

**ASİT ÇÖZELTİSİ İÇİNDE ALÜMİNYUMUN KOROZYONUNUN
AMİNOASİTLERLE KONTROLÜ**

Gözde İNAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2013
ANKARA**

Gözde İNAL tarafından hazırlanan “ASİT ÇÖZELTİSİ İÇİNDE ALÜMİNYUMUN KOROZYONUNUN AMİNOASİTLERLE KONTROLÜ” 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 olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Yrd. Doç. Dr. Aylin AYTAÇ

.....

Kimya Anabilim Dalı, G.Ü.

Tez Savunma Tarihi: 20/06/2013

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

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

.....

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.

Gözde İNAL

**ASİT ÇÖZELTİSİ İÇİNDE ALÜMİNYUMUN KOROZYONUNUN
AMİNOASİTLERLE KONTROLÜ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Gözde İNAL

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2013**

ÖZET

Bu çalışmada alüminyumun kullanıldığı sistemlerde sitrik asit kullanımı sırasında meydana gelen korozyon olayının önlenmesi amaçlanmıştır. Alüminyumun korozyonunu önlemek için, kütlece %0,5 sitrik asit çözeltisi içinde L-Arginine, L- Asparagin Monohydrat, D- Mandelic Acid, DL- Methionine, D-Valine, L-Leucin, D-Phenylalanine, N-Asetil-L-Cysteine, L- Cysteinhydrochloride ve L-Aspartic Acid inhibitörleri ile çalışılmıştır. Tafel ekstrapolasyonu ve Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmiş ve inhibitör verimleri hesaplanmıştır.

İnhibitör etkinliğinin adsorpsiyona katılan fonksiyonel grupların elektron yoğunluğu ile ilişkili oluşu ve bu inhibitörlerin etkinlikleri bir sıralama ile verilecek olursa L-Arginine > L- Asparagin Monohydrat >D- Mandelic Acid > DL- Methionine > D-Valine > L-Leucin > D-Phenylalanine >N-Asetil-L-Cysteine sırasını izlediği saptanmıştır. Ayrıca bazı inhibitörlerin katodik inhibitör olarak davranış gösterdikleri bulunmuştur. 25°C sıcaklıkta yüksek verime sahip bu inhibitörlerin daha yüksek sıcaklıklardaki etkinliklerinin incelenmek amacıyla 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda çalışılmış ve yüksek sıcaklarda da diğer inhibitörlere göre daha etkili oldukları belirlenmiştir. Verimi belli bir değerin üstünde olan bazı inhibitörlerin farklı konsantrasyonlardaki etkinliklerini de

incelemek amacıyla 25°C sıcaklık ve 500 - 4000 ppm aralığındaki farklı konsantrasyonlarda deneyler yapılmıştır. Yüksek verime sahip olan L-Arginine, ve L- Asparagin Monohidrat için en yüksek verimler 25 °C'de 3000 ppm'de sırasıyla % 92,6 ve % 84,1 olarak elde edilmiştir. DL- Methionine ve D-Valine için en yüksek verimler ise 25 °C'de 4000 ppm'de sırasıyla %88,8 ve %87,1 olarak elde edilmiştir.

Aminoasitlerin adsorpsiyon yoluyla metal yüzeyi ile etkileşime geçtiği düşünülerek, adsorpsiyon izotermeleri çizilmiş ve genel olarak adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir izotermelerine uyduğu tespit edilmiştir.

İnhibitörlerin Aktivasyon enerjilerini (E_a) hesaplamak amacıyla sabit inhibitör konsantrasyonunda inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlar için $\ln i - 1/T$ grafikleri çizilmiştir. Bu sayede aktivasyon enerjileri hesaplanarak adsorpsiyon türü belirlenmiştir. İnhibitör içermeyen ortama ait aktivasyon enerjisi, inhibitör içeren ortamdaki aktivasyon enerjisinden düşük çıkmıştır. Bu sonuç, inhibitörlü ortamda metalin çözünmesinin zorlaştığını, korozyon reaksiyonunun daha zor gerçekleşeceğini ve sonuç olarak korozyon hızını azaldığını göstermektedir.

Kütlece % 0.5'lik sitrik asit çözeltisinde yüksek verime sahip olan L-Arginine, L- Asparagine-Monohidrat, DL- Methionine, D-Phenylalanine ve N-Acetyl-L- Cysteine inhibitörlerinin ikili karışımları ile 25°C'de ve farklı konsantrasyonlarda deneyler yapılmıştır. Oluşturulan ikili karışımların inhibitör etkinlikleri incelenmiştir. En yüksek verim 500 ppm L-Arg + 500 ppm DL-Meth karışımı için % 84,3 olarak bulunmuştur.

Bilim Kodu : 912.1.041

Anahtar Kelimeler : Korozyon, alüminyum, inhibitör, aminoasitler

Sayfa Adedi : 135

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

**CONTROL OF ALUMINIUM CORROSION WITH AMINO ACIDS
IN ACIDIC SOLUTIONS**

(M.Sc. Thesis)

Gözde İNAL

**GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

June 2013

ABSTRACT

In this study, the purpose was the prevention of corrosion of aluminium in citric acid solutions. For prevention of aluminium corrosion in 0.5 wt % of citric acid solution; aminoacids used are L-Arginine, L- Asparagin Monohydrat, D-Mandelic Acid, DL- Methionine, D-Valine, L-Leucin, D-Phenylalanine, N-Asetil-L-Cysteine, L-Cysteinhydrochloride and L-Aspartic Acid. The inhibition efficiencies and corrosion rates were determined with the use of Tafel extrapolation and Linear polarization method.

Inhibitor of efficiencies were found to be closely related to the functional groups on amino acids involved in the adsorption process. The inhibition efficiency seems to follow the order of L-Arginine > L- Asparagin Monohydrat >D-Mandelic Acid > DL- Methionine >D-Valine > L-Leucin > D-Phenylalanine >N-Asetil-L-Cysteine. Some of these amino acids behaved as cathodic inhibitors. Experiments were carried out at 35°C, 45°C and 55°C at 1000 ppm with the amino acids of high efficiency. In order to examine the dependency of inhibitor efficiency on concentration, experiments to were carried out for the inhibitor concentration varying between 500 – 4000 ppm at 25°C. High inhibitor efficiency was obtained for L-Arginine and L- Asparagin Monohydrat at

3000ppm at 25°C which as %92.6 and %84.1, respectively; for DL- Methionine and D-Valine were % 88.8 and % 87.1 (25°C at 4000 ppm).

I was thought that amino acids acts as inhibitor as result of adsorption. From the adsorption isotherms, it was seen that adsorption of inhibitors obeys generally Langmuir isotherms.

With the use of Activation Energy (E_a), were determined $\ln i - 1/T$ graphs for absence or presence of inhibitor at constant inhibitor concentration. In this way, the type of adsorption is determined by calculating the activation energies. The activation energy of the solution without inhibitor were lower than the activation energies of solutions with inhibitor. This result indicates that dissolution of metal becomes harder at the presence of inhibitor, corrosion reaction becomes harder and consequently corrosion rate decrease. Thus, protection effect was supported with activation energy, too.

In 0.5 wt % citric acid solution, the experiments were made with binary inhibitor blends which have high efficieny. L-Arginine, L- Asparagine-Monohydrat, DL- Methionine, D-Phenylalanine and N-Acetyl-L-Cysteine at 25°C were used in binary inhibitor blends at constant total inhibitor concentrations. The highest inhibitor efficiency was obtained for 500 ppm L-Arg + 500 ppm DL-Meth inhibitor blend as % 84.3.

Science Code : 912.1.041

Keywords : Corrosion, aluminium, inhibitors, amino acids

Page Number : 135

Adviser : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca engin bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren ve her konuda desteğini her zaman hissettiğim değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mübeccel ERGUN'a,

Deneyisel çalışmalarında daha önce benimle aynı alanda çalışmış olan, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, yardımını benden esirgemeyen Efe Erbil KIRKOĞLU'na,

Birlikte kaldığım ve aynı laboratuvar ortamını paylaştığım, iyi niyet ve güler yüzünü esirgemeyen ve her zaman bana destek olan arkadaşım Yeliz YILMAZ'a

Beni koşulsuz seven, yaşamım boyunca her anımda ve kararımda yanımda olan, sessiz ve güçlü varlıklarıyla beni yüreklendiren değerli ANNEM'e ve BABAM'a

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Korozyon ve Önemi	3
2.2. Elektrokimyasal Korozyon Teorisi	5
2.3. Termodinamik Açıdan Korozyon	6
2.4. Korozyon Çeşitleri	7
2.5. Korozyona Karşı Önlemler	7
2.6. Korozyon İnhibitörleri	10
2.6.1. İnhibitörlerin sınıflandırılması	10
2.6.2. Aminoasitler.....	16
2.6.3. İnhibitör etkinliği	18
2.6.4. İnhibitör etkisinin elektrokimyasal mekanizması	18
2.7. Pasiflik	20
2.8. Korozyonun İzlenmesi ve Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri	22
2.8.1. Kütle kaybı yöntemi.....	23
2.8.2. Elektrokimyasal yöntemler	23

Sayfa

2.9. Akım Potansiyel Eğrilerini Elde Etme Yöntemleri	25
2.9.1. Galvanostatik yöntem	25
2.9.2. Potansiyostatik yöntem	26
2.10. Adsorpsiyon	32
2.10.1. Adsorpsiyon çeşitleri	33
2.10.2. Adsorpsiyon izotermi	36
2.11. İnhibitörün Yüzeye Adsorpsiyonu ve Verimliliğini Etkileyen Faktörler ..	40
2.12. Literatür Araştırması	46
3. MATERYALLER VE METOT	58
3.1. Kullanılan Maddeler	58
3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	58
3.3. Deney Elektrotlarının Hazırlanması	58
3.4. Deneylerin Yapılışı	59
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	61
4.1. Alüminyumun Sitrik Asit Çözeltisindeki Korozyon Parametreleri	62
4.2. Kütlece %0,5 Sitrik Asit Çözeltisi İçindeki 1000 ppm Konsantrasyondaki İnhibitör Verimleri	64
4.2.1. L-Arginine	66
4.2.2. L-Asparagine-Monohidrat	72
4.2.3. DL-Methionine	78
4.2.4. D-Valine	83
4.2.5. L-Leucin	88
4.2.6. D-Phenylalanine	93
4.2.7. N-Acetyl-L-Cysteine	98
4.2.8. D(-)-Mandelic Acid	103

Sayfa

4.3. İnhibitör Karışımları	107
4.3.1. L-Arginine + DL-Methionine karışımı	108
4.3.2. L-Arginine + D-Phenylalanine karışımı	109
4.3.3. L-Arginine + L-Asparagine-Monohidrat karışımı	110
4.3.4. L-Arginine + N-Acetyl-L-Cysteine karışımı	110
4.3.5. DL-Methionine + N-Acetyl-L-Cysteine karışımı	111
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	112
KAYNAKLAR	115
EKLER	119
EK – 1. Çalışmada Çizilen Bazı Grafikler İçin Kullanılan Parametreler	120
EK – 2. Sitrik Asit Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri ve Korozyon Parametreleri	121
EK – 3. İnhibitörler İçin Çizilen Entalpi Grafikleri	128
EK – 4. İnhibitörlü Ortam Koşullarında Çizilen Adsorpsiyon İzotermi.....	130
ÖZGEÇMİŞ	135

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamındaki alüminyumun farklı sıcaklıklardaki korozyon parametreleri	64
Çizelge 4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan aminoasitlerin kimyasal formülleri ve moleküler ağırlıkları	65
Çizelge 4.3. Alüminyumun kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamında 25°C sıcaklık ve 1000 ppm konsantrasyonda korozyon parametreleri.....	66
Çizelge 4.4. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Arginine için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	68
Çizelge 4.5. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Asparagine-Monohydrat için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	74
Çizelge 4.6. Kütlece %0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında DL-Methionine konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	80
Çizelge 4.7. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında D-Valine için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	85
Çizelge 4.8. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Leucin için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	90
Çizelge 4.9. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında D-Phenylalanine için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	95
Çizelge 4.10. Kütlece %0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında N-Acetyl-L-Cysteine için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	100
Çizelge 4.11. Kütlece %0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında D-Mandelic Acid için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	105
Çizelge 4.12. İnhibitör karışımlarının korozyon parametreleri	108

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Aminoasitlerin genel yapısı	16
Şekil 2.2. Kullanılan aminoasitlerin yapıları	17
Şekil 2.3. Bir korozyon hücresinin polarizasyon eğrileri (Evans diyagramı)	18
Şekil 2.4. Sırasıyla katodik ve anodik inhibitörün Evans diyagramı	20
Şekil 2.5. Karma inhibitörün Evans diyagramı	20
Şekil 2.6. Pasiflik eğrisi	22
Şekil 2.7. Galvanostatik yöntemle elde edilen akım potansiyel eğrisi.....	26
Şekil 2.8. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri.....	27
Şekil 2.9. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu .	29
Şekil 2.10. Korozyon potansiyeli yakınında oluşan lineer polarizasyon	30
Şekil 3.1. Deney düzeneği.....	60
Şekil 4.1. % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamındaki alüminyum için farklı sıcaklıklar için elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	63
Şekil 4.2. % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamındaki alüminyum için farklı sıcaklıklar için elde edilen lineer polarizasyon eğrileri.....	63
Şekil 4.3. Kütlece % 0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamında $\ln i - 1/T$	64
Şekil 4.4. L- Arginine inhibitörü için iki ve üç boyutlu molekül yapısı	66
Şekil 4.5. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Arginine için 1000 ppm sabit konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	67
Şekil 4.6. L-Arginine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	67
Şekil 4.7. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Arginine için langmuir adsorpsiyon izotermi.....	70
Şekil 4.8. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Arginine için freundlich adsorpsiyon izotermi.....	71

Şekil	Sayfa
Şekil 4.9. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Arginine için temkin adsorpsiyon izotermi.....	71
Şekil 4.10. L-Arginine için doğrusallaştırılmamış teorik langmiur izotermi ile deneysel θ değerleri	71
Şekil 4.11. Kütlece %0,5 sitrik asit + 1000 ppm L-Arginine çözeltisi için elde edilen $\ln i - (1/T)$ grafiği	72
Şekil 4.12. Kütlece %0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Asparagine-Monohidrat için 1000 ppm sabit konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	73
Şekil 4.13. L-Asparagine Monohidrat için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	73
Şekil 4.14. L-Asparagine Monohydrate inhibitörü için iki ve üç boyutlu molekül yapısı	76
Şekil 4.15. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Asparagine-Monohidrat için langmuir adsorpsiyon izotermi.....	77
Şekil 4.16. Kütlece % 0,5 sitrik asit + 1000 ppm L-Asparagine-Monohidrat çözeltisi için elde edilen $\ln i - (1/T)$ grafiği.....	78
Şekil 4.17. DL-Methionine inhibitörü için iki ve üç boyutlu molekül yapısı	78
Şekil 4.18. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında DL-Methionine için 1000 ppm sabit konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	79
Şekil 4.19. DL-Methionine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	79
Şekil 4.20. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında DL-Methionine için langmuir adsorpsiyon izotermi.....	82
Şekil 4.21. DL-Methionine için doğrusallaştırılmamış teorik langmiur izotermi ile deneysel θ değerleri.....	82
Şekil 4.22. Kütlece % 0,5 sitrik asit + 1000 ppm DL-Methionine çözeltisi için elde edilen $\ln i - (1/T)$ grafiği.....	83
Şekil 4.23. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında D-Valine için 1000 ppm sabit konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	84

Şekil	Sayfa
Şekil 4.24. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında D-Valine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri..	84
Şekil 4.25. D-Valine inhibitörü için iki ve üç boyutlu molekül yapısı.....	86
Şekil 4.26. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında D-Valine için langmuir adsorpsiyon izotermini	87
Şekil 4.27. D-Valine için doğrusallaştırılmamış teorik langmiur izotermini ile deneysel θ değerleri.....	87
Şekil 4.28. Kütlece % 0,5 sitrik asit + 1000 ppm çözeltisi D-Valine için elde edilen $\ln i - (1/T)$ grafiği	88
Şekil 4.29. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Leucin için 1000 ppm sabit konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	89
Şekil 4.30. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Leucin için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri..	89
Şekil 4.31. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Leucin için langmuir adsorpsiyon izotermini	91
Şekil 4.32. L-Leucin için doğrusallaştırılmamış teorik langmiur izotermini ile deneysel θ değerleri.....	92
Şekil 4.33. Kütlece %0,5 sitrik asit + 1000 ppm L-Leucin çözeltisi için elde edilen $\ln i - (1/T)$ grafiği	93
Şekil 4.34. Kütlece %0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında D-Phenylalanine için 1000 ppm sabit konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	94
Şekil 4.35. Kütlece %0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında D-Phenylalanine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	94
Şekil 4.36. D-Phenylalanine inhibitörü için iki ve üç boyutlu molekül yapısı	96
Şekil 4.37. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında D-Phenylalanine için langmuir adsorpsiyon izotermini.....	97
Şekil 4.38. D-Phenylalanine için doğrusallaştırılmamış teorik langmiur izotermini ile deneysel θ değerleri.....	97

Şekil	Sayfa
Şekil 4.39. Kütlece % 0,5 sitrik asit + 1000 ppm D-Phenylalanine çözeltisi için elde edilen $\ln i - (1/T)$ grafiği.....	98
Şekil 4.40. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında N-Acetyl-L-Cysteine için 1000 ppm sabit konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	99
Şekil 4.41. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında N-Acetyl-L-Cysteine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	99
Şekil 4.42. N-Acetyl-L-Cysteine inhibitörü için iki ve üç boyutlu molekül yapısı .	101
Şekil 4.43. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında N-Acetyl-L-Cysteine için langmuir adsorpsiyon izotermi.....	102
Şekil 4.44. N-Acetyl-L-Cysteine için doğrusallaştırılmamış teorik langmuir izotermi ile deneysel θ değerleri.....	102
Şekil 4.45. Kütlece % 0,5 sitrik asit + 1000 ppm çözeltisi N-Acetyl-L-Cysteine için elde edilen $\ln i - (1/T)$ grafiği.....	103
Şekil 4.46. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında D-Mandelic Acid için 1000 ppm sabit konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	104
Şekil 4.47. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında D-Mandelic Acid için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	104
Şekil 4.48. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında D-Mandelic Acid için langmuir adsorpsiyon izotermi.....	106
Şekil 4.49. Kütlece % 0,5 sitrik asit + 1000 ppm D-Mandelic Acid çözeltisi için elde edilen $\ln i - (1/T)$ grafiği.....	107

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
C	Adsorplanan maddenin çözeltideki derişimi
E_{corr}	Korozyon potansiyeli
E_a	Aktivasyon enerjisi
E_d	Denge potansiyeli
f	Yüzeyin pürüzlülük faktörü
I_{corr}	Korozyon akımı
I_o	İnhibitörsüz ortamdaki korozyon hızı
I_{inh}	İnhibitörlü ortamdaki korozyon hızı
IV	İnhibitör verimliliği
K	Adsorpsiyon denge sabitini
n	Heterojenlik faktörü
R_p	Polarizasyon direnci
r	Reaksiyon hız sabiti
T	Sıcaklık
X	Bir inhibitör molekülü ile yer değıştirebilen su molekülü sayısı
β_a	Anodik reaksiyon tafel eğimi
β_c	Katodik reaksiyon tafel eğimi
θ	Yüzey kaplanma kesri

Simgeler**Açıklama** **ΔE**

Potansiyel farkı

 ΔG

Serbest enerji değişimi

 ΔH

Entalpi değişimi

 ΔS

Entropi değişimi

Kısaltmalar**Açıklama****AA**

Aminoasit

AC

Alternatif akım empedans yöntemi

ADS

Adsorpsiyon

ASP

Aspartic acid

ASN

Asparagin

AFM

Atomik kuvvet mikroskobu

CYS

Cystein

D-VAL

D-Valine

D-PHENY

D-Phenylalanine

DL-ASP

DL-Aspartic Acid

DL-MET

DL-Methionine

EIS

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

GLY

Glycine

INH

İnhibitör

L-ARG

L-Arginine

L-ASP-MH

L-Asparagine-Monohydrat

Kısaltmalar	Açıklama
LUE	L-Leucine
NAL-Cys	N-Acetyl-L-Cysteine
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
SCE	Standart kalomel elektrot

1. GİRİŞ

Korozyon, metallerin içinde bulundukları ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlara girerek metalik özelliklerini kaybetmeleri olayıdır. Metallerin büyük kısmı su ve atmosfer etkisine dayanıklı olmayıp normal koşullar altında bile korozyona uğrayabilir.

Korozyon olayı endüstrinin her bölümünde kendini gösterir. Tanklar, depolar, direkler, korkuluklar, taşıt araçları, yeraltı boruları, betonarme demirleri, iskele ayakları, gemiler, fabrikalarda kimyasal madde doldurulan kaplar, borular, depolar ve birçok makine parçası atmosfere açık halde korozyon olayı ile karşı karşıyadır. Bütün bu yapılar korozyon nedeniyle beklenenden daha kısa sürede işletme dışı kalmakta ve büyük ekonomik kayıplar meydana gelmektedir [Yalçın, 1999].

Korozyon olayı istenmeyen bir durum olduğu için metalik yapıları korozyondan korumak amacıyla çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Elektrokimyasal temele dayanan en önemli korozyondan korunma yöntemleri; katodik koruma, anodik koruma ve inhibitör kullanımıdır. Son yıllarda çevrenin korozif etkisini azaltmak amacıyla inhibitör kullanılması geniş uygulama alanı bulmuştur. Özellikle radyatörlerde, soğutma sularında, betonlarda vb alanlarda inhibitör kullanımı en uygun yöntem haline gelmiştir. İnhibitörler, metal yüzeyinde film oluşturarak ya da metalin bulunduğu ortamda, bazı değişimlere olanak sağlayarak metalin korozyonuna engel olan kimyasallardır. Birçok halde korozyona karşı dayanıklı fakat pahalı olan metal yerine, inhibitör kullanarak daha ucuz bir metalin kullanılması mümkün olabilmektedir [Yalçın, 2010].

Alüminyum, hava şartlarına, yiyecek maddelerine ve günlük yaşamda kullanılan pek çok sıvı ve gazlara karşı dayanıklı, hafif, elastik, işlenmesi kolay, ısı ve elektriği bakır kadar iyi iletebilen ve alaşımlarının mukavemetinin yüksek olmasından dolayı endüstride sıklıkla kullanılan bir metaldir.

Sitrik asit ve tuzları toksik özellik göstermeyen kullanımı kolay, suda kolay çözünebilen ve bu özelliklerinden dolayı endüstride yaygın olarak kullanılan maddelerdir. Sitrik asit gıda sanayisinde katkı maddesi olarak, şekerin kristalleşmesini engellemek için şekerleri ve şekerlemeleri stabilize etmede, banyo ve mutfak temizleyicilerinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Yapılan bu çalışmadaki amaç endüstride yaygın kullanım alanı olan alüminyum metalinin sitrik asit çözeltisi ortamındaki korozyonunu önlemek için kullanılabilecek inhibitörleri tespit ederek uygun çalışma koşullarını tespit etmektir. Bu amaçla literatürdeki çalışmalar incelenerek toksik özellik göstermeyen organik yapıdaki çeşitli aminoasitlerle çalışılabileceğine karar verilmiştir. Bu aminoasitlerle ilk olarak her biri için farklı konsantrasyonlar ve farklı sıcaklıklarda deneysel çalışmalar sürdürülmüş sonrasında elde edilen sonuçlara göre aminoasitlerin ikili karışımları ile de korozyon hızına olan etkileri incelenmiştir. İnhibitör varlığında ve yokluğunda sitrik asit ortamındaki korozyon hızları ölçülmüş, katodik ve lineer polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Arrhenius denklemi vasıtasıyla aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Her bir inhibitör için adsorpsiyon olayının entalpi değeri hesaplanmış ve metal yüzeyine adsorplanmalarının ekzotermik bir reaksiyonla gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda inhibitörlerin metal yüzeyine hangi adsorpsiyon izotermine uygun olarak adsorplandığına karar vermek için adsorpsiyon izotermi çizilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Korozyon ve Önemi

Korozyon, metal ve alaşımların kimyasal ya da elektrokimyasal olarak termodinamik bakımdan doğada kararlı olduğu bileşiklerine dönüşme eğilimidir. Metal ve alaşımlarının çevresiyle etkileşime girerek fazla enerjisini dışarıya vermesi, doğadaki kararlı bileşikleri haline dönüşmesi şeklinde gerçekleşen doğal bir olaydır.

Kimyasal korozyon metal ve alaşımların gaz ortamlar içindeki oksitlenmesidir (kuru korozyon). Ancak çevremizi dolduran nemli havanın neden olduğu korozyon olayı bu tarifi dışındadır. Metal ve alaşımların sulu ortamlar içinde bozunmaları ise elektrokimyasal korozyon olarak adlandırılır (ıslak korozyon). Gerçekte her iki korozyon türünün de elektrokimyasal mekanizma ile oluştuğu bilinmektedir. Ancak, temeldeki farksızlığa karşın kimyasal ve elektrokimyasal korozyon ayrımı yerleşmiş bulunmaktadır [Doruk, 1982].

Doğada bulunan mineraller, söz konusu metalin en düşük enerji taşıyan bileşiği yani en stabil halidir. Bu mineraller özel metalürjik yöntemlerle ve enerji harcanarak metal haline getirilir. Ancak metallerin çoğu element halinde termodinamik olarak stabil değildir. Uygun bir ortamın bulunması halinde üzerinde taşımış oldukları kimyasal enerjiyi geri vererek yeniden minimum enerji taşıyan stabil bileşikler haline dönüşmek isterler. Bu nedenle korozyon olayları enerji açığa çıkarak kendiliğinden yürür. Bazı soy metaller hariç teknolojik öneme sahip bütün metal ve alaşımlar korozyona uğrayabilir.

Korozyon kayıplarının maliyetinin hesabı çok zordur. Bunun nedeni ise korozyon nedeniyle meydana gelen malzeme ve işçilik kaybı yanında gözle görülmeyen bazı yan kayıpların belirlenmesinden kaynaklanır. Korozyonun doğrudan neden olduğu malzeme ve işçilik kaybına, korozyon nedeniyle ortaya çıkan diğer kayıplarında dahil edilmesi gerekir. Bu dolaylı kayıpları beş başlık altında toplayabiliriz.

1. *Tesisin Servis Dışı Kalması:*

Korozyon sonucu meydana gelen arızanın tamiri için geçen süre içinde tesis devre dışı kalarak üretim duracaktır. Ayrıca söz konusu tesiste işletme kesikliğinden doğan prestij kaybı da korozyonun neden olduğu kayıp olarak hesaba katılmalıdır.

2. *Ürün Kaybı*

Bir deponun, tankın veya boru hattının korozyon sonucu delinmesi halinde, olayın farkına varıncaya kadar geçen süre içinde ürün kaybı söz konusu olur. Ürün kaybının yanında çevre kirlenmesi ve eğer ürün yanıcı bir madde ise yangın tehlikesi de vardır.

3. *Ürün Kirlenmesi*

Çözünen korozyon ürünleri, elde edilen kimyasal madde içine karışarak onun kirlenmesine neden olur. Özellikle gıda, ilaç ve sabun gibi ürünlere pas bulaşması ile kalitesi bozulur. Örneğin kurşun borular, içme suyuna zehirli kurşun bileşiklerinin karışmasına neden olur.

4. *Boya ve Kaplamalar*

Metalleri korozyondan korumak üzere kullanılan boyalar, kalay ve çinko ile yapılan kaplamalar da korozyon kaybı olarak kabul edilmelidir. Üretilmekte olan boyaların büyük kısmı korozyonu önlemek amacı ile kullanılmaktadır.

5. *Korozyon için Alınan Aşırı Önlemler*

Çoğu zaman korozyon hızının ne büyüklükte olacağı başlangıçta tam olarak bilinmediği için, tasarım sırasında gereğinden kalın malzemeler veya çok pahalı malzemelerin kullanılması yoluna gidilmektedir. Bu harcamalar da görünmez korozyon kaybı olarak kabul edilebilir [Yalçın, 1999].

Korozyonun önemini oluşturan bir diğer etmen emniyet faktörüdür. Örneğin, korozyonun neden olduğu beklenmedik malzeme bozulmaları yüksek basınçlı kazan ve benzeri tesislerin patlamasına ve çevreye zarar vermelerine neden olabilir.

İlginç örneklerini günlük yaşamımızda gözleyebileceğimiz bir diğer tehlike de gıda maddelerinin korozyon ürünleri ile kirlenerek sağlığa zararlı hale gelmeleridir.

Korozyona ilginin bir başka kaynağı ham madde rezervlerini koruma zorluğudur gerçekte büyük bir zorlama sonucu oksitlerinden arınarak kazanılan metalleri (örneğin, demir cevherlerinden ham demir elde etmek için yüksek fırında gerçekleştirilen olaylar) korozyon yolu ile tekrar oksit haline dönüştürerek kaybetmek ham madde rezervlerinin daha kısa sürede tüketilmesi anlamındadır. Özellikle bazı metal rezervlerinin hızla azalmakta olduğu dikkate alınınca korozyona ilginin zamanla daha da artmasını beklemek gerekecektir [Doruk, 1982].

2.2. Elektrokimyasal Korozyon Teorisi

Korozyon olayı, biri anotta oksidasyon, diğeri katotta redüksiyon şeklinde aynı anda yürüyen iki elektrokimyasal reaksiyondan oluşur. Bu açıdan bakıldığında korozyon olayı kendiliğinden akım üreten bir galvanik pil olarak düşünülebilir. Korozyonun yürüyebilmesi için mutlaka iki ayrı metalin bulunması şart değildir. Korozyon bir metal yalnız başına elektrolit içinde bulunurken de meydana gelebilir. Metal yapısında veya elektrolitte bulunan bazı farklılıklar nedeniyle bir potansiyel farkı oluşabilir. Bunun sonucu olarak metal yüzeyinin bazı bölgeleri katot, bazı bölgeleri de anot olur. Böylece makro veya mikro ölçüde korozyon hücreleri oluşur. Anot ile katot arasındaki elektron akımı metal üzerinden gerçekleşir. Korozyon olayı metalin oksidasyonu ile anotta meydana gelir. Anotta metal elektron vererek çözeltiliye geçer.



Korozyon olayında metalin redüksiyonu yerine içinde bulunduğu ortam koşullarına bağlı olarak başka çeşit redüksiyon reaksiyonları meydana gelir. Katot reaksiyonu elektrolit ortamın pH derecesine ve elektrolit içinde çözünmüş O₂ konsantrasyonuna bağlıdır.

Doğal elektrolitler içinde yürüyen korozyon olaylarında aşağıdaki iki reaksiyondan söz edilir:

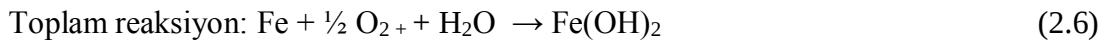
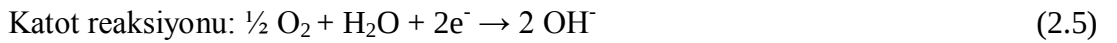
✓ Asidik ortamlarda katot reaksiyonu hidrojen iyonu redüksiyonu ile gerçekleşir.



✓ Nötral ve çözünmüş oksijenin bulunduğu ortamlarda katot reaksiyonu su içinde çözünmüş olan oksijenin elektron alarak hidroksil iyonu haline dönüşmesi şeklinde yürür [Yalçın, 2010].



Yukarıda açıklandığı üzere korozyon olayları korozyon hücrelerinin anot ve katodunda aynı anda ve eşdeğer oranda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları ile yürür. Doğal ortamda elektrolitler genellikle oksijen içerir. Bu durumda demir korozyona uğrar ve aşağıdaki kimyasal reaksiyonlar ile pası oluşturur.



2.3. Termodinamik Açıdan Korozyon

Korozyon olayının ve genelde kimyasal reaksiyonların kendiliğinden yürüyüp yürümeyeceğini termodinamik yöntemlerle kesin olarak belirlenir. Termodinamik yasalara göre bir kimyasal reaksiyon ancak serbest enerji değişimi negatif ($\Delta G < 0$) olduğu zaman kendiliğinden yürüyebilir. Belli bir ortamda anot ve katot reaksiyonlarının toplamından oluşan korozyon reaksiyonun serbest entalpi değişimi hesaplanarak korozyonun meydana gelip gelmeyeceği teorik olarak belirlenebilir.

Herhangi bir ortamda elektrot reaksiyonu için eğer $\Delta G < 0$ ise, korozyon reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşebileceği kesin olarak söylenebilir. $\Delta G > 0$ olması halinde ise, korozyon olayı meydana gelmez [Yalçın, 2010].

2.4. Korozyon Çeşitleri

Korozyonu biçimlerine göre sınıflandırmak olanaklıdır. Korozyona uğramış örneklerin ya da artık işe yaramaz duruma gelmiş aygıtların özenle gözle incelenmesi çoğu kez korozyon sonuçlarının çözümünde değerli bilgiler sağlar. Başlıca korozyon çeşitlerini; genel korozyon, galvanik ya da metal çifti korozyonu, aralık korozyonu (crevice), çukurcuk korozyonu (pitting), taneler arası korozyon, seçimli korozyon ve erozyon korozyonu olarak sıralayabiliriz [Üneri, 1998].

2.5. Korozyona Karşı Önlemler

Korozyonun teknik ve ekonomik açıdan göz yumulacak düzeye indirilmesi için başvurulabilecek önlemler çok çeşitlidir. Ancak bunları beş ana grupta toplayabiliriz [Doruk, 1982].

- 1- Uygun tasarımla korozyona neden olabilecek koşulları azaltmak
- 2- Ortamın koroziyetliğini azaltmak; inhibitör ya da pasifleştirici kullanımı
- 3- Yüzey kaplamaları ile koruma sağlamak
- 4- Katodik ve anodik koruma
- 5- Korozyon dayanımı yeterli malzeme kullanmak

Tasarım aşamasında alınacak önlemler: korozyona yol açıcı koşulların uygun tasarımla azaltılması veya tamamen giderilmesi etkili olduğu kadar korozyonu önleme yöntemlerinin en ucuzudur. Basit ilkelere dayalı olarak geliştirilen bu önlemlere dair bazı örnekler şu şekildedir:

- Korozyona terk edilmiş olarak görev yapan parçalarda cidar kalınlıklarının yeterli korozyon payını içermesi gerekir. İlke olarak ortalama korozyon hızı ve

öngörülen çalışma ömründen hesaplanan aşınma derinliğinin iki katı korozyon payı olarak alınmalıdır, böylece sağlanan garanti payı homojen olmayan korozyon türlerine (çukurcuk korozyonu) karşı da çoğu kez yeterlidir.

- Kazan ve depoların, ayrıca yağmura açık yapı elemanlarının sıvı birikimine olanak vermeyecek şekilde ve konumda olmaları sağlanmalıdır. Örneğin, depoların kolay ve tamamen boşalmasını sağlamak için depo tabanı boşaltma deliğine doğru eğimli olmalıdır.
- Perçinli ve cıvatalı bağlantılar aralık korozyonu için elverişli dar bölgeleri oluştururlar. Bunun için lehim ve kaynak gibi bağlantı türlerine öncelik verilmelidir.
- Kazan ve depoların taşıyıcı ayaklar üzerine oturtulmasında aralık korozyonuna yol açıcı ve havalanmayı engelleyici tasarımlardan kaçınılmalıdır.
- Galvanik dizide birbirlerinden uzak olan metal veya alaşımların eşlenmesi olanaklar ölçüsünde önlenmeye çalışılmalıdır. Ayrı cinsten olan metaller yalıtkan conta ve ara parçaları kullanarak yalıtılmalıdır. Eşlemede perçinli ve cıvatalı bağlantılardan kaçınılmalı, kaynak ve lehim türünden bağlantılar öncelikle kullanılmamalıdır.
- Korozyonla bozunmaları öncelikli ve kısa sürede beklenen parçaların kolay değiştirilebilir olmasına özen gösterilmelidir.
- Uygun tasarım ve izolasyon ile sıcaklık dağılımının homojen olmasına çalışılmalıdır.

Ortamın koroziyifliğini giderici önlemler: Korozyon hızını azaltmanın etkin yollarından biri ortama ait etmenleri kontrol etmektir. Bunlar; ortamın sıcaklığı, akma hızı, konsantrasyonu ve içerdiği oksijen ve diğer oksitleyicilerin miktarıdır.

Korozyon hızı sıcaklık ve akma hızı ile artar. Bunun nedeni ortamda bulunan oksijen ve korozyona yol açan diğer maddelerin metal yüzeyine ulaşma hızını arttırmasıdır. Ortamın sıcaklığı ve akma hızını sınırlayarak korozyon hızı belirli ölçüde azaltılabilir.

Yüzey kaplamaları ile koruma: Metal ve alaşımlarının yüzeyini korozyona dayanıklı hale getirmek için üç farklı kaplama yöntemi uygulanır. Bunlar; metal kaplamalar, inorganik kaplamalar ve organik kaplamalardır.

Metal kaplamalar da kaplanacak metalin türüne göre soy veya aktif bir metal seçilerek kaplama yapılır. İnorganik kaplamalar kimyasal reaksiyonlar sonucu metal üst yüzeyinde oluşturulan koruyucu nitelikteki oksit ve tuz tabakaları ile emaye ve beton kaplamalardır. Organik kaplamaların en önemli temsilcisi boyalardır. Metal yüzeyi boyanmak suretiyle korozyondan korunur.

Katodik Koruma: korozyona karşı önlemlerin en güçlüsü katodik korumadır. Zemine gömülü ve boyu yüzlerce kilometreyi bulan boru nakil hatlarından evlerde kullanılan sıcak su hazırlama tesislerine kadar hemen her alanda başarılı uygulamaları vardır. Katodik koruma korozyona uğrayan metallerin katot olarak polarizasyonunu gerektirir. Bu korunacak metali aktif bir metalle (galvanik anot) eşleyerek sağlanacağı gibi dıştan akım uygulayarak da gerçekleştirilebilir. Katodik koruma, korunacak metali oluşturulacak bir elektrokimyasal hücrenin katodu haline getirerek metal yüzeyindeki anodik akımların giderilmesi ile koruma sağlar.

Anodik Koruma: metal ve alaşımların teknik ve ekonomik bakımdan önem taşıyan büyük bir bölümü pasifleşme özelliğine sahiptir. Korozyona uğramakta olan bir metalin pasif tutuma geçmesi sonucu korozyon hızında büyük bir azalma görülür. Anodik koruma bu ilkeye dayalı olarak gerçekleştirilir. Korozyona uğrayan metal anot olarak polarize edilerek potansiyeli koruma alanı (pasif alan) içine kaydırılır. Böylece başlatılan pasif tutumun sürdürülmesi için metal potansiyelinin bu alan içinde sabit tutulması gerekir. Koruma için gerekli koşullar potansiyostatik devre ile sağlanır.

Korozyonla mücadelede ekonomik açıdan ve çevreye etki bakımından bir diğer yöntem inhibitör kullanımıdır. Korozyon reaksiyonları üzerine negatif katalizör olarak etki gösteren inhibitörlerin korozyon hızını azaltıcı etkileri çeşitli şekillerde gerçekleşir.

2.6. Korozyon İnhibitörleri

İnhibitörler, bir ortama az miktarda eklendiği zaman metalin bulunduğu ortam ile tepkimesini etkin olarak denetleyen, azaltan ya da önleyen kimyasal maddelerdir. İnhibitörler çeşitli mekanizmalar aracılığıyla korozyonu önler.

- 1- Metal yüzeyine adsorplanarak yüzeyde birkaç molekül kalınlığında film oluşturma,
- 2- Yüzeyde çökelek oluşturarak yüzeyi kaplama,
- 3- Metalle reaksiyona girerek korozyona neden olup, oluşan korozyon ürünleriyle yüzeyde pasif film oluşturma,
- 4- Aşındırıcı iyonların etkisini ortadan kaldırma veya aşındırıcı iyonları ortamdaki uzaklaştırma [Üneri, 1998; Boz, 2011]

2.6.1. İnhibitörlerin sınıflandırılması

Korozyon inhibitörlerini aşağıda gösterildiği gibi çeşitli başlıklar altında sınıflandırabiliriz;

Etki ettikleri reaksiyonlara göre

- Anodik İnhibitörler
- Katodik inhibitörler
- Karma inhibitörler

Yapılarına göre

- Organik inhibitörler
- İnorganik inhibitörler

Etkime biçimlerine göre

- Film oluşturan İnhibitörler
- Oksijen Bağlayıcılar (Korozif Tüketiciler)
- Buhar Fazı inhibitörleri (Gaz İnhibitörler)

- İnhibisyonun farklı şekilde gerçekleşmesine göre
- Pasifleştirme yoluyla inhibisyon
- Adsorpsiyon yoluyla inhibisyon
- Çökelme yoluyla inhibisyon

Etki ettikleri reaksiyona göre sınıflandırma

Polar gruplara sahip moleküller veya iyonlar kendi işaretlerine göre anot ya da katot yüzeylerinde daha kolay adsorplanabilirler. Adsorplandıkları yüzeyde anodik akımı, katodik akımı ya da her ikisini birden azaltabilirler. Azalttıkları akımın türüne göre de anodik, katodik ya da karma inhibitör olarak adlandırılırlar.

Anodik İnhibitörler: Koroziye ortama az miktarda eklenen bir madde, daha çok anodik reaksiyon kinetiği üzerine etki ederek reaksiyon hızını düşürüyorsa anodik inhibitör olarak adlandırılır. Genel olarak anodik inhibitörler anyonlardır ve inorganik maddelerdir: ortofosfat, silikat, nitrit ve kromat vb. Bu tip maddeler kullanıldıklarında, ya anot yüzeyinde adsorplanmış olan negatif yüklü iyonlar nedeni ile metal iyonlarının çözeltiye geçişini zorlaştırırlar ya da oksijenin de etkisiyle elektrot yüzeyinin pasifleşmesi sonucunda korozyon reaksiyonunun gerçekleşebileceği aktif alanı azaltırlar.

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* de denir [Üneri, 1998].

İnhibitörün anodik bölgelere adsorpsiyonu ile akımın düşmesi sonucu depolarize olan katodik eğri ile anodik eğri pasif bölgede kesişirler. Eğer inhibitör derişimi yetersizse katodik eğri anodik eğriyi aktif (çözünme) bölgede keseceğinden korozyon hızı artar.

Anodik inhibitör kullanılarak pasifleştirme yapılması sürecinde; sıcaklık, tuz derişimi, oksijen derişimi ve ortamın pH değeri büyük önem taşımaktadır. Yüksek sıcaklıklarda, yüksek tuz derişiminde, düşük pH değerlerinde ve çözülmüş oksijen derişimi düşük olduğunda inhibitör ile pasifleştirme sağlamanın güçleştiği bilinmektedir [Boz, 2011].

Katodik İnhibitörler: Anodik inhibitörlerin tersine, katodik inhibitörler metal yüzeyini kısmen pasifleştirme gibi bir özelliğe sahip değildirler. Katodik inhibitörler, oksijen iyonlaşması, oksijenin katoda difüzyonu ve hidrojen iyonlarının indirgenmesi gibi katodik reaksiyonların basamaklarının ilerleme hızını yavaşlatarak korozyon hızını azaltırlar. Ortama katodik inhibitör eklenmesiyle korozyon akımı azalır ve korozyon potansiyeli eksi yöne kayar.

Katodik inhibitörün korozyon hızını yavaşlatması iki türlü olabilir.

