

**BAZI AMİNOASİTLERİN SULU ÇÖZELTİLERDE PASLANMAZ
ÇELİĞİN KOROZYONU ÜZERİNE İNHİBİTÖR ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

Ebru TOPAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2007
ANKARA**

Ebru TOPAL tarafından hazırlanan BAZI AMİNOASİTLERİN SULU ÇÖZELTİLERDE PASLANMAZ ÇELİĞİN KOROZYONU ÜZERİNE İNHİBİTÖR ETKİLERİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN
Tez Yöneticisi

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

Başkan : Prof.Dr.Ahmet BİÇER

Üye : Prof.Dr.Mübeccel ERGUN

Üye : Doç.Dr.Zarife MISIRLIOĞLU

Üye : Doç.Dr.Murat DOĞAN

Üye : Yrd.Doç.Dr.Muzaffer BALBAŞI

Tarih : 25 / 01 / 2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

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

Ebru TOPAL

BAZI ORGANİK MADDELERİN SULU ÇÖZELTİLERDE İNHİBİTÖR ETKİNLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Ebru TOPAL

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ocak 2007

ÖZET

Bu çalışmada ısı kazanlarında ve tesisat borularında oluşan kirecin 60°C asitle temizlenmesi sırasında oluşan korozyonun önlenmesi amaçlanmıştır. Isı alış verişli olan tüm sistemlerde kireç oluşumu önlenemediği, oluşan kirecin sistemlerin fonksiyonlarını etkilediği ve yakıt israfına neden olduğu için kazanların kimyasal yolla temizliği tek çözümdür. Asitle yapılan temizleme işlemi uygun cins ve miktardaki inhibitörlerin kullanılması ile kazan borularda herhangi bir tahribat olmadan yapılabilir. Bu amaçla, ağırlıkça %0,5 HCl çözeltisi içindeki paslanmaz çeliğin korozyonunu önlemek için aminoasit inhibitörleri kullanılmış ve amino asitlerin inhibitör verimleri 20°C, 40°C, 50°C, 60°C sıcaklıklarda inhibitör derişimine bağılı olarak belirlenmiştir.

Korozyon hızı, katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi ve lineer polarizasyon direnci yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Korozyon hızı değerlerinden yararlanılarak inhibitör verimleri bulunmuştur.

20°C sıcaklıkta etkili oldukları belirlenen inhibitörlerle yüksek sıcaklıklarda çalışılmıştır. 60°C sıcaklıkta, 1000 ppm L-metioninin verimi

%68, 3000 ppm L-sistin verimi %68, 3000 ppm L-sistein hidroklorür monohidratın verimi %60, 2000 ppm N-asetil-L-sisteinin verimi %60 olarak bulunmuştur. Kükürt içeren bu inhibitörlerin diğerlerine göre daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Aminoasitlerin metal yüzeyinde adsorplanarak etkili olduğu düşünülerek, adsorpsiyon izotermi çizilmiş ve genel olarak adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca aktivasyon enerjileri hesaplanarak adsorpsiyon türü belirlenmiştir. 2000ppm L-metionin için $E_a = 59234$ J/mol, 1000ppm L-sistin için $E_a = 70160$ J/mol, 3000ppm L-sistein hidroklorür monohidrat için $E_a = 72108$ J/mol, 2000 ppm N-asetil-L-sistein için $E_a = 49043$ J/mol olarak bulunmuştur. İnhibitörsüz ortam için hesaplanan $E_a = 22626$ J/mol'dür. İnhibitörsüz ortamdaki aktivasyon enerjisinin inhibitör içeren ortamdakilerden oldukça düşük bulunması inhibitörlerin korozyona karşı koruma sağladığını göstermiştir.

Bilim Kodu : 912.1.041
Anahtar Kelimeler : İnhibitör, aminoasitler, korozyon, paslanmaz çelik
Sayfa Adedi : 93
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

DETERMINATION OF INHIBITOR EFFECTIVENESS OF SOME ORGANIC COMPUNDS IN WATER SOLUTIONS

(M.Sc. Thesis)

Ebru TOPAL

GAZİ UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

January 2007

ABSTRACT

In this study, the inhibition effect of some amino acids on the corrosion of stainless steel in wt %0,5 HCl solution were investigated at 20°C, 40°C, 50°C, 60°C. The corrosion rate of stainless steel was determined with the use extrapolation of the Tafel slope of the cathodic polarization curves method and Lineer polarization resistance method. Inhibition effect of each substance was calculated from the experimentally determined corrosion rate values.

Inhibitor efficiency of amino acids of acceptable efficiency values at 20°C were determined at temperatures other than 20°C such as 40°C, 50°C, 60°C. Inhibitor efficiency at 60°C was found to be % 68 for solution containing 1000 ppm L-methionin, %68 for 3000 ppm L-cystin, %60 for 3000 ppm L-cysteine hydrochloride monohydrat , %60 for 2000 ppm N-acetyl-L-cysteine at 60°C. Maximum inhibitor effect was for the amino acids containing sulphur in its structure.

With the consideration of the effect of inhibitors are being due to the adsorption of inhibitors at the metal surface, adsorption were in accordance with the Langmuir and Freundlich isotherms.

In addition, the type of adsorption is determined by calculating the activation energies. The results were as follows; $E_a = 59234$ J/mol for 2000ppm L-methionine , $E_a = 70160$ J/mol for 1000ppm L-cystine, $E_a = 72108$ J/mol for 3000ppm L- cysteine hydrochloride monohydrate, $E_a = 49043$ J/mol for 2000 ppm N-acetyl-L-cysteine, $E_a = 22626$ J/mol for the corrosion without inhibitor. The activation energy in the absence of inhibitor is lower than the activation energy in the presence of inhibitor which indicates that inhibitor enables protection against corrosion of stainless steel.

Science Code : 912.1.041
Keywords : Inhibitors, amino acids, corrosion, stainless steel
Page Number : 93
Adviser : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımnda bana büyük katkılar sağlayan ve destekleyen danışman hocam Sayın Mübeccel ERGUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin her aşamasında bana yardımcı olan değerli eşim Hüseyin TOPAL'a, bana gösterdiği anlayış ve manevi destekten dolayı sevgili kızım Dügah TOPAL ve bütün aileme çok teşekkür ederim.

Ayrıca deneysel çalışmalarında kazandığı bilgi ve tecrübelerden yararlanmamı sağlayan Sayın Mehmet TAMİRCİ'ye teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER.....	xv
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Korozyonun Tanımı	3
2.2.Korozyon Reaksiyonları.....	4
2.3.Korozyon Çeşitleri	5
2.3.1.Çukur korozyonu	6
2.3.2.Taneler arası korozyon.....	10
2.4.Korozyonun Önlenmesinde Genel Yöntemler.....	10
2.5.Korozyon İnhibitörleri	11
2.5.1.İnhibitörlerin sınıflandırılması.....	12
2.5.2.İnhibitör etkisinin elektrokimyasal mekanizması.....	18
2.5.3.İnhibitör etkinliği.....	18
2.5.4. İnhibitör etkinliklerinin saptanmasında göz önünde bulundurulması gereken faktörler	20
2.6.Pasiflik	24
2.7.Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri	28

Sayfa

2.7.1.Korozyon hızı	28
2.7.2.Kütle kaybı yöntemi.....	28
2.7.3.Elektrokimyasal yöntemler	30
2.8.Akım Potansiyel eğrilerini Elde Etme Yöntemleri	34
2.8.1.Galvanostatik yöntem	34
2.8.2.Potansiyostatik yöntem.....	35
2.9.Adsorpsiyon	37
2.9.1.Adsorpsiyon İzotermi.....	38
2.10.Literatür Araştırması.....	40
3.DENEYSEL YÖNTEM	48
3.1.Kullanılan Maddeler.....	48
3.2.Kullanılan Cihazlar.....	48
3.3.Kullanılan Elektrolitler.....	48
3.4.Deney Elektrotlarının Hazırlanması	49
3.5.Deneylerin Yapılışı	49
4.DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	52
4.1.Paslanmaz Çeliğin %0,5 HCl Çözeltisindeki Korozyon Parametreleri	53
4.2. 1000 ppm İnhibitör İçeren %0,5 HCl Çözeltisindeki İnhibitör Verimleri.....	57
4.3. L-Metionin	59
4.4. L-Sistin.....	63
4.5. L-Sistein hidroklorür monohidrat	69
4.6. N-Asetil-L-sistein.....	74

	Sayfa
4.7. L-Histidin	77
4.8. L-Asparjin monohidrat.....	79
4.9. L-Arjinin	80
4.10.L-Leusin	81
4.11.D-L-Aspartik Asit.....	82
4.12.L-Alanin	83
4.13.L-Sistin + L-Sistein hidroklorür monohidrat Karışımı	84
4.14.% 5 HCl Ortamında Paslanmaz Çeliğin Korozyon Parametreleri.....	86
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	88
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	93

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Kütlece %0,5 HCl ortamında değişik sıcaklıklarda paslanmaz çeliğin korozyon parametreleri	55
Çizelge 4.2. Kütlece %0,5 HCl ortamında 20 °C sıcaklıkta 1000 ppm sabit aminoasit konsantrasyonunda paslanmaz çeliğin korozyon parametreleri	58
Çizelge 4.3. %0,5'lik HCl ortamında L-metioninin konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	61
Çizelge 4.4. %0,5'lik HCl ortamında L-sistin konsantrasyonuna ve bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	66
Çizelge 4.5. %0,5'lik HCl ortamında L-sistein hidroklorür monohidrat konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	72
Çizelge 4.6. %0,5'lik HCl ortamında N-Asetil-L-sistein konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	76
Çizelge 4.7. %0,5'lik HCl ortamında L-histidin konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	78
Çizelge 4.8. %0,5'lik HCl ortamında L-asp .monohid. konsantrasyonuna bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	79
Çizelge 4.9. %0,5'lik HCl ortamında L-arjinin konsantrasyonuna bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	80
Çizelge 4.10. %0,5'lik HCl ortamında L-leusin konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	81
Çizelge 4.11. %0,5'lik HCl ortamında D-L-aspartik asit konsantrasyonuna bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	82
Çizelge 4.12. %0,5'lik HCl ortamında L-alanin konsantrasyonuna bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	83
Çizelge 4.13. Paslanmaz çeliğin 0,5'lik HCl ortamında 1000 ppm L-sistin + 1000 ppm L-sistein hidroklorür monohidrat ilavesine bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	85

Çizelge**Sayfa**

Çizelge 4.14. Paslanmaz çeliğin %5 HCl + 30 000 ppm L-sistein hidroklorür monohidrat ve %0,5 HCl + 3 000 ppm L- sistein hidroklorür çözeltisi içinde elde edilen korozyon parametreleri.....	87
--	----

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Çukur korozyonunun oluşma mekanizması	8
Şekil 2.2. Evans diyagramı	19
Şekil 2.3. Pasiflik eğrisi	27
Şekil 2.4. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri	31
Şekil 2.5. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu	32
Şekil 2.6. Polarizasyon direnci eğrisi	34
Şekil 2.7. Akım potansiyel eğrileri.....	37
Şekil 3.1. Deney Düzeneği	51
Şekil 4.1. Paslanmaz çeliğin kütlece %0,5'lik hidroklorik asit (HCl) çözeltisi içinde elde edilen anodik ve katodik polarizasyon eğrileri	55
Şekil 4.2. Paslanmaz çeliğin kütlece %0,5'lik hidroklorik asit (HCl) çözeltisi içinde 20 ⁰ C sıcaklıkta elde edilen lineer polarizasyon eğrisi.....	56
Şekil 4.3. Paslanmaz çeliğin kütlece %0,5'lik hidroklorik asit (HCl) çözeltisi içinde Ln I-1/T grafiği	56
Şekil 4.4. Paslanmaz çeliğin %0,5'lik HCl ortamında değişen L-metioninin konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri ..	60
Şekil 4.5. Paslanmaz çeliğin %0,5'lik HCl ortamında değişen L-metioninin konsantrasyonlarında elde edilen anodik polarizasyon eğrileri...	60
Şekil 4.6. L-metionin Adsorpsiyon İzotermi Grafikleri	62
Şekil 4.7. Paslanmaz çeliğin kütlece %0,5'lik HCl + 2000 ppm L-metionin çözeltisi içinde Ln I-1/T grafiği	63
Şekil 4.8. Değişen L-sistin konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	65
Şekil 4.9. Değişen L-sistin konsantrasyonlarında elde edilen anodik polarizasyon eğrileri.....	65

Şekil	Sayfa
Şekil 4.10. L-sistin Adsorpsiyon İzotermi Grafikleri	67
Şekil 4.11. Paslanmaz çeliğin kütlece %0,5'lik HCl + 1000 ppm L-sistin çözeltisi içinde $\ln I-1/T$ grafiği	68
Şekil 4.12. Değişen L- sistein hidroklorür monohidrat konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	70
Şekil 4.13. Değişen L- sistein hidroklorür monohidrat konsantrasyonlarında elde edilen anodik polarizasyon eğrileri	70
Şekil 4.14. 3000 ppm L-sistein hidroklorür monohidrat için elde edilen lineer polarizasyon eğrisi	71
Şekil 4.15. L- sistein hidroklorür monohidrat Adsorpsiyon İzotermi Grafikleri	73
Şekil 4.16. Paslanmaz çeliğin kütlece %0,5'lik HCl + 3000 ppm L-sis.hid.monohidrat çözeltisi içinde $\ln I-1/T$ grafiği	74
Şekil 4.17. Değişen N-asetil-L-sistein konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	75
Şekil 4.18. Paslanmaz çeliğin kütlece %0,5'lik HCl + 2000 ppm N- asetil L-sistein çözeltisi içinde $\ln I-1/T$ grafiği	76
Şekil 4.19. 3000 ppm L-Histidinin değişik sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	78
Şekil 4.20. Paslanmaz çeliğin %0,5 HCl + 1000 ppm L-sistin + 1000 ppm L-sis.hid.monohidrat çözeltisi içinde elde edilen katodik polarizasyon eğrisi.....	85
Şekil 4.21. Paslanmaz çeliğin %5 HCl çözeltisi içinde elde edilen katodik polarizasyon eğrisi.....	86
Şekil 4.22. Paslanmaz çeliğin %5 HCl + 30 000 ppm L-sistein hidroklorür monohidrat çözeltisi içinde elde edilen katodik polarizasyon eğrisi	87

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
E_{pas}	Pasifleşme potansiyeli
i_{pas}	Pasifleşme akım yoğunluğu
$E_{ço}$	Çukur oluşma potansiyeli
$E_{kço}$	Kritik çukur oluşma potansiyeli
E_C	Katot potansiyeli
E_A	Anot potansiyeli
E_C^0	Katot denge potansiyeli
E_A^0	Anot denge potansiyeli
E_{cor}	Korozyon potansiyeli
I_{cor}	Korozyon akım yoğunluğu
E_a	Aktivasyon enerjisi
θ	Yüzey kaplanma kesri

1. GİRİŞ

Korozyon ve korozyon kontrolü çok önemli bir konudur. Korozyon, endüstriyel yatırımların ve üretimin maliyetini etkileyen en önemli faktördür. Bunun dışında emniyet, sağlıklı işletme ve verimlilik de ancak korozyona karşı önlem alınarak sağlanabilir.

Korozyonu tam olarak yok etmek çoğu zaman mümkün olmaz. Alınan çeşitli önlemlerle korozyon hızı önemsiz sayılan derecelere indirilebilir. Korozyonla mücadelenin temeli ekonomidir. Pratikte problemlerin en ekonomik olarak ve yeterli emniyeti sağlayacak şekilde çözülmesi istenir.

Bütün önlemler alınmış bile olsa korozyon kayıpları tam olarak yok edilemez. Korozyon kayıplarının maliyetinin hesabı çok zordur. Bu zorluk, doğrudan korozyon kayıplarının ötesinde dolaylı olarak ortaya çıkan çeşitli yan kayıpların belirlenmesinden kaynaklanır. Dolayısıyla yanıltıcı olabilir. Yan kayıplar çoğu zaman görünen kayıplardan fazla olabilir. Korozyon nedeniyle dolaylı olarak orta çıkan kayıplar beş grup altında toplanabilir [1].

- Tesisin servis dışı kalması
- Ürün kaybı
- Ürün kirlenmesi
- Boya kaplaması
- Korozyon için alınan aşırı önlemler

Ortamin doğasına göre dayanıklı malzeme kullanılarak, metal yüzeyini kaplayarak, katodik koruma yaparak korozyonla mücadele edilmeye çalışılmaktadır. Ayrıca, metal cinsinin değiştirilmesinin ekonomik olmadığı koşullarda, çalışma şartları da göz önünde bulundurularak çevrenin korozif etkisini gidermek amacıyla, ortama etkin olacak şekilde kimyasal yavaşlatıcılar da denilen inhibitör ilave edilmektedir. İnhibitörler, özellikle kimya ve petrol sanayilerinde büyük önem taşımaktadır.

İnhibitörler, koroziye ortama eklendiğinde, metal ile çevresi arasında oluşan reaksiyona etki ederek, reaksiyon hızını yavaşlatan kimyasal maddelerdir. Korozyon İnhibitörleri; soğutma sistemleri, petrol boru hatları, kimyasal işlemler, buhar jeneratörleri gibi birçok sistemde kullanılabilir. İnhibitör olarak kullanılan kimyasal maddelerin çevreye zarar vermemeleri, ekonomik olmaları, ekonomik olmaları için de düşük konsantrasyonlarda etkin olmaları istenmektedir.

Yapılan bu çalışmada ısı kazanlarında oluşan kireçlenmenin kimyasal temizliği sırasında oluşan korozyonun önlenmesi amaçlanmıştır. Isı kazanlarının kimyasal temizliği işleminde inhibitörü içeren asitler kullanılır. En yaygın olarak kullanılan asit, hidroklorik asittir [2]. Kazanlardaki kireci çözme yöntemlerinden biri 60°C sıcaklıkta, kütlece %5 HCl çözeltisi kullanmaktır. Bu amaçla kütlece %0,5 HCl ortamında paslanmaz çeliğin korozyon hızı, elektrokimyasal korozyon hızı ölçüm teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Çalışılan asit çözeltisinin konsantrasyonu harcanan inhibitör miktarını azaltmak amacıyla düşürülmüştür. İnhibitör kullanarak koroziye etkiyi gidermeyi amaçlayan literatür çalışmaları da göz önünde bulundurularak, amino asitlerin inhibitör olarak kullanılıp kullanılmayacağına karar verilmiştir. Aminoasitlerin seçilme sebebi çevreye zararlı olmamalarıdır. Son olarak yapılan deneylerde, %5 HCl ortamında inhibitör miktarının 10 katı kullanılarak, %0,5 HCl ortamında yapılan çalışmalardan elde edilen inhibitör verimine yakın bir değer bulunmuştur. Yaklaşık olarak aynı verim için asit/inhibitör konsantrasyon oranı aynı bulunmuştur. Kullanılan aminoasitlerin inhibisyon etkileri inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamdaki korozyon hızları ölçülerek hesaplanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Korozyonun Tanımı

Metaller doğada genellikle oksit ve sülfür bileşikleri halinde bulunurlar. Bu bileşikler metallerin en stabil halidir. Metaller bu bileşikler halinde iken serbest enerjileri en düşük durumdadır. Mineraller metalurjik fırınlarda enerji harcanarak metal haline dönüştürülür. Ancak metaller üretilirken aldıkları bu enerjiyi geri vererek doğada bulundukları hale geri dönmek isterler ve zamanla korozyona uğrayarak doğadaki oksit minerallerine benzer şekilde oksitlenirler [3].

Korozyon, metal ve alaşımların çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu bozunarak, kullanılmaz hale gelmeleri olarak tanımlanmaktadır. Ancak yeni bulgular metal olmayan malzemelerin de çevresel koşullardan benzer biçimde etkilendiklerini ortaya çıkarmıştır. Bu nedenle, korozyon deyimi yapı malzemesi niteliği olan tüm malzemelerin çevrenin etkisiyle bozunmalarını kapsayacak şekilde kullanılmaktadır.

Yüksek sıcaklıkta yürüyen oksitlenme reaksiyonları dışındaki bütün korozyon olayları elektrokimyasal reaksiyonlarla gerçekleşir. Bu reaksiyonlar metal/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelir. İyonik iletken olan bütün çözeltiler, doğal sular, zeminler ve beton elektrolit olarak korozyona neden olabilir. Rutubetli hava içinde bulunan su buharı da metal yüzeyinde yoğunlaşarak korozyon için uygun bir ortam oluşturur. Bu nedenle atmosfer içinde gerçekleşen korozyon olayları da elektrokimyasal olarak kabul edilir.

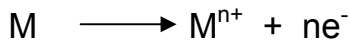
Bir korozyon olayının yürüyebilmesi için başlıca üç koşulun sağlanmış olması gereklidir:

- 1) Anot ve katod bölgeleri olmalıdır.
- 2) Anot ve katod arasında potansiyel farkı bulunmalıdır.

3) Anot ve katodu birleştiren elektronik iletken (ya da metalik iletken) bir yol bulunmalıdır [1].

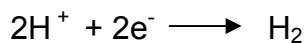
2.2. Korozyon Reaksiyonları

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 yürümesi için mutlaka iki ayrı metalin bulunması şart değildir. Korozyon, bir metal yalnız başına elektrolit içinde bulunurken de meydana gelebilir. Metal yapısında veya yüzeyinde bulunan bazı farklılıklar nedeniyle iki bölge arasında bir potansiyel farkı oluşabilir. Bunun sonucu olarak metal yüzeyinin bazı bölgeleri katot, bazı bölgeleri de anot olur. Böylece mikro veya makro ölçüde korozyon hücreleri oluşur. Anot ile katot arasındaki elektron akımı metal üzerinden gerçekleşir. Korozyon olayı metalin oksidasyonu ile anotta meydana gelir ve elektron vererek iyon halinde çözülmeye geçer. Anodik reaksiyonlar sonucu metal atomları negatif yük kaybederek pozitif yüklü metal iyonlarına dönüşürler. Yani, anodik reaksiyonlar elektron üretir ve bu elektronlar metal yüzeyinde toplanır. Korozyon anotta meydana geldiğinden, korozyonun devam edebilmesi için anotta açığa çıkan elektronların katoda taşınması ve burada harcanması gerekir.

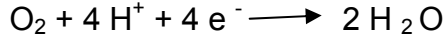


Katodik reaksiyonlarda, anodik reaksiyonlarla üretilen elektronlar harcanır. Katodik reaksiyonlarda birden fazla olasılık vardır. Ortamın özelliğine bağlı olarak meydana gelen katodik reaksiyonların başlıcaları:

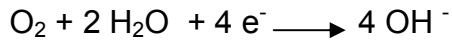
1) Asitli çözeltilerde hidrojen çıkışı (oksijensiz ortam) ,



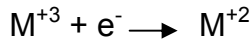
2) Asitli çözeltilerde oksijen indirgenmesi (oksijenli ortam),



3) Nötr ve alkali çözeltilerde oksijen indirgenmesi,



4) Metal – İyon indirgenmesi



5) Metal Açığa Çıkışı



Katodik reaksiyonlar içinde en yaygın olanı hidrojen çıkışı ve oksijen indirgenmesidir. Korozyona uğramakta olan bir metal yüzeyinde aynı anda birçok katodik reaksiyon meydana gelebilir.

2.3. Korozyon Çeşitleri

Değişik metaller, içinde bulundukları ortamın özelliklerine göre çeşitli şekillerde korozyona uğrarlar. Başlıca korozyon tipleri 14 grup altında toplanabilir. Bunlar; uniform korozyon, galvanik korozyon, çatlak korozyonu, filiform korozyon, çukur korozyonu, taneler arası korozyon, seçimli korozyon, erozyonlu korozyon, aşınmalı korozyon, stres korozyonu, yorulmalı korozyon, hidrojen kırılabilirliği, mikrobiyolojik korozyon ve yüksek sıcaklık korozyonudur.

2.3.1. Çukur korozyonu

Korozyon olayının çok dar bölgeler üzerinde yoğunlaşması sonucu ortaya çıkan korozyon türüdür. Metal yüzeyinde oluşan çok sayıda çukurlar genellikle bir karıncalanma görünümü verir. Çukurların çapı, derinliği, sıklığı, kullanılan malzeme ve ortama bağlı olarak değişir.

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

Çukur korozyonu, birçok metal ve alaşımlarda görülür. Özellikle kullanım alanı geniş ve endüstriyel açıdan önemi büyük paslanmaz çelikler ve alüminyum alaşımları için söz konusudur. Genellikle, klorür ve bromür iyonları içeren nötr ortamlarda oluşur. Örneğin NaCl ve oksijen bakımından zengin olan deniz suyu, çukur korozyonu için uygun bir ortamdır.

Pasif durumda olan bir metalin yüzeyindeki pasif örtü herhangi bir nedenle bozulursa, bu noktada metal aktifleşerek anot, pasif yüzeyi ise katot olarak davranır. Bunun sonucunda anot ve katottan oluşan, klorür iyonları ve oksijen içeren böyle bir ortamda metal, hızla çözünmeye başlar. Çukurlar oluşur ve metalin içine doğru ilerler. Şekil 2.1, çukur korozyonunun oluşma mekanizmasını göstermektedir.

