

BAKIRIN SODYUM KLORÜR ORTAMINDA KOROZYONUNA  
AZOTLU ORGANİK BİLEŞİKLERİN ETKİSİ

Gönül Uğur /

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Anabilim Dalı  
Fizikokimya Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Yrd.Doç.Dr.Gözen BERKEK

Şubat 1989

Gönül UĞUR'un YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırladığı "Bakırın Sodyum Klorür Ortamında Korozyonuna Azotlu Organik Bileşiklerin Etkisi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisans-üstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

.5./5./1989

Üye : Prof. Dr. Cemil Öjretçi

Üye :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Gözen Bereket

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **5 MAYIS 1989** gün ve **215/1** sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem KAYA

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bakırın  $10^{-1}$  M NaCl içerisindeki korozyonuna anilin, o-toluidin, p-toluidin, N,N-dimetil anilin, benzimidazol, 5-kloro benzimidazol, 5-nitro benzimidazol, benzoksazol-2 tiyon gibi organik bileşiklerin inhibitör etkinliği ağırlık azalması ve galvanostatik polarizasyon yöntemleri ile incelenmiştir.

Azotlu aromatik bileşiklerin inhibitör sırası N, N-dimetil anilin < o-toluidin < anilin < p-toluidin şeklinde, heteroaromatiklerin ise inhibitör etkinlik sırası benzimidazol  $\gg$  benzoksazol-2-tiyon > 5-nitro benzimidazol > 5-kloro benzimidazol olarak bulunmuştur.

## SUMMARY

Inhibition efficiency of organic compounds such as aniline, N,N-dimethyl aniline, o-toluidine, p-toluidine, benzimidazole, 5-chloro benzimidazole, 5-nitro benzimidazole and benzoxazole-2-tion for the corrosion of copper in  $10^{-1}$  M NaCl solutions was investigated by weightloss and galvanostatic polarization measurements.

Inhibition order of nitrogen containing aromatic compounds was found to be in the order N,N-dimethyl aniline < o-toluidine < aniline < p-toluidine. On the other hand inhibition efficiency of heteroaromatic compounds was found to be in the order of benzimidazole  $\gg$  benzoxazole-2-tion  $>$  5-nitro benzimidazole  $>$  5-chloro benzimidazole.

## TEŞEKKÜR

Çalışmamda yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendiren Danışman'ım Yrd.Doç.Dr. Gözen BEREKET'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarda Kimya Bölümü Laboratuvar imkânlarından yararlanmamı sağlayan Fen-Edebiyat Fakültesi Dekan'ı Sayın Prof.Dr. Ercan GÜVEN'e ve Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR'e teşekkür ederim.

Bilgilerinden faydalandığım Kimya Bölümü'ndeki Sayın öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Model maddelerimi sentezleyen Sayın Yrd.Doç.Dr. Şeref DEMİRAYAK'a teşekkür ederim.

Yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarıma, tezimin daktilo edilmesini gerçekleştiren Hatice KÜÇÜKESEN'e teşekkür ederim.

Gönül UĞUR

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	
SUMMARY .....	
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Çalışmanın Amacı .....	1
2. BU KONUDA YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	3
3. KOROZYON .....	14
3.1. Elektrokimyasal Korozyon .....	14
3.2. Korozyon ve Elektrokimyasal Kinetik .....	18
4. KOROZYON HIZININ ÖLÇÜLMESİ VE ÖLÇME YÖNTEMLERİ ....	24
4.1. Korozyon Hasarlarını Göz ve Mikroskopla Araştırmak .....	24
4.2. Kimyasal Analiz Yöntemleri ile Korozyon Testleri	24
4.3. Elektrokimyasal Yöntemler .....	24
4.3.1. Galvanostatik yöntem .....	24
4.3.2. Potansiyostatik yöntem .....	25
4.3.3. Potansiyodinamik yöntem .....	25
5. KOROZYON İNHİBİTÖRLERİ .....	26
6. DENEY BÖLÜMÜ .....	37
6.1. Kullanılan Maddeler .....	37
6.2. Kullanılan Aygıtlar .....	39
6.3. Deney Ortamlarının Saptanması .....	39
6.4. Deney Elektrotlarının Hazırlanması .....	39
7. DENEYSEL ÇALIŞMA .....	40
8. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	76
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	82

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Deniz suyunda bakır için Pourbaix diyagramı .....	17
3.2. Asitli ortamda korozyona uğrayan bir metal için E-logi eğrileri .....	20
5.1. Evans diyagramı .....	27
6.1. Polarizasyon direncinin galvanostatik ölçümü için akım şeması .....	37
7.1. Bakırın $10^{-1}$ M NaCl ve değişik derişimde anilin içeren çözeltilerdeki polarizasyon eğrileri .....	46
7.2. Bakırın $10^{-1}$ M NaCl ve değişik derişimde N,N-dimetil anilin içeren çözeltilerdeki polarizasyon eğrileri ..	49
7.3. Bakırın $10^{-1}$ M NaCl ve değişik derişimde o-toluidin içeren çözeltilerdeki polarizasyon eğrileri .....	52
7.4. Bakırın $10^{-1}$ M NaCl ve değişik derişimde p-toluidin içeren çözeltilerdeki polarizasyon eğrileri .....	55
7.5. Bakırın $10^{-1}$ M NaCl ve değişik derişimde benzimidazol içeren çözeltilerdeki polarizasyon eğrileri .....	58
7.6. Bakırın $10^{-1}$ M NaCl ve değişik derişimde 5-kloro benzimidazol içeren çözeltilerdeki polarizasyon eğrileri .....	61
7.7. Bakırın $10^{-1}$ M NaCl ve değişik derişimde 5-nitro benzimidazol içeren çözeltilerdeki polarizasyon eğrileri .....	64
7.8. Bakırın $10^{-1}$ M NaCl ve değişik derişimde benzoksa- zol - 2-tiyon içeren çözeltilerdeki polarizasyon eğrileri .....	67
7.9. Anilin için $10^{-1}$ M NaCl içerisindeki Langmuir adsorb- siyon izotermi .....	71
7.10. p-toluidin için $10^{-1}$ M NaCl içerisindeki Langmuir adsorbsiyon izotermi .....	72

## ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.11 N,N-Dimetil anilin için $10^{-1}$ M NaCl içerisindeki Langmuir adsorbsiyon izotermi .....	73
7.12 5-Kloro benzimidazol için $10^{-1}$ M NaCl içerisindeki Langmuir adsorbsiyon izotermi .....	73
7.13 o-Toluidin için $10^{-1}$ M NaCl içerisinde Langmuir adsorbsiyon izotermi .....	74
7.14 Benzimidazol için $10^{-1}$ M NaCl içerisinde Langmuir adsorbsiyon izotermi .....	75



## ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge

7.1. $10^{-1}$ M NaCl'ün akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	43
7.2. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-1}$ M Anilin çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	44
7.3. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-2}$ M Anilin çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	44
7.4. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-3}$ M Anilin çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	45
7.5. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-4}$ M Anilin çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	45
7.6. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-1}$ M N,N-Dimetil anilin çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	47
7.7. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-2}$ M N,N-Dimetil anilin çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	47
7.8. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-3}$ M N,N-Dimetil anilin çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	48
7.9. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-4}$ M N,N-Dimetil anilin çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	48

## ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

SayfaÇizelge

7.10. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-1}$ M o-Toluidin çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	50
7.11. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-2}$ M o-Toluidin çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	50
7.12. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-3}$ M o-Toluidin çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	51
7.13. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-4}$ M o-Toluidin çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	51
7.14. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-1}$ M p-Toluidin çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	53
7.15. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-2}$ M p-Toluidin çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	53
7.16. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-3}$ M p-Toluidin çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	54
7.17. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-4}$ M p-Toluidin çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	54
7.18. $10^{-1}$ M NaCl ve $5 \cdot 10^{-3}$ M Benzimidazol çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	56

## ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

	<u>Sayfa</u>
<u>Çizelge</u>	
7.19. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-3}$ M Benzimidazol çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	56
7.20. $10^{-1}$ M NaCl ve $5 \cdot 10^{-4}$ M Benzimidazol çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	57
7.21. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-4}$ M Benzimidazol çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	57
7.22. $10^{-1}$ M NaCl ve $5 \cdot 10^{-3}$ M 5-Kloro benzimidazol çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	59
7.23. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-3}$ M 5-Kloro benzimidazol çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	59
7.24. $10^{-1}$ M NaCl ve $5 \cdot 10^{-4}$ M 5-Kloro benzimidazol çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	60
7.25. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-4}$ M 5-Kloro benzimidazol çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	60
7.26. $10^{-1}$ M NaCl ve $5 \cdot 10^{-3}$ M 5-Nitro benzimidazol çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	62
7.27. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-3}$ M 5-Nitro benzimidazol çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	62

## ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.28. $10^{-1}$ M NaCl ve $5 \cdot 10^{-4}$ M 5-Nitro benzimidazol çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	63
7.29. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-4}$ M 5-Nitro benzimidazol çözeltilerinin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	63
7.30. $10^{-1}$ M NaCl ve $5 \cdot 10^{-3}$ M Benzoksazol-2-tiyon içeren çözeltilerin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	65
7.31. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-3}$ M Benzoksazol-2-tiyon içeren çözeltilerin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	65
7.32. $10^{-1}$ M NaCl ve $5 \cdot 10^{-4}$ M Benzoksazol-2-tiyon içeren çözeltilerin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	66
7.33. $10^{-1}$ M NaCl ve $10^{-4}$ M Benzoksazol-2-tiyon içeren çözeltilerin akım yoğunluklarına karşı elektrot potansiyelleri .....	66
7.34. $10^{-1}$ M NaCl ile inhibitör içeren çözeltilerde polarizasyon yöntemi ile elde edilen deney sonuçları .....	68
7.35. $10^{-1}$ M NaCl ile inhibitör içeren çözeltilerde polarizasyon yöntemi ile elde edilen deney sonuçları .....	69
7.36. $10^{-1}$ M NaCl ile inhibitör içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile elde edilen deney sonuçları .....	70

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Çalışmanın Amacı

Bakır ve bakır alaşımlarının ısı değiştiricilerde, pompalar, valflar, şeker endüstrisi, petrol endüstrisi, bira endüstrisi, yiyecek, kağıt, tekstil ve deniz ürünleri endüstrisinde, kimyasal ve mekaniksel alanlarda geniş kullanım alanları olduğu için, bu çalışmada bakır metali seçilmiştir.

Aminler denizdeki canlı organizmaların parçalanma ürünleridir, bu yüzden aminlerin klorürlü ortamda bakırın korozyonuna etkisini araştırmak önemlidir.

Schiffirin and Sanchez (1985), trimetil aminin deniz suyu ortamında, bakır yüzeyinde adsorblandığını bulmuşlardır. Bereket (1982), bazik ortamda bakırın korozyonunda dietil aminin yüzeyde adsorblanarak metali korozyondan koruduğunu bulmuştur.

Endüstriyel önemi olan klorürlü ortamda, bakırın korozyonuna azotlu bileşiklerin inhibitör etkinliğini araştırmak önemlidir.

Azotlu aromatik ve heterosiklik bileşiklerin, metallerin sulu çözeltilerinde inhibitör olarak davrandıkları ve inhibitör etkinlikleri ile moleköl yapıları arasında ilişki olduğu bilinmektedir

Anilin, ,o-toluidin,p-toluidin, m-toluidin'in  $H_2SO_4$  asit içerisinde demirin korozyonuna inhibitör etkinliği ile bu maddelerin  $\sigma$  değerleri arasında korelasyon yapılmaya çalışılmış;

bir sonuca varılamamıştır (Donahue and Nobe, 1967).

Azotlu aromatik ve heterosiklik bileşiklerin inhibitör etkinlikleri ile  $\sigma$  değerleri arasında ilişki kuran çalışmaya pek fazla rastlanamadı. Bu nedenle bu çalışmada klorürlü ortamda, bakırın korozyonuna anilin, N,N-dimetil anilin, o-toluidin, p-toluidin gibi azotun benzen halkasında süstitüe olduğu bileşikler ile Fiziksel Organik grupça bölümümüzde sentezlenen benzimidazol, 5-kloro benzimidazol, 5-nitro benzimidazol, benzoksazol-2-tiyon heterosiklik bileşiklerin inhibitör etkinlikleri ve  $\sigma$  değerleri arasında korelasyon bulunmak istenmiştir.

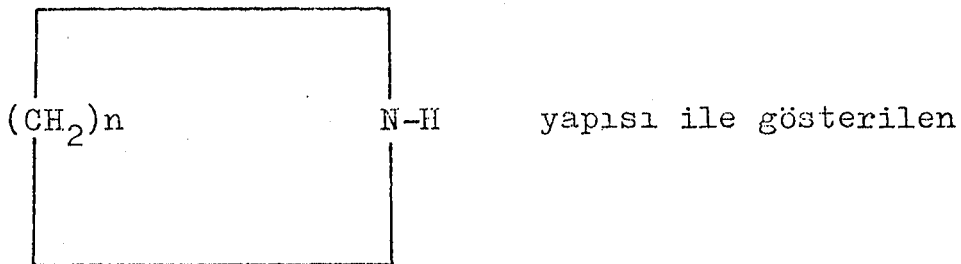
## 2. BU KONUDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

Organik bileşiklerin, metallerin sulu çözeltilerdeki korozyonuna inhibitör etkinlikleri ile ilgili çok çalışma yapılmıştır.

Bu çalışmalarla ilgili bazı örnekler aşağıda verilmiştir.

Putilova (1960), dimetil anilinin sülfat ve halojen iyonları içeren 1 M  $H_2SO_4$  asitte demirin korozyon inhibasyonunu çalışmıştır ve yüzey kompleksinin oluşumunu korozyon inhibasyonuna bağlamıştır.

Azot içeren organik maddelerin inhibitör etkinliği ile yapıları arasındaki ilişkiyle ilgili bir çalışma Hackerman, Hurd and Annand (1962), tarafından HCl asit içerisinde demirin korozyonu için yapılmıştır. Ağırlık azalması ve polarizasyon yöntemleriyle yaptıkları çalışmalarda,



halkalı aminlerin burada ( $n$  4'den 7'ye kadar değişebilir) inhibitör etkinliği araştırılmıştır. Herbir  $(CH_2)$  grubu için

inhibitör etkinliğinin % 20 arttığı bulunmuştur. Ancak maddelerin  $pK_a$  değerleri ve çözünürlükleri ile inhibitör etkinlikleri arasında direkt bir ilişki bulunamamıştır.

Poling (1970), bakırın % 5 lik NaCl çözeltisinde korozyonuna benzotriazol (BTA)'nın inhibitör etkinliğini, bakır-benzotriazol (Cu-BTA) kompleksinin oluşturduğu polimer, korozif ortama karşı fiziksel bir engel oluşturmasıyla açıklamıştır.

Mansfeld, Smith and Parry (1971) ise % 5'lik NaCl çözeltileri içerisinde bakırın korozyonuna benzotriazolün etkisini çözeltide bekletme, potansiyostatik, AC impedans ve elipsometrik yöntemle incelemişler ve BTA' nın iyi inhibitör olarak davrandığını saptamışlardır. BTA' nın bakır üzerindeki kimyasal adsorbsiyonunun inhibitör mekanizmasında önemli rolü olduğunu savunmuşlardır.

Aromatik aminlerin  $HNO_3$  asit içerisinde 70/30 pirincin korozyonuna inhibitör etkileri araştırılmış, anilin, o-toluidin, o-anisidin, o-fenedrin, o-kloro anilin, antranalik asit ve  $\beta$  naftil amin pirincin korozyonu için inhibitör olarak davrandığını bulmuşlardır. Desai and Shah (1972), Orto hidrojen yerine  $-Cl$  ve  $-COOH$  gruplarınının geçmesi inhibitör etkinliğini arttırırken,  $-CH_3$ ,  $-OC_2H_5$  gruplarınının geçmesi inhibitör etkinliğini azalttığı ve çalışılan bu maddelerin anodik inhibitör oldukları bulunmuşlardır.



Al-Cu alaşımasının korozyonuna fosforik asit çözeltisi içerisindeki sübstitüe anilinlerin inhibitör etkisi çalışılmıştır. Talati and Pandya (1976), 0,033 M asitteki % 0,5'lik inhibitör derişiminde inhibitör sırası şu şekilde verilmiştir. o-kloro anilin < N,N-dietil anilin < p-anisidin < p-kloro anilin < m-kloro anilin < N,N-dimetil anilin < m-toluidin < metil anilin < m-anisidin < o-toluidin < anilin < p-toluidin, sabit asit derişimlerinde ise inhibitör etkisinin artışı inhibitör derişiminin artışı ile olduğu bulunmuştur. İnhibitörlerin  $pK_a$  değerleri veya molekül ağırlıkları ile inhibitör etkileri arasında çok zayıf bir korelasyon görölmüştür.

Walker (1976), bakır alaşımlarının değişik pH aralığı ve değişik çözelti ortamlarında korozyonuna, ağırlık azalması yöntemi ile triazol, benzotriazol ve naftatriazol gibi heteroaromatik bileşiklerin inhibitör etkinliğini araştırmıştır. Triazol orta derecedeki korozif çözeltelerde etkin inhibitör olarak davranırken, benzotriazol ve naftatriazolün inhibitör etkinliğinin benzotriazole göre daha yüksek derişimlerde mümkün olabileceğini belirlemiştir.

Organik maddelerin inhibitör etkinliği ile Hammett sübstitüent sabiti arasındaki ilişki ile ilgili çalışma, Vasseghi and Nobe (1979), tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada purin, amino purin, merkaptopirozopirimid, amino metil merkaptopurin, amino purin tiyol ve timin gibi bioorganik bileşiklerin  $F_2SO_4$  asit ortamında demirin korozyonuna etki-

si incelenmiştir. Purin ve amino purin demir korozyonunda inhibitör oldukları saptanmıştır. Süstitüe purin varlığında demirin korozyon hızının doğrusal serbest enerji bağıntısında izlediği anlaşılmıştır. Adsorbsiyon merkezindeki elektron yoğunluğunun artmasıyla korozyon hızının azaldığını da belirlemişlerdir.

Notoya and Poling (1979), % 3'lük NaCl çözeltisi içerisinde, 25°C - 100°C arasındaki sıcaklıklarda bakırın korozyonunda, bakırı benzotriazol ile ön muamele yaptıktan sonra benzotriazolün inhibitör etkinliği, IR spektroskopisi, elektro kimyasal polarizasyon, elektron mikroskopu ve çözelti analizleri ile incelenmiş, BTA'nın koruyucu etkisinin metal yüzeyinde polimerik kompleks filimlerin (CuBTA) oluşumu ile açıklamışlardır.

Fox and Bradley (1980), NH<sub>4</sub>Cl çözeltisi içerisinde bakırın korozyonunu, 1:2:4 triazolün inhibitör etkinliğini ve inhibitör mekanizmasını ağırlık azalması ve foto-elektron spektroskopisi yöntemi ile çalışmışlar ve triazolün inhibitör etkinliğinin bakır (II) iyonu ile triazolün oluşturduğu kompleksten ileri geldiğini, ancak bu koruyucu kompleksin belirli bir triazol derişiminde oluştuğunu belirlemişlerdir.

