



**ASİT ÇÖZELTİSİ İÇİNDE ÇELİĞİN KOROZYONUNUN
İNHİBİTÖRLERLE KONTROLÜ**

Miray COŞAR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2018

Miray COŞAR tarafından hazırlanan “ASİT ÇÖZELTİSİ İÇİNDE ÇELİĞİN KOROZYONUNUN İNHİBİTÖRLERLE KONTROLÜ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Zarife MISIRLIOĞLU

Kimya Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Muzaffer BALBAŞI

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 04/12/2018

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Miray COŞAR

04/12/2018

ASİT ÇÖZELTİSİ İÇİNDE ÇELİĞİN KOROZYONUNUN İNHİBİTÖRLERLE KONTROLÜ

(Yüksek Lisans Tezi)

Miray COŞAR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2018

ÖZET

Karbon çeliği, düşük maliyeti ile birlikte iyi metalik özellikleri sebebiyle geniş kullanım alanına sahiptir. Karbon çeliğinin asidik ortamlarda korozyon nedeniyle metalik özelliklerini yitirmesi olumsuz sonuçlara yol açar. Bu sebeple, karbon çeliğinin asit çözeltisinde korozyonu ile mücadele etmek amacıyla inhibitör kullanımı da dâhil farklı yöntemler uygulanır. Bu çalışmada, karbon çeliğinin sülfamik asit çözeltisi içerisindeki korozyonunu kontrol etmek üzere inhibitör olarak L-Cysteine hydrochlorid monohydrate, L-Arginine, D-Phenylalanine, N-Acetyl-L-cysteine, L-Histidine, L-Asparagine monohydrate, DL-Methionine, L-Aspartic acid, L-Leucine, D-Valine ve D-Alanine amino asitleri ile çalışılmıştır. Bu inhibitörler, 30°C’de 1000 ppm konsantrasyonda kütlece %1 sülfamik asit çözeltisine eklenerek Tafel ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon hızı ve inhibitör verimleri tespit edilmiştir. Yüksek verim elde edilen N-Acetyl-L-cysteine, DL-Methionine, L-Cysteine hydrochlorid monohydrate, L-Histidine ve L-Arginine ile çalışmalara devam edilerek farklı inhibitör konsantrasyonlarında ve sıcaklıkta (30-60°C) inhibisyon etkinliğinin değişimi incelenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon hızının azaldığı ve inhibitör veriminin arttığı belirlenmiştir. Çalışılan inhibitörlerin 1000 ppm ve 30°C’de verimlerinin sırasıyla N-Acetyl-L-cysteine (%92,41) > DL-Methionine (%91,38) > L-Cysteine hydrochloride monohydrate (%89,61) > L-Histidine (%64,49) > L-Arginine (%54,63) olduğu tespit edilmiştir. Farklı asit çözeltisinde inhibitörlerin, inhibisyon etkinliklerini tespit etmek üzere kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde N-Acetyl-L-cysteine, DL-Methionine ve L-Cysteine hydrochlorid monohydrate’nin farklı konsantrasyonlarında ve sıcaklıkta (30-60°C) deneyler tekrarlanmıştır. Amino asitlerin metal yüzeyine adsorpsiyon mekanizmalarını belirlemek üzere Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiştir. Çizilen izotermiye göre adsorpsiyon termodinamiği parametreleri hesaplanmıştır. Arrhenius denklemi aracılığıyla inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamdaki aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanarak adsorpsiyon mekanizması belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 91213

Anahtar Kelimeler : Korozyon, inhibitör, amino asit, sülfamik asit, sitrik asit, karbon çeliği

Sayfa Adedi : 121

Danışman : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

CORROSION CONTROL OF STEEL IN ACID SOLUTION BY INHIBITORS

(M. Sc. Thesis)

Miray COŞAR

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2018

ABSTRACT

Carbon steel is widely used due to its low cost as well as its good metallic properties. The loss of metallic properties of carbon steel due to corrosion in acidic mediums leads to damaging consequences. Therefore, including the use of inhibitors, different corrosion control methods are applied for prevention of corrosion of carbon steel in acidic medium. In this study, L-Cysteine hydrochlorid monohydrate, L-Arginine, D-Phenylalanine, N-Acetyl-L-cysteine, L-Histidine, L-Asparagine monohydrate, DL-Methionine, L-Aspartic acid, L-Leucine, D-Valine and D-Alanine were used as inhibitor to control the corrosion of the carbon steel in sulphamic acid solution. Experiments were carried out at 30°C in 1 wt% sulfamic acid solution with 1000 ppm inhibitor concentration. From the current potential curves obtained by potentiodynamic method; inhibition efficiencies were calculated with the use of Tafel extrapolation method. It was found that the value of inhibition efficiency follow the order: N-Acetyl-L-cysteine (92.41%) > DL-Methionine (91.38%) > L-Cysteine hydrochloride monohydrate (89.61%) > L-Histidine (64.49%) > L-Arginine (54.63%). Inhibition effect of N-Acetyl-L-cysteine, DL-Methionine, L-Cysteine hydrochlorid monohydrate, L-Histidine and L-Arginine, which have the high inhibition efficiency, were investigated at various concentrations and temperatures (30-60°C). The results showed that the inhibition efficiency increased with the increasing inhibitor concentrations whereas corrosion rate values decreased. The experimental studies were repeated at various concentrations of N-Acetyl-L-cysteine, DL-Methionine and L-Cysteine hydrochlorid monohydrate and different temperatures (30-60°C) also in 1 wt% citric acid solution to investigate the inhibition efficiencies of the inhibitors in different acidic medium. To determine the adsorption mechanism of inhibitor molecules to the metal surface Langmuir and Freundlich adsorption isotherms were plotted. The adsorption thermodynamic parameters were calculated by using the adsorption isotherms. The value of activation energies were calculated by using Arrhenius rate equation for the blank and inhibited solution.