Çukur korozyonu mekanizması

Çukur korozyonu öncelikle pasifleşen metallerde meydana gelir. Pasifleşen metal, sodyum klorür ve çözünmüş oksijen içeren bir ortamda iken, klor iyonları, pasifliği sağlayan oksit tabakanın içine sızarak metalin aktif duruma

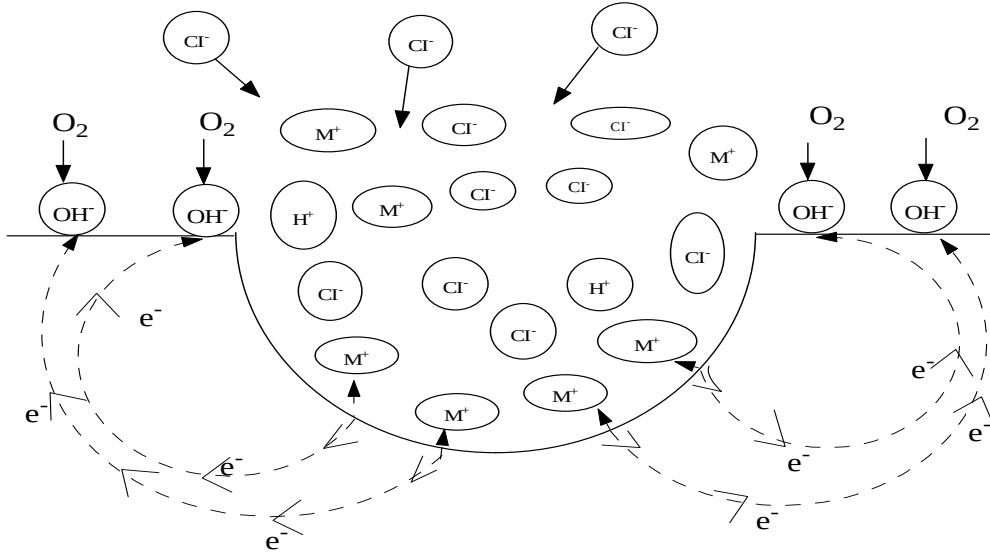
geçmesini sağlar. Aktif tutum kazanan yerlerin toplam alanı, pasif tabaka ile örtülü olan yüzey alanına oranla çok düşüktür. Bu koşul, metalin aktif duruma geçen noktalarında hızla çözünmesine ve yer yer çukurlar oluşmasına neden olur. Çukur içinde metal hızla çözünürken metal yüzeyinde oksijen indirgenir. Aktifleşen nokta anot, pasif metal yüzeyi katot gibi davranır. Metal aktif duruma geçen noktalarda hızla çözünür ve çukurlar içindeki ortam metal iyonları bakımından zenginleşir. Ancak korozyon olayının her aşamasında ortamın elektrik yükleri bakımından dengelenmesi gerekir. Bu koşul metal iyonlarının taşıdığı elektrik yüküne eşdeğer miktarda klor iyonlarının çukurlar içine yayınması ile sağlanır. Böylece oluşan metal klorürler aşağıda verilen reaksiyona göre hidrolize uğrayarak hidrojen iyonlarının büyük miktarda ortaya çıkmasına neden olurlar.



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

Çelik için çukur korozyonunun meydana gelmesi aşağıdaki basamaklarla açıklanabilir:

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



Şekil 2.1. Çukur korozyonunun oluşma mekanizması

Çukur korozyonunun önlenmesi

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

Malzemelerin kullanıldıkları ortamda çukur korozyonuna karşı alınabilecek başlıca önlemler şunlardır:

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

Çukur oluşma potansiyelinin belirlenmesinde kullanılan elektrokimyasal yöntemler

Çukur korozyonunda çukur oluşumunu karakterize eden değerler, çukur oluşma ($E_{\text{ÇO}}$) ve kritik çukur oluşma ($E_{\text{KÇO}}$) değerleridir. Bu iki karakteristik potansiyelin belirlenmesinde kullanılan dört deneysel yöntem vardır [4].

Potansiyostatik yöntem; Bu yöntemde akım potansiyel eğrileri elde edilir. Bu akım potansiyel eğrilerinde akımın hızla artmaya başladığı potansiyel, çukur oluşma potansiyeli ($E_{\text{ÇO}}$) ve potansiyelin çukurlar oluştuktan sonra belli bir sınır değerden başlayarak düşürülmesiyle elde edilen eğrinin akım potansiyel eğrisini kestiği nokta, kritik çukur oluşma potansiyeli ($E_{\text{KÇO}}$) olarak anılır.

Galvanostatik yöntem; Bu yöntemle akım potansiyel eğrileri iki türlü elde edilir. Kararlı galvanostatik yöntemde yalnızca $E_{\text{KÇO}}$ değerleri elde edilebilir. Potansiyeldeki değişimlerin ihmal edilebilecek düzeyde olduğu nokta, $E_{\text{KÇO}}$ değeri olarak alınır. Yarı kararlı galvanostatik yöntemde potansiyelin azalmaya başladığı nokta $E_{\text{ÇO}}$ değerini ve artık değişmeden kaldığı nokta da $E_{\text{KÇO}}$ değerini verir. Galvanostatik yöntemle elde edilenlere göre biraz daha büyük ve daha az güvenlidir.

Sabit potansiyelde akımın zamanla değişiminin gözlenmesi yöntemi; Bu yöntemde, farklı sabit potansiyellerde akım yoğunluğu zamana karşı kaydedilir. Sabit potansiyeller, düşük değerlerden başlanarak arttırılırlar. Seçilen sabit potansiyel, E olsun. $E < E_{\text{ÇO}}$ ise, akım yoğunluğu zamanla azalır. $E > E_{\text{ÇO}}$ ise artmaya başlar. Çünkü pasifliği bozulmuştur. Akım yoğunluğunun artmaya başladığı potansiyel, $E_{\text{ÇO}}$ değerini verir. $E_{\text{KÇO}}$ değerinin bu yolla belirlenmesi için ise, önce çukurların kolayca oluşabileceği bir potansiyelde, elektrot aktif hale getirilir. Ön işlemten sonra sabit potansiyel uygulanarak elektrot potansiyeli giderek düşürülür ve akımın zamana karşı değişimi gözlenir. Akım yoğunluğunun artık düşmeyip sabit kaldığı nokta, $E_{\text{KÇO}}$ potansiyeli olarak belirlenir.

Sabit akımda potansiyelin zamanla değişiminin gözlenmesi yöntemi; Akım yoğunluğu sabit tutulur ve korozyon potansiyelinden başlanarak potansiyelin zamanla değişimi gözlenir. Bu şekilde hem $E_{\text{ÇO}}$ ve hem de $E_{\text{KÇO}}$ değerleri belirlenebilir. Bir diğer uygulama şekli de, yüksek potansiyellerde sabit akım uygulayarak potansiyelin zamanla değişiminin gözlenmesidir. Bu durumda sadece $E_{\text{KÇO}}$ değerleri belirlenebilir.

Bu yöntemlerin hepsinde de akım ve potansiyelin değişim hızı küçük tutulmalıdır. En duyarlı sonuçlar ancak bu şekilde alınabilirler.

2.3.2. Taneler arası korozyon

Bir metal ya da alaşım korozyona uğruyorsa yüzeyin her yanında bozunma genellikle aynı olur. Çünkü örgü sınırlarının korozyona yatkınlığı metalin diğer kısımlarından genellikle birazcık daha büyüktür. Ama bazı koşullar altında tanelerin ara yüzeyleri tepkimelere çok yatkın olur. Bunun sonucu taneler arası korozyon olur. Örgüdeki tanelerde bağıl olarak korozyon az olmak üzere örgülerin sınırlarındaki ya da buna bitişik yerlerdeki yerel bozunmalar taneler arası korozyon denir. Taneler arası korozyona uğramış alaşım parçalanır ya da dayanım gücünü yitirir.

2.4. Korozyonun Önlenmesinde Genel Yöntemler

Korozyonun teknik ve ekonomik açıdan en düşük düzeye indirilmesi veya zorunlu hallerde tamamen önlenmesi için kullanılan yöntemler çok çeşitlidir. Endüstride en çok kullanılan korozyon önleme yöntemleri şunlardır:

Dayanıklı malzeme kullanmak: Korozif ortamda kullanacak malzeme seçilirken, ortamın özelliği iyi bilinmeli ve bu ortama direnç gösterecek özellikteki metal ve alaşımlar seçilmelidir.

Ortamın korozyon etkisini giderici önlemler almak: Korozyon hızını azaltmanın en etkin yollarından biri, ortam şartlarını kontrol etmektir. Korozyon ortamının sıcaklığı, konsantrasyonu, akış hızı, içerdiği oksijen ve oksitleyicilerin miktarı ayarlanarak korozyon hızı belirli düzeyde tutulabilir. Korozyon etkiyi gidermenin bir diğer yolu da, aktif ortama inhibitörler ya da pasifleştiriciler eklemektir.

Metal yüzeyini kaplama: Kaplamaların görevi, metal yüzeyi ile korozyon ortam arasında bir engel oluşturarak metali korumaktır. Genellikle kaplamalar çok korozyon ortamlarda kullanılmazlar. Ancak atmosfer, toprak, su gibi doğal ortamlarda kullanılırlar.

Katodik koruma yapmak: Katodik korumanın temel ilkeleri elektrokimyasal korozyon teorisine dayanır. Buna göre bir elektrokimyasal hücreden net bir akım geçtiğinde anotta oksidasyon reaksiyonu, katotta buna eşdeğer olacak şekilde redüksiyon reaksiyonu yürür. Böyle bir sistem içinde katot bölgesinde hiçbir şekilde korozyon olayı meydana gelmez. Bu teoriye dayanarak bir metalin yüzeyindeki anodik bölgeler, katot haline dönüştürülerek korozyon olayı kesin şekilde önlenir.

Anodik koruma yapmak: Aynen katodik korumada olduğu gibi metale dıştan bir akım uygulanarak koruma sağlanır. Anodik koruma bir pasifleştirme işlemi olarak kabul edilebilir. Bu nedenle bu yöntem ancak pasifleşme özelliği olan metallerde uygulanabilir. Eğer sistemde bir arıza meydana gelirse, korunan metal kısa sürede korozyona uğrayabilir.

2.5. Korozyon İnhibitörleri

Ortama az miktarda katıldığında korozyon hızını azaltan maddelere korozyon inhibitörü denir. Korozyona karşı dayanıklı fakat pahalı olan bir malzeme kullanmak yerine bazı halde ortama inhibitör katılarak daha ucuz malzemelerin kullanılması yoluna gidilir. İnhibitör kullanımı çukur tipi korozyona karşı en ekonomik çözüm yoludur.

İnhibitörler, belirli formüllerle hazırlanmış kimyasal karışımlardır. Karışımlar içinde korozif ortamın türüne göre seçilmiş etkin maddeler bulunmaktadır. Önemli olan karışım içindeki etkin maddenin türü ve konsantrasyonudur. Etkin maddenin konsantrasyonu, kullanılan metal ortam koşulları göz önünde bulundurularak ve denenerek seçilir.

Herhangi bir maddenin inhibitör etkisi, kendi doğası dışında, metalin türüne ortamdaki konsantrasyonuna bağlı olmaktadır. İnhibitörler farklı şekilde sınıflandırılabilir.

2.5.1. İnhibitörlerin sınıflandırılması

Etki ettikleri reaksiyona göre:

Anodik İnhibitörler, İnhibitörler, metalin anodik çözünme reaksiyonunu yavaşlatıyorsa “anodik inhibitör” olarak adlandırılır. Genel olarak anodik inhibitörler anyonlardır. Anyonlar anot yüzeyine doğru göç eder ve çoğu zaman oksijenin de etkisiyle metali pasifleştirirler. Anodik inhibitörler, oksitleyiciler ve çözünmeyen film oluşturanlar olarak iki grupta incelenebilir.

Oksitleyiciler metal yüzeyini süratle okside ederek ince ve çok sağlam bir tabaka meydana getirirler. Çözünmeyen film oluşturanlar ise, korozyon ürünleri ile reaksiyona girerek suda çözünmeyen tuzlar veya kompleksler oluşturur ve anot yüzeyini inert bir tabaka olarak kaplar.

Anodik inhibitörler, özellikle oksitleyici türde olanlar tehlikeli türde olanlardır. Anodik bölgede korunmamış küçük bir alan kalırsa yüksek bir hızla korozyona uğrar. Bu nedenle anodik inhibitörlerin sistemde devamlı olarak yeterli miktarda bulunması çok önemlidir.

Anodik inhibitörler sınıfında ortofosfat, silikat, nitrit ve kromat gibi birçok inorganik inhibitör ve benzoat vardır.

Anodik inhibitörler konsantrasyon arttıkça korozyon potansiyelini daha pozitif değerlere kaydırırlar.

Katodik İnhibitörler; Katodik reaksiyon üzerine etkiyerek korozyon hızını yavaşlatan inhibitörlere, katodik inhibitörler denir. Genel olarak katodik inhibitörler katyonlardır. Katyonlar katoda göç ederek, elektrokimyasal olarak çökeler ve yüzeyi yalıtarak elektrokimyasal devreyi keserler.

Katodik inhibitörler oksijen tüketiciler, hidrojen gidericiler ve çözünmeyen film oluşturucular olarak 3 grupta incelenebilir. Oksijen tüketiciler (sodyum sülfid, hidrazin vb.), oksijeni ortamdan uzaklaştırarak katot depolarizasyonunu önlerler. Bu tür inhibitörler özellikle nötr ve asidik ortamlarda etkin değildirler. Hidrojen gidericiler, arsenik, antimon, bizmut gibi bazı ağır metal iyonları hidrojen depolarizasyonu reaksiyonunu engellerler. Bu inhibitörler düşük pH'lı çözeltilerde etkindirler. Çözünmeyen film oluşturanlar katot üzerinde çözünmez bir film oluştururlar .

Katodik inhibitörler anodik inhibitörler gibi tehlikeli değildir fakat anodik inhibitörlerden daha az etkilidirler.

Katodik inhibitörler konsantrasyon arttıkça korozyon potansiyelini daha negatif değerlere kaydırırlar.

Karma İnhibitörler; Bu inhibitörler hem anodik, hem de katodik reaksiyon üzerine etki ederek, korozyon hızını yavaşlatırlar. Bu nedenle etkileri ölçülen korozyon potansiyeline göre belirlenemez. Karma inhibitörler, asidik ortamlarda kullanılırlar.

Yapılarına göre:

Organik İnhibitörler; Organik inhibitörler, genel olarak yüzeyde adsorblanarak etkili olurlar. Organik inhibitörlerin etkinlikleri başlıca dört yolla meydana gelmektedir.

- Metal yüzeyinde adsorblanarak,
- Metal ile organo – metalik kompleks oluşturarak,
- Aktif maddelerin etkisini gidererek,
- Aktif maddeleri adsorblayarak.

Organik inhibitörlerin etkinliğinde, yapılarında bulunan fonksiyonel grupların etkili olduğu tahmin edilmektedir. Organik moleküllerde bulunan -OH, -CHO, -COOH, -SN, -CO gibi gruplar, ikili ve üçlü bağlar ve eşlenmemiş elektronlar madde ile metalin kolayca etkileşmesini sağlayarak etkin bir inhibisyon meydana getirebilirler. Organik inhibitör seçiminde, organik bileşiğin hacmi, aromatikliği, karbon zinciri uzunluğu ve dallanmışlığı göz önünde bulundurulmalıdır [4].

İnorganik İnhibitörler; İnorganik inhibitörler, çoğunlukla nötr elektrolitler içinde kullanılırlar ve anodik reaksiyon üzerine etki ederek metalin pasifleşmesini sağlarlar.

Etkime biçimlerine göre:

Pasifleştirme yoluyla inhibisyon; Bu inhibitörler metali pasifleştirerek korozyon hızının düşmesine neden olurlar.

Çöktürme yoluyla inhibisyon; Nötral çözeltiler içinde korozyon sonucu oluşan metal iyonları yüzeyde bir oksit veya hidroksit bileşiği halinde çökebilirler.

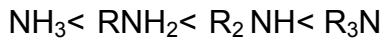
Bazı inhibitörler bu çökeltilerin metal yüzeyine olan oksijen difüzyonunu önler. Bu tip inhibitörler katodik inhibitör olarak kabul edilir.

Adsorbsiyon yoluyla inhibisyon; Bu inhibitörler en geniş sınıfı oluşturur. Genel olarak bu inhibitörler organik bileşiklerdir, metal yüzeyinde adsorplanarak metalin çözünme ve metal yüzeyinde indirgenme tepkimelerini azaltırlar. Bu tip inhibitörler metalin bütün yüzeyinde adsorplandıklarından genel olarak çift etkiye sahiptirler yani hem anodik hem katodik olayları engellerler. Ama etkileri çoğu kez birbirinin aynı değildir. Adsorbsiyon olayı, organik bileşiklerde bulunan ve elektronegatif özellikte olan bazı atomların metal tarafından elektron ortaklığı yapılarak yüzeyde tutulması ile meydana gelir. Böylece metal yüzeyini organik bir film kaplamış olur.

Bu inhibitörleri 3 grupta toplayabiliriz:

- 1) Organik nitrit ve aminler gibi azot içeren bileşikler
- 2) HS^- yada S^{2-} yada halkada kükürt içeren bileşikler
- 3) Hem kükürt hem azot içerenler.

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 dir.



R, metil, propil, butil yada amil grupları olabilir.

Kükürt içeren inhibitörler genellikle azot bileşiklerinden daha etkindirler. Çünkü kükürt azottan daha iyi elektron vericidir, bağ oluşturma eğilimi daha büyüktür. Çoğu kez inhibitörün etkinliği molekül kütlesi ile artar. Kükürt

içeren inhibitörler için inhibitör etkisi, kükürdün bağlı olduğu alkil köküne göre aşağıdaki sıraya göre artar:

Metil < Etil < Propil < Butil < Amil [1].

Adsorpsiyon şu faktörlere bağlıdır:

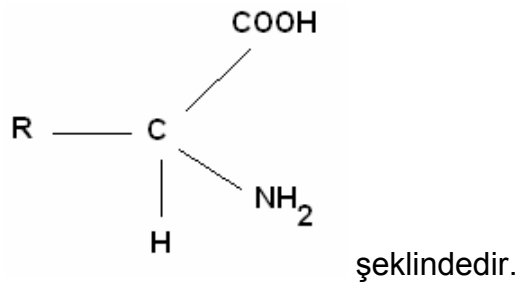
- a) Metal yüzeyinin özellikleri (doğası)
- b) İnhibitörün kimyasal yapısı
- c) Çözeltinin korozif etkisi

İnhibitörün kimyasal yapısındaki atomlar (O, N, S, P), üçlü bağlar ve aromatik halka adsorpsiyon prosesinde önemli rol oynar. Halkalı organik bileşiklerin inhibitör etkinliği yapılarındaki atomlara göre şu sırayı takip eder [5]:

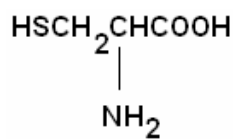
Oksijen < Azot < Kükürt < Fosfor

Amino asitler

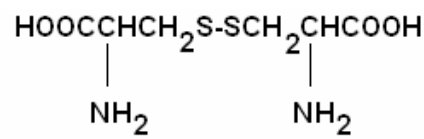
Aminoasitler amin ve karboksil grubu içeren bileşiklerdir. Genel formülleri:



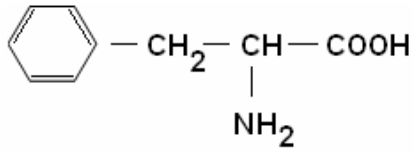
Bazı aminoasitler [6]:



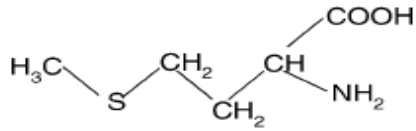
Sistein



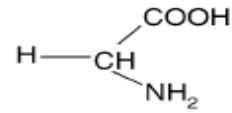
Sistin



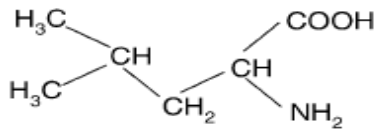
Fenilalanin



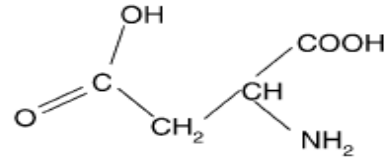
L- méthionine (Met)



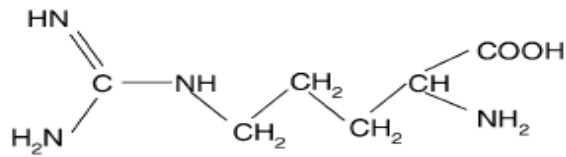
L- glycine (Gly)



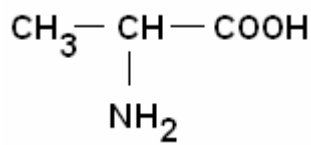
L- Leucine (Leu)



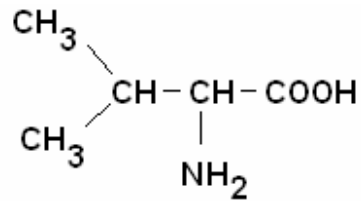
L. ac aspartique (Asp)



L- arginine (Arg)



alanin



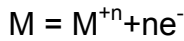
valin

Aminoasitlerin Özellikleri:

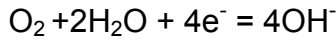
1. Toksik olmamaları
2. Ucuz olmaları
3. Sulu ortamda tamamen çözünenebilir ve yüksek saflıkta hazırlanabilir olmalarıdır [1].

2.5.2. İnhibitör etkisinin elektrokimyasal mekanizması

Sulu çözeltiler içinde yürüyen korozyon olaylarını elektrokimyasal olarak incelemek üzere anodik ve katodik polarizasyon eğrileri elde edilir. Korozyon hücrelerinde reaksiyon metalin çözünme reaksiyonudur.



Katot reaksiyonu çözünmüş oksijen içeren nötral çözeltilerde oksijen indirgenmesi şeklindedir.



Bu reaksiyonların polarizasyon biçimine göre korozyon hızı (i_{cor}) artar veya azalır. Anodik veya katodik polarizasyon eğrilerinin eğimi değiştirilerek korozyon hızı azaltılabilir. Eğer elektrolit içine uygun bir inhibitör katılarak polarizasyon eğrilerinden birinin veya ikisinin eğimleri arttırılırsa, korozyon hızında azalma olacaktır (Şekil2.2.).

2.5.3. İnhibitör etkinliği

İnhibitörlerin etkinliği, inhibitörün korozyon hızını azaltma derecesini gösteren bir ifadedir. İnhibitör etkinliği, inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda belirlenen korozyon hızlarının (2.1) no' lu bağıntıda kullanılması ile hesaplanır.

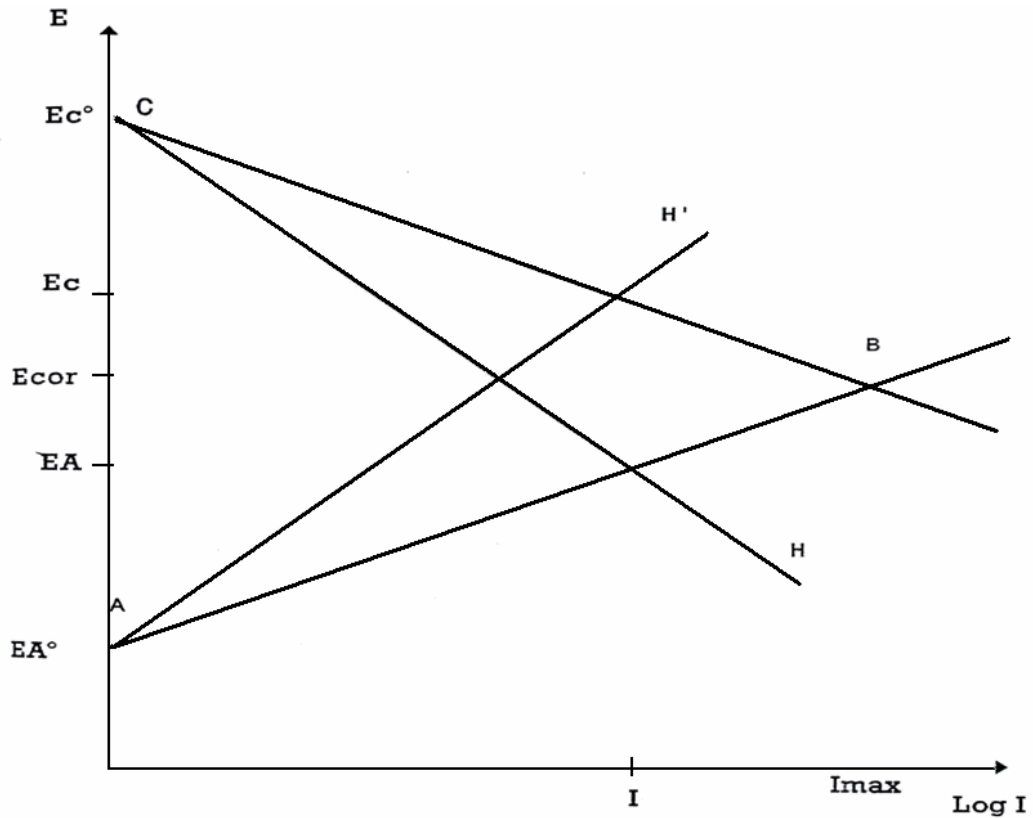
$$\% \text{ inhibitör etkinliği} = [(i_0 - i_{inh}) / i_0] * 100 \quad (2.1)$$

Bu bağıntıda i_0 , i_{inh} , sırası ile inhibitörsüz ve inhibitörlü koşullarda belirlenen korozyon hızıdır.

İnhibitör etkinliklerini Tafel denklemleri yardımı ile çizilen Evans diyagramlarını Şekil 2.2 üzerinde izlemek olanaklıdır.

Evans diyagramına göre:

- 1) Anodik Tafel eğrisinin eğimini değiştirerek (AB konumundan AH' konumuna getirerek) korozyon hızını yavaşlatan maddelere anodik inhibitörler denilmektedir.
- 2) Katodik Tafel eğrisinin eğimini değiştirerek (CB konumundan CH konumuna getirerek) korozyon hızını yavaşlatan maddelere katodik inhibitörler denilmektedir.
- 3) Belirtilen bu etkinlikleri birlikte gösteren maddelere ise karma inhibitörler denir.



Evans Diagramı

Şekil 2.2. Evans diyagramı [4]

2.5.4. İnhibitör etkinliklerinin saptanmasında göz önünde bulundurulması gereken faktörler

Metal korozyonunu etkileyen faktörler çok çeşitli olduğundan, inhibitör uygulamalarında başarı sağlayabilmek için bazı etkenlere dikkat edilmesi gerekir.

İnhibitörler az miktarda kullanıldığı zaman ekonomik olur. Bu nedenle inhibitör seçiminden uygulama kolaylığına kadar en elverişli koşulların ayarlanması gerekir.

Metalin doğası

İnhibitör etkinliği metalden metale farklılık gösterir. Her metalin elektronik yapısı farklı olduğundan inhibitörle etkileşimleri farklı, dolayısıyla inhibitör etkileri de farklı olacaktır. Bir inhibitör herhangi bir metal üzerinde inhibitör etkisi gösterirken, bir başka metal üzerinde aynı etkiyi göstermeyebilir. Örneğin nitrit, tavllanmış çelik ve dökme demir üzerinde inhibitör etkisi oluştururken, çinko ve alaşımları üzerine etki etmemekte, lehim bağlantılarında ise korozyonu hızlandırmaktadır.