Pirincin HNO<sub>3</sub> asit içerisinde korozyonu kloro asetik asit, dikloroasetik asit, trikloroasetik asit, bromoasetik asit ve iyodoasetik asit gibi inhibitörler kullanılarak, ağırlık azalması ve polarizasyon yöntemleri ile incelenmiş-

tir. Bu çalışmalar sonunda inhibitör etkinliklerinin aşağıdaki sırayı takip ettiği bulunmuştur (Dinnappa and Mayanna, 1982).

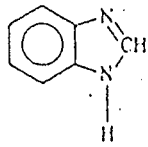
İyodoasetik asit > bromoasetik asit > trikloroasetik asit > dikloroasetik asit > kloroasetik asit.

Alüminyum alaşımlarının  $\text{HNO}_3$  asit içerisinde korozyonuna benzoik asit ve türevlerinin inhibitör etkisi, ağırlık azalması ve polarizasyon yöntemleri ile araştırılmış, bulunan sonuçlara göre; trihidroksi benzoik asidin en etkin inhibitör olduğu ve bunu sırası ile dihidroksi benzoik asit > o-nitro benzoik asit > m-nitro benzoik asit > p-hidroksi benzoik asit > p-nitro benzoik asit > benzoik asitin izlediği görülmüştür. Bu inhibitör sırası ile molekül yapısı arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde açıklanmıştır:

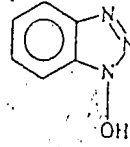
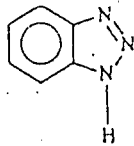
Benzoik asit molekülleri metal yüzeyine fenil halkasından adsorbe edilerek korozyon önlenmektedir. Ancak fenil halkasındaki elektron yoğunluğu  $-\text{COOH}$  grubunun elektron yoğunluğunu azaltma etkisiyle, halkadaki elektron yoğunluğu azaldığından, metal yüzeyine adsorbsiyonu zayıflatmaktadır. Nitro benzoik asit molekülleri aynı fenil halkasına bağlı karboksil grupları yanında elektron çeken  $-\text{NO}_2$  grubunu içermektedir. Molekülde bulunan nitro grupları adsorbsiyonda yer alan delokalize  $\pi$  elektron yoğunluğunu daha da azaltmaktadır ve fenil halkasındaki delokalize  $\pi$  elektronlarından adsorbsiyon olanaksız hale gelmektedir. Diğer yandan inhibitör etkinliğinin benzoik asite göre artması adsorb-

siyonun muhtemelen nitro grubundan olduğunu göstermektedir. Hidroksi benzoik asidin inhibitör etkisi daha fazla olması fenil halkasındaki delokalize  $\pi$  elektronlarından metal yüzeyine tutunmanın yanında hidroksi gruplarından da tutunmanın olabileceği için metal yüzeyi daha büyük yüzey alanına sahip moleküller ile kaplanmasındandır. Bu yorumun doğrultusunda fenil halkasındaki hidroksi grupları arttıkça inhibitör etkisinin arttığı sonucuna varılmıştır (Chakrabarty, Singh and Agarwal, 1983).

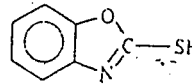
İM KCl içerisinde benzimidazol (BİM), 1 hidroksi benzotriazol (HBTA), benzotriazol (BTA), 2 merkaptobenzoksazol (MBO) gibi aşağıda açık formülleri gösterilen heterosiklik bileşiklerin inhibitör etkinlikleri potansiyodinamik polarizasyon ve SERS yöntemleri ile incelenmiş, tüm bu maddelerin, korozyon potansiyellerini anodik yöne kaydırıldığı bulunmuştur.



Benzimidazol

1 hidroksi  
benzotriazol

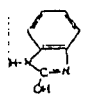
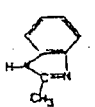
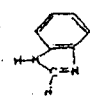
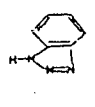
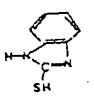
Benzotriazol



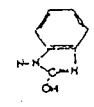
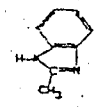
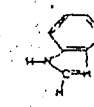
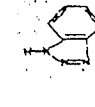
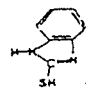
2 merkaptobenzoksazol

SERS deneyleri ile BIM ve HBTA'nın BTA ve MBO'ya göre daha zayıf bir şekilde adsorbe olduğu saptanmıştır (Fleishmann, Hill, Mengoli, Musiani and Akhavan, 1985).

N- heterosiklik bileşiklerin bakırın korozyonuna etkisi ile ilgili bir çalışma, Thierry and Leygraf (1985), tarafından yapılmıştır. Bakırın 0,01 M NaCl ve 0,1 M NaCl çözeltilerindeki korozyonuna hidroksi benzimidazol, metil benzimidazol, benzimidazol, benzotriazol, merkaptobenzimidazolün inhibitör etkisi ağırlık azalması, polarizasyon direnci ve SERS ile incelenmiştir.

Molekül	Hidroksi Benzimidazol	Metil Benzimidazol	Benzimidazol	Benzotriazol	Merkapto Benzimidazol
Yapı					
%İnhibasyon	75	38	33	91	99

Çizelge: (2.1.) 0,01 M NaCl

Molekül	Hidroksi Benzimidazol	Metil Benzimidazol	Benzimidazol	Benzotriazol	Merkapto Benzimidazol
Yapı					
%İnhibasyon	8	32	65	69	83

Çizelge: (2.2.) 0,1 M NaCl

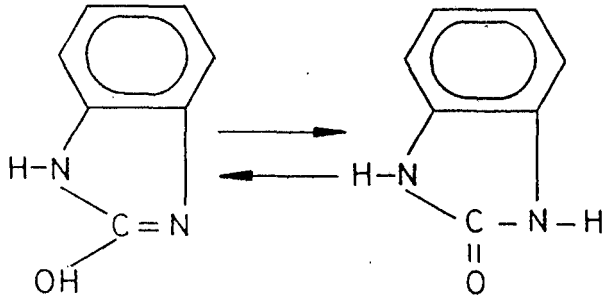
Çizelge (2.1) ve Çizelge (2.2) incelenen moleküllerin moleküler yapısına ve onların 0,1M ile 0,01 M NaCl içerisindeki inhibitör etkinliklerini göstermektedir.

Elektrokimyasal ölçümler ve ağırlık azalması yöntemleri ile yapılan araştırmalar aynı sonucu vermiştir. Az aşındırıcı çözeltilerde inhibitör etkisi, hidroksi benzimidazol için %75, merkaptobenzimidazol için %99 değerlerini almaktadır. Daha aşındırıcı çözeltilerde, hidroksi benzimidazolün inhibitör etkisi gözlenmemiş, merkaptobenzimidazolün %83 olarak bulunmuştur. Bu durumda merkaptobenzimidazolün inhibitör etkisi 0,01M NaCl de olduğu kadar, 0,1M NaCl' de de benzotriazolden daha fazla olduğu bulunmuştur.

SERS ile yapılan çalışmalar bakır üzerinde olası proton kaybı dışında parçalanmadan benzotriazol ve benzimidazol moleküllerinin adsorblandığını göstermiştir.

Moleküler yapıdaki küçük değişikliğin inhibitör etkinliğini büyük ölçüde değiştirdiği bulunmuştur. Örneğin triazol halkasındaki benzotriazolün ortadaki azotu bir hidrokarbon grubunun yerine geçmesiyle, inhibitör etkisinde azalma gözlenmiş, imidazol halkasına proton veya metil grubu yerine, merkaptogrupları bağlandığı zaman inhibitör etkinliğinde belirgin bir artma olduğu bulunmuştur. Aynı koşullarda merkaptobenzimidazolün korozyon inhibitör etkisinin benzotriazolden daha fazla olduğu görülmektedir.

Hidroksibenzimidazolün zayıf bir inhibitör olması, aşağıda gösterilen keto-enol dengesiyle açıklanmaya çalışılmıştır.



Adsorbsiyon keto formundaki azot atomlarından birisi üzerinde olmaktadır. Bu çalışmalardaki molekül yapılarını dikkate alarak inhibitör etkinliklerinde aşağıdaki sıra bulunmuştur.

Kükürt > azot > oksijen

SERS sonuçlarına göre benzotriazol, benzimidazolün bakır üzerine adsorbsiyonu triazol ve imidazol kısmından olurken, merkaptobenzimidazolün bakır üzerine adsorbsiyonu kükürt ve azot atomu üzerinden gerçekleştiği bulunmuştur. Metilbenzimidazol, hidroksibenzenimidazolde bakır üzerine adsorbsiyon imidazol halkasındaki sadece bir azot atomundan gerçekleşir.

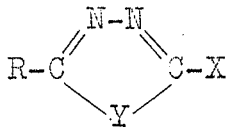
SERS sonuçlarından anlaşılan beş molekülün farklı inhibitör etkinliğine sahip olması triazol veya imidazol halkalarındaki atomların veya fonksiyonel grupların çeşitleri ve sayılarının bakırla etkileşmesi ile açıklanmıştır.

Ancak bakır için inhibitör etkinliğinden başka parametreler dikkate alınması gerektiğini öne sürmüşlerdir. Örneğin adsorbe moleküllerin asitlik sabitleri, olası polimerleşmelerinin göz önünde bulundurulması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Bakırın korozyonuna triazol türevlerinin inhibitör

etkinliği ile molekül yapısı arasında ilişki kurmak için ağırlık azalması, polarizasyon, kapasite ölçümleri, XPS yüzey analiz yöntemleri ile ęalışılmıřtır (Penniger, Wippermann and Schutze, 1987).

Triazolün inhibitör etkinliğinde aromatik halkanın önemli olduğu ama alifatik türevlerinin daha iyi inhibitör olduğunu, özellikle 3-amino-5-alkil-1,2,4 triazol (AAT) ve 3-amino-5-heptil-1,2,4 triazol (AHT) gibi maddeler iyi inhibitör olarak davrandığını bulmuşlardır. Bu ęalıřmada model bileşik olarak aşağıdaki şekilde verilen bileşikler kullanılmıştır.



R= H, Ph, Alkil  
X= NH<sub>2</sub>, -SH, -OH  
Y= O, S

Bu bileşikler üç hetero atomlu heterosiklik bileşikler olarak seğilmiş ve kullanılmıştır. Burada heteroatomlardan iki tanesi azot, bir tanesi kükürt veya oksijendir. Amino, hidroksi, merkaptto grubu gibi fonksiyonel grupların etkisi ile aromatik halkaya alifatik sübstitüentin etkisi incelenmiş, alifatik grupların alkil grubunun yedi karbonlu olduğu durumda maksimum inhibitör etkinliği gösterdiği ve alkil grubunun dokuz karbondan daha büyük olduğu durumlarda inhibitör etkinliğinin azaldığı bulunmuştur. Bu inhibitörlerin anodik inhibitör olarak davrandığı gözlenmiştir. İzo alkil türevlerinin ise daha düşük inhibitör etkisi olduğu bulunmuştur. Bu ise Cu-AAT kompleksinin sterik etkilerle yüzeyde tutulmasını zayıf olması ile açıklanmıştır.



Ayrıca değişik hetero atom varlığında inhibitör etkinliği incelenmiş triazolün oksadiazol ve tiyodiazolden daha etkin inhibitör olduğunu bulmuşlardır.

Suda çözünürlük ile inhibitör etkinliği arasında korelasyon kurmaya çalışılmış, suda çabuk çözünen maddelerin daha iyi inhibitör olduğunu görmüşlerdir. Çözünürlüğü  $-NH_2$ ,  $-SH$ ,  $-OH$  gibi fonksiyonel gruplar arttırmaktadır. Bunlar içerisinde en etkin grubun  $-NH_2$  olduğu bulunmuştur.

### 3. KOROZYON

Korozyon, metal ve alaşımlarının çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları sonucu bozunmaları olarak tanımlanır.

Korozyonun asıl nedeni, metallerin metal halinde kararlı olmayışlarındandır. Metaller termodinamik yasalara uyarak doğadaki en kararlı bileşiklerine diğer bir değişle kendi doğal hallerine dönüşme eğilimi gösterirler, yani korozyona uğrarlar (Üneri, 1978, 1979, 1981; Doruk 1982).

#### 3.1. Elektrokimyasal Korozyon

Sulu çözeltilerdeki korozyonların incelenmesinde sadece kimyasal termodinamiğin uygulanması yeterli değildir. Çünkü sulu çözeltilerde yürüyen reaksiyonlar yalnızca kimyasal reaksiyonlar olmayıp, aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyonlardır.

Bir metal, bir elektrolit içerisine daldırıldığı zaman metal-çözelti ara yüzeyinde cereyan eden elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu korozyona uğrar.

Elektriksel ara yüzeyin bulunduğu iki faz arasında bir potansiyel farkı vardır. Elektrokimyasal reaksiyonlar

ara yüzeyin iki fazı arasındaki elektriksel potansiyel farkının etkisi ile bir taraftan diğer tarafa yük transferi şeklindedir.

Bir metal, elektrolit bir çözeltiye daldırıldığı anda yüksüzdür. Yani metalle elektrolit arasındaki potansiyel farkı ve elektriksel alan sıfırdır. Bu durum ara yüzeyin elektrokimyasal olarak dengede olduğunu göstermez. Bir süre sonra metal yüzeyinde denge potansiyeli oluşur. Bu potansiyel tersinir bir referans elektrot vasıtasıyla ölçülebilir. Bu aynı zamanda korozyon potansiyelidir (Üneri 1981; Berthold, 1982; Wranglen, 1985).

Genel olarak çözünme potansiyelleri hidrojenin çözünme potansiyelinden küçük olan metaller sulu çözeltilerde hidrojen çıkışı ile çözünürler.

Metalin çözünme potansiyeli hidrojenden ne denli küçükse korozyon da o denli büyük olur. Bunlara örnek olarak kurşun, kalay, nikel, kobalt, talyum, kadmiyum, demir, krom, çinko, manganez, alüminyum, sodyum, seryum, potasyum, stronsiyum, berilyum ve lityum verilebilir.

Çözünme potansiyelleri hidrojenin çözünme potansiyellerinden büyük ve oksijenin çözünme potansiyellerinden küçük olan metaller hidrojen çıkışı ile korozyona uğramazlar, ama oksijen içeren çözeltiler içinde korozyona uğrayabilirler. Bu metaller antimon, bizmut, bakır ve gümüştür.

Çözünme potansiyeli oksijenin çözünme potansiyelinden büyük olan metaller, örneğin altın, genel olarak sulu çözeltilerde korozyona uğramazlar.

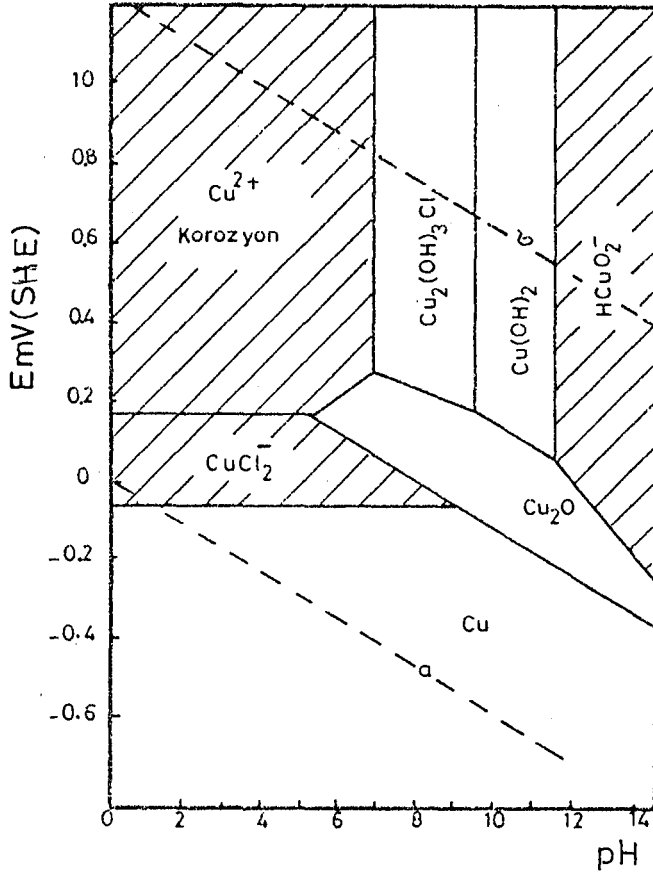
Ancak çözünme potansiyeline göre korozyona uğraması gereken metalin hemen, hemen korozyona uğramadığı ve tersine korozyona uğramaması beklenen metalin korozyona uğradığı görülebilir.

Böyle karışık olayları incelemek için en uygun yol diyagram yöntemleridir. Böyle bir diyagram yöntemi ile elektrokimyasal denge diyagramları, elektrot potansiyellerini ordinatta, ortamın pH'ını apsiste göstererek çizilebilir. Bu diyagramlara Pourbaix diyagramları denir (Pourbaix, 1960).

Pourbaix diyagramlarında elektrokimyasal termodinamikten yararlanılmaktadır. Kimyasal termodinamik hesaplarında kullanılan basınç (P) ve derişim (C), ek olarak elektrot potansiyeli (e) veya elektromotor kuvvetten (E) yararlanılmaktadır. Bu çizelgelerde söz konusu korozyon olayında ortamın pH'ı elektrot potansiyellerine karşı çizelgelere geçirilmiştir. Bakır için deniz suyunda Pourbaix diyagramı Şekil (3.1)'de verilmiştir (Bianchi and Longhi, 1973).

Potansiyel-pH diyagramları verilen bir korozyon olayının olup olmayacağı konularına cevap verir. Verilen çözelti içerisinde batırılmış olan metal de elektron-proton trans-

fer reaksiyonlarının termodinamik açıdan olabirliğinin özeti verilir.



Deniz suyunda bakır için

Pourbaix diyagramı

Şekil (3.1.)

Diğer taraftan pH-potansiyel diyagramı korozyona kendiliğinden uğrayabileceğini göstermesine karşın, pratikte korozyon gözlenmeyebilir. Korozyon hızını sistemin termodinamik verilerinden anlamak olası değildir.

Bu çizelgelerin başlıca kullanım yerleri :

- 1) Bir reaksiyonun kendiliğinden yürüme yönünün önceden tahmini,
- 2) Korozyon ürünlerinin bileşimlerinin tahmin edilmesi,
- 3) Korozyon ortamında korozyonu azaltıcı veya önleyici

değişmelerin tahmin edilmesi.

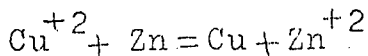
Termodinamik ve elektrokimyasal termodinamik bir korozyon olayında söz konusu kimyasal olayların yürümesi olasılığıyla ilgili fikir verebilir, ama korozyon tepkimesinin hızı, elektrokimyasal kinetik bağıntıları ve bunlara dayanan akım potansiyel eğrileri yardımıyla belirlenir.

### 3.2. Korozyon ve Elektrokimyasal Kinetik

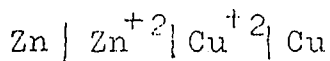
Korozyon olaylarını elektrokimyasal kinetikle iyi açıklayabilmek için, bir pilde ve elektrolizde yürüyen olaylardan başlamak daha yararlı olacaktır.

Bir elektrokimyasal reaksiyon veya korozyon reaksiyonu ile ilgili enerji değişimi, söz konusu reaksiyonların hücre potansiyellerinden hesaplanır.

Tersinir bir hücre potansiyeli veya pilin elektromotor kuvveti (EMK) ile ilgili ilkeleri açıklayabilmek için dengede olan bir Daniell pilini örnek alalım;



Pilin şeması aşağıda gösterildiği gibidir.