- Metal yüzeyinde katot reaksiyonunun sürdüğü alan küçüldüğü için hız azalır.
- Katodik reaksiyon basamaklarından biri yavaşlatılarak korozyon hızı azaltılır.

Katodik reaksiyon basamaklarından bir veya bir kaçının yavaşlatılması halinde elektrodun polarizlenebilirliği de değişir. Bu değişim dolaylı olarak korozyon hızının azalmasına neden olur [Çindirli, 2010].

Katodik inhibitörleri korozyonu önleme etkinliklerine göre de şu şekilde sınıflandırabiliriz:

- Arsenik ve antimon gibi hidrojen indirgenmesini önleyen katodik inhibitörler.
- Oksijen indirgenmesini önleyen katodik inhibitörler. Örnek olarak sodyum sülfid verilebilir.
- Ortamın pH'ını arttırarak yüzeyde az çözünür bileşik oluşturan katodik inhibitörler [Yalçın, 1998].

Katodik inhibitörler bölgesel korozyona neden olmadığı ve böylece korozyon yoğunluğunu arttırmadığı için tamamen güvenli inhibitörlerdir. Çözelti içinde yetersiz miktarlarda bulunsalar bile bir tehlike söz konusu değildir. Ancak anodik inhibitörlerden daha az etkilidirler [Çindirli, 2010].

Karma inhibitörler: Bu inhibitörler hem anodik hem katodik reaksiyonlar üzerine etkilidir. Bu nedenle etkilerini ölçülen potansiyele göre tahmin etmek zordur. İnhibitörlerin ortamda bulunmadığı ve ortamda bulunduğu koşullarda saptanan korozyon akımları arasındaki farktan etkinlikleri saptanabilir. Çoğu zaman korozyon potansiyelleri fazla değişmez, sistemin özelliklerine göre, anodik ya da katodik inhibitörlerin de karma inhibitör gibi davranması olanaklıdır [Çindirli, 2010].

Bu tip karma inhibitörler çoğu kez kromat ya da nitrit gibi oksitleyici bir özdek ile ortofosfat ya da silikat gibi çöktürücü bir özdekten oluşurlar. Birçok durumda anodik ve katodik inhibitörler birlikte kullanılırlar, polifosfat + kromat gibi [Üneri, 1998].

Yapılarına göre

Organik İnhibitörler: Organik inhibitörler anodik ya da katodik olarak sınıflandırılmaları mümkün olmayan korozyon inhibitörlerinin büyük bir çoğunluğunu oluştururlar. Bu inhibitörlerin çoğunu organik bileşikler oluşturur. Organik bileşikler genellikle asitli ortamlardaki korozyonu önlemek için kullanılan inhibitörlerdir. Bunlar; klorür, bromür, iyodür iyonları, azot, fosfor, arsenik, oksijen, sülfür, selenyum gibi elementleri yapısında bulunduran organik maddelerdir. Organik moleküller yapılarında hetero atom grupları dışında ikili veya üçlü bağlar bulundurlarsa daha etkin inhibitör özelliği gösterirler. Büyük molekül ağırlığına sahip organik maddelerde inhibitör özelliğine sahiptirler (polisakkaritler, proteinler gibi.) [Ongun, 2011] .

İnorganik İnhibitörler: İnorganik inhibitörler çoğunlukla nötr elektrolitler içinde kullanılır ve anodik tepkime üzerine etki ederek metalin pasifleşmesini sağlarlar. Bu grup inhibitörler örnek olarak karboksilik asitlerin sodyum tuzu verilebilir.

Bu tür inhibitörler ya metal yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturarak ya da metalle reaksiyon verip yüzeyde adsorplanarak etkili olurlar [Pınarbaşı, 1999].

Etkime Biçimlerine Göre

Film oluşturan inhibitörler: Bu organik bileşikler metal yüzeyinde adsorbe edilerek hem anodik hem katodik reaksiyonları yavaşlatırlar. Aminler, hidrazin, imidazolinler ve asetil alkoller bu inhibitörler arasındadır. Yüzeyde bir mikroiç veya daha kalın bir film tabakası oluşur. Eğer film oluşumu anodik bölgede ise korozyon potansiyeli pozitif değerlere, katodik bölgelerde ise negatif değerlere kayar. İnhibitörün tüm yüzeye yani hem anodik hem de katodik bölgelere tutunmasıyla tüm yüzeyin film tabakası ile kaplanması durumunda ise korozyon potansiyelinde değişim gözlenmez [Boz, 2011].

Korozif Tüketiciler (Oksijen Bağlayıcılar): Bu tip inhibitörler elektrolit içerisindeki çözülmüş oksijeni bağlarlar ve sonuç olarak katodik reaksiyonu yavaşlatırlar. Bu inhibitörlere örnek olarak sulu çözeltiden oksijeni indirgenme tepkimesiyle harcayan sodyum sülfid ve hidrazin verilebilir.



Korozif tüketicilerin korozyonda katodik tepkimeyi oksijenin indirgenmesinin denetlediği yerlerde çok etkin olacağı açıktır, ama kuvvetli asit çözeltilerde etkin değildirler. Kapalı devre çalışan kazan sularında genel olarak hidrazin kullanılır [Üneri, 1998].

Buhar fazı inhibitörleri: Bu tip inhibitörler, organik (adsorpsiyon tipi) inhibitörlere çok benzerler ve çok yüksek buhar basıncına sahiptirler. Bunun sonucu olarak doğrudan metale değecek şekilde yerleştirilmeksizin metallerin atmosferik korozyonunu önlemek için kullanılırlar.

Buhar fazından malzeme üzerine çökerek etkili olurlar. Alifatik ve siklik aminler örnek olarak verilebilir. Bu tür inhibitörlerin gözlenen etkileri teori ile de iyi bir uyum içindedir. Koruma etkisi hem anodik ve hem de katodik tepkimeleri yavaşlatma şeklindedir. Anodik etki çoğunlukla pasifleşmedir [Ongun, 2011; Üneri, 1998].

Inhibisyonun farklı şekilde gerçekleşmesine göre

Pasifleştirme Yoluyla İnhibisyon; Bu inhibitörler metali pasifleştirerek korozyon olayını önlerler. İnhibitör katkısı ile katodik reaksiyon pasif bölgeye çekilebilir. Katodik eğri, anodik eğri pasif bölgede keserse, korozyon hızı çok düşük olur. Ancak pasifleşme özelliği gösteren bir metalde pasifleşme sağlanmış olsa bile korozyon hızının azaldığı kesin olarak söylenemez.

Kromat ve nitrit gibi inhibitörler metali oksitleyerek pasif hale getirirler. Fosfat, molibdat ve silikat anyonlarının oksitleme özelliği yoktur. Bu anyonların metali pasifleştirmesi için ortamda oksijenin bulunması gerekir. Eğer çözelti içinde yeterli miktarda oksijen yoksa pasifleşme potansiyeline erişilemez. Bu durumda korumanın aksine daha şiddetli bir korozyon olayı meydana gelir [Yalçın, 2010].

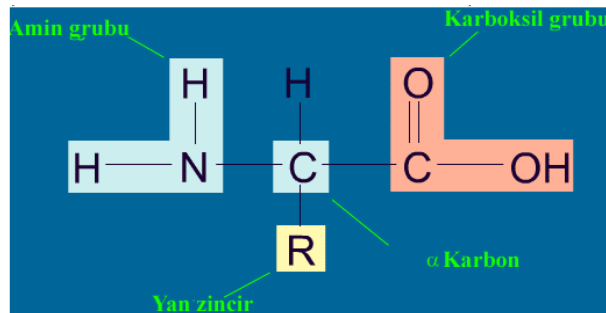
Adsorpsiyon yoluyla inhibisyon; Organik bileşiklerin metal yüzeyine adsorbe olarak inhibisyon etkisi göstermeleri olayıdır. Adsorpsiyon olayı, organik bileşiklerde bulunan ve kuvvetli elektronegatif özellikte olan bazı atomların metal tarafından elektron ortaklığı yapılarak yüzeyde tutulması ile meydana gelir. Böylece metal yüzeyi organik bir film ile kaplanmış olur. Yüzeyin kaplanması ile elektrolit içinde bulunan aktif iyonların metal yüzeyine temasları önlenmiş olur.

Çökelme yoluyla inhibisyon; Nötral çözeltiler içinde korozyon sonucu oluşan metal iyonları yüzeyde bir oksit veya hidroksit bileşiği halinde çökebilir. Bazı inhibitörler bu çökeltilerin metal yüzeyine sağlamca yapışmasına yardımcı olurlar. Böylece oluşan film çevreden metal yüzeyine olan oksijen difüzyonunu önler. Bu tip inhibitörler katodik inhibitör olarak kabul edilirler.

Katodik reaksiyonlar sonucu genellikle hidroksil iyonları oluştuğundan katot bölgesi alkali özelliktedir. Alkali ortamda çökelek oluşturan birçok inhibitör vardır. Örneğin; çinko, magnezyum ve kalsiyum iyonları yüksek pH ortamında kolayca çökelti oluşturabilir [Yalçın, 2010].

2.6.2. Aminoasitler

Aminoasitler yapılarında amin ve karboksil fonksiyonel gruplarını içeren moleküllerdir. Aminoasitlerin peptit bağlarıyla uç uca eklenmesiyle oluşturdukları kısa polimer zincirler peptid, uzun polimer zincirler ise polipeptid veya protein olarak adlandırılır. Her aminoasidin, bir karboksil ve bir de amino grubu vardır. Bu gruplar birbirlerinden α -karbon adı verilen tek bir C atomuyla ayrılırlar. Bir aminoaside dair genel yapı aşağıda verildiği gibidir.



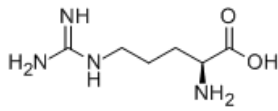
Şekil 2.1. Aminoasitlerin genel yapısı

Aminoasitler bulundukları çözelti ortamında pH oranına göre katyonik, anyonik ya da nötral formlarda bulunabilir. Sulu asit çözeltilerinde amino grupları protonlanmış haldeyse aminoasitler katyon formlarındadırlar. Karboksilik asit (--COOH) ve amino (--NH_2) grupları iyonlaşmaya meyillidirler. Bu gruplara dair verilen iyonik denge reaksiyonları aşağıda gösterildiği gibidir.

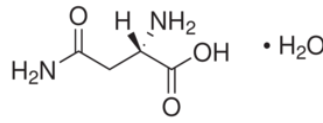


Denge reaksiyonları aminoasitlerin en az 2 asidik grup içerdiğini göstermektedir. Karboksilik grup amino gruba göre daha güçlü asittir [Gece, 2010].

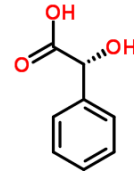
Aminoasitler toksik özellik göstermeyen, sulu ortamda tamamen çözünebilen ve yüksek saflıkta hazırlanabilen organik maddelerdir. Bu çalışmada da alüminyumun korozyonu üzerine aminoasitlerin inhibitör etkisi incelenmiştir. Kullanılan aminoasitler ve yapıları aşağıda verildiği gibidir:



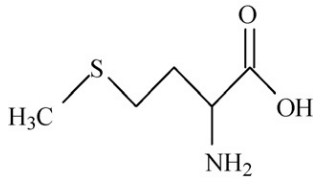
L-Arginine



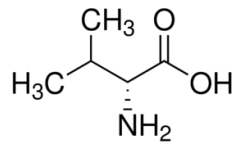
L-Asparagine-Monohydrat



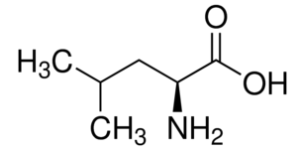
D(-)-Mandelic Acid



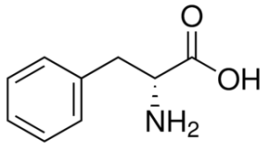
DL-Methionine



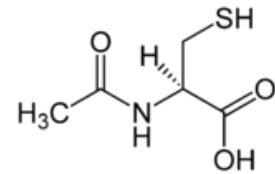
D-Valine



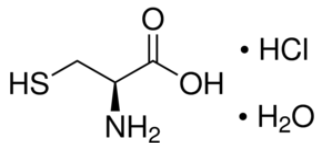
L-Leucine



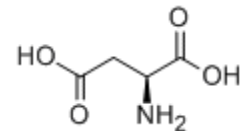
D-Phenylalanine



N-Acetyl-L-Cysteine



L-Cystein Hydrochloride Monohydrate



L-Aspartic Acid

Şekil 2.2. Kullanılan aminoasitlerin yapıları

2.6.3. İnhibitör etkinliği

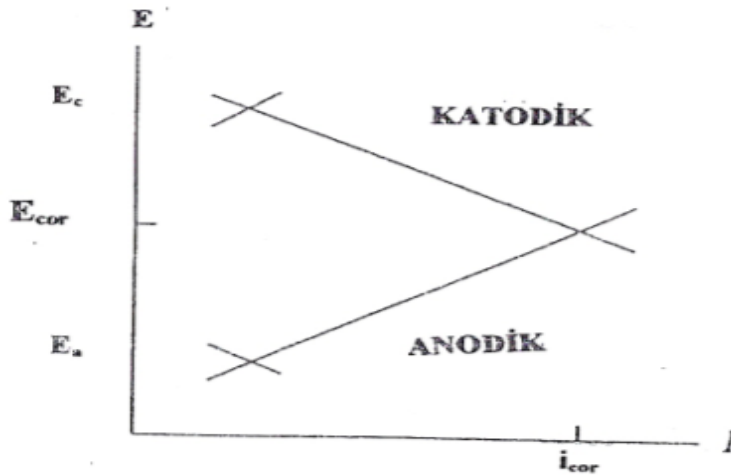
İnhibitör etkinliği inhibitörün korozyon hızını azaltma derecesi olarak tanımlanır. İnhibitör etkinliğinin belirlenmesinde esas olan korozyon hızının ölçülmesidir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortam koşullarında ölçülen korozyon hızları yardımıyla aşağıda verilen bağıntı ile inhibitör etkinliği hesaplanabilir.

$$\% \text{İnhibitör Etkinliği} = \frac{i_0 - i_{inh}}{i_0} \times 100 \quad (2.13)$$

Burada i_0 ve i_{inh} sırasıyla inhibitörsüz ve inhibitörlü ortam koşullarında ölçülen korozyon hızlarını ifade etmektedir.

2.6.4. İnhibitör etkisinin elektrokimyasal mekanizması

Sulu çözeltiler içinde oluşan korozyon olayları incelenirken inhibitör etkisinin elektrokimyasal mekanizması Evans diyagramı çizilerek açıklanabilir. Evans diyagramları katodik ve anodik polarizasyon eğrileri çizilerek elde edilir. Diyagramdaki anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin kesim noktası korozyon hızını verir. Bir korozyon hücresi için Evans diyagramı Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Bir korozyon hücresinin polarizasyon eğrileri (Evans diyagramı)

Korozyon hücresinde anodik reaksiyon metalin çözünme reaksiyonudur.



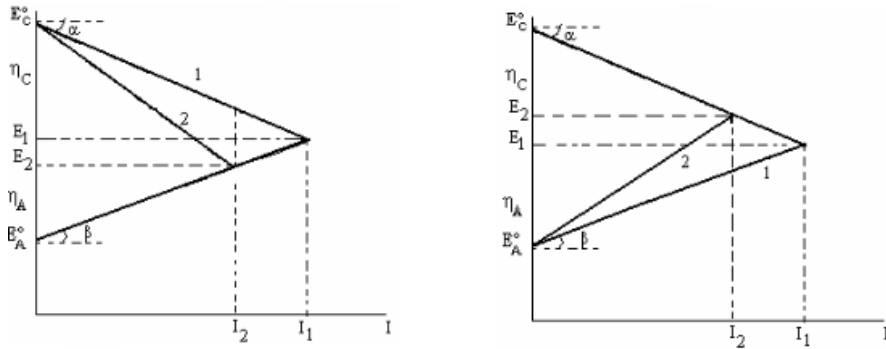
Katot reaksiyonu ise çözünmüş oksijen içeren nötral çözeltilerde oksijen indirgenmesi şeklinde gerçekleşir.



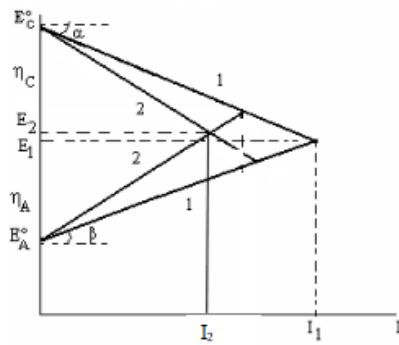
Anot ve katotta yürüyen bu iki reaksiyonun dengeye ulaşması ile bir denge potansiyeli oluşur. Bu potansiyele korozyon potansiyeli (E_{corr}) denir. Evans diyagramındaki katodik ve anodik polarizasyon eğrilerinin kesim noktası korozyon akımını (I_{corr}) verir. Anodik ve/veya katodik polarizasyon eğrilerinin eğimi değiştirilmek suretiyle korozyon hızı azaltılabilir. Çözelti içerisine uygun bir inhibitör katılarak polarizasyon eğrilerinin birinin (veya ikisinin) daha dik hale getirilse korozyon hızında azalma olacaktır [Yalçın, 1998].

Evans diyagramına göre:

- 1) Anodik Tafel eğrisinin eğimini değiştirerek korozyon hızını yavaşlatan maddelere anodik inhibitörler,
- 2) Katodik Tafel eğrisinin eğimini değiştirerek etkili olan maddelere katodik inhibitörler,
- 3) Yukarıda belirtilen, her iki etkiyi birlikte gösteren maddelere de karma inhibitörler denir [Tosun, 1995].



Şekil 2.4. Sırasıyla katodik ve anodik inhibitörün Evans diyagramı



Şekil 2.5. Karma inhibitörün Evans diyagramı

Yukarıdaki diyagramlarda 1 ve 2 numaralı eğriler sırasıyla inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlar için katodik ve anodik polarizasyon eğrisidir [Ongun, 2011].

2.7. Pasiflik

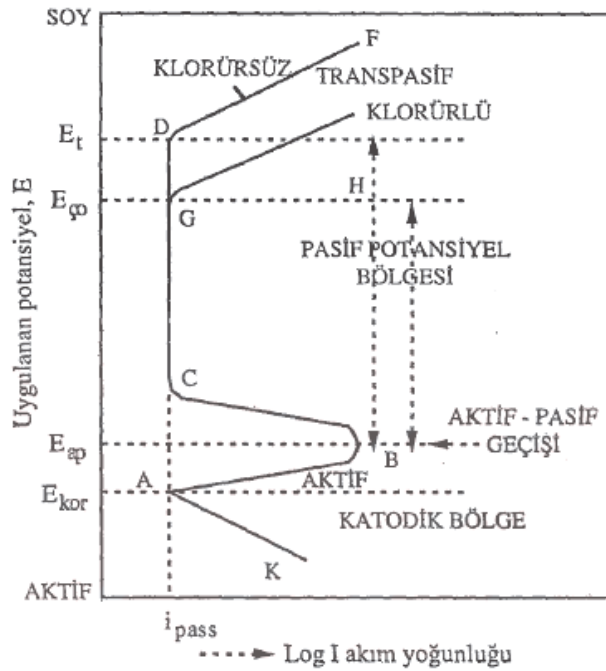
Pasiflik özel çevre koşullarında, bazı metal ve alaşımların kimyasal etkinliklerini yitirmeleri olarak tanımlanır. Yani bazı metal ve alaşımlar hemen hemen inert olurlar ve soy metalmiş gibi davranırlar.

Bu olay metal-elektrolit ara yüzeyinde oluşan koruyucu tabaka ile açıklanmaktadır. Bu tabaka, metal yüzeyini kaplayarak, metalin elektrolit ile temasını önler. Tabakanın özelliği, onun kalınlığına, geçirgenliğine, oluştuğu potansiyele, kimyasal bileşimine, içinde elde edildikleri elektrolitin cinsine ve ortamda kaldığı süreye bağlıdır.

Mühendislik bakımından pasifleşme çok önemlidir, çünkü genel olarak kullanılan birçok metal ve alaşımlar, bu özelliği gösterirler. Bunlar, demir, nikel, silisyum, krom, titan ve bunların alaşımlarıdır. Bunlara, aktif-pasif geçişli metaller denir.

Metal alaşımlarının pasifleşme eğiliminin saptanması korozyona dayanıklı malzemelerin seçimi ve araştırılması bakımından çok önemlidir. Pasifleşen metal ve alaşımlar anodik yönde polarize edilirse genellikle tipik bir akım-potansiyel eğrisi verirler. Pasifleşen bir metal alaşımının durumu üç bölgede incelenebilir; aktif bölge, pasif bölge ve transpasif bölge.

Şekil 2.6.'da görüldüğü üzere anodik akım önce artar, sonra potansiyel arttıkça ani olarak azalır. Bu davranış ortamdaki oksitleyici derişimi arttıkça korozyon hızının artışının ve oksitleyici derişimi kritik bir değere ulaştığında korozyon hızının azaldığının bir göstergesidir. Korozyon hızındaki bu ani düşüşe pasifleşme denir. Sadece alüminyumda bu davranış farklılık gösterir. Alüminyumda da diğer metallerde olduğu gibi korozyon potansiyelinden sonra korozyon hızı düzgün olarak artar. Ancak alüminyumda aktif-pasif geçiş bölgesine gelindiğinde korozyon akımı pasif potansiyel bölgesi boyunca sabit kalır; akımda ani bir düşüş görülmez. Pasif bölgeden sonra potansiyel daha da arttırılırsa alüminyum ve diğer metaller için akımda tekrar ani bir artış olur. Bu artışın gözlemlendiği potansiyel çukur oluşma potansiyeli ya da transpasif potansiyel olarak adlandırılır. Bu ani artışın nedeni ise pasif filmin bozulmasıdır.



Şekil 2.6. Pasiflik eğrisi

Aktif çözünme bölgesinin bütün potansiyel aralığında düzgün bir çözünme gözlenir. Aktif-pasif geçişin gözlemlendiği tepe bölgesi civarında da düzgün bir korozyon beklenmelidir. Bu tepe bölgesinden, yani E_{ap} , birinci pasiflik bölgesinden sonra metal yüzeyi bir pasiflik filmi ile kaplanmaya başlar ve bu film C-D potansiyel bölgesinde metal yüzeyini korur. Daha sonra klorür gibi korozif iyonların veya yüksek oksitleyici güce sahip maddelerin etkisi ile pasif film parçalanır ve filmin parçalanması ile bozulan yerlerde büyük miktarda akım geçer. Bu potansiyel değerine çukur oluşma potansiyeli veya transpasif potansiyel denir [Yurt, 1997; Tosun 1995].

2.8. Korozyonun İzlenmesi ve Korozyon Hızı Ölçüm Yöntemleri

Korozyonla mücadele için, yapılması gereken en önemli çalışma korozyonun izlenmesi ve ölçülmesidir. Korozyon hızı, metalim birim zamandaki çözünme miktarıdır. Metal ve alaşımların korozyona karşı dirençlerini birbirleriyle kıyaslayabilmemiz için korozyon hızını sayısal olarak ifade etmemiz gerekir. Korozyon hızının bilinmesi korozyonla mücadele bakımından önemlidir.

Korozyon hızı ölçüm yöntemlerini kütle kaybı yöntemi ve elektrokimyasal yöntemler olarak iki başlık altında inceleyebiliriz.

2.8.1. Kütle kaybı yöntemi

Korozyon olayında, metal ve alaşımların içinde bulundukları ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal etkileşimleri sonucu reaksiyona girmesi ile malzeme yüzeyinde başlayıp malzeme derinliklerine doğru ilerleyen kademeli bir kütle kaybı söz konusudur [Boz, 2011].

Bu yöntemde, kütle kaybı testleri için hazırlanmış ve yüzeyi temizlenmiş numune tartıldıktan sonra, korozyon ortamında belirli bir süre bekletilir. Korozyon ürünleri temizlendikten sonra yeniden tartılan numunenin kütle azalmasının gram, miligram veya yüzde ağırlık azalması olarak ifadesi korozyon hızını verir. Kütle azalması, numunenin korozyon ortamında kalma süresine bağlıdır. Numunenin şekli de korozyon hızını etkiler.

Bu yöntem uzun deney süreleri gerektirmesi ve anlık korozyon hızlarının ölçülememesi bakımından pek tercih edilen bir yöntem değildir. Kütle kaybı yönteminin uygulanamadığı sistemler için ölçümlerin kısa sürede gerçekleştirildiği belirlenmesi zor olan düşük korozyon hızlarının ölçülmesi mümkün olan elektrokimyasal yöntemler kullanılır.

2.8.2. Elektrokimyasal yöntemler

Elektrokimyasal yoldan korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metal üzerindeki anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımın ölçülmesi esasına dayanır. Korozyon olayını daha önce bir pil modeline benzetmiştik, bu pil modelinde geçen akımın çok küçük dirençli bir galvanometre yardımıyla doğrudan ölçülmesi olanaklıdır. Ancak, gerçekte anot ve katot yüzeyleri birbirinden ayrılamadığından, bu iki kutup arasından geçen akımın dolaylı yoldan ölçülmesi gerekir.

Dolaylı yoldan korozyon hızı ölçülmesinin de özü akım-potansiyel ölçülmesidir. Akım ya da potansiyelden biri denetimli olarak uygulanarak diğerinin değişimi kaydedilir.

Sulu ortamda korozyon elektrokimyasal karakterde olduğu için elektrokimyasal korozyon testlerinin önemi büyüktür. Elektrokimyasal ölçümlerle polarizasyon eğrilerinin elde edilmesi, korozyon reaksiyonlarındaki mekanizmanın belirtilmesi için de önemlidir. Pratik korozyon test uygulamalarında bile elektrokimyasal yöntemlerin artan uygulamaları vardır. Yalnız korozyon potansiyelinin ölçümü bile çok değerli bilgilerin elde edilmesine yol acar. Korozyon potansiyeli ile korozyon hızı arasında gerçek bir ilişki yoktur. Fakat korozyon potansiyelinin belirli bir yönde kaymasının gözlenmesi korozyon hızının artma ve azalması ile ilgili olabilmektedir [Üneri, 1998].

Korozyon olayları bir tek çözünme tepkimesinden oluşmaz. Elektrot yüzeyinde birçok indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi birlikte yürür. Bu yüzden elektrokimyasal yöntemlerle korozyon olayı incelenirken tüm sistemin davranışını topluca gösteren karma potansiyel kuramından yararlanılır. Tek bir elektrokimyasal olayda, yükseltgenme akımının indirgenme akımına eşit olduğu potansiyele denge potansiyeli (E_d), iki veya daha fazla indirgenme ve yükseltgenme tepkimesinin birlikte yürüdüğü bir ortamda toplam indirgenme akımının toplam yükseltgenme akımına eşit olduğu potansiyele ise korozyon potansiyeli (E_{corr}) denir.

Korozyon potansiyelinde net bir akım ölçülemez. Çünkü anodik reaksiyon hızı, katodik reaksiyon hızına eşittir ve net bir akım oluşmaz. Toplam anodik akım, toplam katodik akıma eşit olduğundan bu akım okunmaz. Bu nedenle deneysel yöntemlerden biri olan tafel ekstrapolasyonu gibi yöntemlerde bazı bilgilere ulaşabilmek için tafel bölgesinin çizgisel kısmı, korozyon potansiyeline ekstrapole edilir. Korozyon akımının elektrodun yüzey alanına bölünmesiyle elde edilen akım yoğunluğu olan ve doğrudan ölçülmeyen bu akıma korozyon akımı (i_{corr}) denir.

Elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen akım-potansiyel eğrileri, galvanostatik ve potansiyostatik yöntem adı verilen metotlarla elde edilmektedir [Akkum, 2006].

2.9. Akım Potansiyel Eğrilerini Elde Etme Yöntemleri

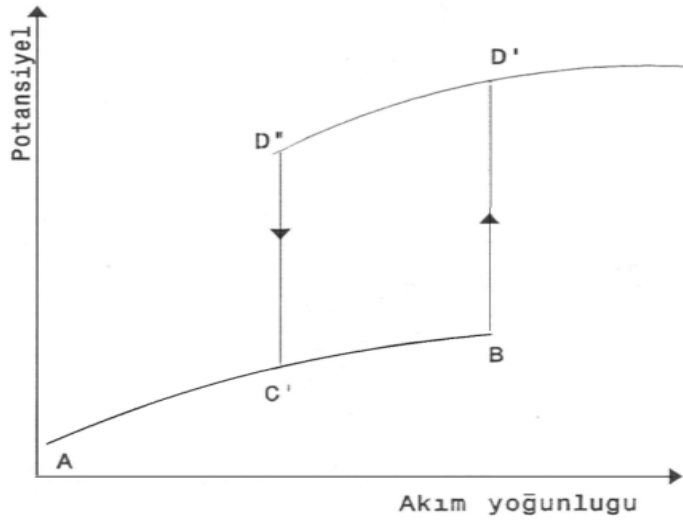
2.9.1. Galvanostatik yöntem

Bu yöntemde elektroda anodik veya katodik yönde sabit bir akım uygulanır ve bu akım altında elektrodun potansiyeli ölçülür. Uygulanan akım yoğunluğuna karşı ölçülen aşırı gerilimler grafiğe geçirilir [Yalçın, 2010]. Galvanostatik yöntemde galvanostat adı verilen cihazlar kullanılır. Akım – potansiyel eğrilerinin elde edilmesi ise yarı kararlı ve kararlı galvanostatik yöntem olmak üzere başlıca iki yöntemle yapılır [Boz, 2011].

Yarı kararlı galvanostatik yöntem: Bu yöntemle elektroda belirli bir akım uygulanıp elektrodun potansiyeli belirli bir süre sonra okunur. Akım uygulamasından belirli bir süre sonra okunan elektrot potansiyelleri, uygulanan akımlara karşı grafiğe alınarak akım – potansiyel eğrileri elde edilir.

Kararlı galvanostatik yöntem: Bu yöntemde elektroda belirli büyüklükte bir akım uygulanıp, elektrot potansiyeli sabit kalıncaya kadar beklenir. Potansiyel sabit kalınca akım yeniden artırılır. Bu yolla her bir akıma karşı okunan elektrot potansiyelleri grafiğe alınarak akım – potansiyel eğrileri çizilir.

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 kaydığından dolayı (Şekil 2.7.) transpasif bölgenin başladığı nokta olan çukur oluşma potansiyeli güvenilir bir şekilde elde edilememektedir. Bu yüzden pasif bölgede metalin durumu incelenemez. Fakat akım potansiyel eğrisinin aktif ve transpasif bölgesini izlemek mümkün olmaktadır. Galvanostatik yöntemle elde edilen akım potansiyel eğrisi Şekil 2.7.'de verilmiştir.



Şekil 2.7. Galvanostatik yöntemle elde edilen akım potansiyel eğrisi

2.9.2. Potansiyostatik yöntem

Potansiyostatik yöntem ile elektrot bir potansiyostat yardımı ile sabit bir potansiyelde belli bir süre tutularak, bu potansiyele karşılık gelen akım değerleri ölçülmektedir [Yalçın, 2010].

Bu yöntem potansiyelin değişme hızına bağlı olarak üç şekilde uygulanır [Boz, 2011].

Potansiyostatik yöntem: Potansiyel belirli bir hızla değiştirilerek, beklemeden akım değerleri alınır. Potansiyel tarama hızının büyüklüğü çok değişik olabilir. Önemli olan potansiyelin sürekli değişimidir. Her potansiyel basamağında dengenin kurulması için yeteri kadar beklenmediğinden potansiyostatik yöntemde elektrokimyasal denge kurulamamaktadır. Kısa sürede sonuç alındığından daha çok tercih edilirler.

Yarı kararlı potansiyostatik yöntem; Potansiyel belirli adımlarda değiştirilir ve her potansiyel basamağında belirli bir süre beklenerek akım değişimi gözlenir. Bu nedenle yarı kararlı potansiyostatik yöntemde de denge tam olarak kurulamamaktadır.

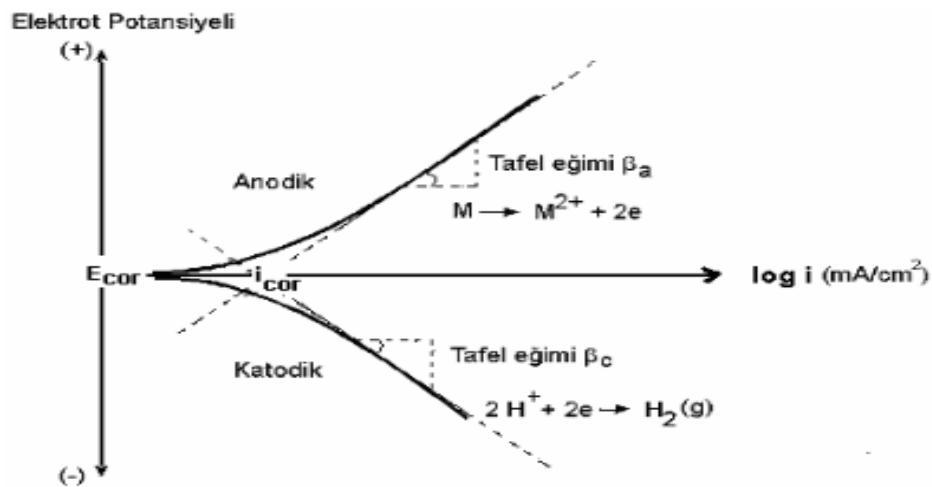
Kararlı potansiyostatik yöntem; Potansiyel belirli miktarlarda değiştirilerek, akım sabit kalıncaya kadar beklenir. Akım sabit kalınca potansiyel tekrar arttırılır. Bu yöntem yarı kararlı yöntemin yavaşlatılmış biçimidir.

Akım potansiyel eğrilerini elde etmek amacıyla kullanılan iki yöntem karşılaştırıldığında potansiyostatik yöntem daha iyi sonuç verir. Potansiyostatik yöntemin üç şeklinde de elektrokimyasal dengenin kurulması, potansiyelin değişim hızına bağlıdır. Potansiyeli istenen adımlarla değiştirerek pasifliği ayrıntılı olarak incelemek mümkündür.

Deneysel olarak elde edilen polarizasyon eğrileri, metalin söz konusu olan elektrolit içindeki korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır bu amaçla aşağıda verilen üç elektrokimyasal yöntemden yararlanılır.

Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi

Bu yöntemde korozyona uğrayan bir metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri deneysel yoldan belirlenir. Deney sonuçları grafiğe geçirildiğinde çizgisel olan kısımlar uzatılır ve kesim noktalarında o sistem için korozyon hızı bulunur [Akkum, 2006]. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri grafiği Şekil 2.8.'de verilmiştir.



Şekil 2.8. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri

Kullanımı diğer yöntemlere göre daha kolaydır. Bu yüzden sanayide kullanılan en yaygın yöntemdir. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi ile çok küçük korozyon hızını belirlemek ve sistemin korozyon hızını denetlemek olanaklıdır. Korozyon potansiyelinden başlayarak potansiyostatik ve galvanostatik yöntemle anodik ve katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinin çizgisel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon hızı, yani korozyon akımı belirlenir. Korozyon potansiyeli ise katodik akım uygulanmadan önce çalışma elektrotunun karşılaştırma elektrotuna karşı voltmetrede ölçülen potansiyelidir.

Tafel polarizasyon yönteminin avantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

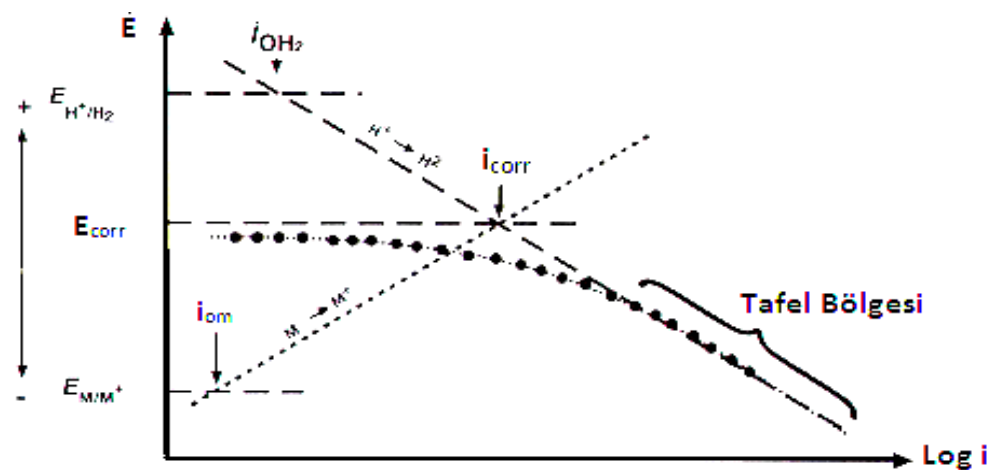
- 1) İdeal koşullar altında, tafel polarizasyon yöntemiyle elde edilen değer doğruluğu, geleneksel ağırlık kayıp metotlarıyla elde edilen değerlere eşit veya daha fazladır.
- 2) Çok düşük korozyon hızlarının tespitinde dahi, başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.
- 3) Tafel eğrileri ile korozyon akımı ve korozyon hızı kolayca ve az zaman içerisinde bulunabilmektedir [Gerengi, 2008].

Katodik Polarizasyon Eğrisinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi

Bu yöntemde yalnızca katodik polarizasyon eğrisi elde edilir. Yöntemin duyarlılık derecesi yüksek olup, çok küçük korozyon hızını kısa sürede belirlemek ve sistemin korozyon hızını sürekli olarak denetlemek mümkündür. Ancak, bu yöntemin uygulamasında birçok sınırlama vardır. Doğruluğundan emin olmak için Tafel bölgesi en az on kat bir akım yoğunluğu bölgesinde uzanmalıdır. Birçok korozyon sistemlerinde, bu duruma derişim polarizasyonu ve diğer etkenler nedeniyle erişilemez. Ayrıca, bu yöntem yalnız bir indirgenme olay içeren sisteme uygulanır. Çünkü birden çok indirgenme olayının yürüdüğü sistemlerde Tafel bölgesinde sapma olur [Akkum, 2006].

Eğri küçük akımlarda çizgisel değildir ama yüksek akımlarda yarı logaritmik çizimde çizgisel olur. Uygulanan katodik akım indirgenme olayını karşılayan akımla yükseltgenme ya da çözünme olayını karşılayan akım arasındaki farka eşittir. Yüksek akım yoğunluklarında uygulanan akım gerçek uygulamada katodik akıma yaklaşır, çünkü ilgili anodik akım ihmal edilebilir. İdeal koşullar altında Tafel ekstrapolasyon yönteminin duyarlılığı kütle azalması yöntemine eşittir ya da ondan büyüktür. Bu teknik ile çok küçük korozyon hızlarını belirlemek ve sistemin korozyon hızını sürekli olarak denetlemek mümkün olacaktır.

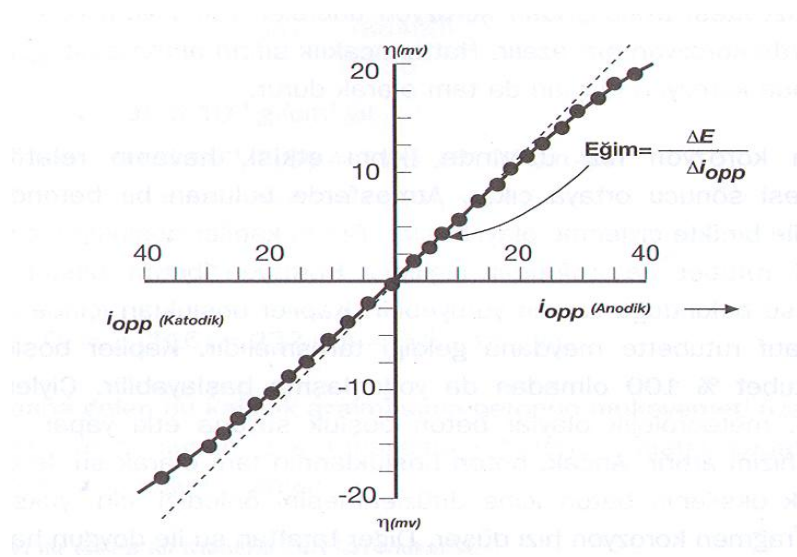
Özetle, katodik polarizasyon eğrisi Tafel bölgesinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu çok yararlı bir yöntemdir ve özellikle direnç polarizasyonu nedeniyle anodik tafel eğrisi elde edilemiyorsa korozyon hızının çabuk belirlenmesinde kullanılabilmektedir. Şekil 2.9. oldukça yüksek akım yoğunluklarında, uygulanan akım yoğunluklarının hidrojen çıkışı akım yoğunluğuna gerçekte özdeş olduğunu göstermektedir. Bu tip polarizasyon ölçülerinden yararlanarak korozyon hızı belirlemek için Tafel bölgesinin çizgisel kısmı, korozyon potansiyeline ekstrapole edilir. Korozyon potansiyelinde hidrojen çıkış hızı, metalin çözünme hızına eşittir ve bu nokta, sistemin akım yoğunluğu ile belirtilen korozyon hızını (i_{corr}) karşılar [Üneri, 1998].



Şekil 2.9. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu

Lineer Polarizasyon Direnci Yöntemi

Bu yöntemde korozyona uğrayan bir metalin düşük aşırı gerilimlerde potansiyeli ile uygulanan dış akım arasında lineer bir bağıntı olmasına dayanır. Polarizasyon eğrileri korozyon potansiyelinin ± 10 mV civarında uygulanan dış akım yoğunluğu ve aşırı gerilim arasında lineer bir değişim gösterir.



Şekil 2.10. Korozyon potansiyeli yakınında oluşan lineer polarizasyon

Polarizasyon eğrilerinin korozyon potansiyeli yakınındaki lineer bölgedeki eğimine $R_p = \Delta E / \Delta i$ “polarizasyon direnci” denir. Deneysel olarak tayin edilen bu direnç korozyon hızının hesaplanmasında kullanılabilir. Bu amaçla Stern ve Geary tarafından bulunan aşağıdaki bağıntı kullanılır [Yalçın, 2010].

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,3(i_{corr})(\beta_a + \beta_c)} \quad (2.16)$$

Eşitlikte;

i_{corr} : korozyon akım yoğunluğu

β_a, β_c : anodik ve katodik reaksiyonların Tafel sabitleri

$R_p = \Delta E / \Delta i$: polarizasyon direnci (mV/mA) ifade edilmektedir.

Stern-Geary denklemindeki β_a ve β_c sabitleri deneysel olarak tayin edilir.

Lineer polarizasyon yönteminin avantajları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- 1) Kütle kaybı yöntemi gibi zaman alan yöntemlere göre daha çabuk sonuç verir. Bulunan değerlerle korozyon hızı kolayca belirlenir.
- 2) Diğer yöntemlere nazaran, uygulanan potansiyel sisteme az zarar vermektedir. Bu özellik sayesinde hızlı ve fazla miktarda ölçüm yapılabilir.
- 3) Düşük korozyon hızına sahip malzemelerin korozyon hızını daha doğru ölçmede kullanılabilir.
- 4) Kütle kaybı yöntemiyle ölçülemeyecek kadar küçük parçaların korozyon değerlerini başarılı bir şekilde hesaplar (Bu avantajı tüm elektrokimyasal yöntemler için ifade edebiliriz) [Gerengi, 2008].

