

**1010 ÇELİĞİNİN KOROZYONUNUN ÖNLENMESİNDE
İNHİBİTÖR ETKİNLİĞİNİN ORTAM PARAMETRELERİNE
BAĞLI OLARAK İNCELENMESİ**

Nurgül BADİOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2008

ANKARA

Nurgül BADIOĞLU tarafından hazırlanan 1010 ÇELİĞİNİN KOROZYONUNUN
ÖNLENMESİNDE İNHİBİTÖR ETKİNLİĞİNİN ORTAM PARAMETRELERİNE
BAĞLI OLARAK İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun
olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

.....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ahmet BİÇER

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. H. Canan CABBAR

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Doç. Dr. Zarife MISIRLIOĞLU

.....

Kimya Anabilim Dalı, A.Ü.

Yrd. Doç. Muzaffer BALBAŞI

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Tarih: 02/07/2008

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini
onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Nurgül BADIOĞLU

**1010 ÇELİĞİNİN KOROZYONUNUN ÖNLENMESİNDE İNHİBİTÖR
ETKİNLİĞİNİN ORTAM PARAMETRELERİNE BAĞLI OLARAK
İNCELENMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Nurgül BADIOĞLU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Mayıs 2008

ÖZET

Asitle yıkama yapılan sistemlerde inhibitör kullanılarak kazan ve borulardaki korozyon önlenabilir. Bu çalışmada 1010 çeliğinin asitle yıkanması sırasında korozyonunun önlenmesi amaçlanmıştır. Kütlece %0,5 HCl çözeltisi içinde 1010 çeliğinin korozyonunu önlemek için çeşitli aminoasitler kullanılmış ve bunların inhibitör verimleri, 20°C-60°C sıcaklık aralığında derişime bağı olarak belirlenmiştir. L-arjinin, L-metionin, L-asparjin monohidrat, L-histidin, L-leucine, D-valin, D-alanin, D-fenilalanin, glisin, D-L-aspartik asit, L-sistin, L-sistein hidroklorür monohidrat, N-asetil-L-sistein'in etkisi incelenmiştir. Tafel ekstrapolasyonu ve lineer polarizasyon direnci yöntemiyle belirlenen korozyon hızı değerlerinden inhibitör verimleri bulunmuştur.

20°C sıcaklıkta 1000 ppm N-asetil-L-sisteinin verimi %82,5, 1000 ppm L-metioninin verimi %78, 5000 ppm D-L-aspartik asitin verimi %72, 5000 ppm L-asparjin monohidratın verimi %72, 5000 ppm L-sistinin verimi %55,5 olarak bulunmuştur. 20°C sıcaklıkta etkili oldukları belirlenen bu inhibitörlerle yüksek sıcaklıklarda çalışılmış ve sıcaklık arttıkça inhibitör verimlerinin azaldığı gözlenmiştir. Kükürt ve azot içeren bu inhibitörlerin diğerlerine göre daha etkili olduğu belirlenmiştir. En iyi korumayı kükürt içeren amino asitlerin

sağladığının belirlenmiş olması, bu araştırmanın sonuçlarının daha önce yapılan çalışmalarla uygunlukta olduğunu göstermektedir.

Aminoasitlerin metal yüzeyinde adsorplanarak etkili olduğu düşünülerek, adsorpsiyon izotermi çizilmiş ve genel olarak adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu tesbit edilmiştir. Sabit inhibitör derişiminde çizilen $\ln I-1/T$ grafiklerinden aktivasyon enerjileri (E_a) hesaplanmıştır. 1000ppm N-asetil-L-sistein için $E_a = 25733$ J/mol, 1000 ppm L-metionin için $E_a = 28400$ J/mol, 5000ppm D-L-aspartik asit için $E_a = 23847$ J/mol, 5000ppm L-asparjin monohidrat için $E_a = 29782$ J/mol, 5000 ppm L-sistin için $E_a = 15875$ J/mol olarak bulunmuştur. İnhibitörsüz ortam için hesaplanan $E_a = 7770$ J/mol'dür. İnhibitörsüz ortam için elde edilen aktivasyon enerjisi inhibitörlü ortamlar için elde edilen değerden daha düşüktür. Bu durum metalin çözünmesinin zorlaştığını yani korozyonun yavaşladığını göstermektedir.

HCl çözeltisinde yüksek verim elde edilen N-asetil-L-sistein ve L-metionin ile H_2SO_4 çözeltisinde de inhibisyon çalışmaları yapılmış ve sırasıyla %65 ve %71 verim elde edilmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.041
Anahtar Kelimeler : İnhibitör, amino asitler, korozyon, 1010 çeliği
Sayfa Adedi : 90
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

**INVESTIGATION OF INHIBITOR EFFECTIVENESS DEPENDING ON
ENVIRONMENT PARAMETERS AT THE INHIBITION OF 1010 STEEL**

(M.Sc. Thesis)

Nurgül BADIOĞLU

GAZİ UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

May 2008

ABSTRACT

The corrosion of boilers and pipelines can be prevented with using inhibitors. In this study, the aim was the prevention of corrosion of 1010 steel. Some aminoacids were used for corrosion inhibition of 1010 steel in wt %0,5 HCl solution and efficiencies were determined between 20°C-60°C. The effect of L-arginyn, L-methyonine, L-asparagine monohydrate, L-histidyne, L-leucine, D-valine, D-alanine, D-phenyl alanine, glycine, D-L-aspartic acid, L-cystine, L-cysteine hydrochloride monohydrate, N-acetylcysteine were investigated. The inhibition efficiencies were calculated with the use of Tafel extrapolation method and Linear polarization method.

Inhibitor efficiency at 20°C was found to be 82,5% for 1000 ppm N-acetylcysteine, 78% for 1000 ppm L-methyonine, 72% for 5000 ppm D-L-aspartic acid, 72% for 5000 ppm L-asparagine monohydrate and 55,5% for L-cystine. When the experiments were made at higher temperatures, it seemed that inhibitor efficiency decreased with increasing temperature. Inhibitors which include sulphur and nitrogen atoms were most effective.

The aminoacids affect with adsorption at the metal surface. Adsorption were in accordance with the Langmuir and Freundlich isotherms. Activation energies were calculated from $\ln I-1/T$ graph at constant inhibitor consantration. The results were as follows; $E_a = 25733$ j/mol for 1000 ppm N-acetylcysteine, $E_a = 28400$ j/mol for 1000 ppm L-methionine, $E_a = 23847$ j/mol for 5000 ppm D-L-aspartic acid, $E_a = 29782$ j/mol for 5000 ppm L-asparagine monohydrate, $E_a = 15875$ j/mol for 5000 ppm L-cystine, $E_a = 7770$ j/mol for the corrosion without inhibitor. The activation energy of the solution without inhibitor were lower than the activation energies of solutions with inhibitor. This result indicates that inhibitor enables protection against corrosion of 1010 steel.

N-acetylcysteine and L-methionine were studied in H_2SO_4 solution. The efficiency of N-acetylcysteine was 65% and the efficiency of L-methionine was 71%.

Science Code : 912.1.041
Keywords : Inhibitors, amino acids, corrosion, 1010 steel
Page Number : 90
Adviser : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Sayın Prof. Dr. Mübeccel ERGUN'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Korozyonun Tanımı	3
2.2. Korozyon Çeşitleri	5
2.2.1. Çukur korozyonu	5
2.3. Korozyonun Önlenmesinde Genel Yöntemler	8
2.4. Korozyon İnhibitörleri	9
2.4.1. İnhibitörlerin sınıflandırılması	10
2.4.2. İnhibitör etkinliğinin belirlenmesi	16
2.4.3. İnhibitör etkisinin elektrokimyasal mekanizması	17
2.4.4. İnhibitör etkinliklerinin belirlenmesinde göz önünde bulundurulması gereken faktörler	17
2.5. Pasiflik	18
2.6. Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri	19

Sayfa

2.6.1. Korozyon hızı	19
2.6.2. Kütle kaybı yöntemi	20
2.6.3. Tafel ekstrapolasyon yöntemi	21
2.6.4. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi.....	23
2.6.5. Lineer polarizasyon direnci yöntemi.....	24
2.6.6. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi	25
2.7. Akım Potansiyel Eğrilerini Elde Etme Yöntemleri.....	27
2.7.1. Galvanostatik yöntem.....	27
2.7.2. Potansiyostatik yöntem	27
2.8. Adsorpsiyon.....	30
2.8.1. Adsorpsiyon izotermi.....	30
2.9. Literatür Araştırması	34
3. MATERYAL VE METOT	42
3.1. Kullanılan Maddeler.....	42
3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	42
3.3. Kullanılan Elektrolitler.....	42
3.4. Deney Elektrotlarının Hazırlanması	43
3.5. Deneylerin Yapılışı.....	43
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	46
4.1. 1010 Çeliğinin %0,5 HCl Çözeltisindeki Korozyon Parametreleri	47
4.2. 1000 ppm İnhibitör İçeren %0,5 HCl Çözeltisi İçindeki İnhibitör Verimleri	50
4.3. N-Asetil-L-Sistein	52

	Sayfa
4.4. L-Metionin.....	56
4.5. D-L-Aspartik Asit.....	59
4.6. L-Asparjin monohidrat.....	62
4.7. L-Sistin	65
4.8. D-Alanin.....	69
4.9. L-Sistein Hidroklorür monohidrat.....	71
4.10. İnhibitör Karışımları.....	74
4.11. %0,5 H ₂ SO ₄ Çözeltisinde 1010 Çeliğinin Korozyon Parametreleri.....	80
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	84
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	90

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı korozyon inhibitörleri ve kullanımları.....	14
Çizelge 4.1. Kütlece %0,5 HCl ortamında değişik sıcaklıklarda 1010 çeliğinin korozyon parametreleri	48
Çizelge 4.2. Kütlece %0,5 HCl ortamında 20°C sıcaklıkta 1000 ppm Sabit amino asit konsantrasyonunda 1010 çeliğinin korozyon parametreleri	51
Çizelge 4.3. %0,5 HCl ortamında N-Asetil-L-Sistein konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	53
Çizelge 4.4. %0,5 HCl ortamında L-Metionin konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	57
Çizelge 4.5. %0,5 HCl ortamında D-L-Aspartik Asit konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	60
Çizelge 4.6. %0,5 HCl ortamında L-Asparjin monohidrat konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	63
Çizelge 4.7. %0,5 HCl ortamında L-Sistin konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	66
Çizelge 4.8. %0,5 HCl ortamında D-Alanin konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	70
Çizelge 4.9. %0,5 HCl ortamında L-Sistein hidroklorür monohidrat konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	72
Çizelge 4.10. 500 ppm konsantrasyonlarda N-asetil-L-sistein ve L-metionin içeren ikili karışımların korozyon parametreleri	75
Çizelge 4.11. %0,5 HCl ortamında D-L-aspartik asit + L-asparjin monohidrat ilavesine bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	77

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.12. %0,5 HCl ortamında D-L-aspartik asit + L-sistin ilavesine bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	78
Çizelge 4.13. %0,5 HCl ortamında L-asparjin monohidrat + L-sistin ilavesine bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	80
Çizelge 4.14. %0,5 H ₂ SO ₄ ortamında N-asetil-L-sistein konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	82
Çizelge 4.15. %0,5 H ₂ SO ₄ ortamında L-metionin konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	83

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Çukur korozyonunun oluşma mekanizması.....	7
Şekil 2.2. Bazı amino asitlerin yapıları	15
Şekil 2.3. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri.....	22
Şekil 2.4. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu.....	23
Şekil 2.5. Polarizasyon direnci eğrisi	25
Şekil 2.6. Doğrusal sistemlerde sinüzoidal akım tepkisi	26
Şekil 2.7. Akım potansiyel eğrileri	29
Şekil 3.1. Deney düzeneği.....	45
Şekil 4.1. 1010 çeliğinin kütlece %0,5 hidroklorik asit (HCl) çözeltisi içinde elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	48
Şekil 4.2. %0,5 hidroklorik asit (HCl) çözeltisi içinde 20°C sıcaklıkta elde edilen lineer polarizasyon eğrisi.....	49
Şekil 4.3. %0,5 hidroklorik asit (HCl) çözeltisi içinde $\ln I-1/T$ grafiği.....	49
Şekil 4.4. %0,5 HCl ortamında değişen N-asetil-L-sistein konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	52
Şekil 4.5. N-asetil-L-sistein adsorpsiyon izotermi grafikleri	54
Şekil 4.6. %0,5 HCl + 1000 ppm N-asetil-L-sistein çözeltisi içinde $\ln I-1/T$ grafiği.....	55
Şekil 4.7. %0,5 HCl ortamında değişen L-metionin konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	56
Şekil 4.8. L-metionin adsorpsiyon izotermi grafikleri	58
Şekil 4.9. %0,5 HCl + 1000 ppm L-metionin çözeltisi içinde $\ln I-1/T$ grafiği	59

Şekil	Sayfa
Şekil 4.10. %0,5 HCl ortamında değişen D-L-aspartik asit konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	60
Şekil 4.11. D-L-aspartik asit adsorpsiyon izoterminin grafikleri	61
Şekil 4.12. %0,5 HCl + 5000 ppm D-L-aspartik asit çözeltisi içinde Ln I-1/T grafiği	62
Şekil 4.13. %0,5 HCl ortamında değişen L-asparjin monohidrat konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	63
Şekil 4.14. L-asparjin monohidrat adsorpsiyon izoterminin grafikleri	64
Şekil 4.15. %0,5 HCl + 5000 ppm L-asparjin monohidrat çözeltisi içinde Ln I-1/T grafiği	65
Şekil 4.16. %0,5 HCl ortamında değişen L-sistin konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	66
Şekil 4.17. L-sistin adsorpsiyon izoterminin grafikleri	67
Şekil 4.18. %0,5 HCl + 5000 ppm L-sistin çözeltisi içinde Ln I-1/T grafiği	68
Şekil 4.19. %0,5 HCl ortamında değişen D-alanin konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	69
Şekil 4.20. D-alanin adsorpsiyon izoterminin grafikleri	71
Şekil 4.21. %0,5 HCl ortamında değişen L-sistein hidroklorür monohidrat konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	72
Şekil 4.22. L-sistein hidroklorür monohidrat adsorpsiyon izoterminin grafikleri	73
Şekil 4.23. %0,5 H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen katodik polarizasyon eğrisi	81
Şekil 4.24. %0,5 H ₂ SO ₄ ortamında değişen N-asetil-L-sistein konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	81
Şekil 4.25. %0,5 H ₂ SO ₄ + 2000 ppm N-asetil-L-sistein çözeltisi içinde Ln I-1/T grafiği	82

Şekil**Sayfa**

Şekil 4.26. %0,5 H ₂ SO ₄ ortamında değişen L-metionin konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	83
---	----

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
C	Adsorplanan maddenin çözeltideki derişimi
$E_{\text{ço}}$	Çukur oluşma potansiyeli
$E_{\text{kço}}$	Kritik çukur oluşma potansiyeli
E_c	Katot potansiyeli
E_A	Anot potansiyeli
E_C^0	Katot denge potansiyeli
E_A^0	Anot denge potansiyeli
E_{cor}	Korozyon potansiyeli
E_a	Aktivasyon enerjisi
f	Kaplanma kesrine ve adsorplanan madde miktarına bağlı serbest enerji parametresi
I_{cor}	Korozyon akım yoğunluğu
n	Yükseltgenen atom başına kaybolan elektron sayısı
R_p	Polarizasyon direnci
T	Sıcaklık
β_a	Anodik reaksiyon Tafel eğimi
β_c	Katodik reaksiyon Tafel eğimi
Θ	Yüzey kaplanma kesri
ΔG^*	Serbest enerji
ΔH^*	Entalpi
ΔS^*	Entropi
ρ	Yoğunluk

Kısaltmalar**Açıklama****AA**

L-Askorbik asit

AMET

4-amino-5-merkapt-3-etil 1,2,4-triazol

AMMT

4-amino-5-merkapt-3-metil 1,2,4-triazol

AMPT

4-amino-5-merkapt-3-propil 1,2,4-triazol

CYSOCH₃

L-sistein metil ester hidroklorür

EIS

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

HDPB

Hekzadesilpiridinyum bromür

METPOCH₃

L-metionin metil ester hidroklorür

mpy

Kütle kaybı

SA

Sülfonik asit

SAS

Sodyum alkil sülfat

SCS

Sodyum kümen sülfonat

SEM

Taramalı elektron mikroskopisi

1-AmeTT

1-amino-3-metiltio-1,2,4-triazol

2A5MT

2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiadizol

5-AmeTT

5-amino-3-metiltio-1,2,4-triazol

5-AMT

5-amino-3-merkapt-1,2,4-triazol

5-ATA

5-amino-1,2,4-triazol

1. GİRİŞ

Korozyon, endüstrinin her dalında maliyeti etkiler. Korozyon sonucu kaybedilen veya kullanılamaz hale gelen maddeler kendi maliyetlerinin çok üstünde ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Bu yüzden korozyon ve korozyon kontrolü ülke ekonomisini de ilgilendiren çok önemli bir konudur. Endüstride, malzeme maliyetine korozyonu önlemek üzere yapılan bütün harcamalar da dahil edilir.

Çeşitli önlemlerle korozyon hızı önemsiz sayılabilecek derecelere indirilebilir. Ancak korozyon kayıpları tam olarak yok edilemez. Korozyonla mücadelede problemlerin ekonomik olarak çözülmesi çok önemlidir. Bunun yanı sıra yeterli emniyeti sağlamak da göz önünde bulundurulmalıdır.

Korozyon kayıpları, kullanılan malzemenin kullanılamaz hale gelmesinin yanında dolaylı olarak ortaya çıkan yan kayıplardan oluşur. Bu yan kayıplar; tesisin servis dışı kalması, ürün kaybı, ürün kirlenmesi, boya kaplaması ve korozyon için alınan aşırı önlemlerdir. Gerekli önlemler alınmadığı için her yıl ülkemizde büyük boyutlarda korozyon kayıpları meydana gelmektedir.

Günümüzde korozyonla mücadelede uygulanabilecek çok etkili yöntemler geliştirilmiş bulunmaktadır. Bunların en önemlileri: boya ve kaplamalar, paslanmaz çelik ve pasifleştirilmiş metaller, katodik koruma, inhibitör (yavaşlatıcı) kullanımıdır.

Metal cinsinin değiştirilmesinin ekonomik olmadığı hallerde çevrenin korozif özelliğini azaltmak üzere inhibitör (yavaşlatıcı) kullanılması yönüne gidilmektedir. İnhibitörler, korozif ortama eklendiğinde, metal ile çevresi arasında oluşan reaksiyona etki ederek, reaksiyon hızını yavaşlatan kimyasal maddelerdir. Özellikle petrol ve kimya sanayindeki korozyonla mücadelede inhibitörler büyük önem taşımaktadır. İnhibitör olarak kullanılan kimyasal maddelerin çevreye ve sağlığa zarar vermemeleri, düşük konsantrasyonlarda yüksek verim sağlamaları ve ucuz olmaları istenmektedir.

Yapılan bu çalışmada kazanlarda ve makine parçalarında kullanılan 1010 çeliğinin asidik ortamda korozyonunun önlenmesi amaçlanmıştır. Asitle yıkama işlemleri sırasında kazanlarda meydana gelebilecek korozyona karşı önlem alınabilmesi için asidik ortamda çalışmalar yapılmıştır. Klorür iyonları çeliğin korozyon hızını artırdığından HCl ortamında korozif etkinin azaltılmasına çalışılmıştır. Makine parçalarının kullanıldıkları ortamın sıcaklıkları farklıdır. Asitle yıkama işlemlerinin yüksek sıcaklıkta yapıldığı düşünülerek %0,5 HCl ortamında; 20°C, 40°C, 50°C ve 60°C sıcaklıklarda da deneyler yapılmıştır. 1010 çeliğinin korozyon hızı, elektrokimyasal korozyon hızı ölçüm teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Konuyla ilgili literatürde verilen çalışmalar da incelenerek çevreye zararı olmayan amino asitlerin inhibitör olarak kullanılabileceğine karar verilmiştir. Son olarak yapılan deneylerde, amino asitlerin ikili karışımları denenmiş ve daha düşük konsantrasyonlarda daha yüksek verim elde edilmeye çalışılmıştır. Kullanılan amino asitlerin inhibisyon etkileri inhibitörlü ve inhibitörsüz HCl ortamındaki korozyon hızları ölçülerek hesaplanmıştır. Ayrıca çizilen grafikler sonucunda amino asitlerin hangi adsorpsiyon izotermine uyduklarına da karar verilmiştir. HCl çözeltisinde yüksek verim sağlayan amino asitlerle sülfürik asit (H₂SO₄) çözeltisinde de deneyler yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Korozyonun Tanımı

Korozyon, maddelerin çevreleriyle etkileşimlerinden dolayı özelliklerinin bozulması olarak tanımlanabilir. Korozyon ifadesi genellikle metaller için kullanılmaktadır. Ancak korozyon mühendisleri metal olmayan maddelerin aşınmalarına da çözüm bulmak için çalışmaktadır. Örneğin; boya ve kauçuğun güneş ışığı veya kimyasallardan bozulması ve katı bir metalin erimiş bir metal tarafından aşındırılması (sıvı metal korozyonu) korozyon olarak ifade edilir. Korozyon hızlı veya yavaş olabilir. 18 – 8 paslanmaz çeliğin politionik asitte korozyonu saatler sürerken yolların aşınması yıllar sürebilir.

Metallerin korozyonu ekstraktif metalurjinin tersi olarak açıklanabilir. Ekstraktif metalurji maden cevherinden metalin elde edilmesi ve rafinasyonu veya metalin kullanıma hazırlanmasını içerir. Birçok demir cevheri demir oksiti içerir ve çeliğin su ve oksijen tarafından paslanması sulu demir oksit oluşumu ile sonuçlanır. Paslanma demir ve çeliğin korozyonu için kullanılan bir terimdir. Korozyon oluştuğunda diğer metaller de kendi oksitlerini oluştururlar [1].

Korozyon, çeşitli metalleri değişik ölçülerde etkiler ve çok değişik biçimlerde kendini gösterir. Metalin korozyona uğradığı parlak renginin kaybolması veya özellikle etkili olduğu yerlerde delikler meydana gelmesi ile anlaşılabilir. Metalin dayanıklılığı korozyon sonucu meydana gelen kırılma ve kopma ile yok olur.

Bir metal, elektrolit içerisine daldırıldığında metal elektrolit ara yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu korozyona uğrar.

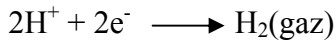
Elektrokimyasal olarak korozyon reaksiyonları iki veya daha fazla kısmi reaksiyonlara bağlı olarak açıklanabilir. Bu kısmi reaksiyonlar anodik ve katodik olmak üzere iki sınıfta toplanabilir.

Anodik Reaksiyon: Bu reaksiyon sonucunda metal atomları pozitif yüklü metal iyonlarına yükseltgenir. Bu reaksiyonda verilen elektron sayısı iyonun değerliğine eşittir. Anodik reaksiyon genel olarak aşağıdaki şekilde gösterilir:

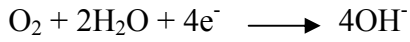


Katodik Reaksiyon: Bu reaksiyon sonucunda elektron harcanması olur. Bir başka deyişle indirgenme reaksiyonudur. Metalin korozyonunda sık sık göz önüne alınan çeşitli katodik reaksiyonlar vardır. Bunların başlıcaları aşağıda gösterilmiştir:

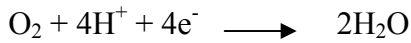
Hidrojen çıkışı,



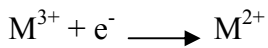
Nötr veya bazlı çözeltilerde oksijen indirgenmesi,



Asitli çözeltilerde oksijen indirgenmesi,



Metal iyonu indirgenmesi,



Korozyonda önemli olan nokta hangi reaksiyonların cereyan ettiğinin tespit edilmesidir. Termodinamik hesaplar yardımıyla bir ortamda bulunan metal veya alaşımın korozyona uğrayıp uğramayacağı saptanabilir. Termodinamik hesap ve incelemeler bir reaksiyonun kendiliğinden yürüme yönünü belirler.

Korozyon incelemeleri bir metalle onun çevresi arasındaki reaksiyonların araştırılmasına dayanır. Metalin ve bulunduğu ortamın özelliklerini değiştirerek metalin korozyonunun azaltılması sağlanabilir [2].

2.2. Korozyon Çeşitleri

Temel reaksiyonları aynı olmakla beraber korozyon olayı pratikte çeşitli mekanizmalarla oluşur. Korozyona uğramış metalin görüntüsü de farklıdır. Genel bir sınıflamayla korozyon olayları on dört grupta toplanabilir: üniform korozyon, galvanik korozyon, çatlak korozyonu, filiform korozyon, çukur korozyonu, taneler arası korozyon, seçimli korozyon, erozyonlu korozyon, aşınmalı korozyon, stres korozyonu, yorulmalı korozyon, hidrojen kırılabilirliği, mikrobiyolojik korozyon, yüksek sıcaklık korozyonu.

Çatlak korozyonu, metal yüzeyinde bulunan bir çatlak içinde veya bir dar aralıkta oluşan korozyon çeşididir. Filiform korozyon da çatlak korozyonunun bir türü olarak kabul edilebilir. Hidrojen kırılabilirliği ise bir korozyon reaksiyonu sonucu veya katodik koruma uygulamasında metal yüzeyinde hidrojen atomlarının oluşması ve bu atomlardan bir kısmının metal bünyesine girdikten sonra orada bulunan boşluklarda molekül haline dönüşerek metalin çatlamasına neden olması olarak açıklanmaktadır. Erozyonlu korozyon ve stres korozyonunda korozyif ortamda bulunan metal üzerindeki dış etkiler korozyon olayını hızlandırır [3,4].

2.2.1. Çukur korozyonu

Çukur korozyonu, pasif metal yüzeyinde dağınık noktalarda delik oluşturabilecek büyüklükte çukurlar oluşturan kuvvetli bir korozyon türüdür. Oluşan çukurların nedeni metal yüzeyindeki pasifliğin bozulmasıdır. Bu çukurlar; alüminyum alaşımlarında olduğu gibi metalin mikro yapısındaki fazlardan kaynaklanan metal yüzeyindeki heterojenlikten veya paslanmaz çeliklerde olduğu gibi çevresel etkilerden dolayı başlayabilir [5].

Çukur korozyonu, metal yüzeyinin herhangi bir noktasında oluşan bir anodik reaksiyon ile başlar. Eğer metal ve çevre koşulları uygun ise, bu anodik reaksiyon aynen çatlak korozyonunda olduğu gibi birbirini doğuran bir seri otokatalitik reaksiyonlarla hızla devam ederek o noktada bir çukur oluşmasına neden olur.

Çukurlaşma olayında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar oldukça çeşitlidir. Ancak klorür iyonunun bulunduğu ortamlarda prensip oldukça basittir. Çelik yüzeyinde uygun bir bölgede, pasif tabaka klorür iyonlarına karşı daha korumasızdır ve elektrokimyasal potansiyel farkı klorür iyonlarına ortam hazırlar. Bu bölgede metal yüzeyinde çok küçük bir bölgede çukur oluşturarak korozyon olayı başlar. Çoğu zaman oluşan çukurlar gözle görülemeyecek kadar küçüktür. Oluşan çukurların içi genellikle korozyon ürünleri ile doludur. Bu nedenle çukur sayısını ve derinliğini belirlemek oldukça güçtür.