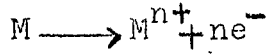


Bu pilin dengede olduğunu göstermek için ok( $\rightleftharpoons$ ) veya eşit (=) işaretleri konulur.

Bir reaksiyon anodik ve katodik olaylar olmak üzere iki sınıfta toplanır.

Anodik olay: Metal atomlarının negatif yük kaybederek pozitif yüklü metal iyonlarına yükseltgenmesidir. Anodik olay pozitif yüklü iyonlara paralel olarak eşit sayıda

elektronların serbest hale geçmesini sağlar. Yani elektron üretir. Anodik olay genel biçimiyle aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Katodik olay: Anodik olayda üretilen elektronların harcanmasıdır. Diğer bir deyişle indirgenme reaksiyonlarıdır. Katodik olayın hızı elektron harcama yeteneği ile ölçülür. Korozyon hızı elektronların harcanma hızı arttıkça artar, azaldıkça azalır. Katodik olayın hızı elektrolit içindeki indirgenebilen iyon ve moleküllerin derişimine, bunların katot yüzeyine ulaşım hızına ve aynı anda birden fazla reaksiyonun katodik olarak cereyan etmesine bağlıdır.

Birden fazla reaksiyonun katodik olarak cereyan etmesi elektron harcama hızını dolayısıyla korozyon hızını artırır.

Metallerin korozyonu bir metal parçasının korozif bir ortama daldırılması sonucu yükseltgenme ve aynı esnada bir yada birkaç indirgenme reaksiyonunun oluşması sonucu meydana gelir. Korozyonda önemli olan nokta hangi reaksiyonların cereyan ettiğinin tespit edilmesidir (Steigerwald, 1968; La Que and Capson, 1963).

Elektrolit içine daldırılan bir elektrot yüzeyinde cereyan eden elektrokimyasal reaksiyonun yönünün indirgenme mi, yoksa yükseltgenme mi olduğu, metal ile çözelti arasında oluşan elektrokimyasal reaksiyonların denge potansiyeli ( $E_0$ ) ve elektrot potansiyeli ( $E$ ) ölçülerek saptanır.

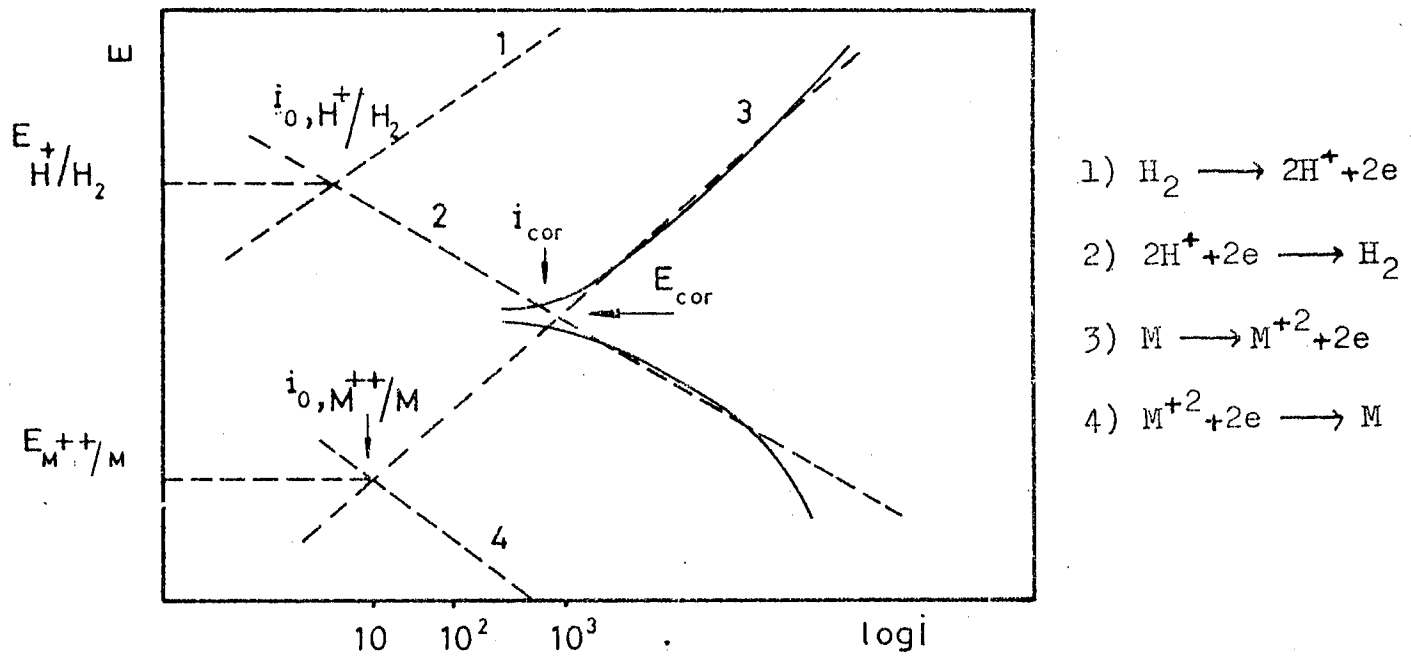
$E < E_0$  ise elektrot reaksiyonu indirgenme yönünde, akım negatiftir.

$E > E_0$  ise elektrot reaksiyonu yükseltgenme yönünden, akım pozitifdir.

$E = E_0$  ise dış devreden akım geçmez.

M Metalinin asitli bir çözeltide korozyona uğradığını ve bu sırada metal yüzeyinden hidrojen açığa çıktığını düşünelim.

Bu korozyon olayının nasıl gerçekleştiği şekil (3.2.) ile açıklanabilir.



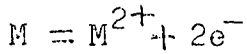
Şekil (3.2.)

Asitli ortamda korozyona uğrayan bir metal için E-log i eğrileri

Bir reaksiyon için deneysel olarak elde edilen anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin doğrusal kısımlarına Tafel doğruları denir. Bu doğrulardan yararlanarak bir korozyon olayının nasıl gerçekleştiği kolayca açıklanabilir.



M metalinin kendi iyonlarını içerdiği bir ortamda  $EM^{++}/M$  denge potansiyelinde bulunduğunu düşünelim. Metal denge potansiyelinde  $I_0$ ,  $M^{++}$ ,  $M$  denge reaksiyonu akım yoğunluğu ile her iki yönde aynı hızla tepkime verir:



Denge potansiyelinden başlayarak katodik akım verilirse metal iyonları indirgenirler:  $M^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow M$

Bu indirgemeyi karşılayan Tafel doğrusu eksi eğimlidir. Denge potansiyelinden başlayarak anodik akım verildiğinde metal  $M \longrightarrow M^{+2} + 2e^{-}$  tepkimesine göre yükseltgenir. Metalin bu çözünme (korozyon) durumu, artı eğimli Tafel doğrusunu verir.

Metal için geçerli olan Tafel doğruları, hidrojen için de şekil (3.2.) gösterilmiştir.

M metali yüzeyinde hidrojen çıkışını gösteren Tafel doğrusu M metalinin yükseltgenme doğrusunu bir noktada kesmektedir. Bu kesim noktasında hidrojen iyonlarının metal yüzeyinde indirgenme hızı,  $I_{H^+}$ ,  $H_2$ , M metalinin yükseltgenme hızı  $I_M$ ,  $M^{++}$ , ye eşit olmalıdır. Bir başka deyimle M metalinin bu kesişme noktasında korozyon (çözünme) hızı, hidrojen iyonlarının indirgenme hızına eşittir.

$$I_{H^+}, H_2 = I_{M, M^{++}} = I_{cor}$$

$I_{cor}$  metalin korozyon hızını gösterir. Doğruların kesiştiği noktanın potansiyeli ise M metalinin korozyon potansiyelini,  $E_{cor}$ , verir. Asitli ortamda korozyona uğrayan M metalinin bir karşılaştırma elektroduna karşı potansiyeli ölçülürse bu  $E_{cor}$  değeri bulunur.

Bir elektroliz devresinde dış devredeki R direnci küçültülerek kendiliğinden yürüyen korozyon reaksiyonunun olması sağlanabilir ve hız ampermetre ile ölçülebilir. Aynı zamanda herbir elektrodun potansiyeli voltmetreyle ölçülebilir. Devreden akım geçerken ölçülen bu potansiyeller, denge durumunda ölçülen potansiyel büyüklüklerinden farklıdır. Akım altında ölçülen bu potansiyeller,  $E_i$ , devreden geçen akıma,  $I$ , karşı grafiğe geçirilerek akım-potansiyel eğrileri veya daha doğru olarak akım-gerilim eğrileri elde edilir.

Bir elektroliz olayında devreye akım uygulandığı zaman potansiyel değişimi şu şekilde olur; akımsız durumda ölçülen anodun denge potansiyeli,  $E_{a,d}$  akım verilince daha arttı; katodun denge potansiyeli  $E_{d,c}$  daha eksi olur.

Bir elektroda akım verildiği zaman potansiyeli değişiyorsa elektrot polarize olmuştur denir.

Akım altındaki bir pilin potansiyelinin denge potansiyelinden sapmasına aşırı gerilim denir ve  $\eta$  ile gösterilir.

Akım geçerken katot potansiyeli, denge potansiyelinden küçük olduğu için, katot aşırı gerilimi,  $\eta_c$ , her zaman eksidir.

Akım geçerken anot potansiyeli, denge potansiyelinden büyük olduğu için, anot aşırı gerilimi,  $\eta_a$ , her zaman artıdır.

Anodik aşırı gerilimi aşağıdaki bağıntı ile verilir.

$$\eta_a = -a_a + \beta_a \log i \quad (1)$$

Katot aşırı gerilimi içinde aşağıdaki bağıntı verilebilir.

$$\eta_c = a_c - \beta_c \log i \quad (2)$$

$a_a$ ,  $a_c$ ,  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  Tafel sabitleridir ve elektrodda yürüyen olaylara, elektrodun bulunduğu ortama göre değişirler.

Aşırı gerilim ile, akım yoğunluğu arasındaki bağıntıları yarı logaritmik olarak veren (1) ve (2) nolu bağıntılara Tafel Bağıntıları denir.

#### 4. KOROZYON HIZININ ÖLÇÜLMESİ VE ÖLÇME YÖNTEMLERİ.

##### 4.1. Korozyon Hasarlarını Göz veya Mikroskopla Araştırmak

Yerel korozyon genellikle mikroskop altında veya uygun renkli indikatör çözeltileri kullanılarak saptanabilir.

##### 4.2. Kimyasal Analiz Yöntemleri ile Korozyon Testleri.

Korozif çözeltiliye bırakılan metalin ağırlık azalmasından veya çözeltiliye geçen iyon derişiminden korozyon hızı tayin edilebilir. İyon derişimi çok hassas kolorimetrik, polarografik, atomik absorpsiyon yöntemi gibi duyarlı analiz yöntemleri ile tayin edilir. Bazen korozif çözeltideki oksijen harcanmasından veya açığa çıkan hidrojen gazı miktarının ölçülmesinden de korozyon hızı saptanabilir.

##### 4.3. Elektrokimyasal Yöntemler.

###### 4.3.1. Galvanostatik yöntem

Bu yöntem ile korozyon hızı ölçümünde, deney elektrodu (korozyona uğrayan elektrot) anot olarak devreye bağlanır ve R direnci değiştirilerek bu elektroda belirli bir akım uygulanır.

Bu akımları karşılayan kararlı potansiyel değerleri bir voltmetrede okunur. Bu şekilde elde edilen polarizasyon eğrisinden, korozyon hızını veren korozyon akımı hesaplanabilir.

#### 4.3.2. Potansiyostatik yöntem

Bu yöntemde deney elektrodunun (korozyona uğrayan elektrot) potansiyeli sabit değerlere getirilip, kararlı akım değerleri okunur. Elde edilen polarizasyon eğrisinden korozyon hızını veren korozyon akımı hesaplanır.

Her iki yöntemle korozyon hızı kararlı halde elde edilebilir.

#### 4.3.3. Potansiyodinamik yöntem

Potansiyel belirli akım hızlarında değiştirilir. Akım-potansiyel eğrilerindeki tepelerin potansiyelleri tepe akımları ve potansiyel değiştirme hızları arasındaki ilişkiler sadece korozyon hızı hakkında değil, korozyon mekanizması hakkında da bilgi verebilir (Üneri, 1981; Wranglen, 1985).

## 5- KOROZYON İNHİBİTÖRLERİ

Korozif ortamda az miktarda ilâve edildiği zaman korozyon hızını yavaşlatan kimyasal maddelere inhibitör denir. Ortamda sürekli bulunmaları gerektiğinde ancak kapalı sistemlere uygulanabilirler.

İnhibitörler ya katot olaylarının, ya da anot olaylarının oluşmasını önlerler. Anodik bir inhibitör anodik polarizasyonu arttırır ve böylece korozyon potansiyeli artı yavaşlar. Katodik inhibitörler korozyon potansiyelini eksi yönde değiştirirler. Karışık inhibitörlerin potansiyel üzerine etkisi daha küçüktür.

Metal korozyonunun önlenmesi, metalin ortam ile ilişkisini kesmekle mümkündür. Mikro düzeyde yüzey filminin oluşturulması ile inhibasyon sağlanabilir. Yüzey filmi bazı koşullarda inhibitör denilen kimyasal maddelerin yüzeyde adsorpsiyonu ile gerçekleşir.

İnhibitör etkinliği inhibitörün korozyon hızını azaltma derecesidir. Değişik şekillerde ifade edilmesine karşın en yaygın olan etkinlik ifadesi korozyon hızını yüzeyde azaltma miktarıdır. Bunun yanında korozyon hızının kaç kat azaldığı belirtilerek de etkinlik verilir. İnhibitör etkinliklerinin belirlenmesinde esas olan korozyon hızının belirlenmesidir. İnhibitörsüz ve inhibitörlü koşullarda belirlenen korozyon hızları yardımıyla aşağıdaki bağıntı kullanılarak inhibitör etkinliği elde edilir.

$$\% \text{ İnhibitör etkinliği} = \frac{I_0 - I_{inh}}{I_0} \times 100$$

Bu bağıntıda  $I_0$  ve  $I_{inh}$  sırası ile inhibitörsüz ve inhibitörlü koşullarda belirlenen korozyon hızlarıdır.

Inhibitör etkinliği, metalin ağırlık azalmasının ölçümü ile aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanabilir.

$$P = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100$$

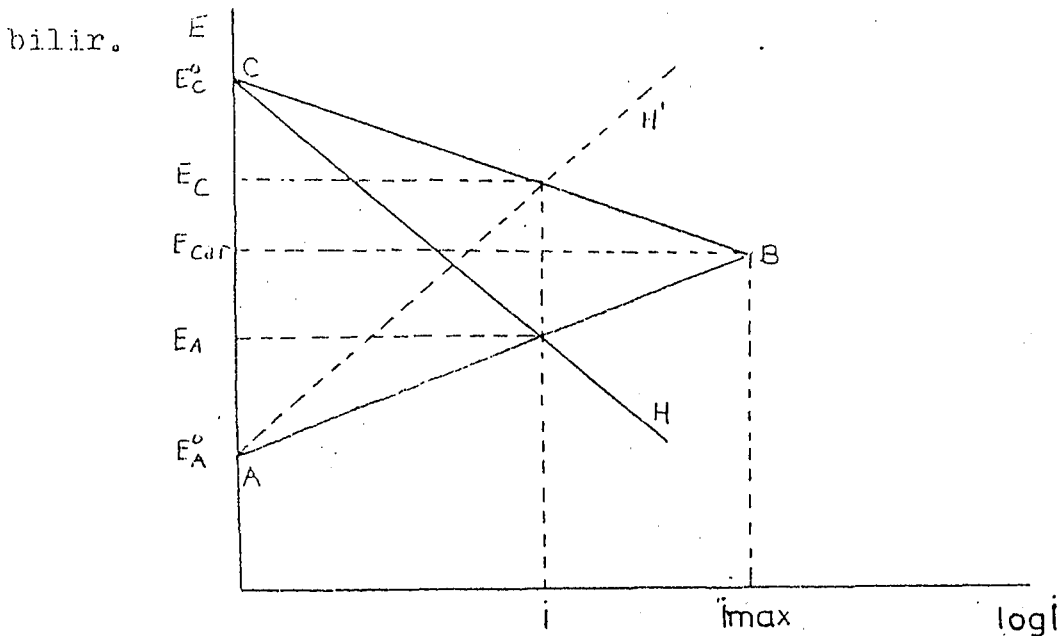
P = % inhibitör etkinliği

$W_0$  ve  $W$  değerleri sırası ile inhibitörsüz ve inhibitörlü çözeltide metalin ağırlık azalmasını verir.

Metal yüzeyinde ince bir adsorbsiyon filmi oluştururken, yüzeyin ortamla ilişkisini kesen inhibitörler daha çok organik kökenlidir. Bu inhibitörler metalin bütün yüzeyinde adsorblandıklarından hem anodik, hem de katodik olayları engellerler.

Filim yapısına genel olarak girmeyen ama koruyucu bir oksit oluşumunda yardımcı olan inhibitörler ise genelde inorganik maddelerdir. Ortofosfatlar, silikatlar, nitritler, kromatlar, kireç bu tür inhibitör örnekleridir (Üneri, 1981).

Şekil (5.1) Evans diyagramı yardımıyla korozyon inhibitörlerinin korozyon olayını nasıl etkiledikleri açıklanabilir.



Şekil (5.1) Evans diyagramı

Tüm korozyon olaylarında elektrokimyasal çözünme mekanizması açıklanırken anot ve katot olayları ayrı,ayrı ele alınır. Anodik çözünme hızı metalin korozyon hızına eşittir. Katottaki indirgenme hızıda elektrokimyasal olarak anot reaksiyonu ile eşdeğerdir. Metal üzerindeki anodik bölgelerin sahip olduğu potansiyel  $E_A^0$  ve katodik bölgelerin sahip olduğu potansiyel  $E_C^0$  ile gösterilirse, bu iki potansiyel arasındaki farkın büyüklüğü korozyon eğilimi hakkında önemli bilgi sağlar. Korozyon hızını asıl belirleyen ise metalin polarizasyon karakteristikleridir.

AB ve CB doğruları, korozyon olayının aktivasyon dene-tilimli olduğu koşullardaki sırası ile anodik ve katodik Tafel eğrileridir.

Eğrilerin kesim noktası olan B noktasındaki maksimum akım ( $I_{max}$ ) mevcut koşullardaki en yüksek korozyon hızıdır. Ancak eğrilerin eğimi değiştirilerek  $I_{max} \longrightarrow I$  değerine kaydırılabilir. CB ile işaretlenen katodik Tafel eğrisinin CH olarak değişmesi, ya da AB ile işaretlenen anodik Tafel eğrisinin AH' olarak değişmesi korozyon akımını I değerine düşürür. Korozyon akımının I olduğu koşullarda katodik ve anodik potansiyeller sırası ile

$$E_C = E_C^0 - P_C \cdot I \quad (1)$$

$$E_A = E_A^0 + P_A \cdot I \quad (2)$$

bağıntıları ile verilebilir. Burada I, yük değişimi akım yoğunluğundan sapma ( $= \Delta I$ ),  $P_C$  ve  $P_A$ ' da sırası ile katodik ve anodik polarizasyon dirençleridir.



$$P_c = \frac{E_c^0 - E_c}{\Delta I} \quad (3)$$

$$P_A = \frac{E_A - E_A^0}{\Delta I} \quad (4)$$

Korozyon akımının  $I_{\max}$  olduğu koşullarda

$$E_c = E_A \text{ dir;}$$

$$E_c^0 - P_c \cdot I_{\max} = E_A^0 + P_A \cdot I_{\max} \quad (5)$$

$$I_{\max} = \frac{E_c^0 - E_A^0}{P_c + P_A} \quad (6)$$

Aktivasyon denetimli bir korozyon sisteminde korozyonun yürütücü kuvveti anot ve katodun denge potansiyelleri arasındaki fark orantılıdır. Sistemin etkin direnci ise, anot ve katodun polarizasyon dirençleri toplamıdır.