Alternatif Akım Empedans Yöntemi (AC)

Son yıllarda geniş kullanım alanı bulan alternatif akım empedans ölçme tekniği ile de korozyon hızı belirlenebildiği gibi, kaplamaların korozyon direnci, dielektrik ölçümleri, elektro organik sentezde adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmaları saptanabilir. AC yöntemi ile korozyon hızının bulunmasının asası Stern-Geary eşitliğindeki polarizasyon direncinin belirlenmesidir. Yöntemin esası, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım ile empedans ölçümlerine dayanmaktadır. Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir “elektronik eşdeğer devre” tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenmeye çalışılmıştır. Bulunan polarizasyon direnci (R_p) de Stern-Geary eşitliğinde yerine konularak, korozyon hızı hesaplanır. Eşitlikteki R_p polarizasyon direnci düşük ve yüksek frekanslarda ölçülen empedanslar arasındaki farktır [Akkum, 2006].

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \times (1/R_p) \quad (2.17)$$

2.10. Adsorpsiyon

Atom iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorbsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan madde adı verilir.

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Adsorpsiyon, çözeltide kalan çözünen derişimi, yüzeyde tutunan çözünen derişimi ile dinamik bir dengeye ulaşmıcaya kadar sürer. Bu denge durumunda, çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirgin bir dağılımı söz konusudur. Bu dağılım oranı, adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, adsorbanın birim ağırlığına adsorbe olan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek, adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, adsorbanın birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir.

Adsorpsiyon olayına adsorplanacak maddenin molekül yapısı, molekülü oluşturan grupların yeri, adsorbe olan maddenin çözeltideki çözünürlüğü, adsorbe olan partikülün molekül büyüklüğü, ortamın sıcaklığı pH'ı, adsorbanın yüzey alanı, ortamdaki maddelerin karşılıklı temas süreleri gibi özellikler etki etmektedir.

Çözeltiden bir katıya adsorpsiyon, belirli bir çözücüde çözünen katı sistemi için iki belirgin özelliğinden birinin ya da ikisinin sonucu olarak oluşur. Bunlar;

- 1) Adsorpsiyon için ana sürücü güç, çözücüye göre çözünenin hidrofobik özelliği
- 2) Katı için çözünenin yüksek bir ilgiye sahip olmasıdır.

Adsorpsiyona etki eden bu iki ana nedenin her biri değişen derecelerde etkili olabilir. Çözücü sistemi daha çok seven bir madde, adsorbe olacağı yüzeye doğru hareketinde daha az etkilidir. Tersine, bir hidrofobik madde, sulu çözeltiden daha fazla adsorbe olacaktır.

Bu durumda, molekülün hidrofobik kısmı yüzeyde etkin olmaya ve adsorpsiyona eğilim gösterirken, hidrofilik kısmı mümkün olduğu kadar çözelti fazında kalmaya eğilim gösterir. Adsorpsiyonda ikincil ana sürücü güç katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanır. Bu yüzey olayı, çözünenin adsorbana elektriksel çekiminden, van der Waals çekiminden ya da kimyasal yapıdan kaynaklanır [Gündüzoğlu, 2008].

2.10.1. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon olayı, adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak, adsorplayıcı kuvvetlerin cinsine göre fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır.

Fiziksel adsorpsiyon: Fiziksel adsorbsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorblanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir [Keleş, 2008].

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir ve denge çok kolay kurulur. Fiziksel adsorpsiyonla adsorban yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez. Adsorplanan moleküller, adsorban yüzeyinde spesifik bir bölgeye bağlı kalmayıp, ara yüzeyler arasında serbestçe hareket etmektedirler. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlü olup, enerji ihtiyacı azdır. Bu tip adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir. Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıkıldığı takdirde hızlı bir şekilde azalır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğundan konsantrasyonun düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılır [Fakı, 2007].

Kimyasal Adsorpsiyon: Kimyasal adsorpsiyonda (Kemisorpsiyon) , adsorplayıcı ve adsorplanan madde arasında kimyasal bağlanma olur. Adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur.

Kimyasal adsorpsiyon, spesifik olup, fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Fakat yüksek sıcaklıklara ısıtma ile molekül ayrılması sağlanır [Fakı, 2007].

Kemisorpsiyon belli bir aktivasyon enerjisini gerektirir ve bu sebeple yavaş bir prosestir. Bunun yanı sıra Van der Waals adsorpsiyonu hiç aktivasyon enerjisi gerektirmez ve bu sebeple kemisorpsiyondan daha hızlı bir şekilde meydana gelir. Kemisorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Adsorplanmış tabaka molekülleri tek bir tabakadır. Ayrıca birçok hallerde, kemisorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini gösterir [Türkaslan, 2006].

Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olay olduğundan derişim, basınç, sıcaklık gibi ortam koşullarının değiştirilmesi ile desorpsiyon meydana gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyon da ise kuvvetli bağ oluşumundan dolayı tersinmezdir.

İnhibitörlü bir ortamda hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri (E_a) inhibitör içermeyen bir ortamda hesaplanan aktivasyon enerjisi değerine göre daha yüksek ise, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine fiziksel adsorpsiyon ile adsorplandıkları düşünülür. Adsorplanmış inhibitör molekülleri metal yüzeyindeki aktif bölgeleri perdelemektedir. Eğer inhibitörlü ortamdaki E_a değeri inhibitör içermeyen ortamdaki E_a değerinden daha düşük yada birbirine yakın ise bu durum inhibitör molekülünün yüzeye kimyasal adsorpsiyon ile adsorplandığını gösterir. Çünkü moleküldeki enerjinin bir kısmı kimyasal reaksiyon için kullanılmaktadır [Oguzie ve ark., 2007].

Adsorpsiyon olayının entalpisi ya da adsorpsiyon ısısı incelendiğinde adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani ekzotermik bir olay olduğunu gösterir. Fiziksel adsorbsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorblanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorbsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında genellikle kovalent bağ oluşmaktadır. Adsorpsiyon olayının aktivasyon enerjisi bir kimyasal reaksiyonun mertebesinde olup 80-400 kJ/mol aralığındadır.

Kimyasal adsorbsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorbsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multilayer olabilir [Ongun, 2011; Berkem, 1975].

Yapılan bu çalışmada adsorpsiyon olayının standart entalpisini hesaplamak için ve inhibitörlerin metal yüzeyine adsorpsiyonun ekzotermik ya da endotermik olarak gerçekleştiğini tespit etmek için literatürde geçen bir denklem kullanılmıştır [Bahrami ve ark., 2010].

$$\frac{\theta}{1-\theta} = AC \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (2.18)$$

θ : Kaplanma kesri

A:Bağımsız sabit

C:İnhibitör konsantrasyonu

ΔH_{ads} :Adsorpsiyonun standart entalpisi

R: Gaz Sabiti (8,314 j/mol K)

T: Mutlak Sıcaklık (K) ifade etmektedir.

$$\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \ln(AC) - \left(\frac{\Delta H_{ads}}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.19)$$

Her bir inhibitör için sabit konsantrasyon ve değişen sıcaklıklarda yapılan deney verileri ile bu eşitlikten yararlanarak çizilen $\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) - \left(\frac{1}{T}\right)$ grafiklerinin eğiminden adsorpsiyon olayının entalpisi hesaplanmıştır.

Herhangi bir reaksiyonun hızının sıcaklıkla değişimi Arrhenius Eşitliği yardımı ile hesaplanır.

$$r = ke^{-E_a/RT} \quad (2.20)$$

Burada;

r: Reaksiyon Hızı

k: Reaksiyon Hız Sabiti

E_a: Aktivasyon Enerjisi

R: Gaz Sabiti (8,314 j/mol K)

T: Mutlak Sıcaklık (K) ifade etmektedir.

Alüminyumun korozyonunu önlemek için kullanılan inhibitörlerin aktivasyon enerjisini hesaplamak için Arrhenius eşitliğinden yararlanılmıştır. Arrhenius eşitliğindeki reaksiyon hızı korozyon olayı için korozyon hızı yani ölçülen akım yoğunluğuna karşılık gelir ve denklem şu şekilde ifade edilebilir;

$$i = ke^{-E_a/RT} \quad (2.21)$$

$$\ln i = (-E_a/RT) + \ln k \quad (2.22)$$

Bu eşitlikten yararlanılarak çizilen $\ln i - (1/T)$ grafiklerinin eğimlerinden inhibitörlerin aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

2.10.2. Adsorpsiyon izotermi

Adsorblayıcı ve adsorblanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorbsiyon yalnızca basınçla, çözeltide adsorbsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorblanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorbsiyon izotermi denir.

Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorplanacak madde için denge şartlarını gösterir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorplanacak madde derişiminin kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi genel olarak, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı derişimlerde adsorplanacak madde çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Bazı kaynaklarda da derişiminin sabit olduğu ve sıcaklığın değiştirildiği çalışmalardan alınan veriler ile izoterm hesapları yapılmıştır. Deney sonunda çözeltideki adsorplanacak madde derişimleri adsorban üzerindeki adsorplanan derişimlerine karşı noktalanır.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısı R^2 'nin 0,95'den büyük olduğu) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir [Kayacan, 2007].

Adsorpsiyon izotermi metal-inhibitör etkileşiminin doğası hakkında ipuçları verirler. Metal yüzeylerinin, inhibitör tarafından kaplanma kesri, çözelti içindeki inhibitör derişimi ile orantılı olduğu gibi enerji gereksinimine de bağlıdır. İnhibitör derişimi ile yüzeyin kaplanma kesri arasındaki ilişkiler, çeşitli bilim adamlarınca, adsorpsiyon izotermi olarak matematik bağıntılar halinde verilmiştir.

Kaplanma kesrinin inhibitör derişimi ile değişimini belirten bu izotermi, bazı katsayılar ve düzeltme terimleriyle birbirlerinden ayrılmaktadır. Kaplanma kesri inhibitörün koruma yüzdesine eşit alınarak, inhibitörün adsorplandığı metal yüzeyinde korozyon tepkimelerinin yavaşladığı kabul edilmektedir. Buna göre kaplanma kesri (θ) aşağıdaki eşitlikle gösterildiği gibidir [Ongun, 2011].

$$\theta = 1 - \frac{\text{inhibitörlü koşullardaki korozyon hızı}}{\text{inhibitörsüz koşullardaki korozyon hızı}} \quad (2.23)$$

İnhibitörlerin yapısına ve derişimine bağlı olarak geliştiren bazı izotermi aşağıda verilmiştir.

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi sıklıkla kullanılanı, Langmuir adsorpsiyon izotermidir ve bu izoterm homojen adsorpsiyon için (tek tabakalı) kullanılmaktadır. Bu izotermde kaplanma kesri ile inhibitör derişimi arasındaki bağıntı, aşağıda verildiği gibidir.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC \quad (2.24)$$

$$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K} \quad (2.25)$$

θ : Yüzey kaplanma kesri

C: Çözeltideki inhibitör derişimi

K: Adsorpsiyon denge sabitidir.

$\frac{\theta}{1-\theta} - C$ değişimi doğrusaldır ve deneysel sonuçların bu değişimi doğrulaması adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu gösterir [İleri ve Çakır, 2006].

Langmuir izoterm denklemi, hepsi aynı enerjiye sahip olan, adsorban yüzey üzerinde bulunabilen sabit sayıda alanlar ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımları temeli üzerine geliştirilmiştir. Dengeye ulaşıldığında yüzey üzerine gelen moleküllerin sorpsiyon hızı aynıdır [Türkaslan, 2006].

Langmuir'in teorik yaklaşımını birtakım kabullere dayandırılmıştır;

- Katı yüzeyleri belli sayıda adsorpsiyon merkezi içerir. Herhangi bir sıcaklık ve basınçta dengede bu adsorpsiyon bölgelerinin θ gibi bir kesri adsorplanan moleküller tarafında işgal edilmiştir, $1-\theta$ kadarı ise işgal edilmemiş durumdadır. Buna göre yüzeyin örtülü kesri θ ve örtülü olmayan kesri ise $1-\theta$ olarak gösterilebilir.
- Adsorpsiyon ısısı bütün adsorpsiyon merkezleri için aynıdır ve yüzeyin örtülü kesrine bağlı değildir.
- Her bir adsorpsiyon merkezine bir molekül tutunabilir.
- Katı yüzeyinde heterojen bölgeler bulunmaz.
- Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur. Bir molekülün işgal edilmemiş bir merkeze bağlanması veya işgal ettiği bir noktayı terk etme şansı komşu adsorpsiyon merkezlerinin dolu olup olmamasına bağlı değildir [Ongun, 2011]. Diğer birçok izoterm, Langmuir adsorpsiyon izotermine benzer biçimde olup, deneysel sonuçlara uyarlığı sağlamak için bazı yeni terimler ve katsayılar eklenerek türetilmişlerdir.

Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izoterminden farklı olarak adsorbanın (metal yüzeyinin) değişik adsorpsiyon potansiyellerinde heterojen bir yüzeye sahip olduğu kabul edilmiştir [Ongun, 2011].

$$\theta = K \cdot C^n \quad (2.26)$$

θ : Yüzey kaplanma kesri

C: Çözeltideki inhibitör derişimi

K: Adsorpsiyon denge

n değeri 0 ile 1 arasında değeri alır. Bu değeri sıfıra yaklaştıkça yüzeyin heterojenlik seviyesi artmaktadır [İleri ve Çakır, 2006].

Temkin Adsorpsiyon İzotermi

Temkin İzotermi yüksüz moleküllerin heterojen yüzeye kimyasal adsorpsiyonunu karakterize eder [Oguzie ve ark., 2007].

$$e^{(f\theta)} = KC \quad (2.27)$$

θ : Yüzey kaplanma kesri

C: Çözeltideki inhibitör derişimi

K: Adsorpsiyon denge sabiti

f: Yüzeyin pürüzlülük faktörünü göstermektedir.

Frumkin Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izotermi bir uzantısıdır. Adsorplanan moleküllerin birbirleriyle etkileştğini ve yeni moleküllerin adsorpsiyonunu itme veya çekme kuvvetleriyle etkiledğini söyler.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K \cdot C^{-2a\theta} \quad (2.28)$$

θ : Yüzey kaplanma kesri

C: Çözeltideki inhibitör derişimi

K: Adsorpsiyon denge sabiti

a: Yüzeyin heterojenlik sabiti

$a > 0$ ise çekim kuvvetlerinin hakim olduğu, $a < 0$ ise itim kuvvetlerinin hakim olduğu ve $a = 0$ durumunda ise etkileşimin olmadığı kabul edilmiştir. $a = 0$ durumunda izoterm Langmuir'e uyar [Popova ve ark., 2007].

Flory-Huggins Adsorpsiyon İzotermi

Flory-Huggins adsorpsiyon izotermine göre kaplanma kesri ile inhibitör derişimi arasındaki bağıntı aşağıda verilmiştir [Li ve ark., 2005].

$$\text{Log} \left(\frac{\theta}{C} \right) = \text{Log } xK + x \text{Log}(1 - \theta) \quad (2.29)$$

θ : Yüzey kaplanma kesri

C: Çözeltideki inhibitör derişimi

K: Adsorpsiyon denge sabiti

x: Bir inhibitör molekülü ile yer değiştiren adsorbe su molekülü sayısıdır.

2.11. İnhibitörün Yüzeye Adsorpsiyonu ve Verimliliğini Etkileyen Faktörler

Metal yapıların korozyona uğramasında, ortamın pH'ı, sıcaklığı, metal yapının bulunduğu ortam (açık veya kapalı ortam), metalin türü gibi birçok faktör etkilidir.

Ortamın pH'ı değiştikçe inhibitörün etkinliği değişir. Asidik ortamda yüksek inhibisyon etkisi gösteren bir inhibitör nötr ya da bazik ortamdaki etkinliği çok az yada hiç olmayabilir.

İnhibitörler metal yüzeyinde adsorblanarak etkili olacağından, metal yüzeyinin ayrıca temiz olması gerekir.

Sıcaklığın artması molekül içindeki atomların titreşimlerini artırır. Aynı zamanda hem molekül içi atomlar birbirinden uzaklaşır hem de moleküller arası uzaklık artar. Sıcaklığın artmasıyla bahsedilen olayların boyutunun da artması inhibitör moleküllerinin yüzeyde tutunmalarını engellemektedir. İnhibitör etkinliğinin genel olarak inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla arttığı kabul edilir. Belirli bir korozyon ortamdaki metalin korozyon davranışı üzere bir inhibitörün farklı konsantrasyon için ölçülen etkinlikleri birbirine yakın ise en düşük konsantrasyonda çalışma ekonomik açıdan tercih edilir.

İnhibitör konsantrasyonu da önemli parametrelerden biridir. Mümkün olduğunca az miktarla en yüksek inhibitör verimi elde etmek esastır. Çoğunlukla asitli ortamlarda kullanılan ve sadece yüzeyi kapatarak koruma sağlayan organik inhibitörler için koruma etkisi konsantrasyonla doğru orantılıdır. İnhibitörün çokluğu ölçüsünde yüzey bloke edilecektir. Ancak yüzeyin oksit ile kaplanmasını sağlayan anodik inhibitörler için derişim mutlaka belirli bir sınır değerin üzerinde olmalıdır. Bu sınır değere kadar korozyon hızlanır. Daha sonra yüzey kapanarak pasifleşir [Ongun, 2011; Aydoğdu, 2010].

Her metal farklı kimyasal ve elektronik yapıdadır bundan dolayı da inhibitörlerle etkileşimleri farklıdır. Bir inhibitör aynı ortam koşulları altında bir metalde aşındırıcı etki yaparken başka bir metal için inhibitör etkisi yaratabilir. Ayrıca birden fazla metalin bir arada kullanıldığı sistemlerde de aynı sorun yaşanabilir. Bu durumda tüm metalleri birlikte koruyabilecek inhibitör karışımları hazırlamak gerekir.

Metal yapıların bulunduğu ortamın kapalı ya da açık olması da önemlidir. Ortamdaki oksijen konsantrasyonu korozyon hızını arttırabilir. Pasif durumdaki metallerde ortamdaki oksijen miktarı korozyonu genellikle etkilememesine rağmen, pasifleşme özelliği göstermeyen metallerde durum farklı olup oksijen miktarı arttıkça korozyon hızı artmaktadır.

Asitli ortamlarda inhibitörün yüzeyde adsorplanması ile aktif yüzey küçülür ve korozyon hızı yavaşlar. İnhibitörün yüzey kaplama kesri $\theta = 1$ olduğu zaman yüzeyin tamamına yakın bir kısmının kapanmakta ve yüzeyde olması beklenen reaksiyonların hızı yavaşlamaktadır. Bazı durumlarda $\theta \ll 1$ olduğu zaman korozyon hızı yavaşlamaktadır. Bu durumda inhibitör aktif bölgede adsorplanmıştır.

Asitli ortamlarda organik inhibitörler sadece yüzeyi kaplama etkisi göstermez yük dağılımını da değiştirerek buna bağlı olarak yüzey potansiyelinin değişmesine neden olmaktadır. Böylelikle hem anodik hem de katodik reaksiyona etki etmektedirler ve katodik olayı üslenen hidrojen redüksiyonu azalmakta ve korozyon hızı azalmaktadır [Ongun, 2011].

Organik inhibitörlerin genel olarak metal yüzeyine bir veya birkaç su molekülü ile yer değiştirmek suretiyle adsorplanarak koruma sağladıkları kabul edilir.



Bu reaksiyonda n, organik maddenin bir molekülü ile yer değiştiren su molekülü sayısıdır.

İnhibitör molekülü ortamda yeni oluşan Fe^{2+} iyonlarıyla birleşerek metal yüzeyinde metal inhibitör kompleksi oluşturduğu kabul edilir.

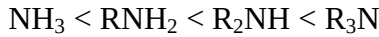


Oluşan kompleksin metalin çözünmesini inhibe etmesi ya da katalizlemesi kompleksin bağlı çözünürlüğüne bağlıdır. [Oguzie ve ark., 2007]. İnhibisyon olayında molekül hacminin artması da inhibitör verimini artırmaktadır. Çünkü bu artış metalle yüzey arasındaki bağlanabilirlik alanını artırmaktadır.

Organik inhibitörler genel olarak metal yüzeyinde adsorplanarak metalin çözünme ve metal yüzeyinde indirgenme tepkimelerini azaltırlar. Bu tipteki inhibitörler metalin bütün yüzeyinde adsorplandıklarından genel olarak çift etkiye sahiptirler yani hem anodik hem de katodik reaksiyonları engellerler. Ama etkileri çoğu kez birbirinin aynı değildir. Bu inhibitörler 3 grupta toplanabilir.

- 1) Organik nitrit ve aminler gibi azot içeren bileşikler,
- 2) HS^- ya da S^{2-} ya da halkada kükürt içeren bileşikler,
- 3) 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 ko-ordinat bağ oluşturma kapasitesi ile ilgilidir. Alifatik aminlerin inhibitör gücü aşağıda verilen sıraya göre artar.



R; metil, propil, butil ya da amil grupları olabilir.

Kükürt içeren inhibitörler genellikle azot bileşiklerinden daha etkilidir. Çünkü kükürt azottan daha iyi elektron vericidir yani kükürdün adsorpsiyona götüren ko-ordinat bağları oluşturma eğilimi daha büyüktür. Çoğu kez inhibitörün etkinliği molekül kütlesi ile artar. Ayrıca, kükürt içeren inhibitörler için inhibitör etkisi, kükürdün bağlı olduğu alkil köküne göre aşağıdaki sıraya göre artar [Üneri, 1998]:



Organik moleküllerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların inhibitör etkinliğini arttırdığı gözlenmiştir. Organik moleküllerde, - OH, -COH, -CN, -SN, > CO, - NH₃, -SO₃ gibi gruplar ya da çift bağ, üçlü bağ, çiftleşmemiş elektronlar varsa madde ile metalin etkileşerek inhibisyon sağlayacağı belirtilmiştir.

Organik molekülerin fonksiyonel gruplarının etkisi bunlar üzerindeki elektron yoğunluğunun büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Birçok organik molekül N, S, O, Se, P gibi atomları içeren fonksiyonel grupları yapılarında bulundurmaktadırlar. Bu atomlar oldukça elektronegatifler bu nedenle polarlaşmayı sağlamaktadırlar. Bu nedenle adsorpsiyona katkıları aşağıda verildiği gibidir.

Oksijen (O) < Azot(N) < Kükürt(S) < Selenyum(Se) < Fosfor(P)

Organik inhibitörler genel olarak az miktarda ilavede %99'a yakın koruma sağlayabilirler. Organik inhibitörlerin etkinliğine etki eden faktörler şöyle sıralanabilir [Pınarbaşı, 1999].

- Organik bileşiğin kapladığı alan
- Aromatik yapıda olup olmadığı
- Karbon zincirinin uzunluğu
- Metale bağlanma kuvveti
- Fonksiyonel grupların sayısı ve bağ cinsi
- Organik bileşiğin ara kesit alanı
- Metal yüzeyinde çözünmeyen katı kompleks oluşması

Organik bileşiklerde adsorpsiyon olayı bileşikte bulunan ve elektronegatif özellikte olan bazı atomların metal tarafından elektron ortaklığı yapılarak yüzeyde tutulmaları ile meydana gelir.

Organik molekül içeren metal-çözelti ara yüzeyinde, dört çeşit adsorpsiyon olayı meydana gelebilir:

- 1-) Yüklü metal ile yüklü moleküller arasında elektrostatik etkileşimler,
- 2-) Moleküldeki ortaklanmamış elektron çiftleriyle metal arasındaki etkileşimler,
- 3-) π -elektronlarının metal ile etkileşimi,
- 4-) Tüm etkileşim türlerinin kombinasyonu [Keleş, 2008].

Korozif ortama katılan bileşikler metal yüzeyinde çözünür kompleks oluşturursa korozyonu hızlandırır. Çözünmeyen kompleks oluşturur ve ya metal yüzeyine adsorbe olursa metal ile ortam arasındaki direnç artmasından dolayı korozyon olayını yavaşlatır. Aminoasitler alüminyum ve alüminyum alaşımları üzerindeki pasif film veya alaşım bileşikleriyle adsorpsiyon ve kompleks oluşturmak suretiyle iki şekilde etkileşir.

Aminoasitlerde bulunan $-NH_2$ grubu asidik ortamda H^+ iyonlarını tutarak çözeltinin asitliğini azaltarak korozyon olayını yavaşlatır. Aminoasitler yapılarındaki amin grubu NH_2 , karboksil grubu $-COOH$, aromatik aminoasitlerde bulunan aromatik halkadaki π elektronları ile metal yüzeyine adsorbe olurlar. Adsorpsiyon adsorbe olan bileşiklerde elektron yoğunluğu ile ilişkilidir [Köse, 1991; Yurt, 1997].

Aminoasitler moleküler formlarının yanı sıra asit çözeltisinde protonlanmış halde de bulunabilirler. Protonlanma NH_2 grubu üzerinde gerçekleşir. İnhibitörlerin adsorpsiyonu aminoasitlerin hem protonlanmış haliyle hem de moleküler haliyle gerçekleşebilir. Adsorpsiyon, protonlanmış tür için N üzerindeki pozitif yük ile metal yüzeyindeki negatif yükler arasında elektrostatik çekim sonucunda oluşurken, moleküler tür için S kükürt atomu üzerindeki serbest elektronlarını metal yüzeyi ile ortaklaşa kullanarak gerçekleşmektedir [Çindirli, 2010].

Aminoasitlerin yapısında bulunan $-NH_2$ grubundaki azot atomu, sahip olduğu ortaklanmamış elektron çiftinden dolayı adsorpsiyonda etkili olmalarını sağlar. N dışındaki bir diğer ve en uygun adsorpsiyon merkezi olan kükürt atomu yardımıyla aminoasitlerin yüzeyde tutunduğu kabul edilir. Çünkü kükürt atomuda iyi bir elektron verici ve metalle yüksek bağ oluşturma eğilimine sahip iyi bir atomdur.

Aminoasitlerin yapısında bulunan $-SH$ grubu ise daha iyi elektron vericidir ve azot atomları yanında adsorpsiyonun bir merkezi olarak kendini sunarak, metal yüzeyindeki adsorpsiyonda metal yüzeyiyle güçlü birleşmeye olanak sağladığı, korozyon prosesi boyunca aktif alanları daha fazla bloke ettiği varsayılır.

İnhibitör yapılarında bulunun –SH grubu sahip olduğu serbest elektron çiftleri nedeniyle adsorpsiyonda başrol (major) oynamış ve yüksek inhibisyonu sağlamıştır [Ismail, 2007; Morad, 2005].

2.12. Literatür Araştırması

Dorudan ve dolaylı olarak kayıplara neden olan korozyonun önemi giderek anlaşılmış ve araştırmacılar korozyonu önleme çalışmalarına ağırlık vermişlerdir. Araştırmacılar sanayide sıklıkla kullanılan korozif ortamlardaki metal ve alaşımların korozyon davranışlarını farklı inhibitörler kullanarak incelemişlerdir. Literatürde geçen inhibitörle yapılan çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Zerfaoui ve arkadaşları saf demirin pH=5 olan sitrik asit çözeltisi içindeki korozyon davranışı üzerine Glycine, Leucine, D-L Aspartic, Arginine ve Methionine gibi bazı organik bileşiklerin inhibisyon etkilerini kütle kaybı, polarizasyon ve EIS ölçüm teknikleriyle araştırmışlardır. Sitrik asit çözeltisi içindeki demirin korozyon hızı 30 °C’de 8 saatlik bir süre zarfında ölçülmüş ve inhibitör verimlerinin;

Met > Arg > Asp > Leu > Gly şeklinde sıralandığı bulunmuştur.

Elde edilen sonuçlar 2×10^{-2} M da verimi %96’ ya ulaşan Methionine ’nin en iyi inhibitör olduğunu göstermiştir. Methionine yapısındaki radikal grupta (R) bulunan kükürt atomu ve serbest elektron çiftleri adsorplanmada majol rol oynamıştır. Gly verimi %1 gibi çok küçük bir değerde kalmasının nedeni yapısındaki H atomundan ileri gelmektedir. Leu’da Gly’den farklı olarak yapısında bulunan $(CH_3)_2CHCH_2$ grup sayesinde %24 verimle inhibisyonu arttırıcı etki yapmıştır. Aspartik asitte β pozisyonunda bulunan karboksilik gruptaki aktif oksijen sayesinde inhibitör verimi Leucine göre daha iyi çıkmıştır. Methionine’nin artan konsantrasyonlarında yapılan deney sonuçlarından katodik akım yoğunluğunun azaldığı görülmüş, katodik inhibitör olarak davranış gösterdiği, demir yüzeyine Temkin izotermine uygun olarak adsorplandığı bulunmuştur.

Korozyon hızına sıcaklığın etkisi (30-60 °C) kütle kaybı yöntemine göre incelenmiş ve sıcaklık arttıkça inhibitör veriminin azaldığı görülmüştür. Arrhenius eşitliği yardımıyla çizilen grafiklerden sırasıyla inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamdaki aktivasyon enerjileri 28,5 ve 60,6 kJ/mol olarak bulunmuş, aktivasyon enerjileri arasındaki bu farktan Methionine'nin demir yüzeyine adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon şeklinde gerçekleştiği düşünülmüştür [Zerfaoui ve ark., 2004].

Mayta ve arkadaşları HCl çözeltisi içindeki alüminyumun korozyonu üzerine Sulfonic acid (SA), Sodium Cumene Sulfonate (SCS) ve Alkly Sulfate (SAS) gibi organik bileşiklerinin inhibisyon etkisini ağırlık kaybı yöntemi ve potansiyometrik polarizasyon yöntemi ile incelemişlerdir. Kullanılan bu iki teknikle kıyaslanabilir sonuçlar elde etmişlerdir. Organik bileşiklerin inhibisyon etkinlikleri kimyasal yapılarına, konsantrasyonlarına ve korozif ortamın sıcaklık ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Çalışılan organik bileşikler için inhibitör verimlilikleri $SAS < SCS < SA$ şeklinde bulunmuştur. Kütle kaybı yöntemi sonuçlarına göre inhibitör verimliliği inhibitör konsantrasyonu arttıkça artmış, korozif ortamın konsantrasyon artışına bağlı olarak azalmış ve SA için en yüksek % 85,6'ya ulaşmıştır. Sıcaklık artışı ile inhibitör etkinliğinde ve inhibitörün metal yüzeyine kaplanma derecesinde bir azalma görülmüştür.

Inhibitörlerdeki adsorpsiyon olayı;

- a) Metalin doğasına ve yüzey yapısına
- b) İnhibitörde gerçekleşen adsorpsiyonun türüne
- c) İnhibitörün kimyasal yapısına
- d) Korozif ortam konsantrasyonuna

Bağlı olarak değişmektedir.

Inhibitörlerin kimyasal yapısında bulunan hetero atomların (oksijen, azot, kükürt, fosfor gibi), üçlü bağların ve aromatik halkaların varlığı adsorpsiyon prosesini artırır. Hetero atomların inhibisyon etkinliğine katkıları şu şekilde sıralanır;

oksijen < azot < kükürt < fosfor.

Çalışmada elektrokimyasal parametreler olan E_{corr} (korozyon potansiyeli), I_{corr} (korozyon hızı), β_a ve β_b (anodik ve katodik tafel sabiti) ve I (%) inhibitör verimliliği hesaplanmıştır. β_a ve β_b değerleindeki değişmelere bakılarak inhibitör türlerine karar verilmiştir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamdaki β_c değerleri arasındaki farktan dolayı inhibitörlerin katodik reaksiyon üzerinde etkili olduğu yani katodik inhibitör olarak davranış gösterdiği tespit edilmiştir. İnhibitörlerin metal yüzeyine Temkin adsorpsiyon izotermine uygun olarak adsorlandığı bulunmuştur [Maayta ve ark., 2004].

Hammouti ve arkadaşları HCl çözeltisi içindeki demirin korozyonuna bazı aminoester organik bileşiklerin inhibisyon etkilerini kütle kaybı ve elektrokimyasal polarizasyon ölçüm teknikleri kullanılarak araştırmışlar, iki yöntemlede aynı sonuçları elde etmişlerdir. Çalışmada kullanılan aminoester tipindeki organik bileşikler; L-Methionine metly ester hydrochloride (METOCH₃), Glycine metly ester hydrochloride (GLYOCH₃), L-Leucine metly ester hydrochloride (LEUOCH₃), L-Phenylalanine metly ester hydrochloride (PHEOCH₃), L-Cysteine metly ester hydrochloride (CYSOCH₃).

Çalışılan inhibitörler arasında en verimli olanı 10^{-2} M konsantrasyonda %95 verimle METOCH₃ bulunmuştur. Serbest elektron çiftlerinin varlığı adsorpsiyon olayında major etki yapar. METOCH₃ 'ün yüksek molekül ağırlığı ve yapısındaki metil grubundaki S atomlarının varlığı CYSOCH₃ yapısındaki H atomlarına göre daha etkili bir adsoplama sağlamıştır. Polarizasyon ölçümlerinden METOCH₃ 'ün katodik inhibitör olarak davranış gösterdiği demir yüzeyine Frumkin izotermine uygun olarak adsorplandığı bulunmuştur. Çeşitli sıcaklıklarda (25-50 °C) yapılan deneyler sonucu aktivasyon enerjisi blank çözelti için 27,5 kcal/mol, METOCH₃ inhibitörü varlığında 15,5 kcal/mol olarak bulunmuştur [Hammouti ve ark., 1995].

El- Shafei ve arkadaşları 0,1 M NaCl çözeltisi içindeki alüminyumun çukurcuk korozyonuna bazı α - amino asitlerin inhibisyon etkinliklerini potansiyostatik teknikler kullanarak incelemiştir. Bütün inhibitörlerin pitting potansiyelini (E_p) ve koruma potansiyelini (E_{pp}) daha negatif değerlere kaydırıldığı gözlenmiştir. İnhibitörlerin etkinlik sıralaması; Arginine> Histidine> Glutamine> Asparagine> Alanine> Glycine şeklinde bulunmuştur. İnhibitör verimliliklerindeki bu farklılık, bileşiklerin yapısı, moleküldeki adsorpsiyon ile ilgili aktif kısımların farklılıkları, molekül boyutları ve adsorpsiyonun çeşidinden ileri gelmektedir.

Arginine yapısındaki radikal grupta bulunan primer ve sekonder amin gruplarındaki iki azot atomunun varlığı ve yüksek molekül ağırlığı adsorpsiyonda en etkili inhibitör olmasını sağlamıştır. Histidine amino asitindeki radikal gruptaki sekonder amin grubundaki tek azot atomu ve molekül ağırlığının Arginine göre daha düşük olması inhibisyon etkinliğinin daha düşük bir değerde çıkmasına sebep olmuştur. Ayrıca Histidine yapısındaki radikal grup halka şeklindedir bu da düz zincir yapıda radikal grup barındıran Arginine göre daha az inhibisyon etkisi yaratmıştır. Radikal gruptaki halka yüzeye tutunmayı zorlaştırmıştır. Glutamine ise molekül ağırlığının düşük olması ve primer amin grubunda tek azot atomu bulundurması sebebiyle Histidine göre daha az inhibisyon etkisi yaratmıştır. Diğer aminoasitlerin verimlerinin düşük çıkmasında molekül ağırlıklarının daha düşük olması ve radikal gruplarında adsorpsiyon için aktif kısımlarının olmaması etkili olmuştur [El-Shafei ve ark., 1997].

Ashassi – Sorkhabi ve arkadaşları HCl çözeltisi içindeki çeliğin korozyonuna bazı amino asitlerin inhibisyon etkinliklerini potansiyometrik polarizasyon metoduyla incelemiştir. Kullanılan aminoasitler; Alanine, Glycine, ve Leucine'dir. Korozyon hızı, korozyon potansiyeli ve korozyon direnci anodik ve katodik tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. İnhibitör verimlilikleri % 28-% 91 arasında değişiklik göstermiştir.

Doğada bilinen 200'den fazla çeşit amino asit vardır. Doğal amino asitlerin çoğu alfa amino asittir ve aynı karbon atomun bağlı karboksilik ve amino gruplar içerirler bu

da bazı organik bileşiklerin inhibisyon etkinliğinin adsorpsiyon olayına bağlı olduğunu gösterir. HCl çözeltisi içindeki çeliğin korozyonuna etkili olan amino asitler çelik yüzeyine Langmiur izotermine uygun olarak adsorplanmaktadır.

İnhibitör konsantrasyonunun artması ile korozyon akım yoğunluğu ve korozyon hızı azalmış, R_p değeri artmıştır. İnhibitör konsantrasyonunun artması metal yüzeyindeki adsorpsiyonun artmasını ve etkili bir korunma gerçekleşmesini sağlamıştır. Bütün durumlarda korozif ortamın konsantrasyonunun ve sıcaklığının artması korozyon akımı ve hızını artırmış, R_p değeri azalmıştır.

Çizilen Langmiur izotermelerinden yola çıkarak adsorpsiyonun standart serbest enerji değişimi hesaplanmış, alanine için -25 kJ/mol, glycine için -29 kJ/mol ve leucin için -23 kJ/mol olarak bulunmuştur. Serbest enerji değerinin 40 kJ/mol ' den düşük çıkması metal yüzeyindeki adsorpsiyonun fiizksel adsorplanma olduğunu göstermiştir [Ashassi-Sorkhabi ve ark. 2004].

Bayol ve arkadaşları 0,3 M HCl, 0,1 M H_2SO_4 ve 0,1 M H_2SO_4 + 1×10^{-3} M HCl çözeltileri içindeki çeliğin korozyonuna Hexamethylenetetramine'nin (HTMA) inhibisyon etkinliği elektrokimyasal yöntemler kullanılarak araştırılmıştır. HTMA ucuz olması su içersindeki çözünürlüğü ve yapısındaki ortaklanmamış elektron çiftlerinden dolayı tercih edilmiştir. Çalışılan bu çeşitli konsantrasyonlardaki asit çözeltileri için HTMA'nın çok etkili bir inhibitör olarak davranış gösterdiği bulunmuştur. HTMA'nın konsantrasyonu arttıkça etkinliğinin arttığı, çelik yüzeyine Langmuir izotermine uygun olarak adsorplandığı görülmüştür. Adsorpsiyon izotermelerinden adsorpsiyon denge sabiti (K_{ads}), serbest enerji değişimi (ΔG_{ads}) hesaplanmıştır. Serbest enerji değişimi değerinin düşük ve negatif çıkması adsorplanmanın kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Sıcaklığın korozyon davranışı üzerine etkisi (293-323 K) aralığında 1×10^{-1} M HTMA varlığında incelenmiştir. Bu sıcaklıklardan elde edilen korozyon davranışlarından aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. İnhibitörlü ortamdaki aktivasyon enerjisi değerlerinin daha yüksek çıkması korozyon hızının azaldığını göstermiştir.

Hem potansiyometrik yöntem hem de AC impedance ölçüm sonuçlarından HTMA çeliğin korozyonuna etkinliğinin HCl ortamında H_2SO_4 ortamına göre daha fazla olduğu görülmüştür.

Korozyon inhibitörleri metal yüzeyine yapılarında bulunan aromatik halkadaki π elektronları, çoklu bağlar, ortaklanmamış elektronlar, fonksiyonel gruplar sayesinde adsorplanır. Korozyon inhibitörlerindeki aktif blok siteleri korozyon hızının azalmasını sağlar. Azot atomu içeren bileşikler bilinen en etkili inhibitörlerdir. Metal yüzeyine adsorpsiyonu yapılarındaki fonksiyonel gruplar, steric faktor, molekülün elektron yapısı gibi fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır. Yüksek molekül ağırlığı ve amine gruplarının su içindeki yüksek çözünürlükleri daha iyi bir adsorpsiyon ve korozyona karşı etkili bir koruma sağlamaktadır.

Organik bileşik ile metal yüzeyi arasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak iki farklı etkileşim gerçekleşmektedir. Hidrofilik grupların yükleri ve aktif merkezlerin yükleri arasındaki elektrostatik çekim metal yüzeyinde fiziksel adsorpsiyonun gerçekleşmesinde rol oynar. Kimyasal adsorpsiyon kovalent bağ yapılarındaki yük transferinin etkisiyle gerçekleşir [Bayol ve ark., 2007].

Zhang ve arkadaşları 0,5 M HCl çözeltisi içindeki bakırın korozyonuna bazı amino asitlerin etkisi potansiyometrik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans (EIS) yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Çalışılan amino asitler Aspartic acid (Asp), Glutamic acid (Gu), Asparagin (Asn) ve Glutamin (Gln). Kullanılan bu amino asitler için düşük konsantrasyonlarda bakırın korozyonu için etkili bir koruma sağlamamıştır. İnhibitörlerin verimlilik sırası $Gln > Asn > Glu > Asp$ şeklinde bulunmuş, en iyi verim Gln için 0,1 M konsantrasyon için % 73,74 olarak bulunmuştur. İnhibitör verimliliği molekülün büyüklüğüne, moleküldeki adsorpsiyonla ilgili kısımların sayısına ve bunların yük yoğunluğuna ve inhibitör ile metal yüzeyi arasındaki etkileşimin türüne bağlı olarak değişmektedir.

Gln'nin diğer inhibitörlerden daha verimli olmasının nedeni yapısındaki fazla sayıdaki N atomlarıdır. Gln'nin Asn'den daha iyi adsorplanma sağlamasının sebebi Gln yapısındaki metilen grubunun Asn'den daha çok olmasıdır. Bundan da anlaşılacağı üzere moleküldeki yan zincirlerin yapısı adsorplanmayı etkilemektedir. Çalışılan tüm inhibitörler için Langmuir izotermi çizilmiş ve R^2 değerlerinin 1'e yakın çıkmasından dolayı Langmuir izotermine uygun olarak adsorplanma gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Çizilen izoterm eğrilerinden ΔG_{ads} hesaplanmıştır. Değerin -20 kJ/mol ya da daha düşük çıkması adsorplanmanın fiziksel adsorpsiyon daha büyük çıkması adsorplanmanın kimyasal adsorpsiyon şeklinde olduğunu gösterir. Çalışılan dört amino asit içinde ΔG_{ads} değerinin -20 kJ/mol dolaylarında çıkmasından amino asitler için bakır yüzeyine adsorplanma elektrostatik etkileşim sayesinde fiziksel adsorpsiyon şeklinde olmuştur.

Çalışmada ayrıca Glutamin ile KI arasındaki synergistic etki incelenmiştir. Synergistic etki, bazı iyonların asidik ortamda organik bileşiklere katılıp onların inhibitör etkinliklerini arttırmasıdır. 10 mM Gln içeren 0,5 M HCl çözeltisini 5 mM KI katılmış ve Gl'nin verimliliğinin %93,74' e çıktığı görülmüştür [Zhang ve ark., 2008].

Barauni ve arkadaşları 1 M HNO_3 çözeltisi içindeki bakırın korozyonu üzerine Arginine (Arg), Cystein (Cys), Glycine (Gly), Lysine (Lys) ve Valin (Val) gibi amino asit bileşiklerinin inhibisyon etkinlikleri kütle kaybı ve elektrokimyasal polarizasyon ölçüm teknikleri kullanılarak araştırmıştır. Kullanılan amino asit bileşikleri arasında Val (- % 15) < Gly (- %4) < Arg (%38) < Lys (%54) < Cys(%61) şeklinde bir sıralama bulunmuştur. Val ve Gly bakırın korozyonu üzerine bir inhibitör etkisi yaratmamıştır. Cys, Lys ve Arg değişik verim yüzdeleriyle etkinlik göstermiştir.

Korozyon inhibitörü olarak kullanılan maddeler metal yüzeyine hidrojen, oksijen, azot ve fosfor gibi hetero atomlar aracılığıyla adsorplanır. Bu atomların etkinlikleri arasında $O < N < S < P$ şeklinde bir sıralama vardır.