Çukurlar içinde aynen çatlak korozyonunda olduğu gibi, anodik reaksiyonların oluşturduğu metal iyonları o bölgede pozitif yüklerin artmasına neden olur. Bunun sonucu olarak çözelti içindeki klorür iyonları o bölgeye doğru hareket eder. Böylece çukur içinde metal klorür ve hidrojen iyonu konsantrasyonunda artış meydana gelir. Bu durum çukur içinde korozyon hızının daha da artmasına neden olur. Çukur içinde anodik reaksiyonlar yürürken, çevre yüzeylerde de oksijen indirgenmesi ile katodik reaksiyon gerçekleşir. Çukur korozyonu belli bir derinlikten sonra yavaşlar. Bu durum korozyon sonucu oluşan metal hidroksitlerin zamanla çukurun ağzını kapatmasından meydana gelir [6].

Çukur korozyonu, küçük bölgede olması, gizlice oluşması ve çoğu kez bir anda ortaya çıkması nedeniyle en tehlikeli korozyon türüdür. Çukurların oluşması için genellikle uzun bir başlama süresi gereklidir. Ama bir kez başladıktan sonra hızla ilerler. Metali içten kemirerek dayanç kaybına ve birden oluşan kırılma ile de malzemenin tamamen kullanılmaz hale gelmesine neden olur.

Çukur korozyonu, birçok pasiflik özelliği gösteren metal ve alaşımlarda görülür. Özellikle kullanım alanı geniş ve endüstriyel açıdan önemi büyük paslanmaz çelikler

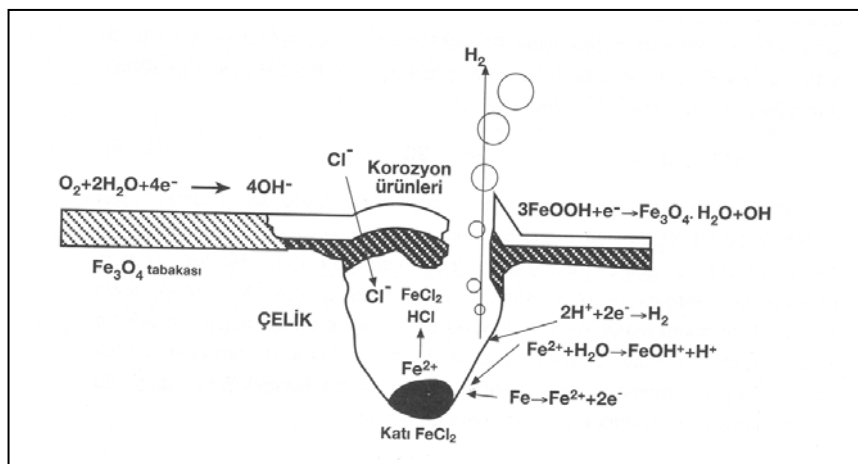
ve alüminyum alaşımları için söz konusudur. Genellikle, klorür ve bromür iyonları içeren nötr ortamlarda oluşur. Örneğin NaCl ve oksijen bakımından zengin olan deniz suyu, çukur korozyonu için uygun bir ortamdır.



Hidrojen ve klor iyonları birçok metal ve alaşımın çözünmesini hızlandırdığından çukur korozyonu hızla ilerler. Anodik olay yani oksidasyon reaksiyonu metalin oksijenle temas edebilen kısımlarında oluşmaya devam eder ve çukur diplerine doğru yoğunlaşır. Şekil 2.1. çukur korozyonunun oluşma mekanizmasını göstermektedir.

Çelik için çukur korozyonunun meydana gelmesi aşağıdaki basamaklarla açıklanabilir:

- i) Klor iyonunun oksit tabakasına adsorbe olması
- ii) Klor iyonunun bazik hidroksi klorür tuzunu meydana getirmesi
- iii) Oksit tabakasının kırılması



Şekil 2.1. Çukur korozyonunun oluşma mekanizması

Çukur korozyonunun önlenmesi

Çukur korozyonunu önlemek için birçok yöntem uygulanır. Bu yöntemler, malzemenin hangi ortam ve koşullarda kullanılacağı göz önüne alınarak uygulanır. Deniz suyu gibi ortamın değiştirilme olanağının bulunmadığı durumlarda en etkin yöntem, malzemenin önceden iyi seçilmesidir.

Malzemelerin kullanıldıkları ortamda çukur korozyonuna karşı alınabilecek başlıca önlemler şunlardır:

- 1) Korozif ortama inhibitörler eklemek,
- 2) Katodik koruma yapmak
- 3) Anodik koruma yapmak
- 4) Klorürlü ortamların oksijen değişimini azaltmak
- 5) Malzemeyi boya gibi korozyona dayanıklı maddelerle kaplamak
- 6) Oksijen ve oksitleyici maddelerin ortamda düzenli olarak dağılımını sağlamak

2.3. Korozyonun Önlenmesinde Genel Yöntemler

Korozyonun önlenmesi ekonomik açıdan önem taşımaktadır. En ucuz ve en etkili korozyondan korunma yöntemi ortam koşullarına göre belirlenip uygulanır. Belli bir ortam içinde bulunan bir metalik yapının korozyonunu önlemek veya korozyon hızını azaltmak üzere alınacak önlemler şu şekilde sıralanabilir:

Dayanıklı malzeme kullanmak: Malzemenin kullanılacağı ortam özellikleri belirlenerek bu ortam şartlarına en dayanıklı malzemenin seçilmesidir. Böylece daha sonra korozyondan kaynaklanacak harcamaların önüne geçilmiş olur.

Çevrenin kimyasal bileşiminin değiştirilmesi: Korozyon hızını artırıcı faktörlerin ortadan kaldırılması için uygulanan bir yöntemdir. Örneğin, ortamda kullanılan suyun arıtılması ve hava rutubetinin giderilmesi malzemeyi aşındıracak etkilerin yok edilmesi için alınan önlemlerdendir.

Anodik koruma: Metalleri korozyondan korumak için uygulanan bir elektrokimyasal yöntemdir. Metale dıştan bir akım uygulanarak koruma sağlanır. Anodik koruma bir pasifleştirme işlemidir. Bu nedenle sadece pasifleşme özelliği olan metallere uygulanabilir. Ancak çok az sayıda metal pasifleşme özelliği gösterebilmektedir.

Katodik koruma: Katodik koruma da anodik koruma gibi elektrokimyasal bir yöntemdir. Bu yöntemle göre bir elektrokimyasal hücreden net bir akım geçtiğinde anotta oksidasyon reaksiyonu, katotta buna eşdeğer olacak şekilde redüksiyon reaksiyonu yürür. Böyle bir sistem içinde katot bölgesinde hiçbir şekilde korozyon olayı meydana gelmez. Bu teoriye dayanarak bir metalin yüzeyindeki anodik bölgeler, katot haline dönüştürülerek korozyon olayı kesin şekilde önlenir. Galvanik anotlu ve dış akım kaynaklı olmak üzere iki şekilde uygulanır.

İnhibitör kullanımı: Ortama az miktarda katıldığında korozyon hızını azaltan maddelerdir. Çukur korozyonuna karşı en ekonomik çözüm yoludur.

Koruyucu kaplama kullanımı: Koruyucu kaplamalar özellikle organik boyalar korozyonu önlemek amacıyla kullanılan en basit ve en ucuz yöntemdir. Endüstride en çok bu yöntem kullanılmaktadır.

2.4. Korozyon İnhibitörleri

Korozyon inhibitörlerinin kullanımı metal korozyonunun kontrolü konusunda önemli bir yere sahiptir. İnhibitörler çok düşük konsantrasyonlarda çözüldüklerinde bile metalleri korozyondan koruyabilen maddelerdir. Bir kısmı doğada kendiliğinden oluşurken bir kısmı da korozyon kontrolü için suni olarak yapılır. Bazı durumlarda korozyona karşı dayanıklı malzeme kullanmak ekonomik olmayabilir. Böyle zamanlarda ortama inhibitör katılarak daha ucuz malzeme kullanma yoluna gidilir.

İnhibitörler eklendikleri her koşulda aynı etkinliği göstermezler. Eklendikleri ortamın özellikleri inhibisyon veriminde etkilidir. Örneğin eklenen inhibitörün çözelti ile kompleks oluşturmaması gerekir. Ayrıca korunması çalışılan metalin yapısı da inhibitör etkinliğini değiştirir.

Kimyasal karışım olan inhibitörler içindeki etkin madde sayesinde korozyon hızını azaltırlar. Etkin maddenin konsantrasyonu değiştikçe inhibisyon verimi de değişir [7].

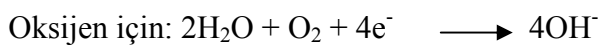
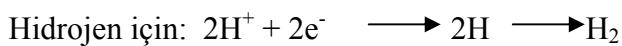
2.4.1. İnhibitörlerin Sınıflandırılması

İnhibitörler çoğu kez etkidikleri tepkimenin türüne göre adlandırılırlar: anodik, katodik ya da karma etkilerine göre; anodik inhibitörler, katodik inhibitörler ve karma inhibitörler olarak sınıflandırılırlar.

Anodik İnhibitörler: Genel olarak anodik inhibitörler anyonlardır. Anyonlar anot bölgelerine doğru göç ederler, çoğu kez oksijenin de etkisiyle metali pasifleştirirler. Anodik inhibitörler genelde ortofosfat, silikat, nitrit ve kromat gibi inorganik özellikte olan inhibitörlerdir.

Anodik inhibitörler çok etkin ve geniş çapta kullanılmakta iseler de, istenmeyen bazı özelliklere sahiptirler. İnhibitör miktarı yeterli olmadığı ya da giderek azaldığı zaman tüm anot yüzeyinin örtülemediği durumla karşılaşılır. Bunun sonucu olarak küçük anot ve büyük katot çifti durumu ortaya çıkar. Bu durum çok tehlikelidir ve çukur korozyonu gözlenir. Bu nedenle anodik inhibitörlere tehlikeli inhibitörler denir.

Katodik İnhibitörler: Asitli ortamlarda hidrojen indirgenmesi, nötr ya da yaklaşık nötr ortamlarda oksijen indirgenmesi gibi katodik tepkime üzerine etkiyerek korozyon hızını yavaşlatan inhibitörlere katodik inhibitörler denir. Genel olarak bu inhibitörler katyonlardır. Katot bölgelerine göç ederler kimyasal ya da elektrokimyasal olarak çökeltirler ve yüzeyi yalıtırlar.



Katodik inhibitörler çukur korozyonu gibi bölgesel korozyona neden olmadıkları ve böylece korozyonu artırmadıkları için güvenli inhibitörlerdir. Ortamda yetersiz

miktarda bulunsalar bile tehlike oluşturmazlar. Bu inhibitörlerin metali korozyona karşı korumada anodik inhibitörlerden daha az etkin oldukları bilindiği halde, korozyonu artırma tehlikesi göstermediklerinden pratikte yaygın olarak kullanılırlar.

Karma İnhibitörler: İki inhibitörün birlikte eklenmesi inhibitör etkisini artırır ve küçük inhibitör derişimlerinde çukur korozyonu tehlikesini giderir. Birçok durumda polifosfat + kromat gibi anodik ve katodik inhibitörler birlikte kullanılır.

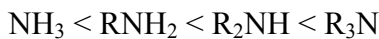
Anodik, katodik ve karma inhibitörlerin dışında adsorpsiyon inhibitörleri, koroziif tüketiciler, buhar fazı inhibitörleri ve yağda çözünen inhibitörler de bulunmaktadır.

Adsorpsiyon İnhibitörleri: (İki yanlı etkiyen organik inhibitörler) Bu inhibitörler en geniş sınıfı oluştururlar. Genel olarak bu inhibitörler organik bileşiklerdir. Metal yüzeyinde adsorplanarak metalin çözünme ve metal yüzeyinde indirgenme tepkimelerini azaltırlar. Bu tip inhibitörler metalin bütün yüzeyinde adsorplandıklarından genel olarak çift etkiye sahiptirler, yani hem anodik hem de katodik olayları engellerler. Ama etkileri çoğu kez birbirinin aynı değildir.

Bu inhibitörler üç grupta toplanabilir:

- Organik nitrit ve aminler gibi azot içeren bileşikler,
- HS^- ya da S^{2-} ya da halkada kükürt içeren bileşikler,
- Hem kükürt hem azot içerenler, özellikle tiyokarbamidler.

Aminlerin adsorpsiyonu amin-metal bağlarının gücüne ve aminin çözünürlüğüne bağlıdır. Amin-metal bağının gücü azot atomunun elektron yoğunluğunun büyük olması ve bu elektronların koordinat bağ oluşturma kapasitesi ile ilgilidir. Alifatik aminlerin inhibitör gücü aşağıda verilen sıraya göre artar.

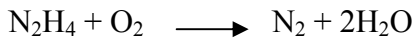
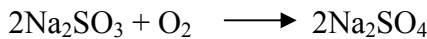


R, metil, propil, bütıl ya da amil grupları olabilir.

Kükürt içeren inhibitörler genellikle azot bileşiklerinden daha etkindirler. Çünkü kükürt azottan daha iyi elektron vericidir, yani kükürdün adsorpsiyona götüren koordinat bağları oluşturma eğilimi daha büyüktür. Çoğu kez inhibitörün etkinliği molekül kütlesi ile artar. Sülfür inhibitörleri için (tiyol ve sülfürler) inhibitör etkisi aşağıdaki sıraya göre artar:

Metil < Etil < Propil < Bütıl < Amil

Korozif Tüketiciler: Korozif tüketiciler (Scavenger inhibitors) çözeltideki korozif özdeği harcarlar. Bu tip inhibitörlere sulu çözeltiden oksijeni indirgenme tepkimesiyle harcayan sodyum sülfıt ve hidrazin örnek olarak verilebilir.



Bu tip inhibitörler korozyonda katodik tepkimeyi oksijenin indirgenmesinin denetlediği yerlerde çok etkindir. Ama kuvvetli asit çözeltilerde etkin değildirler.

Buhar Fazı İnhibitörleri: Bu tip inhibitörler, organik adsorpsiyon tipi inhibitörlerine çok benzerler ve çok yüksek buhar basıncına sahiptirler. Bunun sonucu olarak doğrudan metale degecek biçimde yerleştirilmeksizin metallerin atmosferik korozyonunu önlemek için kullanılabilir. Buhar fazı inhibitörleri genel olarak kapalı yerlerde etkindirler. Bu inhibitörler buhar basınçları yüksek olan alifatik ve siklik amin ve nitritlerdir.

Yağda Çözünen İnhibitörler: Yağlar içinde kullanılan inhibitörler oksitleyici inhibitörler (pasifleştirici) ya da adsorpsiyon inhibitörleri olabilir.

İnorganik İnhibitörler: İnorganik inhibitörler arsenik, antimon gibi hidrojen aşırı gerilimi yüksek olan metallerin tuzlarıdır. İnhibitör etkileri bir metal kaplamanın oluşmasıyla ilgilidir. Bu metal çeliğe göre katodiktir, hidrojen aşırı gerilimi yüksektir, hidrojen iyonlarının yüklerini vermelerini önler ve böylece çeliğin çözünmesini durdurur. Bu inhibitörler pratikte ender olarak kullanılırlar.

Organik İnhibitörler: Asidik ortamda bulunan metalin çözünme hızını en küçük bir değere indirmek için organik inhibitörler kullanılır [8].

Birçok inhibitör, metal yüzeyi tarafından adsorpsiyona veya desorpsiyona uğrayan atom grupları içeren organik moleküllerdir. Büyük moleküller çözünme hızını azaltarak yüzeyde metal iyonlarını yakalar veya yüzeye oksijen difüzyonunu sınırlandırır. Birçok organik inhibitör molekülü kükürt, azot, fosfor ve hidroksil gibi polar gruplar içerir. Bunlar, genellikle aromatik halkalar bulundurur [7].

İnhibitörün kimyasal yapısındaki atomlar (O, N, S, P), üçlü bağlar ve aromatik halka adsorpsiyon prosesinde önemli rol oynar. Halkalı organik bileşiklerin inhibitör etkinliği yapılarındaki atomlara göre şu sırayı takip eder [9]:

Oksijen < Azot < Kükürt < Fosfor

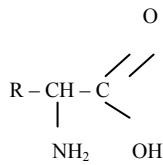
Çizelge 2.1. Bazı korozyon inhibitörleri ve kullanımları [8]

İnhibitör	Kullanımı	Metal	Konsantrasyon
Sodyum nitrat	Soğutma suları	Çelik	%0,05
Sodyum benzoat + Sodyum nitrit	Isıtma sistemleri	Kurşun/Kalay bileşimleri	Benzoat/Nitrit oranı >7:1
Polifosfatlar Polifosfonatlar	Soğutma suları Kazanlar	Çelik Bakır Çinko	%1, 10 ppm
Boratlar	Glikol soğutma sistemleri	Çelik	%1
Sodyum silikatlar	Soğutma suları İçme suyu	Çelik Bakır Çinko	20 – 40 ppm 10 – 20 ppm
Kromat Dikromat + Fosfat	Tuz giderme sistemleri	Çelik	5 ppm + 50 ppm
Organik aminler	Yağ üretim ve rafinasyon sistemleri	Çelik	Değişken
Organik kükürt bileşikleri	Sülfürik asit	Çelik	% 0,003 – 0,1
Hidrazin	Oksijenli sistemlerde (yüksek sıcaklık)	Çelik	Gereken miktar
Sodyum sülfid	Oksijenli sistemlerde (düşük sıcaklık)	Çelik	Gereken miktar
Taninler		Bir çok metal	Değişken
Sodyum benzotriazol	Nötr çözeltiler Klorür çözeltileri		
Merkaptobenzotiazol		Bakır	Değişken

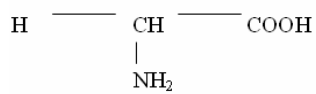
Çeliğin ve demirin asidik çözeltide korozyon hızını azaltan çok çeşitli organik inhibitörler vardır. Bu inhibitörler; moleküller arasında çoklu bağlar oluşturan ve metal yüzeyinde adsorpsiyonu sağlayan oksijen, kükürt ve azot heteroatomları içerir. Organik inhibitörlerin adsorpsiyonunun fonksiyonel grupların fizikokimyasal özelliklerine ve atomun elektron yoğunluğuna bağlı olduğu görülmüştür. Son dönemlerde yapılan çalışmalarda çevreye zararı olmayan amino asitlerin inhibitör olarak kullanımı artmıştır [10].

Amino asitler:

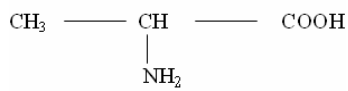
Amino asitler amin ve karboksil grubu içeren bileşiklerdir. Genel yapıları :



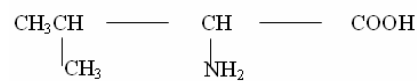
Bazı amino asitler ve yapıları :



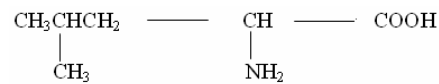
Glisin



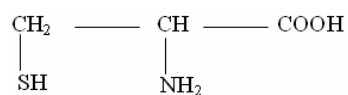
Alanin



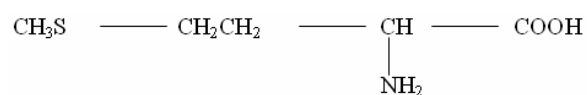
Valin



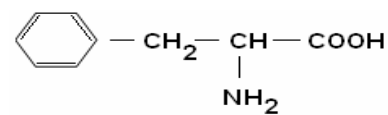
Leucine



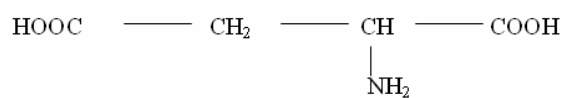
Sistein



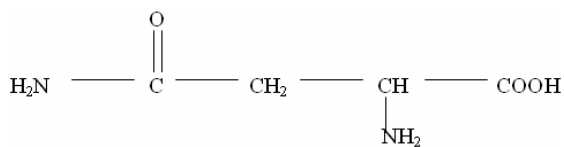
Metionin



Fenilalanin



Aspartik asit



Asparagin

Şekil 2.2. Bazı amino asitlerin yapıları [11]

Aminoasitlerin Korozyon İnhibitörü Olarak Kullanılmalarındaki Avantajları: toksik olmamaları, ucuz olmaları, sulu ortamda tamamen çözünebilir ve yüksek saflıkta hazırlanabilir olmalarıdır [8].

2.4.2. İnhibitör etkinliğinin belirlenmesi

İnhibitör etkinliği inhibitörün korozyon hızını azaltma derecesidir. Değişik şekillerde ifade edilmesine rağmen en yaygın olan etkinlik ifadesi korozyon hızını yüzde 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 yüzde inhibitör etkinliği elde edilir.

İnhibitör etkinliği genellikle inhibitör derişimi, sıcaklık, ortam ve malzemenin bileşimine bağlıdır.

$$\% \text{ İnhibitör etkinliği} = \frac{i_0 - i_{\text{inh}}}{i_0} \times 100$$

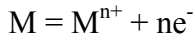
Bu bağıntıda i_0 ve i_{inh} sırasıyla inhibitörsüz ve inhibitörlü koşullarda belirlenen korozyon hızlarıdır.

Korozyon hızı ifade edilirken, birim zaman ve birim alandaki kütle kayıpları ya da özellikle çukur korozyonu için metalin delinme hızı verilir. Ancak, elektrokimyasal ölçümlerde korozyon hızı, akım yoğunluğu olarak verilmektedir. Faraday kanunlarına göre kütle kaybının akım yoğunluğu eşdeğeri hesaplanabildiğinden, korozyon hızı olarak akım yoğunluğu esas alınmıştır [12].

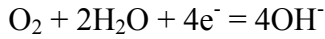
2.4.3. İnhibitör etkisinin elektrokimyasal mekanizması

Sulu çözeltiler içinde yürüyen korozyon olaylarını elektrokimyasal olarak incelemek üzere anodik ve katodik polarizasyon eğrileri çizilerek Evans Diyagramı elde edilir. Bu diyagramda anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin kesim noktası korozyon akımını verir. Anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin eğimi korozyon hızı üzerine büyük etki yapar.

Korozyon hücrelerinde anodik reaksiyon metalin çözünme reaksiyonudur.



Katot reaksiyonu çözünmüş oksijen içeren nötral çözeltilerde oksijen redüklenmesi şeklindedir.



Bu reaksiyonların polarizasyon biçimine göre korozyon hızı artar veya azalır. Elektrolit içine inhibitör ilave edilmesiyle polarizasyon eğrilerinin eğimi değiştirilerek korozyon hızı azaltılır [3].

2.4.4. İnhibitör etkinliklerinin belirlenmesinde göz önünde bulundurulması gereken faktörler

İnhibitör kullanımı sırasında daha yüksek verim elde edebilmek için metal, inhibitör ve çevreden kaynaklanan bazı faktörlere dikkat edilmesi gerekmektedir.

Metalin doğası

İnhibitörler her metal için farklı etkinliklere sahiptirler. Farklı kimyasal bileşimlere sahip metallerle inhibitörlerin etkileşimleri de farklılık göstermektedir.

Korozif maddelerin konsantrasyonu

Genellikle korozif maddenin konsantrasyonu arttıkça korozyon hızında da artış olur.

Safsızlıkların etkisi

Ortamda bulunan safsızlıklar korozif etkiyi artırıcı veya azaltıcı yönde davranabilirler.

Sıcaklığın etkisi

Genel olarak sıcaklığın artması korozyon hızını artırır. Bu durum sıcaklığın yükselmesi sonucunda kinetik hareketliliğin artması ile açıklanabilir.

İnhibitör konsantrasyonu

İnhibitörlerin etkinlik gösterebilmeleri için ortamda belli konsantrasyonda bulunmaları gerekir. İnhibitör derişimi arttıkça verimlilik de artar. Ancak inhibitörün etkili olduğu en düşük konsantrasyonda kullanılması ekonomik açıdan önemlidir.

2.5. Pasiflik

Pasiflik, bazı metal ve alaşımların korozyonu sırasında gözlenen bir olaydır ve bir metalin bazı çevresel koşullarda kimyasal tepkime verme yeteneğini yitirmesi olarak tanımlanabilir. Pasif durumda bir metalin korozyon hızı çok düşüktür. Bir metalin aktif durumdan pasif duruma geçmesi ile korozyon hızı çoğu kez 10^4 ile 10^6 derecesinde azalır. Pasif durum çoğu kez kararlı durum değildir ve pasif durumdan aktif duruma geçiş olasıdır.

Elektrokimyasal incelemeler bazı metallerin geniş bir potansiyel bölgesinde çözünme hızının çok küçük olduğunu göstermiştir. Her metal pasiflik göstermez ama çözeltilerinde pasiflik gösteren alaşımların sayısı oldukça fazladır.

Pasiflik, metal yüzeyinde anodik oksitlenme veya kimyasal oksitlenme ile oluşan bir pasifleyci filmine dayandığı için bu filmin kısmen veya tamamen bozulmasına neden olan çeşitli etkenler pasifliğin bozulmasına neden olur. Bu etkenler elektrokimyasal oksitlenme – indirgenme, kimyasal aşırı oksitleme veya çözme ve mekanik olabilir [13].

Çelik içinde yeteri miktarda krom veya nikelin bulunması halinde pasiflik filmi oldukça kuvvetlidir. Bu film metalin oksidan bir madde ile teması veya uygun bir anodik akım ile kolayca oluşabilir. Bu çelikler oksitleyici ortamlara karşı oldukça dayanıklıdır. Buna rağmen az miktarda klorür iyonu taşıyan elektrolitler içinde bile bu film bozulabilir ve kendi kendine yeniden film oluşması da mümkün değildir.

Klorür iyonu demirin pasif hale gelmesini önlediği gibi, önceden oluşmuş bir pasif tabaka üzerine de bozucu etki yapar. Klorür kuvvetli elektronegatif yük taşıyan bir iyondur. Pasif tabakanın çatlakları arasından girerek metal yüzeyine ulaşır ve orada mikro korozyon hücrelerinin oluşmasına neden olur. Korozyon genellikle çukurlaşma veya çatlak tipinde görülür.

2.6. Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri

2.6.1. Korozyon hızı

Korozyon hızı, metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Bölgesel korozyon söz konusu olduğu sistemlerde korozyon hızı, korozyonun derinlemesine ilerleme biçiminde verilebilir [13].

Korozyon potansiyelini (E_{cor}) ölçmek için kullanılan en kolay yöntem elektrokimyasal deneylerdir. E_{cor} 'u tayin etmek için, kararlı referans elektrot ve multimetre gerekir. Yalnız E_{cor} 'la ilgili elde edilen bilgilere göre korozyon hızının arttığını veya azaldığını bulmak mümkün değildir. Bundan dolayı E_{cor} 'la birlikte R_p polarizasyon direncinin bilinmesi de şarttır.

Korozif ortamda bulunan bir malzemenin korozyon hızının bilinmesi, korozyona karşı alınabilecek önlemler bakımından önemlidir. Korozyon hızı belirleme yöntemlerini başlıca beş grup altında toplayabiliriz [14].

2.6.2. Kütle kaybı yöntemi

Kütle kaybı yönteminde, korozif ortama yerleştirilen çalışma elektodunun yapılan deney sonucunda kütlesindeki azalma korozyon hızını ifade etmektedir.

Bu yöntemin uygulanabilmesi için deney süresinin uzun tutulması gerekmektedir. Buna rağmen çok sağlıklı sonuçlar elde edilmesi mümkün değildir. Çünkü uzun zamanda oluşan korozyon hızı belirlenebilirken, anlık korozyon hızı belirlenemez [15].