Ortamın R direncinden dolayı, anot ve katot potansiyellerinin sarası ile  $E_A$  ve  $E_c$  değerlerine kadar polarizlenebildiği zaman

$$E_c - E_A = IR \quad (7)$$

bağıntısı yazılabilir (7) bağıntısı (1) ve (2) bağıntıları ile birleştirilirse,

$$(E_c^0 - P_c \cdot I) - (E_A^0 + P_A \cdot I) = IR \quad (8)$$

$$I = \frac{E_c^0 - E_A^0}{P_c + P_A + R} \quad (9)$$

bağıntısı elde edilir.

(9) bağıntısında görüldüğü gibi ortamın bir R direnci varsa, sadece etkin direnç değişmekte ve sistemin toplam di-

renci polarizasyon dirençleri ile çözelti direncinin toplamına eşit olmalıdır. Korozyonun yürütücü kuvveti gene  $E_C^0 - E_A^0$  potansiyel farkına bağlıdır.

Korozyon sisteminde hiç bir direnç etkisinin söz konusu olmadığı ve tek direnç etkisinin polarizasyon dirençlerinden kaynaklandığı düşünülen bir sistemde polarizasyon direncinin değişimine bağlı olarak korozyon hızındaki azalma ile (6 eşitliği), polarizasyon direnci sabit kalırken ortamın direncinin devreye girmesi sonucu korozyon hızındaki azalma (9 eşitliği) arasındaki son etki açısından bir farklılık yoktur. Korozyonun yavaşlatılmasında, yani inhibasyon olayında önemli olan metal/ortam ara yüzeyindeki direnci arttırmaktır. Bu olayın gerçekleşmesi, ya ara yüzeyde adsorblanarak polarizasyon direncini değiştiren maddeler kullanılarak, ya da ara yüzeyde ürünler oluşturan ve polarizasyon üzerine etkileri olmaksızın direnç artışına neden olan maddeler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu tür maddelere genel olarak inhibitör denir.

Şekil (5.1)' de gösterilen Evans diyagramına göre;

1. Anodik Tafel eğrisinin eğimini değiştirerek (AB konumundan AH' konumuna getirerek) korozyon hızını yavaşlatan maddelere "anodik inhibitörler" denilmektedir.

2. Katodik Tafel eğrisinin eğimini değiştirerek (CB konumundan CH konumuna getirerek) etkin olan maddelere "katodik inhibitörler" denilmektedir.

3. Yukarıdaki etkileri birlikte gösteren maddeler ise "karma inhibitörler" olarak adlandırılmaktadır.

İnhibitörler hangi tür sınıflandırmaya tabi tutulursa tutulsun hepsinin ortak yanı, metal yüzeyinde adsorblarılarında, ya doğrudan kendileri katılarak, ya da ortam koşullarını değiştirerek metal/ortam ara yüzeyindeki direnci arttırmaktadır. Bu direnç artışı, ya polarizasyon dirençlerinin artışı şeklinde gerçekleşmekte, ya da ara yüzeyde dirençli bir tabaka oluşturmaktadır. Her iki etkiyi belirli oranlarda ve birlikte göstermeleri en uygun olanıdır.

Çökeltme ve oksitleyici inhibitörlerin dışındaki organik inhibitörlerin inhibasyon mekanizması bu maddelerin katı metal yüzeyi ile etkileşimine yahut adsorbsiyonuna dayanır.

Çizelge (5.1)'de adsorbsiyon karakteri ve adsorbsiyon kuvvetleri sınıflandırılmıştır.

	Fiziksel adsorbsiyon	Kimyasal adsorbsiyon
Tersinirlik	Adsorbe edilmiş tür çözücü ile yıkanarak kolaylıkla uzaklaştırılır.	Adsorbsiyon tersinir değil kalıcıdır.
Enerjileri	Adsorbsiyon ısısı çok düşük. Suyun adsorbsiyonunda $H_2O < 10$ kcal	Adsorbsiyon ısısı yüksek. Suyun adsorbsiyonu halinde $H_2O > 10$ kcal
Kinetikleri	Çok hızlı bir adsorbsiyon sıcaklıktan oldukça bağımsız Aktivasyon enerjisi diffüzyon olayı için ancak izlenebilir.	Yavaş, aktivasyon enerjisi 6 kcal'den fazla
Özelliği	Adsorbe tür, adsorbant türüne az bağımlıdır.	Adsorbantın türüne sıkı sıkıya bağlıdır
Elektronik ve etkileşim türü	Van der Waals veya elektrostatik kuvvetler	Gerçek yük transferi veya yük ortaklanması

Adsorbsiyon bağlarının karakteristikleri

Çizelge (5.1)

Bu çizelgeden de anlaşıldığı gibi adsorbsiyon 2 gruba ayrılabilir:

- a) Kimyasal adsorbsiyon,
- b) Fiziksel adsorbsiyon.

Ancak yerine göre bu iki kavramın çakışması mümkündür.

Birçok yararlı inhibitör olaya sadece fiziksel adsorbsiyon süreci ile etki eder. Bazı inhibitörlerde kimyasal adsorbsiyon mekanizması geçerlidir.

Fiziksel olarak adsorbe olan tür çizelge (5.1)'den de anlaşıldığı gibi, elektrostatik kuvvet veya Van der Waals türü kuvvet sonucu tutulur ve molekülün yapısındaki değişiklik molekülün adsorbsiyon kuvvetine çok fazla etki etmez. Öte yandan kimyasal olarak adsorbe olan madde kesinlikle maddenin yapısına ve tutunduğu katı maddenin türüne sıkı sıkıya bağlıdır.

Bu adsorbsiyon sonunda, korozyon sırasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon, mekanizmada veya reaksiyon için uygun yüzeylerde değişmelere neden olur. Organik madde ile kaplanma kesri ( $\Theta$ ) aşağıdaki eşitlikle verilebilir. (Damaskin, 1971; Nayanna, 1975; Slaiman, 1980; Al-Kadhimi, 1980).

$$\Theta = 1 - \frac{i}{i_0}$$

$\Theta$  = Kapanma derecesi

$i$  = İnhibitörlü çözeltideki korozyon hızı

$i_0$  = İnhibitörsüz çözeltideki korozyon hızı

Kapanma kesri ağırlık azalması cinsinden de ifade edilebilir.

$$\Theta = 1 - \frac{W}{W_0}$$

$\Theta$  = Kaplanma derecesi

$\Delta W$  = İnhibitör bulunan çözeltideki metalin ağırlık azalması

$\Delta W_0$  = İnhibitörsüz çözeltideki metalin ağırlık azalması

Bir inhibasyon reaksiyonunda inhibitör ile kaplanan bölgenin kaplanma yüzdesi korozyon hızının düşmesi ile orantılıdır.

Farklı inhibitör derişimleri için korozyon hızlarından adsorbsiyon izotermeleri elde edilebilir.

Kaplanma kesri ile inhibitör derişimi arasında aşağıdaki eşitlik varsa, inhibitör metal yüzeyinde Langmuir adsorbsiyon izotermine göre adsorblanmaktadır (Damaskin, Petrii and Batrakov, 1971).

$$\log \Theta / 1 - \Theta = \log A + \log C - Q / 2,3 RT$$

$\Theta$  = İnhibitör ile kaplanan yüzey

$1 - \Theta$  = Kaplanmamış yüzey

A = Sabit

C = İnhibitör derişimi

Q = Adsorbsiyon ısısı

Frumkin adsorbsiyon izotermine göre ise ifade şu şekildedir (Gileadi, 1967).

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = KC$$

K = Adsorbsiyon reaksiyonun denge sabiti

C = İnhibitör derişimi

İnhibitör derişimi ve kaplanma kesri arasında Temkin adsorbsiyon izotermine göre şu ifade bulunmuştur (Annand, Hund

and Hackerman, 1965).

$$\Theta = \frac{RT}{\beta \Delta H_0} \ln C$$

$\beta$  = Sabit

$H_0$  = Adsorbsiyon ısısı

İnhibitörün moleküler yapısının adsorbsiyonda büyük bir etkisi olduğu saptanmıştır (Granese, 1987).

Organik inhibitörler için metal yüzeyine adsorbsiyon inhibasyon olayında ilk adımdır. Bunun yanında metal yüzeyinde oluşan metal organik madde arasındaki bağın kuvveti veya metal-organik madde kompleksinin yapısı inhibasyonda önem kazanmaktadır.

Deneyssel sonuçlar organik kökenli inhibitörlerin moleküllerinin yapılarında bulunan fonksiyonel gruplar nedeniyle inhibitör etkinliğinin arttığını göstermiştir. Organik moleküllerde;

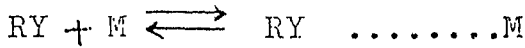
-OH, -CHO, -COOH, -CN, -SN -CO, -NH, -SO<sub>3</sub> gibi gruplar, ya da çift bağ, üçlü bağ ve çiflenmemiş elektronlar varsa elektronların moleküler dağılımlarında meydana gelecek bir asimetri nedeniyle metal ile kolayca etkileşerek inhibasyon sağlayabileceği ileri sürülmektedir (Rozenfeld, 1981).

Heterosiklik, özellikle azotlu organik bileşiklerin metallerin sulu çözeltilerinde 10 yıldan beri yapılan çalışmalarda metal yüzeyinde fiziksel, ya da kimyasal olarak adsorblanıp korozif ortamla metal arasında engel oluşturdukları saptanmıştır. Adsorbsiyon enerjisi ile bağlantılı olarak yü-

zeyde sıkı tutulan organik maddelerin bu yetenekleri molekül yapılarında bulunan hetero atom yapılarından ileri geldiği savunulmaktadır (Rozenfeld, 1981).

Azotlu bileşiklerin yanında kükürtlü bileşikler çok dikkat çekmektedir. Kükürtlü bileşikler azotlu bileşiklere göre daha etkin inhibitördürler. Azot ve kükürtlü olanlar ise, azotlulara göre daha da etkin inhibitör oldukları saptanmıştır. (Vassehi and Nobe, 1979).

Organik moleküllerin inhibitör etkinliği metal yüzeyine adsorbsiyondan veya metal organik madde kompleks oluşumundan ileri geldiğine göre, inhibitör etkinliği organik moleküldeki fonksiyonel grubun elektron dağılımı ile ilişkili olmalıdır. Adsorbsiyon olayını şematik olarak aşağıdaki reaksiyon ile gösterelim.



R herhangi bir süstitüe grup, Y organik fonksiyonel grup, M metal yüzey, RY .... M fonksiyonel grubun ve yüzeyin etkileşmesi sonucu kemisorbsiyeye olmuş türdür. Bu durumda elektronik etkileşim Y' nin elektron dağılımına bağlı olur.

Hammett ilişkileri organik süreçlere uygulanmakla birlikte, elektrokimyasal sistemlere uygulanması yenidir (Donahue and Nobe, 1965).

Hammett eşitliği aşağıdaki şekilde gösterilir:

$$\log \frac{K}{K_0} = \log \frac{k}{k_1} = \rho \sigma$$

K = Süstitüentli maddenin denge sabiti

K<sub>0</sub> = Referans maddenin denge sabiti

$k$  = Sübstitüentli maddenin hız sabiti

$k^1$  = Referans maddenin hız sabiti

$\rho$  = Reaksiyon sabiti

$\sigma$  = Sübstitüent sabitidir.

Reaksiyon merkezinden elektron çeken sübstitüentler için  $\sigma$  (+) değer, reaksiyon merkezine elektron veren sübstitüentlerde (-) değer almalıdır.

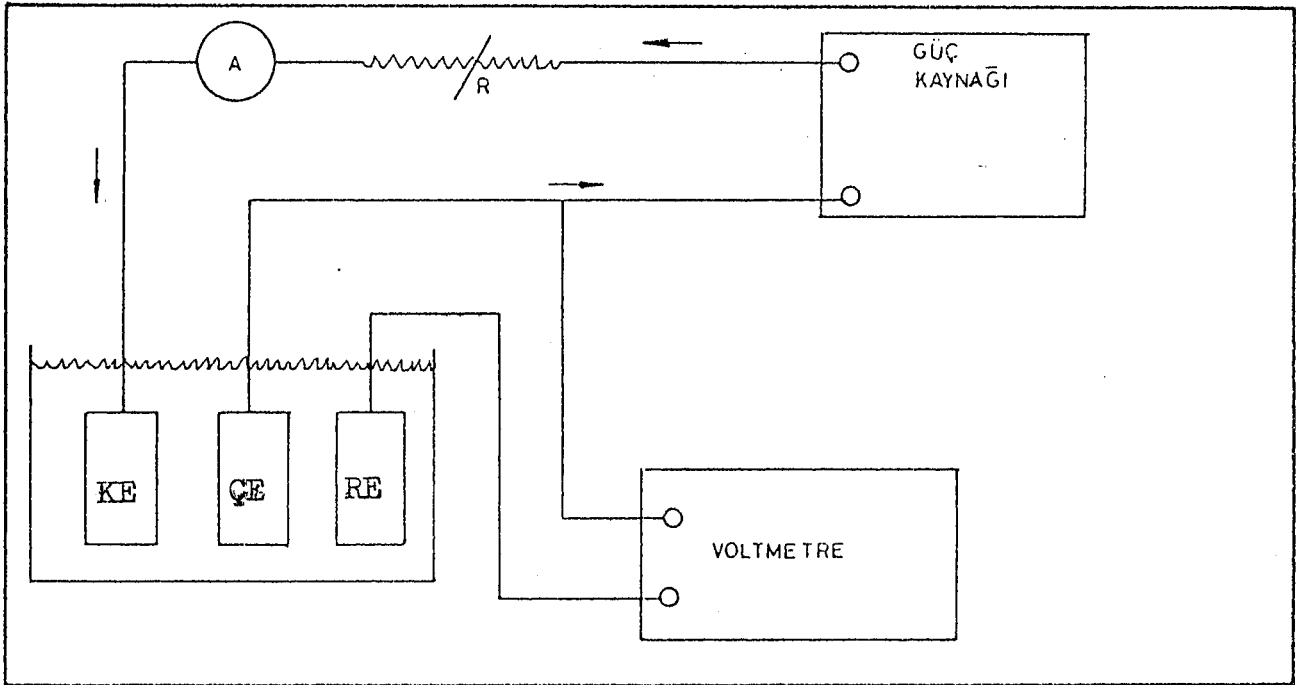
Buradan da elektrokimyasal reaksiyonlar için korozyon akımının  $\sigma$ 'ya karşı çizilmesiyle elde edilecek doğrunun eğiminin işareti adsorbsiyonla inhibasyonun sağlandığını göstermektedir. (+) eğim inhibasyon olduğunu, (-) eğim de inhibasyon olmadığını gösterecektir (Donahue and Ken Nobe, 1965).

Adsorbe olan ve kompleks oluşturan fonksiyonel grubun saptanması önemlidir. Sadece elektrokimyasal tekniklerle reaksiyon merkezi saptanmaz, spektroskopik tekniklerinde uygulanması gerekir (Nato Advanced Study Institute, 1988).



## 6. DENEL BÖLÜM

Polarizasyon ölçümlerinde galvanostatik yöntem uygulanmıştır. Bu yöntemin akım şeması (6.1.) de gösterilmektedir.

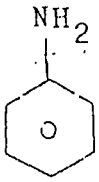


Şekil (6.1.) Polarizasyon direncinin galvanostatik ölçümü için akım şeması

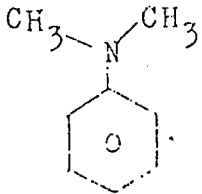
## 6.1. Kullanılan Maddeler

- a) Elektrotlar : Saf bakır metali
- b) Çözeltiler : Sodyum klorür (NaCl) : Merck

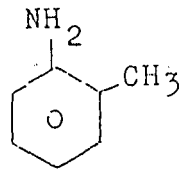
c) Kullanılan organik inhibitörler



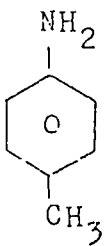
Anilin



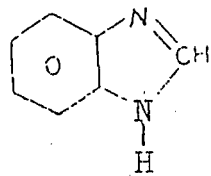
N,N-Dimetil anilin



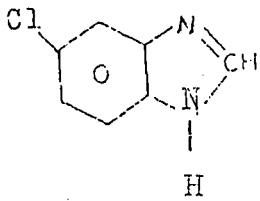
o-Toluidin



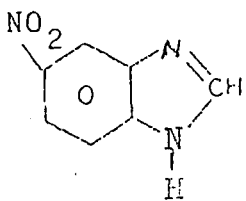
p-Toluidin



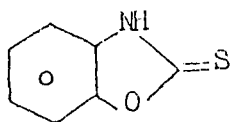
Benzimidazol



5-Kloro benzimidazol



5-Nitro benzimidazol



Benzoksazol-2-tiyon

*I* = koplama hızı  
 $\theta = 1 - \frac{I}{I_0}$   
*I* = inhibitörle koruyucu  
 konsantrasyonunda  
*I*<sub>0</sub> = inhibitörün  
 konsantrasyonunda  
 koruyucu hızı

## 6.2. Kullanılan Aygıtlar

- a) Multimetreler : Multi Keithley 169
- b) Zımpara
- c) Standart kalomel referans elektrot
- d) Platin elektrot
- e) Doğru akım güç kaynağı : 12 volt
- f) Ayarlanabilen direnç
- g) Hücre olarak 600 cc'lik cam beher

## 6.3. Deney Ortamlarının Saptanması

NaCl tuzu ile çözeltiler hazırlandı. Çalışmanın esas amacı korozyon hızına etki eden inhibitörü saptamak olduğu için çeşitli organik inhibitörlerin, farklı derişimleri ile NaCl ortamında çalışıldı. Kullanılan çözeltiler saf su ile hazırlandı.

Deney ölçümleri oda sıcaklığında yapıldı.

## 6.4. Deney Elektrotlarının Hazırlanması

Kullanılan saf bakır elektrot  $0,5 \text{ cm}^2$  kesitli olup, tek yüzeyin açıkta kalması için diğer kısımları polyester ile kaplandı. Metal yüzeyi zımpara ile parlatıldı. Deney sonucu korozyona uğrayan elektrot, her deneyden sonra saf su ile yıkanıp, zımpara ile parlatıldı.

Yardımcı elektrot olarak  $1 \text{ cm}^2$  yüzeyli platin elektrot kullanıldı. Bu elektrot platin bir tel ile cam içersindeki bakır tele kaynak edilerek elde edildi.

Kalomel elektrot (Berkem, 1978) yararlanılarak hazırlandı.