Aynı sistemde farklı metallerin kullanımı

Birden fazla metalin bir arada kullanıldığı sistemlerde, tüm metalleri koruyabilecek karışımlar hazırlamak gerekir. Karışım hazırlanırken, her metale özgü inhibitörlerden belirli oranda karıştırmak yeterli değildir. Çünkü metallerden birinin korozyonunu önleyen bir madde diğeri için aşındırıcı etki gösterebilir. Nitrit iyonları, tavllanmış çeliğin korozyonunu önlerken, kurşun – kalay lehimlerini aşındırır. Bu nedenle kurşun kalay lehimleri kullanılarak hazırlanmış bir çelik malzemesi için nitrit uygun bir inhibitör değildir.

Metal yüzeyinin durumu

Temiz ve parlak metal yüzeylerini korozyona karşı korumak, kirli ve pürüzlü yüzeylere oranla daha az inhibitör gerektirmektedir. İnhibitör uygulamalarından önce, yüzey temizleme işlemleri gerek mekanik olarak, gerekse kimyasal olarak yapılabilir. Paslı yüzeyleri temizlemek amacıyla yaygın olarak, malzeme önce asitli fosfat çözeltisinde yıkanır, daha sonra da kromat inhibitörü içinde bekletilir.

Çevrenin doğası

Çevre çoğunlukla sulu çözeltiler ya da içlerinden biri su olmak üzere birkaç bileşeni olan sistemlerdir. Çoğu ortamlarda en koroziv bileşen sudur. Ancak su, titanın metanol içindeki korozyonunu önlemede inhibitör olarak davranmaktadır.

Korozif maddelerin konsantrasyonu

Herhangi bir malzemenin korozyon hızı, genellikle ortamdaki korozif maddelerin konsantrasyonunun artması ile artar.

Elektrokimyasal korozyonda anodik ve katodik reaksiyonlar meydana geldiğinden, korozyon hızını etkileyen proses değişkenler bu reaksiyonları etkileyebilmektedir. Genellikle korozif madde konsantrasyonu arttıkça korozyon hızı artar.

Safsızlıkların etkisi

Korozif ortamdaki safsızlıklar korozyon açısından yararlı veya zararlı sonuçlar oluşturabilir. Sistemde serbest dolaşan ve genellikle farkına varılmayan bir iyon, inhibitör etkisi gösterebilir veya korozyona neden olabilir.

Eğer bu sistemdeki korozyon hızı test verilerinden beklenenin çok altında ise ortamda inhibitör olarak etki eden bir safsızlık mevcut demektir.

Safsızlıkların zararlı etkileri ise çok yaygındır. En yaygın safsızlık klor iyonudur. Klor iyonu zararlı etkileri olan tipik bir safsızlıktır, çünkü anodik reaksiyonu etkiler. Klor iyonları paslanmaz çelik gibi pasifleşebilen metallerin yüzeyindeki pasif tabakayı tahrip eder. Özellikle yüksek sıcaklık klor iyonlarının tahrip etkisini artırır.

Sıcaklığın korozyona etkisi

Sıcaklık korozyonu etkileyen en önemli faktördür. Sıcaklığın artması genellikle korozyon hızını artırır. Ancak kaynama noktası civarında çözeltinin sıcaklığı arttıkça oksijen miktarı azalır ve korozyon hızı düşer. Demirin kaynayan su içindeki korozyon hızı düşük sıcaklıklardaki korozyon hızından daha azdır. Çünkü katodik reaksiyonları depolarize etmek için oksijen gereklidir. Oksijen kaynama yoluyla ortamdan uzaklaştırıldığında katodik reaksiyon ve buna bağlı olarak anodik reaksiyon yavaşlar ve korozyon hızı azalır.

Sıcaklık yükselmesi kinetik hareketliliği artırır ve adsorbsiyonu azaltır. Yüzey adsorbsiyonu ile inhibisyon sağlanıyorsa, zayıf adsorbsiyon daha az koruma sağlar.

pH'in etkisi

Tüm inhibitörlerin en fazla etkin olduğu bir pH aralığı vardır. Bu nedenle inhibitör seçiminde ortamın pH değeri önemlidir.

Korozyon kontrolünde pH önemli bir faktördür. Yaygın uygulamalardan biri, asidik ortama alkali ilavesi ile pH' ın yükseltilerek korozyonun azaltılmasıdır. Asitli ortamlarda korozyona uğrayan malzemelerin çoğu alkalilere

dayanıklıdır. pH değeri aynı zamanda malzemelerin gerilim korozyonu çatlamlarını ve çukur korozyonuna dayancını da etkiler. Bu etki oldukça karmaşık ve ortama bağlı olduğundan genellemeler yapmakta fayda vardır.

Havalandırma ve sıvının etkisi

Oksijenin varlığı korozyon hızını arttırabilir veya hiç etkilemeyebilir. Pasifleşme özelliği göstermeyen metallerde oksijen miktarı arttıkça korozyon hızı artar. Pasifleşebilen metaller de aktif durumda iken aynı davranışı gösterir.

Pasif durumdaki metaller ortamdaki oksijen miktarının artışından genellikle etkilenmezler. Aktiflik – pasiflik sınırında ise oksijen artışı dengeyi pasiflik yönünde kaydırarak korozyon hızını azaltır (Şekil 2.3).

Çoğu inhibitörlerin yaklaşık nötr çözeltiler içinde yeterince etkin olabilmeleri için ortamda çözünmüş oksijen azalacağından çözelti karıştırılarak hava oksijeninin çözelti ile etkileşmesi sağlanır.

Inhibitör konsantrasyonu

Tüm inhibitörlerin yeterince etkin olabilmeleri için ortamda belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gerekir. Ortama ilk eklenen miktar metal yüzeyinde film oluşturmak için harcandığından, çözelti içinde daima belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gerekir. İnhibitörün etkin olduğu en düşük konsantrasyonda kullanılması ekonomik açıdan gereklidir. Olası kayıplar göz önüne alınarak, gereği kadar inhibitör kullanılmalıdır.

Bazı inhibitörlerin, başlangıç konsantrasyonu birçok etkiye bağlı olarak azalabileceğinden, uygulama sırasında sınır konsantrasyonunun altına düşülmemesi için, uygulamanın başlangıcında gereğinden fazla inhibitör kullanılması gerekir. Kullanım sırasında inhibitör konsantrasyonunun

azalması, her zaman sadece kimyasal reaksiyonlarla ilgili olmayabilir. Delinme, sızıntı gibi mekanik etkiler nedeniyle inhibitör miktarında azalma görülebilir.

Zehirlilik ve çevre sorunları

Sanayideki gelişmelere paralel olarak çevre sorunları da büyük önem kazanmıştır. İnhibitörlerin, kullanıldığı koşullarda zehirli olup olmadıkları üretilen maddeye bağlı olarak önemli olmaktadır. Kullanılan her İnhibitörün kullanımı sırasındaki kaçaklar ve belirli bir kullanma süresinden sonra dışarı atılmaları önemli çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. İçinde inhibitör bulunan çok miktardaki sıvının nehir, göl ya da denizlere bırakıldığı düşünülürse, zehirli ya da kirletici maddeler kullanılarak yapılan inhibitör uygulamasının, uygulamadan sonra oluşturduğu tehlikeyi tahmin etmek zor değildir. Bu nedenle, inhibitör uygulamalarında kullanılacak İnhibitörün seçiminde uzun vadeli düşünmek gerekmektedir. Uygulamadan sonra gerekli arıtma işlemlerinin yapılmasının yanında, biyolojik olarak bozulabilen inhibitörlerin tercih edilmesi, inhibitör formülü içine ya da kullanıldıktan sonra atılacak çözeltiliye biyolojik bozulmayı sağlayacak kimyasal maddelerin eklenmesi gerekmektedir.

2.6. Pasiflik

Pasiflik genel anlamda bir metalin bazı çevresel koşullarda kimyasal reaksiyon verme yeteneğini kaybetmesidir. Çelik özellikle nehir suyu, içme suyu veya kaynak suyu gibi doğal suları kullanan işletmelerde kullanılır. Bu nedenle çeliğin nötral ortamlardaki korozyonu oldukça fazla incelenmiştir.

Çalışılan ortamlarda başlıca korozyon etkisi olan bileşen, çözülmüş oksijendir. Daha düşük korozyon hızı ve daha uniform korozyon (genel korozyon), oksijen korozyonunu azaltmakla sağlanabilir. Daha yüksek oksijen

konsantrasyonu, çeliğin pasifleşmesine neden olursa da pasif yüzeyde aktif yerler varsa, aktif yerlerdeki korozyon şiddetini artırır.

Metal alaşımların pasifleşme eğiliminin saptanması korozyona dayanıklı malzemelerin seçimi ve geliştirilmesinde çok önemlidir. Pasifleşen metal ve alaşımlar anodik yönde polarize edilirse genellikle tipik bir akım – potansiyel eğrisi verirler. Bu eğriler yardımıyla metalin pasifleşme eğilimi incelenebilir.

Klor gibi aktif iyonların bulunmadığı ortamda pasiflik eğrisi ABCDF (Şekil 2.3) biçimindedir. Eğrinin AB bölgesi metalin korozyona uğradığı bölgedir ve aktif bölge olarak tanımlanır. Bu bölgede elektrot potansiyeli arttıkça metalin çözünme hızı da artar. BC bölgesinde metal yüzeyinde pasif film tabakası oluşumu nedeniyle akım yoğunluğu (korozyon hızı düşer). B noktasındaki potansiyele E_{pp} veya birincil pasifleşme potansiyeli, bu potansiyeldeki akıma I_{pp} denir. CD noktaları arasında kalan bölge pasif bölge diye adlandırılır. Bu bölgede metalin korozyon hızı çok düşüktür. C noktasındaki potansiyele pasifleşme (E_{pas}), akım yoğunluğuna (i_{pas}) denir. DF noktaları arasında kalan bölge transpasif bölge diye adlandırılır. Bu bölgede metal tekrar hızla korozyona uğramaya başlar .

Klor gibi aktif iyonların bulunduğu ortamlarda ise pasiflik eğrisi ABCGH biçimindedir. Pasifleşebilen metallerde belirli bir anodik potansiyelden sonra metal yüzeyinde çukurlar oluşmaya ve metal hızla çözünmeye başlar. Pasifliğin bozulduğu bu potansiyele çukur oluşma potansiyeli ($E_{\text{ço}}$) denir. Çukur oluşma potansiyeli yalnız klor, brom iyonu gibi aktif iyonların konsantrasyonuna bağlı değil, aynı zamanda inhibitif iyonların konsantrasyonlarının oranına da bağlıdır. Çukur oluşma potansiyeli, çözeltideki aktif iyon konsantrasyonu arttıkça daha negatif değerlere, inhibitif iyon konsantrasyonu arttıkça daha pozitif değerlere kaymaktadır.

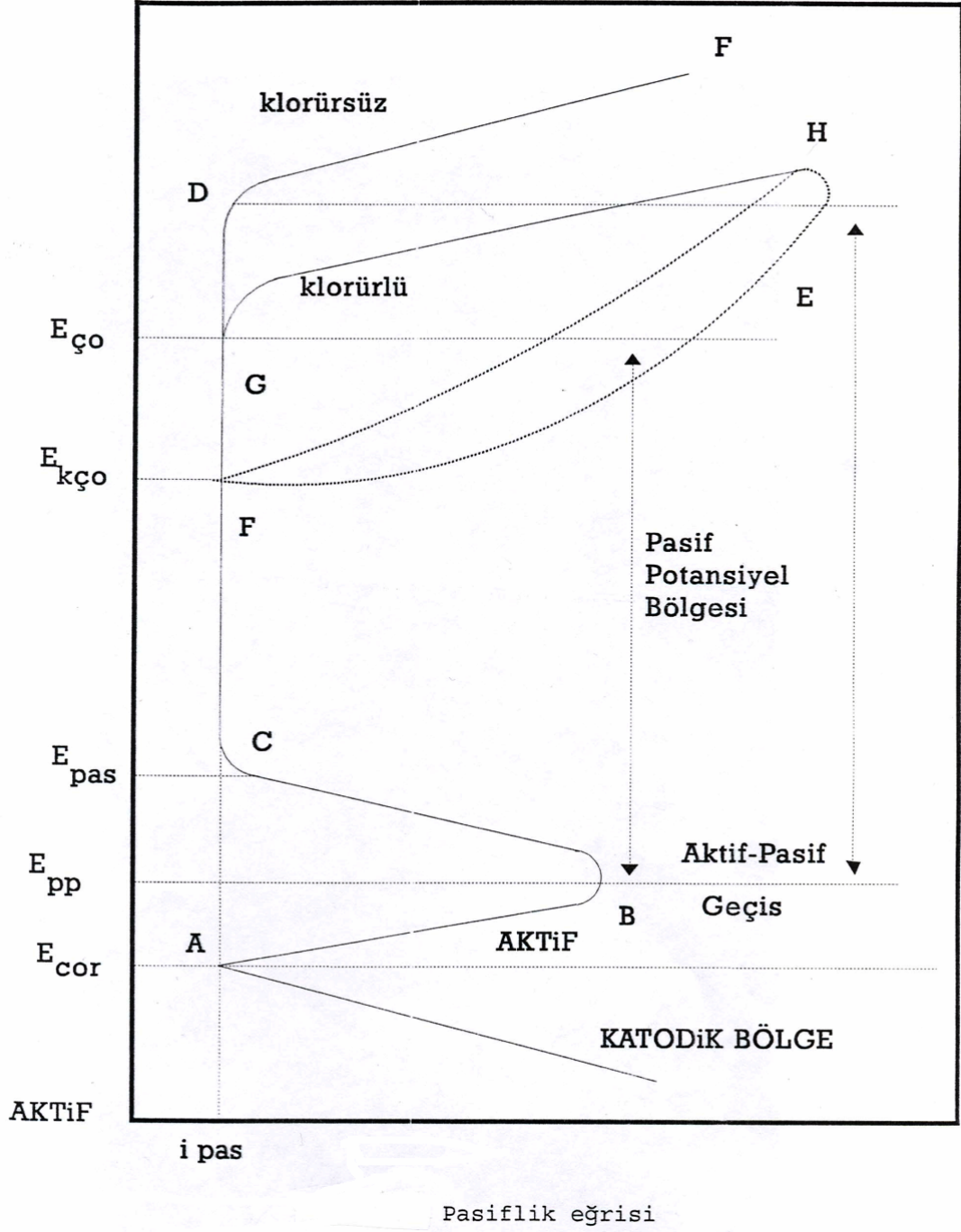
Kritik çukur oluşma potansiyeli, çukur oluşmasını önleyecek potansiyeli belirlemek açısından önemlidir. Bu noktayı elde edebilmek için transpasif

durumdaki metalin potansiyelini çok küçük bir hızla negatif yönde değiştirmek gerekir. Geri dönüşte pasifliğin tekrar sağlandığı F noktasına kritik çukur oluşma potansiyeli ($E_{K\dot{C}O}$) denir. Bu yapılmazsa elektrokimyasal dengeden sapılır, HF veya HEF eğrileri elde edilir (Şekil 2.3).

Metale uygulanan potansiyel (E)

- i) $E < E_{pas}$ ise metal genel korozyona uğrar. $E_{pp} < E < E_{pas}$ durumunda genel korozyon devam eder, ancak oksitlenme olduğundan hızı yavaştır.
- ii) $E_{pas} < E < E_{K\dot{C}O}$ arasında yüzey tamamen pasiftir. Çukur oluşmaz ve büyümmez.
- iii) $E_{K\dot{C}O} < E < E_{\dot{C}O}$ arasında yeni çukurlar oluşmaz, oluşmuş olanlar büyümelerine devam ederler.
- iv) $E > E_{\dot{C}O}$ ise pasiflik bozulur, çukurlar yeniden oluşmaya başlar ve korozyon hızla artar.

SOY



Şekil 2.3. Pasiflik eğrisi [4].

2.7. Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri

2.7.1. Korozyon hızı

Metal ve alaşımların korozyona karşı dirençlerini birbirleriyle karşılaştırabilmek için her birinin korozyon hızı nicel olarak verilebilmelidir. Korozyon hızı kısaca bir maddenin birim zamandaki çözünme hızı olarak verilebilir. Yerel korozyonun olduğu sistemlerde ise korozyon hızı oluşan çukurun derinliği olarak verilebilir.

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

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

2.7.2. Kütle kaybı yöntemi

Bu yöntemde, kütle kaybı testleri için hazırlanmış ve yüzeyi temizlenmiş numune tartıldıktan sonra, korozif ortamda 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 şeklide korozyon hızını etkiler.

Kütle azalması, birim zamanda birim yüzey başına ağırlık azalması olarak verilir. Genel olarak desimetre kare için günde miligram ağırlık azalması en çok kullanılan birimdir. Diğer anlatım şekilleri yılda inç, yılda mm ve yılda mildir (mpy). İncelme hızı ifadelerinden yılda mil pratikte çok kullanılan bir birimdir [3].

Kütle azalması yönteminin basit ve uygulamada bazı kolaylıklara sahip olmasına karşın, birçok sakıncaları da vardır. Deney süreleri genellikle uzundur ve korozyon hızının yüksek olduğu durumlarda güvenilir sonuçlara ulaşmak zordur. Çünkü korozyon hızı değerleri o andaki korozyon hızını değil, başlangıçtan itibaren geçen uzun bir zaman diliminin ortalamasını vermektedir.

Son zamanlarda elektrokimyasal tekniklerin gelişmesi ile birlikte korozyon hızı tayininde polarizasyon eğrileri kullanılmaya başlanmıştır. Galvanostatik veya potasiyostatik ölçümlerle elde edilen polarizasyon eğrileri değerlendirilerek Tafel ekstrapolasyonu veya lineer polarizasyon yöntemleri kullanılarak korozyon hızları çok kısa sürede tayin edilebilmektedir.

Kütle azalması yöntemiyle korozyon hızı aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$\text{mpy} = \frac{534W}{DAT} \quad \text{olarak hesaplanır.} \quad (2.2)$$

Burada;

W = kütle azalması, mg

D = numune yoğunluğu, g/cm³

A = numune yüzeyi, (inç)²

T = süre, saat

1 mpy = 0,0254 mm/yıl

Kütle kaybı yöntemi ile korozyon hızı belirlenirken, çözünmenin homojen olması, korozyon sonucu oluşan ürünün ya tamamen çözünmesi ya da uygun bir çözücünde çözülerek metal yüzeyinden uzaklaştırılması gerekir.

Ancak bu yöntemle yapılan ölçümlerin süreleri çok uzundur ve düşük korozyon hızlarında güvenilir sonuçlara ulaşmak oldukça zordur.

2.7.3. Elektrokimyasal yöntemler

Günümüzde korozyon hızını belirlemek için elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Korozyon olayında anot ve katot arasında geçen akım, elektrot potansiyelinde bir değişiklik meydana getirir. Değişime bağlı olarak denge potansiyeli, yani korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluğu ölçülebilir.

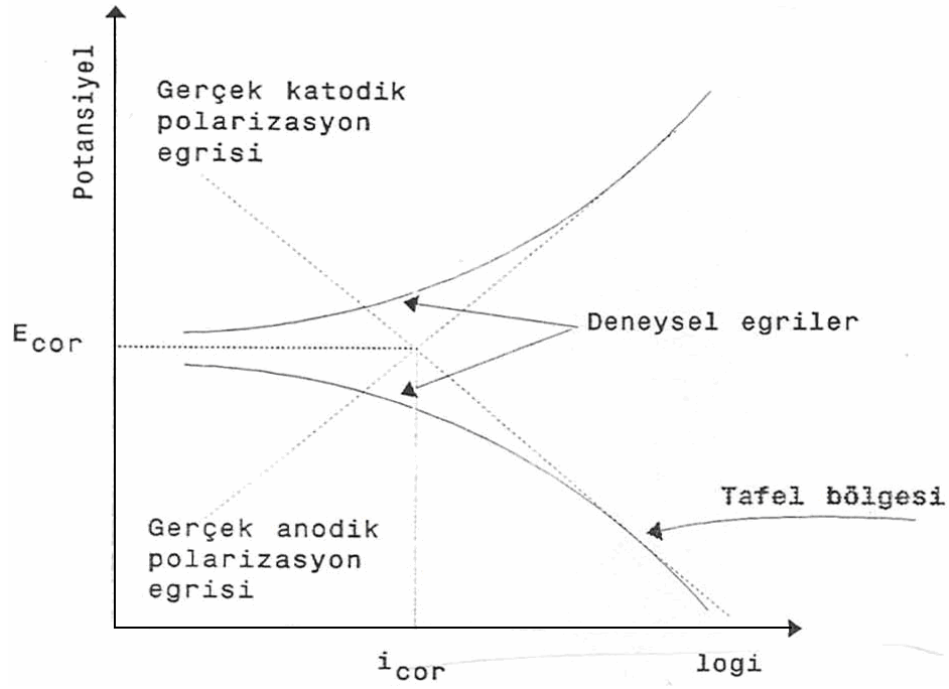
Korozyon akımının belirlenmesi için korozyon potansiyelinin ve akım – potansiyel eğrilerinin bilinmesi gerekir. Akım – potansiyel eğrileri akım veya potansiyelden birinin kontrollü olarak değiştirilmesine karşın diğerinin aldığı değerlerin grafiğe geçirilmesi ile elde edilir. Bu eğrilerin yardımı ile korozyon hızının belirlenmesinde kullanılan en yaygın metotlar aşağıda verilmiştir.

Korozyon hızı üç farklı şekilde hesaplanabilir.

Tafel ekstrapolasyon yöntemi

Korozyon potansiyelinden başlanarak, anodik ve katodik yönde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinin lineer bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesi ile korozyon akımı bulunur (Şekil 2.4). Birden fazla indirgenme reaksiyonu içeren sistemlere bu yöntem uygulanmaz.

Bu yöntem hızlı sonuç verir. Anodik ve katodik tafel eğrileri birlikte elde edilmediğinde, yalnız birinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile korozyon hızı veya akımı belirlenebilir.



Şekil 2.4. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri [3]

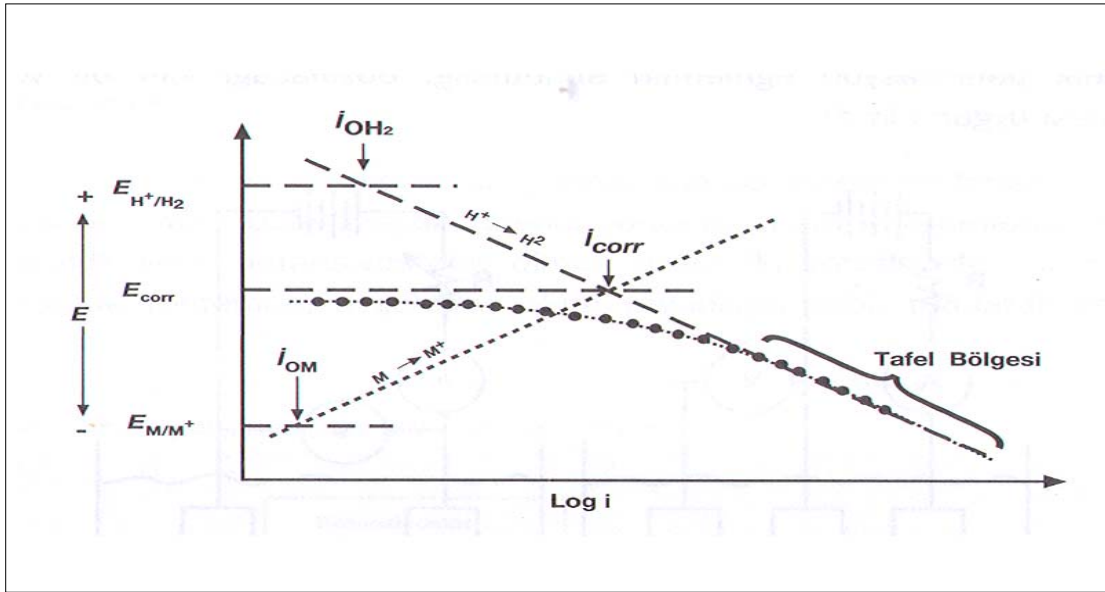
Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi

Bu yöntemle yalnız katodik polarizasyon eğrisi elde edilir. Katodik polarizasyon eğrisi çizilirken, inert bir metalden yapılan yardımcı elektrot yardımıyla deney elektroduna katodik akım verilir. Devreden geçen akım, ampermetre (multimetre) yardımıyla ölçülür.

Çözelti içine daldırılmış metalin akım uygulanmadan önce voltmetreden ölçülen potansiyeli, korozyon potansiyelidir (E_{cor}). Metal korozyon potansiyelinden başlayarak, katodik yönde polarize edilir. Ölçülen akım

yoğunluklarının logaritmalarının potansiyele karşı grafiğe geçirilmesiyle katodik Tafel eğrisi elde edilir. Eğri düşük akımlarda doğrusal değildir, ancak yarı logaritmik çizimde doğrusallaşır. Korozyon hızını belirlemek için, polarizasyon eğrisinin doğrusal olan Tafel bölgesi korozyon potansiyeline ekstrapole edilir.

Bu yöntemle çok küçük korozyon hızlarını belirlemek ve sistemin korozyon hızını sürekli denetlemek mümkündür. Ancak bu yöntem yalnız bir indirgenme reaksiyonu içeren sistemlere uygulanabilir. Aksi halde Tafel bölgesinden sapmalar olur.



