.0 M HCl containing DCA after immersion of 120 h)

Bu mikrograflardan asidik ortamda bekletilmiş elektrot yüzeylerinde girintili-çukuntulu, çukurcukların olduğu gözlenmektedir. Asidik ortama inhibitör eklendikçe yüzeylerin daha düz bir görünüm aldığı, çukurcukların sayıca azaldığı izlenmektedir. En yüksek derişimdeki (1×10^{-3} M DCA) elektrot yüzeyinin en pürüzsüz yapıya sahip olduğu net bir şekilde görülmektedir (Şekil 8).

4.5.2. AFM Analizleri (AFM Analysis)

Atomik kuvvet mikroskopisi yeni ve hemen bütün alanlarda nano seviyede çalışmak için çok yönlü ve kullanışlı bir teknolojidir. Atomik seviyeye yakın çözünürlüğe sahip üç boyutlu görüntüler elde edilebilmekte ve ayrıca yüzey özellikleri, yüzey morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey esnekliği hakkında önemli bilgiler vermektedir [11]. Yumuşak çelik yüzeyinin 1.0 M HCl çözeltisinde 120 saat bekletildikten sonra elde edilen iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri, DCA içeren 1.0×10^{-3} M + 1.0 M HCl çözeltilerinde 120 saat bekledikten sonra elde edilen iki (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri Şekil 9a ve 9b'de verilmiştir. Şekil 9a'dan görüldüğü gibi yumuşak çelik elektrot yüzeyi korrozif çözeltilerden oldukça etkilenecek büyük ve geniş boşluklara sahip pürüzlü bir yüzeye dönüşmüştür.

Yüzeyin ortalama pürüzlülüğü **349.14** nm olmuştur. Şekil 9b'de ise ortama 1.0×10^{-3} M DCA ilave edilmiş yumuşak çeliğin ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri ise **88.806** nm olarak ölçülmüştür. DCA'lı çözeltide bekletilen elektrot yüzeyinin daha düzgün bir yapıya sahip olduğu AFM tekniğiyle de desteklenmiştir. Bu bulgular ışığında, inhibitörlü ortamdaki metalin inhibitörsüz ortamdaki metale göre ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri, oldukça küçük olmuştur. Yani, inhibitör içeren çözeltinin asidik ortamda yumuşak çelik yüzeyini koruduğunun bir başka ifadesidir. Ayrıca AFM ve SEM analizleri birbirleriyle son derece uyumlu olmuştur.



Şekil 9. (a) 1.0 M HCl ortamında (b) 1.0×10^{-3} M DCA + 1.0 M HCl ortamında 120 saat süreyle bekletilmiş elektrotların AFM görüntüleri (Figure 9. AFM micrograph of blank (a), and 1.0×10^{-3} M DCA + 1.0 M HCl after immersion of 120 h)

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yumuşak çelik elektrodun 1.0 M HCl çözeltisindeki korozyonuna farklı derişimlerdeki DCA'nın inhibisyon etkisi incelenmiş ve inhibitör derişimi arttıkça inhibisyon etkinliği değerlerinin de arttığı gözlenmiştir. Ayrıca katodik bölgede gözlenen akım azalmalarından inhibitörün katodik inhibitör olarak etkilediği ve zamana bağlı yapılan deneylerden de DCA'nın yumuşak çelik yüzeyini en uzun bekleme süresi sonunda bile hâlâ yüksek oranda koruduğu saptanmıştır. İnhibitör ve metal yüzeyi arasındaki ilişkiyi belirlemek için adsorpsiyon izotermelerinden yararlanılmış ve DCA'nın metal yüzeyine Langmuir adsorpsiyon izotermine göre tutunduğu bulunmuştur. Metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektriksel alandan yumuşak çeliğin etkilenmiş olduğu ve bu ölçümlere göre; elektrodun yüzeyinin negatif yüklü ve DCA moleküllerinin metal yüzeyine elektrostatik etkileşimle doğrudan tutunduğu sonuçlarına ulaşılmıştır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Yazarlar, Ömer Halisdemir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine, bu çalışmalarını FEB 2013/41 no'lu proje ile destekledikleri için teşekkürü bir borç bilir.