Science Code : 91213

Key Words : Corrosion, inhibitors, aminoacid, sulfamic acid, citric acid, carbon steel

Page Number : 121

Supervisor : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının hazırlanma sürecinde bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mübeccel ERGUN'a en içten duygularıyla teşekkür ederim. Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi destekleri ile yanımda olan sevgili anneme ve babama teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1.GİRİŞ.....	1
2.TEMEL KAVRAMLAR VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1.Korozyonun Tanımı	3
2.2. Korozyonun Elektrokimyasal İlkeleri	4
2.3. Korozyon Türleri.....	6
2.4. Korozyondan Korunma Yöntemleri.....	6
2.5. Korozyon İnhibitörleri	8
2.5.1. Korozyon inhibitörü türleri	9
2.5.2. İnhibitör etkinliği	11
2.5.3. Amino asitler.....	12
2.5.4. İnhibitör etkisinin elektrokimyasal mekanizması	13
2.6. Pasiflik.....	14
2.7. Korozyon Hızının Ölçülmesi	16
2.7.1. Kütle kaybı yöntemi.....	16
2.7.2. Elektrokimyasal yöntemler	17
2.8. Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi.....	20

	Sayfa
2.8.1. Galvanostatik yöntem.....	20
2.8.2. Potansiyostatik yöntem	21
2.9. Adsorpsiyon	21
2.9.1. Adsorpsiyon izotermeleri.....	22
2.9.2. Adsorpsiyon termodinamiği.....	25
2.10. İnhibitörlerin Metal Yüzeyine Adsorpsiyonu	27
2.11. Aktivasyon Enerjisi.....	29
2.12. Literatür Özeti	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM	41
3.1. Kullanılan Maddeler.....	41
3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	41
3.3. Deney Elektrodunun Hazırlanması	41
3.4. Deneylerin Yapılışı	42
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	45
4.1. Karbon Çeliğinin Sülfamik Asit Çözeltisi İçerisinde Korozyon Parametreleri ..	46
4.2. İnhibitör İçeren Kütlece %1 Sülfamik Asit Çözeltisinde İnhibitör Verimleri	48
4.2.1. N-Acetyl-L-cysteine.....	50
4.2.2. DL-Methionine.....	58
4.2.3. L-Cysteine hydrochloride monohydrate	62
4.2.4. L-Histidine	66
4.2.5. L-Arginine.....	70
4.3. İnhibitör İçeren Kütlece %1 Sitrik Asit Çözeltisinde İnhibitör Verimleri	74
4.3.1. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi ortamında inhibitör verimleri	76
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	89

	Sayfa
KAYNAKLAR	93
EKLER.....	99
EK-1. Sülfamik asit çözeltisi için katodik polarizasyon eğrileri	100
EK-2. Asit çözeltisinde inhibitörlerin adsorpsiyon termodinamiği parametreleri.....	105
EK-3. İnhibitörler için $\Delta G^{\circ}_{ads}/T - 1/T$ grafikleri	108
EK-4. İnhibitörlü ortamdaki aktivasyon enerjisi değerleri	111
EK-5. Sitrik asit çözeltisi için katodik polarizasyon eğrileri	118
ÖZGEÇMİŞ	121

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi içerisinde bulunan karbon çeliğinin farklı sıcaklıklardaki korozyon parametreleri	47
Çizelge 4.2. İnhibitör olarak kullanılan aminoasitlerin moleküler formülleri ve ağırlıkları.....	48
Çizelge 4.3. Kütlece %1 sülfamik asit içerisinde 30°C sıcaklık ve 1000 ppm inhibitör konsantrasyonunda karbon çeliğinin korozyon parametreleri	49
Çizelge 4.4. Kütlece %1 sülfamik asit ortamında N-Acetyl-L-cysteine'in farklı konsantrasyonda ve sıcaklıkta korozyon parametreleri	52
Çizelge 4.5. Kütlece %1 sülfamik asit içerisinde N-Acetyl-L-cysteine'nin adsorpsiyon termodinamiği parametreleri	55
Çizelge 4.6. N-Acetyl-L-cysteine içeren ve içermeyen kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinin aktivasyon enerjisi (Ea) değerleri	57
Çizelge 4.7. Kütlece %1 sülfamik asit ortamında DL-Methionine'nin farklı konsantrasyonda ve sıcaklıkta korozyon parametreleri	60
Çizelge 4.8. Kütlece %1 sülfamik asit ortamında L-Cysteine hydrochloride monohydrate'nin farklı konsantrasyonda ve sıcaklıkta korozyon parametreleri.....	64
Çizelge 4.9. Kütlece %1 sülfamik asit ortamında L-Histidine'nin farklı konsantrasyonda ve farklı sıcaklıkta korozyon parametreleri	68
Çizelge 4.10. Kütlece %1 sülfamik asit ortamında L-Arginine'nin farklı konsantrasyonda ve sıcaklıkta korozyon parametreleri	72
Çizelge 4.11. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi içerisinde karbon çeliğinin farklı sıcaklıklardaki korozyon parametreleri	75
Çizelge 4.12. Kütlece %1 sitrik asit ortamında N-Acetyl-L-cysteine'in farklı konsantrasyonda ve sıcaklıkta korozyon parametreleri	78
Çizelge 4.13. Kütlece %1 sitrik asit ortamında DL-Methionine'nin farklı konsantrasyonda ve sıcaklıkta korozyon parametreleri	82
Çizelge 4.14. Kütlece %1 sitrik asit ortamında L-Cysteine hydrochloride monohydrate'nin farklı konsantrasyonda ve sıcaklıkta korozyon parametreleri.....	86