Şekil 2.5. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu [3]

Lineer polarizasyon direnci yöntemi

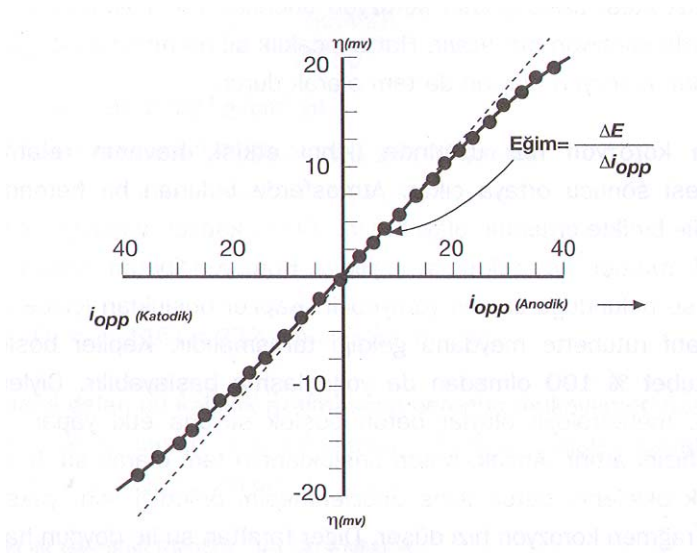
Aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen sistemde, korozyon potansiyeli dolaylarında uygulanan ΔI akımı etkisi ile oluşan ΔE potansiyel farkı arasında aşağıdaki bağıntı vardır.

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 I_{cor} (\beta_a + \beta_c)} \quad (2.3)$$

$$I_{cor} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c)} \times \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (2.4)$$

Burada; $\Delta I/\Delta E$ Şekil 2.6.'da verilen grafikteki doğrunun eğiminden elde edilir. “ $R_p = \Delta E/\Delta I$ ” polarizasyon direnci olarak tanımlanmaktadır. β_a ve β_c anodik ve katodik tafel eğimleridir. Denkleme göre polarizasyon direncinin tersi korozyon hızı ile orantılıdır. Eğer eğimler Şekil 2.6'daki gibi deneysel olarak belirlenebilirse, korozyon akım değeri yukarıdaki ifade kullanılarak hesaplanabilir.

Verilen doğrusal bağıntı en çok 10 mV' a kadar uygulanabilmektedir. Genel olarak 7 mV' dan sonra doğrusallıktan sapmalar görülür.



Şekil 2.6. Polarizasyon direnci eğrisi [3]

2.8. Akım Potansiyel Eğrilerini Elde Etme Yöntemleri

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

2.8.1. Galvanostatik yöntem

Bu yöntemde kontrol edilen değişken, akım yoğunludur. Akım yoğunluğu belirli basamaklarda artırılarak, elektrot potansiyelindeki değişim gözlenir. Akım yoğunluğunun her bir değeri için, bir durum potansiyeli vardır. Galvanostatik yöntem potansiyel – akım yoğunluğu ilişkisinin kararlılık gösterdiği bölgelerde doğru sonuç verir. Böylece anodik ve katodik potansiyel – akım yoğunluğu eğrilerinden aktif ve transpasif alanları incelemek mümkün olur.

Yarı kararlı galvanostatik yöntem: Akım uygulanarak potansiyelin dengeye gelmesi için bir süre beklenir. Denge tam olarak kurulmadan akım değiştirilir.

Kararlı galvanostatik yöntem: Akım uygulanarak potansiyelin dengeye gelmesi için bir süre beklenir. Denge kurulduktan sonra akım değiştirilir.

2.8.2. Potansiyostatik yöntem

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

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

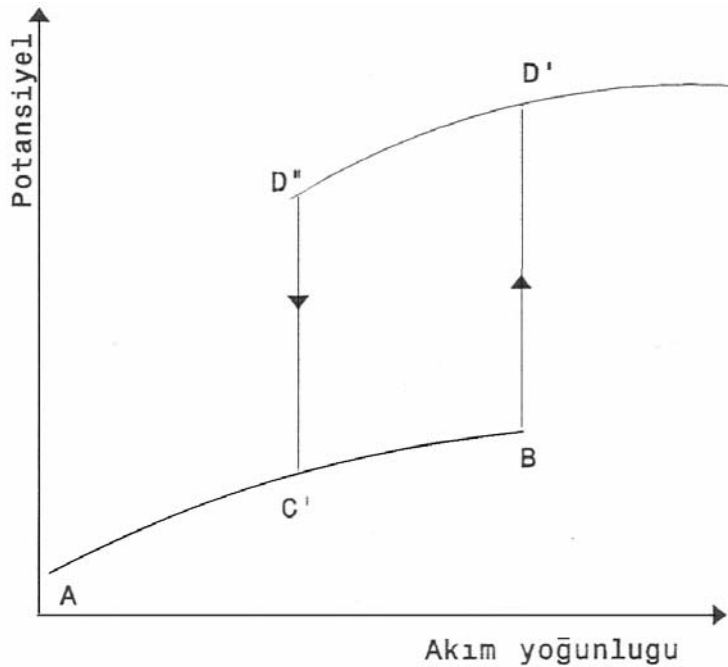
Yarı kararlı potansiyostatik yöntem; Potansiyel belirli adımlarda değiştirilir ve her potansiyel basamağında belirli bir süre beklenerek akım değişimi gözlenir.

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

Akım potansiyel eğrilerini elde etmek amacıyla kullanılan iki yöntem karşılaştırıldığında, Potansiyostatik yöntem daha iyi sonuçlar verir.

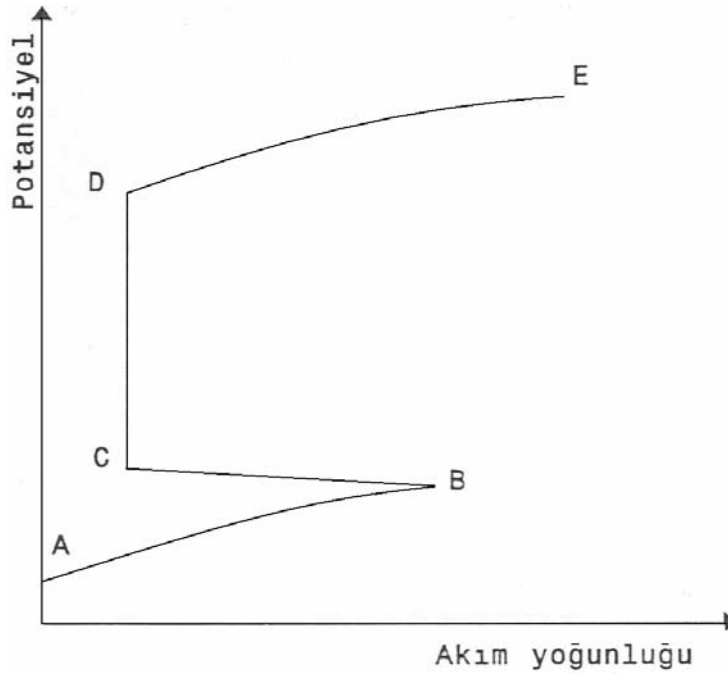
Galvanostatik yöntemde galvanostat adı verilen cihazlar kullanılır. Her farklı akım değerine karşılık gelen bir potansiyel vardır. Uygulanan akım yoğunluğu aktif – pasif dönüşüm için geçerli olan kritik akım yoğunluğuna ulaştığında

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



(a)

Şekil 2.7. a) Galvanostatik yöntemle elde edilen akım-potansiyel eğrisi
b) Potansiyostatik yöntemle elde edilen akım-potansiyel eğrisi



(b)

Şekil 2.7. (Devamı)

- a) Galvanostatik yöntemle elde edilen akım-potansiyel eğrisi
- b) Potansiyostatik yöntemle elde edilen akım-potansiyel eğrisi

2.9. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Başlıca iki tip adsorpsiyon saptanmıştır: fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon.

Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler Van der Waals kuvvetleri cinsindendir. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşüktür. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür. Adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır.

Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri yada atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelir. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi bir kimyasal reaksiyonunkinin mertebesinde

olup 80-400 kJ/mol civarındadır. Adsorplanmış tabaka monomoleküler bir tabakadır. Ayrıca birçok durumda kemisorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış olan bazı merkezlerde kendini gösterir [7].

2.9.1. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir.

İzotermilerin Deneysel Olarak Belirlenmesi

Metal yüzeyinde inhibitif anyonla kaplanma kesri şu bağıntıdan yararlanılarak hesaplanmaktadır:

$$\Theta = 1 - \left[i_{\text{inhibitörlü}} / i_{\text{inhibitörsüz}} \right] \text{ sabit } E \quad (2.5)$$

i akımı göstermektedir. Önce deneysel olarak korozyon hızları belirlenir. Sonra ilk denklemden Θ kesri bulunur. Θ bulunduktan sonra, adsorbsiyon izotermi bağıntılarından yararlanılarak, adsorbsiyonun hangi izoterme uyduğu bulunur.

Korozyon olayındaki deney sonuçlarına uyan başlıca adsorbsiyon tipleri şunlardır: Freundlich, Langmuir, Temkin, Frumkin, Hill de Boer, Parsons.

Freundlich İzotermi:

Freundlich izotermelerinde belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı, hızla artar ve daha sonra adsorban yüzeyinin adsorplanan

maddenin molekülleriyle dolmasıyla daha yavaş artış gösterir. Freundlich, Freundlich izotermi denilen şu bağıntıyı önermiştir:

$$x / m = K.C^n \text{ veya } \theta = K' . C^n$$

$x = m$ kütlesinin adsorbladığı madde miktarı,

C = adsorblananın çözeltideki konsantrasyonu,

θ = yüzeyin kaplanma kesri,

K, K', n = sabitler

$$\log x/m = \log K + n.\log C \text{ veya } \log \theta = \log K' + n\log C$$

Bağıntılarındaki sabitler grafikler çizilerek eğimlerinden ve sapmadan hesaplanırlar.

Langmuir İzotermi: Langmuir şunları kabul etmiştir;

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılır; x/m oranı bir limite erişir ki, bu tüm katı yüzeyini kapsayan adsorplanmış madde bir monomoleküler tabaka oluşturur. Oysa Freundlich ifadesi bu sonucu açıklayamaz. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, teorik düşüncelerden hareket ederek, Langmuir izotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Langmuir şu hususları kabul etmiştir:

- Adsorplanan madde monomolekülerdir.
- Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir. dt zamanında adsorplanan madde miktarı yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir.

Bu izotermde, adsorblayan maddenin kaplanma kesri ile adsorblanan maddenin konsantrasyonu şu bağıntılarla verilir:

$$\theta / 1 - \theta = A . C . e^{-q/RT} \text{ veya } C / (x/m) = 1/a + (b/a) . C$$

Denklemin logaritması alınır;

$$\log (\theta / 1 - \theta) = \log A + \log C \text{ olur.}$$

İzoterm sabitleri grafiklerden elde edilirler.

Temkin İzotermi: şu bağıntıyla verilir:

$$\text{Exp}(-2a\Theta) = KC$$

Frumkin İzotermi :

$$(\theta / 1-\theta) \cdot \exp (-2a\Theta) = KC$$

Parson İzotermi :

$$(\theta / 1-\theta) \cdot \exp (2-\theta /(1-\theta)^2 \cdot \exp (-f\theta)) = KC$$

2.10. Literatür Araştırması

Korozyon, metal ve alaşımların kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu bozunarak kullanılmaz hale gelmesi olarak tanımlanmaktadır. Korozi ortamda bulunan malzemenin dayanıklılığını arttırmak için birçok yöntem geliştirilmiştir. Malzemenin korozyon direncini arttırmak için, korozi ortamın etkisini inhibitör adı verilen kimyasal yavaşlatıcı maddeler kullanarak gidermek oldukça yaygın bir yöntemdir. Malzemenin korozyon hızı; ortama, ortamda bulunan aktif ve inhibitif iyonların konsantrasyonuna, türüne, çözeltinin asitliğine, sıcaklığına ve metalin türüne bağlıdır. Literatürde inhibitör kullanılarak yapılan çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

M.Zerfaoui ve arkadaşları sitrik asit ortamında demir korozyonunun aminoasitler kullanılarak önlenmesi incelenmişler ve bazı aminoasit bileşiklerinin (glisin, leusin, D-L-aspartik, arjinin ve metionin), sitrik asit çözeltisinde (pH=5) saf demirin korozyonuna etkisini; ağırlık kaybı, polarizasyon ve EIS ölçümleriyle araştırmışlardır. Sonuçlara göre en iyi

inhibitörün metionin olduğu bulunmuştur ve etkinliği 2×10^{-2} M (1500 ppm) konsantrasyonda %96'ya erişmiştir. İnhibitör verimleri; glisin<leusin<aspartikasit<arjinin<metionin şeklindedir. Metioninin formülündeki R radikalindeki kükürt atomu, sahip olduğu serbest elektron çiftleri nedeniyle adsorpsiyonda çok önemli rol oynamıştır. Glisindeki H atomu yerine Leusinde $(CH_3)_2CHCH_2$ geçmiştir ve bu durum inhibisyonu artırıcı etki yapmıştır. Arjinindeki alkil radikalindeki N atomu tautomerik ve sterik etki nedeniyle inhibisyonu artırmıştır. Atomların dizilişi bakımından yapıları önemli ölçüde farklı olan fakat denge halinde bulunma olayına tautomerleşme denir [8]. Bir karbon atomunun etrafında büyük hacimli grupların bulunması sterik etki olarak tanımlanır [8]. Aspartik asidin içerdiği β pozisyonundaki karboksilik grup aktif oksijen nedeniyle leusine göre verimi artırmıştır. İnhibitörsüz ortamdaki aktivasyon enerjisi (28,5kJ/mol), 0,001 M metionin içeren ortamdakinden (60,6kJ/mol) oldukça düşük bulunmuştur. Bu görünen bariz fark adsorpsiyonun kemisorpsiyon olduğu hakkında fikir vermiştir. Polarizasyon ölçümleri bu inhibitörlerin katodik inhibitörler olduğunu göstermiştir. Metionin demir yüzeyinde Temkin izotermine göre adsorplanmıştır [9].

Branzoi ve ark. çalışmalarında bazı organik inhibitörlerin HCl asit çözeltilerindeki alüminyumun korozyonuna etkisini incelemiştir. Saf alüminyumun 0,5 M HCl çözeltisindeki, elektrokimyasal davranışı inhibitörlü ve inhibitörsüz olarak potansiyostatik metodlarla çalışılarak belirlenmiştir. Tween20 ve Tween81 inhibitörleri saf alüminyumun korozyonunu yavaşlatmada HDPB (hexadecylpyridiniumbromid)'den daha etkili olmuştur. Adsorpsiyon izotermi Frumkin eşitliği ile tanımlanmıştır [10].

Maayta saf alüminyumun asidik korozyonunun önlenmesine bazı organik bileşiklerin etkisini incelemiştir. Al'un HCl içindeki korozyonunun önlenmesi için sülfonikasit (SA), sodyumkümensülfonat (SCS) ve sodyumalkilsülfat (SAS) kullanılarak ağırlık kaybı ve potansiyostatik polarizasyon metodlarıyla çalışılmıştır. İnhibitör etkisi çalışılan konsantrasyon aralığında;

SAS<SCS<SA şeklinde bulunmuştur. İnhibitör verimi, inhibitör konsantrasyonu arttıkça artmış, HCl konsantrasyonu arttıkça düşmüştür. İnhibitörler adsorpsiyon yoluyla koruma sağlamıştır. Sıcaklıktaki artış sonucu inhibitör verimi ve yüzey kaplama kesri düşmüştür. Adsorpsiyon 30 °C'de 0,5M HCl içinde her 3 inhibitör için Temkin izotermine uymaktadır [5].

Ashassi ve ark. tarafından 1M HCl + 1M H₂SO₄ karışımı içindeki alüminyumun korozyonunun önlenmesine bazı aminoasitlerin etkisi, ağırlık kaybı, polarizasyon ve SEM teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Kullanılan aminoasitler alanin, leucine, valine, proline, methionine ve tryptophan'dır. İnhibitör konsantrasyonunun etkisi ve inhibitörlerin sıcaklığa bağlı davranışı araştırılmıştır. İnhibisyon verimi, inhibitör konsantrasyonu arttıkça artmış, sıcaklık arttıkça düşmüştür. 1M HCl + 1M H₂SO₄ içinde 0.1M aminoasit derişimi için 25 °C'de inhibitör verimi;

tryptophan > methionine > proline > leucine > valine > alanine

şeklinde bulunmuştur. Aminoasitlerde S-CH₃ grubunun bulunmasının inhibisyonu artırıcı etki yaptığı, ayrıca inhibitörün yapısındaki aromatik halkalar ve uzun zincir alifatik gruplar da inhibisyonu artırıcı etki yaptığı belirlenmiştir. Tryptophan'daki aromatik halka alüminyum yüzeyindeki adsorpsiyonu artırmıştır. Metionindeki kükürt, prolindeki alifatik zincir, alanin, leucine ve valindeki polar olmayan zincir ve fonksiyonel grupların büyüklüğü inhibisyonu artırmıştır. Ayrıca aktivasyon enerjilerinin düşük olması adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. Karma inhibitörler olduğu, inhibisyonun adsorpsiyon yoluyla gerçekleştiği ve Frumkin ve Langmuir İzotermine uyduğu bulunmuştur [11].

Bereket ve Yurt tarafından, alüminyum ve alüminyum alaşımlarının 10⁻³M NaCl çözeltisindeki korozyonuna glikolik asit, laktik asit, mandelik asit, malik asit gibi bazı hidroksi karboksilik asitlerle, glisin, alanin, valin, glisin, fenil alanin ve aspartik asit gibi amino asitlerin etkisi potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle incelenmiştir. Yapılan çalışmada kullanılan hidroksi karboksilik asitlerin, alüminyum ve alüminyum alaşımlarının korozyon hızını

arttırdıkları saptanmıştır. Bu durum hidroksi karboksilik asitlerin çözünür kompleks iyonlar oluşturmaları ile açıklanmıştır. Amino asitler korozyon hızını metal yüzeyinde adsorbe olarak azaltmıştır. Bazı amino asitlerin katodik inhibitör olarak davrandıkları bulunmuştur. İnhibitör etkinliklerinin ise adsorbsiyona katılan fonksiyonel grupların elektron yoğunluğu ile ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. İnhibitör etkinliği;

valin > fenilalanin > alanin > fenil > glisin şeklinde verilmiştir [12].

Olivares çalışmasında α -aminoasit türevlerinin desilamidlerinin 1M HCl içindeki çeliğin (C-1018) korozyonunun inhibitif etkilerini incelemiştir. Trosin ve glisin desilamidlerin korozyon potansiyelini daha pozitif değerlere kaydırıldığı için anodik, Alanin ve valin desilamidlerin ise daha negatif değerlere kaydırıldığı için katodik inhibitör olduğu bulunmuştur. Deneysel bulgulardan bu organik bileşiklerin adsorpsiyonla metal yüzeyinde tutunduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi 80 kJ/mol'den küçük ise adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon, 80kJ/mol veya bu değerden daha büyük ise kimyasal adsorpsiyon olduğu belirtilmiştir. Elde edilen aktivasyon enerjilerine göre değişik konsantrasyonlar için trosin ve glisinin inhibisyonun kimyasal adsorpsiyonla, alanin ve valinin fiziksel adsorpsiyonla gerçekleştiği ve Flory Huggins izotermine göre adsorplandıkları tesbit edilmiştir. XPS analizi ile koruyucu film tabakasının karakterizasyonu yapılmıştır. İnhibitör verimleri: Trosin> Glisin> Alanin >Valin şeklinde bulunmuştur [13].

Tebbji ve ark. tarafından HCl içindeki çelik için korozyon inhibitörü olarak bipirazolik türevleri ağırlık kaybı ve elektrokimyasal polarizasyon ölçümleri kullanılarak incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda pirazolik ve bipirazolik bileşiklerin bakır ve çeliğin asidik ortamlardaki korozyonunda mükemmel korozyon inhibitörleri olduğu görülmüştür. N,O,S,P gibi atomların üçlü bağlarla bağlanmış yada aromatik halkaya bağlanmış şeklindeki bileşiklerinin adsorpsiyonla korozyonu önledikleri bilinmektedir. Etkinlikleri $O < N < S < P$ şeklindedir. Bipirazolik bileşiklerin karma inhibitör oldukları ve inhibitör konsantrasyonu arttıkça verimin de arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon yoluyla

inhibisyon gerçekleşmiştir, adsorpsiyon Frumkin izotermine uymaktadır. Ayrıca sıcaklığın da etkisi incelenmiştir [14].

Morad tarafından, % 3,5 NaCl içeren çözeltide kalayın korozyonunu önlemek amacıyla 25 – 100 mM konsantrasyon aralığında, glisin, serine, metionin, vitamin C ve bunların ikili karışımları potansiyodinamik ve empedans ölçüm teknikleri kullanılarak çalışılmıştır. Kalay yüzeyindeki korozyon, SEM teknikleri ile belirlenmiştir. Sonuçlar, kalayın, 50 -100 mM aralığında glisin ve metionin varlığında, 100 mM serine ise tek başına kullanıldığında pasiflik eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Sistin ve vitamin C ise agresif davranış göstermiştir. Glisin/Metionin ikili karışımı tekli inhibitör çalışmaları ile benzer etkiler gösterirken, metionin/sistin ikili karışımı aynı etkiyi göstermemiş ve ortama ilave edilen sistin, metioninin inhibisyon etkisini ortadan kaldırmıştır [15].

Ashassi ve ark., hidroklorik asit içeren çözeltide çeliğin korozyonunu önlemek için alanin, glisin ve leusin inhibitif etkisini potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle araştırmışlardır. Anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemiyle korozyon hızı ve korozyon direnci (R_p) belirlenmiştir. İnhibisyon verimi inhibitör olarak kullanılan amino asit konsantrasyonlarına bağlı olarak % 28 ile 91 oranları arasında değişiklik göstermiştir. HCl içeren çözeltide amino asit inhibitörlerin yüzeye adsorpsiyonu ise Langmuir izotermi ile açıklanmıştır [16].

Hammouti ve ark., 1M HCl çözeltisinde demirin korozyonunun önlenmesi için aminoesterlerin etkinliklerini kütle kaybı ve elektrokimyasal polarizasyon metodlarını kullanarak incelemişlerdir. Her iki teknikle aynı sonuçlar elde edilmiştir. Diğer aminoasit esterleriyle karşılaştırıldığında bu şartlarda L-methionin metil esterinin (METOCH_3) en iyi inhibitör olduğu görülmüştür. 10^{-2}M inhibitör konsantrasyonunda maksimum inhibitör verimi %95 olarak elde edilmiştir. METOCH_3 demir yüzeyinde Frumkin izoterm modeline uygun olarak adsorplanmıştır. Ayrıca korozyon aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve

inhibitörlü ortam için aktivasyon enerjisindeki artış görülmüştür. Sıcaklığın verim üzerine etkisi de araştırılmış ve sıcaklık arttıkça inhibitör veriminin arttığı görülmüştür [17].

Abd-El-Nabey, 1 N H_2SO_4 çözeltisine daldırılan yumuşak çelik numunesi ile oda sıcaklığında sistein, sistin ve metionin aminoasitlerinin ilavesiyle elektrokimyasal ölçümler yapmıştır. İnhibisyon etkisi ortama ilave edilen aminoasit konsantrasyonlarının arttırılmasıyla artış göstermiştir. İlave edilen aminoasitlerin verimleri $10^{-3}M$ konsantrasyonda % 60 olarak bulunmuştur [18].

Ferreira, yumuşak çeliğin korozyonuna L-askorbik asidin inhibitör olarak etkisini incelemiştir. L-askorbik asit(C vitamini) kolaylıkla temin edilebilir, çevreye zararsız ve suda çözünebilir bir korozyon inhibitörüdür. Yumuşak çeliğin korozyonu üzerinde L-askorbik asidin etkisi pH'sı 2-6 arasında olan çözeltelerde elektrokimyasal ve ağırlık kaybı teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Maksimum inhibitör etkinliği $1 \times 10^{-3} mol/dm^3$ L-askorbik asit konsantrasyonunda, pH'sı 4 olan çözeltide %69 olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjileri inhibitörsüz ortamda 49,7 kJ/mol, inhibitörlü ortamda 65,7 kJ/mol bulunmuştur. L-askorbik asidin karma inhibitör olduğu belirlenmiştir [19].

Bommersbach ve ark. yaptığı bu çalışma endüstriyel kesme akışkanları için formüle edilmiş, çevreyle dost korozyon inhibitörlerinin karakterizasyonunu içermektedir. Polarizasyon ölçümleri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri ile herbiri 100 ppm olacak şekilde Na_2SO_4 , Na_2CO_3 ve NaCl karışımından oluşan ortamda çalışılmıştır. İnhibitör olarak tetral amin ve karboksilik asit gibi çevreyle dost, insan ve çevre sağlığına zarar vermeyen inhibitörler kullanılmıştır. İnhibitörün koruma etkisine etki eden faktörlerin, önem sırasına göre inhibitör konsantrasyonu, daldırma süresi ve sıcaklık olduğu bulunmuştur [20].

Guannan Mu, Xianghong Li'nin çalışmasında H_2SO_4 içindeki soğuk sinterlenmiş çeliğin korozyonunun önlenmesi araştırılmıştır. Tween20 inhibitörüyle 0,5-0,7 M H_2SO_4 içindeki soğuk sinterlenmiş çeliğin korozyonunun önlenmesi için ağırlık kaybı ve potansiyodinamik polarizasyon metodlarıyla çalışılmıştır. İnhibisyon verimi, inhibitör konsantrasyonu arttıkça artmış, asit konsantrasyonu arttıkça azalmıştır. İnhibitörün metal yüzeyinde fiziksel adsorpsiyonla tutulduğu ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca korozyona sıcaklığın etkisi araştırılmış, 30-60 °C aralığında 4 sıcaklıkta çalışılmış ve adsorpsiyon ısı hesaplanmıştır. Polarizasyon eğrisi göstermiştir ki; Tween20, H_2SO_4 içinde katodik tip bir inhibitördür [21].

Abd El-Maksoud ve Fouda tarafından asidik ortamda karbon çeliğinin korozyonunun önlenmesi için inhibitör olarak piridin türevleriyle çalışılmıştır. 2M HCl içinde ağırlık kaybı, elektrokimyasal polarizasyon (potansiyodinamik metod, Tafel ekstrapolasyonu) metodlarıyla çalışılmıştır. İnhibisyon etkisinin genellikle inhibitörün yapısına ve konsantrasyonuna bağlı olduğu Tafel ekstrapolasyonu ile belirlenmiştir. Potansiyodinamik metod ve ağırlık kaybı tekniği bu bileşiklerin iyi inhibitörler olduğunu göstermiştir. Sonuçlara göre piridin halkası önemli rol oynamaktadır. İnhibisyon adsorpsiyon yoluyla gerçekleşmiştir. Bileşiklerin karbon çeliği üzerindeki adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu gözlenmiş ayrıca bu inhibitörlerin karma inhibitörler olduğu görülmüştür [22].