Kütle kaybında en çok kullanılan birim mpy (yılda mil olarak azalma)'dır. Korozyon hızı hesaplanırken aşağıdaki formül kullanılabilir:

$$\text{mpy} = \frac{129(\text{AM})(i)}{n\rho} \quad (1)$$

mpy = kütle kaybı (mil/yıl)

AM = atomik kütle (g)

i = korozyon akım yoğunluğu (mA/cm²)

ρ = yoğunluk (g/cm³)

n = oksidasyon olan atom başına kaybolan elektron sayısı

Son zamanlarda korozyon hızı tayininde elektrokimyasal yöntemler kullanılmaya başlanmıştır. Polarizasyon eğrileri çizilerek Tafel ekstrapolasyon yöntemi veya lineer polarizasyon yöntemi kullanılmaktadır.

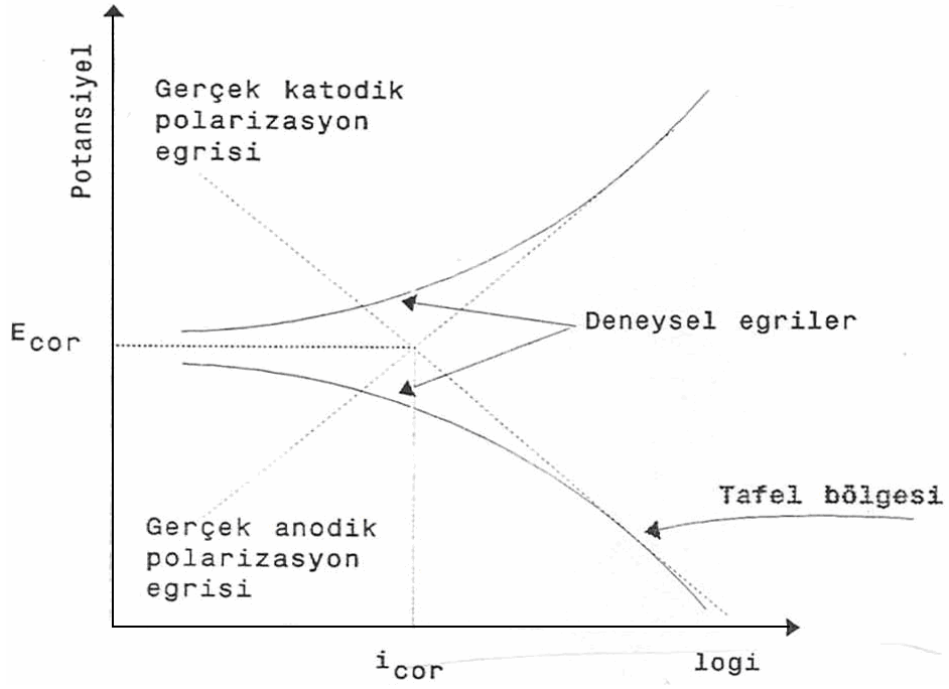
2.6.3. Tafel ekstrapolasyon yöntemi

Korozyon hızını belirlemek için elektrokimyasal yöntemler yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemlerde anot ve katot arasında geçen akımın elektrot potansiyelinde değişiklik meydana getirmesi ve bu değişiklikle korozyon potansiyelinin ve korozyon akım yoğunluğunun incelenmesi esastır.

Akım – potansiyel eğrileri çizilerek korozyon akımı belirlenebilir. Akım – potansiyel eğrileri akım veya potansiyelden birinin kontrollü olarak değiştirilmesine karşın diğerinin aldığı değerlerin grafiğe geçirilmesi ile elde edilir.

Tafel ekstrapolasyon yöntemi, katodik veya anodik polarizasyon ölçümlerinden elde edilen veriler kullanılarak uygulanır. Deneysel ölçümlerin daha kolay olmasından dolayı katodik polarizasyon sonuçları daha çok tercih edilmektedir. Şekil 2.3. ‘te anodik ve katodik polarizasyon eğrileri gösterilmektedir.

Tafel ekstrapolasyonu, diğer yöntemlere göre daha hızlı sonuç vermektedir. Sadece katodik veya anodik Tafel eğrisinin çizilmesiyle korozyon hızı hesaplanabilmektedir.



Şekil 2.3. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri [6]

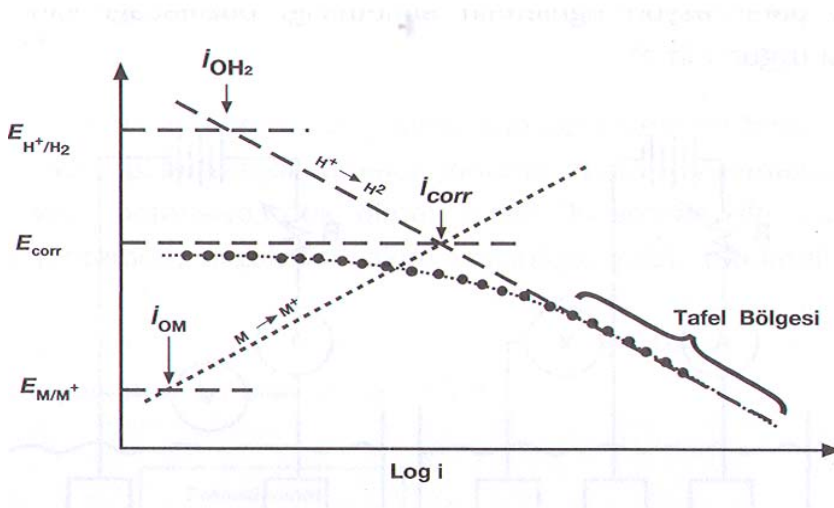
Deneyin başlangıcında multimetre yardımıyla korozyon potansiyeli ölçülür. Elektrot potansiyeli akımın logaritmasına karşı grafiğe geçirildiği takdirde düşük akımlarda lineer olmayan bir eğri elde edilir. Yüksek akımlarda bu eğri lineerleşmeye başlar. Pratikte potansiyeldeki 50 mV'luk değişimde eğri lineerleşmeye başlar. Bu lineer bölge Tafel bölgesi olarak adlandırılır.

Polarizasyon ölçümlerinden korozyon hızını tanımlamak için Tafel bölgesi korozyon potansiyeline ekstrapole edilir. Korozyon potansiyelinde, hidrojen değişme hızı metal çözünme hızına eşittir ve bu nokta korozyon akımı ile ifade edilen korozyon hızını verir.

2.6.4. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi

Bu yöntemde polarizasyon eğrisi yalnız katodik dal için elde edilir. Ölçülmesi daha kolay olduğu için katodik polarizasyon eğrisi tercih edilir [8]. Tafel ekstrapolasyon yöntemine göre daha pratik bir metottur.

Şekil 2.4. katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemini göstermektedir.



Şekil 2.4. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu [6]

Normal koşullarda Tafel ekstrapolasyon yönteminin doğruluğu, kütle kaybı yöntemininkinden daha fazladır. Bu yöntemlerle çok düşük korozyon hızlarını ölçmek mümkündür. Ancak bu yöntem yalnız bir indirgenme reaksiyonu içeren sistemlere uygulanabilir. Aksi halde Tafel bölgesinden sapmalar olur [1].

2.6.5. Lineer polarizasyon direnci yöntemi

Tafel ekstrapolasyon yönteminin dezavantajları lineer polarizasyon direnci yöntemiyle giderilebilir. Korozyon potansiyeli dolaylarında (korozyon potansiyelinin 10 mV altı ve üstü) korozyon akımı, elektrot potansiyelinin lineer bir fonksiyonudur. Lineer polarizasyon eğrisinin eğimi kinetik parametrelerle aşağıdaki eşitlik sayesinde ilişkilendirilir:

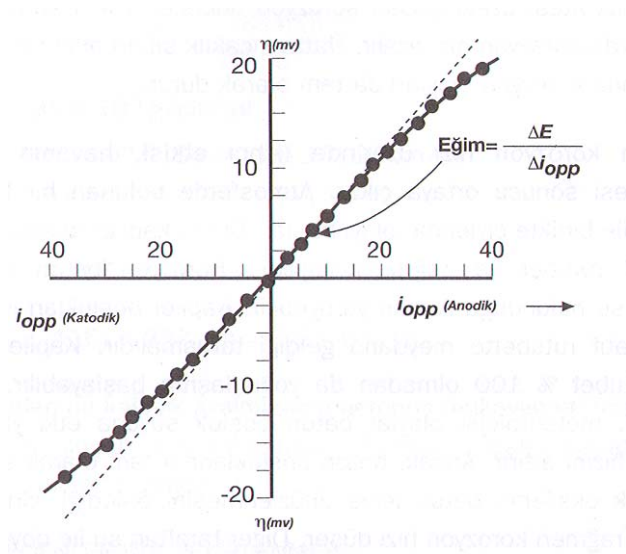
$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3(i_{cor})(\beta_a + \beta_c)} \quad (2)$$

β_a, β_c = anodik ve katodik reaksiyonların Tafel eğimleri

$\Delta E/\Delta i$ = polarizasyon direnci (mV/mA)

i_{cor} = korozyon akımı

Anodik ve katodik reaksiyonların Tafel eğimleri bilindiği takdirde Şekil 2.5. 'te gösterilen polarizasyon direnci eğrisi çizilerek eşitlik 2'den korozyon hızı hesaplanabilir.



Şekil 2.5. Polarizasyon direnci eğrisi [6]

Elektrokimyasal korozyon hızı ölçümlerinin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Korozyon hızı ölçümlerinin kısa sürede yapılmasını sağlar.
- Kütle kaybı veya kimyasal analitik yöntemlerle belirlenmesi zor olan düşük korozyon hızlarının doğru olarak ölçülmelerini mümkün kılar.
- Kütle kaybı yöntemiyle denenemeyen yapıların korozyon hızlarını belirlemede kullanılır [1].

2.6.6. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi

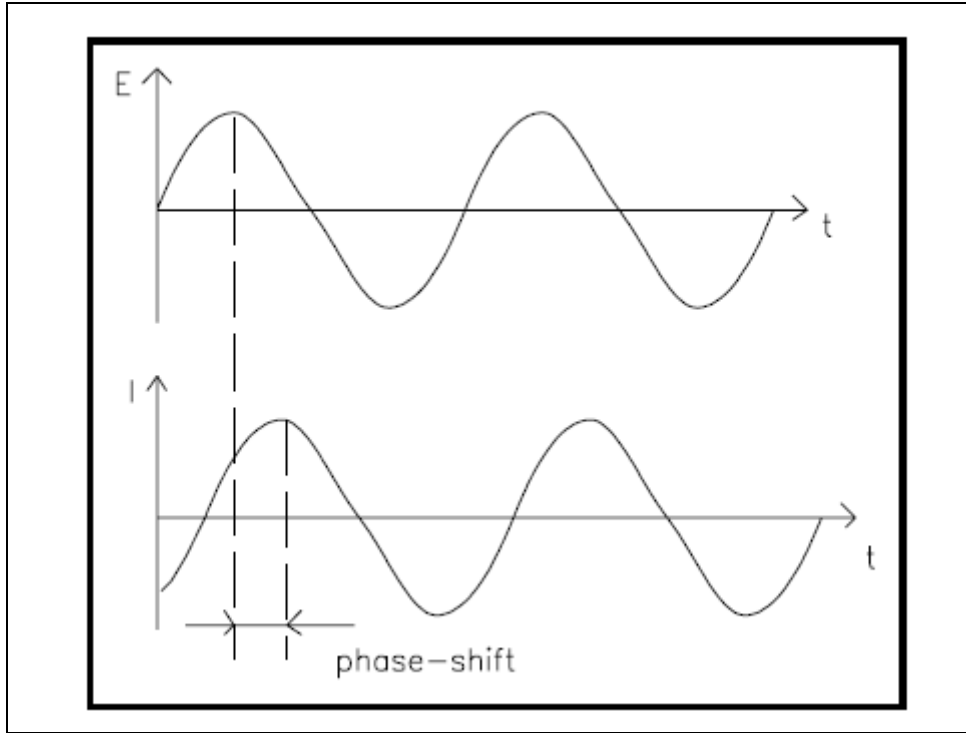
Empedans maddenin elektrik akımına karşı gösterdiği dirençtir. Bu yöneme göre empedans frekansın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Empedans spektrumu farklı potansiyel değerlerinde belirlenir [16].

$$i_{cor} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \times (1/R_p) \quad (3)$$

Eşitlikteki R_p polarizasyon direnci düşük ve yüksek frekanslarda ölçülen empedanslar arasındaki farktır.

$$R_p = |Z(j\omega)|_{\omega \rightarrow 0} - |Z(j\omega)|_{\omega \rightarrow \infty} \quad [17]$$

Elektrokimyasal empedans normalde harekete geçen sinyaller ile ölçülür. Bu durum hücrenin pseudo-doğrusal olmasını sağlar. Doğrusallık daha detaylı olarak tanımlanmalıdır. Doğrusal bir sistemde, sinüzoidal potansiyele karşılık gelen akım tepkisi aynı frekansta faz kaymasına sebep olmaktadır. Bu durum Şekil 2.6. 'dan daha iyi anlaşılmaktadır.



Şekil 2.6. Doğrusal sistemlerde sinüzoidal akım tepkisi

Algılanan sinyal zamana bağlı şekilde tanımlanmaktadır

$$E_t = E_o \sin(\omega t)$$

Burada E_t t zamanındaki potansiyel, E_o sinyalin genliği ve ω 'da radyal frekanstır. Radyal frekans ω (radyan/dk) ile frekans f (hertz) arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$\omega = 2\pi f$$

Doğrusal sistemlerde alınan sinyal I_t , faz kayması ϕ ve genlik I_o ile tanımlanabilir

$$I_t = I_o \sin(\omega t + \phi)$$

Denklemler Ohm kanununda yerine konulunca aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_o \sin(\omega t)}{I_o \sin(\omega t + \phi)} = Z_o \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad [16]$$

2.7. Akım Potansiyel Eğrilerini Elde Etme Yöntemleri

Akım potansiyel eğrilerinin deneysel olarak belirlenmesinde galvanostatik ve Potansiyostatik yöntem olmak üzere iki yöntemden yararlanılır.

2.7.1. Galvanostatik yöntem

Polarizasyon eğrilerinin elde edilmesinde yakın zamana kadar galvanostatik yöntem uygulanmakta idi. Bu yöntemde göre anodik ya da katodik polarizasyon eğrisi elde etmek üzere incelenen metal anot olarak bağlanarak belirli bir akım, R direnci değiştirilerek, bu elektrotlara uygulanır ve onları karşılayan potansiyeller yüksek dirençli bir voltmetre ile ölçülür [8]. Şekil 2.7.a'da galvanostatik yöntemle elde edilen akım potansiyel eğrisi gösterilmektedir.

2.7.2. Potansiyostatik yöntem

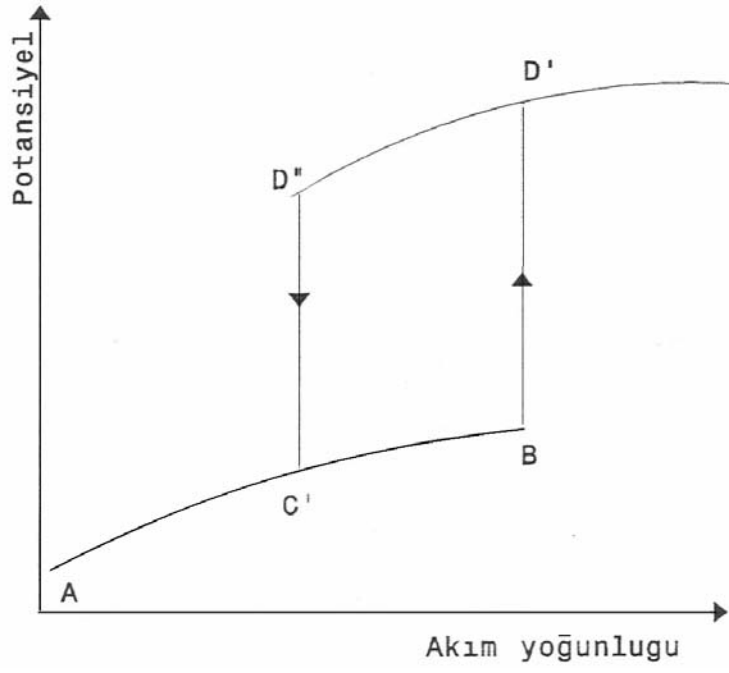
Bu yöntemde akım potansiyel eğrileri elde edilirken, potansiyel potansiyostat yardımı ile kontrol edilir ve potansiyele bağlı olarak akım şiddetinin değişimi gözlenir. Polarizasyon eğrilerini elde etmek için geniş ölçüde potansiyostatik yöntem kullanılmaktadır. Burada potansiyostatlar bir yandan elektroliz devresine akım veren bir elektrik kaynağıdır. Diğer yandan elektroliz hücresinde söz konusu metalin potansiyelini önceden belirlenen bir değerde tutmak için gereken akım şiddetini özel düzenleyici aracılığıyla ayarlar. Bu yöntem potansiyelin değişme hızına bağlı olarak üç şekilde uygulanır.

Kararlı potansiyostatik yöntem: Potansiyel belirli miktarlarda değiştirilerek, akım sabit kalıncaya kadar beklenir. Akım sabit kalınca potansiyel tekrar arttırılır.

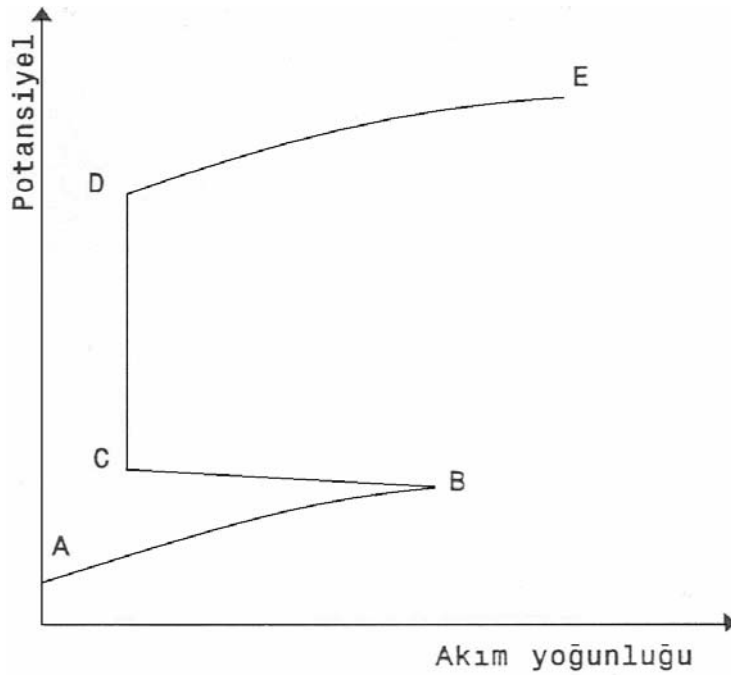
Yarı kararlı potansiyostatik yöntem: Potansiyel belirli adımlarda değiştirilir ve her potansiyel basamağında belirli bir süre beklenerek akım değişimi gözlenir.

Potansiyostatik yöntem: Potansiyel belirli bir hızla değiştirilerek, beklemeden akım değerleri alınır.

Galvanostatik yöntemde galvanostat adı verilen cihazlar kullanılır. Her farklı akım değerine karşılık gelen bir potansiyel vardır. Uygulanan akım yoğunluğu aktif – pasif dönüşüm için geçerli olan kritik akım yoğunluğuna ulaştığında potansiyel, ani bir değişimle transpasif bölgeye kayar (Şekil 2.7.a). Bu nedenle, transpasif bölgenin başladığı nokta olan çukur oluşma potansiyeli güvenilir bir şekilde elde edilemez ve pasif bölgede metalin durumu incelenemez. Ancak akım potansiyel eğrisinin aktif ve transpasif bölgesini izlemek mümkün olur. Potansiyostatik yöntemin üç şeklinde de elektrokimyasal dengenin kurulması, potansiyelin değişim hızına bağlıdır. Potansiyeli istenen adımlarla değiştirerek pasifliği ayrıntılı olarak incelemek mümkündür. Potansiyel ne kadar yavaş değiştirilirse dengenin kurulması o kadar kolay olur. Potansiyostatik yöntemde elektrokimyasal denge kurulamaz. Çünkü her potansiyel basamağında dengenin kurulması için gereken süre kadar beklenmez. Yarı kararlı potansiyostatik yöntemde, denge, tam olarak kurulamaz. Kararlı potansiyostatik yöntemde, uygulanan her potansiyelde beklendiğinden denge tam olarak sağlanır. Kısa sürede sonuç vermesi nedeniyle potansiyostatik ve yarı kararlı potansiyostatik yöntem daha çok kullanılır (Şekil 2.7.b).



(a)



(b)

Şekil 2.7. a) Galvanostatik Yöntemle Elde Edilen Akım Potansiyel Eğrisi
 b) Potansiyostatik Yöntemle Elde Edilen Akım-Potansiyel Eğrisi [14]

2.8. Adsorpsiyon

Metal yüzeyindeki bağ yapabilecek atomlar, yüzeyi çevreleyen gaz veya sıvı atom veya molekülleriyle reaksiyona girme özelliği gösterebilirler.

Metal – sıvı ara yüzeyinde adsorpsiyonun olması, korozyonda gerçekleşen anodik çözünme, katodik reaksiyon veya pasif film oluşumu gibi elektrokimyasal prosesleri etkiler. Polarize olmuş ara yüzeyde yüklü iyonların adsorpsiyonu potansiyele bağlıdır ve çözücü moleküllerin yer değiştirmesini gerektirir. Adsorplanan iyonlar yüklerinin bir kısmını koruyarak çözücü molekülleriyle etkileşirler.

Hidrojen, oksijen, su elektrokimyasal proseslere doğrudan etki eden ve karbon, azot, kükürt ve halojenler ise pasif tabaka oluşumunu etkileyen adsorbatlardır [18].

2.8.1. Adsorpsiyon İzotermi

Korozyon oluşumu, metal yüzeyinde anyonların bağl adsorpsiyonu sonucunda olur. O halde korozyon olayı, adsorpsiyon izotermine uymalıdır.

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorplayıcı madde tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntılara denir. Yapılan birçok korozyon araştırmaları sonucunda inhibitörün yapısı ve derişimine bağlı olarak değişik adsorpsiyon izotermlerinin söz konusu olduğu bulunmuştur. Bu izotermi: Freundlich, Langmuir, Temkin, Frumkin, Hill de Boer ve Parson adsorpsiyon izotermidir.

Freundlich İzotermi:

$$\theta = K C^n \quad \text{veya} \quad \log \theta = \log K + n \log C \quad (4)$$

eşitliği ile açıklanan izotermde;

θ = kaplanma kesri (kg adsorplanan madde/kg adsorban)

C = adsorplanan maddenin çözeltideki derişimi (kg/m^3)

K, n = sabitler

Deneysel temellere dayanan izoterme göre belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı, hızla artar ve daha sonra adsorban yüzeyinin adsorplanan maddenin molekülleriyle dolmasıyla daha yavaş artış gösterir.

Langmuir İzotermi:

$$\theta = \frac{q_0 C}{K + C} \quad (5)$$

θ = kaplanma kesri (kg adsorplanan madde/kg adsorban)

C = adsorplanan maddenin çözeltideki derişimi (kg/m^3)

q_0, K = sabitler

Langmuir izotermi adsorpsiyon için uygun olan aktif bölgenin sınırlı olduğunu, bir monomoleküler tabaka oluştuğunu, adsorpsiyonun tersinir olduğunu ve denge koşullarına ulaştığını açıklar. Teorik temellere dayanır [19].

Temkin İzotermi:

$$\theta = \frac{1}{2,303f} \log \frac{1 + aC}{1 + aC \exp(-f)} \quad (6)$$

θ = kaplanma kesri (kg adsorplanan madde/kg adsorban)

C = adsorplanan maddenin çözeltideki derişimi (kg/m^3)

f = hem kaplama kesrine hem de adsorplanan madde miktarına bağlı olan serbest enerji parametresi

a = sabit

Frumkin İzotermi:

$$\frac{1}{1-\theta} \exp(f\theta) = KC \quad (7)$$

θ = kaplanma kesri (kg adsorplanan madde/kg adsorban)

C = adsorplanan maddenin çözeltideki derişimi (kg/m^3)

f = hem kaplama kesrine hem de adsorplanan madde miktarına bağılı olan serbest enerji parametresi

K = sabit

Hill de Boer İzotermi:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp \frac{\theta}{1-\theta} (f\theta) = KC \quad (8)$$

θ = kaplanma kesri (kg adsorplanan madde/kg adsorban)

C = adsorplanan maddenin çözeltideki derişimi (kg/m^3)

f = hem kaplama kesrine hem de adsorplanan madde miktarına bağılı olan serbest enerji parametresi

K = sabit

Parson İzotermi:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp \frac{2-\theta}{1-\theta} \exp(-f\theta) = KC \quad (9)$$

θ = kaplanma kesri (kg adsorplanan madde/kg adsorban)

C = adsorplanan maddenin çözeltideki derişimi (kg/m^3)

f = hem kaplama kesrine hem de adsorplanan madde miktarına bağılı olan serbest enerji parametresi

K = sabit

Yukarıda verilen bağıntılarda, metal yüzeyinin inhibitif anyonla kaplanma kesri olan θ , aşağıdaki bağıntı ile belirlenir:

$$\theta = 1 - \left[\frac{i_{(\text{inhibitörlü})}}{i_{(\text{inhibitörsüz})}} \right]_{\text{sabit po tan siyel}}$$

i = akım (mA) [20]

2.9. Literatür Araştırması

Korozyon olayının meydana gelmesi mühendislik çalışmalarını aksatır ve maddi kayıplara neden olur. Bu yüzden bir takım önlemler alınmaktadır. Koroziif etkiyi azaltıcı inhibitör kullanımı da bu yöntemlerden biridir. Literatürde inhibitörlerle korozyon önleme ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmektedir:

Ashassi-Sorkhabi ve arkadaşları HCl çözeltisi içindeki çeliğin korozyonuna karşı üç amino asidin inhibisyon etkisini inhibitör ve asit konsantrasyonuna bağlı olarak potansiyodinamik polarizasyon metoduyla incelemişlerdir. Katodik ve anodik Tafel eğrileri kullanılarak korozyon hızı, korozyon potansiyeli ve korozyon direnci belirlenmiştir. Kullanılan amino asitler alanin, glisin ve leucinedir. Leucine ve glisin 0,0001 M konsantrasyonda korozyon hızını artırmıştır. Alanin ve glisinde 0,01 M'dan daha düşük konsantrasyonlarda korozyon potansiyelinin yaklaşık sabit olduğu ve buna bağlı olarak hem katodik hem de anodik inhibitör etkisi görülmüştür. 0,01 M'dan daha yüksek konsantrasyonlarda ise korozyon potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı ve inhibitörlerin katodik alanlara adsorplanarak katodik inhibitör olarak davrandığı belirlenmiştir. Leucinenin 0,01 M'dan daha düşük konsantrasyonlarda katodik inhibitör özelliği gösterdiği, 0,01 M'dan daha yüksek konsantrasyonlarda anodik inhibitör özelliği gösterdiği bulunmuştur. Asit konsantrasyonunun artması korozyon hızı ve akım yoğunluğunda artışa, korozyon direncinde düşüşe neden olmuştur. Artan asit konsantrasyonuyla alanin ve glisinde korozyon potansiyelleri daha pozitif değerlere ilerlemiş, katodik reaksiyon hızının artışına bağlı olarak korozyon hızı artmıştır. Leucinede asit konsantrasyonunun 0,0001 M'dan 0,001 M'a yükselmesiyle korozyon potansiyeli negatif değerlere kaymıştır. Üç amino asit de HCl içinde çeliğin korozyonu için çok iyi inhibitör etkisi göstermiştir. Amino asitlerin metal yüzeyinde adsorpsiyonu, fonksiyonel gruplarına göre değişmiştir. İnhibisyon etkinliği %28 ile %91 arasında değişim göstermiştir. Adsorpsiyon Langmuir izotermine uymuştur. Bu sonuçlardan metal yüzeyinde adsorplanan moleküller arasında bir etkileşim olmadığı bulunmuştur. İnhibisyon etkinliği amino asit türüne ve konsantrasyonuna bağlı bulunmuştur [21].