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Amino asitlerin yapısı.....	12
Şekil 2.2. Kullanılan amino asitler ve moleküler yapıları	13
Şekil 2.3. Korozyon hücresinde Evans diyagramı	14
Şekil 2.4. Pasifleşme özelliğine sahip bir metalin polarizasyon eğrisi	15
Şekil 2.5. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi.....	18
Şekil 2.6. Lineer polarizasyon eğrisi.....	19
Şekil 3.1. Deney düzeneği	42
Şekil 4.1. Kütlece %1 sülfamik asit içerisinde bulunan karbon çeliğinin farklı sıcaklıklarda katodik polarizasyon eğrileri.....	46
Şekil 4.2. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisine ait $\ln i - 1/T$ grafiği.....	47
Şekil 4.3. Farklı N-Acetyl-L-cysteine konsantrasyonları ve 30°C sıcaklıkta kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğinin katodik polarizasyon eğrileri	50
Şekil 4.4. 2000 ppm N-Acetyl-L-cysteine konsantrasyonunda ve farklı sıcaklıklarda (30-60°C) kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğinin katodik polarizasyon eğrileri.....	51
Şekil 4.5. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + N-Acetyl-L-cysteine için Langmuir izotermi	54
Şekil 4.6. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + N-Acetyl-L-cysteine için Freundlich izotermi.....	54
Şekil 4.7. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + N-Acetyl-L-cysteine için $\Delta G^{\circ}_{ads}/T - 1/T$ grafiği	56
Şekil 4.8. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + N-Acetyl-L-cysteine için $\ln i - 1/T$ grafiği.....	57
Şekil 4.9. Farklı DL-Methionine konsantrasyonu ve 30°C sabit sıcaklıkta kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi içerisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri	58

Şekil	Sayfa
Şekil 4.10. 2000 ppm DL-Methionine konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda (30- 60°C) kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi içerisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri	59
Şekil 4.11. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + DL-Methionine için Langmuir izotermini	61
Şekil 4.12. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + DL-Methionine için Freundlich izotermini	61
Şekil 4.13. Farklı L-Cysteine hydrochloride monohydrate konsantrasyonlarında ve 30°C sabit sıcaklıkta kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri	63
Şekil 4.14. 2000 ppm L-Cysteine hydrochloride monohydrate konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda (30-60°C) kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri	63
Şekil 4.15. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + L-Cysteine hydrochloride monohydrate için Langmuir izotermini	65
Şekil 4.16. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + L-Cysteine hydrochloride monohydrate için Freundlich izotermini	66
Şekil 4.17. Farklı L-Histidine konsantrasyonlarında ve 30°C sabit sıcaklıkta kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri	67
Şekil 4.18. 2000 ppm L-Histidine konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda (30-60°C) kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri	68
Şekil 4.19. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + L-Histidine için Langmuir izotermini ...	69
Şekil 4.20. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + L-Histidine için Freundlich izotermini .	70
Şekil 4.21. Farklı L-Arginine konsantrasyonları ve 300C sabit sıcaklıkta kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri	71
Şekil 4.22. 2000 ppm L-Arginine konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda (30-60°C) kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri	71
Şekil 4.23. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + L-Arginine için Langmuir izotermini ...	73
Şekil 4.24. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + Freundlich için Langmuir izotermini	73

Şekil	Sayfa
Şekil 4.25. Karbon çeliğinin kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	75
Şekil 4.26. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi ortamında $\ln i - 1/T$ grafiği	76
Şekil 4.27. Farklı N-Acetyl-L-cysteine konsantrasyonları ve 30°C sabit sıcaklıkta kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri.....	77
Şekil 4.28. 2000 ppm N-Acetyl-L-cysteine konsantrasyonunda ve farklı sıcaklıklarda (30-60°C) kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliği için katodik polarizasyon eğrileri.....	77
Şekil 4.29. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi + N-Acetyl-L-cysteine için Langmuir izotermi	79
Şekil 4.30. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi + N-Acetyl-L-cysteine için Freundlich izotermi	79
Şekil 4.31. Farklı DL-Methionine konsantrasyonları ve 30°C sabit sıcaklıkta kütlece %1 sitrik asit çözeltisi içerisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri.....	81
Şekil 4.32. 2000 ppm DL-Methionine konsantrasyonunda ve farklı sıcaklıklarda (30-60°C) kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliği için katodik polarizasyon eğrileri.....	81
Şekil 4.33. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi + DL-Methionine için Langmuir izotermi ..	83
Şekil 4.34. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi + DL-Methionine için Freundlich izotermi	83
Şekil 4.35. Farklı L-Cysteine hydrochloride monohydrate konsantrasyonları ve 30°C sabit sıcaklıkta kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri.....	84
Şekil 4.36. 2000 ppm L-Cysteine hydrochloride monohydrate konsantrasyonunda ve farklı sıcaklıklarda (30-60°C) kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliği için katodik polarizasyon eğrileri.....	85
Şekil 4.37. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi + L-Cysteine hydrochloride monohydrate için Langmuir izotermi	86
Şekil 4.38. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi + L-Cysteine hydrochloride monohydrate için Freundlich izotermi.....	87