## 7. DENEYSEL ÇALIŞMA

Polarizasyon direnci yöntemi hızlı korozyon akımı ölçümü yöntemlerinden bir tanesidir. Polarizasyon direncini ölçmek için potansiyostat denilen aletler kullanılmaktadır ve polarizasyon eğrisi otomatik olarak elde edilmektedir. Ancak yerine göre galvanostatik tekniğinde birtakım avantajları vardır. Bunlardan birtanesi düzenek ile ilgili gereçlerin basit ve ucuz olmasıdır. Düzenek doğru akım güç kaynağı, korozyonu incelenecek olan çalışma elektrodu (ÇE), metalin karşılaştırma elektrodu (KE) ve referans elektrot (RE) ile voltmetre-ampermetre olarak kullanılan 2 multimetreden oluşmuştur. Düzenek ile ilgili devre şekil (5.1)' de verilmiştir.

Önce bakır metalinin inhibitörsüz  $10^{-1}$  M NaCl çözeltisindeki korozyon hızı ölçüldü. Ampermetreyi devre dışı bırakarak, sabit bir değere ulaşıncaya kadar beklendi ve voltmetreden  $E_{cor}$  değeri okundu. Daha sonra ampermetre devreye sokuldu. Elektroda katodik yönde  $2,3 \mu A$  gibi küçük bir akım verildi. 5 dakika sonra voltmetreden bu akıma karşı gelen E değeri okundu. Direnç azaltılmak suretiyle devreden geçen akım  $2,6 \mu A$ 'e çıkartıldı. 5 dakika sonra potansiyel yeniden ölçüldü. Aynı işlemler  $3,6 \mu A$ ,  $4,8 \mu A$ ,  $6,3 \mu A$ ,  $8,1 \mu A$ ,  $10 \mu A$ ,  $12,4 \mu A$ ,  $15,1 \mu A$ ,  $18,1 \mu A$ ,  $21,4 \mu A$ ,  $25 \mu A$ ,  $30 \mu A$ ,  $35 \mu A$ ,  $40 \mu A$ ,  $45 \mu A$ ,  $50 \mu A$ ,  $55 \mu A$ ,  $60 \mu A$ ,  $65 \mu A$ ,  $70 \mu A$ ,  $75 \mu A$ ,  $80 \mu A$  için tekrarlanarak bu akımlara karşı gelen kararlı potansiyeller okunarak kaydedildi.

Daha sonra  $10^{-1}$  M NaCl çözeltisi ile anilin, N,N-dimetil anilin, O-toluidin, p-toluidin, benzimidazol, 5-kloro

benzimidazol, 5-nitro benzimidazol, benzoksazol-2-tiyon organik maddelerinin  $10^{-1}$  M,  $10^{-2}$  M,  $10^{-3}$  M,  $10^{-4}$  M ve  $5 \cdot 10^{-3}$  M,  $10^{-3}$  M,  $5 \cdot 10^{-4}$  M,  $10^{-4}$  M derişimindeki çözeltileri hazırlandı.

Inhibitörlü ortamda yapılan deneyler herbir derişim için tekrarlandı.

Uygulanan akım yoğunluğu değerleri bakır elektrodun yüzey kesit alanı olan  $0,5 \text{ cm}^2$ 'ye bölündü. Bulunan potansiyeller akımların logaritmalarına karşı grafiğe geçilerek polarizasyon eğrileri elde edildi.

Katodik polarizasyon eğrilerinin Tafel bölgelerinin  $E_{cor}$  değerine ekstrapolasyonundan herbir çözeltideki  $i_{cor}$  değerleri saptandı.

Uygulamış olduğumuz galvanostatik yöntem ile ağırlık azalması yöntemini kıyaslamak amacı ile aynı inhibitörler bakır metalinin ağırlık azalması deneyleri için kullanıldı.

Bunun için  $4 \times 4,5$  boyutlarında saf bakır metalleri kesildi. Dış yüzeyindeki korozif tabakaların temizlenmesi için zımpara ile iyice zımparalandı. % 5 lik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  asit çözeltisi içersinde 5 dakika bekletildikten sonra saf su ile yıkandı, kurumasını çabuklaştırmak için aseton içersinde tutuldu.  $40^\circ \text{C} - 45^\circ \text{C}$  sıcaklıktaki etüvde 1/2 saat bekletildikten sonra tartıldı. İçersinde inhibitör olmayan  $10^{-1}$  M NaCl çözeltisine ve sırası ile galvanostatik yöntemde kullanılan tüm inhibitörlerin  $10^{-4}$  M derişimini içeren  $10^{-1}$  M NaCl çözeltilerine konuldu. Bakır metalleri hazırlanan çözeltilerde  $25^\circ \text{C}$ 'deki su banyosunda 15 gün bekletildi. Daha sonra % 5 lik  $\text{HNO}_3$  asit içersinde kısa bir süre bekletilip saf su ile yı-

kandı. Aseton içerisinde ve etüvde kurutulup, tartıldı.

Çözelti içerisinde bekletilmeden önce bulunan ağırlık ile bekletildikten sonra bulunan ağırlık arasındaki farktan ağırlık azalması saptandı.

Polarizasyon eğrilerini elde etmek amacıyla deneylerde uygulanan akım yoğunluklarına karşı okunan potansiyeller aşağıda çizelgeler halinde verilmektedir.

Çizelge: 7.1.  $10^{-1}$  M NaCl

Katodik Akım ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Elektrot Potansiyeli (mV)
0	-170
2,3	-195
2,6	-195
3,6	-206
4,8	-225
6,3	-247
8,1	-275
10	-304
12,4	-340
15,1	-383
18,1	-411
21,4	-439
25	-476
30	-608
35	-633
40	-640
45	-654

Çizelge: 7.2.

Çizelge: 7.3.

 $10^{-1} \text{ M NaCl} + 10^{-1} \text{ M Anilin}$  $10^{-1} \text{ M NaCl} + 10^{-2} \text{ M Anilin}$ 

Katodik Akım ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)	Katodik Akım ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)
0	-166	0	-136
2,3	-223	2,3	-177
2,6	-242	2,6	-193
3,6	-287	3,6	-221
4,8	-326	4,8	-254
6,3	-370	6,3	-295
8,1	-405	8,1	-347
10	-444	10	-391
12,4	-483	12,4	-455
15,1	-574	15,1	-492
21,4	-628	21,4	-518
25	-653	25	-557
30	-683	30	-580
35	-692	35	-612
40	-705	40	-650
45	-745	45	-690
50	-773	50	-700
55	-800	55	-715
60	-819	60	-734
65	-835	65	-749
70	-857	70	-762



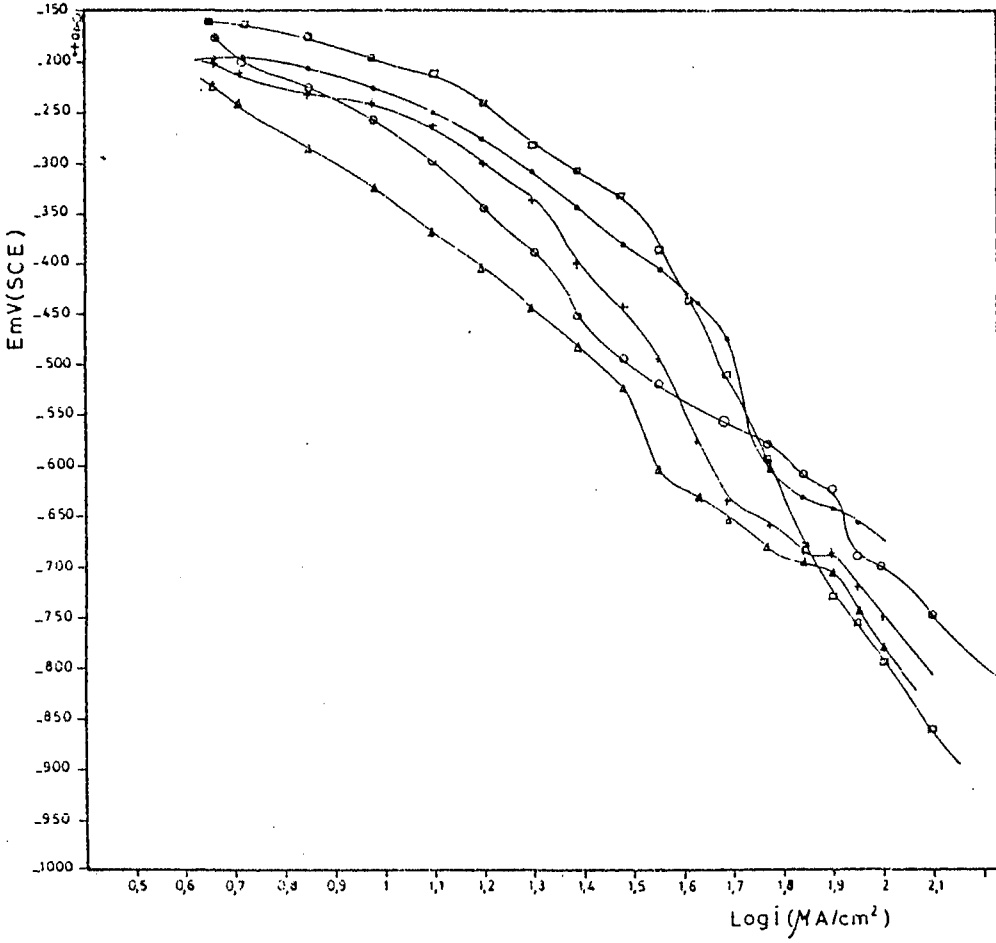
Çizelge: 7.4.

 $10^{-1} \text{M NaCl} + 10^{-3} \text{M Anilin}$ 

Çizelge: 7.5.

 $10^{-1} \text{M NaCl} + 10^{-4} \text{M Anilin}$ 

Katodik Akım ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)	Katodik Akım ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)
0	-155	0	-144
2,3	-196	2,3	-158
2,6	-211	2,6	-162
3,6	-225	3,6	-176
4,8	-241	4,8	-197
6,3	-267	6,3	-218
8,1	-299	8,1	-244
10	-336	10	-272
12,4	-402	12,4	-305
15,1	-447	15,1	-337
18,1	-503	18,1	-387
21,4	-575	21,4	-442
25	-637	25	-507
30	-662	30	-596
35	-674	35	-680
40	-682	40	-729
45	-722	45	-762
50	-750	50	-792
55	-788	55	-815
60	-817	60	-838
65	-830	65	-861
70	-839	70	-883



Şekil (7.1.) Bakırın  $10^{-1}$  M NaCl ve değişik derişimde anilin içeren çözeltilerdeki polarizasyon eğrileri

•  $10^{-1}$  M NaCl

$\Delta$   $10^{-1}$  M Anilin

+  $10^{-3}$  M Anilin

○  $10^{-2}$  M Anilin

□  $10^{-4}$  M Anilin

Çizelge: 7.6.

 $10^{-1}M$  NaCl +  $10^{-1}M$  N,N-Dimetil anilin

Çizelge: 7.7.

 $10^{-1}M$  NaCl +  $10^{-2}M$  N,N-Dimetil anilin

Katodik Akım ( $\mu A/cm^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)	Katodik Akım ( $\mu A/cm^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)
0	-153	0	-167
2,3	-248	2,3	-216
2,6	-252	2,6	-221
3,6	-277	3,6	-229
4,8	-299	4,8	-255
6,3	-332	6,3	-288
8,1	-370	8,1	-332
10	-420	10	-385
12,4	-622	12,4	-440
15,1	-790	15,1	-508
18,1	-795	18,1	-581
21,4	-844	21,4	-638
25	-856	25	-663
30	-874	30	-686
35	-895	35	-699
40	-922	40	-713
45	-940	45	-724
50	-967	50	-735
55	-975	55	-760
60	-993	60	-808
65	-1009	65	-822
70	-1023	70	-838

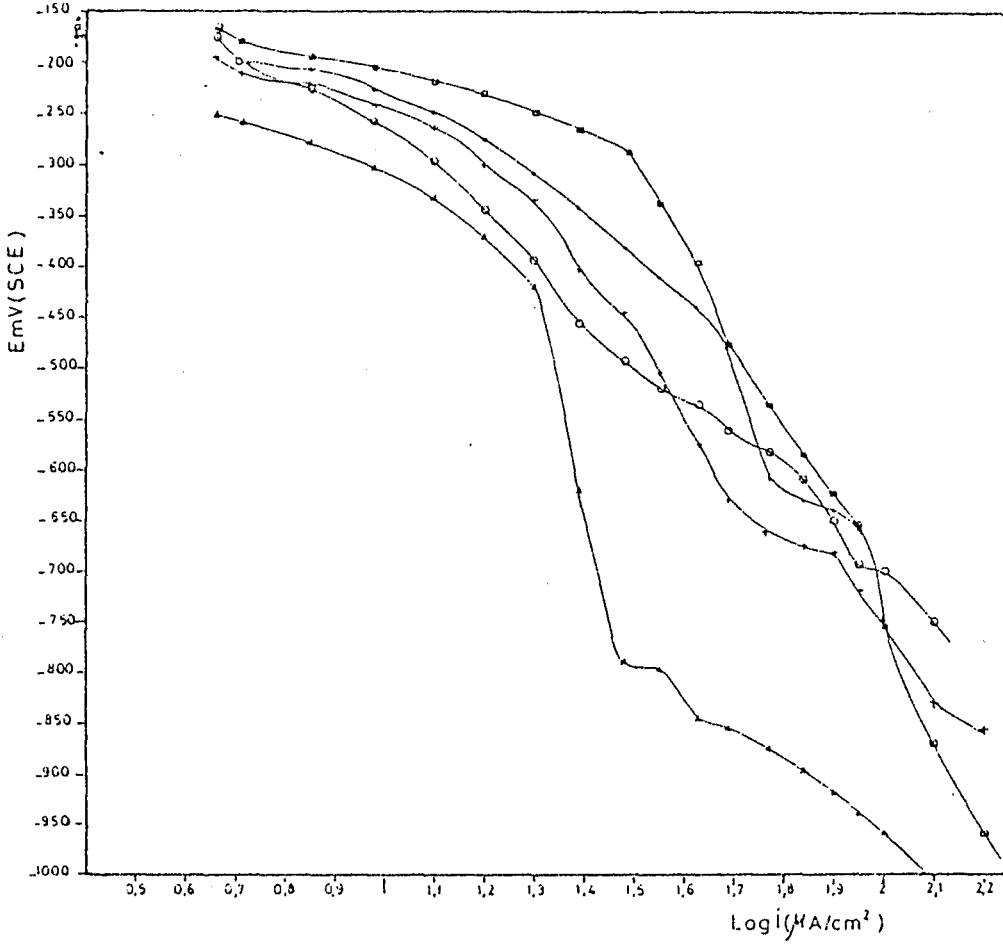
Çizelge: 7.8.

$10^{-1}$  M NaCl +  $10^{-3}$  M N,N-Dimetil  
anilin

Çizelge: 7.9.

$10^{-1}$  M NaCl +  $10^{-4}$  M N,N-Dimetil  
anilin

Katodik Akım ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)	Katodik Akım ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)
0	-189	0	-140
2,3	-226	2,3	-165
2,6	-226	2,6	-181
3,6	-231	3,6	-197
4,8	-243	4,8	-209
6,3	-262	6,3	-218
8,1	-284	8,1	-232
10	-310	10	-249
12,4	-339	12,4	-267
15,1	-375	15,1	-287
18,1	-406	18,1	-385
21,4	-425	21,4	-395
25	-440	25	-476
30	-468	30	-536
35	-598	35	-578
40	-616	40	-651
45	-635	45	-705
50	-653	50	-757
55	-662	55	-798
60	-674	60	-831
65	-692	65	-870
70	-718	70	-912



Şekil (7.2.) Bakırın  $10^{-1}$  M NaCl ve değişik derişimde N,N-dimetil anilin içeren çözeltilerdeki polarizasyon eğrileri

- $10^{-1}$  M NaCl
- +  $10^{-3}$  M N,N-dimetil anilin
- $10^{-4}$  M N,N-dimetil anilin
- △  $10^{-1}$  M N,N-dimetil anilin
- $10^{-2}$  M N,N-dimetil anilin

Çizelge: 7.10

Çizelge: 7.11.

 $10^{-1}$ M NaCl+ $10^{-1}$ M o-Toluidin $10^{-1}$ M NaCl+ $10^{-2}$ M o-Toluidin

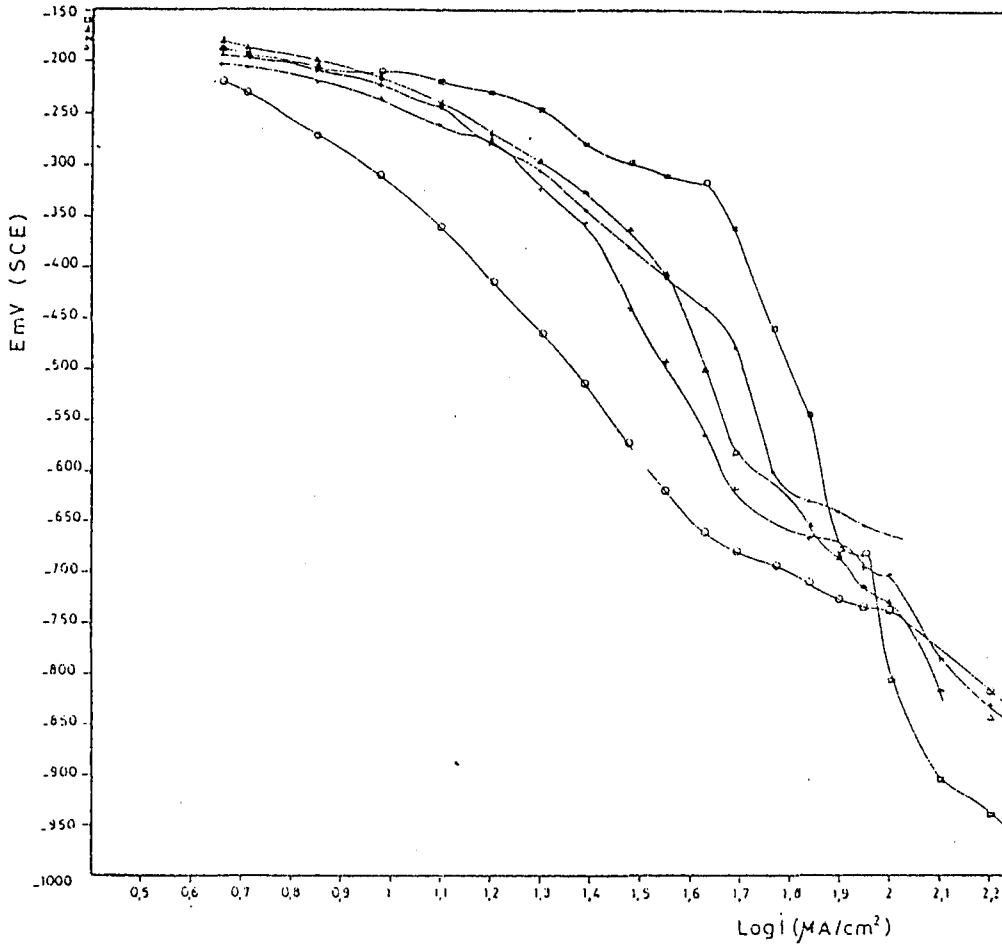
Katodik Akım ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	Elektrot Potan- siyeli (mV)	Katodik Akım ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	Elektrot Potan- siyeli (mV)
0	-157	0	-168
2,3	-219	2,3	-202
2,6	-232	2,6	-205
3,6	-269	3,6	-222
4,8	-310	4,8	-239
6,3	-361	6,3	-258
8,1	-416	8,1	-277
10	-465	10	-299
12,4	-514	12,4	-353
15,1	-576	15,1	-439
18,1	-619	18,1	-494
21,4	-659	21,4	-565
25	-677	25	-618
30	-696	30	-651
35	-712	35	-659
40	-728	40	-669
45	-736	45	-698
50	-747	50	-705
55	-749	55	-712
60	-761	60	-745
65	-780	65	-779
70	-802	70	-797

Çizelge: 7.12.