Cys yapısında bulunan –SH grubunun varlığı adsorpsiyonun diğer amino asitlere göre daha etkili olmasını sağlamıştır. Lys yapısında bulunan alifatik zincirdeki azot atomu ise metal yüzeyi ile etkileşimi arttırmıştır. –SH grubu daha çok bir elektron vericisi gibi davranır ve azot atomlarına göre daha etkili bir adsorpsiyon sağlar [Barouni ve ark., 2008].

Ashassi- Sorkhabi ve arkadaşları 1 M HCl + 1 M H₂SO₄ çözeltisindeki alüminyumun korozyonuna bazı toksik özellik göstermeyen inhibitörlerin etkisi incelemiştir. %99 ‘dan daha saf özellikte olan Alanin, Valin, Leusin, Metionin, Prolin ve Triptofon amino asitleri kullanılmıştır. Amino asitlerin inhibisyon etkinliklerine ağırlık kaybı, polarizasyon ve SEM teknikleri ile karar verilmiştir. Ayrıca inhibisyon verimliliği üzerine konsantrasyon, sıcaklık gibi parametrelerde araştırılmıştır.

İnhibitör verimlilikleri 25 °C’ de 1 M HCl + 1 M H₂SO₄ karışımı içinde Tyrptophan > Methionine > Proline > Leucine > Valine > Alanine şeklinde sıralanmıştır. Kullanılan amino asitlerin hem anodik hem katodik reaksiyonlara etki etmiş, bu özelliklerinden dolayı amino asitlerin karma yapılı inhibitör olduğu anlaşılmıştır. Triptofon yapısında bulunan fazla sayıdaki azot atomları ve aromatik halka inhibitör verimliliğinin çok iyi çıkmasını sağlamıştır. Methionine yapısındaki kükürt, Prolin yapısındaki alifatik zincir, Alanine, Leucine ve Valin yapısındaki polar olmayan zincirlerin ve fonksiyonel grupların büyüklüğü inhibisyonu arttırmıştır.

Al’un korozyon reaksiyonu için aktivasyon enerjisi ve termodinamik parametreler (Ea, ΔH ve ΔS) inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda farklı konsantrasyonlar için hesaplanmıştır. İnhibitörlü ortamdaki korozyon reaksiyonun aktivasyon enerjisi değerinin oldukça düşük çıkması adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon şeklinde gerçekleştiğini ortaya koymuştur. İnhibitörler Langmuir ve Frumkin izotermlerine uygunluk göstermiştir [Ashassi-Sorkhabi ve ark., 2005].

Silva ve arkadaşları 1 mol H₂SO₄ çözeltisi içindeki paslanmaz çeliğin korozyonuna Cystein amino asidinin inhibisyon etkisini araştırmışlardır. Yöntem olarak açık devre

potansiyel ölçümleri, anodik polarizasyon eğrileri, EIS ve SEM tekniklerini kullanmışlardır. $10^{-6} - 10^{-4}$ mol/L konsantrasyon aralığında ve ortamda Cystein yokken çelik yüzeyi pasifleşmiştir. $10^{-4} - 10^{-2}$ mol/L gibi daha yüksek konsantrasyon aralığında Cystein konsantrasyonu ortamda yüksekken yapılan çalışmalarda korozyon potansiyelinde daha negatif değerlere kaydığı görülmüştür.

Cystein amino asitinin yüksek konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda paslanmaz çelik yüzeyinin elektrokimyasal olarak olarak aktifleştigi, pasifleşme tabakasının kaybolduğu ve paslanmaz çelik yüzeyinde anodik reaksiyonların etkili olduğu görülmüştür [Silva ve ark., 2006].

Ferreira ve arkadaşları pH=2-6 arasında değişen asit çözeltileri içindeki yumuşak çeliğin korozyonuna L-ascorbic asitin etkisini elektrokimyasal ve kütle kaybı ölçüm tekniklerini kullanarak araştırmıştır. Yüzey şartları optik mikroskopik analizlerle belirlenmiştir. Maksimum inhibitör etkinliği pH=4 olan çözeltide inhibitör konsantrasyonu 10^{-3} mol/dm³ iken %49 olarak bulunmuştur. Bu koşullarda aminoasidin karma yapılı bir inhibitör olduğu tespit edilmiştir.

Aktivasyon enerjisi inhibitör pH=4 ve 10^{-3} mol/dm³ konsantrasyondaki inhibitör varlığında 65,7 kJ/mol olarak bulunurken inhibitörsüz ortamda 49,4 kJ/mol olarak bulunmuştur. Ayrıca inhibitörün metal yüzeyine etkisi yüzeyin optik görüntüleri ile de kanıtlanmıştır [Ferreira ve ark., 2004].

S. Morad ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sülfür atomu içeren dört farklı amino asitin fosforik asit çözeltisi içindeki yumuşak çeliğin korozyonuna olan etkisini Cl^- , F^- ve Fe^{3+} iyonları varlığında ve yokluğunda polarization resistance metodu ve EIS ölçüm yöntemlerini kullanarak incelemişlerdir.

Methionine, Cystine, Cysteine ve N-acetylcysteine (ACC) amino asitleri ile çalışılmıştır. Methionine'den diğer amino asitler göre daha düşük bir verimlilik elde edilmiştir. Cystine, Cysteine ve ACC amino asitleri Langmiur izotermine uygunluk

gösterirken Methionine adsorpsiyonu Frumkin izotermine uygun olarak gerçekleşmiştir.

F^- ve Fe^{3+} iyonları yumuşak çeliğin korozyonunu hızlandırırken, Cl^- iyonları korozyonu önleyici bir etki göstermiştir. Methionine, Cysetine ve ACC'nin Cl^- ya da F^- iyonlarıyla ikili karışımlarının yumuşak çeliğin korozyonuna inhibisyon etkisi, her bir amino asitin Fe^{3+} iyonu ile yaptığı etkiden ve $Cl^-/F^-/Fe^{3+}$ iyonları ile olan üçlü karışım etkisinden daha etkili olmuştur. Methionine metal yüzeyine Frumkin izotermine uygun olarak adsorplanırken adsorpsiyonun serbest enerji değeri diğer aminoasitlere göre daha düşük çıkmıştır [Morad ve ark., 2002].

Bahrami ve arkadaşları sülfirik asit çözeltisi içindeki yumuşak çeliğin korozyonu üzerine üç farklı organik bileşiğin inhibisyon etkisi potansiyometrik polarizasyon, FTIR spektroskopisi ve SEM teknikleri kullanarak incelemişlerdir. Kullanılan inhibitörler araştırmacılar tarafından sentezlenmiştir bunlar; 1-((4-chloro-phenyl) (2-hydroxynaphtalen-1-yl) (phenyl) urea (CPHU), 1- ((2- hidroxy naphtalen -1-yl)(phenyl) methyl) urea (HNPU) 1-((2 Hidroxy naphtalen-1-yl) (4 methoxy-phenyl) methyl) urea (HNMU). Bu organik bileşikler ile 8-10 ppm konsantrasyon aralığında çalışılmış Langmuir izotermine uygun olarak adsorplanmanın gerçekleştiği tespit edilmiş K_{ads} , ΔG_{ads} , ΔH_{ads} ve ΔS_{ads} değerleri hesaplanmıştır.

Potansiyometrik polarizasyon ölçüm yöntemleri ile korozyon akım yoğunluğu, korozyon potansiyeli, katodik ve anodik tafel eğimleri ile inhibitör verimliliği gibi elektrokimyasal parametreler hesaplanmış. İnhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon akım yoğunluğunun azaldığı inhibitör verimliliğinin ise arttığı görülmüştür. En yüksek inhibitör verimliliği CPHU için 8 ppm konsantrasyonda %90 olarak bulunmuştur.

Yumuşak çeliğin korozyonu üzerine sıcaklık etkisi de araştırılmış ve sıcaklık arttıkça inhibitör verimliliğinin azaldığı fakat korozyon potansiyelinin sıcaklık artışı ile fazla değişmediği gözlenmiştir.

İzoterm grafiklerinden yapılan hesaplamalarla ΔG_{ads} değeri -20 kJ/mol değerinden düşük çıktığı için adsorplanmanın fiziksel adsorplanma şeklinde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. ΔH_{ads} değerinin negatif çıkması inhibitörlerin metal yüzeyine adsorplanma reaksiyonunun ekzotermik olduğu anlaşılmıştır. ΔS_{ads} değeri HNPU inhibitörleri için pozitif çıkmış (entropinin artması) HNPU ve CPHU için ise negatif çıkmıştır (entropi azalması). HNPU ve CPHU için ΔS_{ads} değerinin negatif çıkması bu iki inhibitör reaksiyonlarının daha ekzotermik olması ΔH_{ads} ve ΔG_{ads} değerlerinin daha negatif olmasından ileri gelmektedir [Bahrami ve ark., 2010].

Xianghong Li ve arkadaşları 25- 35 °C çalışma sıcaklığı aralığında H_2SO_4 çözeltisi içindeki çeliğin (CRS cold rolled steel) korozyonu üzerine 6-benzylaminopurine (BAP) bileşiğinin inhibisyon etkisini kütle kaybı ve potansiyometrik polarizasyon ölçüm metodunu kullanarak incelemişler. FTIR ve AFM analizleri ile CRS'nin yüzeyini karakterize etmişler.

Artan BAP konsantrasyonlarında yapılan deneyler sonucu metal yüzeyindeki adsorplanmanın artmasına bağlı olarak korozyon hızında da azalma meydana gelmiştir. İnhibitör verimliliği ise inhibitör konsantrasyonu arttıkça artmış, sıcaklık arttıkça da azalmıştır. Yüksek sıcaklıklarda BAP çelik yüzeyinden desorplanmaktadır. BAP'ın çelik yüzeyine adsorpsiyonu Temkin izotermine uymaktadır. Adsorpsiyon reaksiyonu kendiliğinden gerçekleşmiş ve ekzotermik reaksiyonla birlikte entropi artmıştır.

CRS'nin korozyonu üzerine daldırma zamanın da (çözelti içinde kalma zamanı) etkisi vardır. İnhibitörlü ortamda 3-48 saat daldırma zaman aralığında korozyon hızında azalma gözlenmiştir. Fakat 48-144 saat gibi uzun bir aralıkta korozyon hızında hafif bir artış gözlenmiştir. Adsorpsiyon film tabakası metal yüzeyinde bu kadar uzun bir zamanda düzenli bir biçimde kalamamış bu da korozyon hızının artmasına sebep olmuştur.

IR spektroskopisi metal yüzeyine adsorplanan organik inhibitörlerin bağ türlerini tahmin etmede kullanılan güçlü bir yöntemdir. Çalışmada FTIR spektrumlarından metal yüzeyindeki bağ türleri tespit edilmiş CRS yüzeyini tespit etmek için de AFM kullanılmış. CRS'nin H_2SO_4 çözeltisine daldırılmadan önceki, çözelti içindeki ve çözelti + inhibitör karışımı içindeki yüzey pürüzlülüğü ve yüksekliği nano boyutlarda incelenmiş ve bu ortamlardaki pürüzlülük değerleri sırasıyla 10,70 nm, 142,48 nm, 34,86 nm olarak bulunmuştur [Li ve ark., 2009].

3. MATERYALLER ve METOT

3.1. Kullanılan Maddeler

- Alüminyum (çalışma elektrotu)
- %0,5'lik sitrik asit çözeltisi
- Aminoasitler (L-Arginine, L-Asparagine-Monohidrat, D(-)-Mandelic Acid, DL-Methionine, D-Valine, L-Leucin, D-Phenylalanine, N-Acetyl-L-Cysteine, L-Cystein Hydrochloride Monohydrate, L-Aspartic Acid.)
- Saf su
- Platin elektrot
- Standart kalomel elektrot (SCE)

3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

- Taramalı Potansiyostat cihazı
- Dijital Multimetre cihazı DM-7241
- Bilgisayar
- Su zımparası
- Deney (Korozyon) Hücresi: Isıtıcı Ceketli Reaktör
- Termostatlı Isıtıcı

3.3. Deney Elektrotlarının Hazırlanması

Yapılan deneylerde çalışma elektrodu olarak alüminyum metali kullanılmıştır. Kullanılan çalışma elektrodu kütlece % 98,05 Al, %1,16 Si, % 0,19 S ve % 0,59 Fe içermektedir. Yapılan deneysel çalışmalarda üç elektrotlu korozyon hücresi kullanılmıştır. Bunlar, çalışma elektrodu, platin ve referans elektrottur.

Çalışma elektrodu silindir şeklindeki alüminyum metalinin ortasına matkap yardımıyla bir delik açılmış ve 2,5 mm'lik bakır tel ile alüminyum bu delikle birleştirilmiş ve sağlamlığı ve elektrik akımını iletip iletmediği kontrol edilmiştir.

Alüminyum sonrasında kolaylıkla çıkarabilmek amacıyla silindirik şekilde ince plastik bir kap içerisine yerleştirilmiş ve üzerine elektiriği iletmeyen polyester reçine dökülmüştür. Reçine tam olarak donduğu zaman kalıptan çıkartılan çalışma elektrodunun korozyon reaksiyonlarının gerçekleşecek olan taban alanına kadar olan kısmı kaplanan reçine kesmek ve zımparalamak suretiyle açığa çıkarılmıştır. Böylece $1,131 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip çalışma elektrodu hazırlanmıştır.

Elektrokimyasal ölçümlerde karşıt elektrot olarak platin levha elektrot kullanılmıştır, 1 cm^2 yüzey alanına sahip Pt levhaya Pt tel kaynak işlemi ile birleştirilmiş ve potansiyostat cihazı ile dış bağlantı için Cu tele lehimlenmiş, sonrasında Pt tel üzerinde cam eritilerek, bakır telin çözelti ortamı ile teması kesilmiştir.

Referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot kullanılmıştır.

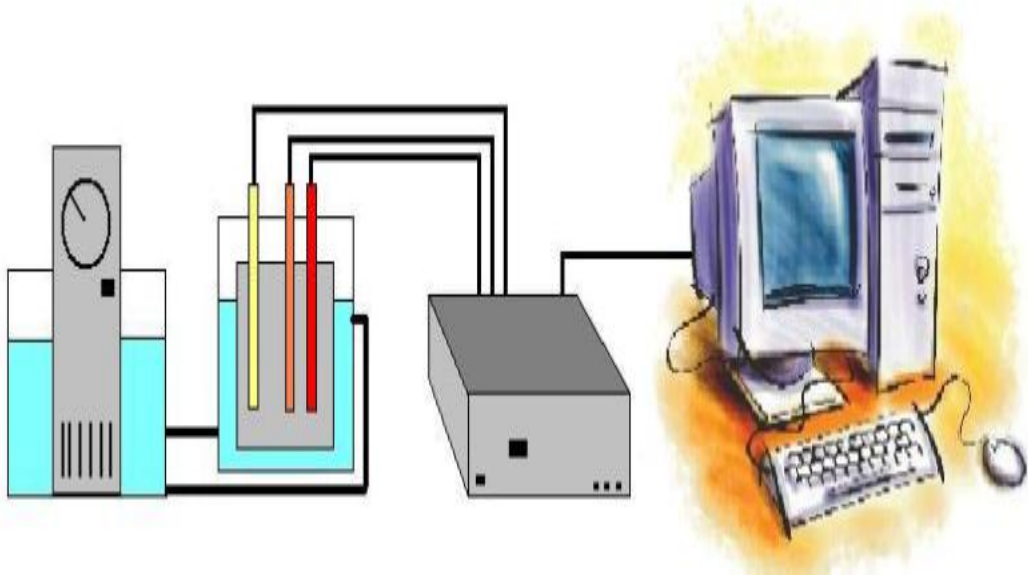
3.4. Deneylerin Yapılışı

Deney (korozyon) hücresi olarak ısıtıcı ceketli reaktör kullanılmıştır. Potansiyostatik yöntemle akım potansiyel eğrilerinin elde edilebilmesi için kullanılan düzenek Şekil 3.1.' de gösterilmiştir.

Korozyon hücresinde çalışma elektrodu olan alüminyum elektrot, karşıt elektrot görevindeki platin levha elektrot ve referans elektrot olarak kullanılan doygun kalomel elektrottan oluşan 3'lü elektrot sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrodu ile platin elektrot yüzeyleri karşılıklı olacak şekilde her tekrarlanan deneysel çalışmada aynı uzaklıkta, doygun kalomel elektrot ile alüminyum elektrot mümkün olduğunca yakın ve aynı hizaya gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Elektrotlar potansiyostat cihazına ilgili yerlerinden bağlanarak devre oluşturulmuştur. Yapılan deneysel çalışmalarda tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için elektrotların çözelti içindeki durumları her defasında aynı şekilde ayarlanmaya çalışılmıştır.

Deneyle ısıtıcı ceketli reaktör içerisine doldurulan % 0,5'lik sitrik asit çözeltisi içinde inhibitörlü ve inhibitörsüz ortam koşullarında 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C sıcaklıkta atmosfere açık olarak yapılmıştır.

Sıcaklık, ısıtıcı ceketli deney hücresi yardımıyla sabit tutulmuştur. 500 ppm - 4000 ppm arasında değişen inhibitör konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Alüminyum elektrodun potansiyeli, her bir çözelti ortamında kalomel elektroda karşı ölçülmüş ve -300 mV ile +300 mV aralığında tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle ve -10 mV ile +10 mV aralığında lineer polarizasyon direnci yöntemiyle potansiyel- akım eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen bu akım- potansiyel eğrilerinden yararlanarak korozyon hızları, inhibitör verimlilikleri hesaplanabilmiştir. Deneysel alışmalar tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek amacıyla en az üç kez tekrarlanmıştır.



Şekil 3.1. Kullanılan deney düzeneği

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalar, %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamında alüminyumun korozyonunu önlemek amacıyla kullanılacak inhibitörleri tespit etmek ve bu inhibitörler için en uygun konsantrasyon ve sıcaklık değerlerini saptamak amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Başlangıçta alüminyum metalinin sitrik asit çözeltisi içinde 25°C, 35 °C, 45°C ve 55°C 'de korozyon akım ve potansiyel değerleri ölçülmüştür. Daha sonra 25 °C sıcaklık ve 1000 ppm konsantrasyonda çeşitli aminoasitlerle çalışılmış ve 25 °C sıcaklıktaki sitrik asit çözeltisi ortamındaki akım değeri dikkate alınarak inhibitör etkinlikleri hesaplanmıştır. Verim değeri yüksek çıkan aminoasitler tespit edilmiş ve bu inhibitörlerle 500 ppm – 4000 ppm arasında değişen inhibitör konsantrasyonlarında deneysel çalışmalara devam edilmiştir.

Alüminyumun korozyonu üzerine inhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla değişimini gözlemlemek için 1000 ppm aminoasit konsantrasyonunda 25°C, 35 °C, 45°C ve 55°C sıcaklıkta deneysel çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca kullanılan aminoasit karışımlarının alüminyumun korozyonu üzerine inhibisyon etkisini tespit etmek için ikili aminoasit karışımlarıyla da çalışılmıştır. İkili aminoasit karışımları için deneysel çalışmalar 25 °C sıcaklıkta ve 1000 ppm konsantrasyonda gerçekleştirilmiştir.

25 °C sıcaklık ve 1000 ppm konsantrasyonla yapılan çalışmalar da L-arginine, L-asparagin monohydrat, D- mandelic acid, DL- methionine, D-valine, L-leucin, D-phenylalanine, N-asetil-L-cysteine, L-cysteinhydroclorid, L-aspartic acid aminoasitleri kullanılmıştır. L-cysteinhydroclorid ve L-aspartic acid hariç diğer aminoasitler yüksek verimlerle inhibitör etkisi göstermiştir. Bu inhibitörlerle farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda çalışılarak etkinliklerindeki değişimler araştırılmıştır.

İkili aminoasit karışımları için L-arginine + DL- methionine, L-arginine + D-phenylalanine, L-arginine + L- asparagin monohydrat, L-arginine + N-asetil-L-

cysteine, DL- methionine + N-asetil-L-cysteine inhibitör karışımları oluşturulmuş ve 25°C farklı konsantrasyonlarda inhibitör etkinlikleri tespit edilmiştir.

Aminoasitlerin alüminyumun korozyonu üzerine inhibisyonu adsorplanma ile gerçekleşmektedir. Metal yüzeyine inhibitör adsorplanmasının hangi izoterme uygun olarak gerçekleştiği tespit etmek için çeşitli adsorpsiyon izoterm grafikleri çizilmiştir.

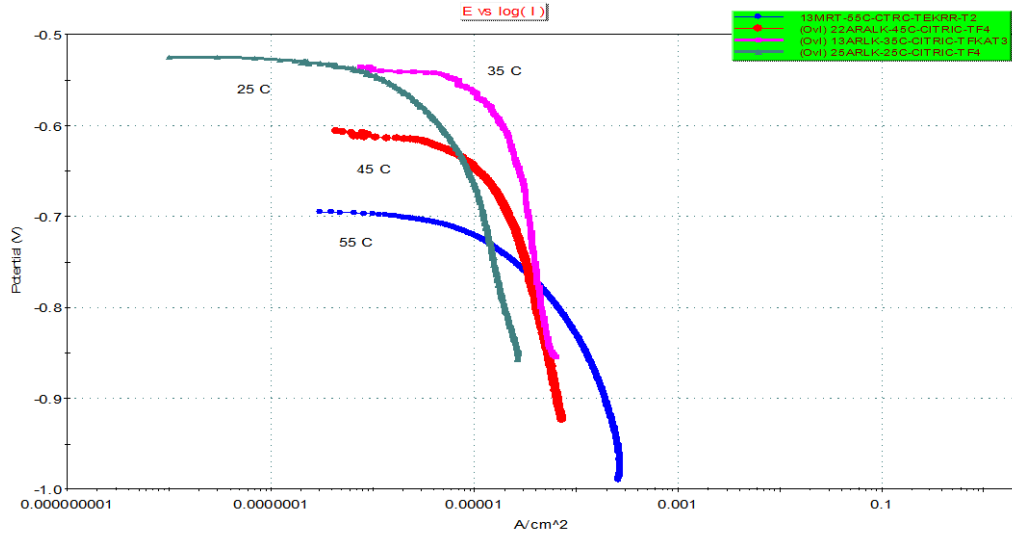
Adsorpsiyon olayının standart entalpi değeri her bir inhibitör için çizilen $\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) - \left(\frac{1}{T}\right)$ grafiği yardımıyla hesaplanmıştır. Bu grafikler Ek-3'te verilmiştir.

4.1. Alüminyumun Sitrik Asit Çözeltisindeki Korozyon Parametreleri

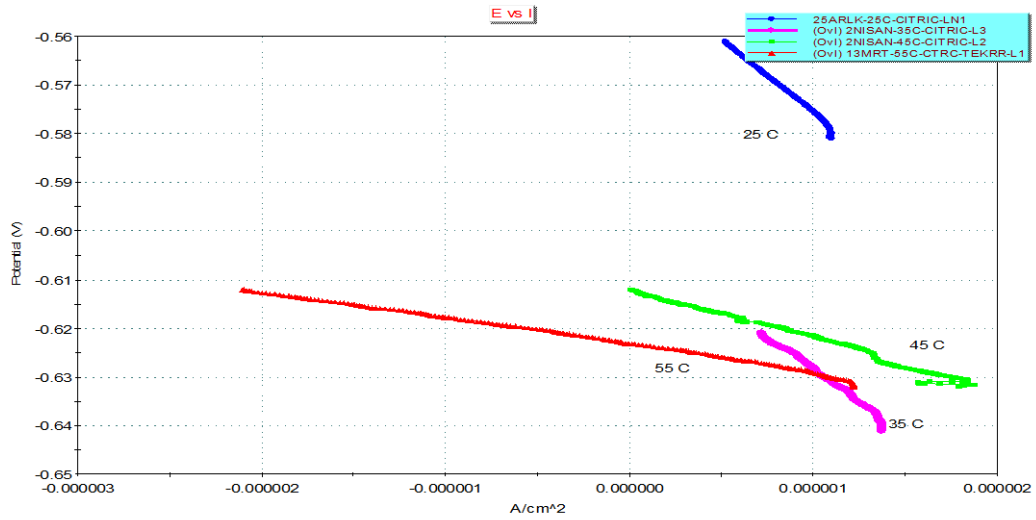
Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi içindeki alüminyumun korozyon hızını belirlemek için yapılan deneylerde potansiyostatik yöntem kullanılarak katodik polarizasyon ve lineer polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Korozyon hızına sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla 25°C, 35 °C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarında her bir sıcaklık için tekrarlanılabilir sonuçlar elde edilene kadar deneysel çalışmalar sürdürülmüştür.

İnhibitör kullanılmadan, sitrik asit çözeltisi içindeki alüminyumun korozyon akım değerleri katodik polarizasyon eğrilerine ve lineer polarizasyon eğrilerine ait grafikler sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de, elde edilen katodik polarizasyon sonuçları Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Çizelgede verilen I_{corr1} katodik polarizasyon eğrileri yardımıyla, I_{corr2} ise lineer polarizasyon eğrileri yardımıyla elde edilen korozyon hızı değerleridir. Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi içindeki alüminyumun korozyon hızı 25 °C 'de 16,45 μA bulunmuş, 55°C 'de ise 74,16 μA 'e çıktığı gözlenmiştir. Buradan da anlaşılabileceği üzere sıcaklık arttıkça alüminyumun korozyon hızında da bir artış gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça korozyon potansiyelinin de negatif değerlere kaydığı görülmüştür.

Arrhenius denkleminde çizilen $\ln i - (1/T)$ grafiğinden korozyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 42,08 kJ/mol olarak bulunmuştur. $\ln i - (1/T)$ grafiği Şekil 4.3 'te verilmiştir.



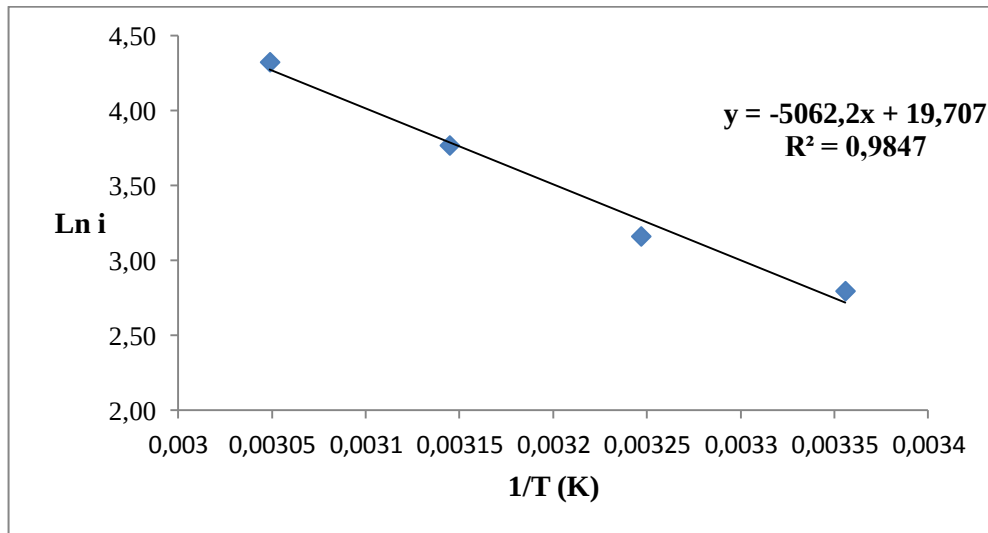
Şekil 4.1. % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamındaki alüminyum için farklı sıcaklıklar için elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.2. % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamındaki alüminyum için farklı sıcaklıklar için elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.1. Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamındaki alüminyumun farklı sıcaklıklardaki korozyon parametreleri

Sıcaklık (°C)	E _{corr} (mV)	i _{corr 1} (μA)	i _{corr 2} (μA)
25	-524	16,45	0,69
35	-535	22,97	0,78
45	-606	45,31	2,03
55	-694	74,16	3,83



Şekil 4.3. Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamında Ln i – 1/T grafiği

4.2. Kütlece %0,5'lik Sitrik Asit Çözeltisi İçindeki 1000 ppm Konsantrasyondaki İnhibitör Verimleri

Alüminyumun sitrik asit çözeltisi ortamındaki korozyonunu önlemek amacıyla inhibitör olarak aminoasitler kullanılmıştır. Kullanılan bu aminoasitlerin kimyasal formül ve molekül ağırlıkları Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan aminoasitlerin kimyasal formülleri ve moleküler ağırlıkları

No	İnhibitör	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)
1	L-Arginine	$C_6H_{14}N_4O_2$	174,20
2	L-Asparagine-Monohydrat	$C_4H_8N_2O_3 \cdot H_2O$	150,13
3	D(-)-Mandelic Acid	$C_8H_8O_3$	152,15
4	DL-Methionine	$C_5H_{11}NO_2S$	149,21
5	D-Valine	$C_5H_{11}NO_2$	117,15
6	L-Leucin	$C_6H_{13}NO_2$	131,20
7	D-Phenylalanine	$C_9H_{11}NO_2$	165,19
8	N-Acetyl-L-Cysteine	$C_5H_9NO_3S$	163,19
9	L-Cystein Hydrochloride Monohydrate	$C_3H_7NO_2S \cdot HCl \cdot H_2O$	175,64
10	L-Aspartic Acid	$C_4H_7NO_4$	133,11

Kullanılan bu aminoasitler başlangıçta kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamına 1000 ppm konsantrasyonda ilave edilerek çalışılmıştır. Potansiyometrik ölçümler yardımıyla alüminyum metalinin korozyon hızı ve inhibitörlerin verimleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3 'te verilmiştir. L-Arginine, L-Asparagine-Monohydrate, D(-)-Mandelic Acid, DL-Methionine, D-Valine, L-Leucin, D-Phenylalanine, N-Acetyl-L-Cysteine, L-Arginine ile yapılan deneysel çalışmalarda hesaplanan inhibitör etkinlikleri, bu maddelerin inhibitör olarak kullanılabileceğini gösterdiğinden bu aminoasitlerle farklı sıcaklık, konsantrasyon ve ikili karışımları ile çalışmalar sürdürülmüştür.

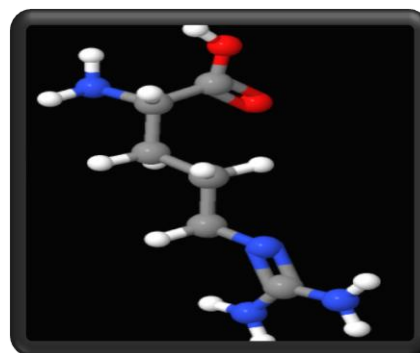
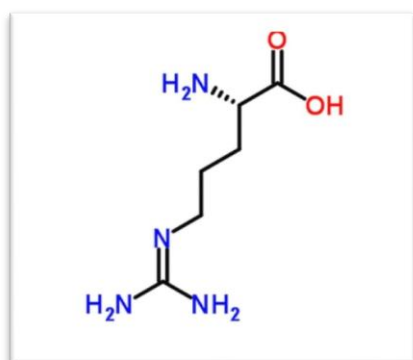
Potansiyometrik ölçümlerin sonucunda katodik ve lineer polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Katodik polarizasyon ve lineer polarizasyon eğrileri ile elde edilen sonuçlar birbirine paralellik göstermiştir. Deneysel çalışmaların sonuçlarının değerlendirilmesinde katodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen sonuçlar baz alınmıştır. Lineer polarizasyon eğrileri ve elde edilen parametre değerleri EK-2'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Alüminyumun kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamında 25°C sıcaklık ve 1000 ppm konsantrasyonda korozyon parametreleri

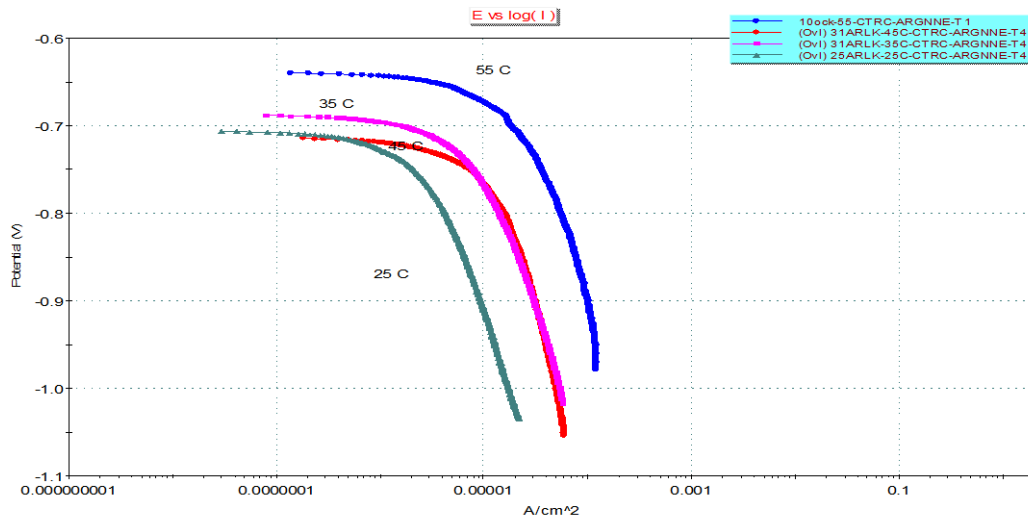
İnhibitör	İcor (µA)	Ecor (mV)	βa	βc	İV %
L-Arginine	3,149	-725	236	395	80,8
L-Asparagine-Monohydrat	3,966	-678	214	537	75,8
D(-)-Mandelic Acid	4,753	-612	258	399	71,0
DL-Methionine	4,971	-613	376	669	69,6
D-Valine	6,407	-617	222	538	60,6
L-Leucin	7,179	-626	201	414	56,2
D-Phenylalanine	7,287	-666	487	374	55,5
N-Acetyl-L-Cysteine	7,434	-691	292	347	54,6
L-Cystein Hydrochloride Monohydrate	18,677	-606	71	540	-14,1
L-Aspartic Acid	20,250	-639	200	473	-23,7

4.2.1. L-Arginine

Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamındaki alüminyumun korozyonuna L-Arginine aminoasidinin inhibisyon etkinliğinin sıcaklık ve konsantrasyonla değişimini incelemek üzere deneysel çalışmalar 25°C, 35 °C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda ve 500- 3000 ppm konsantrasyon aralığında yapılmıştır. Farklı sıcaklık ve 1000 ppm sabit konsantrasyonda yapılan potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrisi Şekil 4.5.'te verilmiştir.

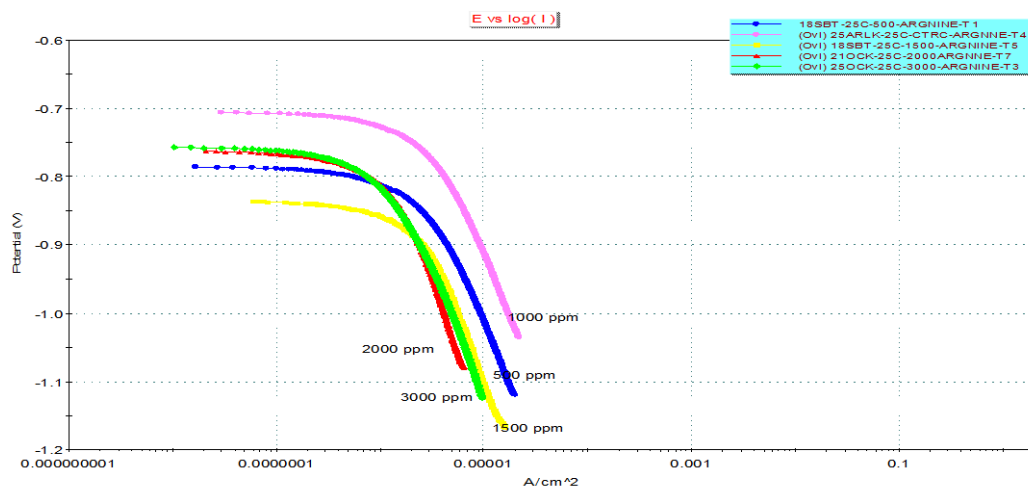


Şekil 4.4. L- Arginine inhibitörü için iki ve üç boyutlu molekül yapısı



Şekil 4.5. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Arginine için 1000 ppm sabit konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Alüminyumun korozyonu üzerine inhibitör etkinliğinin konsantrasyonla değişimini inceleyebilmek amacıyla 25°C 'de 500 - 3000 ppm konsantrasyon aralığında L-Arginine aminoasidi ilave edilerek deneyler yapılmıştır. 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda yapılan potansiyometrik ölçümlerden elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.6' da verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait korozyon parametreleri Çizelge 4.4.'te gösterilmiştir.



Şekil 4.6. L-Arginine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.4. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Arginine için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
L-Arginine ppm	T = 25°C			T = 35°C			T = 45°C			55°C		
	Ecorr (mV)	İcorr (µA)	İV %	Ecorr (µV)	İcorr (µA)	İV %	Ecorr (mV)	İcorr (µA)	İV %	Ecorr (mV)	İcorr (µA)	İV %
500	-817	3,226	80,3									
1000	-725	3,149	80,8	-666	10,191	56,8	-704	18,315	57,7	-639	75,630	-0,1
1500	-835	2,549	84,4									
2000	-752	1,442	91,2									
3000	-756	1,216	92,6									

Çizelge 4.4. 'te verilen katodik polarizasyon deney sonuçlarından da görüleceği üzere L-Arginine konsantrasyonu artıkça korozyon hızı azalmış, inhibitör etkinliği artmıştır. Bu artan derişimle yüzeyin daha fazla kaplandığını göstermektedir. Çalışılan diğer aminoasitler içerisinde 1000 ppm ve artan konsantrasyonlarda sitrik asit çözeltisi içindeki alüminyumun korozyonunda en etkili korumayı L-Arginine inhibitörü sağlamıştır. L-Arginine için en yüksek verim değeri 1000 ppm konsantrasyonda % 80,8 olarak bulunmuştur. Çalışılan bu inhibitörün 2000 ppm ve 3000 ppm konsantrasyonlarında elde edilen inhibitör etkinliği birbirine yakın bulunmuştur. Bu durum bize inhibitörün belli bir değerden sonra yüksek konsantrasyonlarda inhibitör etkinliğini çok fazla değiştirmeyeceğinden dolayı daha düşük konsantrasyonlarda da etkili bir koruma sağlanabileceğini göstermiştir.

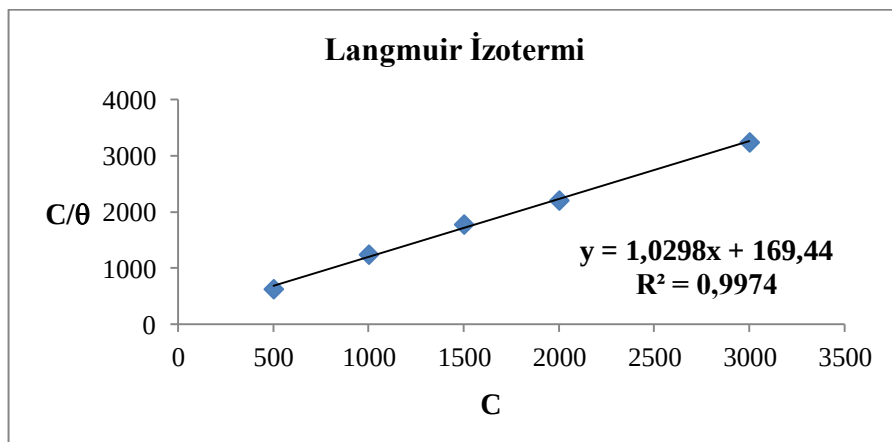
İnhibitör etkinliğinin sıcaklıkla değişimini incelemek amacıyla 1000 ppm sabit konsantrasyonda değişen sıcaklıklarda (25°C, 35°C, 45°C ve 55°C) deneyler yapılmıştır. Genel olarak sıcaklık arttıkça inhibitör verimliliği azalmıştır. 35°C ve 45°C' de korozyon akım değerleri sırasıyla 10,191 μ A ve 18,315 μ A bulunmuş fakat verim değerleri birbirine yakın çıkmıştır. 55°C sıcaklıkta yapılan deney sonuçlarından inhibitörün yüksek sıcaklıkta etkili bir koruma sağlayamadığı verim değerinin % -0,1 değerine düştüğü gözlenmiştir. Sıcaklığın artması molekül içindeki atomların titreşimlerini artırır. Aynı zamanda hem molekül içi atomlar birbirinden uzaklaşır hem de moleküller arası uzaklık artar. Sıcaklığın artmasıyla bahsedilen olayların boyutunun da artması moleküllerin yüzeyde tutunmalarını engellemektedir [Aydoğdu, 2010].

L-Arginine inhibitörü için 25°C sıcaklıkta ölçülen korozyon potansiyellerinde düzenli bir değişim görülmemekle birlikte korozyon potansiyeli daha soy değerlere kaymıştır. Bu durumdan L-Arginine maddesinin katodik inhibitör olarak davrandığı görülmektedir.

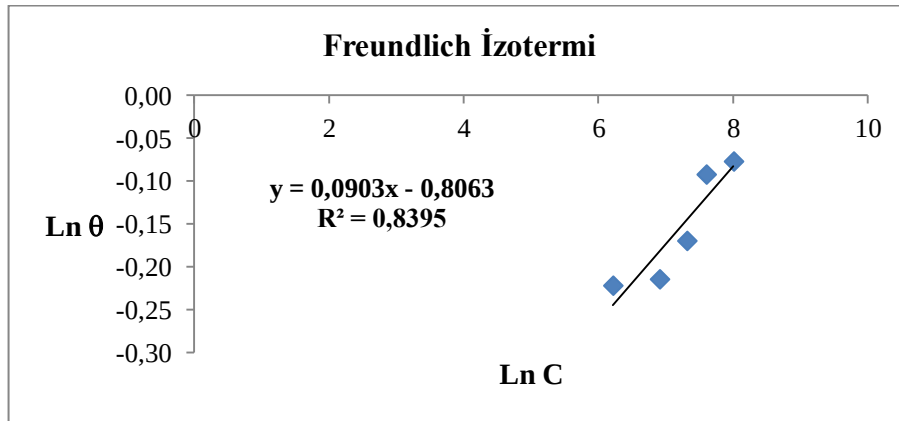
L-Arginine inhibitöründeki akil radikalindeki N atomu sterik etki nedeniyle inhibisyonu arttırmıştır. Bir karbon atomunun etrafında büyük hacimli grupların bulunması sterik etki olarak tanımlanır.

İnhibitör verimliliği, molekül yapısında bulunan adsorpsiyonla ilgili kısımların sayısına, yapısına, yük yoğunluğuna, molekülün büyüklüğüne ve metal yüzeyi ile olan etkileşimine bağlı olarak değişir [Okay, 1999]. L-Arginine yapısındaki radikal grupta bulunan primer ve sekonder amin gruplarında iki azot atomunun varlığı ve yüksek molekül ağırlığı adsorpsiyonda en etkili inhibitör olmasını sağlamıştır. Çalışılan aminoasitler içerisinde en yüksek molekül ağırlığına sahip olan inhibitör L-Arginine'dir. Yüksek molekül ağırlığı inhibisyonu artırıcı etki yapar. Ayrıca L-Arginine yapısı düz zincir şeklindedir. Düz zincir yapı metal yüzeyine tutunmayı kolaylaştırır [El-Shafei ve ark., 1997].