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

Simgeler	Açıklamalar
β_a	Anodik Tafel doğrusu eğimi
β_c	Katodik Tafel doğrusu eğimi
B	Polarizasyon direnci sabiti
C	Çözeltideki inhibitör konsantrasyonu
E_{corr}	Korozyon potansiyeli
Ea	Aktivasyon enerjisi
E_{pp}	Pasifleşme potansiyeli
i_{corr}	Korozyon akım yoğunluğu
i_o	İnhibitörsüz ortamda korozyon hızı
i_{inh}	İnhibitörlü ortamda korozyon hızı
K_{ads}	Adsorpsiyon sabiti
n	Adsorpsiyon şiddeti
R	Gaz sabiti
Rp	Polarizasyon direnci
R^2	Korelasyon katsayısı
f	Yüzeyin heterojenlik faktörü
r	Reaksiyon hızı
T	Sıcaklık
ΔG°_{ads}	Adsorpsiyon serbest enerjisi
ΔH°_{ads}	Adsorpsiyon entalpi değişimi
ΔS°_{ads}	Adsorpsiyon entropisi
θ	Yüzey kaplanma kesri

Kısaltmalar	Açıklamalar
-------------	-------------

AC	Alternatif akım
-----------	-----------------

Kısaltmalar	Açıklamalar
BNA-1	N-(4-nitrophenyl) benzamide
BNA-2	N-Phenyl-benzamide
BNA-3	N-(4-methoxyphenyl)benzamide
CYS	Cystein
DLMETH	DL-Methionine
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
İE	İnhibitör etkinliği
LARG	L-Arginine
L-CMEH	L-Cysteine Methyl Ester Hydrochloride
LCM	L-Cysteine hydrochloride monohydrate
NALC	N-Acetyl-L-cysteine
N-AR	N-aminorhodanine
SCE	Standart kalomel elektrot
SEM	Taramalı elektron mikroskopu

1. GİRİŞ

Korozyon, metallerin ve alaşımların çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal tepkimeleri sonucunda metalik özelliklerini kaybetmeleri olayıdır. Korozyon olayının esas nedeni metallerin termodinamik açıdan kararlı hale gelmek istemeleridir.

Endüstrinin neredeyse her aşamasında kullanılan metallerin ve alaşımların bulundukları doğal ortamlarda dahi korozyona uğrayarak metalik özelliklerini kaybetmeleri, ekonomik açıdan büyük zararlara yol açar. Korozyonun ekonomik etkilerinin yanı sıra metallerin işlevselliğini kaybederek kırılma veya çatlama gibi nedenlerle yol açacakları hasar, insan sağlığını ve çevreyi tehdit etmektedir. Bu sebeple, korozyonun yol açtığı hasarlarla mücadele etmek üzere yürütülen çalışmalar son yıllarda büyük önem kazanmıştır.

Korozyonu önlemek veya korozyonun zararlarını en aza indirmek amacıyla birden fazla yöntem kullanılmaktadır. Boya veya kaplama uygulamaları, korozyona karşı dirençli metal seçimi, uygun inhibitör kullanımı, anodik ve katodik koruma uygulamaları günümüzde metalleri ve alaşımları korozyona karşı korumak amacıyla uygulanan yöntemlerdendir.

Sülfamik asit ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$), kolay çözünebilir olması, metallerde çukur korozyonuna yol açmaması ve sulu çözeltilerde kuvvetli asit gibi davranmasına rağmen diğer asitlere göre korozyon hızının daha düşük olması sebebiyle endüstrinin pek çok alanında asit ile yüzey temizlemede kullanılır (Morad, 2008).

Metalleri, özellikle asidik ortamda korozyona karşı korumak üzere uygulanan en pratik yöntemlerden birisi inhibitör kullanımıdır. İnhibitörler, metal yüzeyinde koruyucu tabaka oluştururlar ve metalin aktif korozyon bölgelerini kaplayarak korozif ortama karşı direnç sağlarlar. Amino asitler, çevre dostu olmaları, yüksek saflıkta üretilibilmeleri, ekonomik olmaları ve özellikle iyi şekilde çözünmeleri sebebiyle inhibitör olarak kullanılabilen organik bileşiklerdir. Günümüzde farklı asit çözeltileri ve farklı metaller kullanılarak amino asitlerin inhibisyon etkinliklerinin araştırıldığı pek çok çalışma bulunmaktadır.