Çizelge: 7.13.

 $10^{-1}$ M NaCl+ $10^{-3}$ M o-Toluidin $10^{-1}$ M NaCl+ $10^{-4}$ M o-Toluidin

Katodik Akım ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	Elektrot Potan- siyeli (mV)	Katodik Akım ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	Elektrot Potan- siyeli (mV)
0	-177	0	-148
2,3	-179	2,3	-171
2,6	-181	2,6	-179
3,6	-194	3,6	-201
4,8	-214	4,8	-212
6,3	-241	6,3	-221
8,1	-270	8,1	-232
10	-298	10	-247
12,4	-325	12,4	-270
15,1	-360	15,1	-289
18,1	-406	18,1	-309
21,4	-500	21,4	-314
25	-588	25	-363
30	-618	30	-460
35	-654	35	-591
40	-685	40	-672
45	-717	45	-760
50	-728	50	-811
55	-751	55	-852
60	-795	60	-890
65	-819	65	-905
70	-829	70	-919



Şekil (7.3.). Bakırın  $10^{-1}$  M NaCl ve değişik derişimde o-toluidin içeren çözeltilerdeki polarizasyon eğrileri

- $10^{-1}$  M NaCl
- +  $10^{-2}$  M o-Toluidin
- $10^{-4}$  M o-Toluidin
- △  $10^{-1}$  M o-Toluidin
- $10^{-3}$  M o-Toluidin



Çizelge: 7.14.

Çizelge: 7.15.

 $10^{-1}M$  NaCl+ $10^{-1}M$  p-Toluidin $10^{-1}M$  NaCl+ $10^{-2}M$  p-Toluidin

Katodik Akım ( $\mu A/cm^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)	Katodik Akım ( $\mu A/cm^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)
0	-99	0	-149
2,3	-151	2,3	-217
2,6	-158	2,6	-241
3,6	-195	3,6	-282
4,8	-213	4,8	-317
6,3	-235	6,3	-352
8,1	-268	8,1	-380
10	-367	10	-411
12,4	-459	12,4	-431
15,1	-544	15,1	-458
18,1	-589	18,1	-480
21,4	-624	21,4	-523
25	-665	25	-566
30	-717	30	-591
35	-762	35	-614
40	-949	40	-640
45	-976	45	-693
50	-990	50	-714
55	-1008	55	-744
60	-1018	60	-779
65	-1032	65	-806
70	-1035	70	-825

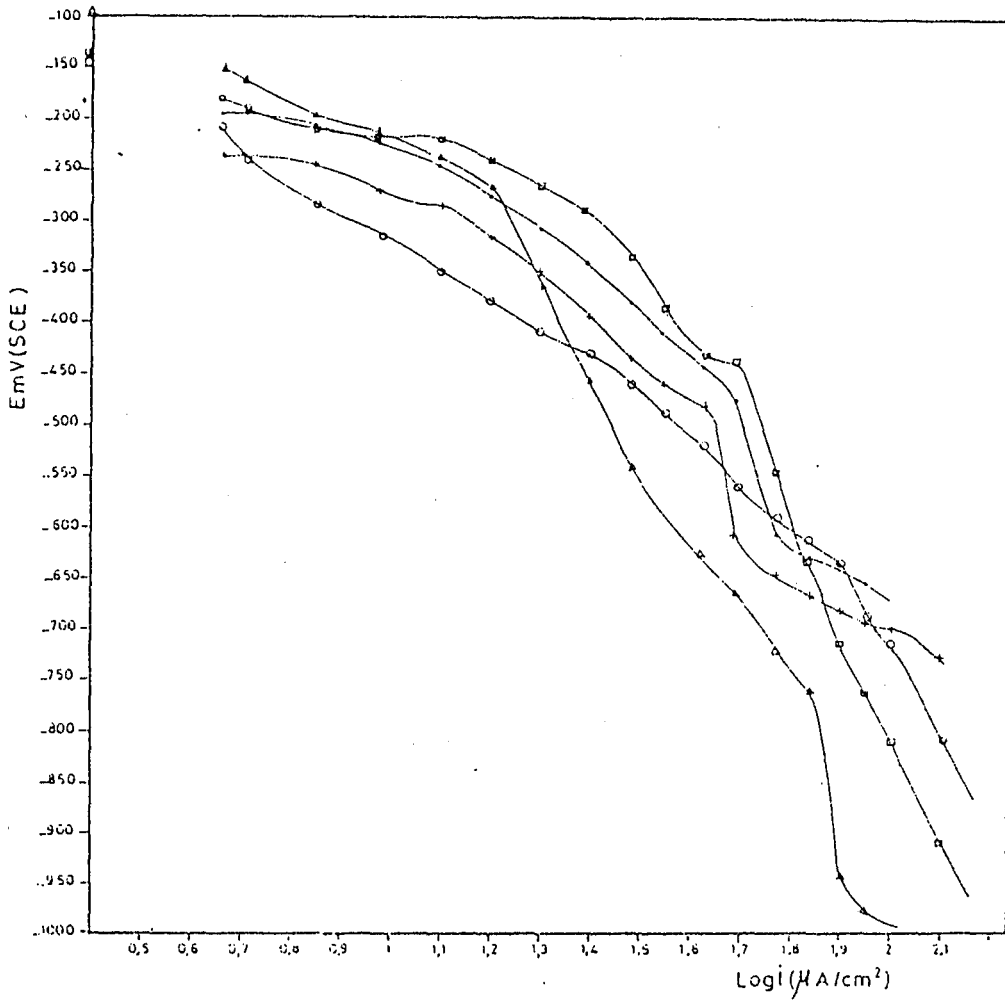
Çizelge: 7.16

 $10^{-1}M NaCl+10^{-3}M p-Toluidin$ 

Çizelge: 7.17.

 $10^{-1}M NaCl+10^{-4}M p-Toluidin$ 

Katodik Akım ( $\mu A/cm^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)	Katodik Akım ( $\mu A/cm^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)
0	-185	0	-148
2,3	-235	2,3	-181
2,6	-236	2,6	-188
3,6	-249	3,6	-204
4,8	-269	4,8	-217
6,3	-278	6,3	-223
8,1	-316	8,1	-243
10	-353	10	-265
12,4	-391	12,4	-292
15,1	-436	15,1	-335
18,1	-462	18,1	-381
21,4	-478	21,4	-433
25	-612	25	-436
30	-651	30	-549
35	-670	35	-630
40	-687	40	-718
45	-690	45	-767
50	-694	50	-808
55	-701	55	-846
60	-721	60	-881
65	-733	65	-910
70	-747	70	-937



Şekil (7.4.), Bakırın  $10^{-1}$  M NaCl. ve değişik derişimde p-toluidin içeren çözeltilerdeki polarizasyon eğrileri

•  $10^{-1}$  M NaCl

△  $10^{-1}$  M p-Toluidin

+  $10^{-3}$  M p-Toluidin

○  $10^{-2}$  M p-Toluidin

□  $10^{-4}$  M p-Toluidin

Çizelge: 7.18.

Çizelge: 7.19.

 $10^{-1}M NaCl+5.10^{-3}M Benzimidazol$ 
 $10^{-1}M NaCl+10^{-3}M Benzimidazol$ 

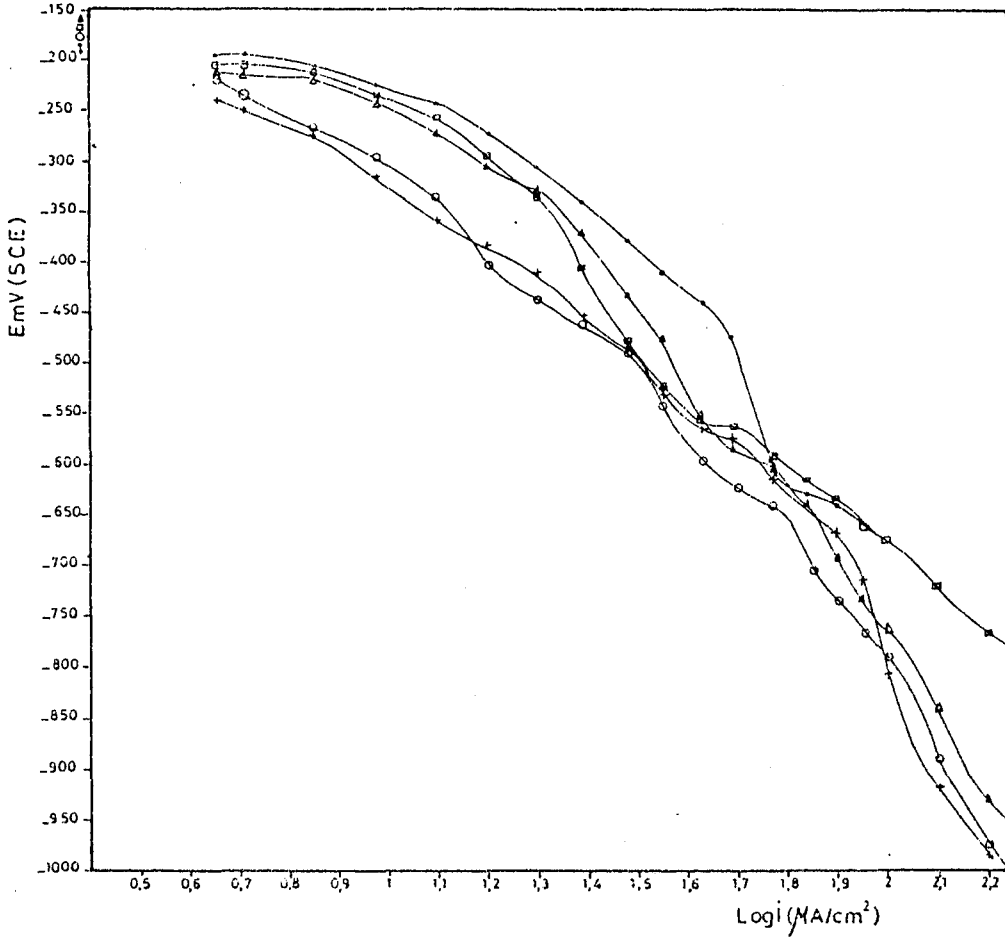
Katodik Akım ( $\mu A/cm^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)	Katodik Akım ( $\mu A/cm^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)
0	-150	0	-130
2,3	-221	2,3	-210
2,6	-235	2,6	-211
3,6	-263	3,6	-223
4,8	-296	4,8	-244
6,3	-335	6,3	-271
8,1	-406	8,1	-303
10	-442	10	-328
12,4	-459	12,4	-370
15,1	-479	15,1	-430
18,1	-546	18,1	-475
21,4	-598	21,4	-564
25	-625	25	-572
30	-666	30	-612
35	-704	35	-646
40	-736	40	-699
45	-767	45	-733
50	-790	50	-761
55	-815	55	-786
60	-842	60	-812
65	-884	65	-843
70	-906	70	-870

Çizelge: 7.20

Çizelge: 7.21

 $10^{-1}M NaCl+5.10^{-4}M Benzimidazol$  $10^{-1}M NaCl+10^{-4}M Benzimidazol$ 

Katodik Akım ( $\mu A/cm^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)	Katodik Akım ( $\mu A/cm^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)
0	-195	0	-144
2,3	-241	2,3	-205
2,6	-249	2,6	-205
3,6	-275	3,6	-216
4,8	-317	4,8	-234
6,3	-360	6,3	-256
8,1	-386	8,1	-291
10	-412	10	-334
12,4	-454	12,4	-405
15,1	-488	15,1	-488
18,1	-530	18,1	-535
21,4	-566	21,4	-558
25	-575	25	-561
30	-616	30	-589
35	-645	35	-614
40	-672	40	-637
45	-715	45	-657
50	-811	50	-674
55	-857	55	-690
60	-891	60	-706
65	-923	65	-720
70	-949	70	-733



Şekil (7.5.) Bakırın  $10^{-1}$  M NaCl ve değişik derişimde benzimidazol içeren çözeltilerdeki polarizasyon eğrileri.

- $10^{-1}$  M NaCl
- +  $5 \cdot 10^{-3}$  M Benzimidazol
- $10^{-4}$  M Benzimidazol
- △  $10^{-3}$  M Benzimidazol
- $5 \cdot 10^{-3}$  M Benzimidazol

Çizelge: 7.22.

$10^{-1}$ M NaCl+ $5 \cdot 10^{-3}$ M 5-Kloro  
benzimidazol

Çizelge: 7.23.

$10^{-1}$ M NaCl+ $10^{-3}$ M 5-Kloro  
benzimidazol

Katodik Akım ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	Elektrot Potan- siyeli (mV)	Katodik Akım ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	Elektrot Potan- siyeli (mV)
0	-37	0	-121
2,3	-203	2,3	-196
2,6	-218	2,6	-207
3,6	-254	3,6	-235
4,8	-310	4,8	-267
6,3	-347	6,3	-301
8,1	-367	8,1	-338
10	-392	10	-416
12,4	-424	12,4	-523
15,1	-460	15,1	-552
18,1	-492	18,1	-582
21,4	-507	21,4	-602
25	-524	25	-637
30	-553	30	-671
35	-592	35	-706
40	-623	40	-738
45	-651	45	-769
50	-675	50	-827
55	-696	55	-865
60	-721	60	-924
65	-746	65	-958
70	-768	70	-994

Çizelge: 7.24

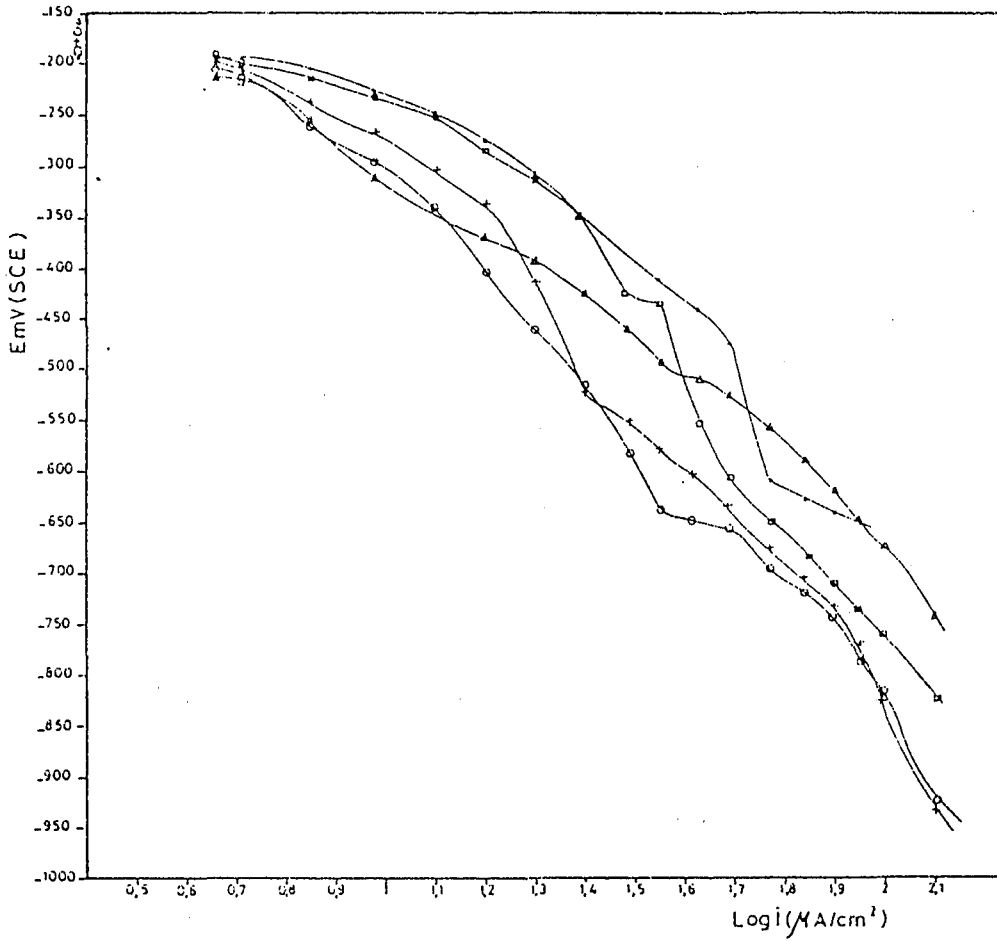
$10^{-1}$ M NaCl+ $5 \cdot 10^{-4}$  M 5-Kloro  
benzimidazol

Çizelge: 7.25

$10^{-1}$ M NaCl+ $10^{-4}$ M 5-Kloro  
benzimidazol

Katodik Akım ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	Elektrot Potan- siyeli (mV)	Katodik Akım ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	Elektrot Potan- siyeli (mV)
0	-116	0	-140
2,3	-201	2,3	-190
2,6	-218	2,6	-203
3,6	-259	3,6	-217
4,8	-297	4,8	-228
6,3	-344	6,3	-250
8,1	-402	8,1	-279
10	-463	10	-316
12,4	-519	12,4	-353
15,1	-581	15,1	-425
18,1	-640	18,1	-487
21,4	-612	21,4	-554
25	-655	25	-606
30	-694	30	-650
35	-720	35	-683
40	-748	40	-711
45	-789	45	-737
50	-823	50	-761
55	-875	55	-784
60	-922	60	-802
65	-963	65	-826
70	-1017	70	-845





Şekil (7.6.) Bakırın  $10^{-1}$  M NaCl ve değişik derişimde 5-kloro benzimidazol içeren çözeltilerdeki polarizasyon eğrileri.

- $10^{-1}$  M NaCl  $\Delta$   $5 \cdot 10^{-3}$  M 5-Kloro benzimidazol
- +  $10^{-3}$  M 5-Kloro benzimidazol  $\circ$   $5 \cdot 10^{-4}$  M 5-Kloro benzimidazol
- $\square$   $10^{-4}$  M 5-Kloro benzimidazol

Çizelge: 7.26.

 $10^{-1}$  M NaCl +  $5 \cdot 10^{-3}$  M 5-Nitro  
benzimidazol

Çizelge: 7.27.