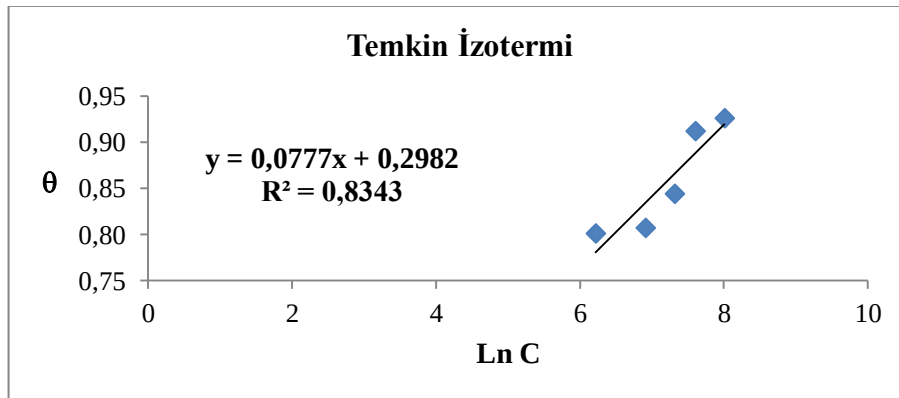
L-Arginine'nin metal yüzeyindeki adsorpsiyonunun hangi tür izoterme uyduğunu tespit etmek için doğrusallaştırılmış Langmiur, Freundlich ve Temkin izotermi çizilmiştir. İzotermelere ait grafikler sırasıyla Şekil 4.7., Şekil 4.8., ve Şekil 4.9 'da verilmiştir. Doğrusallaştırılmamış teorik Langmiur adsorpsiyon izotermi deneysel θ değeri ile karşılaştırılarak Şekil 4.10.'da verilmiştir. L-Arginine inhibitörü R^2 değerinden de anlaşılacağı üzere Langmuir izoterme uygunluk göstermiştir. Buna göre her adsorpsiyon merkezine bir molekül tutunabilir. Katı yüzeyinde heterojen bölgeler bulunmaz. Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim oluşmaz, tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir [Türkasan, 2006; Ongun, 2011].



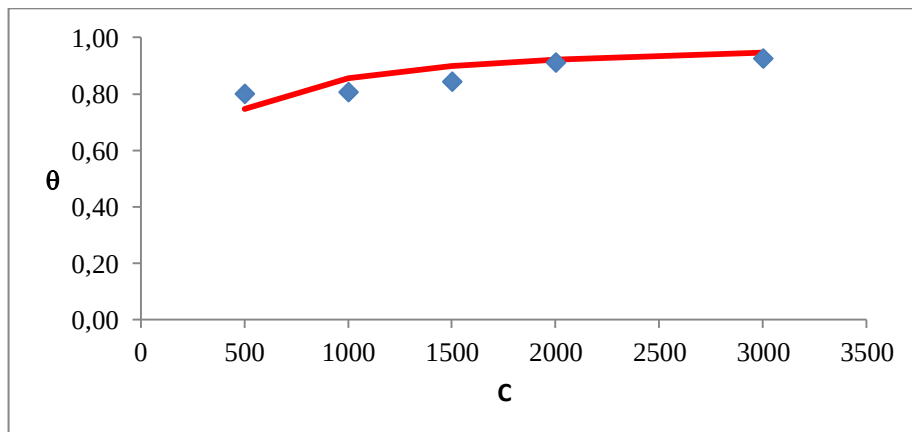
Şekil 4.7. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Arginine için langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.8. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Arginine için freundlich adsorpsiyon izotermi



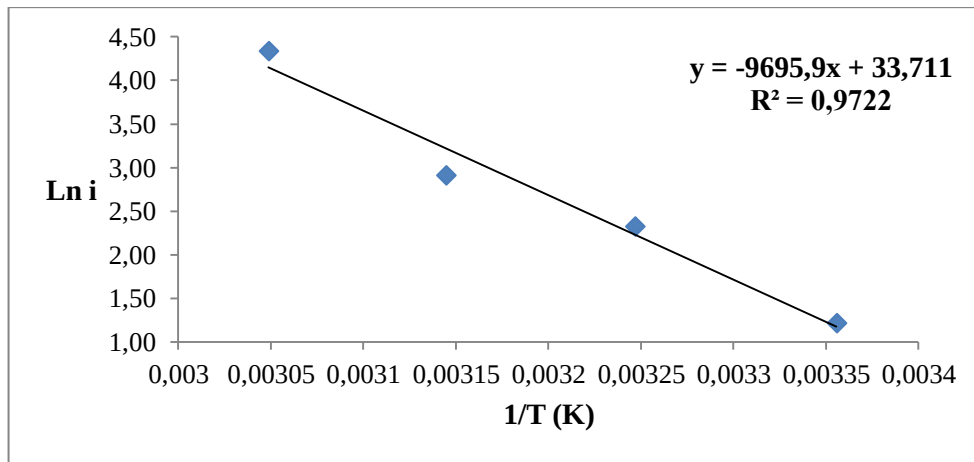
Şekil 4.9. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Arginine için temkin adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.10. L-Arginine için doğrusallaştırılmamış teorik Langmiur izotermi ile deneysel θ değerleri

L-Arginine inhibitörünün aktivasyon enerjisini hesaplamak için (E_a) 1000 ppm konsantrasyonda farklı sıcaklıklarda yapılan deney sonuçlarından yararlanılarak çizilen $\ln i$ – $(1/T)$ grafiği Şekil 4.11.'de verilmiştir. Bu eğrinin eğiminden yararlanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve bu değer 80,6 kJ/mol olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisinin inhibitörsüz sitrik asit çözeltisi ortamındaki değerden yüksek çıkması inhibitörlü ortamda metalin çözünmesinin zorlaştığını, korozyon reaksiyonun daha zor gerçekleştiğini ve korozyon hızının azaldığını ve korozyon inhibitörü olarak kullanılan L-Arginine'nin etkili bir koruma sağladığını göstermektedir.

L-Arginine inhibitörü için adsorpsiyon olayının standart entalpisi hesaplanmış ve -44,5 kJ/mol olarak bulunmuştur. Entalpi değerlerinin negatif çıkması metal yüzeyindeki adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu göstermiştir.

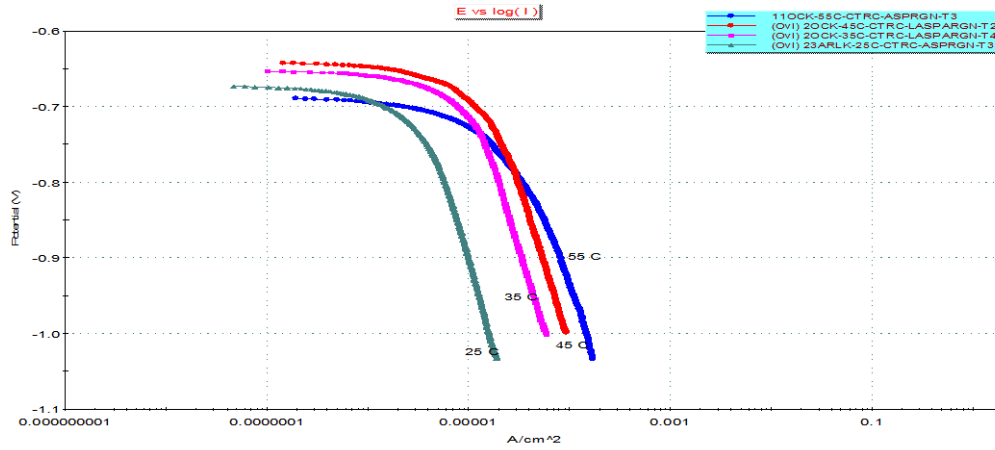


Şekil 4.11. Küttelece %0,5 sitrik asit + 1000 ppm L-Arginine çözeltisi için elde edilen $\ln i$ – $(1/T)$ grafiği

4.2.2. L-Asparagine-Monohydrat

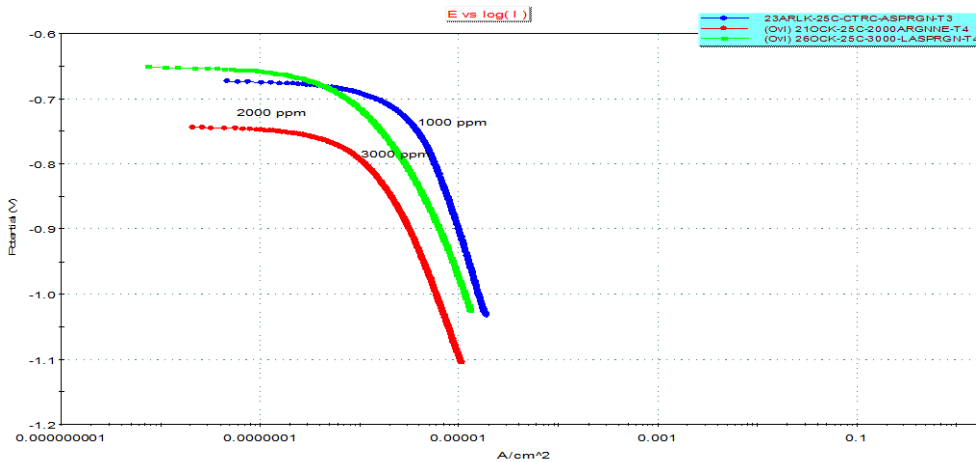
Küttelece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamındaki alüminyumun korozyonuna L-Asparagine-Monohydrat aminoasidinin inhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla değişimini incelemek üzere deneysel çalışmalar 25°C - 55°C sıcaklık aralığında yapılmıştır.

Farklı sıcaklık ve 1000 ppm sabit konsantrasyonda yapılan potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrisi Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12. Kütlege % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Asparagine-Monohydrat için 1000 ppm sabit konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Alüminyumun korozyonu üzerine inhibitör etkinliğinin konsantrasyonla değişimini inceleyebilmek amacıyla 25°C’de, 1000 - 3000 ppm konsantrasyon aralığında L-Asparagine-Monohydrat aminoasidi ilave edilerek potansiyometrik ölçümlerden elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.13. ‘te verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait korozyon parametreleri Çizelge 4.5. ‘te gösterilmiştir.



Şekil 4.13. L-Asparagine Monohydrat için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.5. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Asparagine-Monohydrat için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

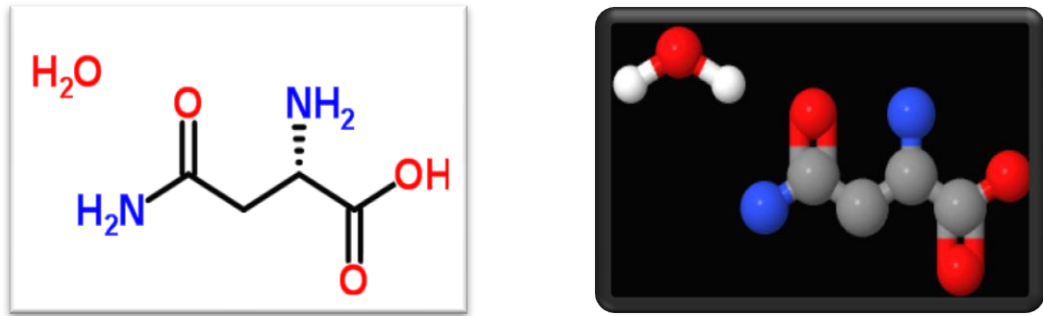
İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
L- Asparagine-Monohydrat ppm	T = 25 °C			T = 35°C			T = 45 °C			55°C		
	Ecorr (mV)	İcorr (µA)	İV %	Ecorr (mV)	İcorr (µA)	İV %	Ecorr (mV)	İcorr (µA)	İV %	Ecorr (mV)	İcorr (µA)	İV %
1000	-678	3,966	75,8	-651	10,060	57,4	-643	20,290	53,2	-675	62,150	17,7
2000	-752	2,077	87,3									
3000	-651	2,610	84,1									

Çizelge 4.5’ te verilen katodik polarizasyon deney sonuçlarından da görüleceği üzere L-Asparagine-Monohydrat konsantrasyonu artıkça korozyon hızı azalmıştır. 2000 ppm ve 3000 ppm konsantrasyonlarda yapılan çalışmalarda akım değerleri bir birine yakın çıkmış, 3000 ppm konsantrasyonda verim 2000 ppm’dekine göre daha düşük çıkmıştır. L-Asparagine-Monohydrat inhibitörü için bu ortam koşullarında 2000 ppm’den yüksek bir konsantrasyonda çalışmak ekonomik açıdan karlı olmayacaktır. En yüksek verim 25°C sıcaklıkta 2000 ppm konsantrasyonda %87,3 olarak bulunmuştur.

İnhibitör etkinliğinin sıcaklıkla değişimini incelemek amacıyla 1000 ppm sabit konsantrasyonda değişen sıcaklıklarda (25°C, 35°C, 45°C ve 55°C) deneyler yapılmıştır. Sıcaklık arttıkça korozyon akım hızı artmış buna bağlı olarak inhibitör etkinliği azalmıştır. İnhibitör etkinliği %17,7 değerine kadar düşmüştür. Sıcaklığın yükselmesi kinetik hareketliliği arttırdığından adsorpsiyonu zayıflatır. Birçok inhibitör sıcaklık yükseldikçe etkinliğini kaybeder. Sıcaklığa bağlı yapı değişimleri de inhibitörlerin etkinlikleri açısından önemlidir [Keleş, 2008].

İnhibitörlü ortamda farklı konsantrasyonlarda ölçülen korozyon potansiyelleri konsantrasyon artışına bağlı olarak düzenli bir artış ya da azalış göstermemiştir. Alüminyum için L-Asparagine-Monohydrat inhibitörünün anodik, katodik veya karma inhibitör şeklinde davranış türü belirlenememiştir.

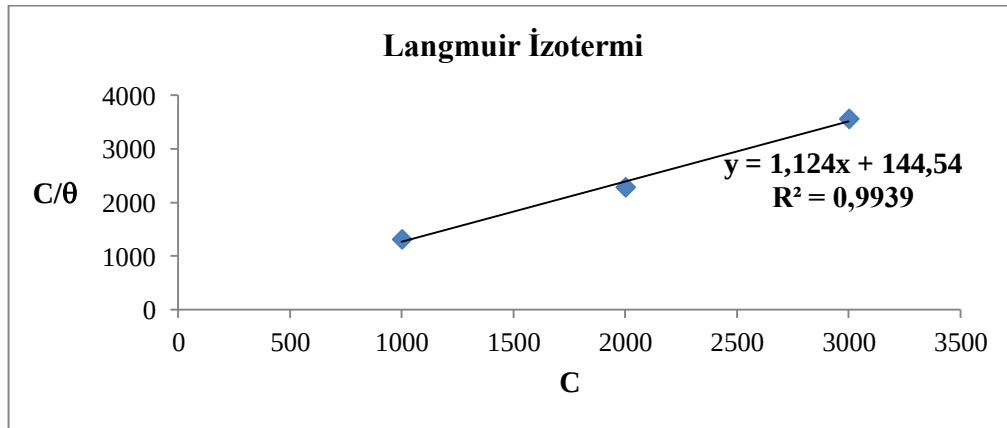
İnhibitörlerdeki adsorpsiyon olayı; metalin doğasına ve yüzey yapısına, inhibitörde gerçekleşen adsorpsiyonun türüne, inhibitörün kimyasal yapısına, korozif ortam konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. İnhibitörlerin kimyasal yapısında bulunan hetero atomların (oksijen, azot, kükürt, fosfor gibi), üçlü bağların ve aromatik halkaların varlığı adsorpsiyon prosesini artırır. Hetero atomların inhibisyon etkinliğine katkıları şu şekilde sıralanır; oksijen<azot<kükürt<fosfor [Maayta ve ark., 2004].



Şekil 4.14. L-Asparagine Monohydrate inhibitörü için iki ve üç boyutlu molekül yapısı

L-Asparagine Monohydrate karboksil grubuyla birlikte 2 adet amin grubundan ve hidrat yapısından oluşmaktadır. İnhibitör etkinliği, moleküldeki adsorpsiyonla ilgili grupların sayısına ve onların yük yoğunluğuna bağlıdır. L-Asparagine Monohydrate yapısında toplamda 2 azot atomu bulunurken L-Arginine yapısında 4 azot atomu bulunmaktadır. Bu nedenle daha fazla N atomu ile adsorpsiyon gerçekleştirmeleri bakımından L-Arginine inhibitörü, L-Asparagine Monohydrate inhibitöründen daha verimlidir. Fakat L-Asparagine-Monohydrat inhibitörü L-Arginine hariç diğer inhibitörlerden daha fazla azot atomu içermesinden dolayı çalışılan inhibitörler içerisinde 25°C sıcaklık ve 1000 ppm konsantrasyonda %75,8 verimle en etkili ikinci inhibitör olmuştur.

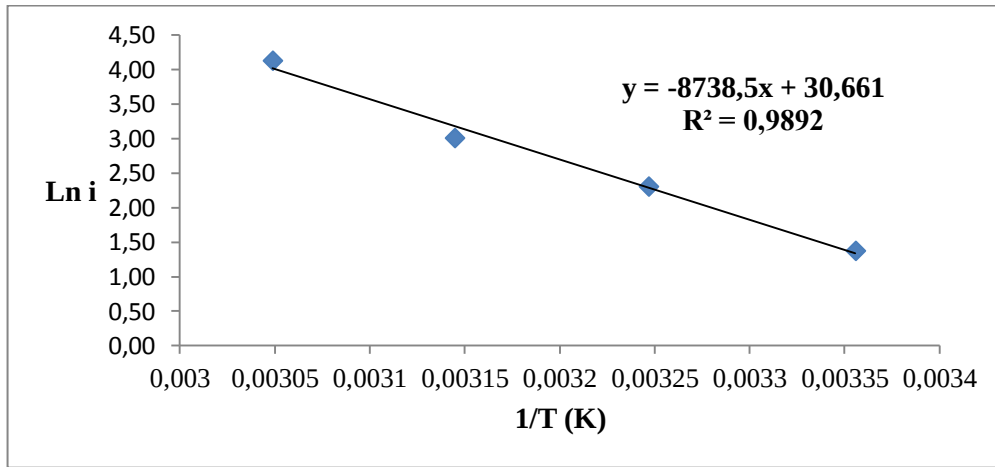
L-Asparagine-Monohydrat inhibitörünün metal yüzeyindeki adsorpsiyonun hangi tür izoterme uyduğunu tespit etmek için doğrusallaştırılmış Langmiur, Freundlich ve Temkin izotermi çizilmiştir. Langmiur izoterminde ait doğrusallaştırılmış adsorpsiyon izotermi Şekil 4.15.'te, Freundlich ve Temkin izotermi ise Ek-4.'te verilmiştir. L- Asparagine-Monohydrat inhibitörü R^2 değerinden de anlaşılacağı üzere Langmuir izoterminde uygunluk gösterir. Buna göre her adsorpsiyon merkezine bir molekül tutunabilir. Katı yüzeyinde heterojen bölgeler bulunmaz. Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim oluşmaz, tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir. [Türkaslan, 2006; Ogun, 2011].



Şekil 4.15. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde L-Asparagine-Monohydrat için Langmuir adsorpsiyon izotermi

L-Asparagine-Monohydrat inhibitörünün aktivasyon enerjisini hesaplamak için (E_a) 1000 ppm konsantrasyonda farklı sıcaklıklarda yapılan deney sonuçlarından çizilen $\ln i$ vs $-(1/T)$ grafiğinin eğiminden yararlanılmış (Şekil 4.16.), Arrhenius denkleminde E_a hesaplanmıştır. İnhibitörlü ortamdaki ortamdaki aktivasyon enerjisi 72,6 kJ/mol olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi değeri bir kimyasal reaksiyonun mertebesinde olup 80 – 400 kJ/mol arasında olduğu durumlarda bu kimyasal adsorplanmadır. L-Asparagine-Monohydrat'ın metal yüzeyine adsorpsiyonu ise fiziksel adsorpsiyondur.

Aktivasyon enerjisinin inhibitörsüz kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamındaki değerden yüksek çıkması inhibitörlü ortamda metalin çözünmesinin zorlaştığını, korozyon reaksiyonun daha zor gerçekleştiğini ve korozyon hızının azaldığını göstermektedir. L-Asparagine-Monohydrat inhibitörü için adsorpsiyon olayının standart entalpisi hesaplanmış ve -66,2 kJ/mol olarak bulunmuştur. Entalpi değerlerinin negatif çıkması metal yüzeyindeki adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu göstermiştir.

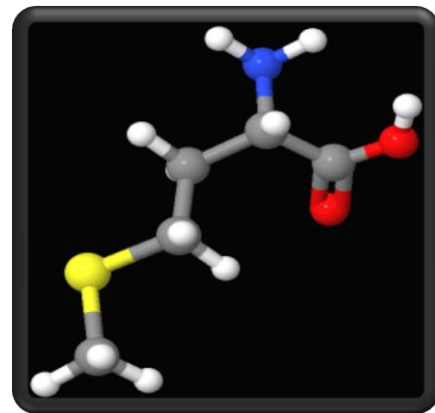
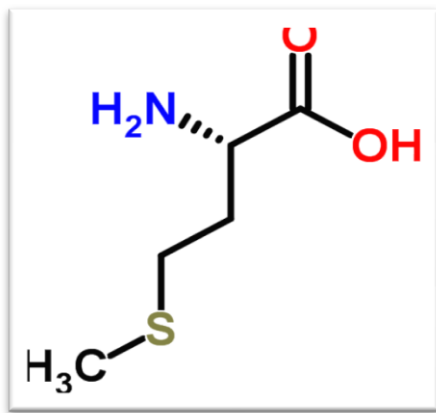


Şekil 4.16. Kütlece %0,5 sitrik asit + 1000 ppm L-Asparagine-Monohydrat çözeltisi için elde edilen $\ln i - (1/T)$ grafiği

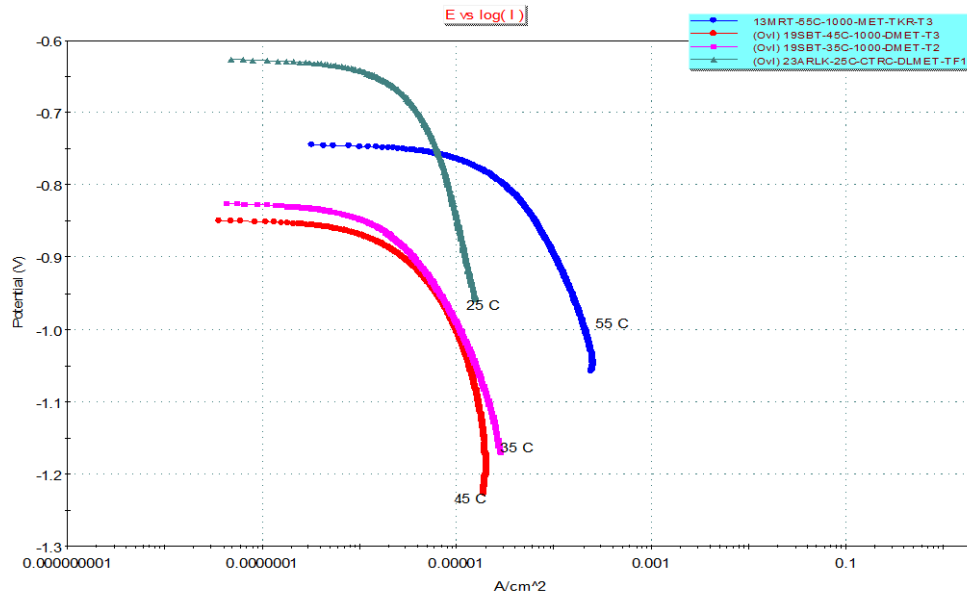
4.2.3. DL-Methionine

DL-Methionine aminoasidinin 1000 ppm konsantrasyonda sıcaklığa bağlı değişim eğrileri Şekil 4.18.'de, 25°C sıcaklıkta farklı konsantrasyonlarda elde edilen polarizasyon eğrileri ise Şekil 4.19.'da verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait korozyon parametreleri ise Çizelge 4.6.'da gösterilmiştir.

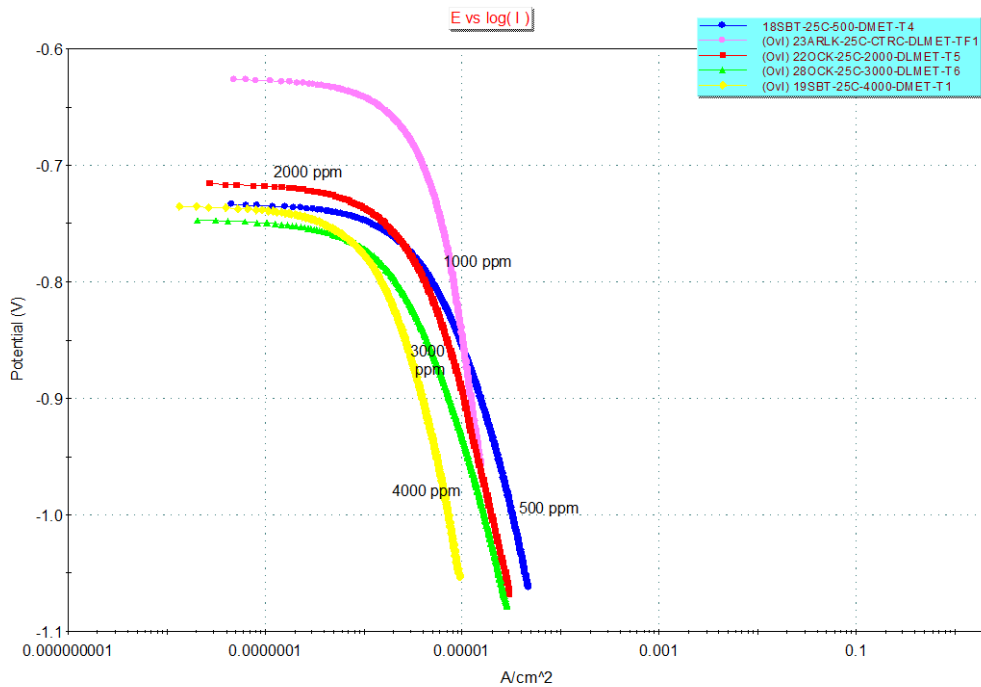
DL-Methionine inhibitörünün iki ve üç boyutlu molekül yapısı Şekil 4.17.'de verildiği gibidir.



Şekil 4.17. DL-Methionine inhibitörü için iki ve üç boyutlu molekül yapısı



Şekil 4.18. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında Methionine için 1000 ppm sabit konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.19. DL-Methionine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.6. Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamında DL-Methionine konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
DL- Methionine ppm	T = 25 ° C			T = 35 °C			T = 45 °C			55 °C		
	Ecorr (mV)	İcorr (mA)	İV %	Ecorr (mV)	İcorr (mA)	İV %	Ecorr (mV)	İcorr (mA)	İV %	Ecorr (mV)	İcorr (mA)	İV %
500	-734	7,870	51,9									
1000	-613	4,971	69,6	-825	10,340	56,2	-849	37,820	12,7	-744	66,090	12,5
2000	-728	4,046	75,3									
3000	-747	2,955	82,0									
4000	-735	1,839	88,8									

Çizelge 4.6.'da verilen katodik polarizasyon deney sonuçlarına göre DL-Methionine konsantrasyonu arttıkça korozyon akımı azalmış buna bağlı olarak inhibitör etkinliği de artmıştır. En yüksek inhibitör etkinliği 4000 ppm'de % 88,8 olarak bulunmuştur.

Inhibitör etkinliğinin sıcaklıkla değişimini incelemek için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda yapılan deneysel sonuçlarına göre, sıcaklık arttıkça korozyon akımı artmış ve inhibitör verimliliği azalmıştır.

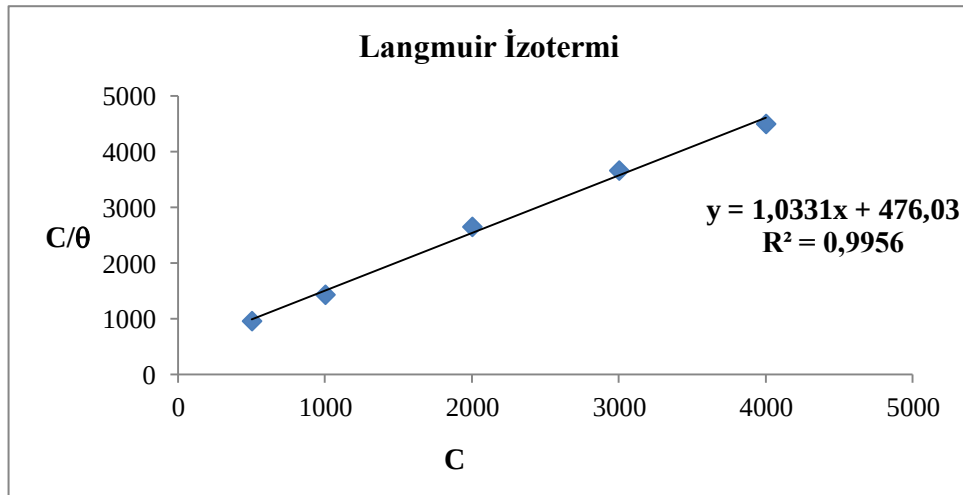
Korozyon potansiyellerinin değişen konsantrasyonlarda aşağı yukarı sabit kalması, DL-Methionine'nin karma inhibitör olduğunu göstermiştir.

Inhibitörlerin kimyasal yapısında bulunan hetero atomların (oksijen, azot, kükürt, fosfor gibi), üçlü bağların ve aromatik halkaların varlığı adsorpsiyon prosesini artırır. Hetero atomların inhibisyon etkinliğine katkıları şu şekilde sıralanır; oksijen<azot<kükürt<fosfor [Maayta ve ark., 2004]. Methionine'nin inhibitör olarak kullanıldığı literatürdeki çalışmalarda S atomundaki ortaklanmamış elektron çiftleri metal yüzeyinde Fe – Inh kompleksi oluşturarak anodik alanlardaki adsorpsiyon olayını kolaylaştırdığı bulunmuştur. Methionine yapısında bulunan –NH₂ grubunda bulunan N atomundaki ortaklanmamış elektron çiftleri ve S atomu güçlü bir inhibisyon gerçekleşmesini sağlamıştır [Morad, 2005, Oguzie ve ark., 2007].

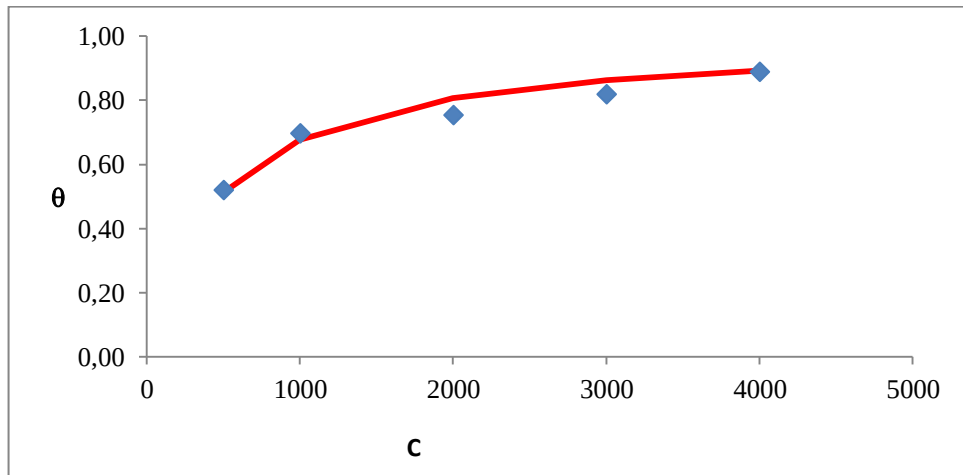
Inhibitör yapısındaki yan zincirlerin varlığı molekülün hacimsel büyüklüğünü arttırdığı için adsorpsiyon olayını artırır. Methionine yapısında hem (–NH₂) hem de kükürt atomuna bağlı (–S–CH₃) gruplarını içerir. Kükürt atomun bağlı metil grubu adsorplanma tabakasının stabilitesini etkileyerek, organik bileşiklerin hacimsel büyüklüklerini değiştirerek sterik etki yaratır. Sterik etki moleküllerin girdikleri tepkimelerin türlerinde ve mekanizmalarında belirleyici rol oynar.

Methionine inhibitörü için Langmiur izotermine ait doğrusallaştırılmış adsorpsiyon izotermi Şekil 4.18. 'de, doğrusallaştırılmamış teorik Langmiur adsorpsiyon izotermi

deneysel θ değeri ile karşılaştırılarak Şekil 4.20.'de verilmiştir. Freundlich ve Temkin izotermi ise Ek-4.'te verilmiştir İzoterm grafiklerinin R^2 değerleri üç izoterm için birbirine yakın çıkmıştır. Fakat en yüksek R^2 değeri ile Methionine alüminyum yüzeyine Langmuir izotermine uygun olarak adsorplanmıştır.



Şekil 4.20. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde DL-Methionine için Langmuir adsorpsiyon izotermi

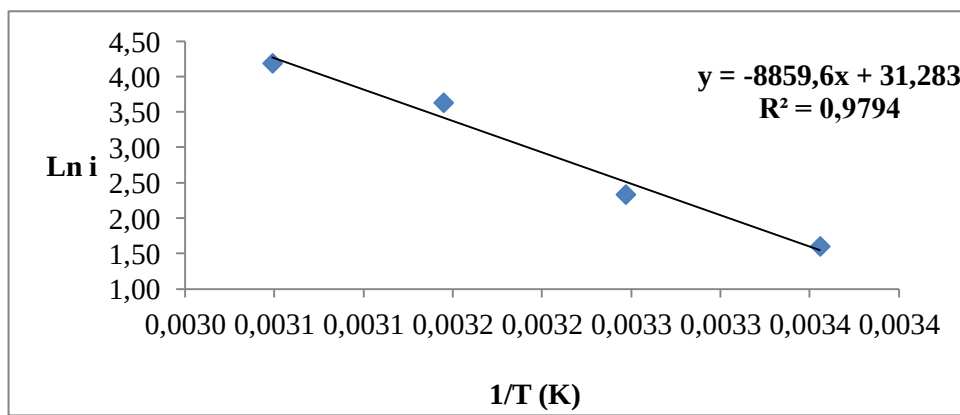


Şekil 4.21. DL-Methionine için doğrusallaştırılmamış teorik Langmuir izotermi ile deneysel θ değerleri

1000 ppm'de Methionine için farklı sıcaklıklarda elde edilen sonuçlardan çizilen $\ln i - 1/T$ grafiği Şekil 4.22.'de verilmiştir, bu grafiğin eğiminden hesaplanan hesaplanan aktivasyon enerjisi 73.65 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Aktivasyon enerjisi değeri bir kimyasal reaksiyonun mertebesinde olup 80 – 400 kJ/mol arasında olduğu durumlarda bu kimyasal adsorplanmadır. Methionine inhibitörünün metal yüzeyine adsorpsiyonu fiziksel adsorplanmadır.

Methionine inhibitörü için adsorpsiyon olayının standart entalpisi hesaplanmış ve – 85,5 kJ/mol olarak bulunmuştur. Entalpi değerlerinin negatif çıkması metal yüzeyindeki adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu göstermiştir.

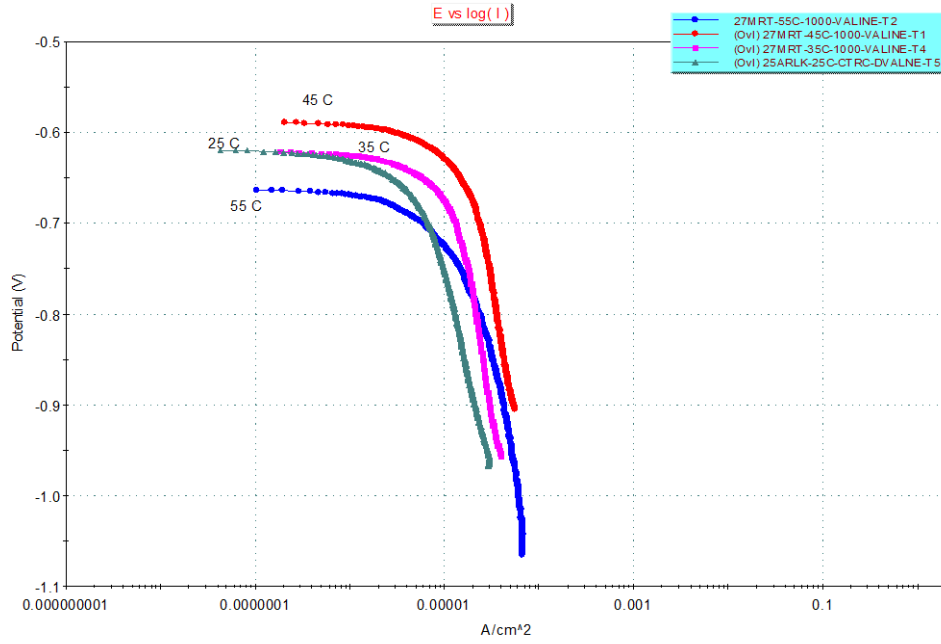


Şekil 4.22. Küttelece %0,5 sitrik asit + 1000 ppm DL-Methionine çözeltisi için elde edilen Ln I – (1/T) grafiği

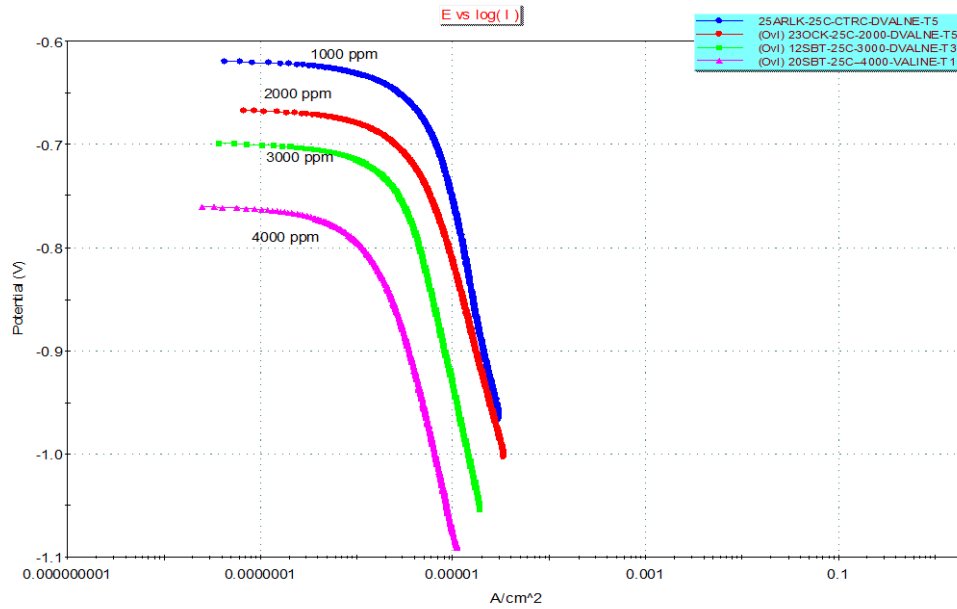
4.2.4. D-Valine

Küttelece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamındaki alüminyumun korozyonuna D-Valine aminoasidinin inhibisyon etkinliğinin sıcaklık ve konsantrasyonla değişimini incelemek üzere deneysel çalışmalar 25°C - 55°C sıcaklıklarda ve 1000- 4000 ppm konsantrasyon aralığında yapılmıştır. Farklı sıcaklık ve 1000 ppm sabit konsantrasyonda yapılan potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrisi Şekil 4.23.'te verilmiştir.

25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda yapılan potansiyometrik ölçümlerden elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.24.'te verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait korozyon parametreleri Çizelge 4.7.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.23. Kütlece %0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında D-Valine için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.24. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde D-Valine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.7. Kütlece %0,5 sitrik asit ortamında D-Valine konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

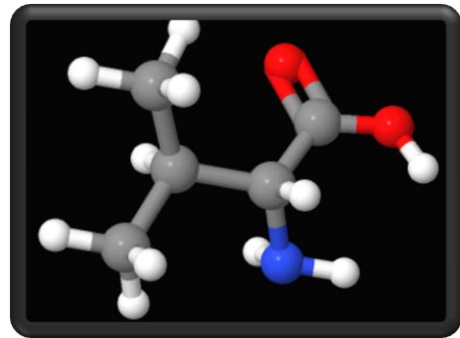
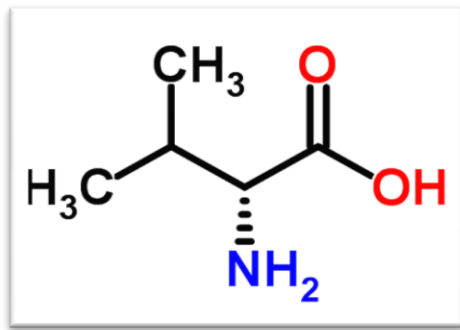
İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
D-Valine ppm	T = 25 ° C			T = 35 ° C			T = 45 ° C			55 ° C		
	Ecorr (mV)	İcorr (μA)	İV %	Ecorr (mV)	İcorr (μA)	İV %	Ecorr (mV)	İcorr (μA)	İV %	Ecorr (mV)	İcorr (μA)	İV %
1000	-617	6,407	60,9	-621	13,670	42,1	-589	25,870	40,3	-662	60,580	19,8
2000	-657	4,549	72,2									
3000	-680	2,822	82,8									
4000	-747	1,657	87,1	-780	5,186	78,0	-739	26,400	39,1			

Çizelge 4.7.'de görüldüğü üzere D-Valine inhibitörün konsantrasyonu arttıkça korozyon akımı azalmış ve inhibitör etkinliği artmıştır. En yüksek verime 4000 ppm'de %87,1 değeriyle ulaşılmıştır.

Sıcaklık arttıkça korozyon akım değerinin arttığı buna bağlı olarak da inhibitör etkinliğinin azaldığı gözlenmiştir.

25°C sıcaklık ve 1000 ppm konsantrasyondaki korozyon potansiyelleri daha negatif değere kaydığı görülmektedir. Bu durum D-Valine aminoasidinin bu ortam koşullarında katodik inhibitör olarak davrandığını göstermektedir [Türkasan, 2006].

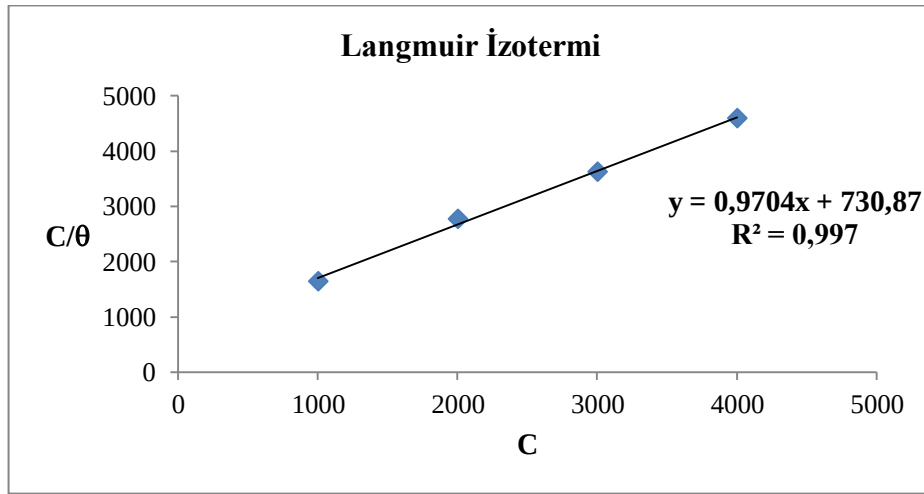
D-Valine inhibitörü için iki ve üç boyutlu molekül yapısı Şekil 4.25.'te verildiği gibidir.