Rahim çalışmasında H_2SO_4 ortamında anodik ve katodik polarizasyon eğrilerini kullanarak çeliğin korozyonunu incelemiştir. Amino asitlerin korozyon hızını düşürmede kritik bir konsantrasyona sahip olduklarını bulmuştur. Buna göre 1×10^{-4} M amino asit konsantrasyonunun üzerine çıkıldığında korozyon hızı artmıştır. Kükürt içeren amino asitlerde ise korozyon hızı önemli ölçüde düşmüştür. Amino asit molekülleri metal yüzeyinde tek tabaka halinde adsorbe olmuştur ve adsorpsiyon 30°C sıcaklıkta Temkin izotermine göre gerçekleşmiştir. Sıcaklığın etkisini

incelemek amacıyla 20-60°C sıcaklık aralığında çalışılmış ve aktivasyon enerjileri hesaplanmış, 42-49kJ/mol arasında değerler elde edilerek amino asitlerin asit çözeltilerinde çeliğin korozyonunu önlediği belirlenmiştir [23].

Silva ve ark. sistenin 1mol H₂SO₄ çözeltisi içindeki 304L paslanmaz çeliğinin korozyonunun önlenmesindeki etkisini belirlemek için potansiyel ölçümleri, anodik polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanarak çalışmışlardır. Elektrokimyasal ölçümlerde 10⁻⁶-10⁻⁴ mol/l konsantrasyon aralığı gibi düşük sisten konsantrasyonlarında sisteinsiz ortamdaki davranışlar gözlenmiş ve metal pasifleşmiştir. Bununla birlikte 10⁻⁴-10⁻² mol/l aralığı gibi daha yüksek sisten konsantrasyonlarında korozyon potansiyeli daha negatif değerlere kaymıştır. Anodik polarizasyon eğrilerinde aktif bir bölge belirlenmiştir. EIS ölçümleri de polarizasyon direncinin düştüğünü göstermiştir. Bu sonuç göstermiştir ki yüksek inhibitör konsantrasyonlarında 304L paslanmaz çeliği elektrokimyasal olarak aktifleşmekte, pasif tabaka çözünmekte ve paslanmaz çelikte anodik çözünme meydana gelmektedir. Çünkü kuvvetli oksidanların bulunduğu ortamda sisten sisteik aside dönüşebilmektedir[24].

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Kullanılan Maddeler

- a. 304 Paslanmaz Çelik
- b. %37'lik HCl
- c. Saf su
- d. Standart kalomel elektrot (SCE)
- e. Platin elektrot

3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

- a. Taramalı Potansiyostat
- b. Dijital Multimetre DM - 7241
- c. Grafik Kaydedici Cihaz
- d. Su Zımparası
- e. pH – Metre
- f. Deney (korozyon) Hücresi: 300 ml'lik beher,
- g. Termostatlı ısıtıcı manyetik karıştırıcı

3.3. Kullanılan Elektrolitler

Amino Asitler

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

3.4. Deney Elektrotlarının Hazırlanması

Deneylerde çalışma elektrodu olarak 304 paslanmaz çelik kullanılmıştır. 304 Paslanmaz çeliğin kimyasal bileşimi kütlece, % 0,44Si, %0,07 Mo, %18,88 Cr, %2,6Mn, %8,2 Ni, %0,6 S ve %69,2 Fe şeklindedir.

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

3.5. Deneylerin Yapılışı

Hazırlanan çelik elektrodun potansiyeli, her bir çözeltide kalomel elektrotla karşı ölçüldükten sonra ± 300 mV aralığında potansiyel – akım eğrileri potansiyostatik yöntemle elde edilmiştir. Elde edilen akım – potansiyel eğrilerinden yararlanılarak, daha önce açıklanan yöntemlerle (Bölüm2) korozyon hızları ve her bir ortam için inhibitör etkileri belirlenmiştir.

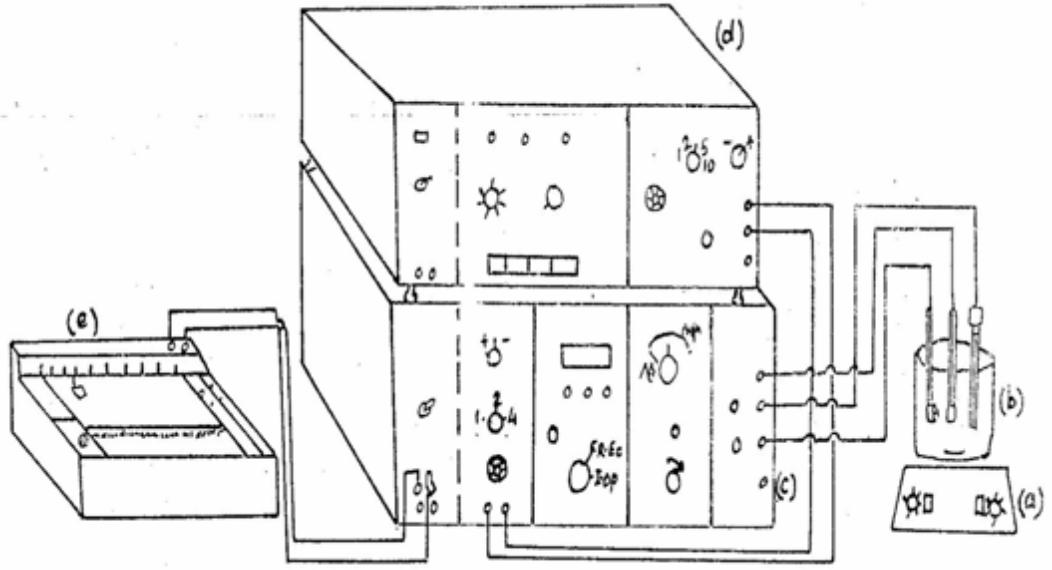
Potansiyostatik yöntemle akım potansiyel eğrilerinin elde edilebilmesi için kullanılan düzenek Şekil 3.1’de gösterilmektedir.

Deney hücresi olarak 300 ml' lik beher kullanılmıştır. Beher, damıtık su ile hazırlanan çözeltiler ile doldurulmuştur. Behere çalışma elektrodu olarak hazırlanan paslanmaz çelik elektrot, karşı elektrot görevini yapan platin levha elektrot ve referans elektrot olan kalomel elektrot yerleştirilmiştir. Çalışma elektrodu ile platin elektrot yüzeyleri karşılıklı gelecek şekilde belirli uzaklıkta, kalomel elektrot ise çalışma elektroduna olabildiğince yakın yerleştirilmiştir. Elektrotlar potansiyostata ilgili yerlerinden bağlanarak devre kurulmuştur. Tüm deneylerde elektrotların çözelti içindeki konumu sabit tutulmaya çalışılmıştır. Deneyler 20, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıkta ve atmosfere açık olarak yapılmış ve çözelti manyetik karıştırıcı yardımıyla sabit bir hızla karıştırılmıştır. Sıcaklık, termostatlı ısıtıcılı manyetik karıştırıcı yardımıyla sabit tutulmuştur.

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

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

Tüm deneyler sonuçların doğruluğunu kontrol amacı ile iki defa tekrarlanmıştır.



Şekil 3.1. Deney düzeneği

4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, asidik ortamda 304 paslanmaz çeliğin korozyonunu önlemek amacıyla, 20 °C sıcaklıkta, kütlece %0,5'lik hidroklorik asit (HCl) çözeltisine 1000 ppm konsantrasyonda çeşitli inhibitörler eklenmiş, korozyon hızları ve inhibitör verimleri bulunmuştur. Çalışılan inhibitörler birer aminoasit olan L-arjinin, L-metionin, L-asparjin monohidrat, L-histidin, L-leucin, L-valin , D-alanin, D-fenilalanin, glicine(glisin), D-L-aspartik asit, L-cystin(L-sistin), L-cystein hydrochlorid monohidrat (L-sistein hidroklorür monohidrat), N-acetyl-L-cystein(N-asetil-L-sistein)'dir.

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

Yapılan bu çalışmada ısı kazanlarında oluşan kireçlenmenin kimyasal temizliği sırasında oluşan korozyonun önlenmesi amaçlanmıştır. Isı kazanlarının kimyasal temizliği işleminde inhibitörlü asitler kullanılır. En yaygın olarak kullanılan asit, hidroklorik asittir [2]. Kazanlardaki kireci çözme yöntemlerinden biri 60°C sıcaklıkta, kütlece %5 HCl çözeltisi kullanmaktır. Bu amaçla kütlece %0,5 HCl ortamında paslanmaz çeliğin korozyon hızı, elektrokimyasal korozyon hızı ölçüm teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Çalışılan asit çözeltisinin konsantrasyonu harcanan inhibitör miktarını azaltmak amacıyla düşürülmüştür. Son olarak yapılan deneylerde, %5 HCl ortamında inhibitör miktarının 10 katı kullanılarak, %0,5 HCl ortamında yapılan çalışmalardan elde edilen inhibitör verimine yakın bir değer bulunmuştur. Yaklaşık olarak aynı verim için asit/inhibitör konsantrasyon oranı aynı bulunmuştur.

Çizelgelerde verilen korozyon akımı (I_{cor}) ve inhibitör verimi (IV) ifadelerinde 1 nolu değerler katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline

ekstrapolasyonu yöntemiyle, 2 nolu değerler lineer polarizasyon direnci yöntemiyle ölçülen korozyon hızı ve inhibitör verimini ifade etmektedir.

Bazı deney sonuçlarında inhibitör konsantrasyonun artmasına karşın verimin düşmesi çukur korozyonu oluşumu ile açıklanabilir. İnhibitörün metal yüzeyinde homojen bir şekilde adsorplanamaması çukur korozyon oluşumuna sebep olabilir.

İnhibisyon adsorpsiyonla gerçekleştiği için adsorpsiyon izotermi çizilerek metal yüzeyindeki inhibitör adsorpsiyonunun hangi adsorpsiyon izotermine göre gerçekleştiği belirlenmiştir.

4.1. Paslanmaz Çeliğin %0,5 HCl Çözeltisindeki Korozyon Parametreleri

%0,5 HCl içeren sulu çözeltide paslanmaz çeliğin korozyon parametrelerini belirlemek üzere bu ortamda potansiyostatik yöntemle anodik, katodik potansiyel eğrileri ve polarizasyon direnci eğrileri elde edilmiştir. Bu deneyler 20 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C için tekrarlanmıştır. Akım-potansiyel eğrilerinden yararlanılarak çizilen katodik, anodik Tafel eğrileri Şekil 4.1., lineer polarizasyon direnci eğrisi ise Şekil 4.2.'de verilmiştir. Bu şekillerden yararlanılarak belirlenen korozyon parametreleri Çizelge 4.1.'de yer almaktadır. Çizelgeden görüldüğü gibi 20°C' de korozyon hızı 0,52 mA iken 60 °C' de 1,58 mA' dir. Bu sonuçlar sıcaklık arttıkça korozyon potansiyelinin negatif değerlere kaydığını ve korozyon hızının arttığını göstermektedir.

Deney elektrotlarının hazırlanmasında 1 cm çapında silindirik paslanmaz çelik çubuk kullanılmıştır. Kullanılan çalışma elektrodunun yüzey alanı 0,785cm²'dir. Bulunan akım değerleri yüzey alanına bölünerek akım yoğunluğu değerleri elde edilebilir.

Diğer kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi korozyon hızının sıcaklıkla değişimi Arrhenius eşitliğiyle verilir.

Arrhenius Eşitliği:

$$I = k \exp(-E_a/RT) \quad (4.1)$$

$$\ln I = -E_a/RT + \ln k$$

I =korozyon hızı (A)

E_a = aktivasyon enerjisi (J/mol)

T = sıcaklık (K)

k = sabit

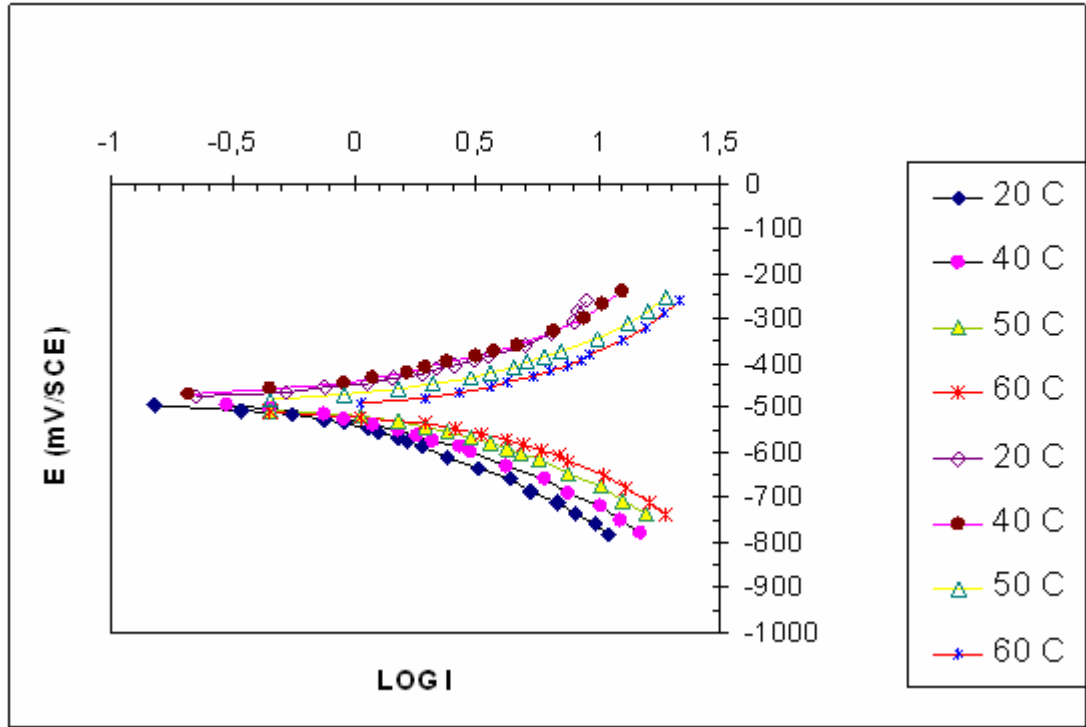
R = genel gaz sabiti (8,314 J/mol K)

$\ln I - 1/T$ grafiğinin eğimi aktivasyon enerjisini verir. Paslanmaz çeliğin korozyonu ile ilgili olarak aktivasyon enerjisinin belirlenmesi amacıyla çizilen $\ln I - 1/T$ grafiği Şekil 4.3' de verilmiştir. Bu doğrunun eğiminden E_a bulunmuştur.

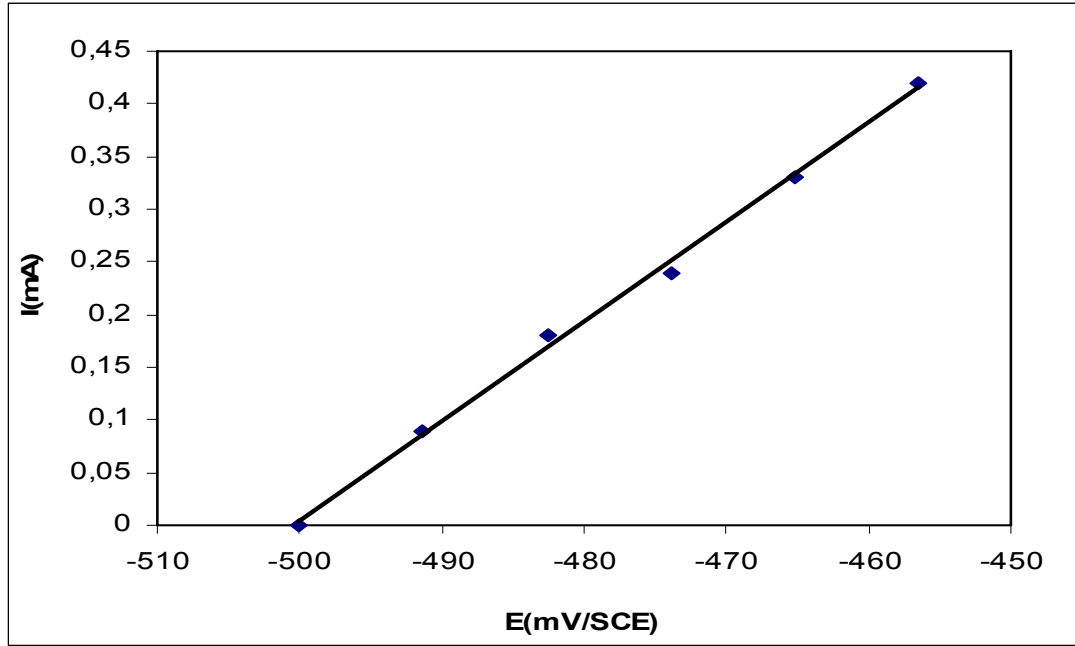
Eşitlik (4.1)'den paslanmaz çeliğin kütlece %0,5'lik hidroklorik asit (HCl) çözeltisi içinde belirlenen aktivasyon enerjisi $E_a = 22\,626$ j/mol 'dür.

Çizelge 4.1. Kütlece %0,5 HCl ortamında değişik sıcaklıklarda paslanmaz çeliğin korozyon parametreleri

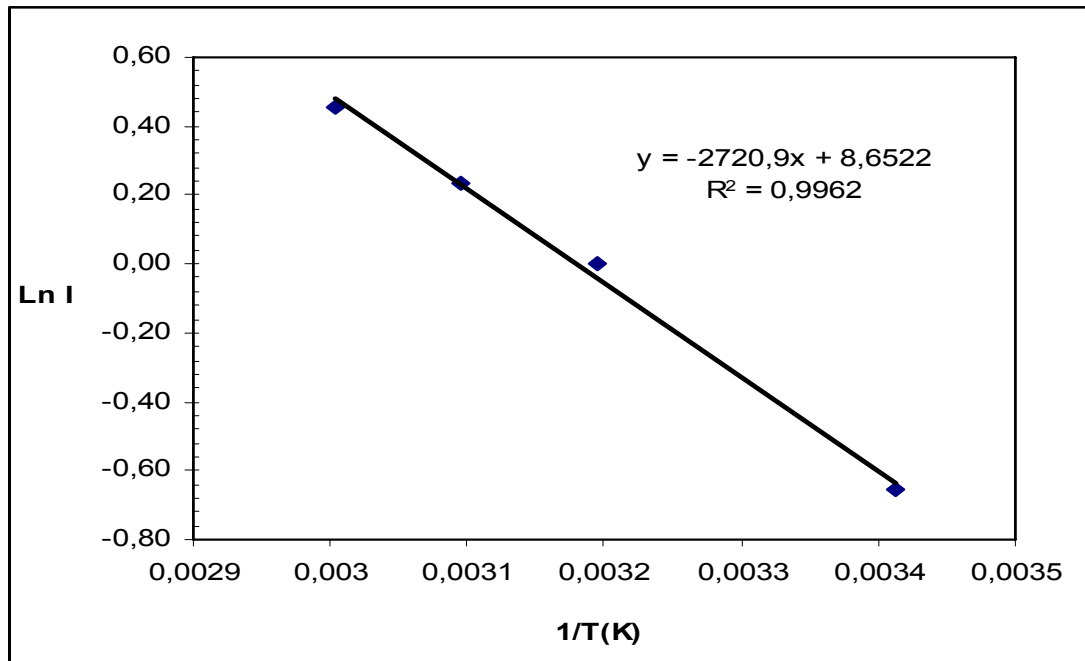
Sıcaklık (° C)	pH	E _{cor} (mV/SCE)	β _a (mV)	β _c (mV)	I _{cor1} (mA)	R _p (ohm)	I _{cor2} (mA)
20	1,3	-485	183	121	0,52	40	0,79
40	0,8	-480	111	247	1,00	28	1,20
50	0,7	-495	181	193	1,26	22	1,88
60	0,4	-500	167	177	1,58	14	2,67



Şekil 4.1. Paslanmaz çeliğin kütlece %0,5'lik hidroklorik asit (HCl) çözeltisi içinde elde edilen anodik ve katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.2. Paslanmaz çeliğin kütlece %0,5'lik hidroklorik asit (HCl) çözeltisi içinde 20°C sıcaklıkta elde edilen lineer polarizasyon eğrisi



Şekil 4.3. Paslanmaz çeliğin kütlece %0,5'lik hidroklorik asit (HCl) çözeltisi içinde $\ln I$ - $1/T$ grafiği

4.2. 1000 ppm İnhibitör İçeren %0,5 HCl Çözeltisindeki İnhibitör Verimleri

304 paslanmaz çeliğinin korozyonunu önlemek amacıyla, 20 °C sıcaklıkta, kütlece %0,5'lik hidroklorik asit (HCl) çözeltisine 1000 ppm konsantrasyonda çeşitli inhibitörler eklenmiş, yapılan potansiyometrik ölçümler sonucunda Çizelge 4.2.'de verilen korozyon hızları ve inhibitör verimleri bulunmuştur. Çizelgeden görüldüğü gibi, verimleri yüksek bulunan aminoasitler ; L-metionin, L-asparjin monohidrat, L-histidin, D-alanin, D-L-aspartik asit, L-sistin, L-sistein hidroklorür monohidrat, N-asetil-L-sistein'dir. Daha sonra İnhibitör verimi yüksek olan maddelerle inhibitör konsantrasyonu ve sıcaklık değiştirilerek deneyler yapılmış ve yüksek sıcaklıklarda korozyonu daha iyi önleyebilen inhibitörler tesbit edilmiştir.

Korozyon hızları, katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ve lineer polarizasyon direnci yöntemiyle belirlenmiştir.

Deney sonuçlarının değerlendirilmesi, katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemiyle elde edilen sonuçlara göre yapılmıştır.

Çizelge 4.2. Kütlege %0,5 HCl ortamında 20 °C sıcaklıkta 1000 ppm sabit aminoasit konsantrasyonunda paslanmaz çeliğin korozyon parametreleri

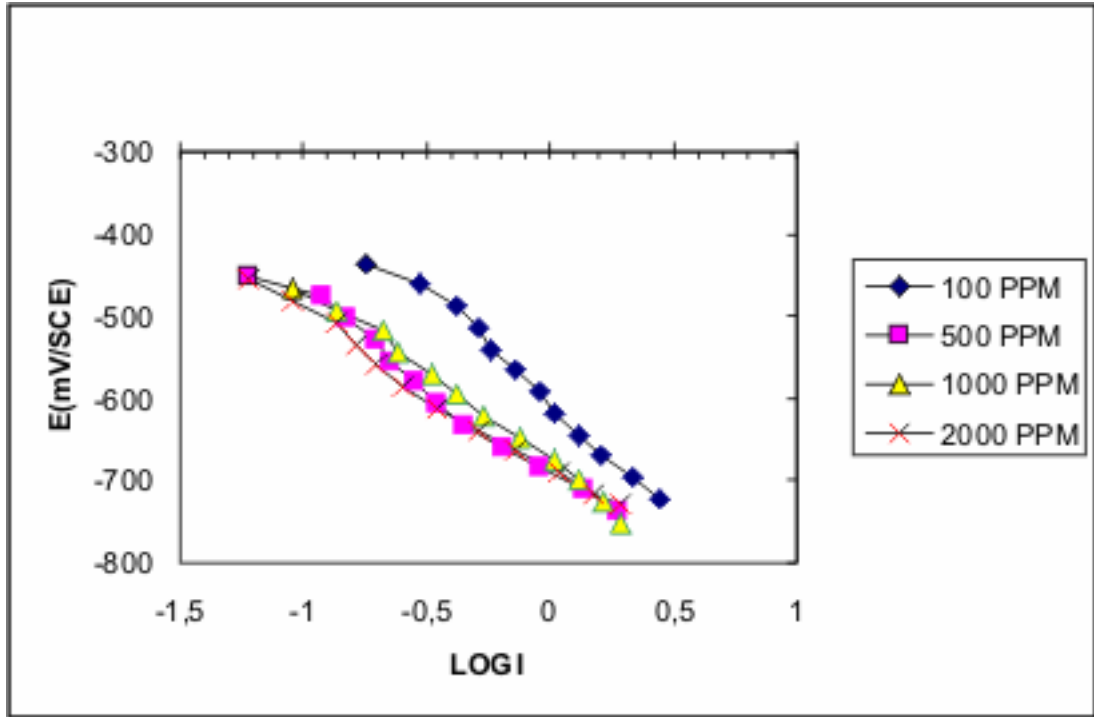
İnhibitör Adı	E_{cor} (mV/SCE)	β_a (mV)	β_c (mV)	R_p (ohm)	I_{cor1} (mA)	I_{cor2} (mA)	(IV1) %	(IV2) %
L-arjinin	-485	118	217	63	0,35	0,52	33	34
L-metionin	-440	84	218	145	0,09	0,18	83	77
L-asparjin monohidrat	-485	117	199	49	0,20	0,65	62	-
L-histidin	-510	149	187	100	0,25	0,36	52	54
L-leucin	-470	100	171	64	0,29	0,42	45	47
L-valin	-525	219	206	64	0,52	0,72	0	-8
D-alanin	-510	145	181	46	0,16	0,76	69	-
D-fenilalanin	-530	213	200	22	0,63	2,01	-21	-
Glisin	-500	147	190	39	0,32	0,91	38	-
D-L-aspartik asit	-515	224	159	86	0,25	0,47	52	41
L-sistin	-450	171	168	84	0,25	0,40	52	49
L- sistein hidroklorür monohidrat	-480	148	191	93	0,25	0,58	52	50
N-asetil-L- sistein	-395	128	223	667	0,10	0,05	81	93

4.3. L-Metionin

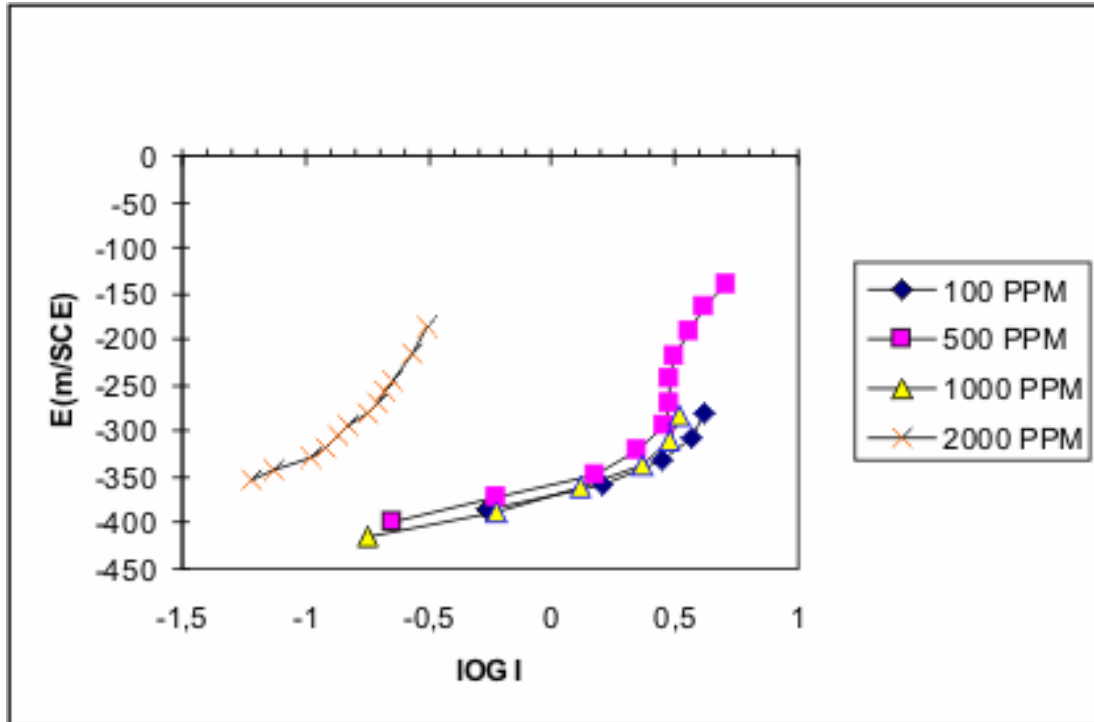
L-metioninin, 20 °C sıcaklıkta, kütlece %0,5'lik HCl çözeltisi içindeki paslanmaz çeliğin korozyonunu önlemedeki etkinliğini belirlemek amacıyla ortama 100–2000ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda L-metionin ilave edilmiştir. Bu çözeltilerle yapılan potansiyostatik ölçümlerin sonucunda Şekil 4.4. ve Şekil 4.5. 'deki polarizasyon eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3. 'de verilmiştir.