 $10^{-1}$  M NaCl +  $10^{-3}$  M 5-Nitro  
benzimidazol

Katodik Akım ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)	Katodik Akım ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)
0	-260	0	-220
2,3	-309	2,3	-381
2,6	-324	2,6	-388
3,6	-350	3,6	-427
4,8	-374	4,8	-464
6,3	-401	6,3	-494
8,1	-427	8,1	-530
10	-454	10	-575
12,4	-484	12,4	-616
15,1	-525	15,1	-662
18,1	-562	18,1	-687
21,4	-600	21,4	-707
25	-622	25	-732
30	-626	30	-762
35	-668	35	-810
40	-693	40	-843
45	-696	45	-889
50	-708	50	-935
55	-714	55	-971
60	-735	60	-1002
65	-751	65	-1022
70	-757	70	-1034

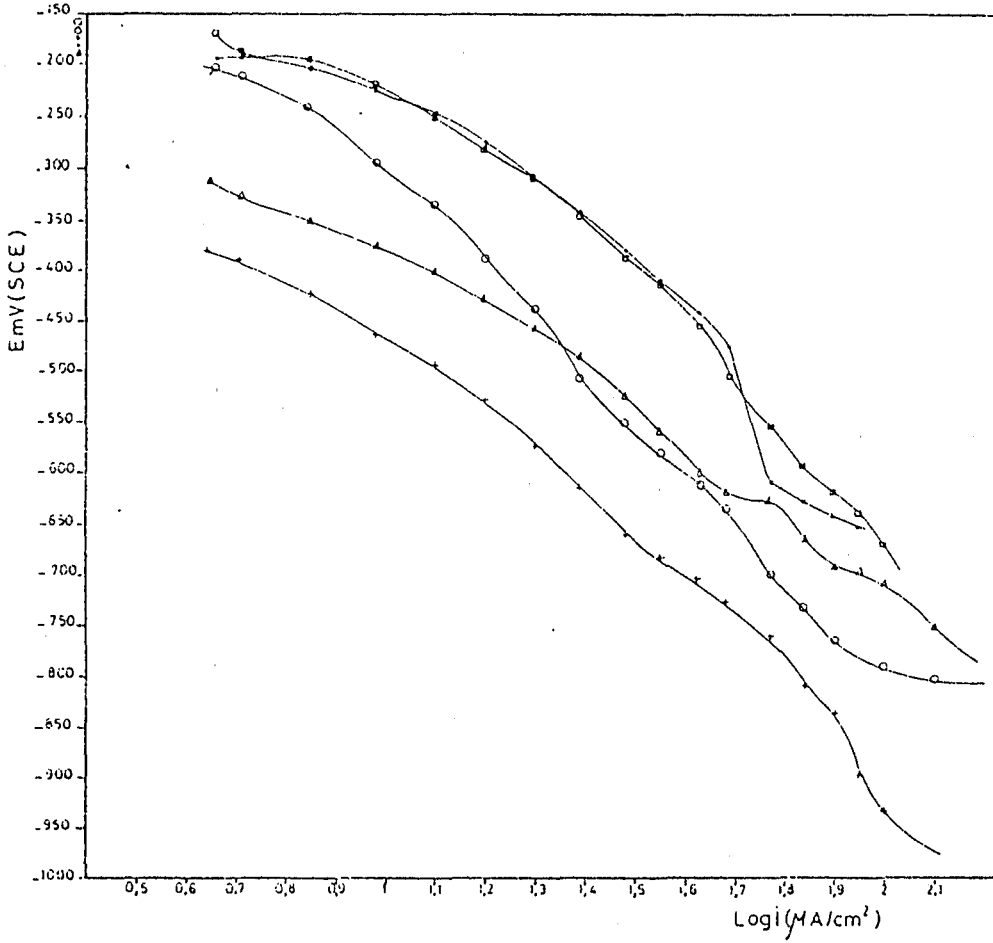
Çizelge: 7.28.

 $10^{-1}M$  NaCl+ $5 \cdot 10^{-4}M$  5-Nitro  
benzimidazol

Çizelge: 7.29.

 $10^{-1}M$  NaCl+ $10^{-4}M$  5-Nitro  
benzimidazol

Katodik Akım ( $\mu A/cm^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)	Katodik Akım ( $\mu A/cm^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)
0	-108	0	-92
2,3	-203	2,3	-170
2,6	-212	2,6	-182
3,6	-240	3,6	-198
4,8	-291	4,8	-225
6,3	-330	6,3	-252
8,1	-391	8,1	-283
10	-444	10	-309
12,4	-507	12,4	-342
15,1	-551	15,1	-384
18,1	-580	18,1	-418
21,4	-598	21,4	-459
25	-612	25	-507
30	-635	30	-553
35	-699	35	-594
40	-734	40	-621
45	-764	45	-644
50	-790	50	-671
55	-838	55	-705
60	-871	60	-762
65	-922	65	-804
70	-983	70	-833



Şekil (7.7.) Bakırın  $10^{-1}$  M NaCl ve değişik derişimde 5-nitro benzimidazol içeren çözeltilerdeki polarizasyon eğrileri.

- $10^{-1}$  M NaCl
- +  $10^{-3}$  M Benzoksazol-2-tiyon
- $10^{-4}$  M 5-Nitro benzimidazol
- △  $5 \cdot 10^{-3}$  M 5-Nitro benzimidazol
- $5 \cdot 10^{-4}$  M 5-Nitro benzimidazol

Çizelge: 7.30.

$10^{-1}$  M NaCl +  $5 \cdot 10^{-3}$  M Benzoksazol  
2-tiyon

Çizelge: 7.31.

$10^{-1}$  M NaCl +  $10^{-3}$  M Benzoksazol  
2-tiyon

Katodik Akım ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	Elektrot Potan- siyeli (mV)	Katodik Akım ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	Elektrot Potan- siyeli (mV)
0	-130	0	-152
2,3	-205	2,3	-263
2,6	-218	2,6	-280
3,6	-250	3,6	-319
4,8	-295	4,8	-369
6,3	-348	6,3	-497
8,1	-432	8,1	-631
10	-533	10	-667
12,4	-631	12,4	-696
15,1	-670	15,1	-719
18,1	-680	18,1	-738
21,4	-700	21,4	-758
25	-710	25	-795
30	-715	30	-840
35	-718	35	-880
40	-789	40	-931
45	-812	45	-974
50	-825	50	-1000
55	-843	55	-1024
60	-863	60	-1033
65	-884	65	-1053
70	-905	70	-1066

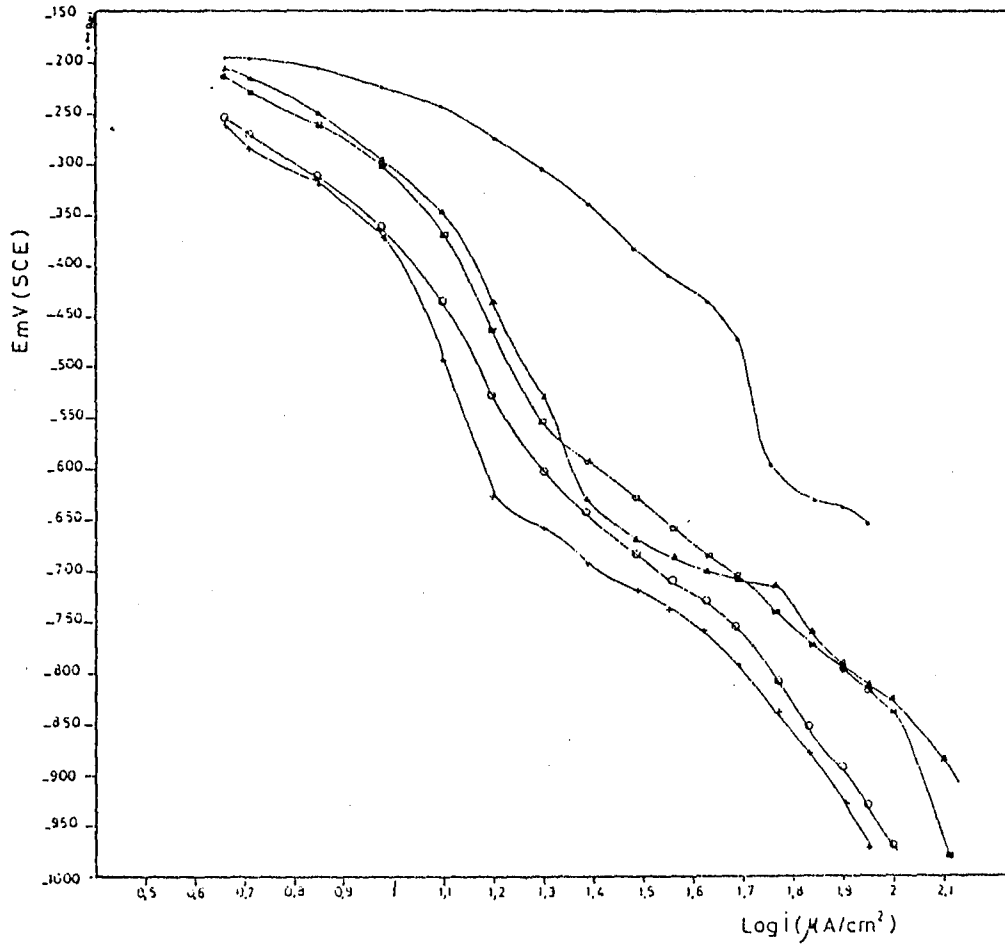
Çizelge: 7.32.

Çizelge: 7.33

 $10^{-1}$  M NaCl +  $5 \cdot 10^{-4}$  M Benzoksazol  
2-tiyon

 $10^{-1}$  M NaCl +  $10^{-4}$  M Benzoksazol  
2-tiyon

Katodik Akım ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)	Katodik Akım ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Elektrot Potan- siyeli (mV)
0	-166	0	-135
2,3	-253	2,3	-209
2,6	-272	2,6	-231
3,6	-316	3,6	-262
4,8	-364	4,8	-300
6,3	-435	6,3	-370
8,1	-531	8,1	-467
10	-602	10	-553
12,4	-643	12,4	-595
15,1	-681	15,1	-627
18,1	-710	18,1	-658
21,4	-732	21,4	-681
25	-756	25	-707
30	-811	30	-743
35	-854	35	-775
40	-891	40	-798
45	-938	45	-818
50	-975	50	-843
55	-1004	55	-889
60	-1025	60	-965
65	-1038	65	-992
70	-1047	70	-1006



Şekil (7.8.) Bakırın  $10^{-1}$  M NaCl ve değişik derişimde benzoksazol 2 tiyon içeren çözeltilerdeki polarizasyon eğrileri.

- $10^{-1}$  M NaCl
- $10^{-3}$  M Benzoksazol-2-tiyon
- $10^{-4}$  M Benzoksazol-2-tiyon
- △  $5 \cdot 10^{-3}$  M Benzoksazol-2-tiyon
- $5 \cdot 10^{-4}$  M Benzoksazol-2-tiyon

Çizelge: 7.34.  $10^{-1}$  M NaCl ile inhibitör içeren çözeltilerde polarizasyon yöntemi ile elde edilen deney sonuçları .

İnhibitör derişimi (M)	Korozyon potansiyeli (mV)	Korozyon akımı (mA)	İnhibitör etkinliği (%)
İnhibitörsüz			
$10^{-1}$ M NaCl	-170	10,96	
Anilin			
$10^{-1}$ M	-166	3,71	66
$10^{-2}$ M	-136	4,89	55
$10^{-3}$ M	-155	9,12	16
$10^{-4}$ M	-144	9,77	11
N,N-Dimetil Anilin			
$10^{-1}$ M	-153	4,16	62
$10^{-2}$ M	-136	4,36	60
$10^{-3}$ M	-155	6,30	42
$10^{-4}$ M	-140	7,41	32
o-Toluidin			
$10^{-1}$ M	-157	4,78	56
$10^{-2}$ M	-168	6,76	38
$10^{-3}$ M	-177	8,12	26
$10^{-4}$ M	-148	9,12	16
p-Toluidin			
$10^{-1}$ M	-99	3,71	66
$10^{-2}$ M	-149	5,88	46
$10^{-3}$ M	-185	7,94	27
$10^{-4}$ M	-148	10	8

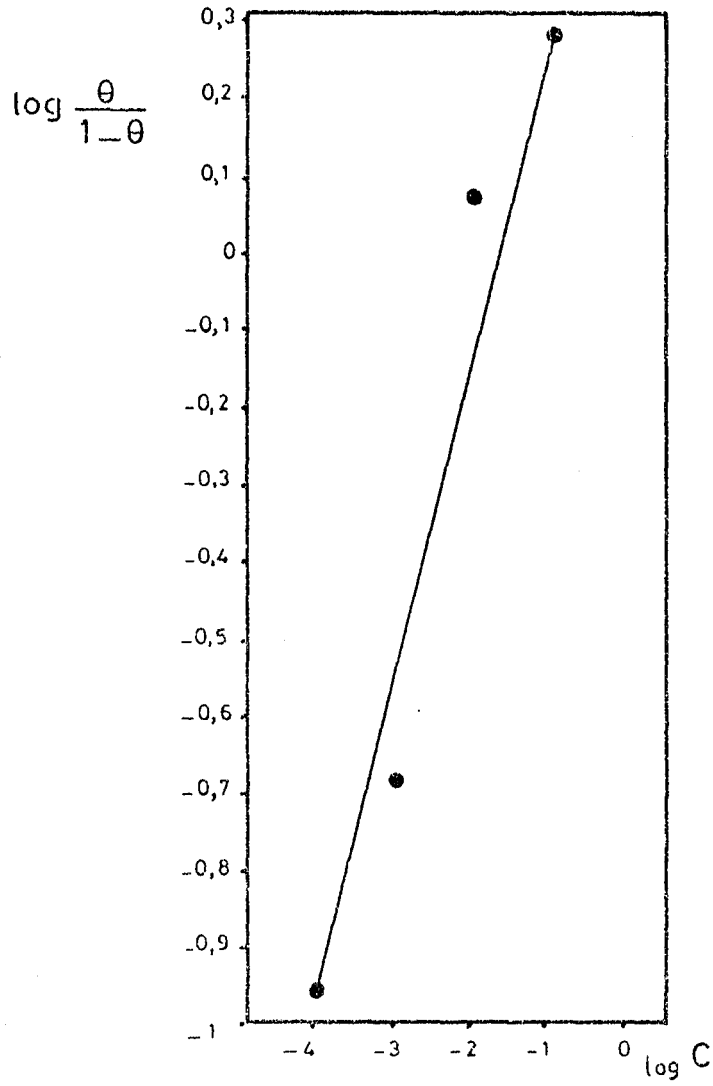


Çizelge:  $7.35.10^{-1}$  M NaCl ile inhibitör içeren çözeltilerde polarizasyon yöntemi ile elde edilen deney sonuçları.

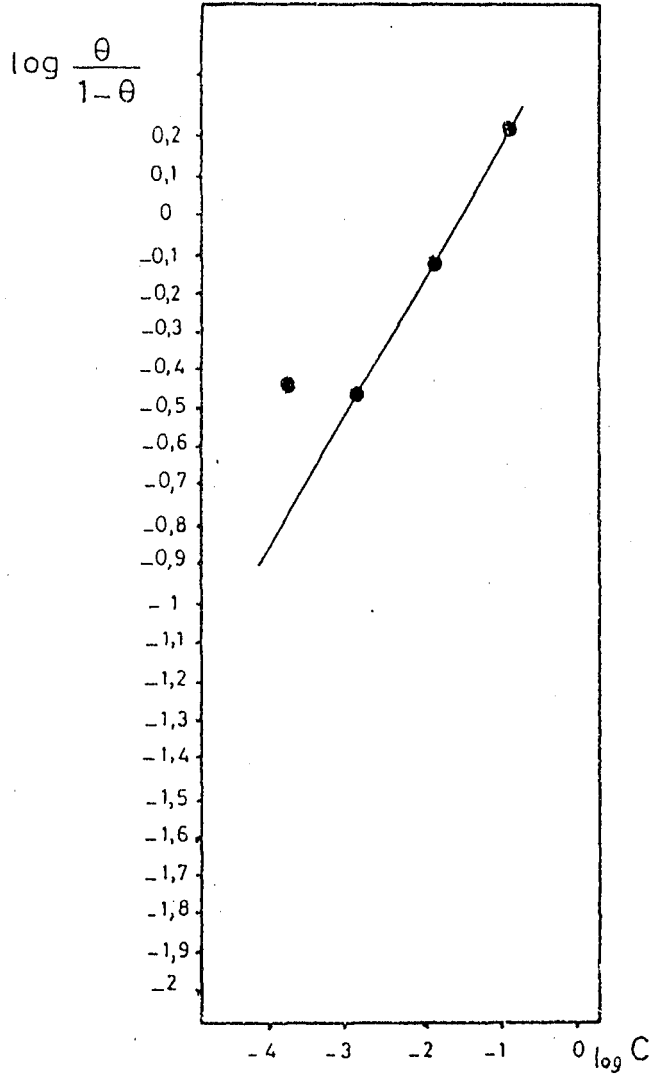
Inhibitör derişimi (M)	Korozyon Potansiyeli (mV)	Korozyon akımı (mA)	Inhibitör etkinliği (%)
Benzimidazol			
$5.10^{-3}$ M	-150	3,01	72
$10^{-3}$ M	-130	3,80	65
$5.10^{-4}$ M	-195	5,24	52
$10^{-4}$ M	-144	7,58	30
5-Nitro benzimidazol			
$5.10^{-3}$ M	-260	4,26	61
$10^{-3}$ M	-220	3,46	68
$5.10^{-4}$ M	-108	5,37	51
$10^{-4}$ M	-92	6,16	43
5-Kloro benzimidazol			
$5.10^{-3}$ M	-87	4,26	61
$10^{-3}$ M	-121	5,88	46
$5.10^{-4}$ M	-116	4,46	59
$10^{-4}$ M	-140	6,30	42
Benzoksazol-2-tiyon			
$5.10^{-3}$ M	-130	4,16	62
$10^{-3}$ M	-152	4,07	63
$5.10^{-4}$ M	-166	4,78	56
$10^{-4}$ M	-135	4,57	58

Çizelge: 7.36.  $10^{-1}$  M NaCl ile inhibitör içeren çözeltilerde ağırlık azalması yöntemi ile elde edilen deney sonuçları.

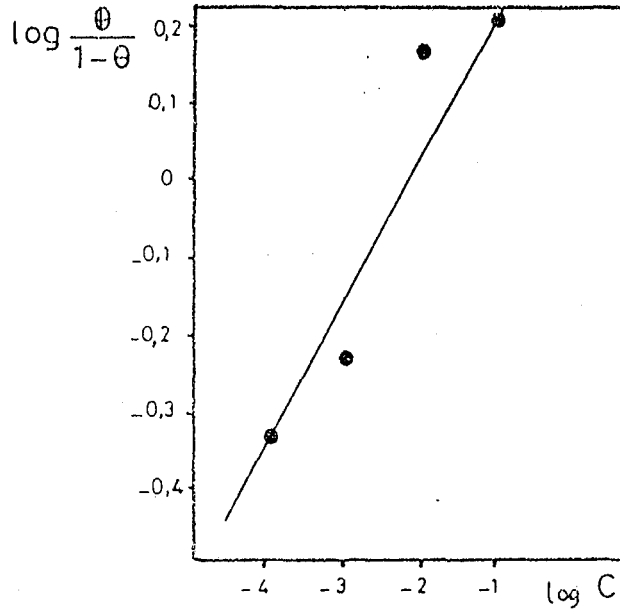
İnhibitör derişimi (M)	Korozyon hızı (mg/cm <sup>2</sup> -gün)	İnhibitör etkinliği (%)
İnhibitörsüz		
$10^{-1}$ M NaCl	$5.10^{-5}$	
Anilin		
$10^{-4}$ M	$3.95.10^{-5}$	21
N,N-Dimetil anilin		
$10^{-4}$ M	$4.25.10^{-5}$	15
o-Toluidin		
$10^{-4}$ M	$4.1.10^{-5}$	18
p-Toluidin		
$10^{-4}$ M	$3.4.10^{-5}$	32
Benzimidazol		
$10^{-4}$ M	$1.1.10^{-5}$	78
5-Nitro benzimidazol		
$10^{-4}$ M	$1.85.10^{-5}$	63
5-Kloro benzimidazol		
$10^{-4}$ M	$2.10^{-5}$	60
Benzoksazol-2 -tiyon		
$10^{-4}$ M	$1.4.10^{-5}$	72



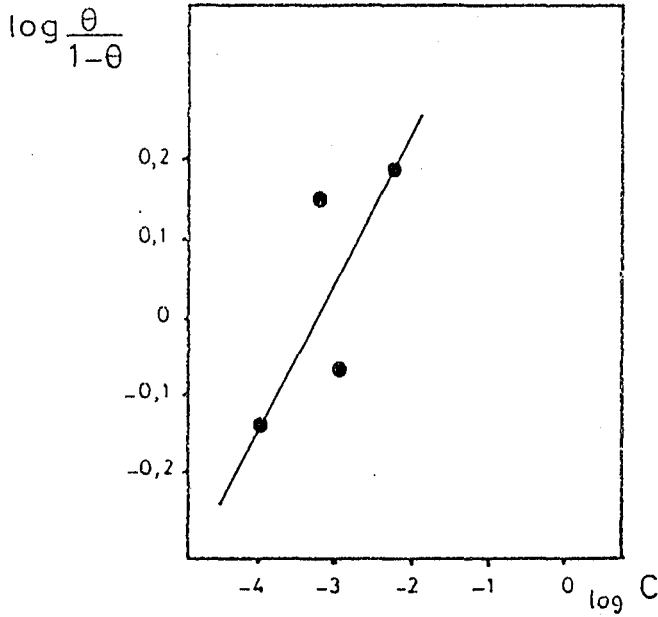
Şekil (7.9.) Anilin için  $10^{-1}$  M NaCl içerisinde Langmuir adsorbsiyon izotermi.