Yapılan tez çalışmasında, amino asitlerin kütlece %1 sülfamik asit ve kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğinin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinlikleri potansiyostatik yöntem kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla inhibitör konsantrasyonu ve

sıcaklık değiştirilerek inhibitörlerin en verimli oldukları şartlar belirlenmiştir. Amino asitler, karbon çeliği yüzeyine adsorplanarak yüzeyde koruyucu tabaka oluşturdukları için inhibitör molekülleri ve karbon çeliği yüzeyi arasındaki etkileşim ile ilgili bilgi edinmek amacıyla Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi çizilmiş ve bu izotermi yola çıkılarak adsorpsiyon termodinamiği parametreleri belirlenmiştir. Ayrıca Arrhenius denklemi aracılığıyla inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamdaki aktivasyon enerjisi değerleri saptanarak adsorpsiyon mekanizması belirlenmiştir.

2. TEMEL KAVRAMLAR VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Korozyonun Tanımı

Korozyon, metallerin ve alaşımların bulundukları çevre ile kimyasal ve elektrokimyasal tepkimeleri sonucu metalik özelliklerini kaybetmeleri olarak tanımlanmaktadır. Metallerin büyük bir kısmı, su ve atmosfer etkisine dayanıklı olmadıkları için normal koşullarda bile korozyona uğrayabilirler.

Korozyon kendiliğinden gerçekleşen doğal bir süreçtir. Doğada metaller en kararlı halleri olan oksit ve sülfür bileşikleri halindedirler. Metaller, bu bileşikler halindeyken serbest enerjileri en düşük durumdadır. Metalürjik fırınlarda enerji harcanarak metal haline dönüştürülürler. Enerji uygulanarak üretilen metaller, almış oldukları enerjiyi vererek termodinamik açıdan en kararlı hallerine dönme eğilimindedirler. Korozyon olayının nedeni metallerin termodinamik açıdan kararlı hale geçmek üzere sahip oldukları enerjiyi verme istekleridir (Yalçın ve Gürü, 2010: 139).

Endüstride kullanılan pek çok ekipman ve bileşen korozyona maruz kalmakta ve bu sebeple metalik özelliklerini kaybetmektedir. Korozyondan etkilenen tüm ekipman, bileşen ve yapıların metalik özelliklerini kaybetmeleri ve bu sebeple işletme dışı kalmaları ekonomik açıdan büyük zarara yol açar. Korozyon sebebiyle, her ülke gayri safi yurt içi hâsılasının yaklaşık %3-5 kadarını kaybetmektedir. 2016 yılında korozyona bağlı küresel ekonomik kaybın yaklaşık olarak 2,5 trilyon dolar olduğu tahmin edilmektedir (Srivastava ve diğerleri, 2017).

Korozyonun neden olduğu ekonomik kayıplar doğrudan ve dolaylı kayıplar olmak üzere ikiye ayrılır. Doğrudan kayıplar, korozyona uğrayan yapıların veya bileşenlerin yenileri ile değiştirilmesi sırasında oluşan maddi kayıpları içerir. Örneğin korozyon nedeniyle işlevini kaybetmiş kondenser tüpleri veya yer altı boruları yenileriyle değiştirilmelidir. Bu durum, yeni malzeme maliyetinin yanı sıra işçilik maliyetlerine de yol açar.

Korozyonun yol açtığı dolaylı kayıpları, tam ve doğru şekilde değerlendirmek zor olmakla birlikte beş başlıkta toplamak mümkündür.

1. Tesisin servis dışı kalması

Korozyon nedeniyle meydana gelen arızadan kaynaklı olarak bir ekipmanın veya bileşenin değiştirilmesi tesiste üretimin durmasına yol açar. Tesisin durması durumunda ise meydana gelecek maddi kayıp oldukça fazla olacaktır.

2. Ürün kaybı

Korozyona uğramış bir boru sisteminden sızan yağ, gaz veya su gibi ürünlerin kaybı, sistemde tadilat yapılınca kadar maddi zarara yol açar.

3. Ürün kirlenmesi

Çözünen korozyon ürünlerinin kimyasal madde içerisine karışması ürünün kirlenmesine yol açar. Örneğin, gıda, ilaç veya sabun gibi ürünlere pas bulaşması ürüne zarar verir.

4. Boya ve kaplamalar

Metalleri korozyona karşı korumak amacıyla uygulanan boyalar ve kaplamalar da maddi kayıp olarak değerlendirilmektedir.

5. Korozyona karşı alınan aşırı önlemler

Başlangıçta korozyon hızının büyüklüğü tam olarak bilinmediğinden genellikle tasarım aşamasında korozyona karşı ekstra önlemler alınmaktadır. Örneğin, kalın veya çok pahalı malzemeler kullanılarak korozyona karşı direnç sağlama yoluna gidilebilir. Bu harcamalar da korozyonun yol açtığı dolaylı kayıplar olarak değerlendirilmektedir (Yalçın ve Koç, 1999: 3).

Ekonomik öneminin yanı sıra korozyonunun önemini belirleyen diğer bir etmen ise güvenlik faktörüdür. Korozyon sebebiyle beklenmedik malzeme bozunmaları sonucunda yüksek basınçlı kazanların patlaması veya zehirli kimyasal depolama tanklarının delinmesi insanların ve çevrenin üzerinde yıkıcı sonuçlara neden olabilir (Doruk, 1982: 4).