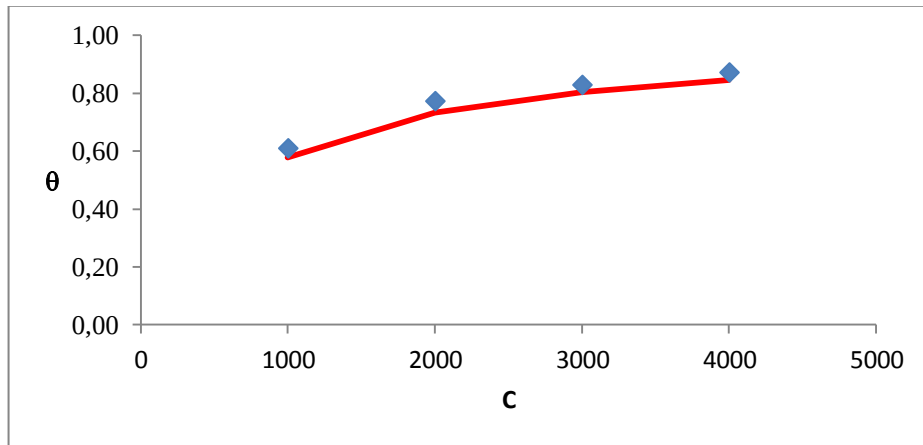
Şekil 4.25. D-Valine inhibitörü için iki ve üç boyutlu molekül yapısı

D-Valine inhibitörünün yapısında amin ve karboksil grupları yanında 2 adet metil grubu bulunmaktadır. Aminoasitler yapılarındaki amin grubu ($-NH_2$), karboksil grubu ($-COOH$) ve aromatik halka içeren aminoasitlerde, halkadaki π elektronları ile metal yüzeyine adsorbe olurlar. Adsorpsiyon, adsorbe olan bileşiklerdeki elektron yoğunluğu ile ilişkilidir. Valine inhibitöründe $-NH_2$ grubunun bağlı olduğu karbonun β konumundaki karbona iki metil grubu bağlıdır. Metil grupları indüktif olarak elektron veren gruplar olduğundan $-NH_2$ grubu üzerindeki elektron yoğunluğunu artırır. Buda inhibitörün adsorpsiyon kapasitesini artırır [Köse, 1991; Yurt, 1997].

Doğrusallaştırılmış Langmuir izotermine ait grafik Şekil 4.26.'da, Freundlich ve Temkin izotermine ait grafikler Ek-4'te verilmiştir. D-Valine inhibitörü Langmuir izotermine daha çok uygunluk göstermiştir. D-Valine ait doğrusallaştırılmamış teorik Langmuir adsorpsiyon izotermi deneysel θ değeri ile karşılaştırılarak Şekil 4.27.'de verilmiştir.



Şekil 4.26. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde D-Valine için Langmuir adsorpsiyon izotermi

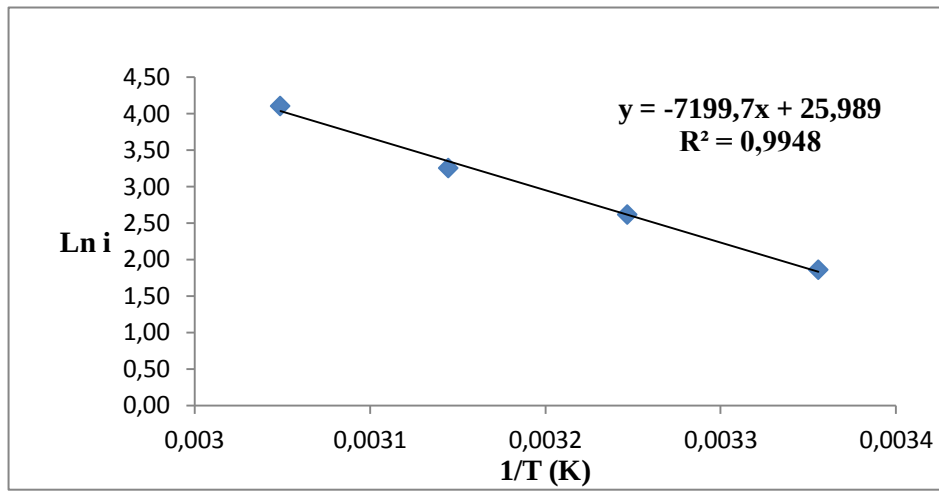


Şekil 4.27. D-Valine için doğrusallaştırılmamış teorik Langmuir izotermi ile deneysel θ değerleri

D-Valine inhibitörünün için $\ln i - (1/T)$ grafiğinden elde edilen aktivasyon enerjisi 59,8 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Adsorplanma olayı fiziksel adsorpsiyon şeklinde gerçekleşmiştir. Aktivasyon enerjisinin inhibitörsüz kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamındaki değerden yüksek çıkması inhibitörlü ortamda metalin çözünmesinin zorlaştığını, korozyon reaksiyonunun daha zor gerçekleştiğini ve korozyon hızının azaldığını göstermektedir.

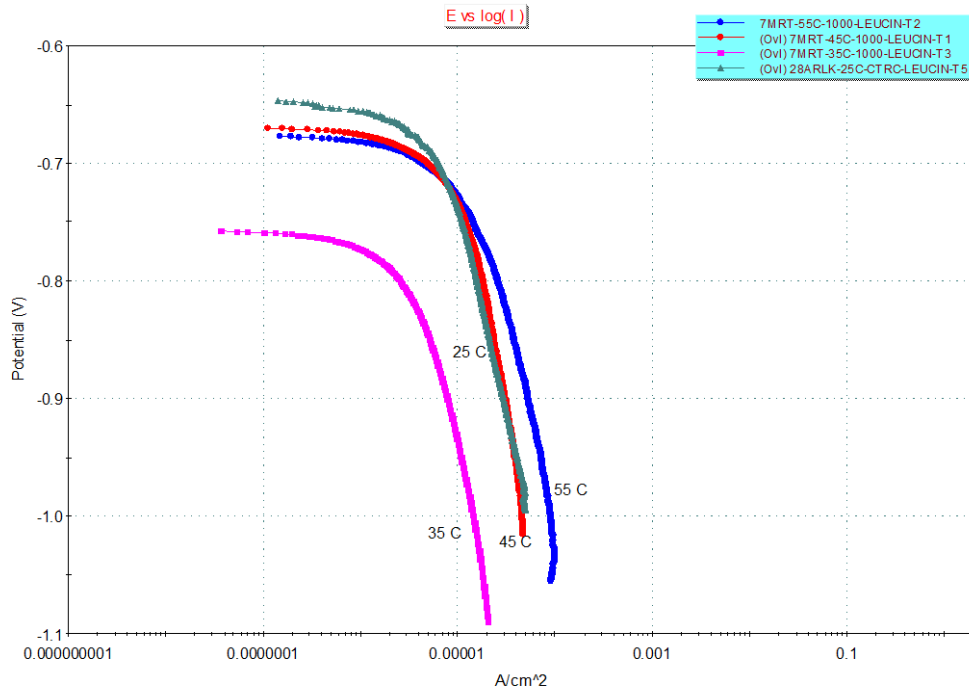
D-Valine inhibitörü için adsorpsiyon olayının standart entalpisi hesaplanmış ve -45,4 kJ/mol olarak bulunmuştur. Entalpi değerlerinin negatif çıkması metal yüzeyindeki adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu göstermiştir.



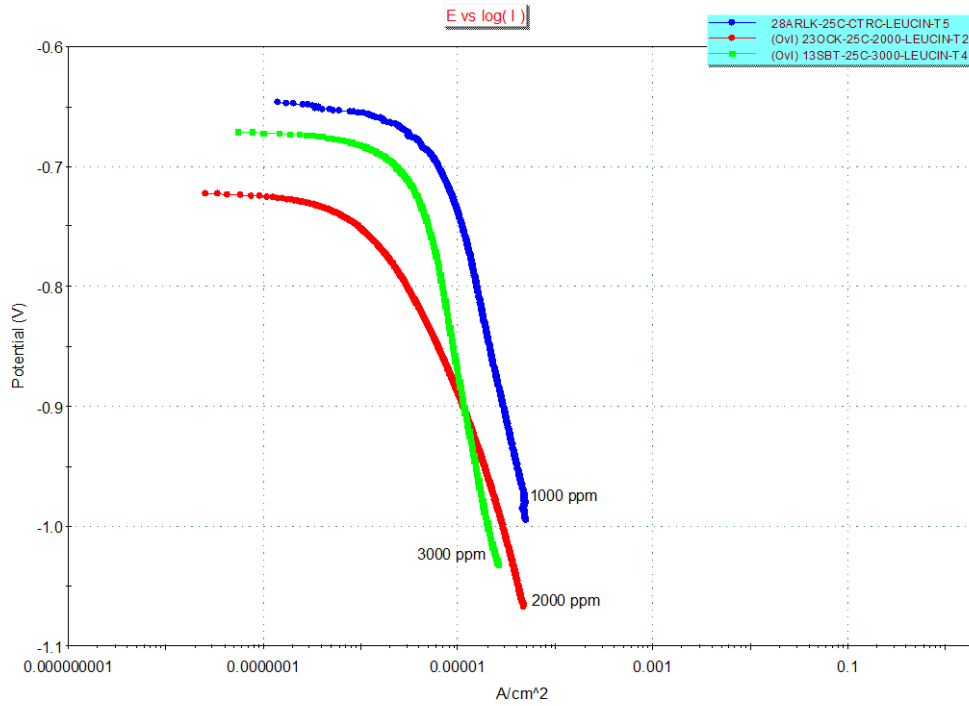
Şekil 4.28. Kütlece %0,5 sitrik asit + 1000 ppm D-Valine çözeltisi için elde edilen Ln I – (1/T) grafiği

4.2.5. L-Leucin

Alüminyumun kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamındaki korozyonuna L-Leucin aminoasidinin inhibisyon etkinliğinin sıcaklık ve konsantrasyonla değişimini incelenmiştir. 1000 ppm sabit konsantrasyonda 25°C - 55°C sıcaklık aralığında potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrisi Şekil 4.29. 'da, 1000 – 3000 ppm konsantrasyon aralığında yapılan potansiyometrik ölçümlerden elde edilen katodik polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.30.'da verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait korozyon parametreleri Çizelge 4.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.29. Kütlece %0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Leucin için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.30. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde L-Leucin için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

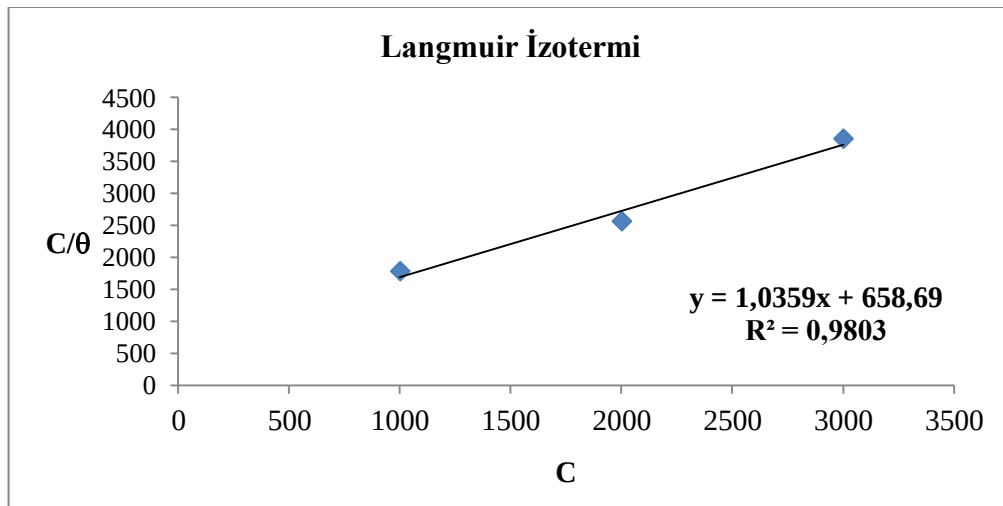
Çizelge 4.8. Kütlece %0,5 sitrik asit ortamında L-Leucin için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
L-Leucin ppm	T = 25 ° C			T = 35 ° C			T = 45 ° C			55 ° C		
	Ecorr (mV)	İcorr (µA)	İV %	Ecorr (mV)	İcorr (µA)	İV %	Ecorr (mV)	İcorr (µA)	İV %	Ecorr (mV)	İcorr (µA)	İV %
1000	-626	7,179	56,2	-674	9,183	61,1	-670	15,710	63,7	-676	65,560	13,2
2000	-712	3,589	78,1									
3000	-671	3,613	77,9									

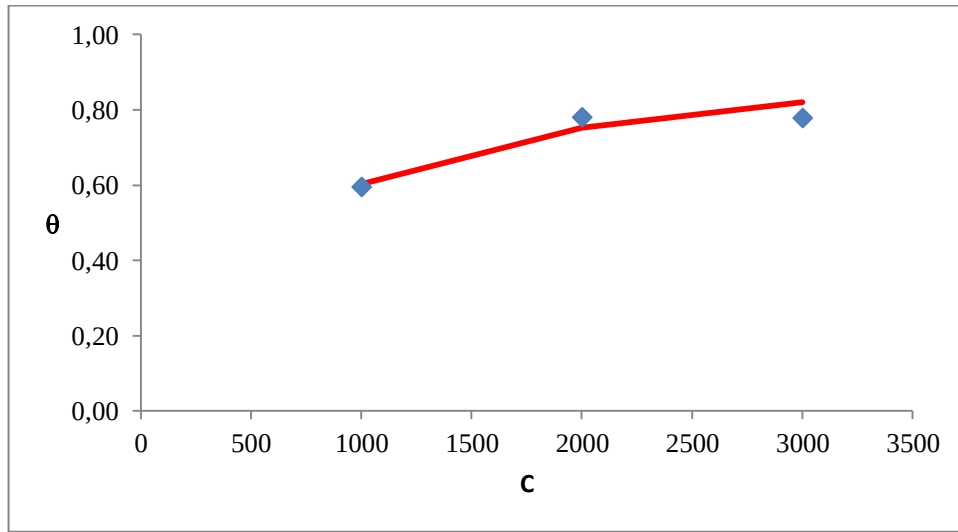
Çizelge 4.8.'de verilen katodik polarizasyon değerlerinden görüleceği üzere L-Leucin konsantrasyonu arttıkça korozyon akımı azalmıştır. 3000 ppm'de korozyon akımında önemli bir azalma gözlenememiş, 2000 ve 3000 ppm'de sonuçlar bir birine yakın çıkmıştır. Bu inhibitör kullanılarak koruma sağlamada yüksek konsantrasyonlarda çalışmanın pek de etkili olamayacağı görülmüştür.

İnhibitör etkinliğinin sıcaklıkla değişimini incelemek için 1000 ppm'de 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıkta deneyler yapılmıştır. Sıcaklık arttıkça düzenli bir değişim gözlenmemiştir. En yüksek verim 1000 ppm'de %63,7 olarak 45°C sıcaklıkta bulunmuştur.

L-Leucin'nin metal yüzendeki adsorpsiyonun hangi tür izoterme uyduğunu tespit etmek için Langmiur, Freundlich ve Temkin izotermi çizilmiştir. Langmiur izotermine ait grafik Şekil 4.31.'de diğer izotermi Ek-4.'te verilmiştir. L-Leucin'nin adsorpsiyonu Langmuir izotermine uygunluk göstermiş, doğrusallaştırılmamış teorik Langmuir adsorpsiyon izotermi, deneysel θ değeri ile birlikte çizilen grafik Şekil 4.32.' de verilmiştir.



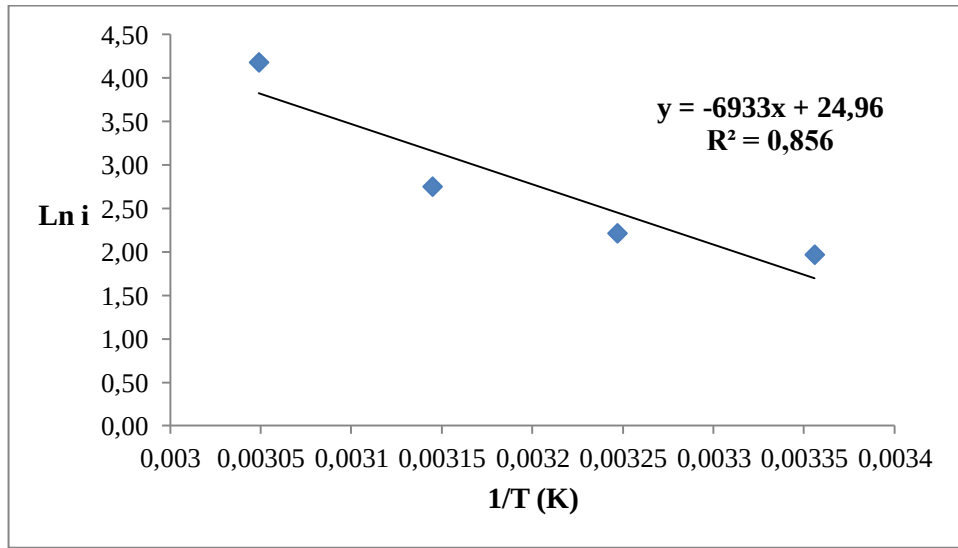
Şekil 4.31. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde L-Leucin için Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.32. L-Leucin için doğrusallaştırılmamış teorik Langmiur izotermi ile deneysel θ değerleri

L-Leucin inhibitörünün aktivasyon enerjisini hesaplamak için (E_a) 1000 ppm konsantrasyonda farklı sıcaklıklarda yapılan deney sonuçlarından çizilen $\ln i$ $-(1/T)$ grafiğinin eğiminden yararlanılmış (Şekil 4.33.), Arrhenius denkleminde E_a hesaplanmıştır. İnhibitörlü ortamdaki ortamdaki aktivasyon enerjisi 57,6 kJ/mol olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi 80 kJ/mol'den düşük çıkmıştır bu durumda adsorpsiyon olayı fizikseldir. Aktivasyon enerjisinin inhibitörsüz kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamındaki değerden yüksek çıkması inhibitörlü ortamda metalin çözünmesinin zorlaştığını, korozyon reaksiyonun daha zor gerçekleştiğini ve korozyon hızının azaldığını göstermektedir.

L-Leucin inhibitörü için adsorpsiyon olayının standart entalpisi hesaplanmış ve -49,7 kJ/mol olarak bulunmuştur. Entalpi değerlerinin negatif çıkması metal yüzeyindeki adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu göstermiştir.

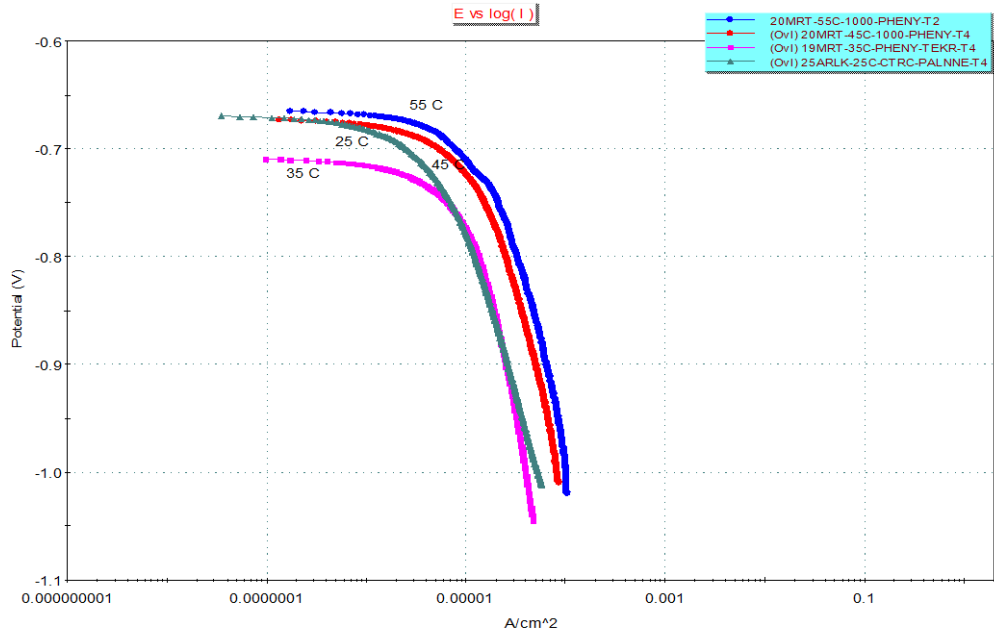


Şekil 4.33. Kütlece %0,5 sitrik asit + 1000 ppm L-Leucin çözeltisi için elde edilen $\ln i - (1/T)$ grafiği

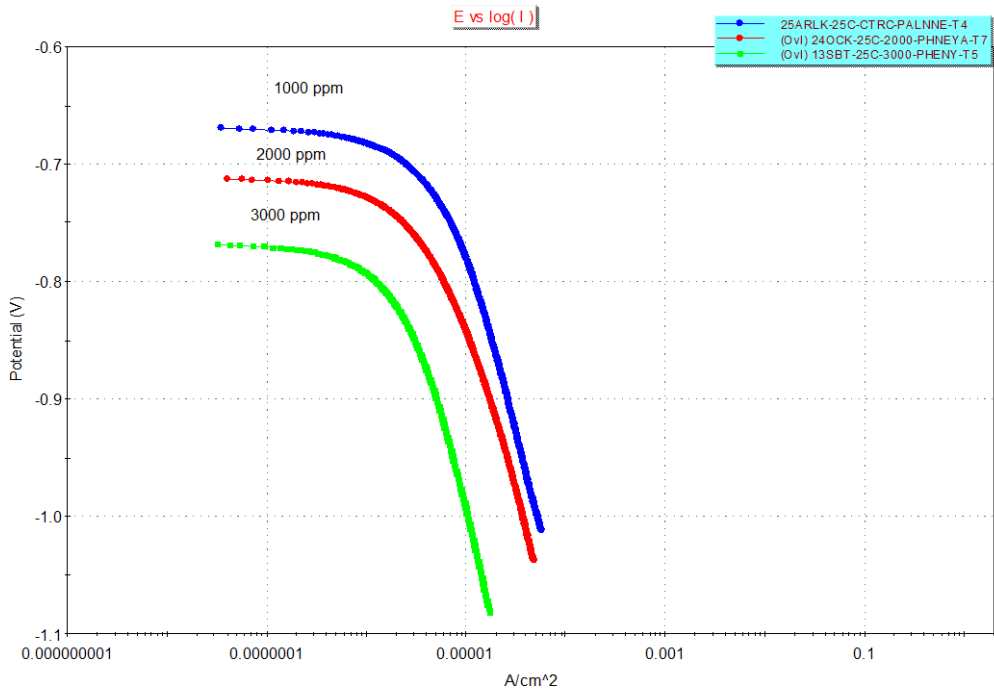
4.2.6. D-Phenylalanine

Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamındaki alüminyumun korozyonuna D-Phenylalanine aminoasidinin inhibisyon etkinliğinin sıcaklık ve konsantrasyonla değişimini incelemek üzere deneysel çalışmalar 25°C - 55°C sıcaklıklarda ve 1000-3000 ppm konsantrasyon aralığında yapılmıştır. Farklı sıcaklık aralığında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.34.'te verilmiştir.

Alüminyumun korozyonu üzerine inhibitör etkinliğinin konsantrasyonla değişimini inceleyebilmek amacıyla 25°C 'de, 1000 - 3000 ppm konsantrasyon aralığında D-Phenylalanine aminoasidi ilave edilerek deneyler yapılmıştır. 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda yapılan potansiyometrik ölçümlerden elde edilen katodik polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.35.'te ve ilgili korozyon parametreleri Çizelge 4.9.'da verilmiştir.



Şekil 4.34. Kütlece %0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında D-Phenylalanine için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



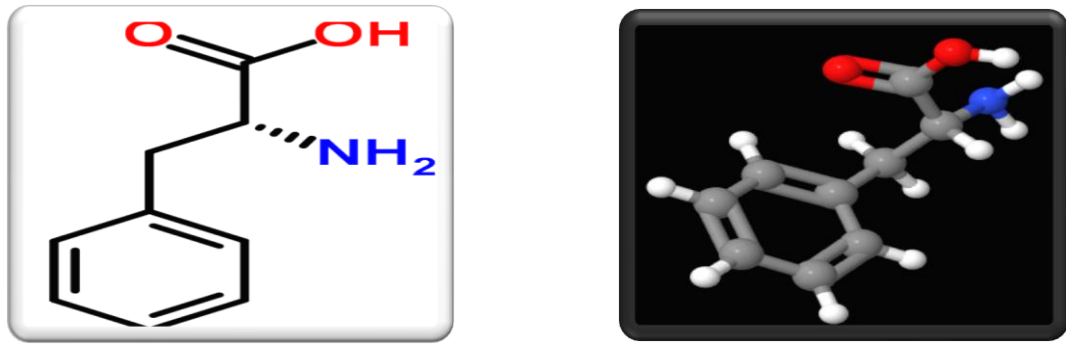
Şekil 4.35. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde D-Phenylalanine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.9 Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında D-Phenylalanine için konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
D-Phenylalanine ppm	T = 25 °C			T = 35 °C			T = 45 °C			55 °C		
	Ecorr (mV)	İcorr (µA)	İV %	Ecorr (mV)	İcorr (µA)	İV %	Ecorr (mV)	İcorr (µA)	İV %	Ecorr (mV)	İcorr (µA)	İV %
1000	-666	7,287	55,5	-709	15,410	34,7	-673	27,910	35,6	-664	52,170	30,9
2000	-711	6,588	59,8									
3000	-768	2,569	84,3									

Çizelge 4.9.'da verilen katodik polarizasyon değerlerinden görüleceği üzere D-Phenylalanine konsantrasyonu arttıkça korozyon akımı azalmış buna bağlı olarak inhibisyon etkinliği artmıştır. En yüksek verim 3000 ppm'de %84,3 olarak bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça korozyon akım değeri artmış buna bağlı olarak inhibitör verimi azalmıştır.

D-Phenylalanine inhibitörü için iki ve üç boyutlu molekül yapısı Şekil 4.36.'da verildiği gibidir.



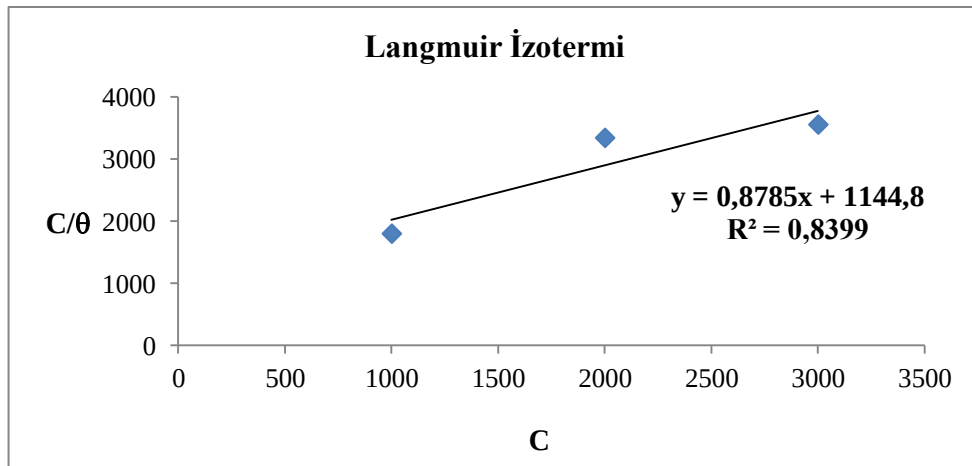
Şekil 4.36. D-Phenylalanine inhibitörü için iki ve üç boyutlu molekül yapısı

D-Phenylalanine inhibitörünün yapısında aromatik yapıda olan benzil grubu, amin ve karboksil gruplarını bulundurmaktadır. İnhibitör yapısındaki radikal grubun düz zincir ya da halka şeklinde olması inhibisyonu etkiler. Radikal gruptaki halka inhibitörün metal yüzeyine tutunmasını zorlaştırır. 25 °C sıcaklık ve 1000 ppm konsantrasyonda inhibitör etkinliği %55,5 olarak bulunmuştur. D-Phenylalanine inhibitörü yapısındaki aromatik yapıdaki halkadan dolayı çalışılan diğer inhibitörler içerisinde daha düşük etkinlik göstermiştir [El-Shafei ve ark., 1997].

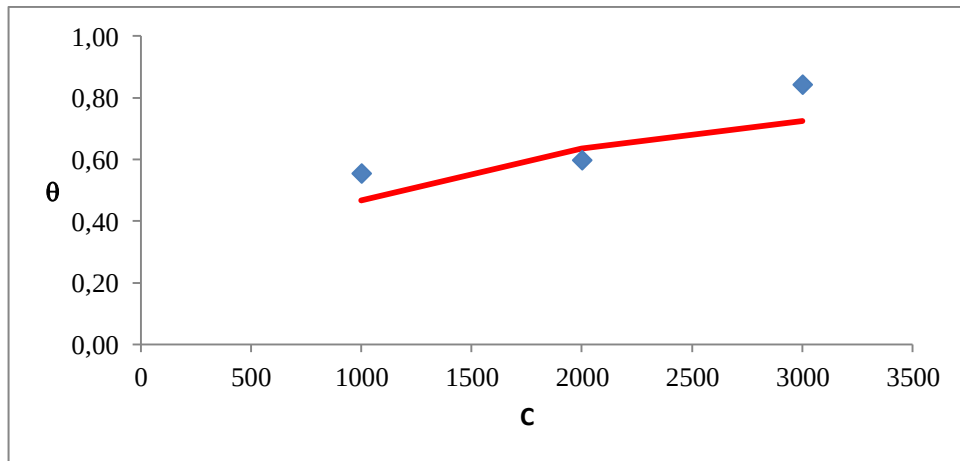
25 °C sıcaklık ve 1000 ppm konsantrasyondaki korozyon potansiyelleri daha negatif değere kaydığı görülmektedir. Bu durum D-Phenylalanine aminoasidinin bu ortam koşullarında katodik inhibitör olarak davrandığını göstermektedir.

D-Phenylalanine'nin metal yüzeyindeki adsorpsiyonun hangi tür izoterme uyduğunu tespit etmek için çizilen Langmiur izoterminin Şekil 4.37.'de, Freundlich ve Temkin

izotermeleri ise Ek-4.'te verilmiştir. D-Phenylalanine Langmuir izoterminde uygunluk göstermiştir. Doğrusallaştırılmamış teorik Langmuir adsorpsiyon izoterminde deneysel θ değeri ile karşılaştırılarak Şekil 4.38.'de verilmiştir.



Şekil 4.37. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde D-Phenylalanine için Langmuir adsorpsiyon izoterminin

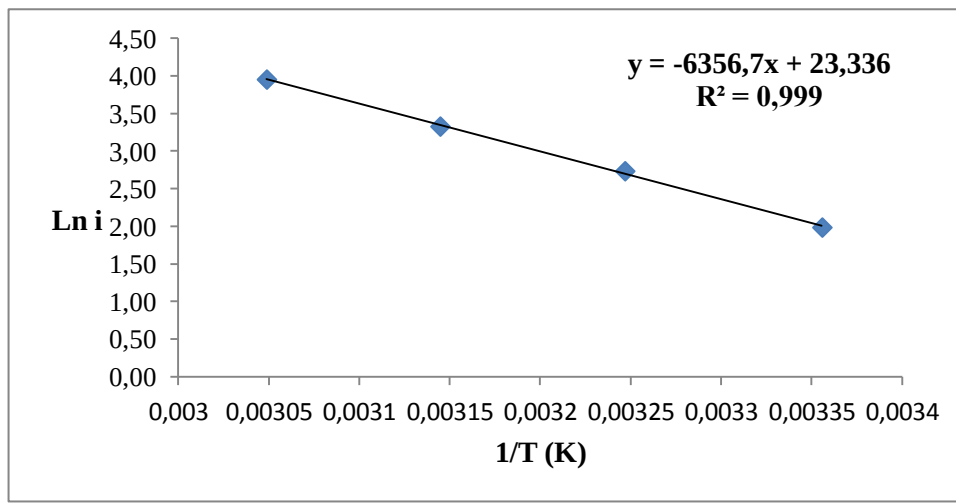


Şekil 4.38. D-Phenylalanine için doğrusallaştırılmamış teorik Langmuir izoterminin deneysel θ değerleri

D-Phenylalanine inhibitörünün aktivasyon enerjisini hesaplamak için (E_a) 1000 ppm konsantrasyonda farklı sıcaklıklarda yapılan deney sonuçlarından çizilen $\ln i$ $-(1/T)$ grafiğinin eğiminden yararlanılmıştır (Şekil 4.39.).

Arrhenius denkleminde E_a hesaplanmıştır. İnhibitörlü ortamdaki ortamdaki aktivasyon enerjisi 52,8 kJ/mol olarak bulunmuştur. D-Phenylalanine inhibitörünün metal yüzeyine adsorpsiyonu fiziksel adsorplanmadır.

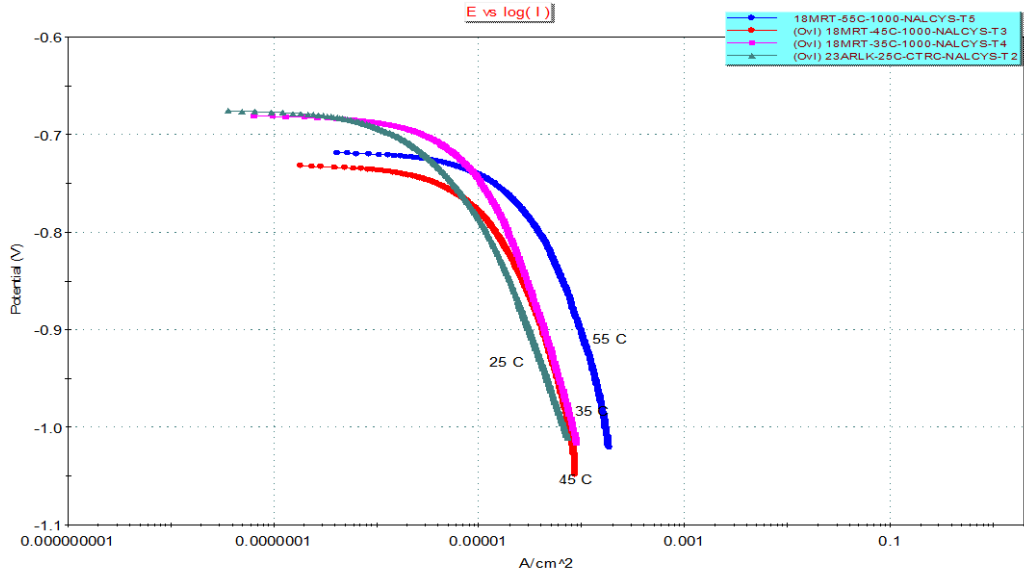
D-Phenylalanine inhibitörü için adsorpsiyon olayının standart entalpisi hesaplanmış ve -25 kJ/mol olarak bulunmuştur. Entalpi değerlerinin negatif çıkması metal yüzeyindeki adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu göstermiştir.



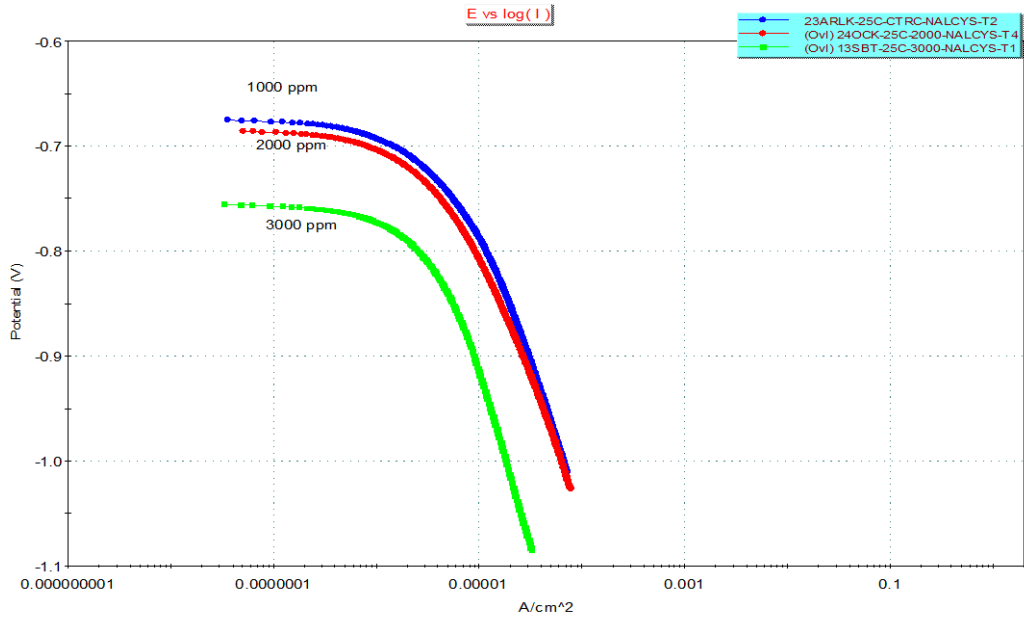
Şekil 4.39. Kütlece %0,5 sitrik asit + 1000 ppm D-Phenylalanine çözeltisi için elde edilen $\ln i - (1/T)$ grafiği

4.2.7. N-Acetyl-L-Cysteine

N-Acetyl-L-Cysteine inhibitörünün alüminyumun kütlece % 0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamındaki korozyonu üzerine inhibisyon etkisi incelenmiştir. 25 °C – 55 °C arasında değişen farklı sıcaklıklarda yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil. 4.40.'ta verilmiştir. 25 °C sıcaklıkta 1000 – 3000 ppm konsantrasyon aralığında yapılan potansiyometrik ölçümlerden elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.41.'de ve bu inhibitöre ait korozyon parametreleri Çizelge 4.10. 'da verilmiştir.



Şekil 4.40. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında N-Acetyl-L-Cysteine için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



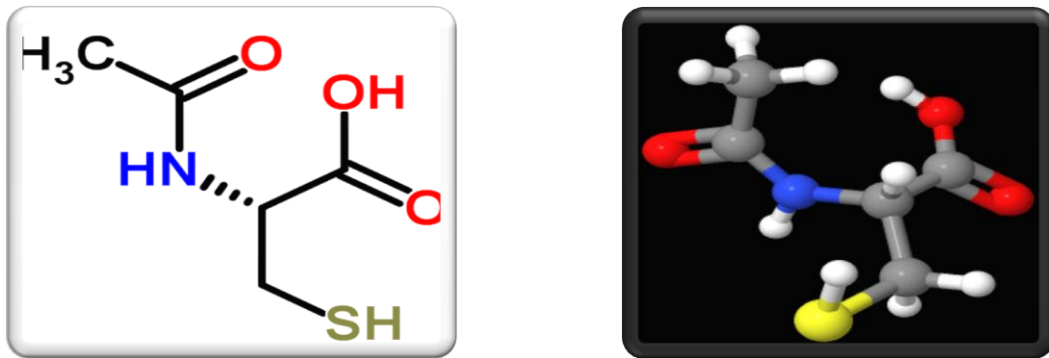
Şekil 4.41. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde N-Acetyl-L-Cysteine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.10. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında N-Acetyl-L-Cysteine için konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
N-Acetyl-L-Cysteine ppm	T = 25 °C			T = 35 °C			T = 45 °C			55 °C		
	Ecorr (mV)	İcorr (μA)	İV %	Ecorr (mV)	İcorr (μA)	İV %	Ecorr (mV)	İcorr (μA)	İV %	Ecorr (mV)	İcorr (μA)	İV %
1000	-675	7,434	54,6	-681	14,260	39,6	-693	41,400	4,4	-718	105,100	- 39,1
2000	-685	6,940	57,6									
3000	-755	4,239	74,1									

Çizelge 4.10.'da verilen katodik polarizasyon değerlerinden görüleceği üzere N-Acetyl-L-Cysteine konsantrasyonu arttıkça korozyon akımı azalmış buna bağlı olarak inhibisyon etkinliği artmıştır. En yüksek verim 3000 ppm'de %74,1 olarak bulunmuştur.

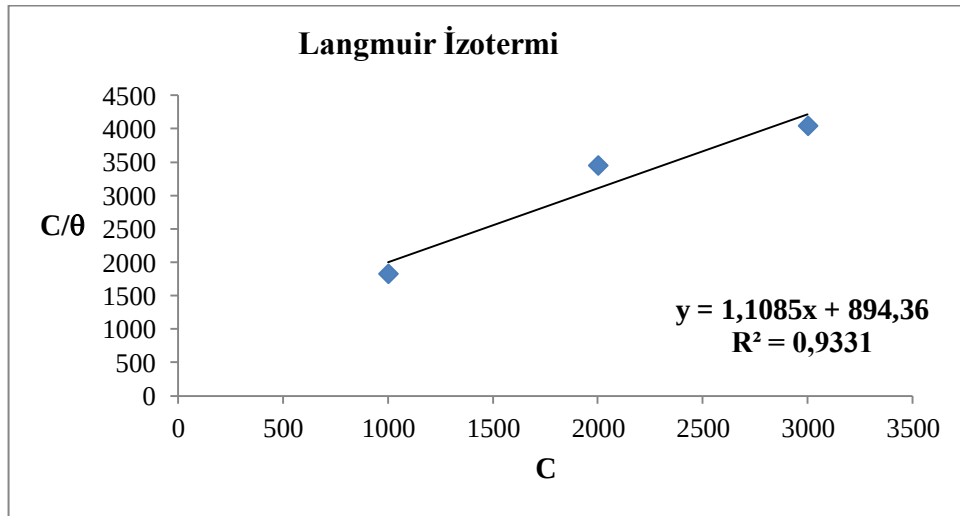
N-Acetyl-L-Cysteine inhibitörü için iki ve üç boyutlu molekül yapısı Şekil 4.42.'de verildiği gibidir.



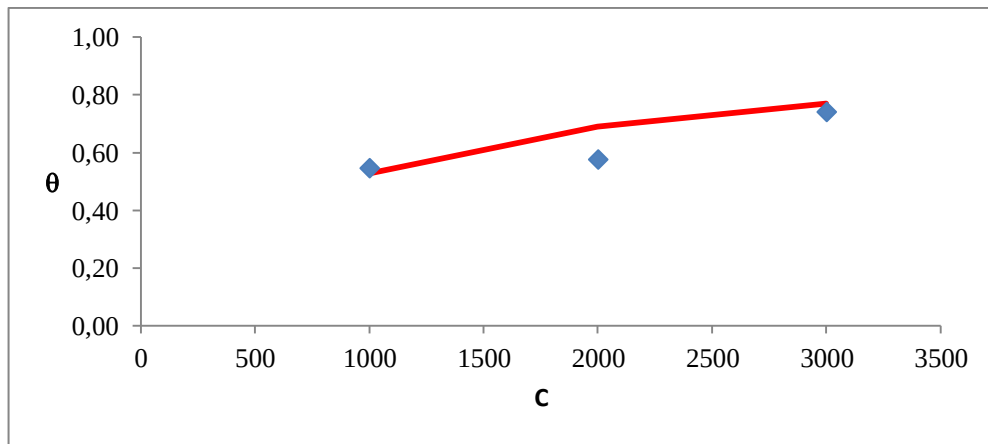
Şekil 4.42. N-Acetyl-L-Cysteine inhibitörü için iki ve üç boyutlu molekül yapısı

Sıcaklık arttıkça korozyon akım değeri artmış buna bağlı olarak inhibitör verimi azalmıştır. 55 °C sıcaklıkta N-Acetyl-L-Cysteine etkili bir koruma sağlayamamıştır. Yüksek sıcaklıkta bu inhibitörün yapısının bozulduğu düşünülebilir. 25 °C sıcaklık ve 1000 ppm konsantrasyondaki korozyon potansiyelleri daha negatif değere kaydığı görülmektedir. Bu durum N-Acetyl-L-Cysteine aminoasidinin bu ortam koşullarında katodik inhibitör olarak davrandığını göstermektedir.