Ferreira ve arkadaşları, yumuşak çelik korozyonuna L-Askorbik asitin (AA) etkisini pH=2-6 olan çözeltilerde elektrokimyasal ve ağırlık kaybı yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır. Maksimum inhibisyon etkinliği 10^{-3} mol/dm³ AA konsantrasyonunda ve pH=4'te %69 olarak elde edilmiştir. AA karma inhibitör özelliği göstermiştir. İnhibitörsüz ortamda aktivasyon enerjisi 49,4 kJ/mol, AA içeren çözeltide 65,5 kJ/mol olarak bulunmuştur. AA'nın etkisi yüzey optik çalışmalarıyla da kanıtlanmıştır [22].

Hassan, 0,1 M HCl çözeltisi içindeki yumuşak çeliğin inhibitör yokken ve 5-amino-1,2,4-triazol (5-ATA), 5-amino-3-merkaptio-1,2,4-triazol (5-AMT), 5-amino-3-metiltio-1,2,4-triazol (5-AMeTT) veya 1-amino-3-metiltio-1,2,4-triazol (1-AMeTT) varken zaman ve çözelti sıcaklığına bağlı olarak korozyon davranışını incelemiştir. Çalışmalarda potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılmıştır. Sonuçlar inhibisyon etkinliğinin artan daldırma zamanıyla arttığını, 1 saat sonunda maksimum değerine ulaştığını, 20 saat çalışmanın ardından çok az miktarda düştüğünü göstermiştir. İnhibitörlerin adsorpsiyonu Langmuir izotermine göre gerçekleşmiştir. 323K ve 348K arasında yapılan çalışmalarda 5-ATA için inhibisyon verimi artan sıcaklıkla %80'e kadar artıp bu değerde sabitlenmiş, diğer bileşikler için ise etkinlik artan sıcaklıkla %90'a kadar artmış ve bu değerde sabitlenmiştir. Polarizasyon ve empedans ölçümlerinin sonuçları birbirine uygun çıkmıştır. Elde edilen sonuçlar kullanılan inhibitörlerin soğutma sistemlerinde kullanılabileceğini göstermiştir.

Aynı konsantrasyonda inhibitörlerin etkinlik sırası şöyle olmuştur [23]:

5-AMT>5-AMeTT>1-AMeTT>5-ATA

Branzoi ve arkadaşları, HCl çözeltisinin farklı konsantrasyonlarında saf alüminyumun elektrokimyasal davranışını ortamda organik inhibitörler varken ve yokken potansiyostatik ve potansiyodinamik yöntemlerle çalışmışlardır. Düşük HCl konsantrasyonlu çözeltilerde yüzeyde oluşan oksit tabakasına bağlı olarak alüminyumun korozyon direnci yüksektir. Yüzey aktif maddelerin ilave edilmesi korozyon prosesini yavaşlatmıştır. Çalışmaların sonucunda saf alüminyumun

korozyonunun inhibisyonunda tween 20 ve 81 'in hekzadesilpiridinyum bromür'den (HDPB) daha etkin olduğu gözlenmiştir. İnhibisyon prosesi metal yüzeyinde adsorplanan maddenin film oluşturmaya bağlı olarak gelişmiştir. İnhibitörler metal yüzeyinde kuvvetli adsorplanmış, koruyucu tabaka oluşmuş ve sonuç olarak metal ve koroziv çözelti arasındaki reaksiyon sadece anyonların koruyucu tabakanın gözeneklerinden difüzyonu olarak gerçekleşmiştir. Bunun sonucunda korozyon hızında kuvvetli bir düşüş görülmüştür. Adsorpsiyon Frumkin izotermine uymuştur [24].

Ashassi-Sorkhabi ve arkadaşları, alüminyumun 1 M HCl + 1 M H₂SO₄ çözeltisindeki korozyonuna karşı bazı amino asitlerin yavaşlatma etkisi ağırlık kaybı ölçümleri, polarizasyon ve SEM tekniklerini kullanarak araştırmışlardır. Farklı yöntemlerden birbiriyle karşılaştırılabilir sonuçlar elde edilmiştir. Kullanılan amino asitler alanin, leucine, valin, prolin, metionin ve triptofandır. İnhibisyon verimine inhibitör konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Amino asitlerin 1 M HCl + 1 M H₂SO₄ çözeltisindeki alüminyumun korozyonunun önlenmesi için etkili olduğu bulunmuştur. Artan inhibitör konsantrasyonu ile inhibisyon verimi artmış, artan sıcaklıkla inhibisyon verimi azalmıştır. Kullanılan amino asitlerin alüminyum yüzeyinde adsorpsiyonunun Langmuir ve Frumkin izotermine uyduğu bulunmuştur. 25°C'de 0,1 M amino asitlerin etkinlikleri şöyledir [25]:

Triptofan > metionin > prolin > leucine > valin > alanin

Alam, 60Cu-40Zn alaşımının korozyonu için asidik ve nötral çözeltilerde bazı triazol türevlerini (4-amino-5-merkapt-3-metil 1,2,4-triazol (AMMT), 4-amino-5-merkapt-3-etil 1,2,4-triazol (AMET) ve 4-amino-5-merkapt-3-propil 1,2,4-triazol (AMPT)) yeni korozyon inhibitörleri olarak geliştirmiştir. Bu bileşiklerin adsorpsiyonu termodinamik olarak incelenmiştir. Bundan başka ΔH^* , ΔS^* , ΔG^* gibi bazı termodinamik parametreler incelenmiştir. İlave olarak inhibisyon verimiyle inhibitör moleküllerinin elektronik özellikleri arasındaki kantitatif ilişkiyi bulmak için bir deneme sürdürülmüştür. Çalışılan inhibitörler için birçok adsorpsiyon

izotermi çizilmiş ve en uygun izotermi Freundlich izotermi olduğuna karar verilmiştir [26].

Tebbji ve arkadaşları, çeliğin 1 M HCl çözeltisi içindeki korozyonu üzerine çalışmışlardır. İki tür bipirazolik bileşik kullanılarak ağırlık kaybı ve elektrokimyasal polarizasyon ölçümleriyle birbiriyle karşılaştırılabilir sonuçlar elde edilmiştir. Bipirazolik bileşiklerin verdiği polarizasyon eğrisi karma inhibitör eğrisi vermektedir. İnhibisyon verimi artan inhibitör konsantrasyonuyla artmıştır ve N¹,N¹-bis[(3,5-dimetil-1H-pirazol-1-yl)metil]-N⁴,N⁴-dimetil-1,4-benzendiamin (Bipyr1) ve N,N-bis[(3,5-dimetil-1H-pirazol-1-yl)metil]anilin (Bipyr2) için 5×10^{-4} M'da sırasıyla %96 ve %92 olmuştur. İnhibitörlerin çelik yüzeyinde adsorpsiyonunun Frumkin adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon izoterminden adsorpsiyon prosesi için bazı termodinamik veriler hesaplanmış ve tartışılmıştır [27].

Kiani ve arkadaşları, potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi(EIS) , kütle kaybı ölçümleri ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) yöntemlerini kullanarak sistein, metionin ve alaninin H₂SO₄ çözeltisi içindeki Pb – Ca – Sn alaşımına inhibitörlük etkisini sıcaklık ve derişime bağlı olarak incelemişlerdir. Tafel eğrilerinden ve EIS ölçümlerinden korozyon akım yoğunluğu, korozyon potansiyeli ve yük aktarım direnci elde edilmiştir. Adsorpsiyon süresinin artmasıyla yük transfer direncinin arttığı gözlenmiştir. Amino asitlerin varlığında korozyona uğrayan alanın küçüldüğü görülmüştür. İnhibisyon verimliliği amino asitin yapısına ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişmiştir. 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde 0,1 M sistein %96'dan daha fazla etkinlik göstermiştir. Adsorpsiyon izotermi Langmuir izotermine uygun olarak belirlenmiştir. Kullanılan amino asitlerin yapıları birbirine benzemektedir. Sisteinde –SH grubu ve metioninde –S bulunmaktadır. Amino asitlerin etkinlikleri [28]:

Sistein > Metionin > Alanin

Olivares ve arkadaşları, çeliğin 1 M hidroklorik asit çözeltisindeki korozyonunun gravimetrik ve elektrokimyasal yöntemler kullanılarak alfa-amino asit türevleri ile

inhibisyonunu çalışmışlardır. Alanin ve valin türevleri %80 verime ulaşırken tirozin ve glisin 100 ppm’de %90 etkinliğe ulaşmıştır. İnhibisyon etkinliğindeki artış inhibitörlerin molekül yapılarıyla bağdaştırılmıştır. Tirozin ve glisin türevleri anodik inhibitör, alanin ve valin türevleri katodik inhibitör olarak davranmışlardır. Organik moleküllerin etkinliğinin metal yüzeyi tarafından adsorplanmasına bağlı olduğu düşünülmüş ve adsorpsiyonun Flory-Huggins izotermine uygun olduğu bulunmuştur. N, C ve O çelikle etkileşerek sürekli koruyucu bir tabaka oluşturmuştur. İnhibisyon etkinliğinin aşağıda verilen sırayla azaldığı belirlenmiştir [10]:

Tirosin > Glisin > Alanin > Valin

Zerfaoui ve arkadaşları, saf demirin pH=5’te sitrik asit çözeltisi içinde korozyon davranışına bazı amino asit bileşiklerinin (glisin, leucine, D-L Aspartik, arjinin ve metionin) etkisini kütle kaybı, polarizasyon ve EIS ölçümleriyle araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar metioninin en iyi inhibitör olduğunu göstermiştir. Metioninin verimi 2×10^{-2} M konsantrasyonda %96’ya ulaşmıştır. Aşağıdaki etkinlik sırası elde edilmiştir:

Glisin < Leucine < D-L Aspartik < Arjinin < Metionin

Polarizasyon ölçümleri test edilen bileşiklerin katodik inhibitörler olarak davrandığını göstermiştir. Metionin demir yüzeyinde Temkin izoterm modeline göre adsorplandığı belirlenmiştir. Ayrıca pH ve sıcaklığın etkileri de çalışılmıştır [29].

Bereket ve Yurt, 7075 alüminyumunun 0,05 M NaCl içindeki çukur korozyonunu pH 4, 5, 7 ve 8’de potansiyostatik yöntemle çalışmışlardır. NaCl çözeltisine 10^{-2} M hidroksi karboksilik asit veya amino asitlerin ilavesiyle korozyon potansiyelinin daha yüksek değerlere çıktığı görülmüştür. Nötr veya bazik çözeltilerde hidroksi karboksilik asit daha etkili olurken, asidik çözeltilerde amino asitler daha etkin olmuştur. Amino asit veya hidroksi karboksilik asit içeren NaCl çözeltilerine 10^{-2} M NaNO_3 eklenerek de çalışmalar yapılmıştır. NaNO_3 ’ın hidroksi karboksilik asitle

birlikte kullanılması daha yüksek verim sağlamıştır. Ancak amino asitlerle beraber kullanımının herhangi bir etkisi olmamıştır. Çukur korozyonunda etkili olan organik inhibitörlerin etkileri $\text{Cr}_2\text{O}_4^{-2}$ 'nin inhibisyon etkisiyle kıyaslanmıştır [30].

Maayta ve Al-Rawashdeh, alüminyumun HCl içindeki korozyonunun inhibisyonu için sülfonik asit (SA), sodyum kümen sülfonat (SCS) ve sodyum alkil sülfat (SAS) kullanarak ağırlık kaybı ve potansiyostatik polarizasyon metodlarıyla çalışmışlardır. İki tekniğin karşılaştırılabilmesi ve gösterdikleri farklılıklardan sonuçlar elde edilmiştir. Yavaşlatma hareketi inhibitörlerin kimyasal yapısına ve konsantrasyonuna, korozif ortamın konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlıdır. Çalışılan konsantrasyonlarda inhibitör verimi şu sıraya göre artmıştır:

$$\text{SAS} < \text{SCS} < \text{SA}$$

Kütle kaybı yöntemiyle elde edilen sonuçlara göre inhibitör verimliliği artan inhibitör konsantrasyonu ile artmış ve en yüksek değer olarak % 85,6'da maksimuma ulaşılmıştır. Inhibitör verimliliği HCl konsantrasyonu arttıkça azalmıştır. Çalışılan bileşiklerde artan sıcaklıkla inhibitör veriminin ve kaplanma kesrinin düştüğü görülmüştür. Bu sonuçlar artan sıcaklıkla alüminyum çözünmesinin arttığının göstergesidir. Kaplanma kesri Temkin izotermine uygun olarak inhibitör konsantrasyonunun logaritmasıyla lineer olarak artmıştır [9].

Solmaz ve arkadaşları, 2-amino-5-merkaptio-1,3,4-tiadizol'un (2A5MT) 0,5 M HCl çözeltisi içindeki yumuşak çeliğin yüzeyinde adsorplanması ve inhibitif etkisini çalışmışlardır. Çalışmalarında potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, lineer polarizasyon direnci, termogravimetrik analiz, yüzey fotoğrafları gibi yöntemleri kullanmışlardır. Yumuşak çeliğin korozyonu için aktivasyon enerjisi, adsorpsiyon denge sabiti, adsorpsiyon serbest enerjisi, adsorpsiyon ısı ve adsorpsiyon entropisi gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon proses mekanizması önermişlerdir. 2A5MT, 0,5 M HCl içinde yumuşak çeliğin korozyonu için mükemmel bir inhibitif etki göstermiş, verim %99'dan fazla olmuş ve koruyucu bir film tabakası oluşmuştur. Yüksek inhibisyon

verimi inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinde kuvvetli adsorpsiyonu ve koruyucu film tabakası oluşturmaları ile açıklanmıştır [31].

Silva ve arkadaşları, 304L paslanmaz çeliğin 1 mol/l H_2SO_4 çözeltisinde korozyonunu açık devre potansiyel ölçümleri, anodik polarizasyon eğrileri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve SEM kullanarak çalışmışlardır. $10^{-6} - 10^{-5}$ mol/l gibi düşük sistein konsantrasyonlarında ortamda sistein bulunmadığı şartlarla aynı sonuçlar elde edilmiştir (pasifleşmiş çelik yüzeyi). Fakat $10^{-4} - 10^{-2}$ mol/l gibi daha yüksek sistein konsantrasyonlarında korozyon potansiyeli daha negatif değerlerde sabitlenmiş; anodik polarizasyon eğrisinde aktif bölge elde edilmiş ve elektrokimyasal empedans diyagramlarında düşük frekanslarda inductive loop ve daha düşük polarizasyon direnci görülmüştür. Bu sonuçlar; yüksek konsantrasyonlarda sistein varlığının 304L paslanmaz çelik yüzeyini elektrokimyasal olarak aktifleştirdiğini, pasifleşme tabakasını önlediğini göstermiştir [32].

Hammouti ve Aouniti, saf alüminyumun farklı konsantrasyonlarda HCl çözeltisinde elektrokimyasal davranışını organik inhibitörlerin varlığında ve yokluğunda potansiyostatik ve potansiyodinamik yöntemlerle çalışmışlardır. 10^{-2} M'da amino ester tipi organik bileşiklerle yapılan korozyon inhibisyonu çalışmaları L-metionin metil ester hidroklorür'ün ($METOCH_3$) en önemli etkiyi gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu etki $METOCH_3$ 'in yapısında bulunan N ve S gibi elektron verici grupların varlığıyla açıklanmıştır. S'de bulunan serbest elektron çiftleri adsorpsiyonda çok önemli etkiye sahiptir. $METOCH_3$ 'deki S atomunda bulunan metil grubu L-sistein metil ester hidroklorür'de ($CYSOCH_3$) bulunan H atomu gibi büyük bir etkiye sahiptir. $METOCH_3$ ve $CYSOCH_3$ yapılarında bulunan S atomundan dolayı test edilen diğer amino esterlere göre korozyon inhibitörü olarak daha etkili olmuştur. $METOCH_3$ 'in geniş yüzey tarafından adsorpsiyonu iyi yüzey koruması sağlamıştır [33].

Barouni ve arkadaşları, amino asitlerin 1 M nitrik asit çözeltisi içindeki bakırın korozyonuna inhibisyon etkisini kütle kaybı ve elektrokimyasal polarizasyon ölçümü yöntemlerini kullanarak incelemişlerdir. Valin ve glisin korozyon prosesini

hızlandırırken arjinin, lisin ve sistein korozyon olayını yavaşlatmıştır. Sistein en iyi inhibitör özelliği gösteren amino asit olmuştur. Etkinliği konsantrasyonla beraber artış göstermiş ve 10^{-3} M'da %61 verime ulaşılmıştır. İnhibisyon etkileri [34]:

Valin(%-15)<Glisin(%-4)<Arjinin(%38)<Lisin(%54)<Sistein(%61)

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Maddeler

- a. 1010 Çeliği
- b. %37'lik HCl
- c. Saf su
- d. Standart kalomel elektrot (SCE)
- e. Platin elektrot

3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

- a. Taramalı Potansiyostat
- b. Dijital Multimetre DM - 7241
- c. Bilgisayar
- d. Su Zımparası
- e. Deney (korozyon) Hücresi: Isıtıcı ceketli beher,
- f. Termostatlı ısıtıcılı manyetik karıştırıcı

3.3. Kullanılan Elektrolitler

Amino Asitler

L-arjinin, L-metionin, L-asparjin monohidrat, L-histidin, L-leucin (L-leusin), D-valin, D-alanin, D-fenilalanin, glicine (glisin), D-L-aspartik asit, L-cystin(L-sistin), L-cystein hidroklorid monohidrat (L-sistein hidroklorür monohidrat), N-acetyl-L-cystein (N-asetil-L-sistein).

3.4. Deney Elektrotlarının Hazırlanması

Deneylerde çalışma elektrodu olarak 1010 çeliği kullanılmıştır. 1010 çeliğinin kimyasal bileşimi kütlece, % 0,18 C, %0,04 S, %0,03 Si, %0,50 Mn, %0,15 Ni, %0,05 Mo ve %99,05 Fe şeklindedir.

Çalışma elektrodu hazırlanırken öncelikle bakır tel, 1010 çeliği numuneye lehimlenmiş ve akım iletimi sağlanmıştır. Daha sonra çelik bir silindir kap içine yerleştirilerek üzerine polyester reçinesi dökülmüştür. Polyester reçinenin donması için bir süre beklendikten sonra, kalıp kırılarak polyesterle kaplanmış çelik numune açığa çıkarılmıştır. Daha sonra 1010 çeliğinin yüzeyi zımparalanarak polyesterden temizlenmiştir. Böylece deneysel çalışmalar sırasında kullanılacak çalışma elektrodu hazırlanmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerde karşıt elektrot olarak platin levha elektrot kullanılmıştır. 1 cm² yüzey alanına sahip Pt levhaya Pt tel kaynatılarak dış bağlantı için Cu tele lehimlenmiştir. Daha sonra platin tel üzerinde cam eritilerek, bakır telin çözelti ile teması kesilmiştir. Referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot kullanılmıştır.

3.5. Deneylerin Yapılışı

Hazırlanan çelik elektrodun potansiyeli, her bir çözeltide kalomel elektrotu karşı ölçüldükten sonra ± 300 mV aralığında potansiyel – akım eğrileri potansiyostatik yöntemle elde edilmiştir. Potansiyostatik yöntemle akım potansiyel eğrilerinin elde edilebilmesi için kullanılan düzenek Şekil 3.1’de gösterilmektedir.

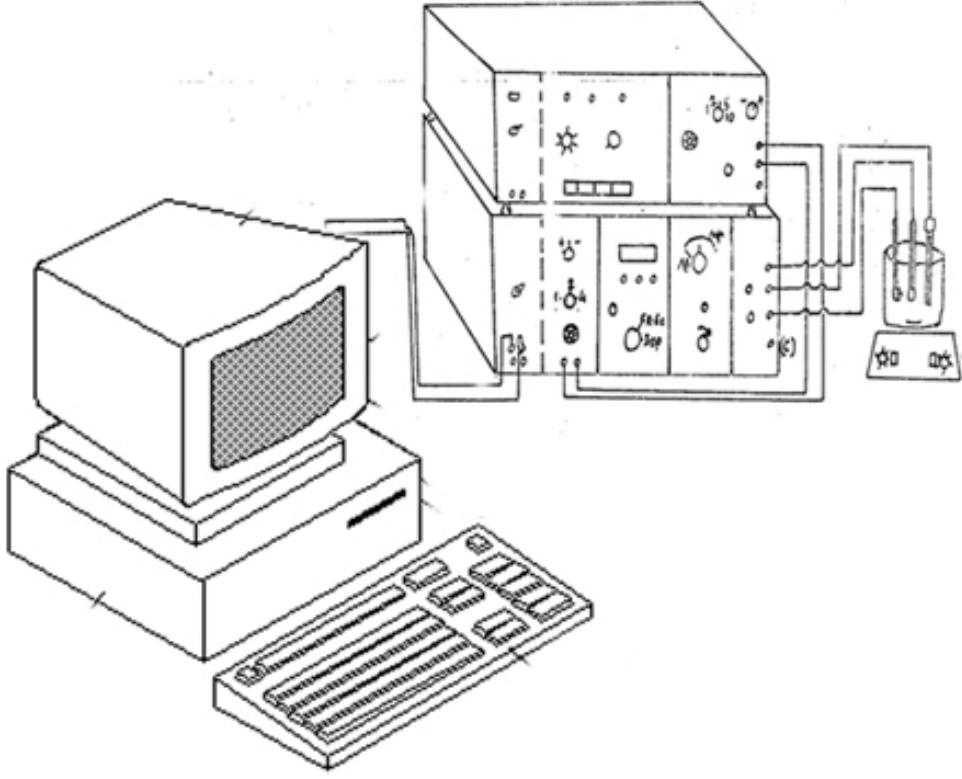
Deney hücresi olarak ceketli deney hücresi kullanılmıştır. Beher, damıtık su ile hazırlanan çözeltiler ile doldurulmuştur. Behere çalışma elektrodu olarak hazırlanan 1010 çeliği elektrot, karşı elektrot görevini yapan platin levha elektrot ve referans elektrot olan kalomel elektrot yerleştirilmiştir. Çalışma elektrodu ile platin elektrot yüzeyleri karşılıklı gelecek şekilde belirli uzaklıkta, kalomel elektrot ise çalışma elektroduna olabildiğince yakın yerleştirilmiştir. Elektrotlar potansiyostata ilgili yerlerinden bağlanarak devre kurulmuştur. Tüm deneylerde elektrotların çözelti

içindeki konumu sabit tutulmaya çalışılmıştır. Deneyler 20, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıkta ve atmosfere açık olarak yapılmış ve çözelti manyetik karıştırıcı yardımıyla sabit bir hızla karıştırılmıştır. Sıcaklık, sirkülasyonlu su banyosu yardımıyla sabit tutulmuştur.

Deneyisel çalışmalarda öncelikle, sistemin korozyon potansiyeli multimetreye ölçülerek bu potansiyel potansiyostat yardımı ile çalışma ve karşılaştırma elektrotları arasına uygulanarak akım sıfırlanmış daha sonra potansiyel değiştirme hızı potansiyostat üzerinde ayarlanarak anodik, katodik ve lineer polarizasyon eğrileri, potansiyostatik yöntemle 60 mV/dak. potansiyel değişim hızı kullanılarak elde edilmiştir.

Çalışmalar sırasında çeşitli inhibitörlerin konsantrasyonları, yaklaşık 500 ppm – 5000 ppm arasında değiştirilerek akım potansiyel eğrileri elde edilmiş ve korozyon hızları belirlenmiştir.

Tüm deneyler sonuçların doğruluğunu kontrol amacı ile iki defa tekrarlanmıştır.



Şekil 3.1. Deney Düzeneği

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan bu çalışmada, asidik ortamda 1010 çeliğinin korozyonunu önlemek amacıyla, kütlece %0,5'lik hidroklorik asit (HCl) ve %0,5'lik sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisine farklı konsantrasyonlarda çeşitli inhibitörler ilave edilmiştir. İnhibitör olarak amino asitler kullanılmıştır. Çalışılan amino asitler; L-metionin, L-asparjin monohidrat, D-L-aspartik asit, L-sistin, L-sistein hidroklorür monohidrat, N-asetil-L-sistein, L-arjinin, L-histidin, L-leucine, D-alanin, D-fenilalanin, Glisin ve L-valin'dir.

Çalışmalar 20^0C sıcaklıkta ve 1000 ppm inhibitör konsantrasyonunda başlatılmıştır. Bu derişimde korozyon hızları ve inhibitör verimleri hesaplanmıştır. Elde edilen inhibitör verimlerine göre daha düşük ve daha yüksek konsantrasyonlarda inhibisyon etkinliği artırılmaya çalışılmıştır.

Korozyon hızları, katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ve lineer polarizasyon direnci yöntemiyle belirlenmiş ve aynı yönde değişim gözlenmiştir.

Çizelge 4.2. 'de verilen korozyon akımı (i_{cor}) ve inhibitör verimi (İV) ifadelerinde 1 no'lu değerler katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi ile 2 no'lu değer lineer polarizasyon direnci yöntemi ile ölçülen korozyon hızı ve inhibitör verimini ifade etmektedir. Diğer çizelgelerde sadece katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yönteminin sonuçları olduğu için korozyon akımı i_{cor} , inhibitör verimi de İV olarak gösterilmiştir.

İnhibisyon adsorpsiyonla gerçekleşmektedir. Bu yüzden adsorpsiyon izotermeleri çizilerek metal yüzeyindeki inhibitör adsorpsiyonunun hangi izoterme göre gerçekleştiği belirlenmiştir.

4.1. 1010 Çeliğinin %0,5 HCl Çözeltisindeki Korozyon Parametreleri

%0,5'lik HCl çözeltisinde 1010 çeliğinin korozyon hızını belirlemek üzere potansiyostatik yöntemle anodik ve katodik potansiyel eğrileri ve polarizasyon direnci eğrileri elde edilmiştir. Deneyler 20°C, 40°C, 50°C ve 60°C'de tekrarlanmıştır. Akım – potansiyel eğrilerinden yararlanılarak anodik, katodik Tafel eğrileri ve lineer polarizasyon direnci eğrisi çizilmiştir. Çizilen grafikler Şekil 4.1. ve Şekil 4.2. 'de gösterilmiştir. Bu şekillerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde 20°C'de korozyon hızının 0,200 mA iken 60°C'de 0,295 mA olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar sıcaklık arttıkça korozyon hızının arttığını göstermektedir.