2.2. Korozyonun Elektrokimyasal İlkeleri

Korozyon olayı, genel olarak elektrokimyasal tepkimeler sebebiyle meydana gelir. Korozyon, biri anotta yükseltgenme ve diğeri katotta indirgenme tepkimesi olmak üzere aynı

anda gerçekleşen iki elektrokimyasal tepkimeden oluşmaktadır. Buna göre korozyon olayı kendiliğinden akım üreten galvanik pile benzetilebilir.

Korozyon tepkimelerinin gerçekleşebilmesi için ortamda iki farklı metalin bulunması gerekmez. Elektrolit içerisinde tek bir metalin bulunduğu durumlarda da korozyon tepkimeleri yürüyebilir. Metalin yapısında veya elektrolitte bulunan bazı farklılıklar nedeniyle bir potansiyel fark oluşur. Bu durumda, metal yüzeyinin bazı bölgeleri katot bazı bölgeleri ise anot olur. Oluşan bu anot ve katot bölgeleri arasındaki elektrik akımı metal üzerinden gerçekleşir. Korozyon, metalin yükseltgenmesi sonucunda anotta meydana gelir.

Metal, anotta elektron vererek iyon halinde çözeltiliye geçer (Eş. 2.1).



Korozyon olayında katotta metalin indirgenmesi yerine, içinde bulunduğu ortamın koşullarına bağlı olarak farklı indirgenme tepkimeleri meydana gelir.

Doğal elektrolitler içinde gerçekleşen korozyon olaylarında aşağıda verilen iki tepkimeden söz edilir.

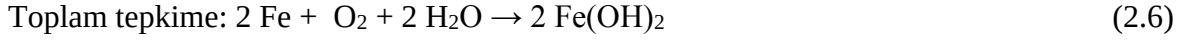
1. Asidik ortamlarda katot tepkimesi, $[\text{H}^+]$ iyonunun indirgenmesi ile gerçekleşir.



2. Nötral ve çözülmüş oksijenin bulunduğu ortamlarda katot tepkimesi, suda çözülmüş oksijenin elektron alarak hidroksil iyonu haline indirgenmesi şeklinde gerçekleşir.



Yukarıda verilen elektrokimyasal korozyon tepkimeleri genel olarak tüm korozyon problemlerinin yorumlanmasında kullanılabilir. Buna göre, nötral ve atmosfere açık bir ortamda bulunan demir için elektrokimyasal korozyon tepkimeleri aşağıdaki gibi olacaktır (Gürü ve Yalçın, 2006: 199-201).



2.3. Korozyon Türleri

Genel olarak korozyon, metallerin paslanması veya renklerinin kararması olarak düşünülür. Buna rağmen çoğu durumda korozyonun neden olduğu hasarlar gözle görülmez. Örneğin, korozyon gözle görülemeyecek şekilde metalin çatlamasına, kırılmasına veya mukavemet kaybına yol açabilir (Revie ve Uhlig, 2008: 15).

Farklı metaller, bulundukları ortamın özelliklerine bağlı olarak farklı şekillerde korozyona uğrarlar. Sık karşılaşılan korozyon türleri aşağıda verilmektedir (Gürü ve Yalçın, 2006: 204).

- Üniform (genel) korozyon
- Galvanik korozyon
- Çatlak korozyonu
- Filiform korozyon
- Çukur korozyonu
- Taneler arası korozyon
- Seçimli korozyon
- Erozyonlu korozyon
- Aşınmalı korozyon
- Stres korozyonu
- Hidrojen kırılabilirliği
- Mikrobiyolojik korozyon
- Yüksek sıcaklık korozyonu
- Yorulmalı korozyon

2.4. Korozyondan Korunma Yöntemleri

Metallerin korozyon nedeniyle fiziksel, kimyasal veya mekanik özelliklerini kaybetmeleri, korozyona karşı önlemlerin alınmasını zorunlu kılmıştır. Korozif ortamda bulunan

metallerin korozyonunu önlemek veya korozyon hızını azaltmak amacıyla farklı yöntemler uygulanmaktadır. Uygulanan bu yöntemler, üç ana grupta toplanabilir.

1. Elektrokimyasal yöntemler:

- a) Katodik koruma
- b) Anodik koruma

2. Kimyasal yöntemler:

- a) İnhibitör kullanımı
- b) Koroziif ortamlara dayanıklı malzeme seçimi
- c) Çevrenin kimyasal bileşiminin değiştirilmesi

3. Koruyucu kaplamalar:

- a) Organik kaplama uygulaması
- b) İnorganik kaplama uygulaması

Korozyonun önlenmesi konusunda uygulanan en yaygın yöntem, koroziif ortama karşı dirençli metallerin veya alaşımların seçilmesidir. Bu yaklaşım, diğer korozyon önleme yöntemlerine göre daha ekonomiktir. Özellikle kimya endüstrisinde korozyona karşı dirençli malzemelerin seçilmesi önemli bir etmendir.