Şekil 4.43.'te verilen izoterm grafiğinden N-Acetyl-L-Cysteine metal yüzeyine adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uygunluk gösterdiği görülmektedir. Doğrusallaştırılmamış teorik Langmuir adsorpsiyon izotermi deneysel θ değeri ile karşılaştırılarak Şekil 4.44.'de verilmiştir.



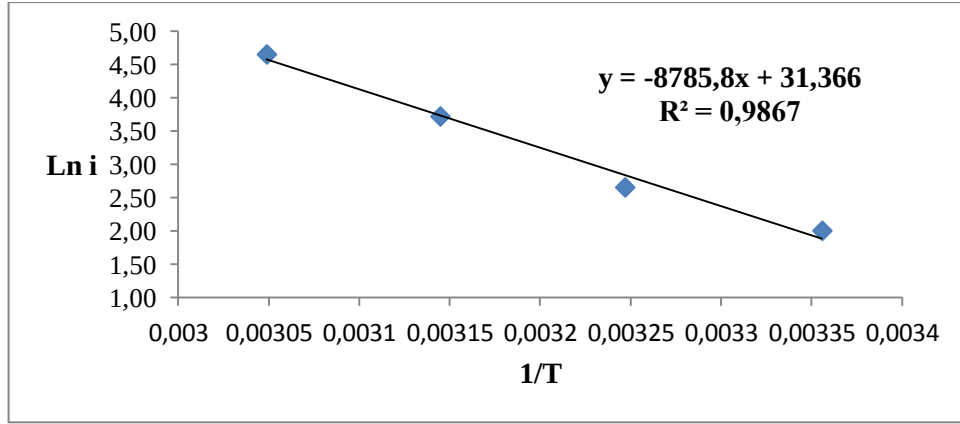
Şekil 4.43. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde N-Acetyl-L-Cysteine için Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.44. N-Acetyl-L-Cysteine için doğrusallaştırılmamış teorik Langmuir izotermi ile deneysel θ değerleri

N-Acetyl-L-Cysteine inhibitörünün aktivasyon enerjisini hesaplamak için (E_a) 1000 ppm konsantrasyonda farklı sıcaklıklarda yapılan deney sonuçlarından çizilen $\ln i$ $-(1/T)$ grafiğinin eğiminden yararlanılmış (Şekil 4.45.), Arrhenius denkleminde E_a hesaplanmıştır. İnhibitörlü ortamdaki ortamdaki aktivasyon enerjisi 73,04 kJ/mol olarak bulunmuştur.

N-Acetyl-L-Cysteine inhibitörü için adsorpsiyon olayının standart entalpisi hesaplanmış ve -127,6 kJ/mol olarak bulunmuştur. Entalpi değerlerinin negatif çıkması metal yüzeyindeki adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu göstermiştir.

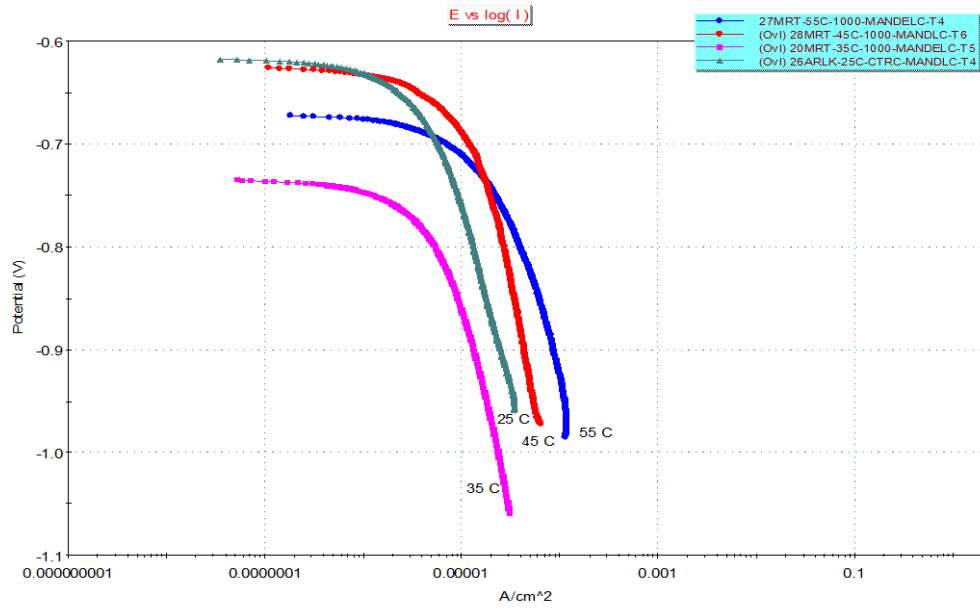


Şekil 4.45. Kütlece %0,5 sitrik asit + 1000 ppm N-Acetyl-L-Cysteine çözeltisi için elde edilen $\ln i - (1/T)$ grafiği

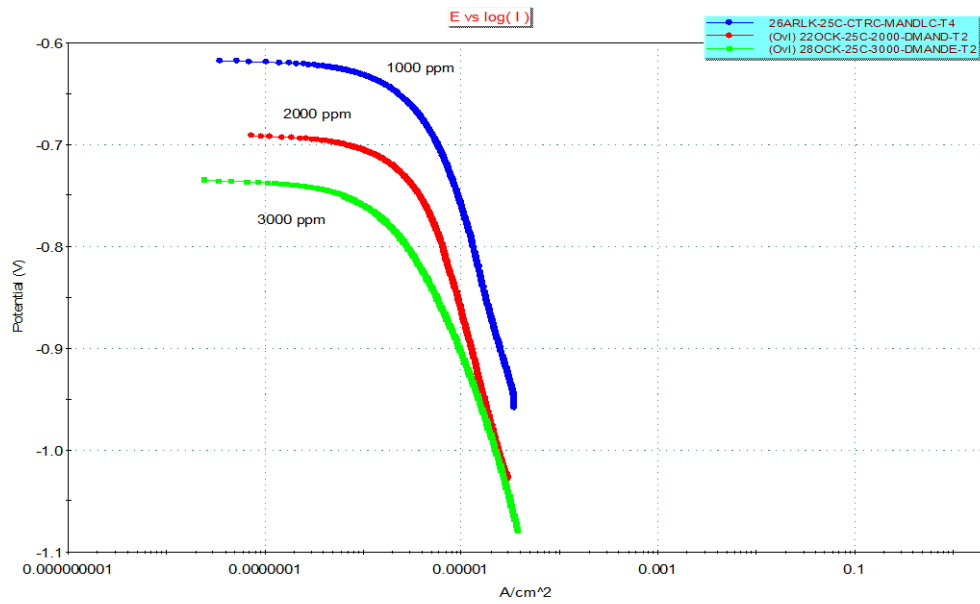
4.2.8. D(-)-Mandelic Acid

Alüminyumun kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamındaki korozyonuna D(-)-Mandelic Acid aminoasidinin inhibisyon etkinliğinin sıcaklık ve konsantrasyonla değişimini incelenmiştir. 1000 ppm amino asit konsantrasyonunda 25 °C – 55 °C arasında değişen sıcaklıklarda yapılan potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrisi Şekil 4.46. 'da verilmiştir.

Alüminyumun korozyonu üzerine inhibitör etkinliğinin konsantrasyonla değişimini inceleyebilmek amacıyla 25 °C 'de, 1000 - 3000 ppm konsantrasyon aralığında D(-)-Mandelic Acid aminoasidi ilave edilerek deneyler yapılan potansiyometrik ölçümlerden elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.47.'de farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait korozyon parametreleri ise Çizelge 4.11.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.46. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında D-Mandelic Acid için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



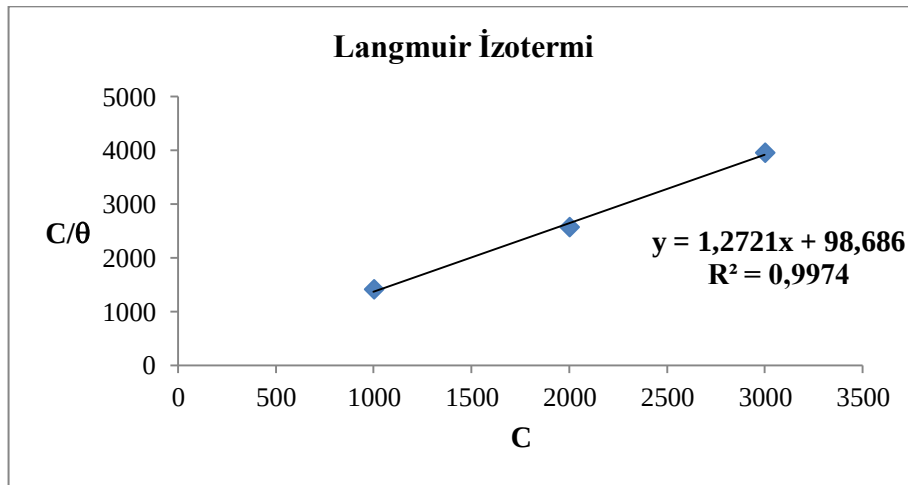
Şekil 4.47. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde D-Mandelic Acid için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.11. Kütlece % 0,5 sitrik asit ortamında D-Mandelic Acid için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
D (-)- Mandelic Acid ppm	T = 25 °C			T = 35 °C			T = 45 °C			55 °C		
	Ecorr (mV)	İcorr (µA)	iv %	Ecorr (mV)	İcorr (µA)	iv %	Ecorr (mV)	İcorr (µA)	iv %	Ecorr (mV)	İcorr (µA)	iv %
1000	-612	4,753	71,0	-735	7,951	66,3	-626	36,760	15,2	-672	93,990	-
2000	-712	3,620	77,9									
3000	-734	3,949	75,9									

Çizelge 4.11.'de verilen katodik polarizasyon değerlerinden görüleceği üzere D-Mandelic Acid konsantrasyonu arttıkça korozyon akımı azalmış buna bağlı olarak inhibisyon etkinliği artmıştır. En yüksek verim 3000 ppm'de %75,9 olarak bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça korozyon akım değeri artmış buna bağlı olarak inhibitör verimi azalmıştır. 55 °C sıcaklıkta D-Mandelic Acid etkili bir koruma sağlayamamıştır. 25 °C sıcaklık ve 1000 ppm konsantrasyondaki korozyon potansiyelleri daha negatif değere kaydığı görülmektedir. Bu durum D-Mandelic Acid'in bu ortam koşullarında katodik inhibitör olarak davrandığını göstermiştir.

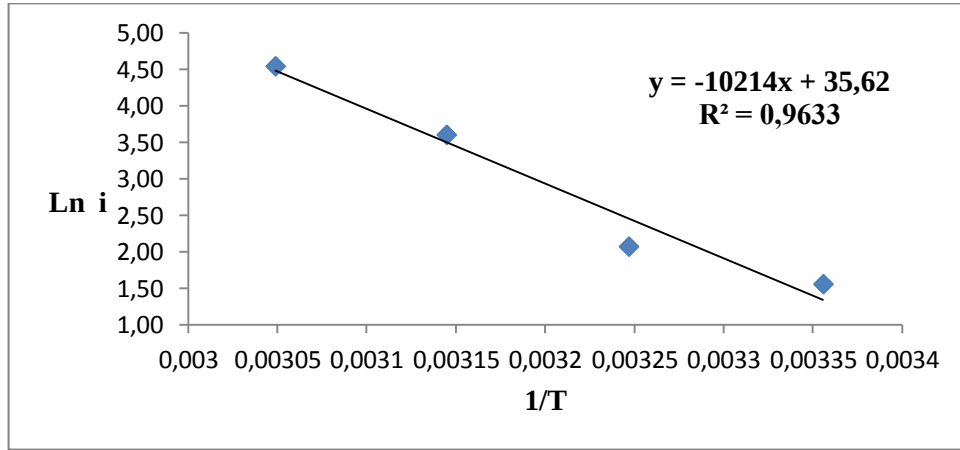
D-Mandelic Acid'in metal yüzeyine adsorpsiyonu Langmiur izoterminde uygun olarak gerçekleşmiştir. Langmiur izoterminde ait doğrusallaştırılmış izoterm grafiği Şekil 4.48.'de verilmiştir.



Şekil 4.48. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde D-Mandelic Acid için Langmuir adsorpsiyon izotermi

D-Mandelic Acid inhibitörünün aktivasyon enerjisi çizilen $\ln i - (1/T)$ grafiğinden (Şekil 4.49.), 84,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin inhibitörsüz kütlece % 0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamındaki değerden yüksek çıkması inhibitörlü ortamda metalin çözünmesinin zorlaştığını, korozyon reaksiyonun daha zor gerçekleştiğini ve korozyon hızının azaldığını göstermektedir.

D-Mandelic Acid inhibitörü için adsorpsiyon olayının standart entalpisi hesaplanmış ve -102 kJ/mol olarak bulunmuştur. Entalpi değerlerinin negatif çıkması metal yüzeyindeki adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.49. Kütlece %0,5 sitrik asit + 1000 ppm D-Mandelic Acid çözeltisi için elde edilen Ln I – (1/T) grafiği

4.3. İnhibitör Karışımları

Kütlece %0,5 sitrik asit çözeltisi ortamındaki alüminyumun korozyonu üzerine yüksek etkinlik gösteren inhibitörler belirlenip çeşitli konsantrasyon ve sıcaklıkta çalışıldıktan sonra bu inhibitörlerin aynı ortamdaki birlikte etkileri incelenmiştir. Yapısında farklı hetero atomlar bulunduran inhibitörler seçilerek farklı oranlarda karıştırılmış ve inhibisyon etkilerindeki değişimler izlenmiştir.

Çalışmalar 25 °C sıcaklıkta ve konsantrasyon 500 veya 1000 ppm konsantrasyonda sabit tutulacak şekilde farklı konsantrasyon oranlarında sürdürülmüştür. İnhibitör olarak L-Arginine (non-animal), L- Asparagine-Monohidrat, DL- Methionine, D- Phenylalanine ve N-Acetyl-L-Cysteine aminoasitleri ile çalışılmıştır. Farklı konsantrasyon oranlarda karıştırılan ikili inhibitör karışımlarının korozyon parametreleri Çizelge 4.13.'te verilmiştir.

Çizelge 4.12. İnhibitör karışımlarının korozyon parametreleri

İnhibitör Konsantrasyonu (ppm)	T=25 °C		
	Ecorr (mV)	Icorr (µA)	İv %
500 ppm L-Arginine	-817	3,226	80,3
500 ppm DL-Methionine	-734	7,870	51,9
1000 ppm L-Arginine	-725	3,149	80,8
1000 ppm L-Asparagine-Monohydrat	-678	3,966	75,8
1000 ppm DL-Methionine	-613	4,971	69,6
1000 ppm D-Phenylalanine	-666	7,287	55,5
1000 ppm N-Acetyl-L-Cysteine	-675	7,434	54,6
250 ppm L-Arg+250 ppm DL-Meth	-628	4,299	73,7
500 ppm L-Arg+500 ppm DL-Meth	-695	2,571	84,3
750 ppm L-Arg+250 ppm DL-Meth	-605	5,106	68,0
500 ppm L-Arg+ 500 ppm D-Pheny	-617	5,782	64,7
500 ppm L-Arg+ 500 ppm L-Asp-MH	-659	3,411	79,2
500 ppm L-Arg+500 ppm N-A-L-Cys	-674	8,041	50,9
250 ppm DL-Meth+ 250 ppm N-A-L-Cys	-648	5,838	64,4
500 ppm DL-Meth+ 500 ppm N-A-L-Cys	-703	3,925	76,0
750 ppm DL-Meth+ 250 ppm N-A-L-Cys	-678	3,767	77,0

4.3.1. L-Arginine + DL-Methionine karışımı

İlk olarak, 25 °C sıcaklıktaki sitrik asit çözeltisi ortamındaki alüminyumun korozyon davranışı üzerine L-Arginine ve DL-Methionine inhibitörü 1:1 oranında karıştırılarak toplam 1000 ppm inhibitör konsantrasyonu için inhibitör etkinlikleri hesaplanmıştır.

500 ppm L-Arg + 500 ppm DL-Meth karışımının inhibitör verimliliği %84,3 olarak bulunmuştur. L-Arginine verimi 25°C’de 1000 ppm’de tek başına %80,8 iken DL-Methionine ile birlikte etkisi daha yüksek olmuştur. Aynı durum DL-Methionine için de geçerlidir aynı ortam koşullarında tek başına yaptığı etki %69,6’dır. İnhibitörlerin kimyasal yapılarında bulunan hetero atomlar inhibisyon prosesini arttırmaktadır.

DL-Methionine yapısında bulunan S atomu, L-Arginine'nin yüksek molekül ağırlığı ve yapısında bulundurduğu N atomları inhibisyonu arttırmış ve daha etkili bir koruma sağlamıştır.

Bu karışımla daha düşük konsantrasyonla çalışılması durumunda inhibisyon verimliliğinin nasıl değişeceği araştırılmıştır. Bu amaçla toplam 500 ppm inhibitör konsantrasyonu için 250 ppm L-Arg + 250 ppm DL-Meth karışımı oluşturularak ortama eklenmiştir. Elde edilen verim değeri %73,7 olarak bulunmuştur. Buradan da anlaşılabileceği üzere bu karışım için 1:1 oranında çalışmalarda daha düşük konsantrasyonlar etkili olmamaktadır, yüksek konsantrasyonlarda çalışmak daha etkili olacaktır.

İnhibitörlerin karışım oranları değiştirilerek 750 ppm L-Arg + 250 ppm DL-Meth şeklinde bir karışım oluşturularak incelenmiştir. Bu ortam koşullarında elde edilen verim değeri %68 olarak bulunmuştur. L-Arginine konsantrasyonu artmasına rağmen DL-Methionine konsantrasyonundaki düşüş inhibitör verimliliğini olumsuz yönde etkilemiştir. Bu durum bize Methionine S atomunun adsorpsiyon prosesinde ne kadar etkili olduğunu göstermektedir.

4.3.2. L-Arginine + D-Phenylalanine karışımı

25°C sıcaklıktaki sitrik asit çözeltisi ortamındaki alüminyumun korozyon davranışı üzerine L-Arginine ve D-Phenylalanine inhibitörü 1:1 oranında karıştırılarak toplam 1000 ppm inhibitör konsantrasyonu için inhibitör etkinlikleri hesaplanmıştır.

500 ppm L-Arg + 500 ppm D-Pheny oranında oluşturulan karışım için inhibitör verimliliği %64,7 olarak bulunmuştur. L-Arginine verimi 25 °C'de 1000 ppm'de tek başına %80,8 iken D-Phenylalanine ile birlikte etkisi daha düşük olmuştur. Bunun D-Phenylalanine yapısında bulunan aromatik halkadan ileri geldiği düşünülmektedir. Aromatik halka metal yüzeyine tutunmayı zorlaştırmaktadır. Koruma olayına D-Phenylalanine açısından bakıldığında D-Phenylalanine aynı ortam koşullarında tek başına % 55,5 verimle koruma sağlarken bunda bir artış gerçekleşmiştir.

Bu durum L-Arginine'nin yüksek molekül ağırlığı ve yapısında bulundurduğu N atomlarından ileri geldiği düşünülebilir.

4.3.3. L-Arginine + L-Asparagine-Monohidrat karışımı

25°C sıcaklıktaki sitrik asit çözeltisi ortamındaki alüminyumun korozyon davranışı üzerine tek başlarına etkileri oldukça yüksek olan (en etkili iki inhibitör) L-Arginine ve L-Asparagine-Monohidrat aminoasitleri 1:1 oranında karıştırılarak 1000 ppm konsantrasyon için inhibitör etkinlikleri araştırılmıştır.

500 ppm L-Arg + 500 ppm L-Asp-MH karışımı için inhibisyon etkinliği %79,2 olarak bulunmuştur. L-Arginine verimi 25 °C'de 1000 ppm'de tek başına %80,8, L-Asparagine-Monohidrat verimi aynı ortam koşullarında % 75,8 'dir. Sonuçlardan da görüleceği üzere bu iki inhibitör karışımı çalıştığımız ortam koşullarında anlamlı bir etki yaratmamıştır. Bu ikili karışımı kullanmak yerine hangi inhibitör daha ekonomik ise onu kullanmak daha yararlı olacaktır.

4.3.4. L-Arginine + N-Acetyl-L-Cysteine karışımı

25 °C sıcaklıktaki sitrik asit çözeltisi ortamındaki alüminyumun korozyon davranışı üzerine 1000 ppm'de tek başına en yüksek inhibisyon sağlayan L-Arginine ile etkinliği en düşük olan N-Acetyl-L-Cysteine inhibitörü 1:1 oranında karıştırılarak 1000 ppm konsantrasyon için inhibitör etkinlikleri araştırılmıştır.

500 ppm L-Arg + 500 ppm N-A-L-Cys oranında hazırlanan inhibitör karışımı için verimlilik %50,9 olarak bulunmuştur. Bu verim değeri hem L-Arginine hem de N-Acetyl-L-Cysteine'nin tek başına yarattığı etkiden daha düşük bulunmuştur. Bu ikili karışım inhibitör etkinlikleri tek başına düşünüldüğünde çalıştığımız ortam koşullarında etkili bir koruma sağlamamaktadır.

4.3.5. DL-Methionine + N-Acetyl-L-Cysteine karışımı

İlk olarak, 25 °C sıcaklıktaki sitrik asit çözeltisi ortamındaki alüminyumun korozyon davranışı üzerine DL-Methionine ve N-Acetyl-L-Cysteine inhibitörü 1:1 oranında karıştırılarak 1000 ppm konsantrasyon için inhibitör etkinlikleri hesaplanmıştır.

500 ppm DL-Meth + 500 ppm N-A-L-Cys ile oluşturulan ikili karışımda inhibisyon etkinliği %76 olarak bulunmuştur. DL-Methionine aynı ortam koşullarında tek başına % 69,6 verimlilikle koruma sağlarken karışımla bu etki artmıştır. N-Acetyl-L-Cysteine inhibitörü içinde aynı durum geçerlidir, aynı ortam koşullarındaki tek başına etkisi % 54,6 iken koruma %76'lık bir verimle gerçekleşmiştir. Bu ikili inhibitör karışımı için verim değerlerinin yüksek bulunması her ikisinin de yapısında birer S atomu bulundurmasından ileri gelmektedir.

Bu karışımla daha düşük konsantrasyonla çalışılması durumunda inhibisyon verimliliğinin nasıl değişeceği araştırılmıştır. Bu amaçla toplamda 500 ppm inhibitör konsantrasyonu olacak şekilde ortama 250 ppm DL-Meth + 250 ppm N-A-L-Cys eklenmiştir. Elde edilen verim değeri %64,4 olarak bulunmuştur. Bu ikili karışım için daha düşük konsantrasyonlarda çalışmak koruma açısından pek etkili olmayacağı anlaşılmıştır.

İnhibitörlerin karışım oranları değiştirilerek de incelemede bulunulmuştur. Bu amaçla 750 ppm DL-Meth + 250 ppm N-A-L-Cys karışımı oluşturulmuş ve ortama eklenmiştir. Bu koşullarda inhibitörlerin verimliliği %77 olarak bulunmuştur. Bu değer 1:1 'lik karışım olan 500 ppm DL-Meth + 500 ppm N-A-L-Cys karışımının yarattığı etkiyle neredeyse aynı olduğundan çalışılacak inhibitör seçiminde elde bulunma ve maliyet durumları göz önüne alınarak miktarları belirlenebilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kütlece % 0,5'lik sitrik asit çözeltisi içindeki alüminyumun korozyonunu önlemedeki etkinliklerini belirlemek amacıyla L-arginine, L- asparagin monohydrat, D- mandelic acid, DL- methionine, D-valine, L-leucin, D-phenylalanine, N-asetil-L-cysteine, L-cysteinhydrochloride, L-aspartic acid aminoasitleri ile çalışılmıştır.

Başlangıçta 25 °C sıcaklık ve 1000 ppm'de tüm aminoasitlerle çalışılmış ve etkinlikleri hesaplanmıştır. Çalışılan inhibitörlerin etkinlik sıralaması şu şekilde bulunmuştur:

L-arginine > L- asparagin monohydrat >D- mandelic acid > DL- methionine > D-valine > L-leucin > D-phenylalanine >N-asetil-L-cysteine

Yüksek verim elde edilen bu inhibitörlerle 25 °C'de ve 500- 4000 ppm arasında değişen konsantrasyonlarda çalışılmıştır. L-arginine % 92,6 verimle en iyi korumayı 3000 ppm konsantrasyonda sağlamıştır.

İnhibitör etkinliğinin sıcaklıkla nasıl değiştiğini incelemek amacıyla 1000 ppm konsantrasyonda ve 25 °C – 55 °C sıcaklık aralığında deneysel çalışmalar sürdürülmüştür. Çalışılan inhibitörlerin tümünde sıcaklığın artmasıyla etkinliklerinin azaldığı gözlenmiştir

Çalışılan inhibitörlerin metal yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir izotermine uygunluk göstermiştir.

Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisinde inhibitörsüz ortamdaki aktivasyon enerjisi 42,08 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. L-arginine, L- asparagin monohydrat, D-mandelic acid, DL- methionine, D-valine, L-leucin, D-phenylalanine ve N-asetil-L-cysteine inhibitörleri için aktivasyon enerjileri sırasıyla 80,6 kJ/mol, 72,6 kJ/mol, 84,9 kJ/mol, 73,65 kJ/mol, 59,86 kJ/mol, 57,64 kJ/mol, 52,8 kJ/mol ve 73,04 kJ/mol

olarak hesaplanmıştır. İnhibitörlü ortamdaki aktivasyon enerjilerinin inhibitörsüz ortama göre yüksek çıkmış olması inhibitörlerin alüminyumun korozyonuna karşı koruma sağladıklarını, metel yüzeyindeki adsorpsiyon olayının fiziksel adsorplanma şeklinde gerçekleştiğini göstermiştir.

Kütlece % 0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamındaki L-arginine, D-valine, D-phenylalanine, N-asetil-L-cysteine ve D- mandelic acid inhibitörleri artan konsantrasyonlarda korozyon potansiyellerini daha negatif değerlere kaydırmıştır. Bu inhibitörlerin kütlece % 0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamındaki alüminyumun korozyonunda katodik inhibitörler olduklarını göstermiştir.

DL-methionine inhibitörü için korozyon potansiyelleri değişen konsantrasyonlarda aşağı yukarı sabit kalmış bu da DL-methionine'nin karma yapılı bir inhibitör olduğunu göstermiştir.

Her bir inhibitör için adsorpsiyon olayının standart entalpisi hesaplanmıştır. L-arginine, L- asparagin monohidrat, D- mandelic acid, DL- methionine, D-valine, L-leucin, D-phenylalanine ve N-asetil-L-cysteine inhibitörleri için standart entalpi değerleri -44,5 kJ/mol, -66,2 kJ/mol, -102 kJ/mol, -85,5 kJ/mol, -45,4 kJ/mol, -49,7 kJ/mol, -25 kJ/mol ve -127,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Entalpi değerlerinin negatif çıkması inhibitörlerin metal yüzeyindeki adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu göstermiştir.

Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi ortamındaki alüminyumun korozyonu üzerine inhibitörlerin birlikte etkileri de incelenmiştir. Çalışmalar 25 °C sıcaklıkta ve konsantrasyon 500 veya 1000 ppm konsantrasyonda sabit tutulacak şekilde farklı konsantrasyon oranlarında sürdürülmüştür. Yapısında farklı hetero atomlar bulunduran L-Arginine, L- Asparagine-Monohidrat, DL- Methionine, D- Phenylalanine ve N-Acetyl-L-Cysteine aminoasitlerinin ikili karışımları ile çalışılmıştır.

İnhibitör karışımları içinde en iyi korumayı % 84,3 verimle toplam 1000 ppm inhibitör konsantrasyonunda 500 ppm L-Arg + 500 ppm DL-Meth karışımı sağlamıştır. Aynı karışımın için daha düşük konsantrasyonlarda etkisi incelendiğinde bu karışım için yüksek konsantrasyonlarda çalışmanın daha yararlı olacağı görülmüştür.

L-Arginine inhibitörü için D-Peny, L-Asp-MH ve N-A-L-Cys inhibitörleri ile toplam 1000 ppm konsantrasyonda 1:1 oranında oluşturulan karışımlar arasında ise en iyi koruma L-Asp-MH inhibitörü ile % 79,2 olarak bulunmuştur.

DL-Meth'nin N-A-L-Cys ile toplam 1000 ppm konsantrasyonda farklı oranlarda yapılan karışımları arasında ise en iyi koruma 750 ppm DL-Meth + 250 ppm N-A-L-Cys karışımı ile % 77 olarak bulunmuştur.

Daha geniş bir çapta araştırma amacıyla, sitrik asit çözeltisi kütlece farklı oranlarda hazırlanarak inhibitörsüz ortam koşullarında alüminyumun korozyonuna olan etkisi araştırılarak bu etkiyi farklı aminoasitlerle ya da karışımları ile minimum düzeye indirmeye çalışmak faydalı olabilir.

KAYNAKLAR

Akkum, V., “Galvanik Anotla Yapılan Katodik Koruma Uygulamalarında Anot Verimliliğinin Belirlenmesi ve Ölçülmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Çukurova Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı**, Adana, 2-10 (2006).

Aydoğdu, E., “ Metiyonin ve Sistinin Fosforik Asit ortamında Yumuşak Çeliğin Korozyonuna Etkisinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana, 54-55 (2010).

Ashassi-Sorkhabi, H., Majidi, M. R., Seyyedi, K., “Investigation of İnhibition Effect of Some Amino Acids Against Steel Corrosion in HCl Solution”, **Applied Surface Science**, 225: 176–185 (2004).

Ashassi-Sorkhabi, H., Ghasemi, Z., Seifzadeh, D., “The İnhibition Effect of Some Amino Acids Towards the Corrosion of Aluminum in 1 M HCl + 1 M H₂SO₄ Solution”, **Applied Surface Science**, 249: 408–418 (2005).

Bayol E., Kayakırılmaz, K., Eril, M., “The İnhibitive Effect of Hexamethylenetetramine on the Acid Corrosion of Steel” **Material Chemistry and Physics**, 104: 74-82 (2007).

Barouni, K., Bazzi, L., Salghi, R., Mihit, M., Hammouti, B., Albourine, A., El Issami, S., “Some Amino Acids as Corrosion İnhibitors for Copper in Nitric Acid Solution”, **Materials Letters**, 62: 3325–3327 (2008).

Bahrami M. J., Hosseini, S. M. A., Pilvar, P., “ Experimental and Theoretical Investigation of Organic Compounds as İnhibitors for Mild Steel Corrosion in Sulfuric Acid Medium” **Corrosion Science**, 52: 2793-2803 (2010).

Berkem, A.R., Baykut, S., “ Fizikokimya ”, **İstanbul Üniversitesi**, İstanbul, 787-795 (1975).

Boz, H., “Organik Maddelerin Asidik Çözeltilerde İnhibitör Etkinliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 8 - 12, 23-24, 29-32 (2011)

Çindirli, T., “ Kükürt İçeren Amino Asitlerin Bakır Yüzeyine Adsorpsiyon Karakteristiklerinin Elektrokimyasal ve Kuantum Kimyasal Olarak İncelenmesi ”, Yüksek Lisans Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana, 11-17, 56 (2010).

Doruk, M., “Korozyon ve Önlenmesi”, **Orta Doğu Teknik Üniversitesi**, Ankara, 1, 4, 133-172 (1982).

El-Shafei, A. A., Moussa, M. N. H., El-Far, A. A., “Inhibitory Effect of Aminoacids on Al Pitting Corrosion in 0.1 M NaCl”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27: 1075-1078 (1997).

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).

Fakı, A., “ Reaktif Tekstil Boyarmaddelerinin Zeolit Kolonda Adsorpsiyon Yolu ile Giderilmesi” Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 30-32 (2007).

Gece, G., Bilgic, S., “A theoretical study on the inhibition efficiencies of some amino acids as corrosion inhibitors of nickel”, *Corrosion Science*, 52: 3435–3443 (2010).

Gündüzoğlu, G., “ Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 39-47 (2008).

Gerengi, H., “Tafel Polarizasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemleriyle Düşük Karbon Çeliği (AISI 1026), Pirinç-MM55 ve Nikalium-118 Alaşımlarının Yapay Deniz Suyunda Korozyon Davranışları ve Pirinç Alaşımlarına Benzotriazol’ün İnhibitör Etkisinin Araştırılması” Doktora Tezi, *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 57-60, 62 (2008).

Hammouti, B., Aouniti, A., Taleb, M., Brighli, M., Kertit, S., “L-Methionine Methly Ester Hydrochloride as a Corrosion Inhibitor of Iron in Acid Chloride Solution” *Corrosion Science*, 51: 411-416 (1995).

İsmail, K. M.,” Evaluation of Cysteine as Environmentally Friendly Corrosion Inhibitor for Copper in Neutral and Acidic Chloride Solutions”, *Electrochimica Acta*, 52: 7811–7819 (2007).

İleri, R., Çakır, G., “ Bakır İyonlarının (Cu+2) Sıvı Ortamdan Biyosorpsiyonla Gideriminin İzoterm Sabitlerinin Matlab Programı İle Belirlenmesi” *Ekoloji*, 15: 8-17 (2006).

Köse, M., “ Sodyum Klorürlü Ortamda Alüminyum ve Alüminyum Alaşımlarının Korozyonuna Hidroksi Karboksilik ve Aminoasitlerin Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 34-36 (1991).

Keleş, H., “ Yumuşak Çeliğin Asidik Ortamdaki Korozyonuna Bazı Organik Maddelerin İnhibitör Etkisinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 9-10, 12, 18-19 (2008).

Kayacan, S., “ Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 19-30 (2007).

Kiracı, E., “Bazı Aromatik Hidrazinlerin Yumuşak Çeliğin Hidroklorik Asit Ortamındaki Korozyonuna İnhibitör Etkinliklerinin Kuantum Kimyasal İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı**, 14–18 (2005).

Li, Y., Zhao, P., Liang, Q., Hou, B., “Berberine as a Natural Source İnhibitör For Mild Steel in 1 M H₂SO₄ ” **Applied Surface Science**, 252: 1245-1253 (2005).

Li, X., Deng, S., Fu, H., Mu, G., “İnhibition Effect of 6-Benzylaminopurine on the Corrosion of Cold Rolled Steel in H₂SO₄ Solution” **Corrosion Science**, 51: 620-634 (2009).

Morad, M. S. S., Hermas, A. E. A., Aal, M. S. A., “ Effect of Amino Acids Containing Sulfur on the Corrosion of Mild Steel inPhosphoric Acid Solution Polluted with Cl⁻, F⁻ and Fe⁺³ Ions Behaviour Near and at the Corrosion Potential” **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 77: 486-494 (2002).

Maayta, A. H., Al-Rawashdeh, N. A. F., “İnhibition of Acidic Corrosion of Pure Aluminum by Some Organic Compounds”, **Corrosion Science**, 46: 1129-1140 (2004).

Morad, M.S., “Effect Of Amino Acids Containing Sulfur On The Corrosion Of Mild Steel in Phosphoric Acid Solutions Containing Cl⁻,F⁻ and Fe³⁺ İons: Behavior Under Polarization Conditions”, **Journal Of Applied Electrochemistry**, 35: 889–895 (2005).

Okay, G., Yıldırım, Y., “Organik Kimya”, **Bilim Kitabevi**, Ankara, 220,311, (1999).

Ongun, A., “Kükürt İçeren Bazı Organik maddelerin Asidik Ortamda Yumuşak Çeliğin Korozyonuna Etkilerinin İncelenmesi” Doktora Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana, 6-8, 11-14, 16, 21-22 (2011).

Oguzie, E.E., Lia, Y., Wang, F.H., “ Effect of 2-amino-3-mercaptopropanoic acid (cysteine) on the corrosion behaviour of low carbon steel in sulphuric acid”, **Electrochimica Acta**, 53: 909–914 (2007).

Oguzie, E.E., Lia, Y., Wang, F.H., “. Corrosion İnhibition and Adsorption Behaviour of Methionine on Mild Steelin Sulphuric Acid and Synergistic Effect of Iodide Ion” **Journal of Colloid and Interface Science**, 310: 90-98 (2007).

Popova, A., Christov, M., Vasilev, A., “Inhibitive Properties of Quaternary Ammonium Bromides of N-Containing Heterocycles on Acid Mild Steel Corrosion. Part I: Gravimetric and Voltammetric Results” **Corrosion Scienc**, 49: 3276-3289 (2007).

Pınarbaşı, M., “Saf Alüminyumun 0,1 M Hidroklorik Asit Çözeltisindeki Korozyonuna Bazı Heterosilik Bileşiklerin İnhibitör Etkisi” Doktora Tezi, **Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Eskişehir, 37 (1999).

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**, 48: 3668-3674 (2006).

Tosun, A., “Soğutma Suyu İnhibitörlerinin İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 15-18, 27 (1995).

Türkaslan, B.E., ”İletken Polimer-Kil Kompozitlerinin Sentezi ve Bu Kompozitlerin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 29-34 (2006).

Üneri, S., “Korozyon ve Önlenmesi”, **Korozyon Derneği**, Ankara, 129-168, 246–250 (1998).

Yalçın, H., Koç, T., “Mühendisler İçin Korozyon”, **TMMOB Kimya Mühendisleri Odası**, Ankara, 1-17 (1998).

Yalçın, H., Gürü, M., “Elektrokimya ve Uygulamaları”, **Palme Yayıncılık**, Ankara, 140-145, 158-160, 218-224 (2010).

Yalçın, H., Koç, T., “Katodik Koruma”, **Palme Yayıncılık**, Ankara, 1-5 (1999).

Yurt, A., “ Alüminyum 7075 Alaşımının Sodyum Klorür Ortamında Çukur Korozyonuna Aminoasit ve Hidroksi Karboksilik Asitlerle Nitrat İyonunun Etkisi”, **Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Eskişehir, 15-18, 40-41 (1997).

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**, 51: 134-138 (2004).

Zhang, D.Q., Cai, Q.R., He, X. M., Gao, L.X., Zhou, G.D., “Inhibition Effect of Some Amino Acids on Copper Corrosion in HCl Solution”, **Materials Chemistry and Physics**, 112: 353–358 (2008).