Herhangi bir reaksiyonun hızının sıcaklıkla değişimi Arrhenius eşitliği ile verilmektedir [35].

$$r = ke^{-E/RT}$$

r : Reaksiyon hızı

k : sabit

E : Aktivasyon enerjisi

R : Genel gaz sabiti (8,314 J/molK)

T : Sıcaklık (K)

Bu eşitlik korozyon hızı için düşünüldüğünde “r” ifadesinin yerine korozyon hızını simgeleyen akım yoğunluğu, i kullanılır.

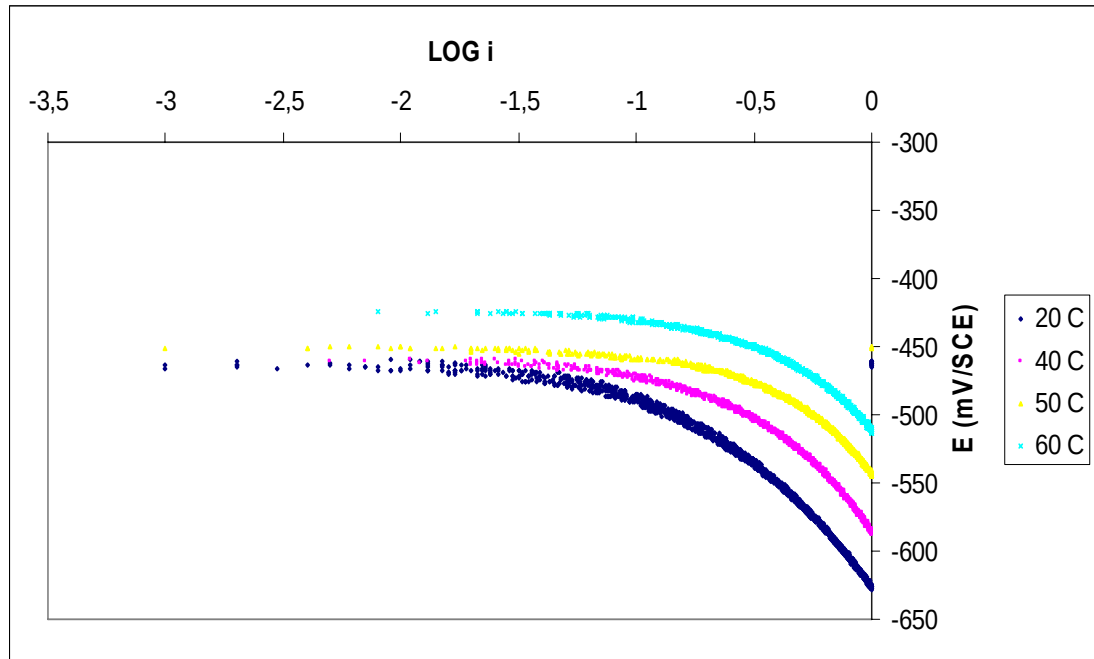
$$i = ke^{-E/RT}$$

$$\ln i = (E/RT) + \ln k$$

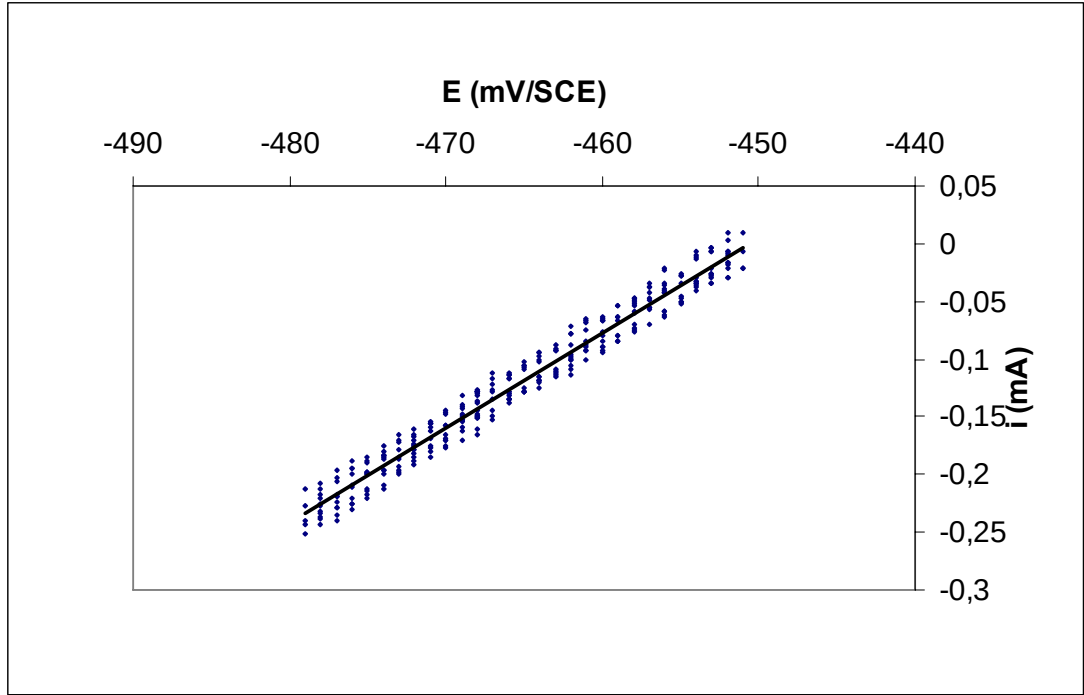
$\ln i - 1/T$ grafiği çizilerek eğiminden 1010 çeliğinin korozyonunun aktivasyon enerjisi 7 770 j/mol olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.1. Kütlece %0,5 HCl ortamında değişik sıcaklıklarda 1010 çeliğinin korozyon parametreleri

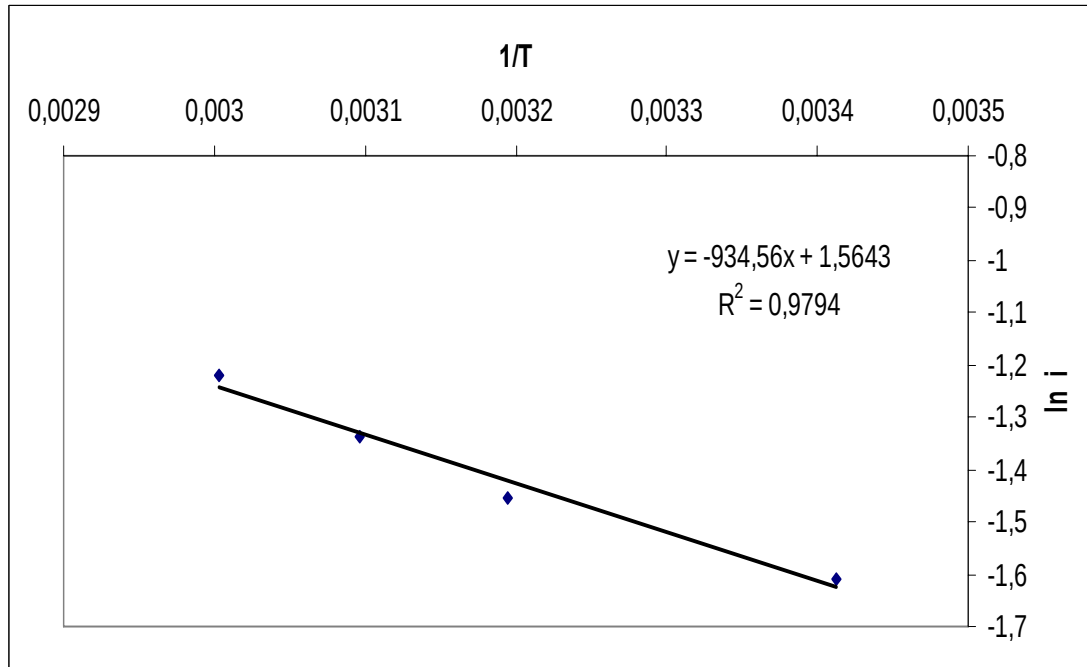
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	E_{cor} (mV/SCE)	i_{cor} (mA)
20	-460	0,200
40	-460	0,234
50	-450	0,263
60	-425	0,295



Şekil 4.1. 1010 çeliğinin kütlece %0,5 hidroklorik asit (HCl) çözeltisi içinde elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.2. %0,5 hidroklorik asit (HCl) çözeltisi içinde 20⁰C sıcaklıkta elde edilen lineer polarizasyon eğrisi



Şekil 4.3. %0,5 hidroklorik asit (HCl) çözeltisi içinde $\ln i$ -1/T grafiği

4.2. 1000 ppm İnhibitör İçeren %0,5 HCl özeltisi İçindeki İnhibitör Verimleri

1010 eliğinin korozyonunu önlemek amacıyla inhibitör olarak amino asitler kullanılmıştır. Kullanılan amino asitler : L-arjinin, L-metionin, L-asparjin monohidrat, L-histidin, L-leucin (L-leusin), D-valin , D-alanin, D-fenilalanin, glicine (glisin), D-L-aspartik asit, L-cystin(L-sistin), L-cystein hidroklorid monohidrat (L-sistein hidroklorür monohidrat), N-acetyl-L-cystein (N-asetil-L-sistein)dir. Kütlege %0,5'lik HCl ortamında 20°C sıcaklıkta 1000 ppm konsantrasyonda bu inhibitörler ilave edilmiştir. Potansiyometrik ölçümler yapılarak korozyon hızları ve inhibitör verimleri bulunmuş ve sonuçlar izelge 4.2. 'de gösterilmiştir. Çizelgeye göre inhibitör etkinliği belli bir değerin üzerinde olan L-metionin, D-L-aspartik asit, D-alanin, N-asetil-L-sistein, L-asparjin monohidrat, L-sistin ve L-sistein hidroklorür monohidrat ile konsantrasyonlar değıştirilerek deneyler yapılmasına karar verilmiştir.

Korozyon hızları, katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ve lineer polarizasyon direnci yöntemiyle belirlenmiştir. Deney sonuçlarının değeriendirilmesiyle, her iki yöntemle de elde edilen korozyon hızı değeriilerinin birbirine yakın olduğı belirlenmiş ve daha sonraki deneylerde yalnızca katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile belirlenmesi uygun görülmüştür.

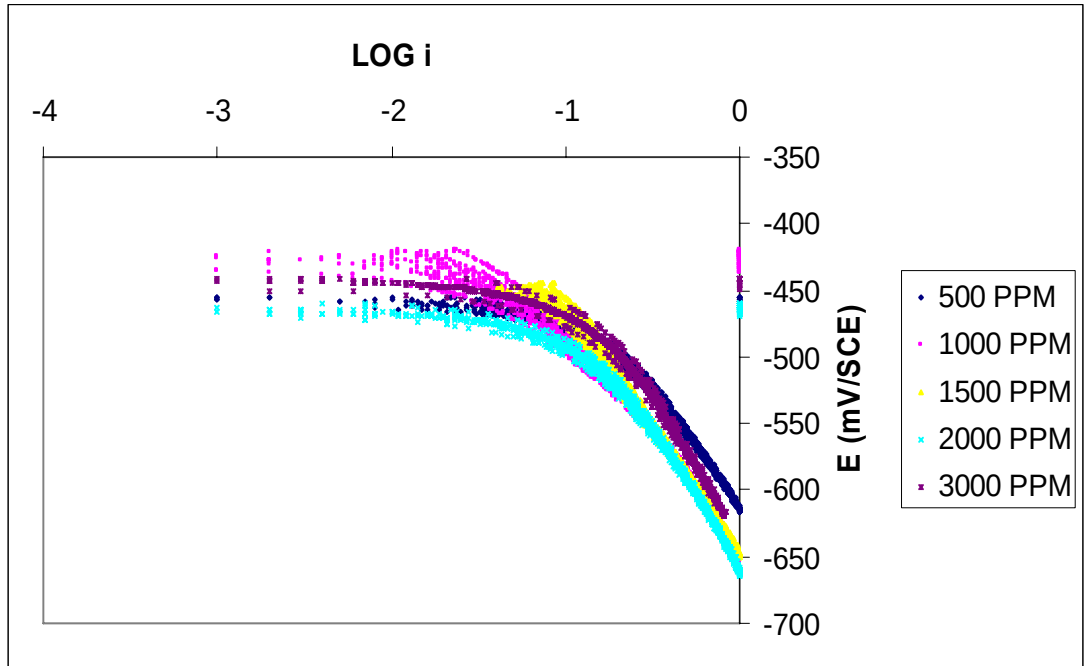
Çizelge 4.2. Kütlege %0,5 HCl ortamında 20 °C sıcaklıkta 1000 ppm sabit amino asit konsantrasyonunda 1010 çeliğinin korozyon parametreleri

İnhibitör Adı	E_{cor} (mV/SCE)	β_a (mV)	β_c (mV)	R_p (ohm)	i_{cor1} (mA)	i_{cor2} (mA)	(İV1) %	(İV2) %
L-arjinin	-445	138	162	263	0,14	0,12	30	60
L-metionin	-410				0,044		78	
L-asparjin monohidrat	-440	113	132	164	0,13	0,16	35	47
L-histidin	-445	126	133	217	0,15	0,2	25	33
L-leucin	-450	95	149	122	0,18	0,22	10	26
D-valin	-460	148	117	265	0,14	0,21	30	30
D-alanin	-475	101	188	213	0,075	0,13	62,5	57
D-fenilalanin	-445	140	146	116	0,18	0,27	10	10
Glisin	-435	113	124	89	0,199	0,28	0,5	6
D-L-aspartik asit	-440	87	184	213	0,085	0,121	57,5	60
L-sistin	-450	210	190	233	0,14	0,19	30	37
L-sistein hidroklorür monohidrat	-450	276	153	323	0,079	0,13	60,5	57
N-asetil-L-sistein	-420	85	177	769	0,035	0,03	82,5	90

4.3. N-Asetil-L-Sistein

N-asetil-l-sisteinin, %0,5 HCl çözeltisindeki 1010 çeliğinin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliğini belirlemek için ortama 20°C sıcaklıkta 500 – 3000 ppm konsantrasyon aralığında n-asetil-l-sistein ilave edilmiştir. Bu çözeltilerle yapılan potansiyostatik ölçümlerin sonucunda Şekil 4.4. 'te verilen polarizasyon eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerden korozyon hızları belirlenmiştir.

Bulunan sonuçlara göre, 20°C sıcaklıkta 1000 ppm konsantrasyonda korozyon hızı en alt seviyeye düşmüş, inhibisyon verimi %82,5'e ulaşmıştır. 1500, 2000 ve 3000 ppm'de yapılan deneylerde ise etkinlikte bir düşüş gözlenmiştir. En yüksek etkinliğe ulaşılan 1000 ppm'de 40, 50 ve 60°C sıcaklıklarda da çalışılmıştır. Sıcaklık arttıkça verimin hızla düştüğü gözlenmiştir.



Şekil 4.4. %0,5 HCl ortamında değişen N-asetil-L-sistein konsantrasyonunda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.3. %0,5 HCl ortamında N-Asetil-L-sistein konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

N-As.- L-sis. Kons ppm	T=20°C			T=40°C			T=50°C			T=60°C		
	Ecor mV	i mA	İV %	Ecor mV	i mA	İV %	Ecor mV	i mA	İV %	Ecor mV	i mA	İV %
500	-455	0,068	66									
1000	-420	0,035	82,5	-443	0,145	27,5	-435	0,174	13	-430	0,191	4,5
1500	-445	0,079	60,5									
2000	-455	0,072	64									
3000	-435	0,089	55,5									

Daha önce yapılan çalışmalar da göz önünde bulundurularak adsorpsiyonun hangi izoterme uygun olduğunu belirlemek amacıyla Langmuir ve Freundlich izotermelerinin incelenmesine karar verilmiştir.

Langmuir izotermi için Eşitlik 5 ‘ten yararlanılmıştır.

θ = kaplanma kesri (kg adsorplanan madde/kg adsorban)

C = adsorplanan maddenin çözeltideki derişimi (kg/m³)

q₀, K = sabitler

Freundlich izotermi için Eşitlik 4 ‘ten yararlanılarak izoterm grafikleri oluşturulmuştur.

θ = kaplanma kesri (kg adsorplanan madde/kg adsorban)

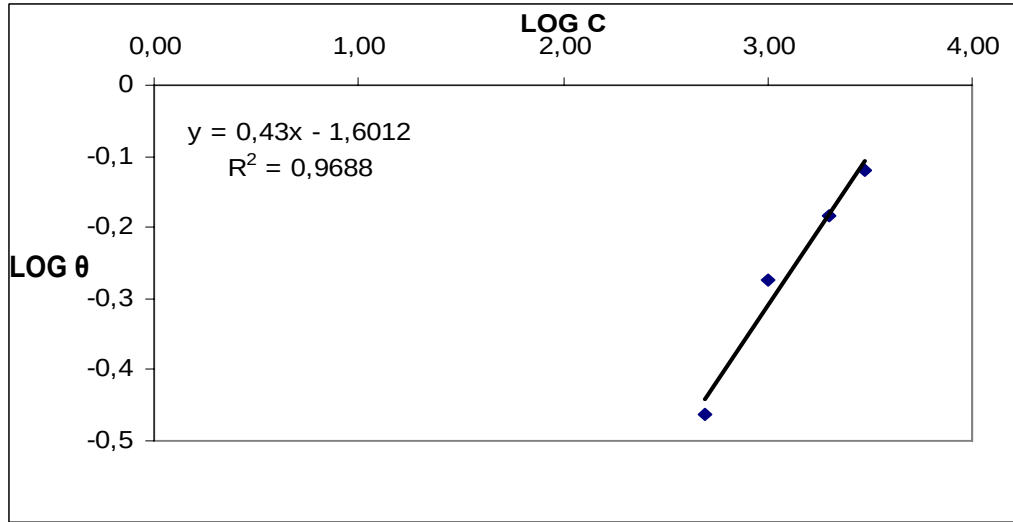
C = adsorplanan maddenin çözeltideki derişimi (kg/m³)

K, n = sabitler

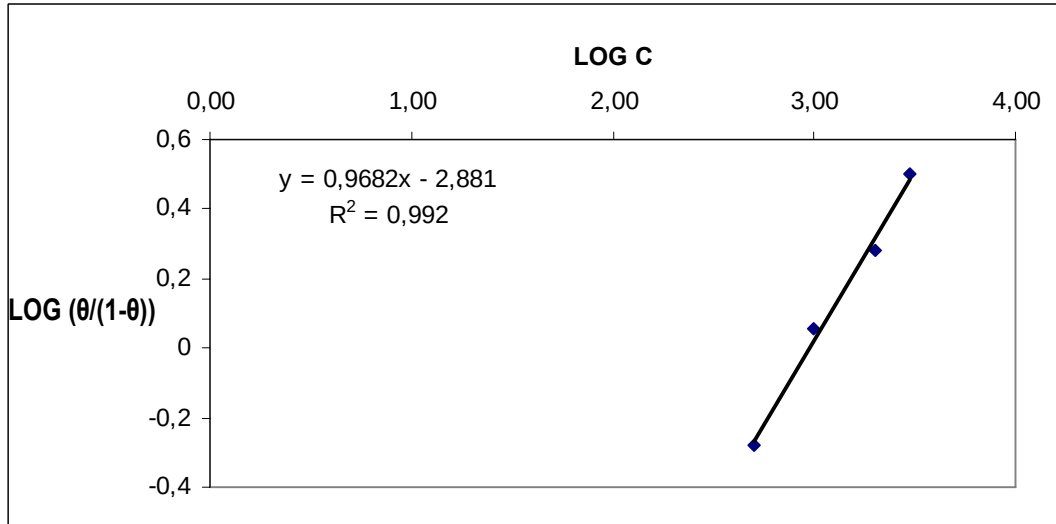
İzoterm denkliklerindeki θ (kaplanma kesri) değeri

$$\theta = 1 - \left[\frac{i_{(\text{inhibitörlü})}}{i_{(\text{inhibitörsüz})}} \right]_{\text{sabit po tan siyel}} \text{ eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.}$$

Şekil 4.5. 'te verilen izotermelerden ve R değerlerinden görüleceği gibi adsorpsiyon Langmuir izotermine uymaktadır.



(a)



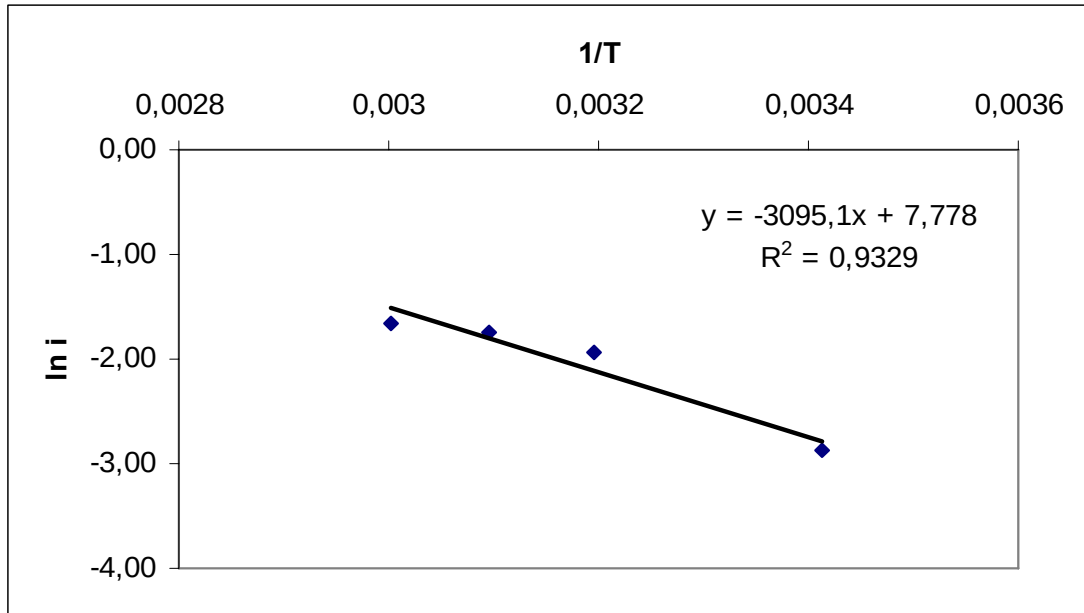
(b)

Şekil 4.5. a) N-asetil-L-sistein Freundlich adsorpsiyon izotermi grafiği
b) N-asetil-L-sistein Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği

Daha sonra Arrhenius eşitliğinde reaksiyon hızı ifadesi yerine korozyon hızı değeri konularak $i = ke^{-E/RT}$ her iki tarafın $\ln$ 'i alındığında;

$\ln i = (E/RT) + \ln k$ eşitliği elde edilmiştir. Bu eşitliğe göre korozyon hızı arttıkça aktivasyon enerjisinin düşmesi beklenmiştir.

En yüksek verimin elde edildiği 1000 ppm'de $\ln i - 1/T$ grafiği çizilerek aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır. %0,5 HCl + 1000 ppm n-asetil-l-sistein çözeltisinde aktivasyon enerjisi 25 733 j/mol bulunmuştur. Aktivasyon enerjisinin inhibitörsüz ortamdakinden daha yüksek olması korumanın gerçekleştiğinin; yani korozyon hızının azaldığının bir göstergesidir.

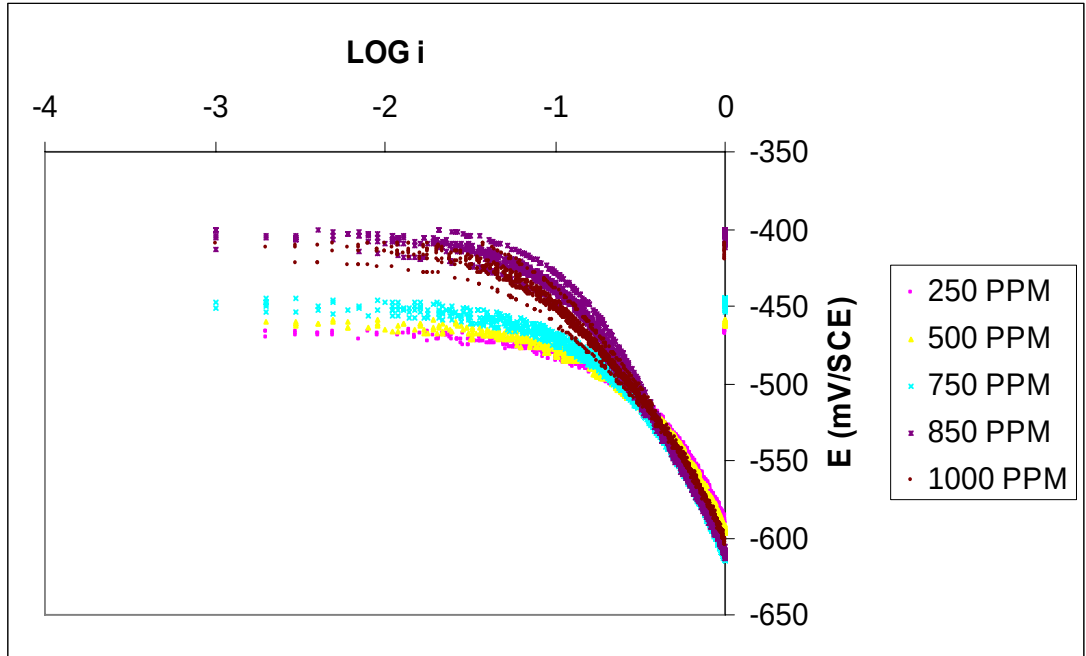


Şekil 4.6. %0,5 HCl + 1000 ppm N-asetil-L-sistein çözeltisi içinde $\ln i - 1/T$ grafiği

4.4. L-Metionin

L-metioninin, 20°C sıcaklıkta, %0,5 HCl çözeltisi içindeki inhibisyon etkinliğini belirlemek amacıyla ortama 250-2000 ppm arasında değişen konsantrasyonlarda L-metionin ilave edilmiştir. Bu çözeltilerle yapılan potansiyostatik yöntemle Şekil 4.7. 'deki logaritmik polarizasyon eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerden belirlenen sonuçlar Çizelge 4.4. 'te verilmiştir.

Bu sonuçlara göre inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon hızı düşmüş, inhibitör verimi artmıştır. Verim, 1000 ppm konsantrasyonda %78 olarak elde edilmiştir. 2000 ppm konsantrasyonda da yaklaşık aynı değere ulaşılmıştır. Ancak düşük konsantrasyonda çalışmak daha ekonomik olduğu için 1000 ppm konsantrasyonda 40, 50 ve 60°C gibi daha yüksek sıcaklıklarda deneyler yapılmış ve sıcaklık arttıkça verimin düştüğü görülmüştür.