Korozyonu önlemek üzere en çok uygulanan elektrokimyasal yöntem katodik korumadır. Katodik koruma, korunacak metali oluşturulacak elektrokimyasal hücrenin katodu haline getirerek metal yüzeyindeki anodik akımların giderilmesidir. Yöntemin temeli elektrokimyasal korozyon teorisine dayanmaktadır. Buna göre, elektrokimyasal hücreden akım geçtiğinde anotta yükseltgenme katotta ise buna eşdeğer olacak şekilde indirgenme tepkimesi gerçekleşir. Bu sistemde katot bölgesinde korozyon meydana gelmez. Bu teoriye dayanarak metalin yüzeyindeki anodik bölgeler katot haline dönüştürülerek korozyon önlenmektedir. Günümüzde iskele ayakları, gemiler, su ve petrol tankları, kimyasal madde taşıma kapları, betonarme demirler gibi pek çok metalik yapı ve bileşen katodik yöntemle korunmaktadır. Özellikle yüksek basınçlı petrol ve doğal gaz boru hatlarının emniyetli olarak işletilmesi için katodik koruma uygulanmaktadır.

Katodik korumaya göre daha yeni bir elektrokimyasal koruma yöntemi olan anodik korumanın temeli, metale dışarıdan akım uygulayarak metal yüzeyinde koruyucu bir film tabakası oluşturulmasına dayanmaktadır. Anodik koruma, bir pasifleştirme işlemi olarak kabul edilir ve sadece pasifleşme özelliğine sahip olan metallere uygulanabilir. Çok az sayıda metalin sadece belirli ortamlarda pasifleşme özelliği göstermesi bu yöntemin dezavantajıdır. Bununla birlikte anodik koruma yönteminin bazı avantajları bulunmaktadır. Örneğin metale uygulanacak akım, genellikle korozyon hızına eşittir. Buna göre, bu yöntemle hem korozyona karşı korunma sağlanmakta hem de korozyon hızı doğrudan izlenebilmektedir (Gürü ve Yalçın, 2006: 251-253).

Metal yüzeyine koruyucu kaplama uygulaması, atmosfere maruz kalmadan en zorlu kimyasal işlemlere kadar geniş ölçekte uzun vadeli koruma sağlamak üzere endüstride uygulanmaktadır. Bu kaplamaların kendi başlarına işlevleri bulunmamakla birlikte diğer malzemelerin güçlerini ve bütünlüklerini korurlar. Koruyucu kaplamaların esas işlevleri, metalleri korozif ortamdan izole etmektir (Roberge, 2000: 781).

Metalleri korozyondan korumak amacıyla uygulanan diğer bir etkili yöntem ise inhibitör kullanımıdır. Bazı durumlarda korozyona dirençli ve pahalı bir malzeme seçmektense korozif ortama uygun inhibitör eklenmesi ile metallerin korozyondan korunması yoluna gidilmektedir.

2.5. Korozyon İnhibitörleri

Korozif ortama düşük miktarda eklenmeleri sonucunda metallerin korozyon hızını azaltan kimyasal maddeler inhibitör olarak tanımlanmaktadır. Metallerin korozyonunu önlemede geniş kullanım alanına sahip olan inhibitörler aşağıda verilen şekillerde işlev görürler (Boz, 2011).

1. Metal yüzeyine adsorplanarak yüzeyde birkaç molekül kalınlığında film oluşturma,
2. Yüzeyde çökelek oluşturarak yüzeyi kaplama,
3. Metalle reaksiyona girerek korozyona neden olup, oluşan korozyon ürünleriyle yüzeyde pasif film oluşturma,
4. Aşındırıcı iyonların etkisini kaldırma veya aşındırıcı iyonları ortamdan uzaklaştırma.

2.5.1. Korozyon inhibitörü türleri

Metallerin korozyonunu önlemek amacıyla kullanılan inhibitörler farklı şekillerde sınıflandırılabilirler.

Etki ettikleri tepkime türüne göre

Korozyon inhibitörleri genel olarak etki ettikleri korozyon tepkimesine göre adlandırılırlar.

Anodik inhibitörler: Anodik tepkime üzerinde etki gösteren ve bu tepkimelerin hızını azaltan inhibitörlerdir. Korozyon potansiyelinin pozitif yöne doğru kaymasına yol açan anodik inhibitörler genellikle anyonlardır. İki tür anodik inhibitör vardır. Birincisi nitrit, kromat gibi metal yüzeyini oksitleme yoluyla pasifleştirilenler, ikincisi ise metal ile etkileşerek yüzeyde pasif bir film tabakası oluşturan fosfat, molibdat gibi inhibitörlerdir.

Anodik inhibitörlerin kullanımında inhibitör konsantrasyonu büyük önem taşır. Gereğinden daha az miktarda inhibitör kullanılması halinde tüm anot yüzeyi kaplanamadığından küçük anot ve büyük katot durumu ortaya çıkar ve bu durum çukur korozyonuna yol açar. Bu sebeple anodik inhibitörlere tehlikeli inhibitörler de denilmektedir. Kritik inhibitör konsantrasyonu ortamda devamlı korunmalıdır (Üneri, 1998: 246).

Katodik inhibitörler: Katodik inhibitörler iki şekilde korozyon hızını azaltırlar. Katodik korozyon tepkimesinin hızını azaltarak veya katodik bölgede seçimli çökelti oluşturup katotta indirgenebilecek türlerin difüzyonunu sınırlandırarak korozyon hızını azaltırlar (Roberge, 2000: 837).