EKLER

EK-1. Çalışmada Çizilen Bazı Grafikler İçin Kullanılan Parametreler

Çizelge 1.1. Kütlece %0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında değişen sıcaklıklarda çizilen $\ln i - 1/T$ grafiği için parametreler

Kütlece %0,5'lik Sitrik Asit Çözeltisi Ortamı			
$i_{corr} (\mu A)$	$\ln i$	T(K)	(1/T)
16,45	2,79576	298	0,003356
22,97	3,16125	308	0,003247
45,31	3,76873	318	0,003145
74,16	4,32479	328	0,003049

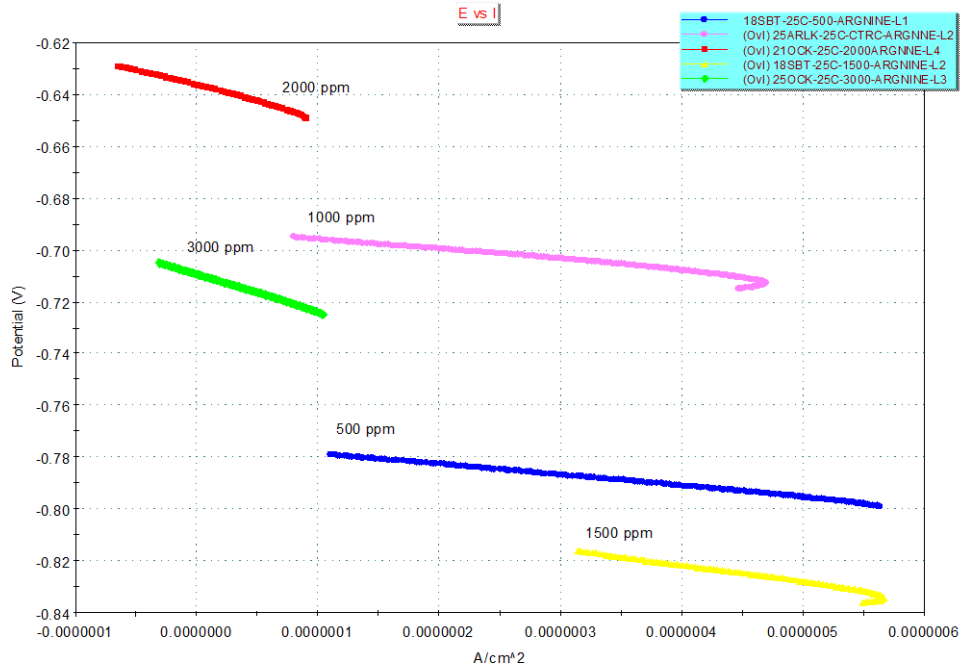
Çizelge 1.2. Kütlece %0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında 1000 ppm konsantrasyonda L-Arginine inhibitörü için değişen sıcaklıklarda çizilen $\ln i - (1/T)$ grafiği için parametreler

L-Arginine			
$i_{corr} (\mu A)$	$\ln i$	T(K)	(1/T)
3,149	1,21313	298	0,00336
10,191	2,32141	308	0,00325
18,315	2,90772	318	0,00314
75,630	4,33277	328	0,00305

Çizelge 1.3. Kütlece %0,5 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Arginine inhibitörü için 25°C'de değişen konsantrasyonlarda çizilen adsorpsiyon izotermeleri için parametreler

25 °C	Langmuir		Freundlich		Temkin	
θ	C	C/ θ	$\ln C$	$\ln \theta$	$\ln C$	θ
0,80	500	624,42800	6,21461	-0,22189	6,21461	0,80
0,81	1000	1239,68506	6,90776	-0,21443	6,90776	0,81
0,84	1500	1776,54419	7,31322	-0,16960	7,31322	0,84
0,91	2000	2204,64490	7,60090	-0,09212	7,60090	0,91
0,93	3000	3240,64912	8,00637	-0,07688	8,00637	0,93

EK-2. Sitrik Asit Çözeltisi için Lineer Polarizasyon Eğrileri ve Korozyon Parametreleri

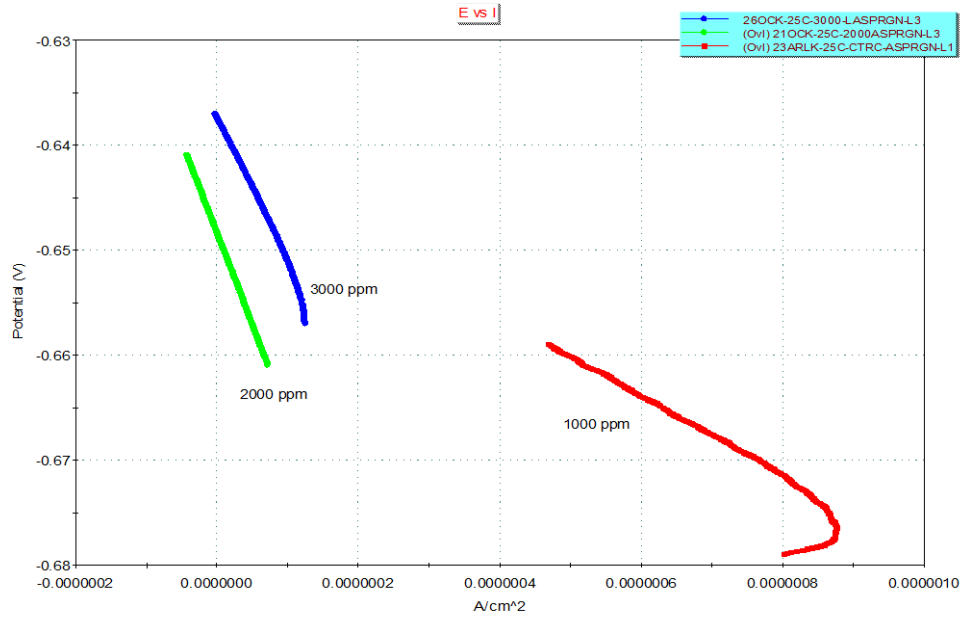


Şekil 2.1. L-Arginine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

Çizelge 2.1. Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamında L-Arginine konsantrasyonuna bağlı olarak değişen lineer korozyon parametreleri

İnhibitör	Lineer Polarizasyon Sonuçları		
	T = 25 ° C		
	E _{corr} (mV)	İ _{corr} (mA)	İV %
L-Arginine ppm			
500	-817	0,508	26,3
1000	-725	0,459	33,4
1500	-835	0,303	56,1
2000	-752	0,173	74,9
3000	-756	0,151	78,1

EK-2. (Devam) Sitrik Asit Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri ve Korozyon Parametreleri

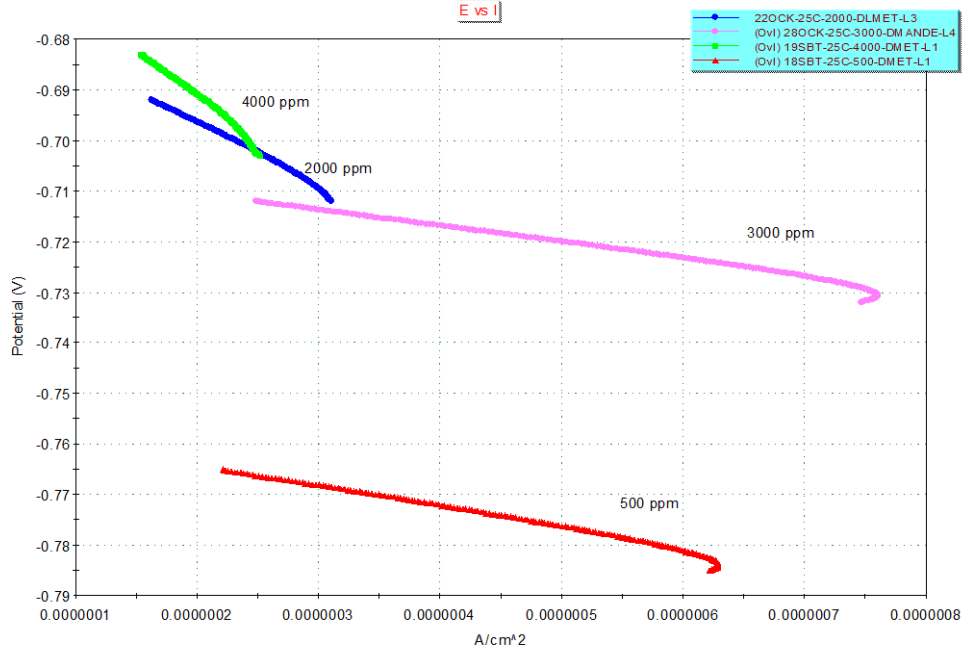


Şekil 2.2. L-Asparagine-Monohydrat için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

Çizelge 2.2. Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamında L-Asparagine-Monohydrat konsantrasyonuna bağlı olarak değişen lineer korozyon parametreleri

İnhibitör	Lineer Polarizasyon Sonuçları		
	T = 25 ° C		
	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İV %
L- Asparagine-Monohydrat ppm			
1000	-678	0,474	31,3
2000	-752	0,125	81,9
3000	-651	0,146	78,8

EK-2. (Devam) Sitrik Asit Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri ve Korozyon Parametreleri

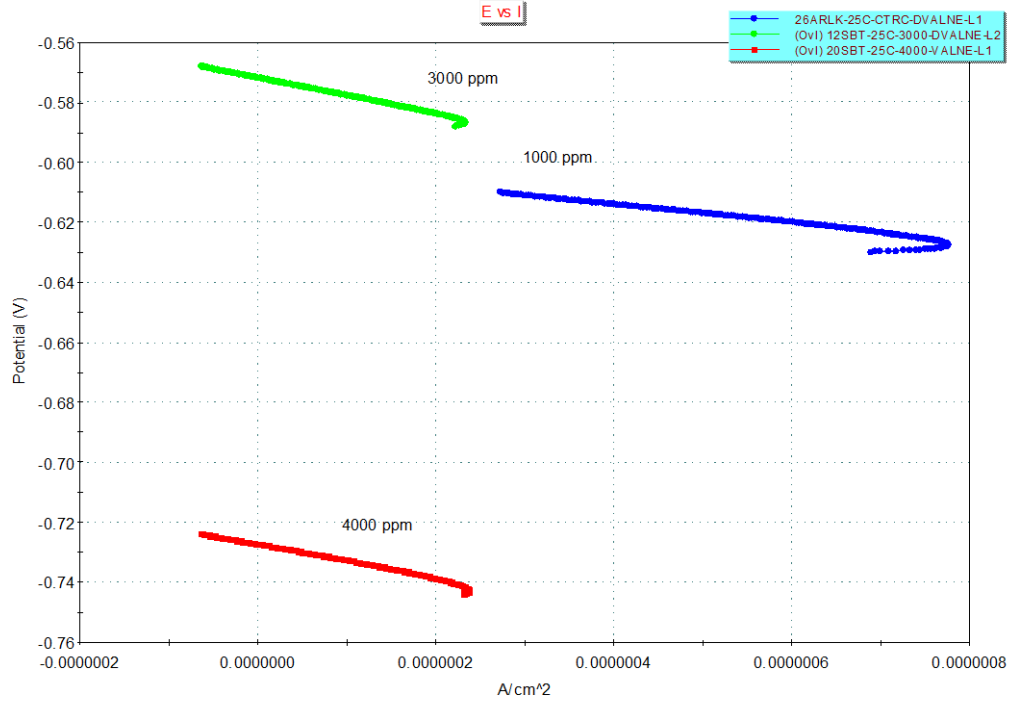


Şekil 2.3. DL-Methionine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

Çizelge 2.3. Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamında DL-Methionine konsantrasyonuna bağlı olarak değişen lineer korozyon parametreleri

İnhibitör	Lineer Polarizasyon Sonuçları		
	T = 25 ° C		
	E _{corr} (mV)	İ _{corr} (mA)	İV %
DL- Methionine ppm			
500	-734	0,480	30,3
2000	-728	0,167	75,8
3000	-747	0,137	80,2
4000	-735	0,108	84,3

EK-2. (Devam) Sitrik Asit Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri ve Korozyon Parametreleri

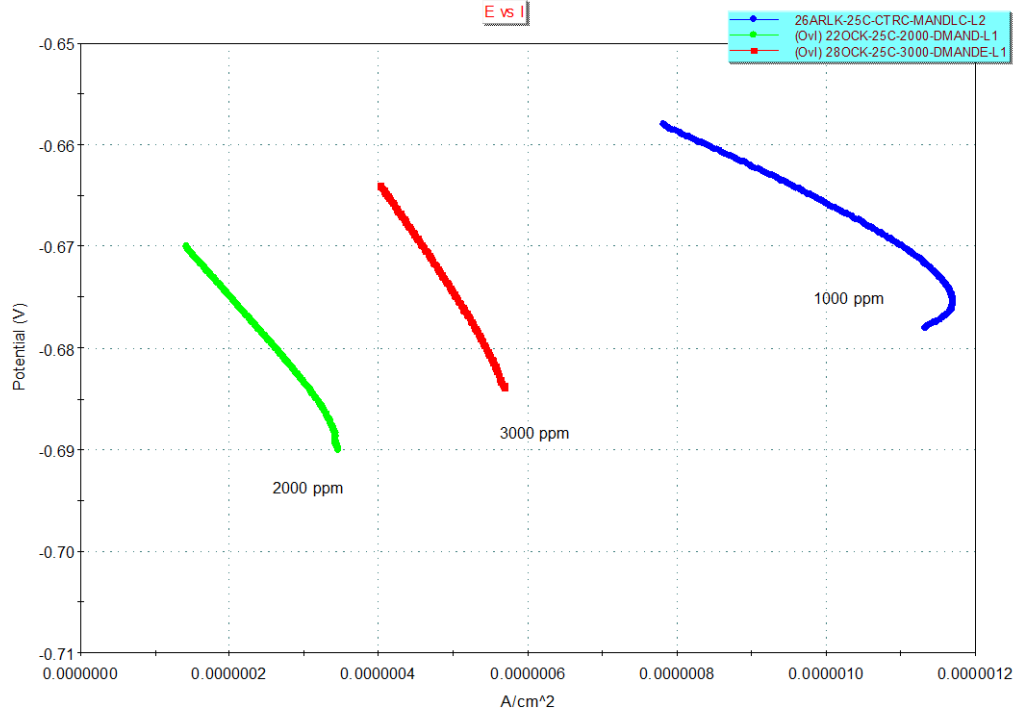


Şekil 2.4. D-Valine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

Çizelge 2.4. Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamında D-Valine konsantrasyonuna bağlı olarak değişen lineer korozyon parametreleri

İnhibitör	Lineer Polarizasyon Sonuçları		
	T = 25 ° C		
D-Valine ppm	E _{corr} (mV)	İ _{corr} (mA)	İV %
1000	-617	0,587	14,8
3000	-680	0,349	49,3
4000	-747	0,354	48,7

EK-2. (Devam) Sitrik Asit Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri ve Korozyon Parametreleri

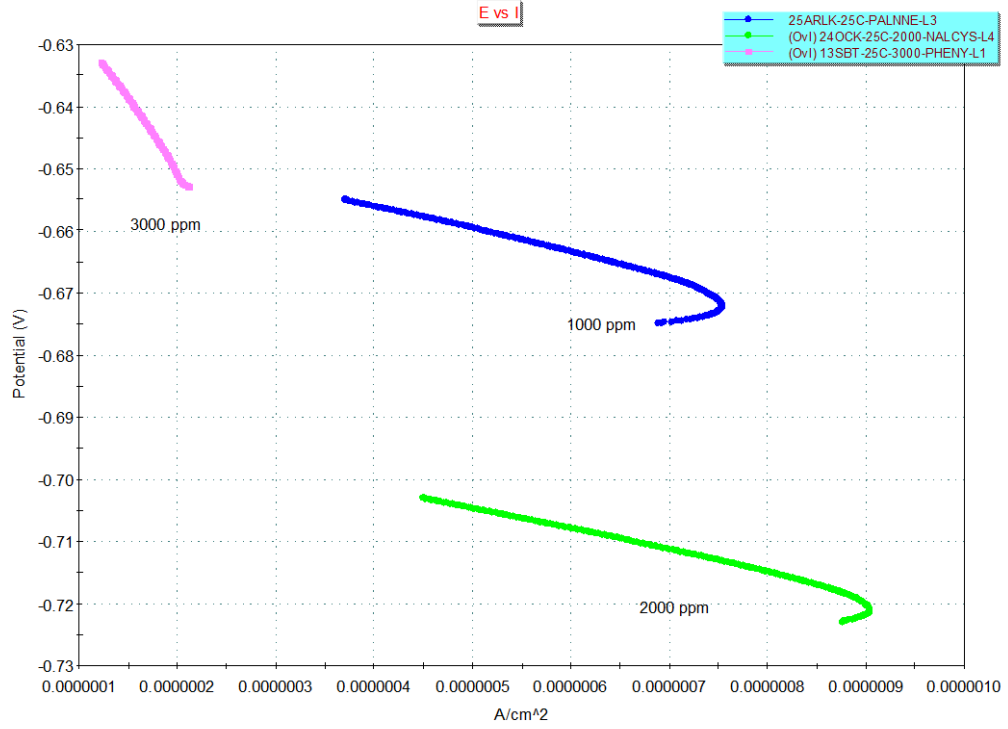


Şekil 2.5. D-Mandelic Acid için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

Çizelge 2.5. Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamında D-Mandelic Acid konsantrasyonuna bağlı olarak değişen lineer korozyon parametreleri

İnhibitör	Lineer Polarizasyon Sonuçları		
	T = 25 ° C		
D (-)- Mandelic Acid ppm	E _{corr} (mV)	İ _{corr} (mA)	İV %
1000	-612	0,446	35,3
2000	-712	0,237	65,6
3000	-734	0,185	73,2

EK-2. (Devam) Sitrik Asit Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri ve Korozyon Parametreleri

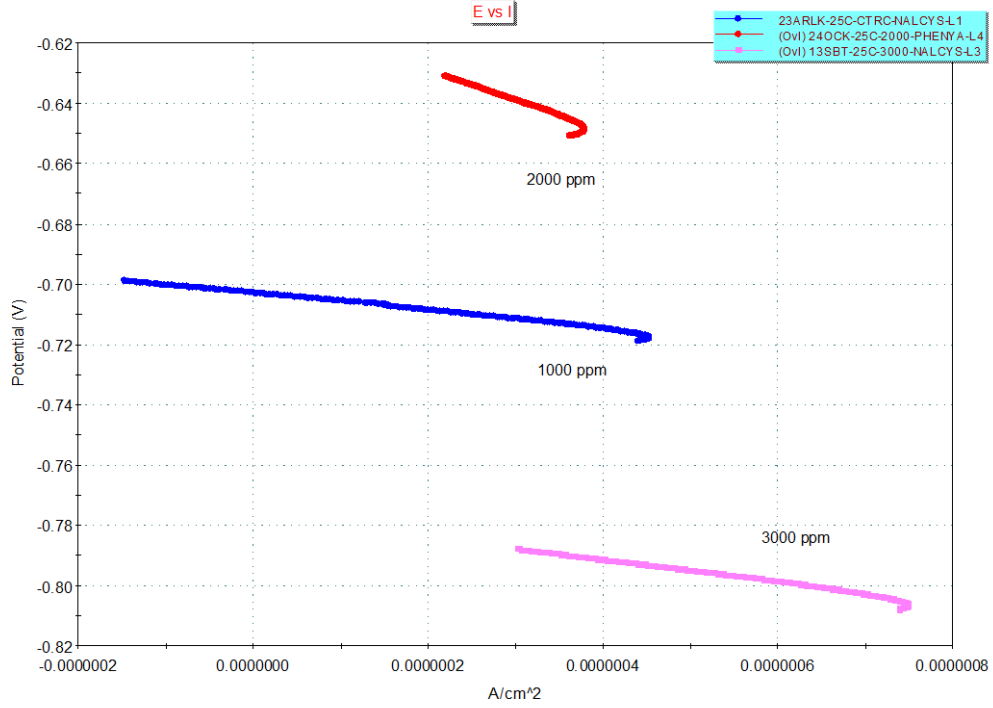


Şekil 2.6. D-Phenylalanine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

Çizelge 2.6. Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamında D-Phenylalanine konsantrasyonuna bağlı olarak değişen lineer korozyon parametreleri

İnhibitör	Lineer Polarizasyon Sonuçları		
	T = 25 ° C		
	E _{corr} (mV)	İ _{corr} (mA)	İV %
D-Phenylalanine ppm			
1000	-666	0,437	36,6
2000	-711	0,188	72,7
3000	-768	0,093	86,6

EK-2. (Devam) Sitrik Asit Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri ve Korozyon Parametreleri

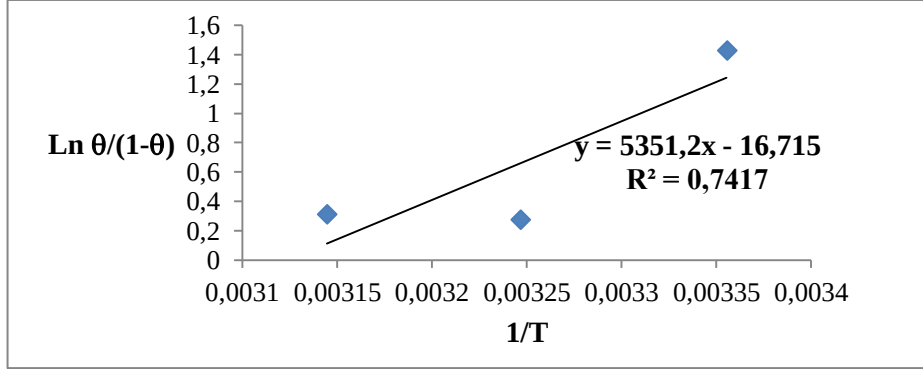


Şekil 2.7. N-Acetyl-L-Cysteine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

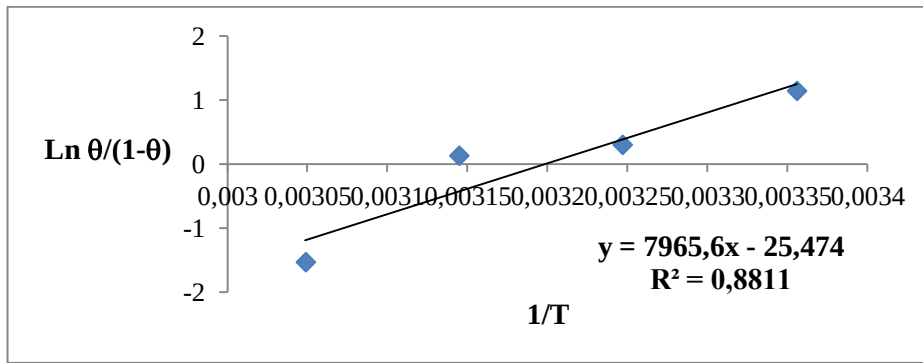
Çizelge 2.7. Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamında N-Acetyl-L-Cysteine konsantrasyonuna bağlı olarak değişen lineer korozyon parametreleri

İnhibitör	Lineer Polarizasyon Sonuçları		
	T = 25 ° C		
	N-Acetyl-L-Cysteine ppm	E _{corr} (mV)	İ _{corr} (mA)
	1000	-675	0,700
	2000	-685	0,536
	3000	-755	0,528

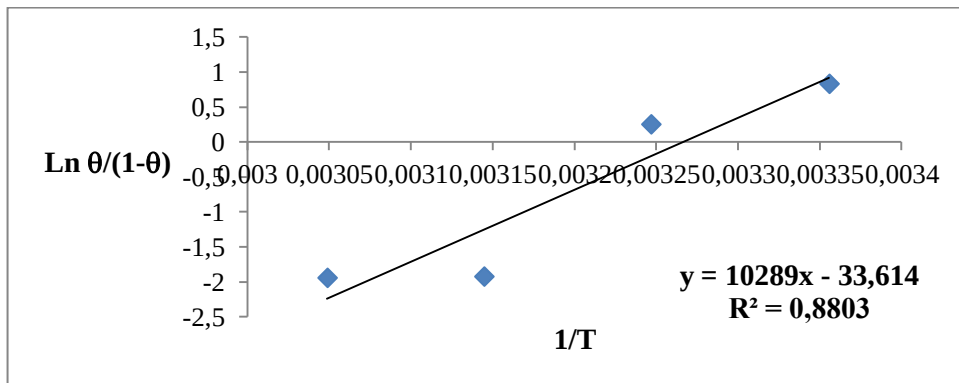
EK-3. İnhibitörler İçin Çizilen Entalpi Grafikleri



Şekil 3.1. Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamında 1000 ppm konsantrasyonda L-Arginine için adsorpsiyon entalpi grafiği

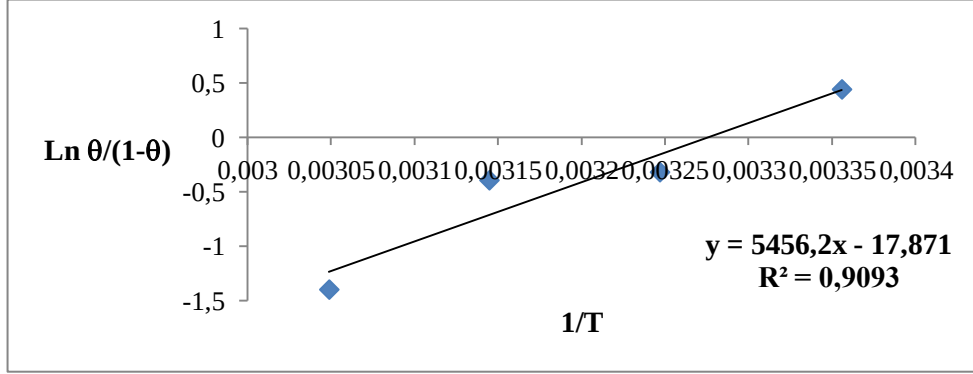


Şekil 3.2. Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamında 1000 ppm konsantrasyonda L-Asparagine-Monohydrat için adsorpsiyon entalpi grafiği

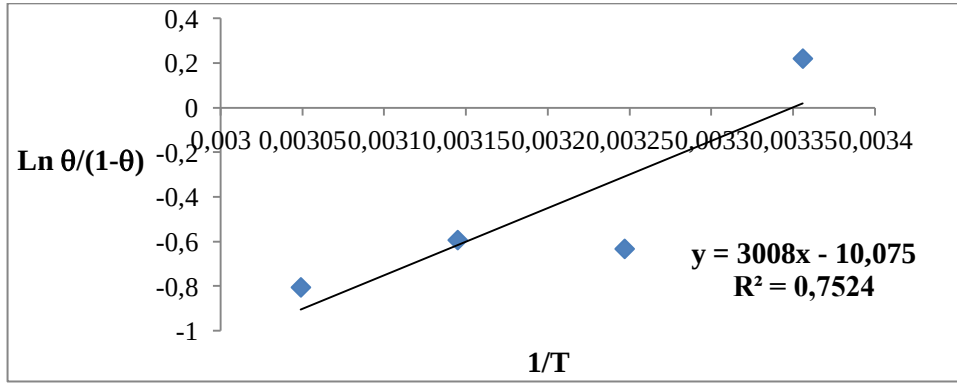


Şekil 3.3. Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamında 1000 ppm konsantrasyonda DL-Methionine için adsorpsiyon entalpi grafiği

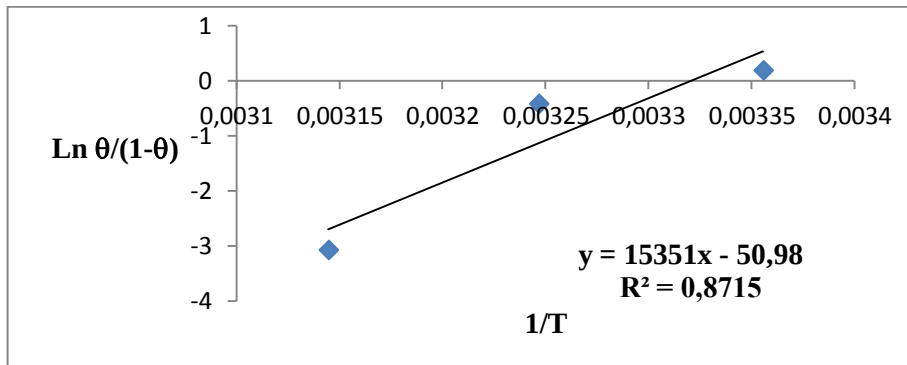
EK-3. (Devam) İnhibitörler İçin Çizilen Entalpi Grafikleri



Şekil 3.4. Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamında 1000 ppm konsantrasyonda D-Valine için adsorpsiyon entalpi grafiği

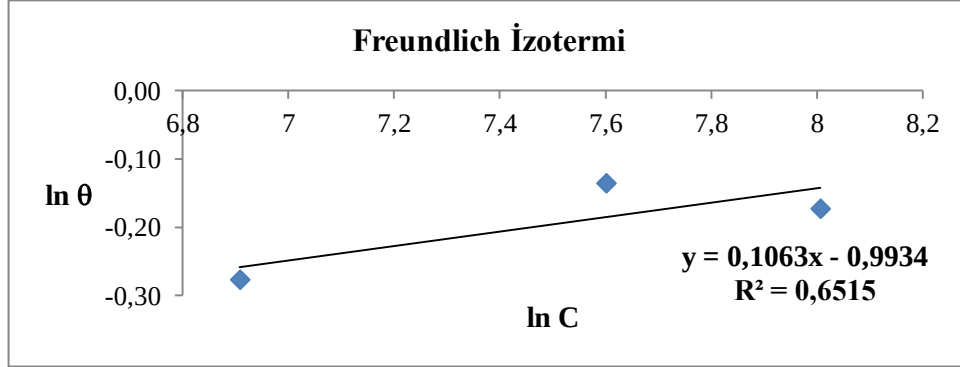


Şekil 3.5. Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamında 1000 ppm konsantrasyonda D-Phenylalanine için adsorpsiyon entalpi grafiği

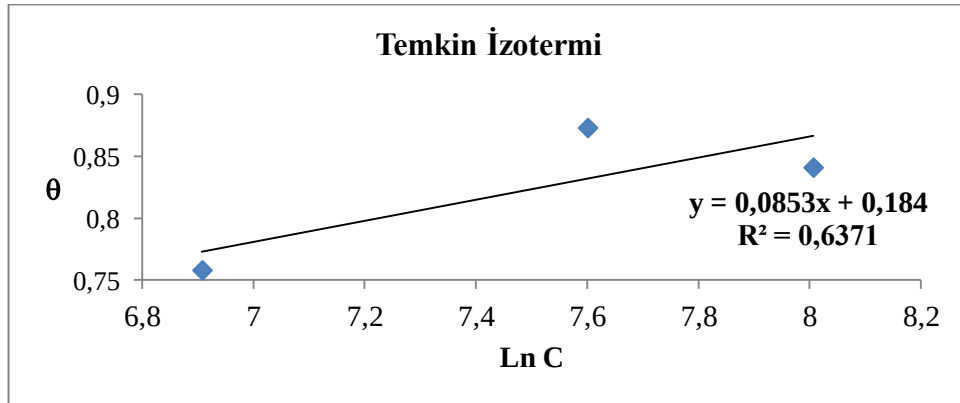


Şekil 3.6. Kütlece %0,5'lik sitrik asit çözeltisi ortamında 1000 ppm konsantrasyonda N-Acetyl-L-Cysteine için adsorpsiyon entalpi grafiği

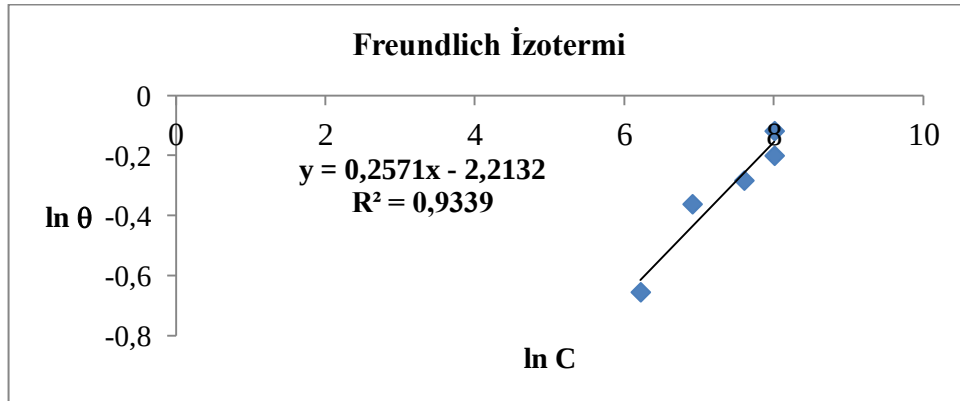
EK-4. İnhibitörlü Ortam Koşullarında Çizilen Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 4.1. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde L-Asparagine-Monohydrat için Freundlich adsorpsiyon izotermi

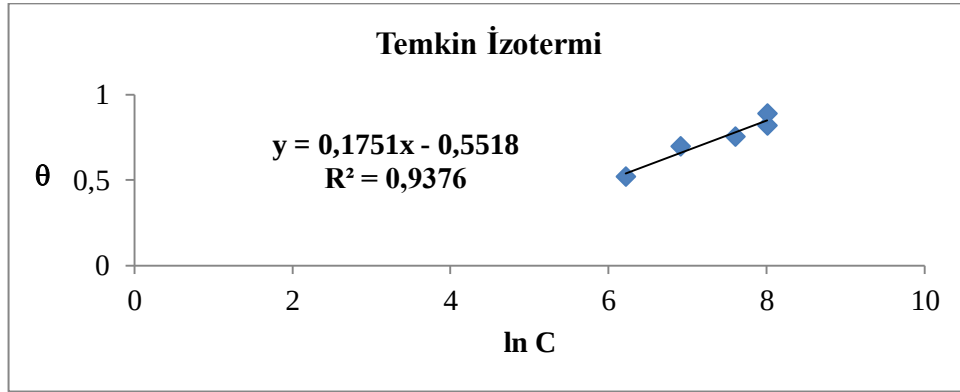


Şekil 4.2. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde L-Asparagine-Monohydrat için Temkin adsorpsiyon izotermi

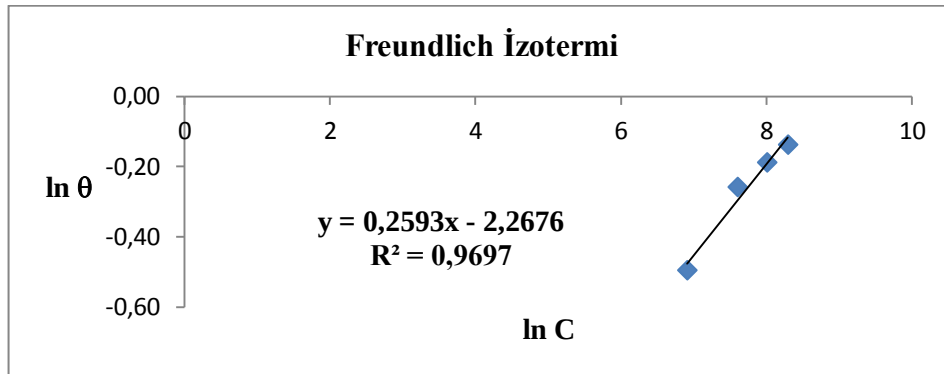


Şekil 4.3. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde DL-Methionine için Freundlich adsorpsiyon izotermi

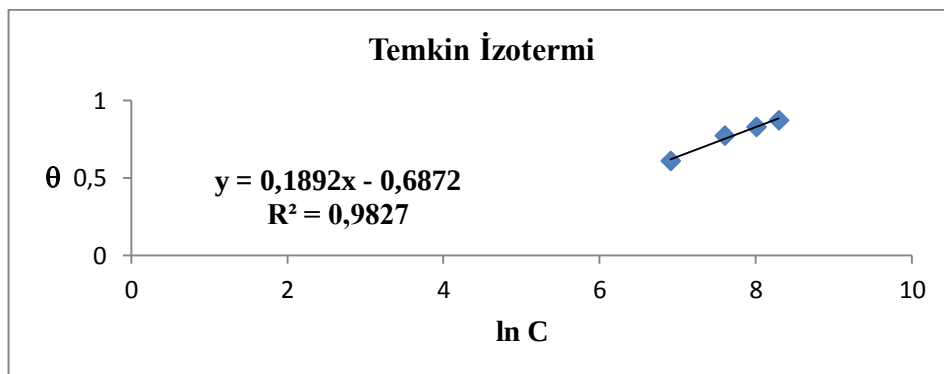
EK-4. (Devam) İnhibitörlü Ortam Koşullarında Çizilen Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 4.4. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde DL-Methionine için Temkin adsorpsiyon izotermi

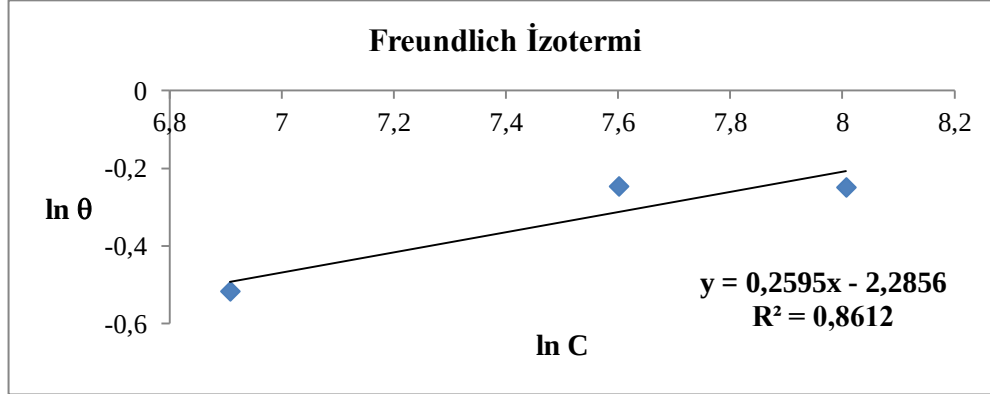


Şekil 4.5. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde D-Valine için Freundlich adsorpsiyon izotermi

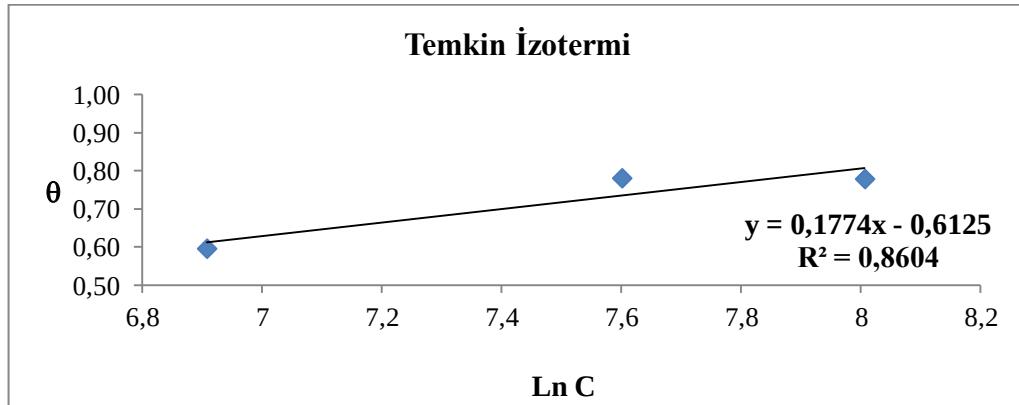


Şekil 4.6. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde D-Valine için Temkin adsorpsiyon izotermi

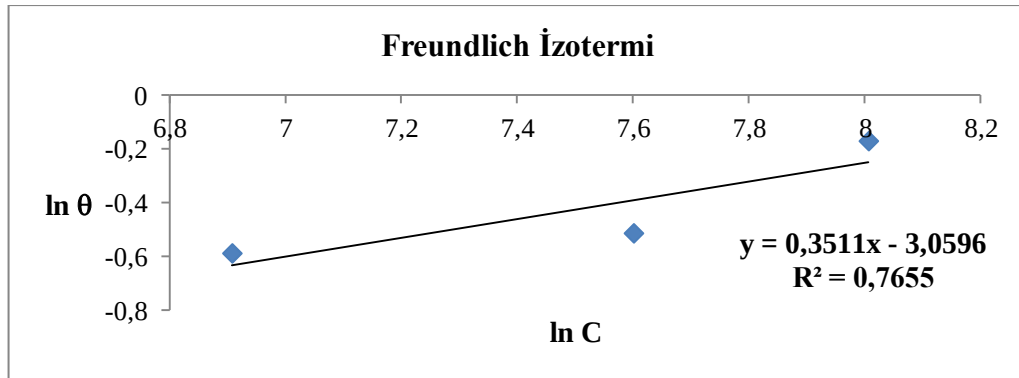
EK-4. (Devam) İnhibitörlü Ortam Koşullarında Çizilen Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 4.7. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde L-Leucin için Freundlich adsorpsiyon izotermi

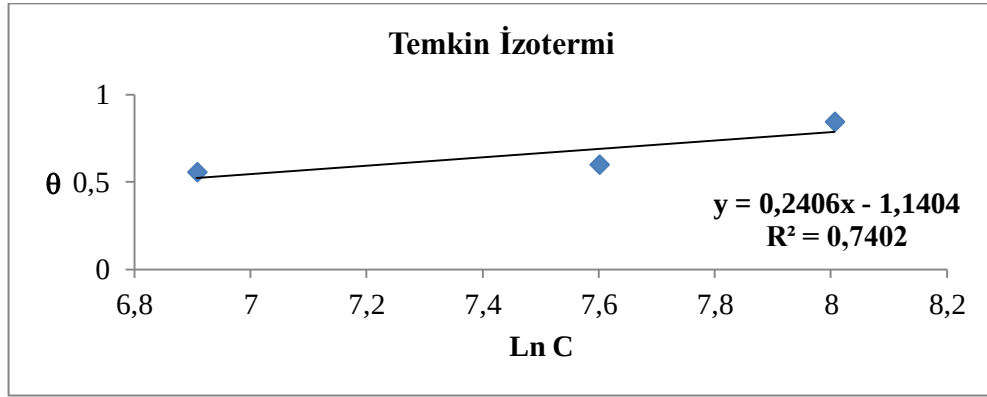


Şekil 4.8. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde L-Leucin için Temkin adsorpsiyon izotermi

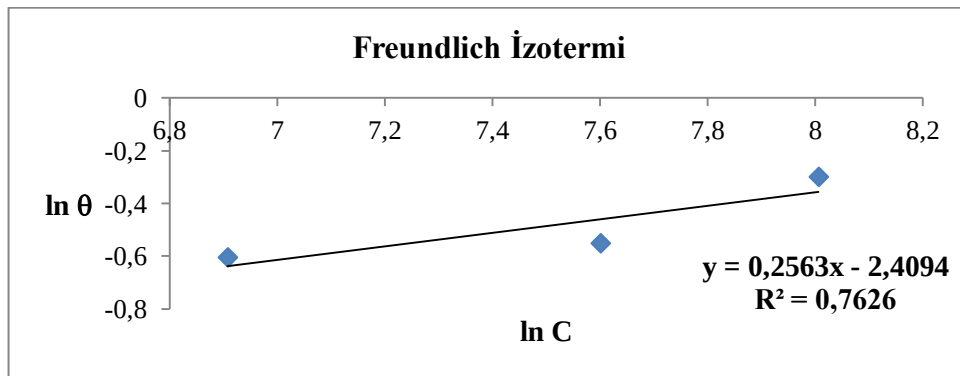


Şekil 4.9. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde D-Phenylalanine için Freundlich adsorpsiyon izotermi

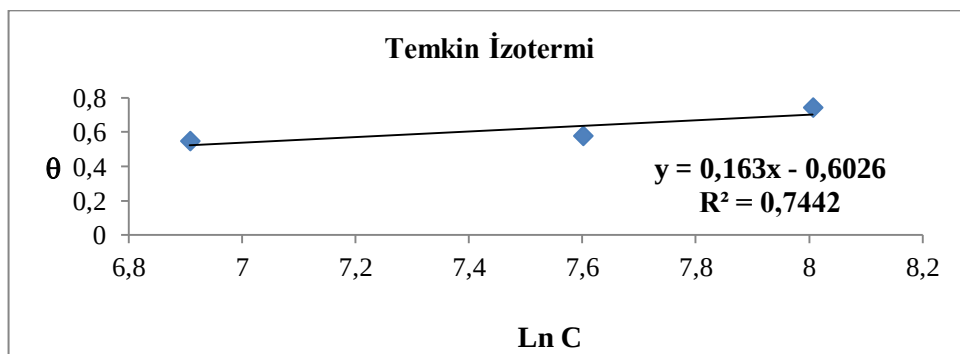
EK-4. (Devam) İnhibitörlü Ortam Koşullarında Çizilen Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 4.10. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde D-Phenylalanine için Temkin adsorpsiyon izotermi

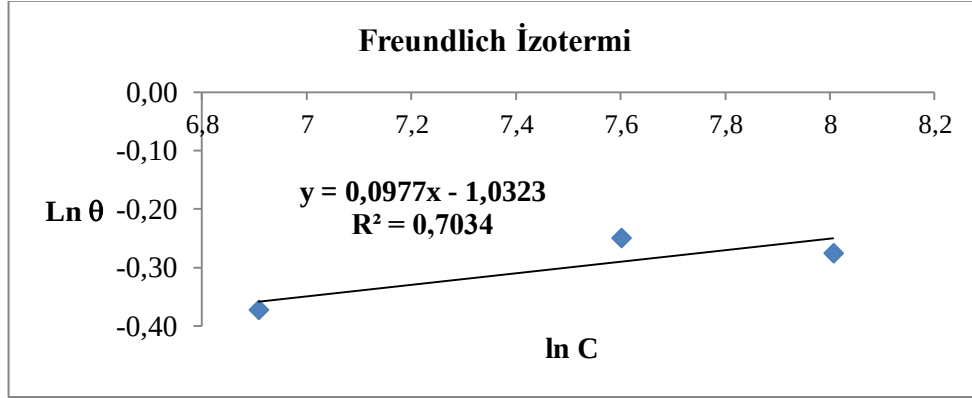


Şekil 4.11. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde N-Acetyl-L-Cysteine için Freundlich adsorpsiyon izotermi

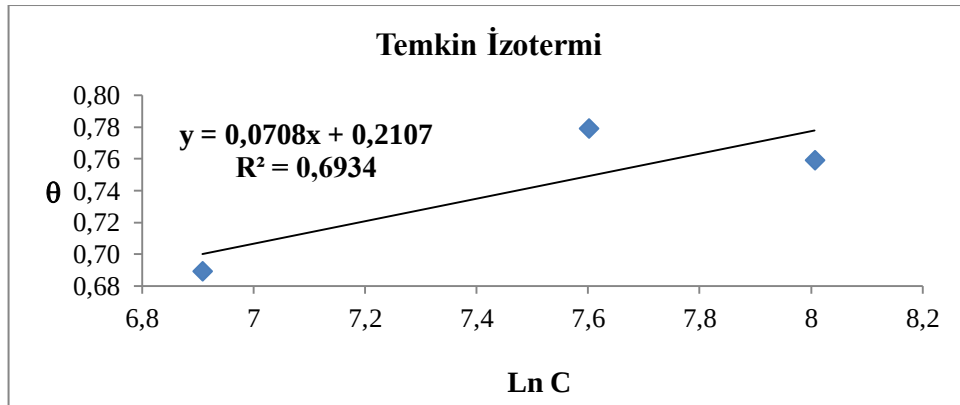


Şekil 4.12. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde N-Acetyl-L-Cysteine için Temkin adsorpsiyon izotermi

EK-4. (Devam) İnhibitörlü Ortam Koşullarında Çizilen Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 4.13. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde D-Mandelic Acid için Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.14. Kütlece % 0,5 sitrik asit çözeltisi içerisinde D-Mandelic Acid için Temkin adsorpsiyon izotermi

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : İNAL, Gözde
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 29.07.1989, TEKİRDAĞ
Medeni hali : Bekâr
Telefon : 0 (554) 284 19 49
e-mail : gzdinal@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Selçuk Üniversitesi/Müh.Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü	2011
Lise	Ticaret Borsası Lisesi (Y.D.A)	2007

Sertifikalar

İş Güvenliği Uzmanı (C Sınıfı, 2013)
Selçuk Üniversitesi Endüstri Mühendisliği Mühendislik Yönetimi Yan Dal
Sertifikası (2011)

Yabancı Dil

İngilizce