Bu sonuçlara göre, İnhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon hızı düşmüş, inhibitör verimi artmıştır. Verim, 1000 ppm konsantrasyonda %83, 2000 ppm konsantrasyonda %90 olarak elde edilmiştir. Bu konsantrasyonlarda 40, 50, 60 °C gibi yüksek sıcaklıklarda deneyler yapılmış ve sıcaklık arttıkça verim düşmüştür. 40 °C sıcaklıkta 3000ppm L-metionin konsantrasyonu ile de ölçüm yapılmış ancak konsantrasyon artışına rağmen verimin 1000 ppm 'deki verimle aynı olduğu gözlenmiş, konsantrasyon artmasına rağmen verim düşmüş, dolayısıyla çalışmalara 1000 ppm ve 2000ppm' lik konsantrasyonlarla devam edilmiştir. Konsantrasyon artışına rağmen verimin düşmesi, inhibitörle çözeltinin kompleks oluşturması ve çukur korozyon oluşması ihtimali ile açıklanabilir.

Ayrıca adsorpsiyon izotermi çizilerek Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğu görülmüştür (Şekil 4.6). Daha sonra elde edilen sonuçlardan aktivasyon enerjilerini hesaplamak amacıyla 2000ppm konsantrasyon için Şekil 4.7' de verilen $\ln I - 1/T$ grafiği çizilmiş ve E_a (aktivasyon enerjisi) Eş.4.1'e göre hesaplanmıştır. Paslanmaz çeliğin kütlece %0,5'lik HCl + 2000 ppm L-metionin çözeltisi içinde belirlenen aktivasyon enerjisi $E_a = 59\,234$ j/mol 'dür. Aktivasyon enerjisi değerinin inhibitörsüz ortamdan daha yüksek olması koruma sağlandığını göstermiştir.



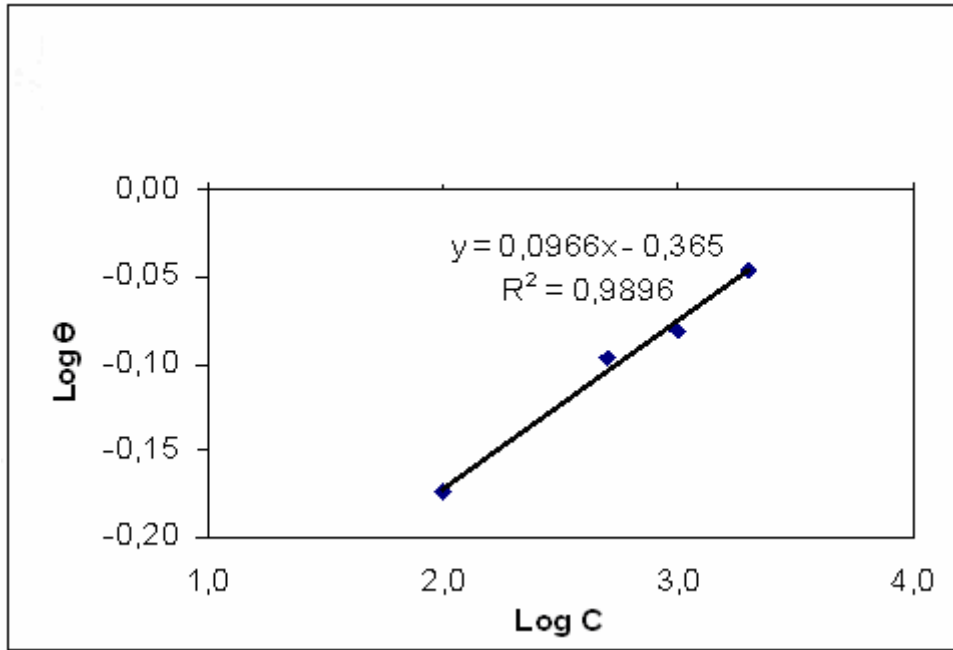
Şekil 4.4. Paslanmaz çeliğin %0,5'lik HCl ortamında değişen L-metioninin konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



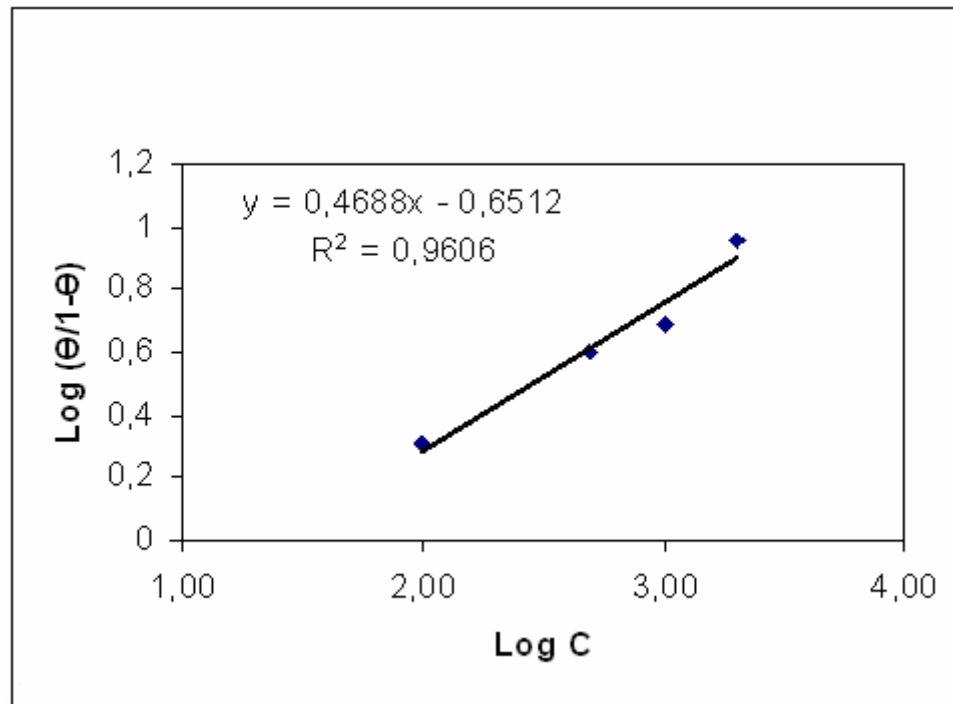
Şekil 4.5. Paslanmaz çeliğin %0,5'lik HCl ortamında değişen L-metioninin konsantrasyonlarında elde edilen anodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.3. %0,5'lik HCl ortamında L-metioninin konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

L-metionin kons. (ppm)	T=20°C					T=40°C					T= 50 °C					T=60° C				
	Ecor mV	I1 mA	IV1 %	I2 mA	IV2 %	Ecor mV	I1 mA	IV1 %	I2 mA	IV2 %	Ecor mV	I1 mA	IV1 %	I2 mA	IV2 %	Ecor mV	I1 mA	IV1 %	I2 mA	IV2 %
100	-410	0,17	67	0,69	13															
500	-425	0,10	80	0,2	75															
1000	-440	0,09	83	0,18	77	-540	0,63	50	0,58	52	-470	0,22	82			-475	0,50	68		
2000	-430	0,05	90	0,11	86	-450	0,22	78	0,23	81	-405	0,40	69	0,96	63	-475	1,00	37	1,33	49
3000						-400	0,50	50	0,36	70										

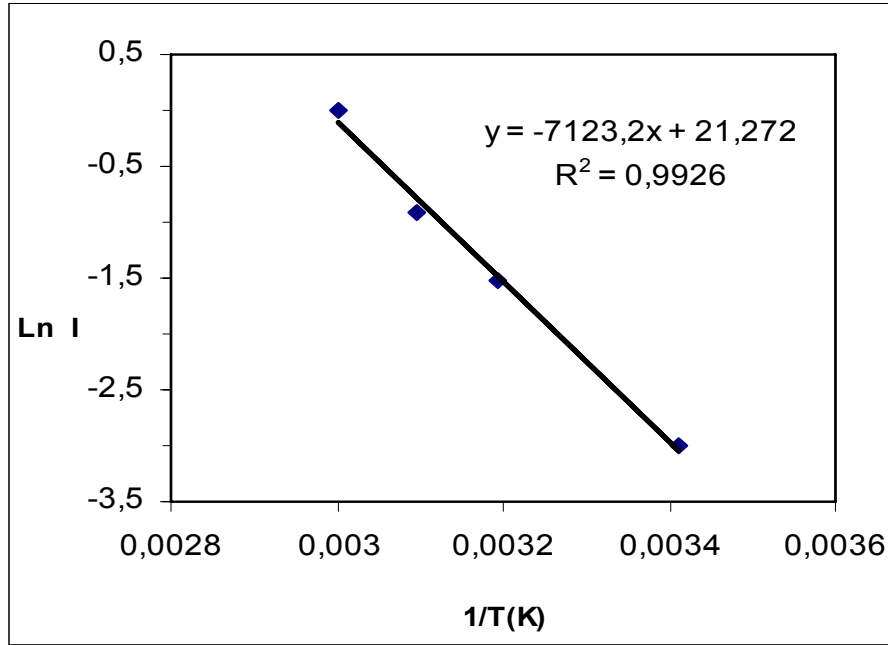


(a)



(b)

Şekil 4.6. a) L-metionin Freundlich adsorpsiyon izotermi grafiği
b) L-metionin Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği



Şekil 4.7. Paslanmaz çeliğin kütlece %0,5'lik HCl + 2000 ppm L-metionin çözeltisi içinde Ln I-1/T grafiği

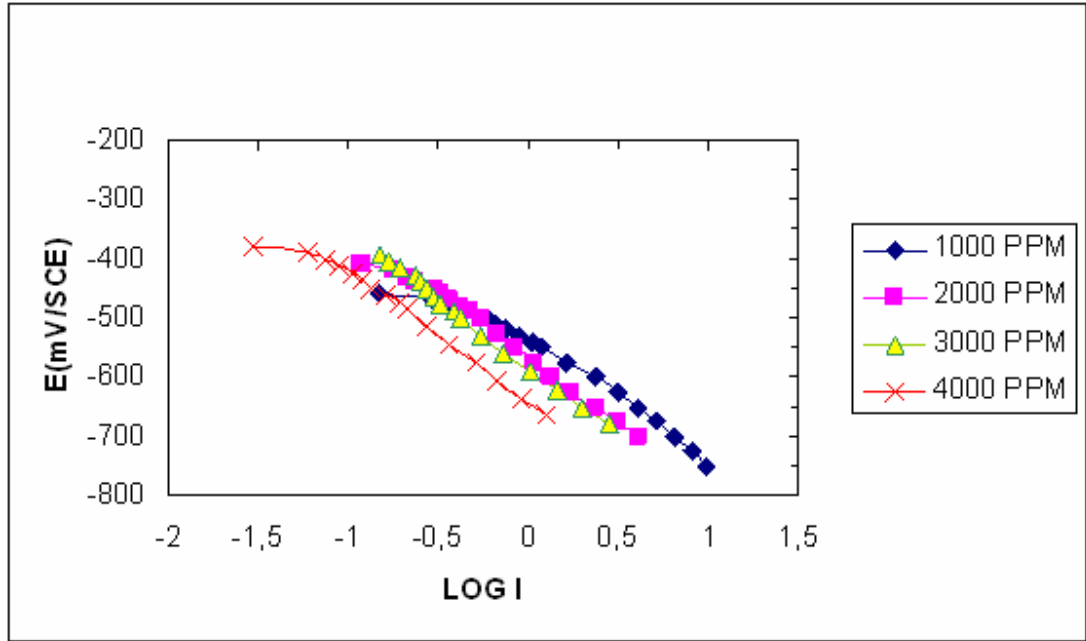
4.4. L-Sistin

L-sistin , 20 °C sıcaklıkta, kütlece %0,5'lik HCl çözeltisi içindeki paslanmaz çeliğin korozyonunu önlemedeki etkinliğini belirlemek amacıyla ortama 100–4000ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda L-sistin ilave edilmiştir. Bu çözeltilerle yapılan potansiyometrik ölçümlerin sonucunda Şekil 4.8. ve Şekil 4.9.' daki polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Bu deneylere ait sonuçlar Çizelge 4.4. 'de verilmiştir.

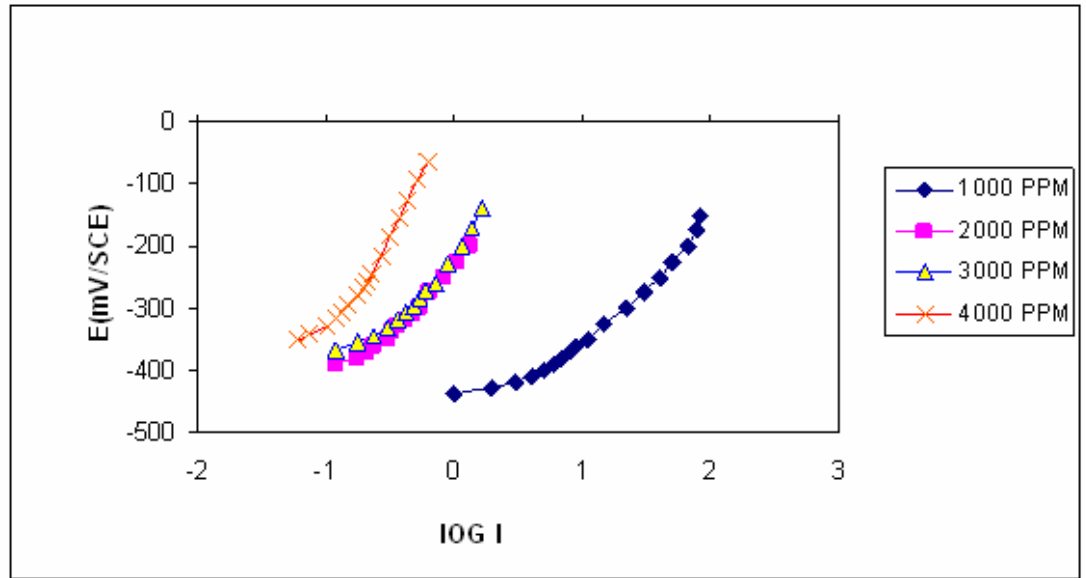
Bu sonuçlara göre, İnhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon hızı düşmüş, inhibitör verimi artmıştır. 40, 50, 60 °C gibi yüksek sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Sıcaklık arttıkça verim düşmüştür. Verim, 3000 ppm konsantrasyonda 60 °C sıcaklıkta bile %68 olarak elde edilmiştir.

Ayrıca adsorpsiyon izotermi çizilerek adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğu görülmüştür (Şekil 4.10).

Daha sonra, elde edilen sonuçlardan aktivasyon enerjilerini hesaplamak amacıyla 1000 ppm konsantrasyon için Şekil 4.11’de verilen $\ln I-1/T$ grafiği çizilmiş ve E_a (aktivasyon enerjisi) Eş.4.1’e göre hesaplanmıştır. Paslanmaz çeliğin kütlece %0,5’lik HCl + 1000 ppm L-sistin çözeltisi içinde belirlenen aktivasyon enerjisi $E_a = 70160 \text{ J/mol}$ ’dür. Aktivasyon enerjisi değerinin inhibitörsüz ortamdan daha yüksek olması koruma sağlandığını göstermiştir.



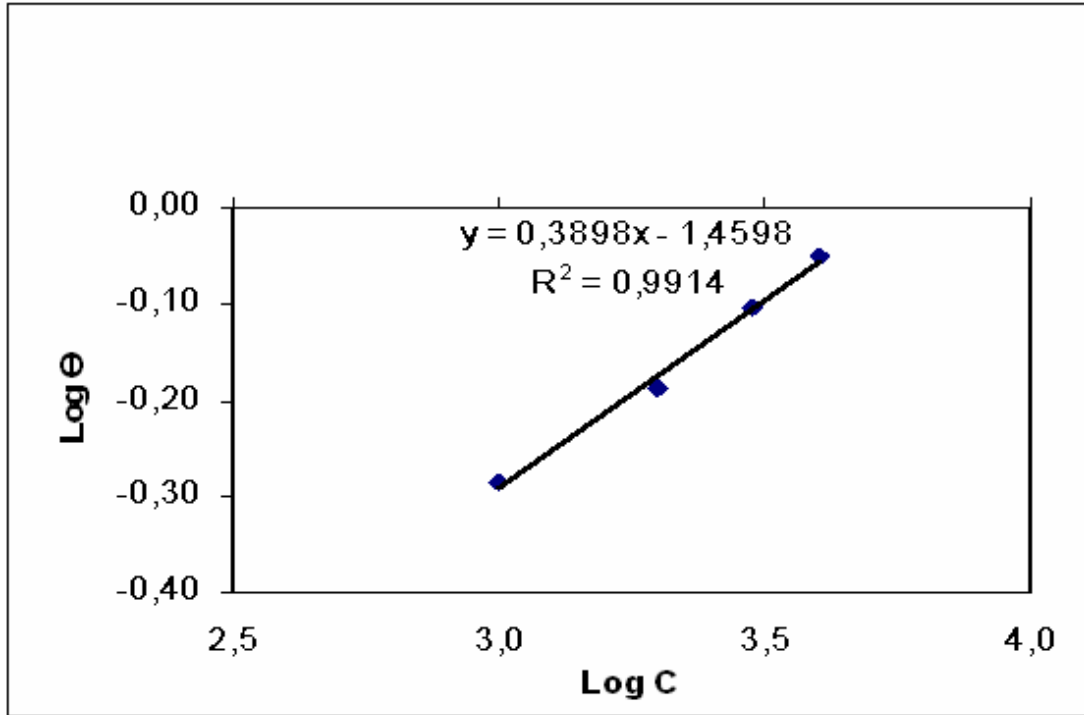
Şekil 4.8. Değişen L-sistin konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



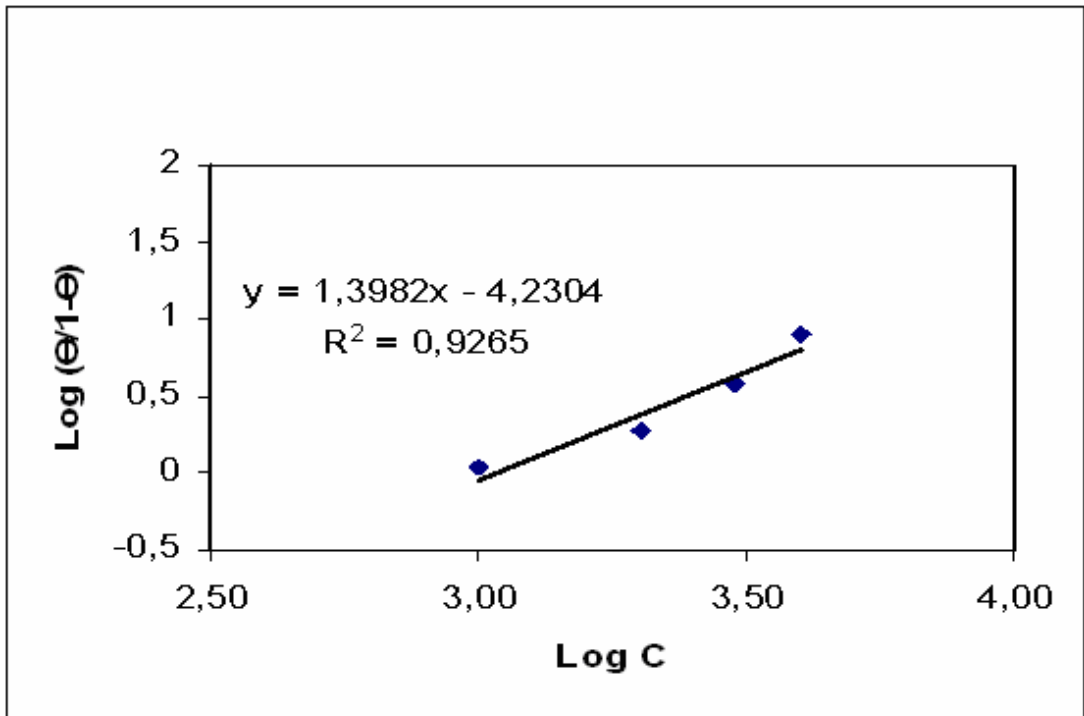
Şekil 4.9. Değişen L-sistin konsantrasyonlarında elde edilen anodik polarizasyon eğrileri

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

L-sistin kons. (ppm)	T=20°C					T=40 °C					T= 50 °C					T=60 °C				
	Ecor (mV)	I1 (mA)	IV1 (%)	I2 (mA)	IV2 (%)	Ecor (mV)	I1 (mA)	IV1 (%)	I2 (mA)	IV2 (%)	Ecor (mV)	I1 (mA)	IV1 (%)	I2 (mA)	IV2 (%)	Ecor (mV)	I1 (mA)	IV1 (%)	I2 (mA)	IV2 (%)
1000	-450	0,25	52	0,43	46	-400	0,25	75			-430	0,63	50			-470	1,26	20		
2000	-400	0,18	65	0,24	70															
3000	-460	0,11	79	0,19	76	-350	0,13	87	0,24	80	-395	0,25	80	0,4	77	-390	0,5	68	1,00	63
4000	-365	0,06	89			-335	0,28	72	0,20	83										

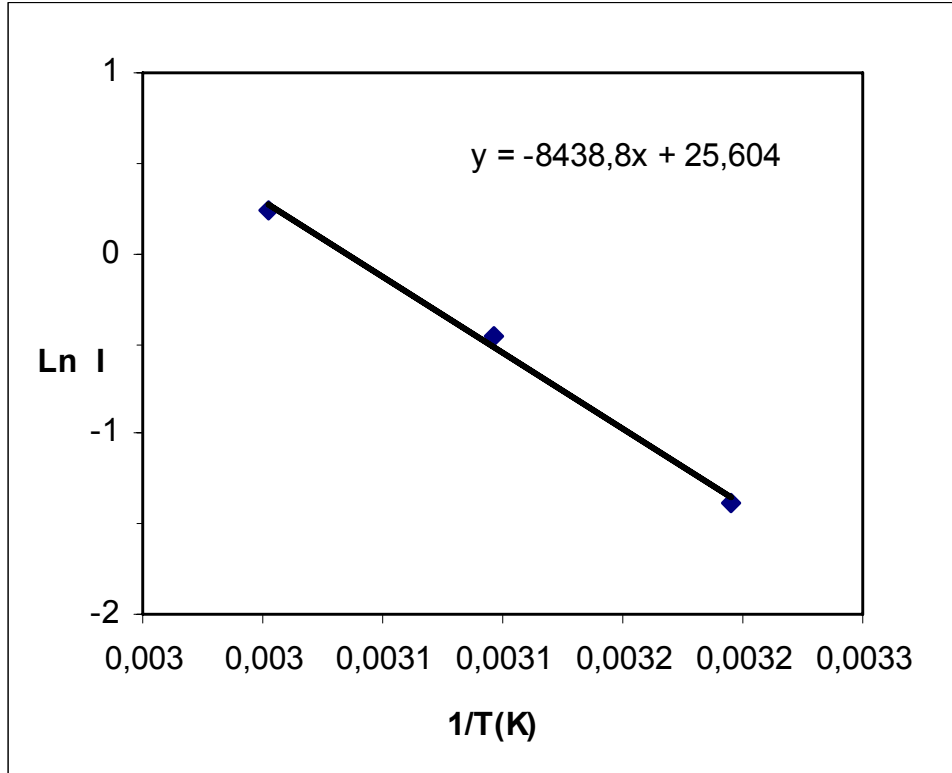


(a)



(b)

Şekil 4.10. a) L-sistin Freundlich adsorpsiyon izotermi grafiği
b) L-sistin Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği



Şekil 4.11. Paslanmaz çeliğin kütlece %0,5'lik HCl + 1000 ppm L-sistin çözeltisi içinde $\text{Ln } I$ - $1/T$ grafiği

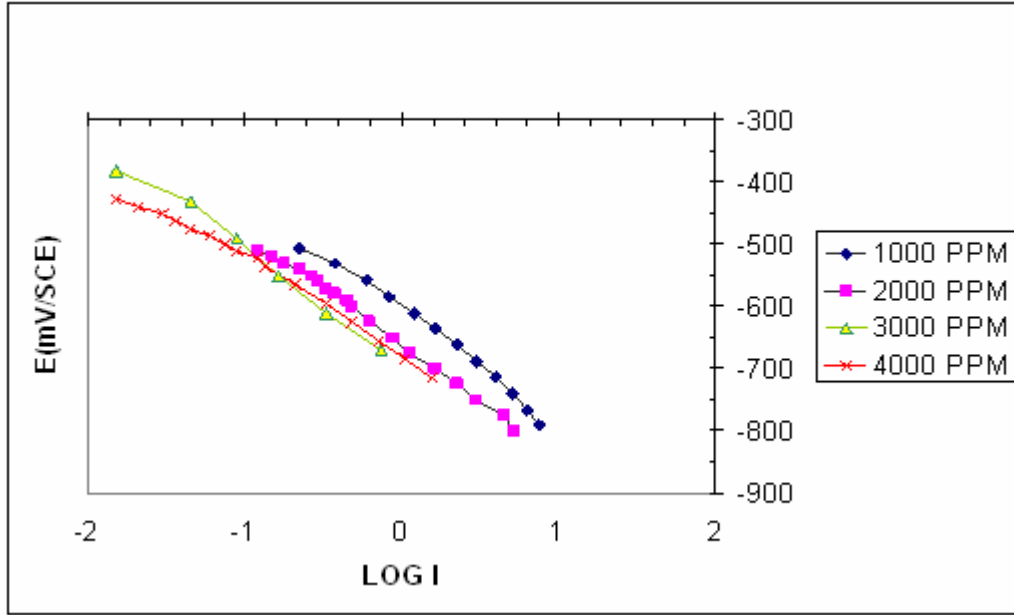
4.5. L-Sistein hidroklorür monohidrat

L-Sistein hidroklorür monohidratın, 20 °C sıcaklıkta, kütlece %0,5'lik HCl çözeltisi içindeki paslanmaz çeliğin korozyonunu önlemedeki etkinliğini belirlemek amacıyla ortama 100–4000ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda L-Sistein hidroklorür monohidrat ilave edilmiştir. Bu çözeltilerle yapılan potansiyometrik ölçümlerin sonucunda Şekil 4.12. ve Şekil 4.13. deki polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Şekil 4.14. de lineer polarizasyon eğrisi verilmiştir.