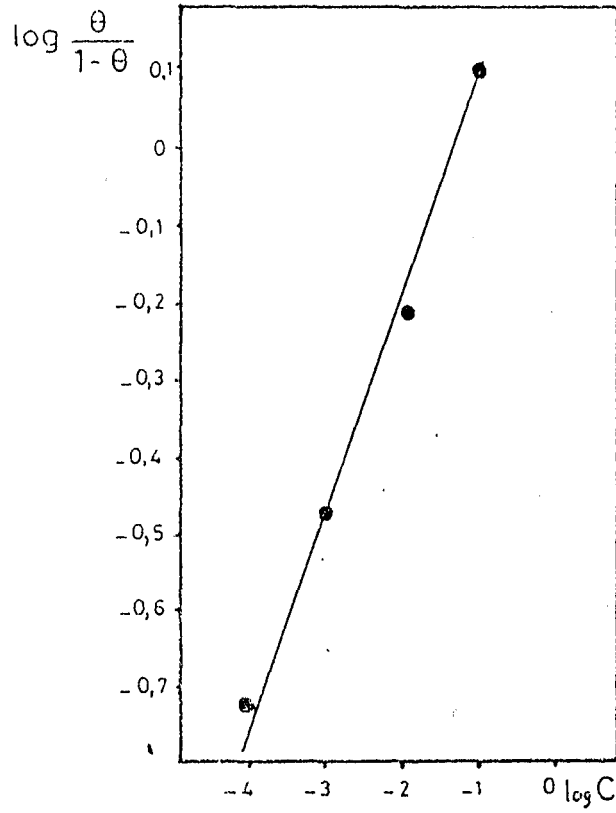
Şekil (7.10.) p-Toluidin için  $10^{-1}$  M NaCl içerisinde Langmuir adsorb-siyon izotermi.



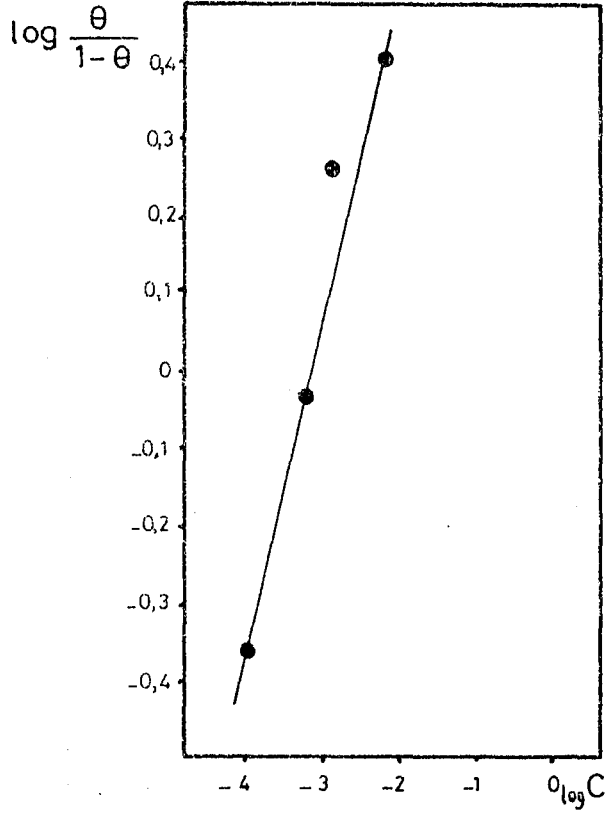
Şekil (7.11.) N,N-Dimetil anilin için  $10^{-1}$  M NaCl içerisinde Langmuir adsorbsiyon izotermi.



Şekil (7.12.) 5-Kloro benzimidazol için  $10^{-1}$  M NaCl içerisinde Langmuir adsorbsiyon izotermi.



Şekil (7.13.) o-Toluidin için  $10^{-1}$  M NaCl içerisinde Langmuir adsorbsiyon izotermi



Şekil (7.14.) Benzimidazol için  $10^{-1}$  M NaCl içerisinde Langmuir adsorbsiyon izotermi

## 8. TARTIŞMA VE SONUÇ

$10^{-1}$  M NaCl ve inhibitör içeren çözeltilerde polarizasyon yöntemi ile elde edilen sonuçlar çizelge (7.34) ve çizelge (7.35)'de verilmiştir.

Çizelgede görüldüğü gibi korozyon potansiyelleri -100 mV ile -250 mV arasında değişmektedir. Thierry and Leygraf'ın (1985), bakırın  $10^{-1}$  M NaCl ve  $10^{-2}$  M NaCl çözeltilerinde ben-zotriazol, benzimidazol, merkaptobenzimidazol, hidroksi benzimidazol, metil benzimidazol'ün inhibitör etkinliklerini direnç polarizasyon yöntemi ile inceledikleri çalışmalarında bulunan korozyon potansiyeli değerleri ile Taib Heakali and Haruyama'nın (1980), %3 lük NaCl içerisinde bakırın korozyonuna potansiyostatik yöntemle benzotriazolün inhibitör etkinliğinin araştırıldığı çalışmadaki korozyon potansiyeline ve Notoya and Poling'in (1979), % 3 lük NaCl içerisinde bakırın korozyonuna benzotriazolün etkisinin galvanostatik yöntemle incelendiği çalışmada bulunan korozyon potansiyelleri değerlerine, bu çalışmada bulunan değerler çok yakındır.

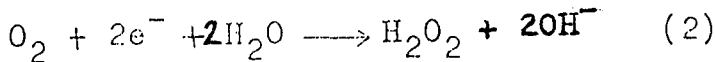
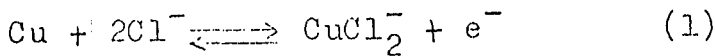
Anilin, N,N- dimetil anilin, o-toluidin, p-toluidin gibi azotlu aromatik bileşikler, korozyon potansiyellerini genelde anodik yöne kaydılmaktadırlar, aynı şekilde benzimidazol, 5-kloro benzimidazol, benzoksazol-2-tiyon gibi heteroaromatik bileşiklerde korozyon potansiyellerini anodik yöne kaydılmaktadırlar. Bu ise bu tür maddelerin anodik inhibitör olarak etkidini göstermektedir.



Heteroaromatik grubu bileşiklerden benzimidazol, 5-kloro benzimidazol, benzoksazol-2-tiyon'un anodik inhibitör olarak davrandıkları bulunmuştur. Thierry and Leygraf'da (1985), benzimidazolün anodik inhibitör olduğunu bulmuşlar, aynı şekilde Penninger, Wippermann and Schultze (1987) çalışmalarında benzimidazol, triazol gibi heteroaromatik bileşiklerin anodik inhibitör olduklarını saptamışlardır.

Bu çalışmada korozyon potansiyelini bazı derişimlerde katodik yöne kaydırmasından 5-nitro benzimidazol'ün karışık inhibitör olduğu bulunmuştur.

Havali ortamda klorür çözeltilerinde bakırın ve bakır alaşımlarının korozyonunda anodik olay bakırın  $\text{CuCl}_2^-$  kompleksi haline gelmesi, katodik olay ise oksijenin hidrojen peroksit halinde indirgenmesidir (Faita, Fiori, Salvatore, 1975; Ambrose, Barrades, Shoesmith, 1973; Miller, Bellavance, 1972; Smyrl, 1981).



Bunun yanında  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3 \text{Cl}$  gibi korozyon ürünlerinin varlığında saptanmıştır. Çalışmada kullanılan maddelerin çoğunlukla anodik inhibitör olarak davranması yüzeyde adsorblanarak veya kararlı kompleksler oluşturarak (1) nolu reaksiyonun oluşumunu muhtemelen önlemektir.

Şekil (7.1), şekil (7.2), şekil (7.3), şekil (7.4), şekil (7.5), şekil (7.6), şekil (7.7), şekil (7.8) polarizasyon eğrilerinden inhibitör derişimine bağlı olarak katodik akımların düştüğü görülmekte, bu da inhibitörlerin oksijen indirgenmesini önleyebileceği sonucunu vermektedir. Benzer durum % 3 lük NaCl içerisinde benzotriazol için yapılan çalışmalarda gözlenmiştir (Taib Heakali and Haruyama, 1980).

Bu çalışmada aromatik maddeler için inhibitör etkinliği, polarizasyon deneylerinden şu sıra saptanmıştır. N, N-Dimetil anilin < o-toluidin < anilin < p-toluidin.

Talati and Pandya'nın (1976), fosforik asit çözeltileri içerisindeki Al-Cu alaşımlarına sübtitüe anilin türevlerinin inhibasyon etkisinde de buna benzer bir sıra bulunmuştur.

N, N-Dimetil anilinin inhibitör etkinliğinin diğer maddelere göre daha az olması azot atomuna bağlı izo alkil türevlerinin sterik etkisi nedeni ile yüzeyde tutulmasının zayıf olması ile açıklanabilir.

Talati and Pandya (1976), yaptıkları araştırmalarda sabit çözelti derişimlerinde inhibitör etkisinin artışının inhibitör derişiminin artışı ile olduğunu bulmuştur. Bu çalışmada da  $I_{cor}$  değerleri karşılaştırıldığında genel olarak inhibitör etkinliğinin derişimin artması ile arttığı bulunmuştur.

Bu çalışmada heteroaromatik maddeler için inhibitör

etkinliği polarizasyon deneyleri sonucunda benzimidazol  $\gg$  benzoksazol-2-tiyon  $>$  5-nitro benzimidazol  $>$  5-kloro benzimidazol ğeklinde saptanmıştır. Fenil halkasına bağlı olan  $-NO_2$  ve  $-Cl$  grupları elektron ğeken gruplar oldukları için halkadaki elektron yoğunluğunu ve metal yüzeyine adsorbsiyonu azaltmaktadır. Bu yüzden 5-nitro benzimidazol ve 5-kloro benzimidazol benzimidazol'e göre daha zayıf inhibitör olarak davranmaktadır. 5-nitro benzimidazolün 5-kloro benzimidazole göre halkanın  $\pi$  elektron yoğunluğunu daha da azaltan  $-NO_2$  grubuna rağmen iyi bir inhibitör olması yüzeye tutunmanın  $-NO_2$  veya  $-Cl$  gruplarından olabileceği sonucunu vermektedir. Ancak bu konu korozyon süreçlerine optik tekniklerin uygulanmasıyla aydınlatılabilir.

Thierry and Leygraf (1985), tarafından N-heteroaromatik bileşiklerin bakırın korozyonuna etkisi ile ilgili çalışmada imidazol halkasına proton veya metil grubu yerine, kükürt atomu içeren gruplar bağlandığında inhibitör etkinliğinin arttığı görülmüş ve kükürt  $>$  azot  $>$  oksijen sırası bulunmuştur. Çalışmamızda da benzoksazol-2-tiyon'un 5 nitrobenzimidazol ve 5 kloro-benzimidazol'e göre daha iyi inhibitör olması yapısında kükürt atomu bulundurmasıyla açıklanabilir.

Polarizasyon deneylerine uygun olarak ağırlık azalması yöntemi ile inhibitörlerin  $10^{-1}$  M derişimlerinde inhibitör etkinliği sırası p-toluidin  $>$  anilin  $>$  o-toluidin  $>$  N,N-dimetil anilin ve benzimidazol  $>$  benzoksazol-2-tiyon 5-nitro benzimidazol  $>$  5-kloro benzimidazol ğeklinde saptan-

mıştır. Ancak ağırlık azalması yöntemi zaman almakta ve ortalama bir değer vermektedir. Bu yöntemle elde edilen inhibitör etkinliği değerleri, polarizasyon değerleri ile tam olarak uyuşmamaktadır. Daha önce Penniger, Wippermann and Schultze (1987), tarafından yapılan çalışmalarda ağırlık azalması ve polarizasyon deneyleri çalışmalarında % 0-30 arasında uygunluk saptanmıştır.

Bakırın korozyonunda kullanılan inhibitörlerin yüzeyde adsorblanarak anodik olayı önlemesini kantitatif olarak saptamak üzere her bir inhibitör için yüzeyde hangi adsorbsiyon izotermine göre adsorblandığı saptanmaya çalışılmış şekil (7.9), (7.11), (7.13), (7.10), (7.14), (7.12) de görüldüğü gibi anilin, N-N, dimetil anilin, o-toluidin, p-toluidin, benzimidazol, 5-kloro benzimidazol'un Langmuir adsorbsiyon izotermine uyacak şekilde adsorblandıkları bulunmuştur. Lewis (1982), % 3'lük NaCl çözeltisi içerisinde benzimidazol'un inhibasyon etkisini Auger elektron spektroskopu (AES) yöntemi ile incelediği çalışmada benzimidazol'un bakır üzerinde bu çalışmada olduğu gibi Langmuir adsorbsiyon izotermine uyacak şekilde adsorblandığını bulmuştur.

Korozyon inhibasyonunda organik maddelerin metal yüzeyine adsorbsiyonuyla gerçekleştiği durumlarda, korozyon akımları ile Hammett süstitüsyon sabitleri arasında bir korelasyon kurulabilir. Ancak gerek aromatik, gerekse heteroaromatik maddeler için korozyon akımlarını değerlerine karşı çizimi bu çalışmadaki değerlerle üçer nokta için mümkün olmaktadır.

Bu üç noktadan bir doğru geçirmek ise tartışma götürmektedir. İnhibitör etkinliği ile Hammett sübstitüsyon sabiti arasında gerçekçi korelasyon kurmak inhibitör etkinliği incelenecek madde sayısını arttırmakla mümkün olacaktır. İlerki çalışmalarda bu tür madde dizilerinin inhibitör etkinliğinin çalışılması düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Ambrose, J., Barradas, R.,G., and Shoesmith, D.,W., 1973, J. Electroanal. Chem., 47, 65 p.
2. Annand, R.,R., Hurd, R., and Hackerman, N., 1965, J. Electrochem. Soc., 112, 144 p.
3. Bereket, G., 1982, Bakır Elektrotta Anodik Olaylara İnhibitörün Etkisi, Doktora Tezi.
4. Berkem , A.,R., 1978, Elektrokimya Laboratuvar Uygulaması
5. Berthold, M., and Herrmann, S., 1982, Investigations of Corrosion With Measurement and Compensation of The Ohmic Drop, Corrosion, 38, 241 p.
6. Bianchi, G., and Longhi, P., 1973, Corrosion Science, 13, 853 p.
7. Chakrabarty, C., Singh, M., M., and Agarwal C., V., 1983, Corrosion, 39, 482 p.
8. Damaskin, B., B., Petrii, O.,A., and Batrakov, V., V., 1971, Adsorption for Org. Compounds on Electrodes, 221 p.
9. Desai, M., N., and Shah, V., K., 1972, Corrosion, 12, 725-730 p.
10. Dinnappa, R., K., and Mayanna, S., M., 1982, Corrosion, 38, 10 p.
11. Donahue, F., M., and Nobe, K., 1967, Electrochemical Science, 112, 9 p.
12. Doruk, M., 1982, Korozyon ve Önlenmesi, ODTÜ.
13. Faita, G., Fiori, G., and Salvatore, D., 1975, Corrosion Science, 15, 383 p.
14. Fleischmann, M., Hill, I., R., Mengoli, G., Musiani, M., M., and Akhava, J., 1985, Electrochemica Acta, 30, 879-888 p.

15. Fox, P., G., and Bradley, P., A., 1980, Corrosion Science, 20, 643-649 p.
16. Gileadi, E., 1967, Electroscrption.
17. Granese, S., L., 1988, Corrosion Science, 44, 322 p.
18. Hackerman, N., Hurd, R., M., and Annand, R., R., 1962, Corrosion, 18, 38-42 p.
20. Lewis, G., 1982 Corrosion Science, 22, 579-584 p.
21. Mansfeld, F., Smith, T. and Parry, E., P., 1971, Corrosion, 27, 289 p.
22. Miller, B., Bellavance, M., I., 1972, J. Electrochem. Soc., 119, 1510 p,
23. Nato Advanced Study Institute, 1988, Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry.
24. Notoya, T., and Poling, G., W., 1979, Corrosion, 35, 193-200 p.
25. Penniger, J., Wippermann, K., and Schultze, J., W., 1987, Werkstoffe und Korrosion, 38, 649-659 p.
26. Poling, G., W., 1970 Corrosion Science, 10, 359 p.
27. Pourbaix, 1960, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.
28. Putilova, I., N., Balezin, S., A., and Barannik, V., P., 1960, Metallic Corrosion Inhibitors.
29. Rolle, D., and Schultze, J., W., 1986, Electrochim. Acta., 31, 991 p.
30. Rozenfeld, I., L., 1981, Corrosion Inhibitors. 38 p.
31. Schiffrin, D., J., and Sanchez, S., R., 1985, Corrosion, 31, 37 p.
32. Smyrl, W., H., 1981, in Comprehensive Treatise of Electrochemistry, 4, 97 p.

33. Steigerwald, R., F., 1968, *Electrochemistry of Corrosion*, 24, 1 p.
34. Taib Heakali, F., and Haruyama, S., 1980, *Corrosion Science*, 20, 887-898 p.
35. Talati, J., D., and Pandya, J., M., 1976, *Corrosion Science*, 16, 603-612 p.
36. Thierry, D., and Leygraf, C., 1985, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 1009-1013 p.
37. Üneri, S., 1978, *Elektrokimya I*, A.Ü., Fen Fakültesi.
38. Üneri, S., 1979, *Elektrokimya II*, A.Ü., Fen Fakültesi.
39. Üneri, S., 1981, *Korozyon Mühendisliği*, SEGEM.
40. Walker, R., 1976, *Corrosion*, 32, 414 p.
41. Wranglen, G., 1985, *An Introduction to Corrosion and Protection of Metals*.
42. Vasseghi, S., and , Nobe, K., 1979 *Corrosion*, 7, 300-303p.