NOT (NOTE)

Bu çalışma 05-07 Ekim 2016 tarihleri arasında Bayburt Üniversitesi tarafından düzenlenen XIV. Uluslararası Korozyon Sempozyumunda (KORSEM16 EFC Etkinlik No. 411) sözlü bildiri olarak sunulduktan sonra genişletilmiş ve yeniden yapılandırılmıştır.



KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Abd El-Lateef, H.M., Abu-Dief, A.M., Abdel-Rahman, L.H., Sanudo, E.C., and Aliaga-Alcalde, N., (2015). Electrochemical and Theoretical Quantum Approaches on the Inhibition of C1018 Carbon Steel Corrosion in Acidic Medium Containing Chloride Using some NEWLY SYNTHESIZED PHENOLIC Schiff BASES COMPOUNDS, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume:743, pp:120-133.
2. Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Salavati-Niasari, M., and Ebrahimi, B., (2008). Evaluating Two New Synthesized S-N Schiff Bases on the Corrosion Of Copper in 15% Hydrochloric Acid, *Materials Chemistry and Physics*, Volume:107, pp:153-157.
3. Hegazy, M.A., Hasan, A.M., Emar, M.M., Bakr, M.F., and Youssef, A.H., (2012). Evaluating Four Synthesized Schiff Bases as Corrosion Inhibitors on the Carbon Steel in 1M Hydrochloric Acid, *Corrosion Science*, Volume:65, pp:67-76.
4. Emregül, K.C. and Atakol, O., (2003). Corrosion Inhibition of Mild Steel With Schiff Base Compounds in 1 M HCl, *Materials Chemistry and Physics*, Volume:82, pp:188-193.
5. Emregül, K.C., Akay, A.A., and Atakol, O., (2005). The Corrosion Inhibition of Steel With Schiff Base Compounds in 2 M HCl, *Materials Chemistry and Physics*, Volume:93, pp:325-329.
6. Erbil, M., (1988). The Determination of Corrosion Rates by Analysis of AC Impedance Diagrams, *Chimica Acta Turcica*, Volume:1, pp:59-70.
7. Behpour, M., Ghoreishi, S.M., Mohammadi, N., Soltani, N., and Salavati-Niasari, M., (2010). Investigation of some Schiff Base Compounds Containing Disulfide Bond as HCl Corrosion Inhibitors for Mild Steel, *Corrosion Science*, Volume:52, pp:4046-4057.
8. Yan, Y., Li, W., Cai, L., and Hou, B., (2008). Electrochemical and Quantum Chemical Study of Purines as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1 M HCl Solution, *Electrochimica Acta*, Volume:53, pp:5953-5960.
9. Herrag, L., Hammouti, B., Elkadiri, S., Aouniti, A., Jama, C., Vezin, H., and Bentiss, F., (2010). Adsorption Properties and Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Solution by some Newly Synthesized Diamine Derivatives: Experimental and Theoretical Investigations, *Corrosion Science*, Volume:52, pp:3042-3051.
10. Özkır, D., Kayakırılmaz, K., Bayol, E., Gürten, A.A., and Kandemirli, F., (2012). The Inhibition Effect of Azure A on Mild Steel in 1 M HCl. A Complete Study: Adsorption, Temperature, Duration and Quantum Chemical Aspects, *Corrosion Science*, Volume:56, pp:143-152.
11. Gupta, N.K., Verma, C., Quraishi, M.A., and Mukherjee, A.K., (2016). Schiff's Bases Derived from L-lysine and Aromatic Aldehydes as Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel: Experimental and Theoretical Studies, *Journal of Molecular Liquids*, Volume:215, pp:47-57.