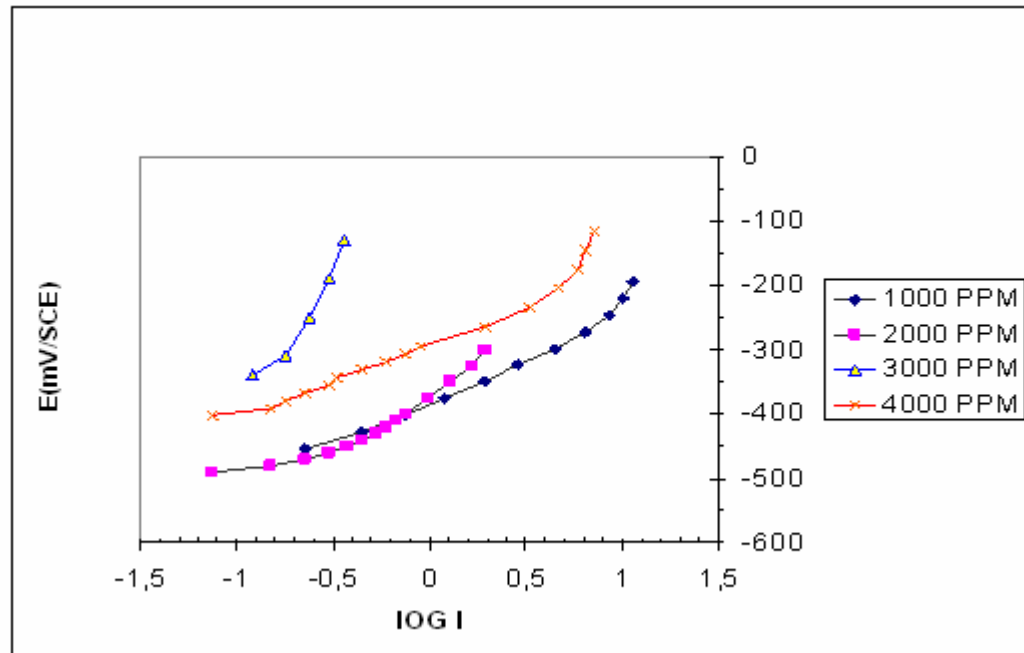
Bu sonuçlara göre, İnhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon hızı düşmüş, inhibitör verimi artmıştır. Verim, 3000 ppm konsantrasyonda %96 olarak elde edilmiştir. Bu yüksek verimden yola çıkarak 40, 50, 60 °C gibi yüksek sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Sıcaklık arttıkça verim düşmüştür. Ancak 60 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta bile %60 verim elde edilmiştir. Bu deneylere ait sonuçlar Çizelge 4.5.'de verilmiştir.

Ayrıca adsorpsiyon izotermi çizilerek Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğu görülmüştür (Şekil 4.15.).

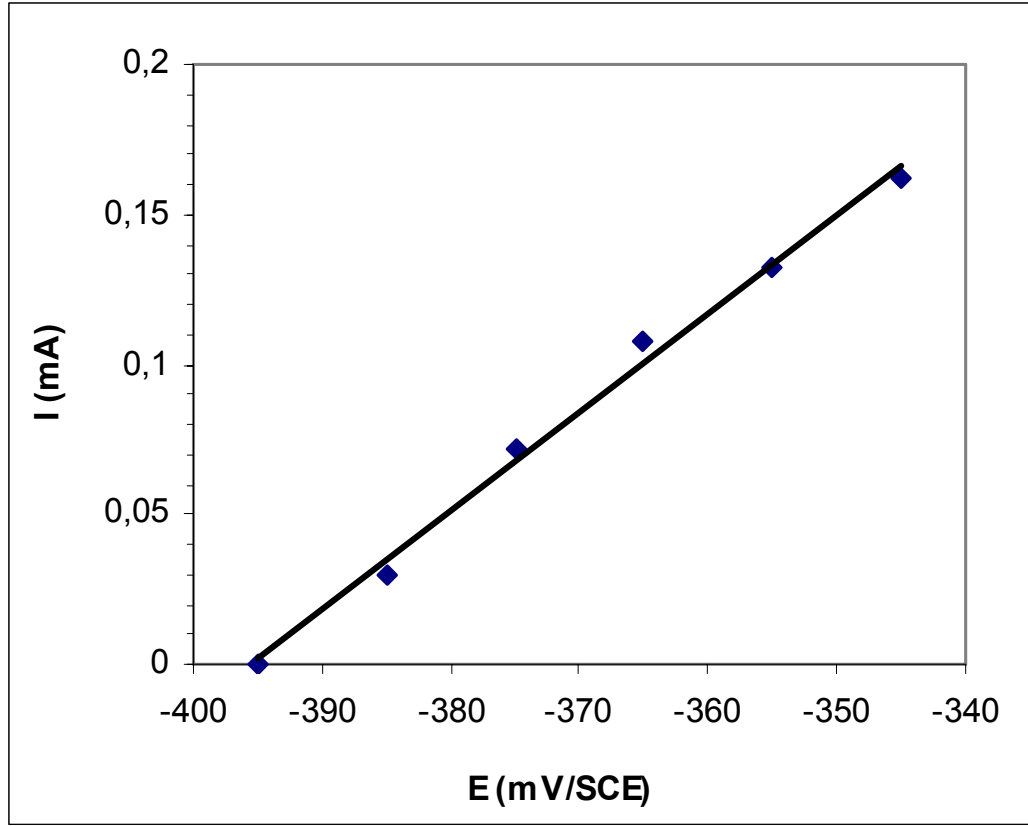
Daha sonra elde edilen sonuçlardan aktivasyon enerjilerini hesaplamak amacıyla 3000 ppm konsantrasyon için Şekil 4.16.' da verilen $\ln I-1/T$ grafiği çizilmiş ve E_a (aktivasyon enerjisi) Eş.4.1'e göre hesaplanmıştır. Paslanmaz çeliğin kütlece %0,5'lik HCl + 3000 ppm L-sistein hidroklorür.monohidrat çözeltisi içinde belirlenen aktivasyon enerjisi $E_a=72108 \text{ j/mol}$ 'dür. Aktivasyon enerjisi değerinin inhibitörsüz ortamdan daha yüksek olması koruma sağlandığını göstermiştir.



Şekil 4.12. Değişen L-sistein hidroklorür monohidrat konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



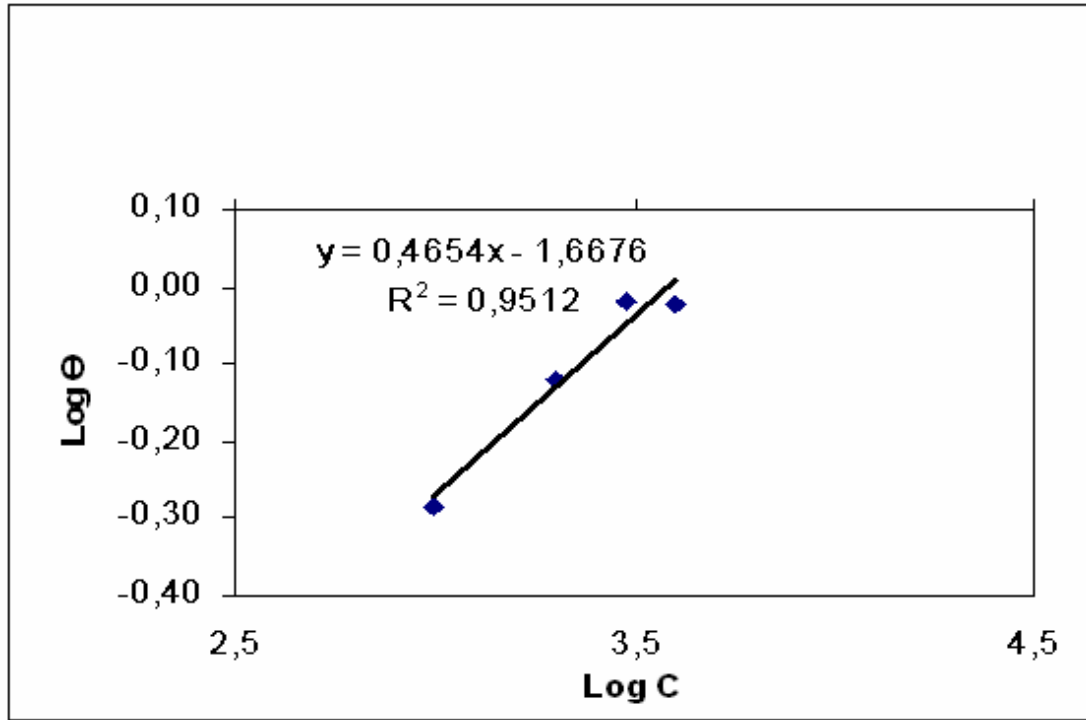
Şekil 4.13. Değişen L-sistein hidroklorür monohidrat konsantrasyonlarında elde edilen anodik polarizasyon eğrileri



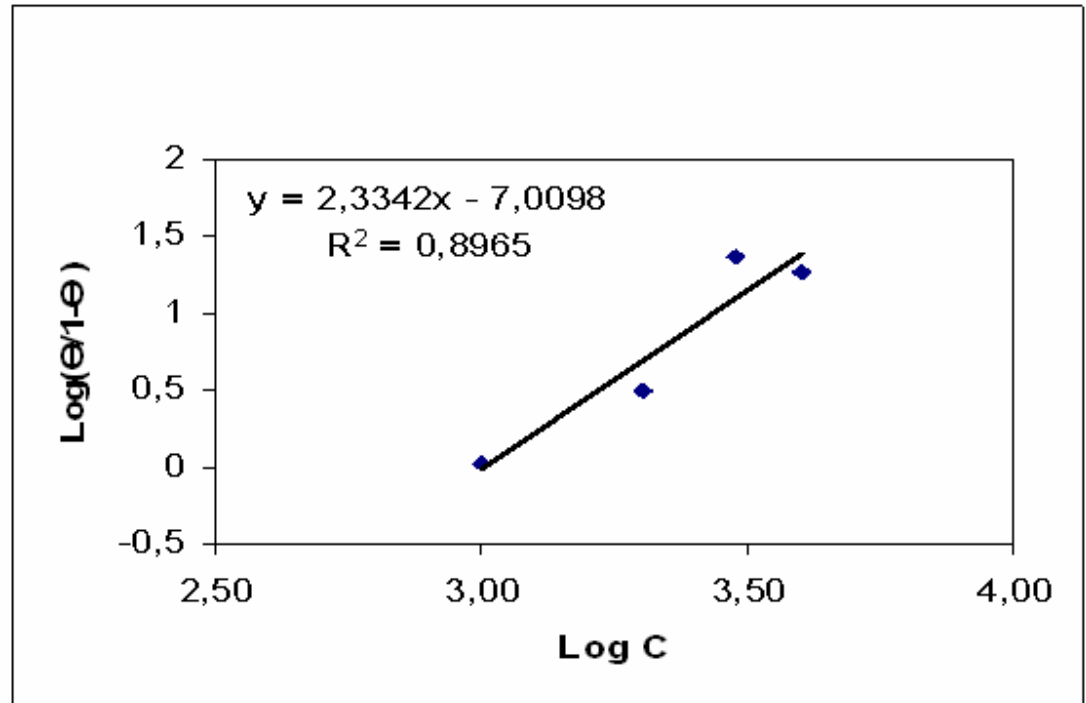
Şekil 4.14. 3000 ppm L-sistein hidroklorür monohidrat için elde edilen lineer polarizasyon eğrisi

Çizelge 4.5. %0,5'lik HCl ortamında L-sistein hidroklorür monohidrat konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

L-sistein hidroklorür monohidrat kons. (ppm)	T=20 ⁰ C					T=40 ⁰ C					T= 50 ⁰ C					T=60 ⁰ C				
	Ecor mV	I1 mA	IV1 %	I2 mA	IV2 %	Ecor mV	I1 mA	IV1 %	I2 mA	IV2 %	Ecor mV	I1 mA	IV1 %	I2 mA	IV2 %	Ecor mV	I1 mA	IV1 %	I2 mA	IV2 %
1000	-480	0,25	52	0,6	27															
2000	-500	0,13	76	0,33	58	-415	0,28	72	0,26	78	-455	1	21			-330	1,26	20		
3000	-370	0,02	96			-390	0,13	87	0,19	84	-405	0,4	68	0,4	78	-415	0,63	60	0,61	77
4000	-415	0,03	95																	

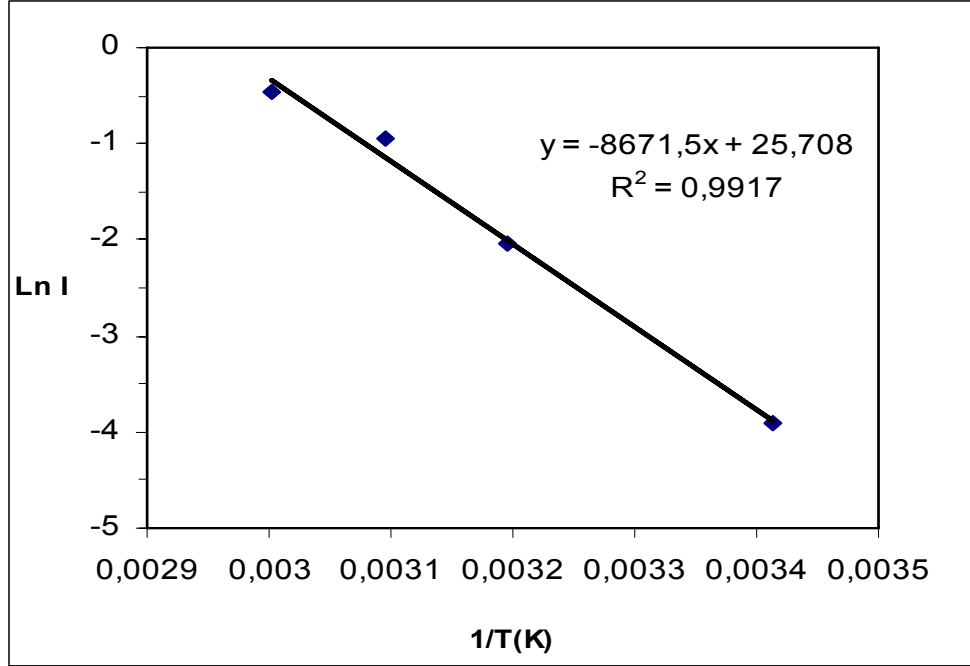


(a)



(b)

Şekil 4.15. a) L-sisteinhidroklorür monohidrat Freundlich adsorpsiyon izotermi
b) L-sisteinhidroklorür monohidrat Langmuir adsorpsiyon izotermi



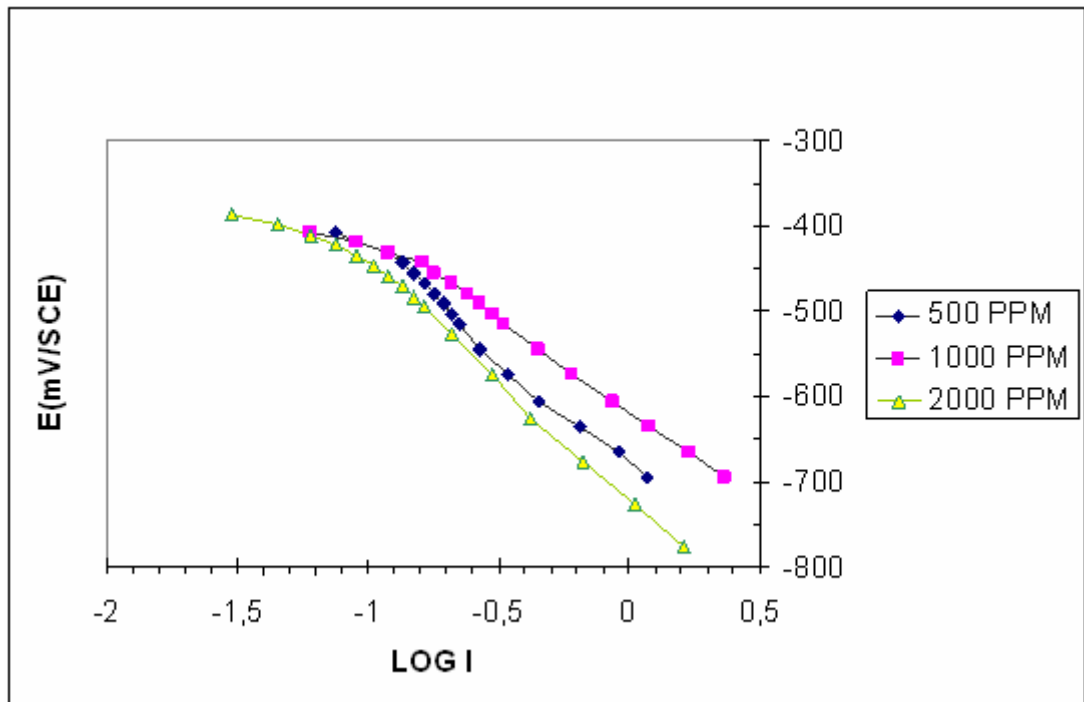
Şekil 4.16. Paslanmaz çeliğin kütlece %0,5'lik HCl+3000 ppm L-sistein hidroklorür monohidrat çözeltisi içinde Ln I-1/T grafiği

4.6. N-Asetil-L-sistein

N-Asetil-L-sistein inhibitörünün, 20 °C sıcaklıkta, kütlece %0,5'lik HCl çözeltisi içindeki paslanmaz çeliğin korozyonunu önlemedeki etkinliğini belirlemek amacıyla ortama 500–2000ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda N-Asetil-L-sistein ilave edilmiştir. Bu çözeltilerle yapılan potansiyometrik ölçümlerin sonucunda Şekil 4.17.' de verilen katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6. 'da verilmiştir.

Bu sonuçlara göre, İnhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon hızı düşmüş, inhibitör verimi artmıştır. Verim, 2000 ppm konsantrasyonda %88 olarak elde edilmiş ve 40, 50, 60 °C gibi yüksek sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Sıcaklık arttıkça verim düşmüş, ancak 60 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta bile 2000ppm konsantrasyonda %60 verim elde edilmiştir.

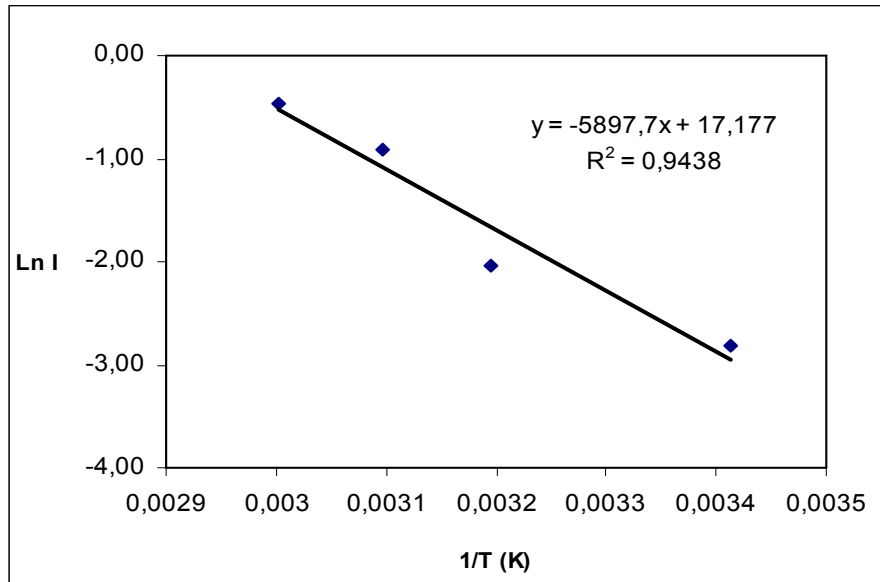
Daha sonra elde edilen sonuçlardan aktivasyon enerjilerini hesaplamak amacıyla 2000ppm konsantrasyon için Şekil 4.18. de verilen $\ln I-1/T$ grafiği çizilmiş ve E_a (aktivasyon enerjisi) Eş.4.1 'e göre hesaplanmıştır. Paslanmaz çeliğin kütlegece %0,5'lik HCl + 2000 ppm N-asetil L-sistein çözeltisi içinde belirlenen aktivasyon enerjisi $E_a = 49043 \text{ J/mol}$ 'dür. Aktivasyon enerjisi değerinin inhibitörsüz ortamdan daha yüksek olması koruma sağlandığını göstermiştir.



Şekil 4.17. Değişen N-asetil-L-sistein konsantrasyonlarında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.6. %0,5'lik HCl ortamında N-Asetil-L-sistein konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

L-ACS.kons. (ppm)	T=20 °C			T=40 °C			T=50 °C			T=60 °C		
	Ecor mV	I _i mA	IV1 %	Ecor mV	I _i mA	IV1 %	Ecor mV	I _i mA	IV1 %	Ecor mV	I _i mA	IV1 %
500	-395	0,1	81									
1000	-395	0,1	81									
2000	-375	0,06	88	-395	0,13	76	-415	0,4	68	-435	0,63	60

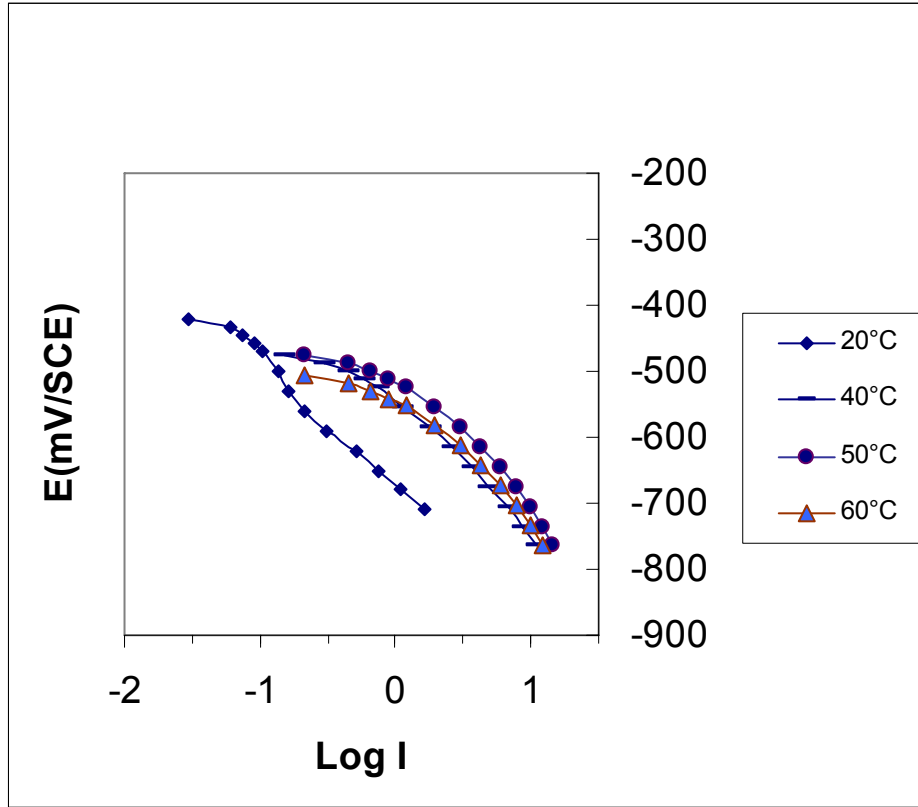


Şekil 4.18. Paslanmaz çeliğin kütlece %0,5'lik HCl + 2000 ppm N- asetil L-sistein çözeltisi içinde Ln I-1/T grafiği

4.7. L-Histidin

L-histidin inhibitörünün, 20 °C sıcaklıkta, kütlece %0,5'lik HCl çözeltisi içindeki paslanmaz çeliğin korozyonunu önlemedeki etkinliğini belirlemek amacıyla ortama 1000–3000 ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda L-histidin ilave edilmiştir. Bu çözeltilerle yapılan potansiyometrik ölçümlerin sonucunda Şekil 4.19.' da verilen katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir.