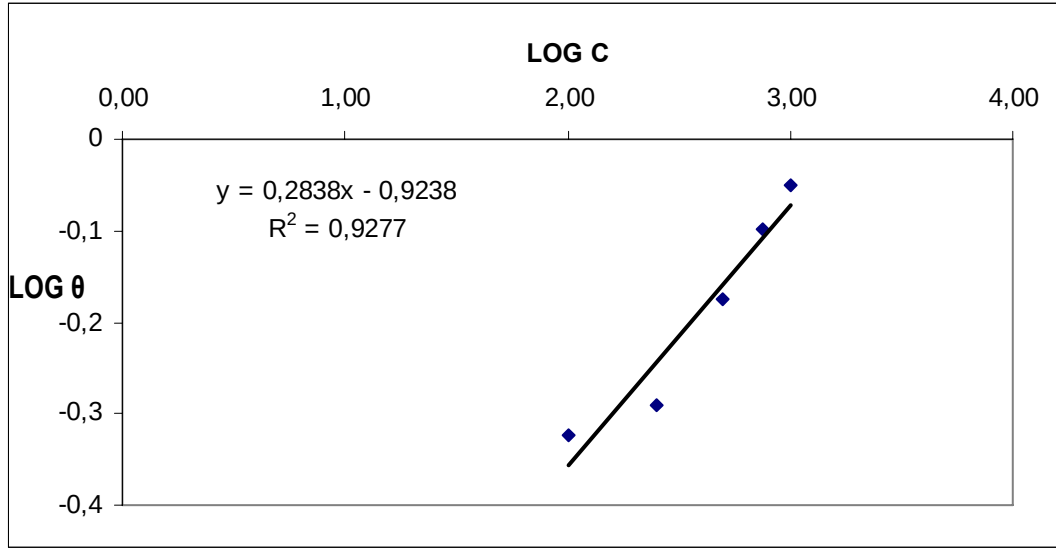


Şekil 4.7. %0,5 HCl ortamında değişen L-metionin konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

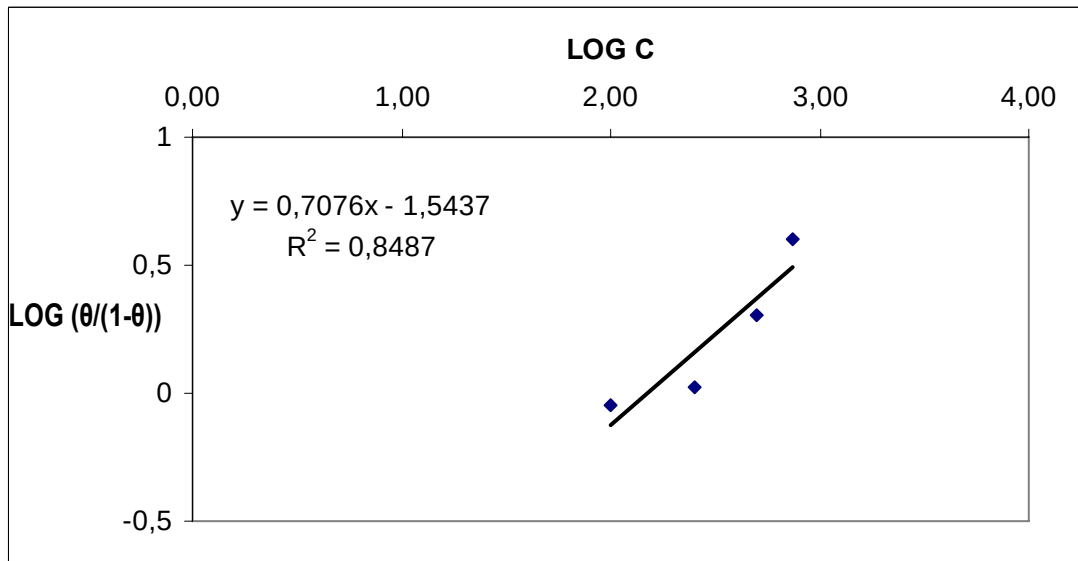
Çizelge 4.4. %0,5 HCl ortamında L-Metionin konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

L- Metionin Kons ppm	T=20°C			T=40°C			T=50°C			T=60°C		
	Ecor mV	i mA	İV %	Ecor mV	i mA	İV %	Ecor mV	i mA	İV %	Ecor mV	i mA	İV %
250	-460	0,158	21									
500	-440	0,087	56,5									
750	-445	0,066	67									
850	-400	0,0575	71									
1000	-410	0,0436	78	-445	0,11	45	-442	0,15	25	-430	0,17	15

Ayrıca Şekil 4.8. 'de gösterilen Langmuir ve Freundlich izotermi çizilerek adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir.



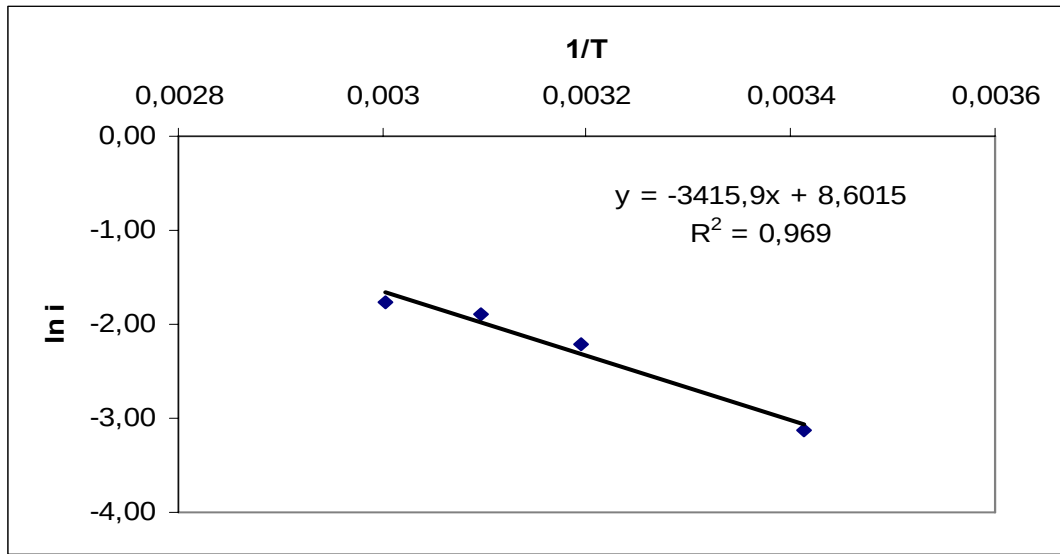
(a)



(b)

Şekil 4.8. a) L-metionin Freundlich adsorpsiyon izotermi grafiği
b) L-metionin Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği

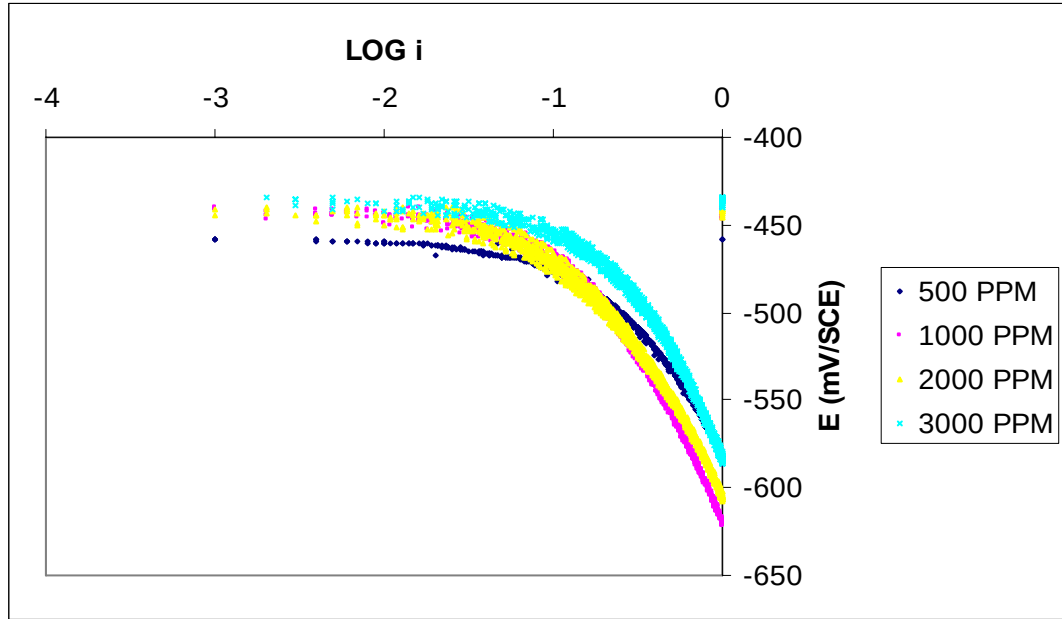
Daha sonra aktivasyon enerjisini hesaplamak amacıyla 1000 ppm konsantrasyon için Şekil 4.9. 'da verilen $\ln i - 1/T$ grafiği çizilmiştir. %0,5 HCl + 1000 ppm L-metionin çözeltisi içinde aktivasyon enerjisi $E_a = 28\,400$ j/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi değerinin inhibitörsüz ortamdan daha yüksek olması koruma sağlandığını göstermiştir.



Şekil 4.9. %0,5 HCl + 1000 ppm L-metionin çözeltisi içinde $\ln i - 1/T$ grafiği

4.5. D-L-Aspartik Asit

500-5000 ppm arasında değişen konsantrasyonlarda d-l-aspartik asit ilave edilerek yapılan deneylerde bu amino asidin 20°C sıcaklıkta, %0,5 HCl çözeltisi içinde etkinliği incelenmiştir. Yapılan potansiyometrik ölçümlerin sonucunda Şekil 4.10. 'da görülen katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Katodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen sonuçlara göre, inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon hızı düşmüş, verim artmıştır. İnhibisyon etkinliği 5000 ppm'de %72'ye ulaşmıştır. En yüksek verimin elde edildiği bu konsantrasyonda yüksek sıcaklıklarda çalışmalar sürdürülmüştür. 40, 50 ve 60°C'de yapılan deneylerde sıcaklık arttıkça verim düşerek 60°C'de %2,5'e inmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.5. 'te gösterilmiştir.

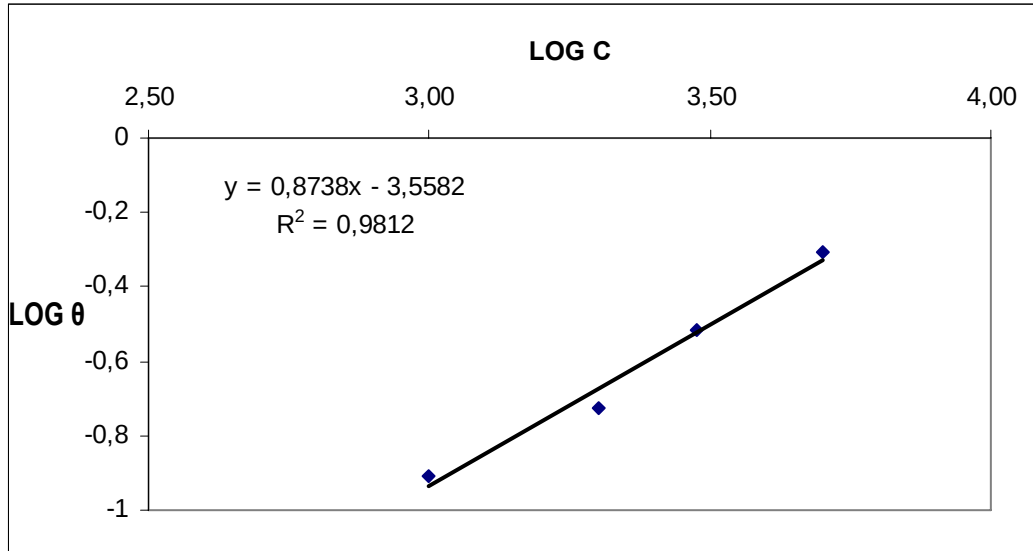


Şekil 4.10. %0,5 HCl ortamında değişen D-L-aspartik asit konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

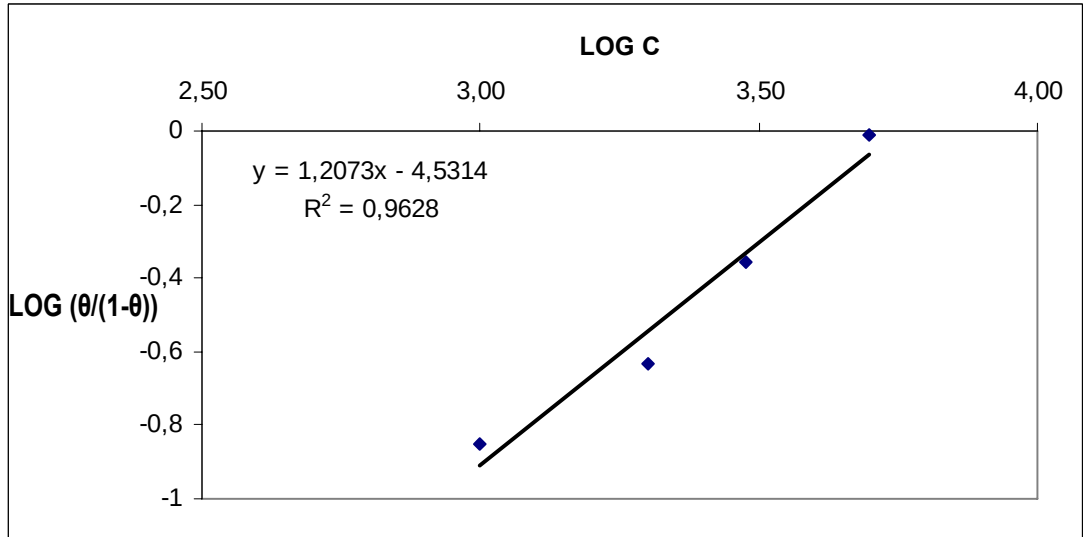
Çizelge 4.5. %0,5 HCl ortamında D-l-Aspartik Asit konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

D-L-As. asit Kons ppm	T=20°C			T=40°C			T=50°C			T=60°C		
	E _{cor} mV	i mA	iV %	E _{cor} mV	i mA	iV %	E _{cor} mV	i mA	iV %	E _{cor} mV	i mA	iV %
500	-460	0,12	40									
1000	-440	0,085	57,5									
2000	-440	0,070	65									
3000	-430	0,067	66,5									
5000	-425	0,056	72	-435	0,15	25	-450	0,174	13	-425	0,195	2,5

Adsorpsiyon izoterm grafikleri Şekil 4.11. 'de çizilmiş ve R değerleri göz önünde bulundurularak adsorpsiyonun Freundlich izotermine uygun olarak gerçekleştiği gözlenmiştir.



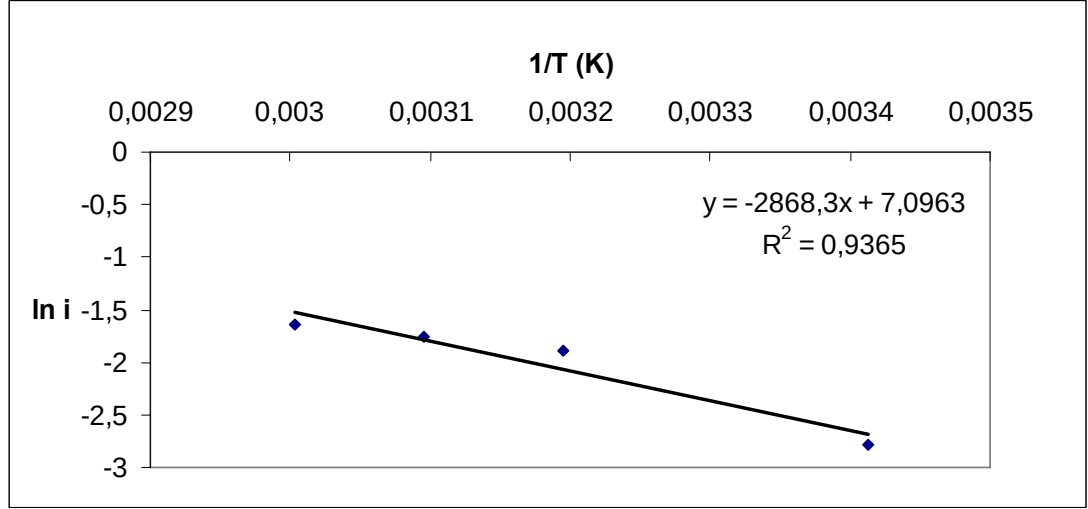
(a)



(b)

Şekil 4.11. a) D-L-Aspartik Asit Freundlich adsorpsiyon izotermi grafiği
b) D-L-Aspartik Asit Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği

Ayrıca elde edilen sonuçlardan aktivasyon enerjisini hesaplamak için Şekil 4.12. 'de görüleceği gibi $\ln i - 1/T$ grafiği çizilmiştir. %0,5 HCl + 5000 ppm D-L-Aspartik asit çözeltisi içinde belirlenen aktivasyon enerjisi $E_a = 23\,847 \text{ J/mol}$ 'dür.



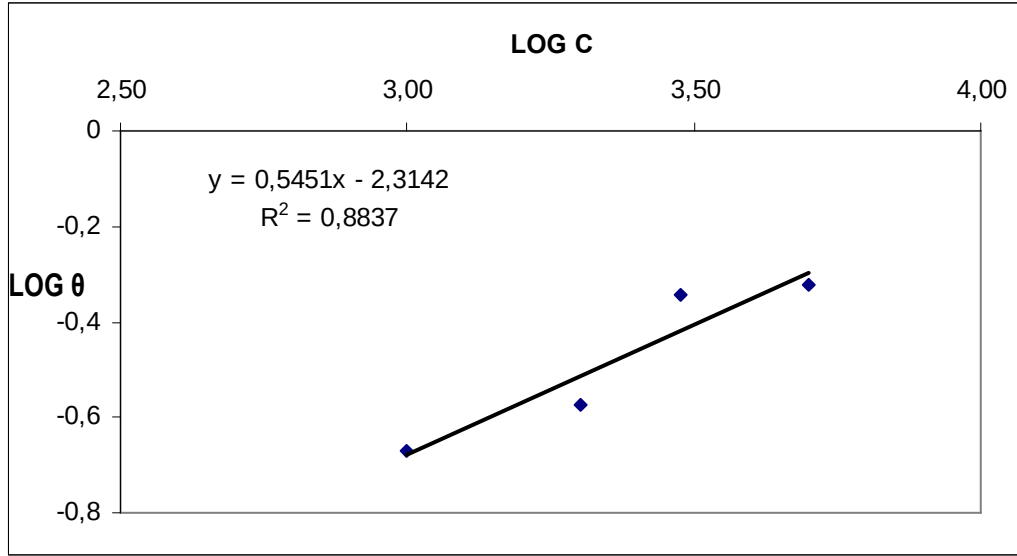
Şekil 4.12. %0,5 HCl + 5000 ppm D-L-aspartik asit çözeltisi içinde $\ln i - 1/T$ grafiği

4.6. L-Asparjin monohidrat

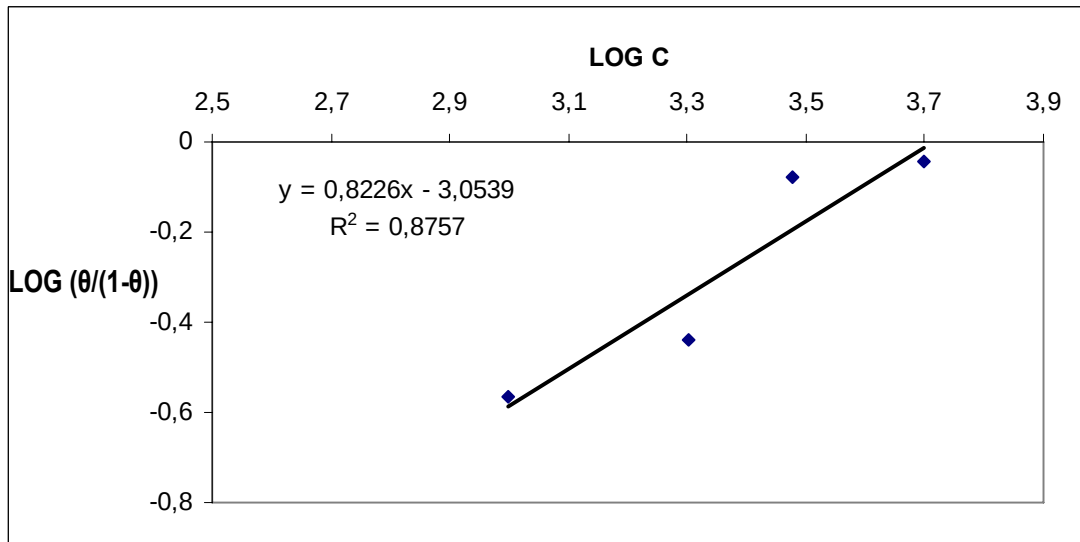
20°C sıcaklıkta, kütlece %0,5 HCl çözeltisine l-asparjin monohidrat ilavesiyle korozyon hızındaki değişimi gözlemek amacıyla ortama 500 – 7500 ppm arasında değişen konsantrasyonlarda l-asparjin monohidrat eklenmiştir. Bu çözeltilerle yapılan potansiyometrik ölçümlerin sonucunda katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Şekil 4.13. 'teki eğrilerden elde edilen sonuçlar çizelge halinde gösterilmiştir.

Çizelge 4.6. 'dan görüleceği gibi, 5000 ppm'e kadar inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon hızı düşmüş, verim yükselmiştir. 5000 ppm'de inhibisyon etkinliği %72'ye ulaşmıştır. 5000 ppm'de 40, 50 ve 60°C gibi yüksek sıcaklıklarda deney yapılmış ve 60°C'de etkinliğin %-17'ye kadar düştüğü gözlenmiştir.

Şekil 4.14. ‘teki adsorpsiyon izoterm grafikleri çizilmiş ve Freundlich izotermine uygun olduğu gösterilmiştir.



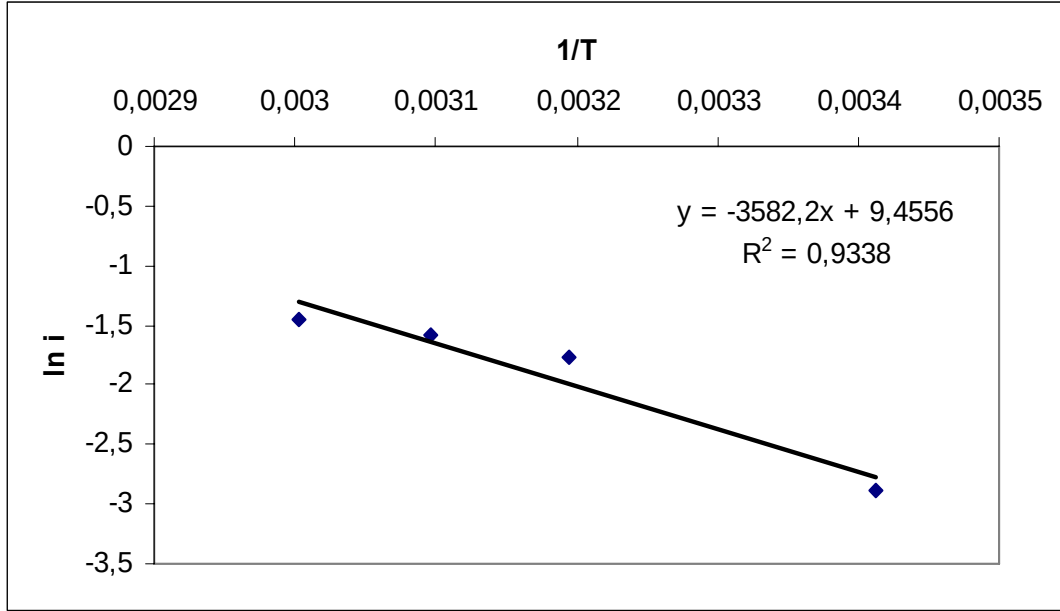
(a)



(b)

Şekil 4.14. a) L-Asparjin monohidrat Freundlich adsorpsiyon izotermi grafiği
b) L-Asparjin monohidrat Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği

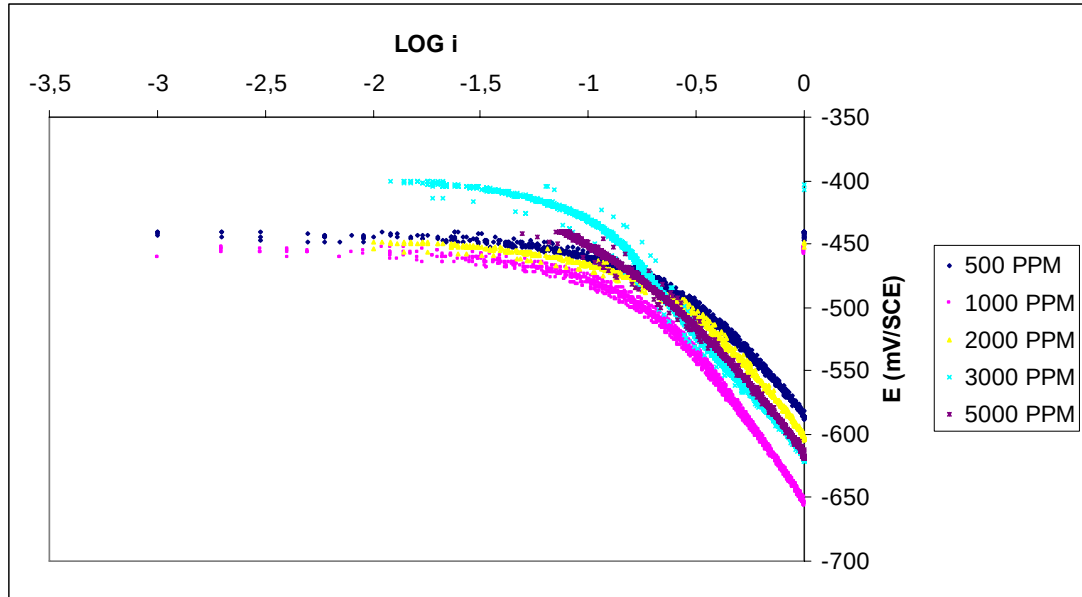
Aktivasyon enerjisini hesaplamak amacıyla 5000 ppm konsantrasyon için çizilen $\ln i - 1/T$ grafiği Şekil 4.15. 'te gösterilmiştir. %0,5 HCl + 5000 ppm L-Asparjin monohidrat çözeltisi içinde aktivasyon enerjisi $E_a = 29\,782$ j/mol olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.15. %0,5 HCl + 5000 ppm L-asparjin monohidrat çözeltisi içinde $\ln i - 1/T$ grafiği

4.7. L-Sistin

L-sistin, 20°C sıcaklıkta, %0,5 HCl çözeltisi içinde inhibisyon etkinliğini belirlemek amacıyla ortama 500 – 5000 ppm arasında değişen konsantrasyonlarda l-sistin ilave edilmiştir. Yapılan ölçümlerin sonucunda elde edilen logaritmik katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.16. 'da gösterilmiştir. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.7. 'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 5000 ppm'e kadar inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon hızı düşmüş, verim yükselmiştir. Ancak 5000 ppm'de bile %55,5 verim aşılammıştır. En yüksek inhibisyon etkinliğinin elde edildiği konsantrasyon olan 5000 ppm'de farklı sıcaklıklarda çalışmalar yapılmıştır. 40, 50 ve 60°C'de sürdürülen deneylerde sıcaklık arttıkça verimin düştüğü gözlenmiştir. 60°C'de etkinlik %7'ye kadar düşmüştür.