Bu sonuçlara göre, İnhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon hızı düşmüş, inhibitör verimi artmıştır. Verim, 3000 ppm konsantrasyonda %90 olarak elde edilmiştir. 40, 50, 60 °C gibi yüksek sıcaklıklarda deneyler yapılmış, sıcaklık arttıkça verim düşmüştür. 60 °C gibi yüksek sıcaklıkta 3000ppm konsantrasyonda verim %20 'ye düşmüştür. Bu deneylere ait sonuçlar Çizelge 4.7. 'de verilmiştir.



Şekil 4.19. 3000 ppm L-Histidinin değişik sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

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

L-histidin (ppm)	T=20°C			T=40°C			T=50°C			T=60°C		
	E _{cor} mV	I _I mA	IV ₁ %	E _{cor} mV	I _I mA	IV ₁ %	E _{cor} mV	I _I mA	IV ₁ %	E _{cor} mV	I _I mA	IV ₁ %
1000	-510	0,25	52									
2000	-410	0,06	88									
3000	-410	0,05	90	-465	0,32	68	-485	0,63	50	-493	1,26	20

4.8. L-Asparjin monohidrat

L-Asparjin monohidratın, 20 °C sıcaklıkta, kütlece %0,5'lik HCl çözeltisi içindeki paslanmaz çeliğin korozyonunu önlemedeki etkinliğini belirlemek amacıyla ortama 500–3000ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda L-Asparjin monohidrat ilave edilmiştir. Bu çözeltilerle yapılan potansiyometrik ölçümlerin sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8.' de verilmiştir.

Bu sonuçlara göre en yüksek verim, 500 ppm konsantrasyonda %69 olarak elde edilmiş, konsantrasyon arttıkça verim düşmüştür. Bu durumun sebebinin, yüksek konsantrasyonlarda L-asparjin monohidratın çözeltiyle kompleks oluşturmuş olması ve çukur korozyon oluşması olabileceği tahmin edilmiştir.

Çizelge 4.8. %0,5'lik HCl ortamında L-asparjin monohidrat konsantrasyonuna bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

L-asp .monohid. kons. (ppm)	T=20°C				
	E _{cor} mV	I ₁ mA	IV1 %	I ₂ mA	IV2 %
500	-410	0,16	69		
1000	-485	0,20	62	0,65	18
2000	-440	0,25	52	0,91	-15
3000	-505	0,39	25	0,54	32

4.9. L-Arjinin

L-arjinin inhibitörünün, 20 °C sıcaklıkta, kütlece %0,5'lik HCl çözeltisi içindeki paslanmaz çeliğin korozyonunu önlemedeki etkinliğini belirlemek amacıyla ortama 300–5000ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda L-arjinin ilave edilmiştir. Bu çözeltilerle yapılan potansiyometrik ölçümlerin sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9. ' da verilmiştir.

Bu sonuçlara göre en yüksek verim, 5000 ppm konsantrasyonda %58 olarak elde edilmiştir. Bu yüksek inhibitör konsantrasyonuna karşı elde edilen verim, diğer inhibitör verimleriyle karşılaştırıldığında oldukça düşüktür.

Çizelge 4.9. %0,5'lik HCl ortamında L-arjinin konsantrasyonuna bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

L-arjinin kons. (ppm)	T=20°C				
	E _{cor} mV	I ₁ mA	IV1 %	I ₂ mA	IV2 %
300	-485	0,39	25		
1000	-485	0,35	33	0,52	34
2000	-490	0,28	46	0,48	39
5000	-485	0,22	58	0,45	43

4.10. L-Leusin

L-Leusin inhibitörünün, 20 °C sıcaklıkta, kütlece %0,5'lik HCl çözeltisi içindeki paslanmaz çeliğin korozyonunu önlemedeki etkinliğini belirlemek amacıyla ortama 500–2000ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda L-leusin ilave edilmiştir. Bu çözeltilerle yapılan potansiyometrik ölçümlerin sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10. 'da verilmiştir.

Bu sonuçlara göre en yüksek verim, 1000 ppm konsantrasyonda %62 olarak elde edilmiştir. Konsantrasyon 2000 ppm' e yükseltildiğinde verim 500 ppm' deki değerine düşmüştür. Bunun sebebinin İnhibitörün çözeltiyle kompleks oluşturmuş olabileceği ve çukur korozyon oluşmuş olabileceği düşünülmüştür. En yüksek verimin elde edildiği 1000 ppm konsantrasyonda 40°C' de yapılan deney sonucunda bu sıcaklıkta inhibitörün korozyonu önlemediği ve artırıcı yada azaltıcı yönde bir etki yapmadığı görülmüştür. Dolayısıyla bu çalışma şartlarında verimli bir inhibitör değildir.

Çizelge 4.10. %0,5'lik HCl ortamında L-leusin konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

L-Leusin kons. (ppm)	T=20°C					T=40C				
	Ecor mV	I1 mA	IV1 %	I2 mA	IV2 %	Ecor mV	I1 mA	IV1 %	I2 mA	IV2 %
500	-480	0,40	23	0,48	39					
1000	-470	0,20	62	0,42	47	-590	1,00	0	1,54	-28
2000	-475	0,40	23	0,58	26					

4.11. D-L-Aspartik Asit

D-L-Aspartik asit inhibitörünün, 20 °C sıcaklıkta, kütlece %0,5'lik HCl çözeltisi içindeki paslanmaz çeliğin korozyonunu önlemedeki etkinliğini belirlemek amacıyla ortama 1000ppm konsantrasyonda D-L-Aspartik asit ilave edilmiştir. Bu çözeltiyle 20 ve 40°C'de yapılan potansiyometrik ölçümlerin sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11. 'de verilmiştir.

Bu sonuçlara göre 1000 ppm konsantrasyonda verim, 20°C'de %52 olarak elde edilmiş, 40°C'de ise %21' e düşmüştür. Bu inhibitör konsantrasyonuna karşı elde edilen verim, diğer inhibitör verimleriyle karşılaştırıldığında oldukça düşüktür.

Çizelge 4.11. %0,5'lik HCl ortamında D-L-aspartik asit konsantrasyonuna olarak değişen korozyon parametreleri

D-L-aspartik (ppm)	T=20°C					T=40°C				
	Ecor mV	I1 mA	IV1 %	I2 mA	IV2 %	Ecor mV	I1 mA	IV1 %	I2 mA	IV2 %
1000	-515	0,25	52	0,47	41	-540	0,79	21	1,12	7

4.12. L-Alanin

L-Alanin inhibitörünün, 20 °C sıcaklıkta, kütlece %0,5'lik HCl çözeltisi içindeki paslanmaz çeliğin korozyonunu önlemedeki etkinliğini belirlemek amacıyla ortama 1000ppm konsantrasyonda L-alanin ilave edilmiş ve %52 verim elde edilmiştir. Ancak konsantrasyon 2000 ppm' e yükseltildiğinde veri %35' e düşmüştür. Yapılan potansiyometrik ölçümlerin sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12. 'de verilmiştir.

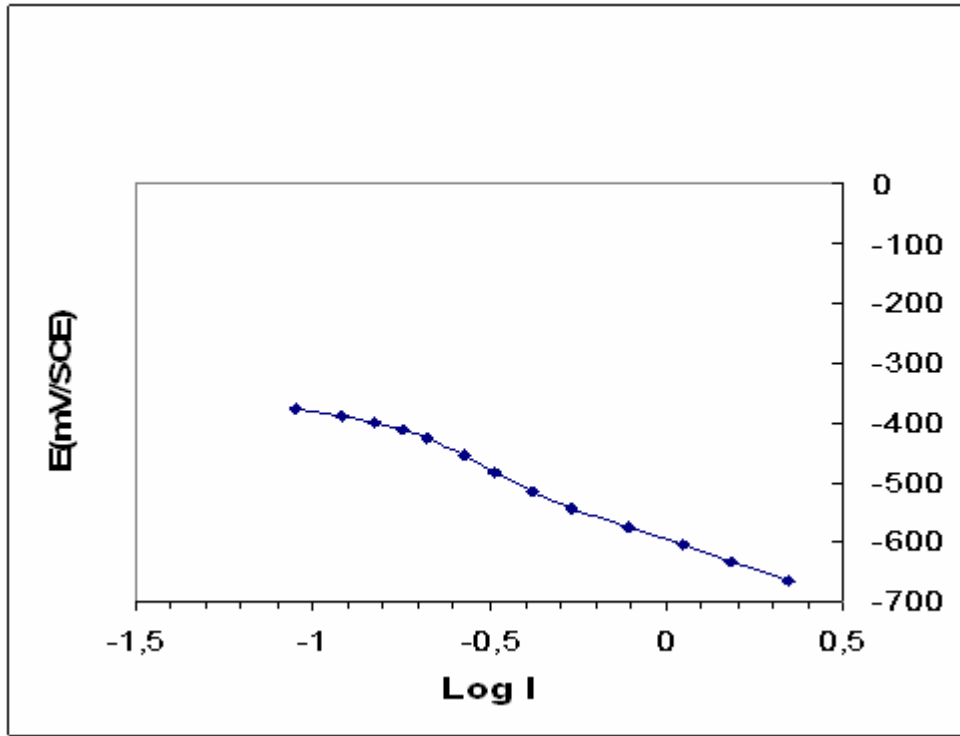
Çizelge 4.12. %0,5'lik HCl ortamında L-alanin konsantrasyonuna bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

L-alanin kons. (ppm)	T=20°C				
	E _{cor}	I ₁	IV1	I ₂	IV2
	mV	mA	%	mA	%
1000	-480	0,25	52	0,72	9
2000	-480	0,34	35	0,95	-20

4.13. L-Sistin + L-Sistein hidroklorür monohidrat Karışımı

İnhibitörlerin ikili karışım olarak etkilerini belirlemek için L-sistin+L-sistei hidroklorür monohidrat çözeltisiyle deney yapılmıştır. %0,5 HCl + 1000 ppm L-sistin + 1000 ppm L-sistein hidroklorür monohidrat çözeltisi içinde 20 °C sıcaklıkta paslanmaz çeliğin korozyonunu önlemedeki etkinliğini belirlemek amacıyla yapılan deney sonucunda Şekil 4.20.' deki katodik polarizasyon eğrisi elde edilmiştir. Çizelge 4.13.'de korozyon parametreleri verilmiştir.

Bu sonuçlara göre 2000 ppm. L-Sistin ile %65, 2000 ppm L-Sistein hidroklorür monohidrat ile %76 verim elde edilirken 1000 ppm L-sistin + 1000 ppm L-sistein hidroklorür monohidrat karışımıyla %78 verim elde edilmiştir. Bu karışımın verimi, çok büyük bir fark olmamakla birlikte, iki inhibitörün ayrı ayrı kullanılmasından elde edilen verimden bir miktar daha yüksek bulunmuştur.



Şekil 4.20. Paslanmaz çeliğin %0,5 HCl + 1000 ppm L-sistin + 1000 ppm L-sis.hid.monohidrat çözeltisi içinde elde edilen katodik polarizasyon eğrisi

Çizelge 4.13. Paslanmaz çeliğin 0,5'lik HCl ortamında 1000 ppm L-sistin + 1000 ppm L-sistein hidroklorür monohidrat ilavesine bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

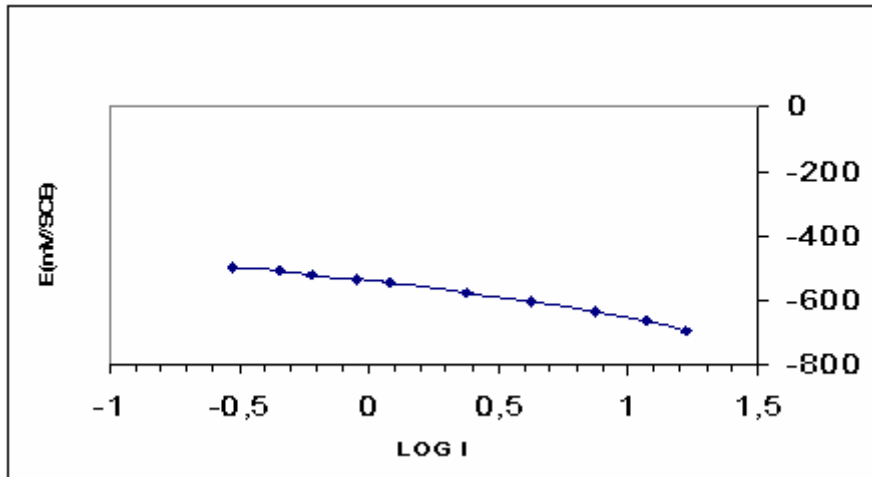
inhibitör kons. (ppm)	T=20 °C		
	E _{cor}	I _I	IV ₁
	mV	mA	%
2000 ppm L-sistin	-400	0,18	65
2000 ppm L-sistein hidroklorür monohidrat	-500	0,13	76
1000 ppm L-sistin+ 1000 ppm L-sistein hidroklorür monohidrat	-365	0,11	78

4.14. % 5 HCl Ortamında Paslanmaz Çeliğin Korozyon Parametreleri

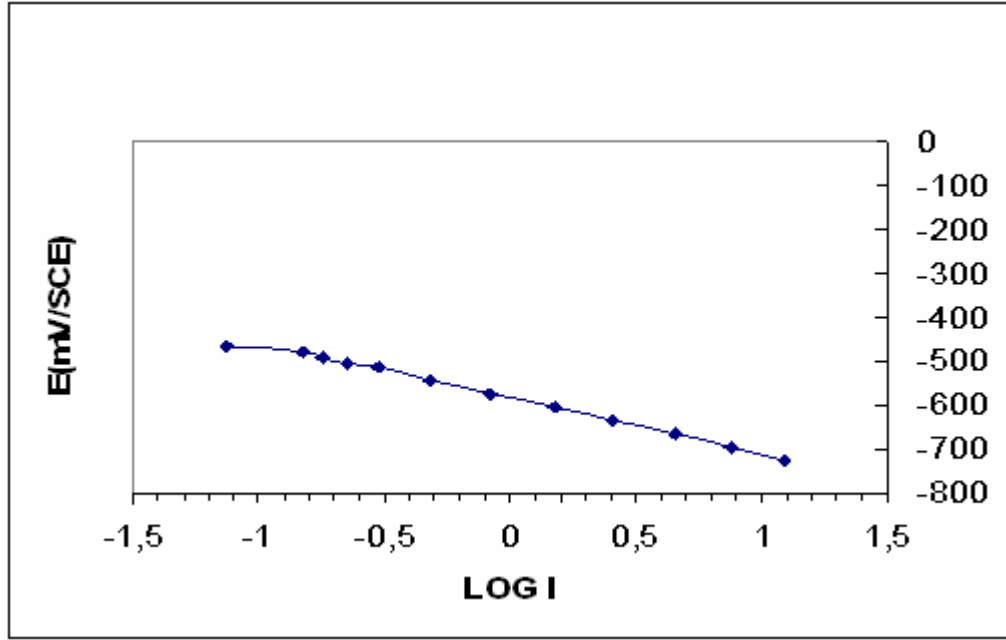
% 5 HCl ortamında paslanmaz çeliğin korozyonunun önlenmesi için %0,5 HCl ortamında yapılan deneylerden elde edilen verilerin kullanılabileceğini belirlemek amacıyla ; asit konsantrasyonunun 10 katına çıkmasından dolayı inhibitör konsantrasyonu da 10 katına çıkarılarak ortama 30 000 ppm L-sistein hidroklorür monohidrat eklenmiştir.

Bu amaçla önce %5 HCl ortamında daha sonra %5HCl+30 000 ppm L-sistein hidroklorür monohidrat içeren ortamda yapılan deneylerden elde edilen katodik polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.21. ve Şekil 4.22.'de verilmiştir.

Bu eğrilerden elde edilen korozyon hızları ve inhibitör verimi Çizelge 4.14.' de verilmiş, bu sonuçlara göre %5HCl+30 000 ppm L-sistein hidroklorür monohidrat verimi %84 olarak bulunmuştur. %0,5HCl+3 000 ppm L-sistein hidroklorür monohidrat verimi ise %96' dır. Sonuç olarak yaklaşık bir değer elde edilmiştir.



Şekil 4.21. Paslanmaz çeliğin %5 HCl çözeltisi içinde elde edilen katodik polarizasyon eğrisi



Şekil 4.22. Paslanmaz çeliğin %5 HCl + 30 000 ppm L-sistein hidroklorür monohidrat çözeltisi içinde elde edilen katodik polarizasyon eğrisi

Çizelge 4.14. Paslanmaz çeliğin %5 HCl + 30 000 ppm L-sistein hidroklorür monohidrat ve %0,5 HCl + 3 000 ppm L-sistein hidroklorür monohidrat çözeltisi içinde elde edilen korozyon parametreleri

ORTAM	T=20 °C		
	E _{cor} (mV)	I ₁ (mA)	IV ₁ (%)
% 5 HCl	-485	0,63	
% 5 HCL+30 000 ppm L-sistein hidroklorür monohidrat	-455	0,1	84
%0,5 HCl	-485	0,52	
% 0,5 HCL+ 3 000 ppm L-sistein hidroklorür monohidrat	-370	0,02	96

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, asidik ortamda paslanmaz çeliğin(304 çeliği) korozyonunu önlemek amacıyla, 20,40,60°C sıcaklıkta, kütlece %0,5'lik hidroklorik asit (HCl) çözeltisine 500-5000 ppm konsantrasyon aralığında çeşitli inhibitörler eklenmiş, korozyon hızları ve inhibitör verimleri bulunmuştur. Çalışılan inhibitörler birer aminoasit olan L-arjinin, L-metionin, L-asparjin monohidrat, L-histidin, L-leucin(L-leusin), L-valin , D-alanin, D-fenilalanin, glicine(glisin), D-L-aspartik asit, L-cystin(L-sistin), L-sistein hidroklorür monohidrat, N-asetil-L-sistein'dir.

Aminoasitlerin yapısında bulunan azot, sahip olduğu ortaklanmamış elektron çiftinden dolayı adsorpsiyonda önemli rol oynar, kükürt ise sahip olduğu serbest elektron çiftleri nedeniyle adsorpsiyonda başrol (major) oynamıştır. Bu çalışma şartlarında en iyi korumayı hem azot ve hem kükürt içeren L-metionin, L-cystin(L-sistin), L-sistein hidroklorür monohidrat, N-asetil-L-sistein sağlamıştır. Aynı zamanda molekül ağırlıkları da inhibisyonda etkili olmuştur. Bu inhibitörler yüksek molekül ağırlıklarına sahiptir.

Çalışılan diğer aminoasitlerle istenen verimler elde edilememiş, L-histidin ile 3000 ppm için yüksek verimler elde edilmesine rağmen 60°C' de verim çok düşük bulunmuş, L-asparjin monohidratın, 20°C 'de konsantrasyonu artırılmasına karşın verimin düştüğü görülmüş, L-arjininin, 20°C 'de yapılan deneylerinde 5000 ppm gibi yüksek konsantrasyonda dahi veriminin % 58 gibi düşük bir değerde kalması verimli olmadığını göstermiştir. L-leusinle yapılan çalışmalarda konsantrasyon artışına rağmen verimde düşüş olmuş, D-L-aspartik asitle yapılan çalışmalarda 1000 ppm için 40°C 'de verim çok düşük bulunmuş, L-alanin çalışmalarında ise konsantrasyon arttıkça verimin düştüğü görülmüştür.

Yapılan çalışmalarda, inhibitör miktarlarının arttırılmasına rağmen inhibitör verimlerinde düşüş gözlenmesinin sebebinin inhibitör olarak kullanılan aminoasidin çözeltiyle kompleks oluşturmuş olabileceği ve ayrıca çukur korozyon oluşması olabileceği tahmin edilmiştir[24].

İnhibisyon adsorpsiyonla gerçekleştiği için verimli bulunan inhibitörlerin adsorpsiyon izotermi çizilerek metal yüzeyindeki inhibitör adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine göre gerçekleştiği belirlenmiştir.

Daha sonra sabit bir inhibitör konsantrasyonu için $\ln I-1/T$ grafikleri çizilmiş, eğrilerin eğimlerinden aktivasyon enerjileri (E_a) hesaplanmıştır. İnhibitörsüz ortam için elde edilen aktivasyon enerjisi inhibitörlü ortamlar için elde edilen değerden daha düşük bulunmuştur. Bu durum metalin çözünmesinin zorlaştığını yani korozyonun yavaşladığını göstermektedir. Literatürde kemisorpsiyonun gerçekleşmesi için 80 kJ/mol enerji gerektiği belirtilmiştir [13,7]. Bulunan aktivasyon enerjisi değerleri bu değerden düşük olduğu için fiziksel adsorpsiyon gerçekleştiği düşünülmüştür.

Amino asitlerin ikili inhibitör çalışmasında belirgin bir verim artışı gözlenmemiştir. Daha sonra yapılacak çalışmalarda aynı metal veya farklı metaller kullanılarak yüksek sıcaklıklarda farklı ikili inhibitör karışımları ile çalışılabilir ve sülfamik asit, sülfürik asit gibi farklı asitlerle çalışarak amino asitlerin bu asitlerdeki etkinlikleri belirlenebilir.

KAYNAKLAR

1. Üneri, S., “Korozyon, ve Önlenmesi”, **Korozyon Derneği**, Ankara, 246-249 (1998).
2. Şahin, M., Bilgiç, S., Sakarya, M., “Korozyon İnhibitörleri“, ”Isı Kazanlarının Kimyasal Temizliği” **5. Korozyon Sempozyumu**, Adana, (1996).
3. Yalçın H., Koç, T., “Betonarme Demirlerinin Korozyonu ve Önlenmesi”, **Gazi Üniversitesi**, Ankara, 173-177 (2004).
4. Polat, S., “Klor İçeren Sulu Çözeltilerde İnhibitör Etkinliklerinin Belirlenmesi” ”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 19-20, 31, (2005).
5. Maayta, A. K., Al-Rawasdeh N., “Inhibition of acidic corrosion of pure aluminum by some organic compounds”, **Corrosion Science**, 46:1129-1140(2004).
6. İkizler, A., “Organik Kimyaya Giriş”, **KTÜ**, Trabzon, 338-340, (1988).
7. Berkem, A.R., Baykut, S, “Fizikokimya”, **İstanbul Üniversitesi**, İstanbul, 787-797, (1975).
8. Okay, G., Yıldırım, Y., “Organik Kimya”, **Bilim Kitabevi**, Ankara, 220, 311, (1999).
9. Zerfoui, M., Oudda, H., “Inhibition of corrosion of iron in citric acid media by aminoacids”, **Progress in Organic Coatings**, 51: 134-138 (2004).
10. Branzoi, V., Golgovici, F., “Aluminum corrosion in hydrochloric acid solutions and the effect of some organic inhibitors”, **Materials Chemistry and Physics** 78:122-131(2002).
11. Ashassi, H., Ghasemi, Z., Seifzadeh, “The inhibition effect of some aminoacids toward the corrosion of aluminum in 1M HCL+ 1M H₂SO₄ solution. **Applied Surface Sci.** 249:408-418(2005).
12. Bereket, G., Yurt A., “The inhibition of effect of amino acids and hydroxy carboxylic acids on pitting corrosion of aluminum alloy 7075”, **Corrosion Science** , 43(6) : 1179 – 1195 (2001).
13. Olivares, O., Likhanova N., Electrochemical and XPS studies of decylamides of α -amino acids adsorption on carbon steel in acidic environment. **Applied Surface Sci.** 252:2894-2909(2006).

14. Tebbji, K., Aouniti, A., "New bipyrazolic derivatives as corrosion inhibitors of steel in 1M HCl", ***Progress in Organic Coatings***, 54:170-174 (2005).
15. Morad, MSS, Hermas AAA, "Influence of some amino acids and vitamin C on the anodic dissolution of tin in sodium chloride solution", ***Journal Of Chemical Technology and Biotechnology***, Egypt, 76(4):401 -410 (2001).
16. H. Ashassi-Sorkhabi , M. R. Majidi and K. Seyyedi , "Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution" ***Applied Surface Sci.***, 225:176-185(2004).
17. Hammouti, B., Aouniti, A., "L-Methionine methyl ester hydrochloride as a corrosion inhibitor of iron in acid chloride solution" ***Corrosion Science*** 411-416(1995).
18. B. A. Abd-El-Nabey, N. Khalil and A. Mohamed, "Inhibition by amino acids of the corrosion of steel in acid", ***Corrosion Science***, Egypt, 28 : 87-93 (2002).
19. Ferreira, E.S., Giacomelli, C., "Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel" ***Materials Chemistry and Physics*** 83:129-134(2004).
20. Bommersbach, P., Alemany-Dumont, C., "Formation and behavior study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods", ***Electrochimia Acta*** xxx:xxx-xxx(2005).
21. Guannan Mu., Xianghong Li., "Inhibition of cold rolled steel corrosion by Tween-20 in sulfuric acid:Weight loss,electrochemical and AFM approaches", ***Journal of Colloid and Interface Science*** 289:184-192(2005).
22. Abd El-Maksoud, S.A., Fouda A.S., "Some pyridine derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium" ***Materials Chemistry and Physics*** 93:84-90(2005).
23. Rahim M. "Naturally occurring organic substances as corrosion inhibitors for mild steel in acid medium: Concentration and temperature effects" ***Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*** 28(4):198-204(1997).
24. Silva A.B. "The effect of cysteine on the corrosion of 304L stainless steel in sulphuric acid" ***Corrosion Science*** 48 : 3668-3674 (2006).

25. Yalçın H., Koç, T., "Mühendisler İçin Korozyon", **TMMOB Kimya Mühendisleri Odası**, Ankara, 1-17 (1998).
26. Schweitzer, P.A., "Corrosion and Corrosion Protection Handbook", **Marcel Dekker Inc.**, New York, 1-51(1988).
27. Doruk, M., "Korozyon ve Önlenmesi", **ODTÜ**, Ankara, 18-21 (1982).

ÖZGEÇMİŞ**Kişisel Bilgiler**

Soyadı, adı : TOPAL, Ebru
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 06.07.1970 Erzincan
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (312) 353 09 72
e-mail : ebru.dugah@hotmail.com

Eğitim**Derece**

Yüksek lisans

Eğitim Birimi

Gazi Üniversitesi

Kimya Mühendisliği Bölümü

Mezuniyet tarihi

2007

Lisans

Gazi Üniversitesi

Kimya Mühendisliği Bölümü

1993

Yabancı Dil

İngilizce