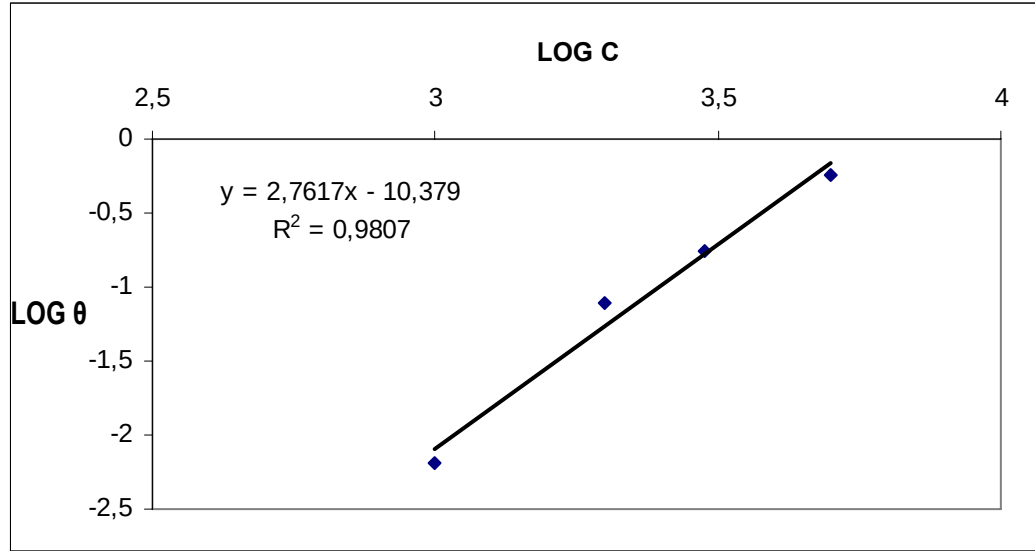


Şekil 4.16. %0,5 HCl ortamında değişen L-sistin konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

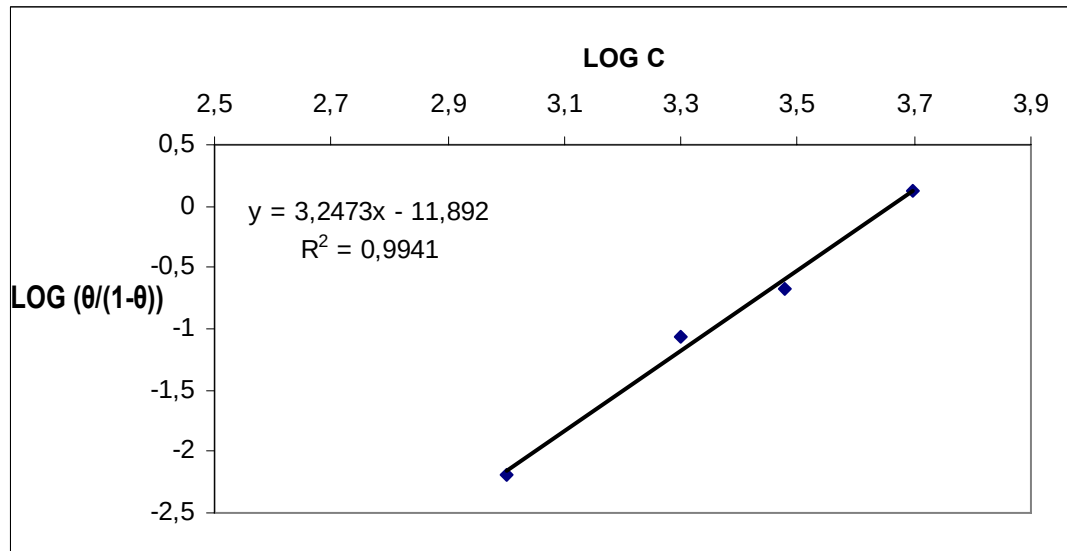
Çizelge 4.7. %0,5 HCl ortamında L-Sistin konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

L-Sistin Kons ppm	T=20°C			T=40°C			T=50°C			T=60°C		
	E _{cor} mV	i mA	İV %	E _{cor} mV	i mA	İV %	E _{cor} mV	i mA	İV %	E _{cor} mV	i mA	İV %
500	-440	0,15	25									
1000	-450	0,144	28									
2000	-450	0,12	40									
3000	-400	0,091	54,5									
5000	-440	0,089	55,5	-415	0,138	31	-410	0,158	21	-420	0,186	7

Şekil 4.17. 'de verilen adsorpsiyon izotermi, L-sistin adsorpsiyonunun Langmuir izoterminde uygun olarak gerçekleştiğini göstermiştir.



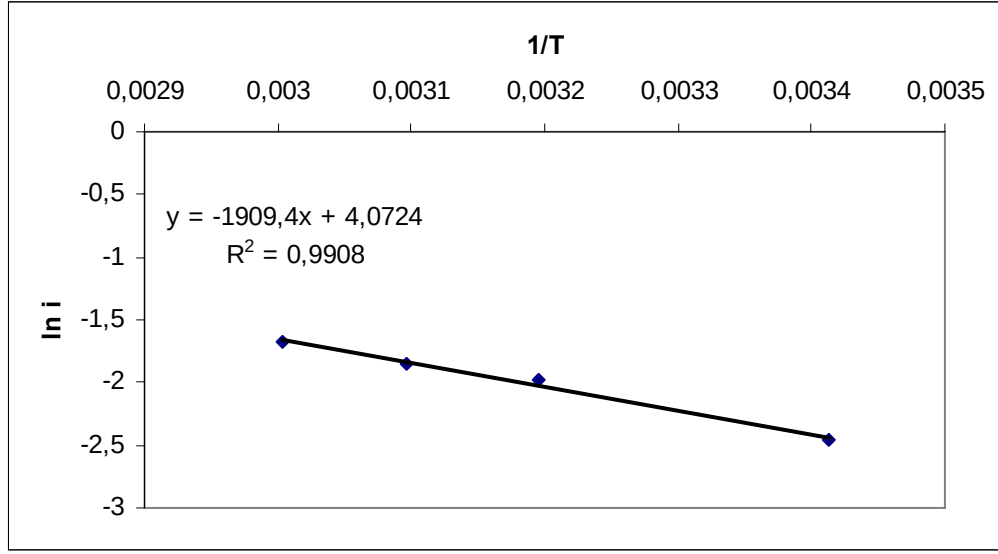
(a)



(b)

Şekil 4.17. a) L-Sistin Freundlich adsorpsiyon izotermi grafiği
b) L-Sistin Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği

Şekil 4.18. 'de gösterilen $\ln i - 1/T$ grafiğinden yararlanılarak %0,5 HCl + 5000 ppm L-Sistin çözeltisi içinde aktivasyon enerjisi $E_a = 15\,875$ j/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 4.18. %0,5 HCl + 5000 ppm L-sistin çözeltisi içinde $\ln i - 1/T$ grafiği

N-asetil-l-sistein, l-metionin, d-l-aspartik asit, l-asparjinmonohidrat ve l-sistin ile yapılan deneylerin sonucunda 1000 ppm'deki inhibitör verimleri aşağıdaki sırada elde edilmiştir:

N-asetil-l-sistein > l-metionin > d-l-aspartik asit > l-asparjinmonohidrat > l-sistin

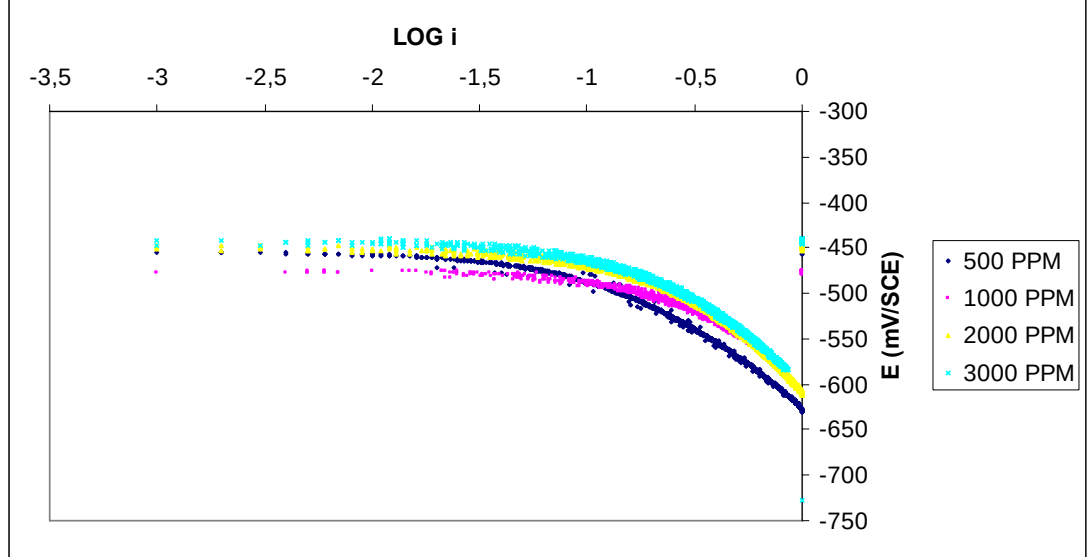
Metal yüzeyinde adsorpsiyon amino asidin yapısına göre farklılık gösterir. Yapısında üçlü bağlar, aromatik halkalar ve azot, oksijen, fosfor, kükürt gibi hetero atomlar bulunan amino asitlerin inhibisyon etkinliği diğerlerine göre daha fazladır. Aromatik halkadaki elektron ve hetero atomlardaki elektron çiftleri metal orbitalleriyle birleşerek adsorpsiyonu kolaylaştırırlar. Hetero atomların etkinlik sırası: $O < N < S < P$ [25–27].

Yapılan deneylerde yapısında N ve S atomlarını bir arada bulunduran n-asetil-l-sistein ve l-metionin en fazla etkinliği göstermiştir. Kiani ve arkadaşlarının yaptığı

Çalışma incelendiğinde bu çalışmada da N ve S atomlarını birlikte bulunduran sistein ve l-metioninin alaninden daha yüksek inhibisyon etkinliğine sahip olduğu gözlenmiştir.

4.8. D-Alanin

D-alaninin, 20°C sıcaklıkta, %0,5 HCl özeltisi içindeki 1010 çeliğinin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliğini belirlemek amacıyla ortama 500 – 3000 ppm arasında değişen konsantrasyonlarda d-alanin ilave edilmiştir. Yapılan ölçümlerin sonucunda katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.19. 'daki gibi çizilmiş ve bu eğrilerden elde edilen sonuçlar izelge 4.8. 'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, en yüksek verim 500 ppm'de elde edilmiş, konsantrasyon arttıkça inhibisyon etkinliği azalmıştır.

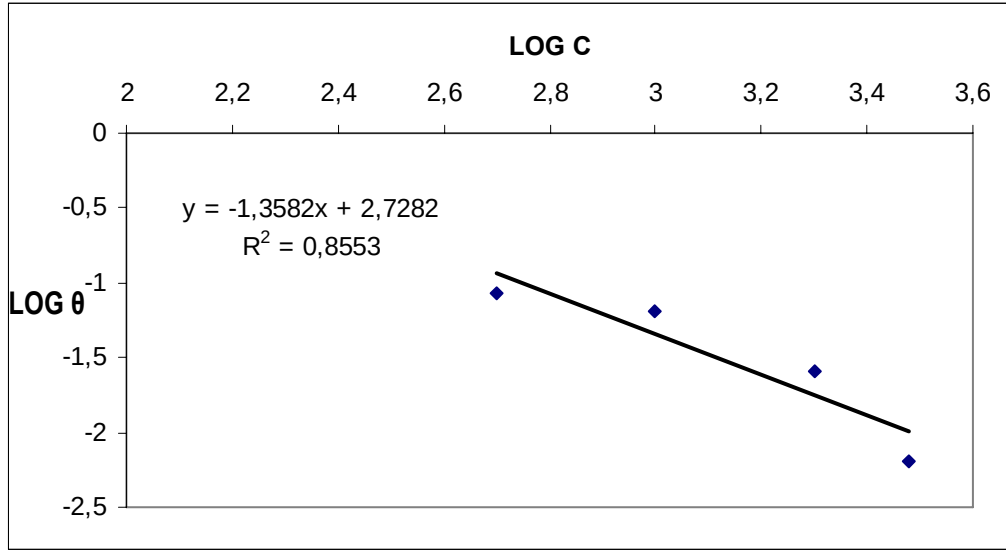


Şekil 4.19. %0,5 HCl ortamında değişen D-alanin konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

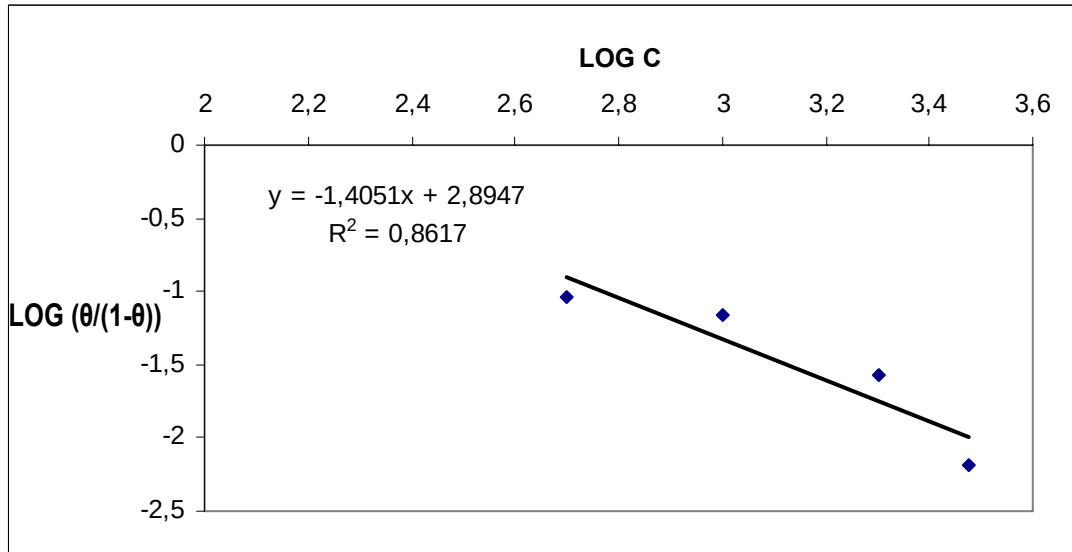
Çizelge 4.8. %0,5 HCl ortamında D-Alanin konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

D-Alanin Kons Ppm	T = 20°C		
	E _{cor} (mV)	i (mA)	İV (%)
500	-455	0,069	65,5
1000	-475	0,075	62,5
2000	-445	0,11	45
3000	-440	0,126	37

Adsorpsiyon izotermi Şekil 4.20. 'de çizilerek Langmuir izotermine uygun olduğu gözlenmiştir.



(a)



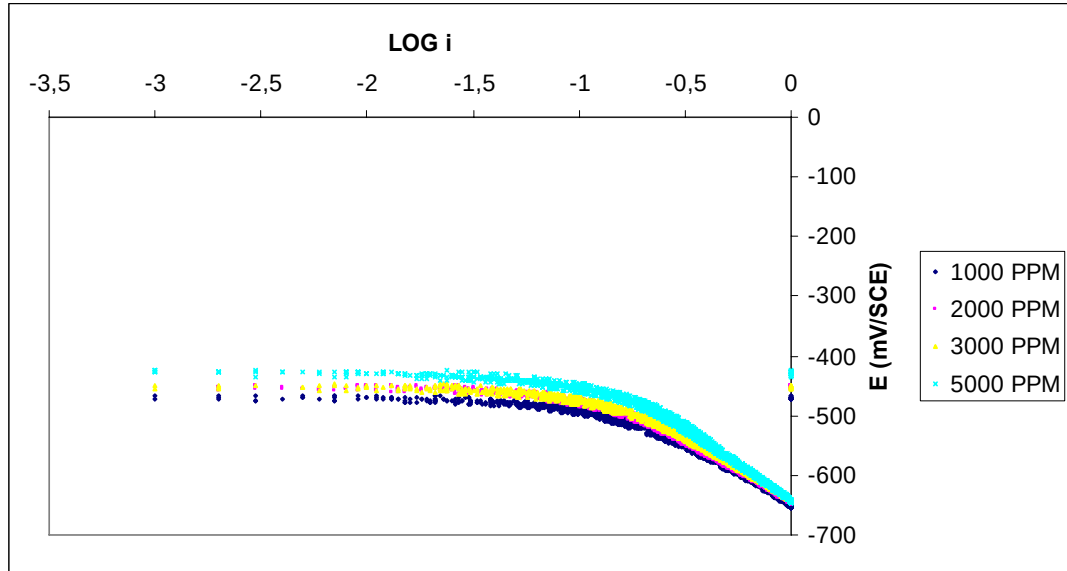
(b)

Şekil 4.20. a) D-Alanin Freundlich adsorpsiyon izotermi grafiği
b) D-Alanin Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği

4.9. L-Sistein Hidroklorür monohidrat

L-sistein hidroklorür monohidratın, 20°C sıcaklıkta, %0,5 HCl çözeltisi içindeki etkinliğini belirlemek amacıyla ortama 1000 – 5000 ppm arasında değişen konsantrasyonlarda l-sistein hidroklorür monohidrat ilave edilmiştir. Elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.21. 'de gösterilmiştir. Hesaplanan inhibitör

verimleri Çizelge 4.9. 'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre, en yüksek verim 1000 ppm'de elde edilmiş, inhibitör konsantrasyonu arttıkça etkinlik azalmıştır.

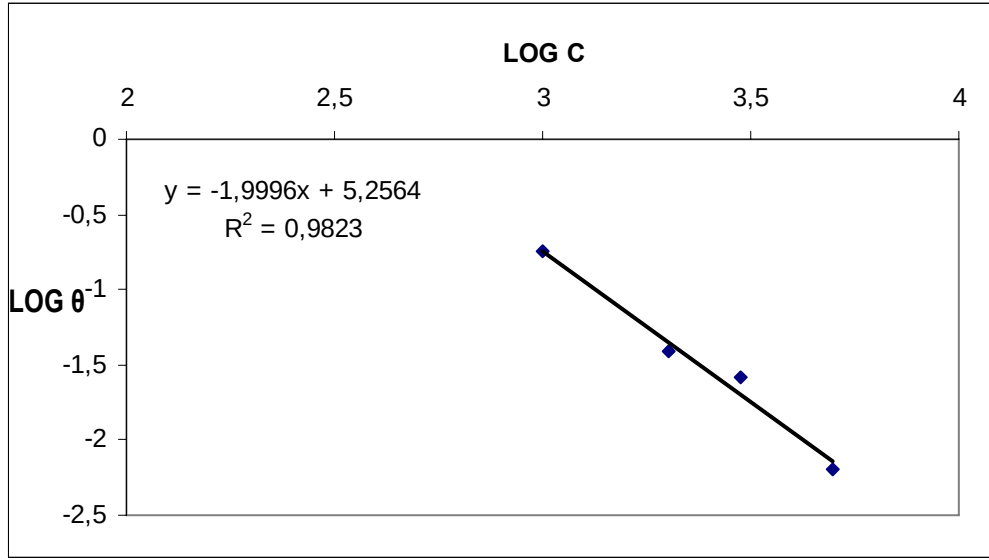


Şekil 4.21. %0,5 HCl ortamında değişen L-sistein hidroklorür monohidrat konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

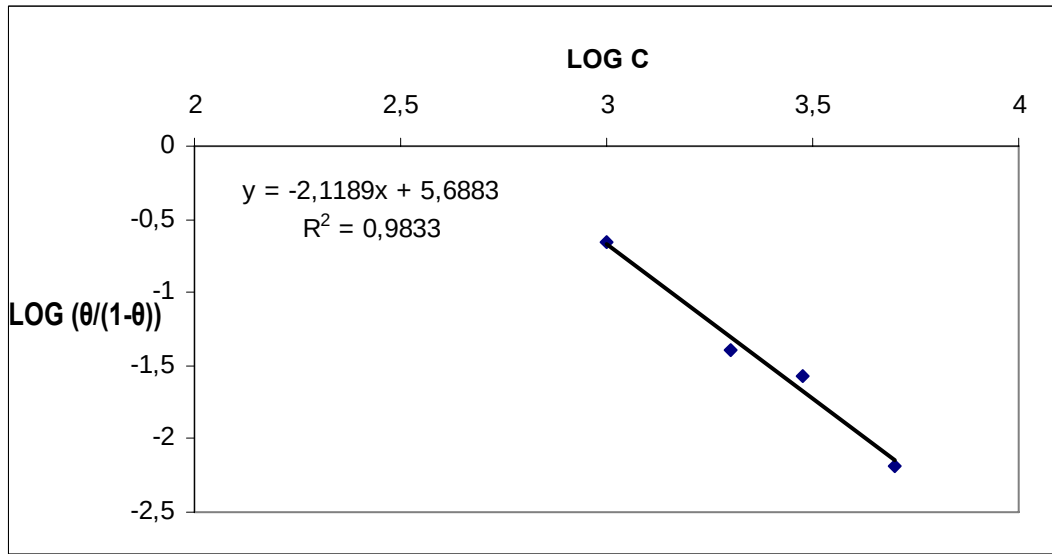
Çizelge 4.9. %0,5 HCl ortamında L-Sistein hidroklorür monohidrat konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

L-Sistein hidroklorür monohidrat Kons Ppm	T = 20°C		
	E _{cor} (mV)	i (mA)	İV (%)
1000	-450	0,079	60,5
2000	-450	0,063	68,5
3000	-450	0,075	62,5
5000	-425	0,1	50

Ayrıca Şekil 4.22. 'den de görüleceği gibi adsorpsiyon Langmuir ve Freundlich izotermine uygun olarak gerçekleşmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.22. a) L-Sisteine hidroklorür monohidrat Freundlich adsorpsiyon izotermi grafiği
 b) L-Sisteine hidroklorür monohidrat Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği

4.10. İnhibitör Karışımları

Uygulamada, farklı metalleri içeren sistemlerde koruma etkisi sağlamak ve inhibitör kombinasyonlarının sinerjistik etkisinden yararlanmak üzere inhibitör karışımları kullanılır. Çalışmanın bu bölümünde, ikili amino asit karışımlarında böyle bir etki olup olmadığını incelemek üzere farklı ikili amino asit karışımlarıyla çalışılmıştır.

Yapılan deneylerin sonucunda yüksek verim elde edilen n-asetil-l-sistein, l-metionin, d-l-aspartik asit, l-asparjin monohidrat ve l-sistin ile ikili karışımlar oluşturulmasına karar verilmiştir. Bu karışımların konsantrasyonları 1000 ppm’de sabit tutulmuştur. Öncelikle 1:1 oranında inhibitör ilave edilerek etkinlikler belirlenmiştir. Hesaplanan verimler kullanılan amino asitlerin 500 ppm ve 1000 ppm’deki verimleriyle karşılaştırılarak sinerjistik etki gösteren karışımlarda farklı oranlar çalışılmıştır.

Sinerjistik etki göstermeyen karışımlar:

N-asetil-l-sistein ve l-metionin tek başlarına yüksek verim sağlamışlardır. Ancak bu amino asitlerin ikili karışımlarında daha düşük inhibisyon etkinlikleri elde edilmiştir. 500 ppm n-asetil-l-sistein + 500 ppm l-metionin ilave edilerek hazırlanan karışım için katodik polarizasyon eğrisi çizilmiş ve inhibitör verimi hesaplanmıştır. Bu sonuca göre, toplam 1000 ppm karışımla % 77 verim elde edilmiştir. Bu etkinlik 500 ppm n-asetil-l-sisteinin % 66, 500 ppm l-metioninin % 56,5’lik verim değerinden fazladır. Ancak her iki amino asitin de 1000 ppm’de sırasıyla % 82,5 ve % 78 olarak belirlenen etkinliklerinden daha düşüktür. Bu yüzden n-asetil-l-sistein + l-metionin karışımıyla çalışmalara devam etmemeye karar verilmiştir.

500 ppm n-asetil-l-sistein + 500 ppm l-asparjin monohidrat, 500 ppm n-asetil-l-sistein + 500 ppm d-l-aspartik asit, 500 ppm n-asetil-l-sistein + 500 ppm l-sistin, 500 ppm l-metionin + 500 ppm l-asparjin monohidrat, 500 ppm l-metionin + 500 ppm d-l-aspartik asit ve 500 ppm l-metionin + 500 ppm l-sistin gibi n-asetil-l-sistein ve l-metionin karışımları için de aynı deneyler yapılmış ve sonuçlar amino asitlerin tek

başlarına gösterdikleri etkinliklerle kıyaslanarak sinerjistik etki gözlenmediği Çizelge 4.10. 'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.10. 500 ppm konsantrasyonlarda N-asetil-L-sistein ve L-metionin içeren ikili karışımların korozyon parametreleri

İnhibitör kons. (ppm)	T = 20°C		
	E _{cor} (mV)	i (mA)	İV (%)
500 ppm N-asetil-L-sistein	-455	0,068	66
500 ppm L-metionin	-440	0,087	56,5
500 ppm L-asparjin monohidrat	-460	0,16	20
500 ppm D-L-aspartik asit	-460	0,12	40
500 ppm L-sistin	-440	0,15	25
500 ppm N-asetil-L-sistein + 500 ppm L-metionin	-435	0,046	77
500 ppm N-asetil-L-sistein + 500 ppm L-asparjin monohidrat	-425	0,059	70,5
500 ppm N-asetil-L-sistein + 500 ppm D-L-aspartik asit	-420	0,04	80
500 ppm N-asetil-L-sistein + 500 ppm L-sistin	-430	0,052	74
500 ppm L-metionin + 500 ppm L-asparjin monohidrat	-435	0,052	74
500 ppm L-metionin + 500 ppm D-L-aspartik asit	-435	0,076	62
500 ppm L-metionin + 500 ppm L-sistin	-420	0,054	73

Sinerjistik etki gösteren karışımlar:

D-L-aspartik asit, l-asparjin monohidrat ve l-sistin tek başlarına en yüksek verimlerini 5000 ppm’de sağlamışlardır. 500 ppm konsantrasyonda ise sırasıyla % 40, % 20 ve % 25 gibi oldukça düşük verimler elde edilmiştir. Ancak bu amino asitlerin 1:1 oranındaki ikili karışımlarında çalışıldığında verimlerin yükseldiği gözlenmiş ve farklı oranlarda oluşturulan karışımlarda da çalışmalar yapılmasına karar verilmiştir.

D - L – Aspartik Asit + L – Asparjin monohidrat Karışımı

500 ppm d-l-aspartik asit + 500 ppm l-asparjin monohidrat ilave edilerek yapılan deneyin sonucunda katodik polarizasyon eğrisi çizilmiş ve bu karışımın verimi %65,5 olarak elde edilmiştir. Bu değer 500 ppm d-l-aspartik asitin %40, 500 ppm l-asparjin monohidratın %20’lik verim değerinden fazladır. Ayrıca her iki amino asitin 1000 ppm’deki %57,5 ve %35’lik inhibisyon etkinliklerinden de fazladır.

D-l-aspartik asit ve l-asparjin monohidrat 1:1 oranında karıştırıldığı zaman yüksek verim edilmesinin sonucunda oran değiştirilerek deneyler yapılmıştır. 250 ppm d-l-aspartik asit + 750 ppm l-asparjin monohidrat ilave edilerek yapılan deney sonucunda ve 250 ppm l-asparjin monohidrat + 750 ppm d-l-aspartik asit eklenerek yapılan deney sonucunda katodik polarizasyon eğrileri çizilmiştir.

Katodik polarizasyon eğrilerinden bulunan sonuçlara göre, 250 ppm d-l-aspartik asit + 750 ppm l-asparjin monohidrat karışımında %60,5, 250 ppm l-asparjin monohidrat + 750 ppm d-l-aspartik asit karışımında %62 verim elde edilmiştir. Bütün sonuçlar Çizelge 4.11. ‘de verilmiştir.

D-l-aspartik asit + l-asparjin monohidrat karışımlarıyla yapılan deneylerde en yüksek verim 500 ppm d-l-aspartik asit + 500 ppm l-asparjin monohidrat karışımında elde edilmiştir.

Çizelge 4.11. %0,5 HCl ortamında D-L-aspartik asit + L-asparjin monohidrat ilavesine bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

inhibitör kons. (ppm)	T=20 °C		
	E _{cor}	<i>i</i>	İV
	mV	mA	%
500 ppm D-L-aspartik asit	-460	0,12	40
500 ppm L-asparjin monohidrat	-460	0,16	20
500 ppm D-L-aspartik asit+ 500 ppm L-asparjin monohidrat	-435	0,069	65,5
250 ppm D-L-aspartik asit+ 750 ppm L-asparjin monohidrat	-450	0,079	60,5
750 ppm D-L-aspartik asit+ 250 ppm L-asparjin monohidrat	-442	0,076	62

D - L – Aspartik Asit + L – Sistin Karışımı

%0,5 HCl çözeltisi içindeki 1010 çeliğinin korozyonunu önlemek için 500 ppm d-l-aspartik asit + 500 ppm l-sistin ilave edilmiştir. Yapılan deney sonucunda çizilen katodik polarizasyon eğrisinin okunmasıyla elde edilen sonuçlara göre, 500 ppm d-l-aspartik asit + 500 ppm l-sistin karışımı %61 verim sağlamıştır. Bu değer d-l-aspartik asitin 500 ppm'deki %40, 1000 ppm'deki %57,5 ve l-sistin 500 ppm'deki %25, 1000 ppm'deki %28 verim değerinden yüksektir.

D-l-aspartik asit ve l-sistin 1:1 oranında karıştırıldığı zaman yüksek verim edilmesinin sonucunda oran değiştirilerek deneyler yapılmıştır. 250 ppm d-l-aspartik asit + 750 ppm l-sistin ve 250 ppm l-sistin + 750 ppm d-l-aspartik asit eklenerek yapılan deney sonucunda katodik polarizasyon eğrileri çizilmiştir.

Katodik polarizasyon eğrilerinden bulunan sonuçlara göre, 250 ppm d-l-aspartik asit + 750 ppm l-sistin karışımında %56,5, 250 ppm l-sistin + 750 ppm d-l-aspartik asit karışımında %68,5 verim elde edilmiştir. Bütün sonuçlar Çizelge 4.12. 'de verilmiştir.

D-l-aspartik asit + l-sistin karışımlarıyla yapılan deneylerde en yüksek verim 750 ppm d-l-aspartik asit + 250 ppm l-sistin karışımında elde edilmiştir.

Çizelge 4.12. %0,5 HCl ortamında D-L-aspartik asit + L-sistin ilavesine bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

inhibitör kons. (ppm)	T=20 °C		
	E _{cor}	<i>i</i>	İV
	mV	mA	%
500 ppm D-L-aspartik asit	-460	0,12	40
500 ppm L-sistin	-440	0,15	25
500 ppm D-L-aspartik asit+ 500 ppm L-sistin	-440	0,078	61
250 ppm D-L-aspartik asit+ 750 ppm L-sistin	-430	0,087	56,5
750 ppm D-L-aspartik asit+ 250 ppm L-sistin	-445	0,063	68,5

L – Asparjin monohidrat + L – Sistin Karışımı

İnhibitör olarak 500 ppm l-asparjin monohidrat + 500 ppm l-sistin karışımının kullanılmasıyla gerçekleştirilen deney verileriyle katodik polarizasyon eğrisi çizilmiş ve hesaplamalar yapılmıştır. Bu sonuçlara göre, 500 ppm l-asparjin monohidrat + 500 ppm l-sistin karışımı ile %78 verim elde edilmiştir. Bu değer 500 ppm l-asparjin monohidratın %20, 500 ppm l-sistin %25, 1000 ppm l-asparjin monohidratın %35 ve 1000 ppm l-sistin %28 verim değerinden fazladır.

1:1 oranında karıştırılan l-asparjin monohidrat ve l-sistin karışımındaki miktarları değiştirilerek yapılan deneylerde elde edilen katodik polarizasyon eğrilerinde korozyon hızının hesaplanmasıyla bulunan sonuçlara göre, 250 ppm l-asparjin monohidrat + 750 ppm l-sistin karışımında %66, 250 ppm l-sistin + 750 ppm l-asparjin monohidrat karışımında %80,5 verim elde edilmiştir. Bütün sonuçlar Çizelge 4.13. 'te verilmiştir.

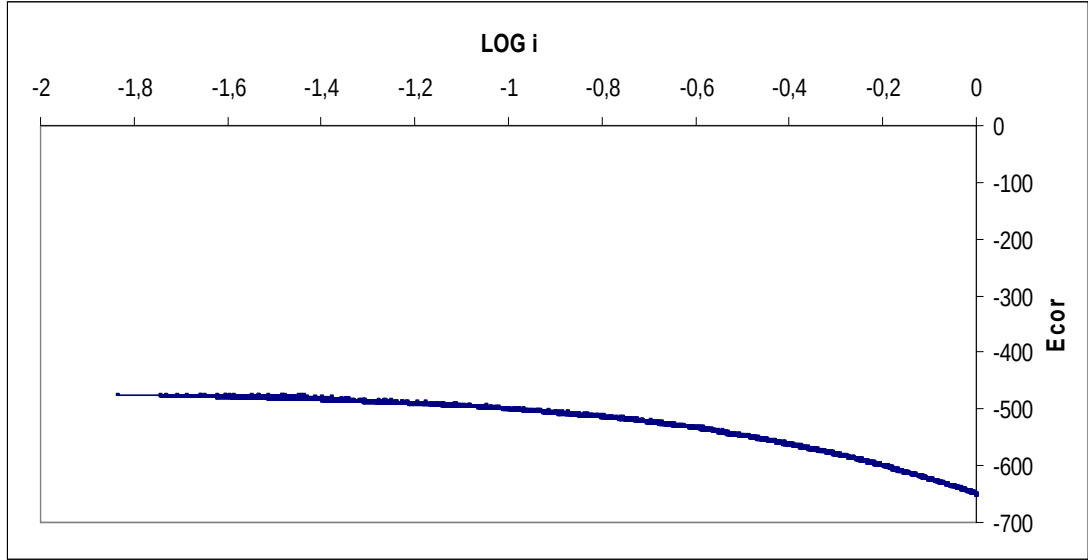
L-asparjin monohidrat + l-sistin karışımlarıyla yapılan deneylerde en yüksek verim 750 ppm l-asparjin monohidrat + 250 ppm l-sistin karışımında elde edilmiştir.

Çizelge 4.13. %0,5 HCl ortamında L-asparjin monohidrat + L-sistin ilavesine bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

inhibitör kons. (ppm)	T=20 °C		
	Ecor	<i>i</i>	iv
	mV	mA	%
500 ppm L-asparjin monohidrat	-460	0,16	20
500 ppm L-sistin	-440	0,15	25
500 ppm L-asparjin monohidrat+ 500 ppm L-sistin	-420	0,044	78
250 ppm L-asparjin monohidrat+ 750 ppm L-sistin	-455	0,068	66
750 ppm L-asparjin monohidrat+ 250 ppm L-sistin	-440	0,039	80,5

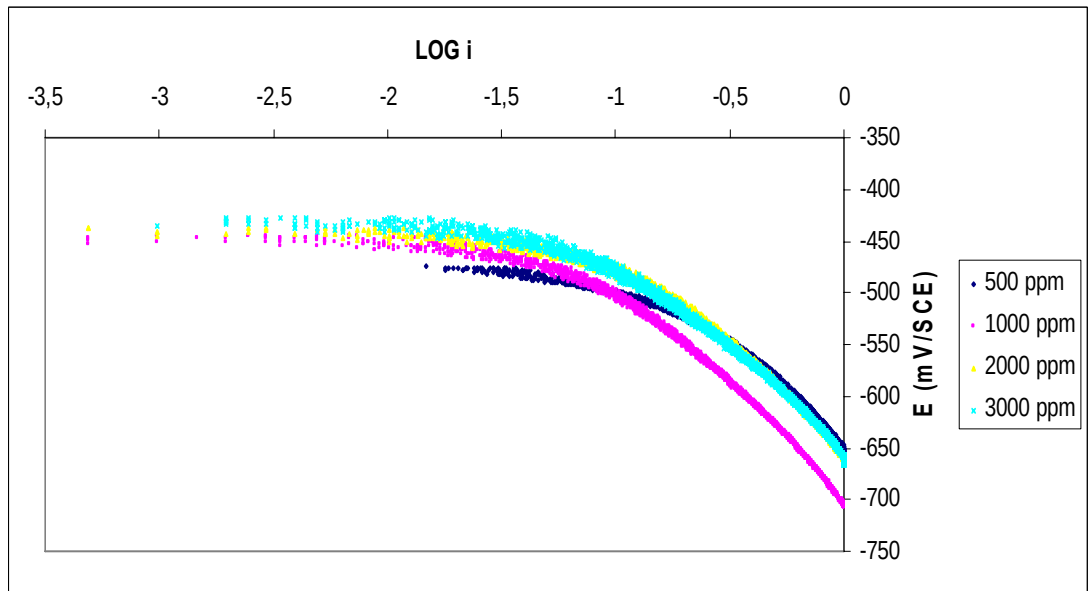
4.11. %0,5 H₂SO₄ Çözeltisinde 1010 Çeliğinin Korozyon Parametreleri

1010 çeliğinin %0,5 HCl çözeltisi içindeki korozyonunda inhibisyon etkinliği yüksek olan N-Asetil-L-Sistein ve L-Metioninin %0,5 H₂SO₄ ortamındaki etkinliklerini belirlemek amacıyla deneysel çalışmalar yapılmıştır. Verimlerin hesaplanabilmesi için ilk olarak inhibitörsüz ortamdaki korozyon hızı Şekil 4.23'te elde edilen katodik polarizasyon eğrisi yardımıyla 0,18 mA olarak bulunmuştur.



Şekil 4.23. %0,5 H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen katodik polarizasyon eğrisi

N-Asetil-L-Sistein için 500-3000 ppm konsantrasyon aralığında yapılan deneylerin sonucunda Şekil 4.24. 'teki katodik polarizasyon eğrisi elde edilmiştir.



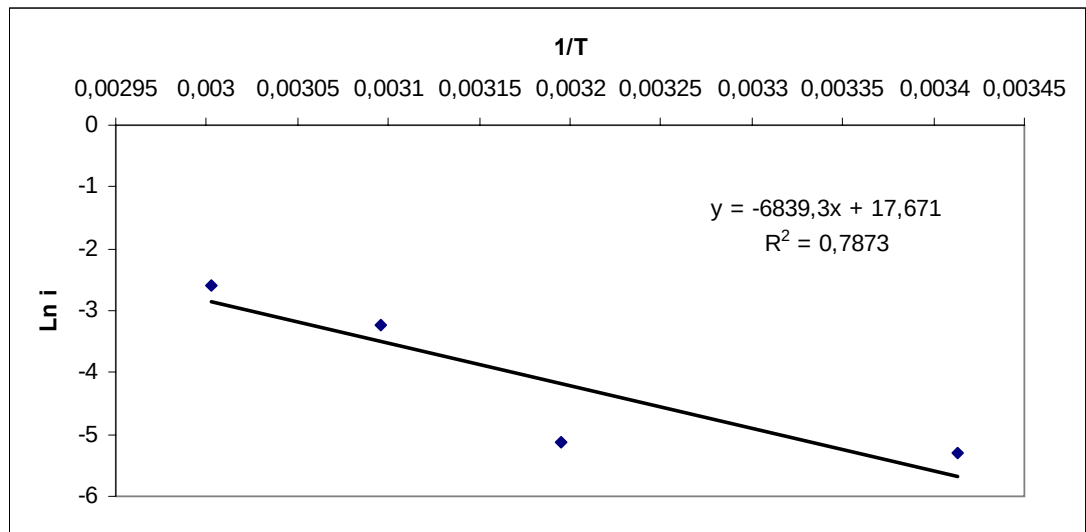
Şekil 4.24. %0,5 H_2SO_4 ortamında değişen N-asetil-L-sistein konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

En yüksek verim %65 olarak hesaplanmış ve 2000 ppm konsantrasyonda farklı sıcaklıklarda çalışmalar yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.14. 'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.14. %0,5 H₂SO₄ ortamında N-Asetil-L-sistein konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

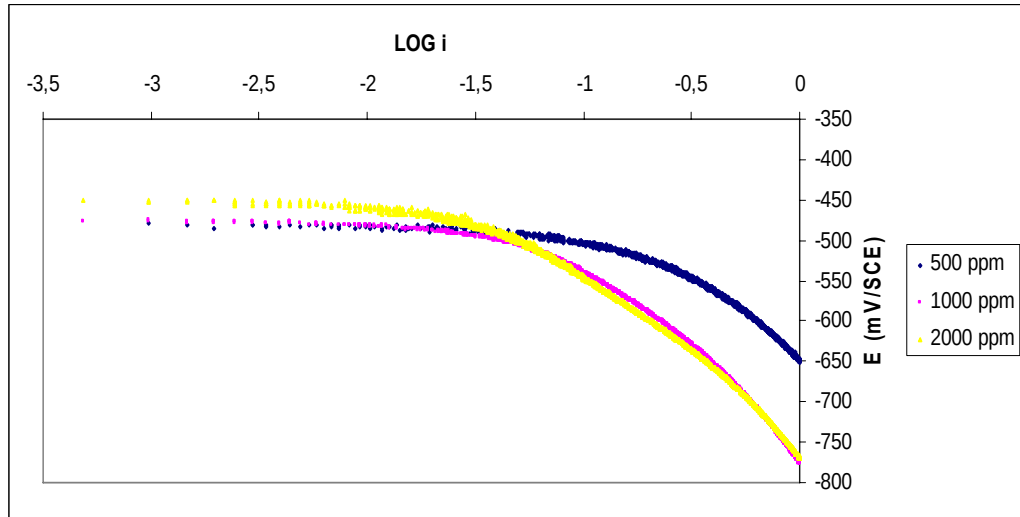
N-As.- L-sis. Kons ppm	T=20°C			T=40°C			T=50°C			T=60°C		
	Ecor mV	i mA	İV %	Ecor mV	i mA	İV %	Ecor mV	i mA	İV %	Ecor mV	i mA	İV %
500	-447	0,13	28									
1000	-444	0,085	53									
2000	-437	0,071	61	-440	0,132	26,7	-428	0,155	13,9	-423	0,174	3,3
3000	-427	0,063	65									

Ayrıca %0,5 H₂SO₄ + 2000 ppm N-asetil-L-sistein çözeltisi için Şekil 4.25. 'teki Ln i – 1/T grafiği çizilmiştir.



Şekil 4.25. %0,5 H₂SO₄ +2000 ppm N-asetil-L-sistein çözeltisi içinde Ln İ-1/T grafiği

L-Metionin için 500-2000 ppm konsantrasyon aralığında yapılan deneylerin sonucunda Şekil 4.26. 'daki katodik polarizasyon eğrileri çizilmiştir.



Şekil 4.26. %0,5 H₂SO₄ ortamında değişen L-metionin konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

En yüksek verim 2000 ppm'de %71 olarak elde edilmiş ve 2000 ppm konsantrasyonda farklı sıcaklıklarda çalışmalar yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.15. 'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.15. %0,5 HCl ortamında L-Metionin konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

L-Metionin Kons ppm	T=20°C			T=40°C			T=50°C			T=60°C		
	E _{cor} mV	i mA	İV %	E _{cor} mV	i mA	İV %	E _{cor} mV	i mA	İV %	E _{cor} mV	i mA	İV %
500	-478	0,129	28,3									
1000	-475	0,09	50									
2000	-449	0,0525	71	-480	0,138	23	-461	0,16	10	-499	0,17	5,7

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada, 1010 çeliğinin asidik ortamdaki korozyonunu önlemek amacıyla çeşitli amino asitlerle deneyler gerçekleştirilmiştir. %0,5 HCl (hidroklorik asit) çözeltisine 100–5000 ppm konsantrasyon aralığında inhibitörler eklenmiş, korozyon hızları ve inhibitör verimleri hesaplanmıştır. En yüksek verimin elde edildiği konsantrasyonda 20, 40, 50, 60°C sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Çalışılan inhibitörler; L-metionin, L-asparjin monohidrat, D-L-aspartik asit, L-sistin, L-sistein hidroklorür monohidrat, N-asetil-L-sistein, L-arjinin, L-histidin, L-leucine, D-alanin, D-fenilalanin, Glisin ve L-valin'dir.

Inhibitör olarak amino asitlerin kullanılmasının temel nedeni ucuz olmalarıdır. Mühendislik çalışmalarında maliyetin düşük olması istenir. Amino asitler, ucuz olmalarının yanı sıra sulu ortamda tamamen çözünebilmeleri ve yüksek saflıkta hazırlanabilir olmalarından dolayı düşük miktarında yüksek verim sağladıkları için tercih edilmektedir [8].

Çeliğin ve demirin asidik çözeltide korozyon hızını azaltan amino asitler vardır. Bu amino asitler; moleküller arasında çoklu bağlar oluşturan ve metal yüzeyinde adsorpsiyonu sağlayan oksijen, kükürt ve azot heteroatomları içerir. Amino asitlerin adsorpsiyonunun fonksiyonel grupların fizikokimyasal özelliklerine ve atomun elektron yoğunluğuna bağlı olduğu görülmüştür [25]. Yapılan deneylerde, en yüksek inhibisyon etkisini yapısında kükürt bulunduran L-metionin ve N-asetil-L-sistein göstermiştir. Bu inhibitörlerle 1000 ppm'de yaklaşık %80 etkinlik elde edilmiştir.

Kullanılan diğer amino asitlerle yüksek verimler gözlenememiştir. D-L-aspartik asit ve L-asparjinmonohidratla %70 verime ancak 5000 ppm konsantrasyonda ulaşılabilmiştir. L-sistinde verim çok daha düşük değerlerde kalırken, D-alanin ve L-sistein hidroklorür monohidratta konsantrasyon artışıyla birlikte korozyon hızı da artarak verimde düşüşe neden olmuştur.

Farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda, sıcaklık artışı sonucunda fiziksel adsorpsiyonun düşmesi ile, literatür çalışmalarındakine benzer şekilde sıcaklık arttıkça inhibisyon veriminin düştüğü gözlenmiştir.

Amino asitlerin inhibisyonu adsorpsiyonla gerçekleştiği için diğerlerine göre daha yüksek verim elde edilen N-asetil-L-sistein, L-metionin, D-L-aspartik asit, L-asparjin monohidrat ve L-sistin için adsorpsiyon izotermi çizilmiş ve metal yüzeyindeki adsorpsiyonun Freundlich ve Langmuir izotermine uygun olduğu görülmüştür.

İnhibitörlerin $\ln i-1/T$ grafikleri çizilerek Arrhenius eşitliği yardımıyla aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. İnhibitörsüz ortam için hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri, inhibitör ilave edilen ortam için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinden daha düşüktür. Aktivasyon enerjisinin yüksek olması reaksiyonun gerçekleşmesinin daha zor olduğunu göstermektedir. Yani metalin çözünmesinin zorlaşmış, korozyon olayının yavaşlamış olduğunu kanıtlar.

Amino asitlerin ikili karışımlarıyla yapılan çalışmalarda, kullanılan inhibitörlerin tek başlarına verimleri göz önünde bulundurularak etkinlikleri değerlendirilmiştir. D-L-aspartik asit + L-asparjin monohidrat, D-L-aspartik asit + L-sistin, L-asparjin monohidrat + L-sistin karışımlarında verimde artış olduğu gözlenmiştir. Bu ikili karışımlarda, D-L-aspartik asit ve L-asparjin monohidratın yapısında bulunan azot atomunun L-sistin yapısında bulunan kükürt atomuyla birleşmesi sonucu sinerjistik etki elde edilmiştir. Ayrıca bu amino asitlerin metal yüzeyinde adsorplandıkları aktif bölgelerin farklı olduğu ve bu özelliklerinden dolayı karışım halinde metal yüzeyini daha çok kaplayarak etkin koruma sağladıkları düşünülmüştür.

Daha sonra HCl çözeltisinde yüksek verim elde edilen amino asitler olan N-asetil-L-sistein ve L-metionin ile H_2SO_4 çözeltisinde deneyler yapılmış ve en yüksek verim L-metioninin 2000 ppm konsantrasyonunda %71 olarak elde edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda sıcaklık artışıyla birlikte korozyon hızlarının da arttığı gözlenmiştir.

Ayrıca her iki çözelti için inhibitörsüz ortamda yapılan deneyler sonucunda klorür iyonlarının korozyon etki göstererek korozyon hızında artışa neden olduğu görülmüştür.

1010 çeliği için daha sonra yapılacak olan çalışmalarda H_2SO_4 çözeltisinde daha fazla amino asitle ve bu amino asitlerin ikili karışımlarıyla çalışılabilir. Yapısında kükürt atomu bulunan amino asitler veya azot ve kükürt atomlarını bir arada bulunduran diğer inhibitörler kullanılarak deneyler yapılabilir. Ayrıca nitrik asit, sülfamik asit gibi farklı ortamlarda inhibisyon çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Fontana, M. G., "Corrosion Engineering", **McGRAW-HILL**, New York, 4-5, 499-503, (1986).
2. Çifter, C., "Alüminyumun Sodyum Klorürlü Ortamlarda Çukur Oluşma ve Kritik Çukur Oluşma Potansiyellerinin Potansiyostatik Yöntemle Belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 5-6, 21-22, (1986).
3. Yalçın H., Koç, T., "Mühendisler İçin Korozyon", **TMMOB Kimya Mühendisleri Odası**, Ankara, 1-17 (1998).
4. Yalçın, H., Koç, T., "Korozyon ve Katodik Koruma", **Gazi Üniversitesi**, Ankara, 15-22 (1995).
5. Talbot, D., Talbot, J., "Corrosion Science and Technology", **CRC Press**, New York, 95-119 (1998).
6. Yalçın H., Koç, T., "Betonarme Demirlerinin Korozyonu ve Önlenmesi", **Gazi Üniversitesi**, Ankara, 173-177 (2004).
7. Trethewey, K. R., Chamberlain, J., "Corrosion for Science and Engineering", **Longman**, Southampton, 286-292, (1995).
8. Üneri, S., "Korozyon, ve Önlenmesi", **Korozyon Derneği**, Ankara, 246-249 (1998).
9. Maayta, A. H., Al-Rawashdeh, N. A. F., "Inhibition of acidic corrosion of pure aluminum by some organic compounds", **Corrosion Science**, 1129-1140, (2004).
10. Olivares, O., Likhanova N. V., Gomez, B., Navarrete, J., Llanos-Serrano, M. E., Arce, E., Hallen, J. M., "Electrochemical and XPS studies of decylamides of α -amino acids adsorption on carbon steel in acidic environment", **Applied Surface Science** 252:2894-2909(2006).
11. Uyar, T., "Organik Kimya", **Palme Yayıncılık**, Ankara, 485-488, (1998).
12. Yanardağ, T., "Çinkonun Sulu Çözeltilerindeki Korozyonuna Organik Maddelerin Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 23, (2004).
13. İnternet: Ankara Üniversitesi "Korozyon"
papyrus.ankara.edu.tr/tez/FenBilimleri/Yuksek_Lisans_Tezleri/2004/FY2004_151/b%F6l%FCm2.pdf (2004).

14. Topal, E., "Bazı Amino Asitlerin Sulu Çözeltilerde Paslanmaz Çeliğin Korozyonu Üzerine İnhibitör Etkilerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 8-10, 28, 35-37, (2007).
15. Kelly, R. G., Scully, J. R., Shoesmith D. W., Buchheit, R. G., "Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering", **Marcel Dekker**, New York, 4-6, (2003).
16. Şahin, A., "Yakıt Hücrelerinde Kullanılmak Üzere Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı Kompozit Membran Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 55-56, (2007).
17. Barsoukov, E., Macdonald, J. R., "Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications", **Wiley-Interscience**, 344-345, (2005).
18. Marcus, P., "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice", **Marcel Dekker**, New York, 19-25, (2002).
19. Geankoplis, C. J., "Transport Processes and Unit Operations", **Prentice-Hall**, New Jersey, 698-699, (1993).
20. Turan, A. Y., "Düşük Karbonlu Çeliğin Sodyum Klorürlü Ortamlarda Çukur Oluşma ve Kritik Çukur Oluşma Potansiyellerinin Potansiyostatik Yöntemle Belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 32-33, (1988).
21. Ashassi-Sorkhabi, H., Majidi, M. R., Seyyedi, K., "Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution" **Applied Surface Sci.**, 225:176-185(2004).
22. Ferreira, E.S., Giacomelli, C., Giacomelli, F. C., Spinelli, A., "Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel" **Materials Chemistry and Physics** 83:129-134(2004).
23. Hassan, H. H., "Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives Part II : Time and temperature effects and thermodynamic treatments", **Electrochimica Acta**, 1722-1730, (2007).
24. Branzoi, V., Golgovici, F., Branzoi, F., "Aluminium corrosion in hydrochloric acid solutions and the effect of some organic inhibitors", **Materials Chemistry and Physics**, 122-131, (2002).
25. Ashassi-Sorkhabi, H., Ghasemi, Z., Seifzadeh, D., "The inhibition effect of some amino acids towards the corrosion of aluminum in 1M HCl + 1M H₂SO₄ solution", **Applied Surface Science**, 409-418, (2004).

26. Alam, N. K., "Thermodynamic and quantum chemistry characterization of the adsorption of triazole derivatives during Muntz corrosion in acidic and neutral solutions", *Applied Surface Science*, 4570-4577, (2007).
27. Tebbji, K., Aouniti, A., Benkaddour, M., Oudda, H., "New bipyrazolic derivatives as corrosion inhibitors of steel in 1M HCl", *Progress in Organic Coatings*, 54:170-174 (2005).
28. Kiani, M. A., Mousavi, M. F., Ghasemi, S., Shamsipur, M., Kazemi, S. H., "Inhibitory effect of some amino acids on corrosion of Pb – Ca – Sn alloy in sulfuric acid solution", *Corrosion Science*, 1-11, (2008).
29. Zerfaoui, M., Oudda, H., Hammouti, B., Kertit, S., Benkaddour, M., "Inhibition of corrosion of iron in citric acid media by aminoacids", *Progress in Organic Coatings*, 134-138, (2004).
30. Bereket, G., Yurt, A., "The inhibition effect of amino acids and hydroxy carboxylic acids on pitting corrosion of aluminum alloy 7075", *Corrosion Science*, 1179-1195, (2001).
31. Solmaz, R., Kardaş, G., Yazıcı, B., Erbil, M., "Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media", *Colloids and Surfaces*, 7-17, (2008).
32. Silva, B. A., Agostinho, S. M. L., Barcia, O. E., Cordeiro, G. G. O., D'Elia, E., "The effect of cysteine on the corrosion of 304L stainless steel in sulphuric acid", *Corrosion Science*, 3668-3674, (2006).
33. Hammouti, B., Aouniti, A., "L-Methionine methyl ester hydrochloride as a corrosion inhibitor of iron in acid chloride solution", *Corrosion Science*, 411-416, (1995).
34. Barouni, K., Bazzi, L., Salghi, R., Mihit, M., Hammouti, B., Albourine, A., El Issami, S., "Some amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid solution", *Materials Letters*, 1-7, (2008).
35. Levenspiel, O., "Chemical Reaction Engineering", *John Wiley & Sons*, New York, 26-27, (1999).

ÖZGEÇMİŞ**Kişisel Bilgiler**

Soyadı, adı : BADİOĞLU, Nurgül
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 09.04.1983 Kastamonu
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (536) 446 21 44
e-mail : nurgul1907@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi	2005
Lise	Mustafa Kaya Anadolu Lisesi	2001

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2007	Dinçsa İlaç	Kalite Güvence Sorumlusu

Yabancı Dil

İngilizce