Genellikle asit çözeltisinde metallerin korozyonunu önlemek üzere kullanılan bu inhibitörler, anodik inhibitörlerin aksine korozyon potansiyeli değerinin negatif yöne doğru kaymasına neden olurlar. Ayrıca çukur korozyonu gibi bölgesel korozyona yol açmadıkları için güvenli inhibitörlerdir.

Karma tipli inhibitörler: Metal yüzeyinde hem anodik hem de katodik tepkimeleri etkileyerek korozyon hızını azaltırlar. Literatüre göre, bir inhibitörün anodik veya katodik inhibitör olarak sınıflandırılabilmesi için inhibitörlü ortamdaki korozyon potansiyeli değeri

ile inhibitörsüz ortamdaki korozyon potansiyeli değeri arasındaki farkın 85 mV'den daha fazla olması gerekmektedir. Eğer inhibitörlü ortamdaki korozyon potansiyeli değeri ile inhibitörsüz çözeltinin korozyon potansiyeli arasındaki fark 85 mV'den az ise inhibitör, karma tipli inhibitör olarak sınıflandırılır (Kowsari ve diğerleri, 2016).

Etkime biçimlerine göre

Film oluşturan inhibitörler: Bu inhibitörler, metal yüzeyinde adsorbe edilerek hem anodik tepkimenin hem de katodik tepkimenin hızını azaltan organik bileşiklerdir. Örnek olarak aminler, hidrazin ve imidazolinler gösterilebilir.

Gaz inhibitörler: Metalleri atmosferik korozyona karşı korumak üzere kapalı sistemlerde kullanılan ve yüksek buhar basıncına sahip olan inhibitörlerdir. Buhar fazından metal yüzeyine çökelerek etkili olurlar. Bu inhibitörler hem anodik hem de katodik tepkimeleri yavaşlatırlar. Anodik etki genellikle pasifleşme olarak gözlemlenir. Yüksek buhar basıncına sahip alifatik ve siklik aminler ile nitritler bu inhibitörlere örnek olarak gösterilebilirler.

Oksijen bağlayıcılar: Elektrolitte bulunan çözünmüş oksijeni bağlayarak katodik tepkimenin hızını azaltan inhibitörlerdir. Örnek olarak sülfid gösterilebilir.

İnhibisyonun gerçekleşme şekline göre

Pasifleştirme yoluyla inhibisyon: Bu inhibitörler metalleri pasifleştirerek korozyon hızının azalmasını sağlarlar. Kromat ve nitrit gibi inhibitörler metali oksitleyerek pasif hale getirirken, fosfat ve silikat anyonlarının oksitleme özelliği yoktur. Bu anyonların metali oksitlemesi için ortamda oksijen bulunması gereklidir. Eğer çözeltide yeterli oksijen yoksa pasifleşme meydana gelemez ve bu durum şiddetli korozyona yol açar.

Adsorpsiyon yoluyla inhibisyon: Organik inhibitörler tarafından yürütülen inhibisyon şeklidir. Adsorpsiyon olayı, organik bileşiklerde bulunan ve elektronegatif olan atomların metal yüzeyi ile elektron ortaklığı yapılarak yüzeyde tutulması ile meydana gelir. Böylece metal yüzeyinde organik koruyucu bir film tabakası oluşur.

Çökeltme yoluyla inhibisyon: Nötral çözeltilerde korozyon sonucu oluşan metal iyonları yüzeyde bir oksit veya hidroksit bileşiği halinde çökebilir. İnhibitör kullanarak bu çökeltilerin metal yüzeyine sağlamca yapışmasına yardımcı olunur. Böylece oluşan film, metal yüzeyine oksijen difüzyonunu önleyerek koruma sağlar. Bu inhibitörler genellikle katodik inhibitörler olarak sınıflandırılırlar (Gürü ve Yalçın, 2006: 255-256).

Yapılarına göre

İnorganik inhibitörler: Bu inhibitörler, genellikle nötral elektrolit ortamında kullanılırlar ve anodik tepkime üzerinde etki ederek metalin pasifleşmesini sağlarlar. Arsenik ve antimon gibi hidrojen aşırı gerilimi yüksek olan metal tuzlarıdır. Sodyum kromat, fosfat, molibdat gibi karboksilik asitlerin tuzları inorganik inhibitörlere örnek olarak gösterilebilir. Kullanım alanları fazla geniş değildir (Üneri, 1998: 266).

Organik inhibitörler: Organik inhibitörler en fazla kullanılan korozyon inhibitörleridir. Genel olarak metal yüzeyinde adsorbe olarak inhibisyon etkisi gösterirler ve yeterli konsantrasyonda tüm metal yüzeyini etkilerler. Adsorpsiyon, organik bileşiğin yapısında bulunan ve elektronegatif atomların metal ile elektron ortaklığı yaparak yüzeyde tutunması ile gerçekleşir.

2.5.2. İnhibitör etkinliği

İnhibitörlerin, korozyon hızını azaltma dereceleri inhibitör etkinliği olarak tanımlanmaktadır.

İnhibitör etkinliği, inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda ölçülen korozyon hızı esas alınarak Eş. 2.7’de verilen bağıntı aracılığıyla hesaplanır.

$$\% \text{ İnhibitör etkinliği} = \left(1 - \frac{i_{inh}}{i_0}\right) \times 100 \quad (2.7)$$

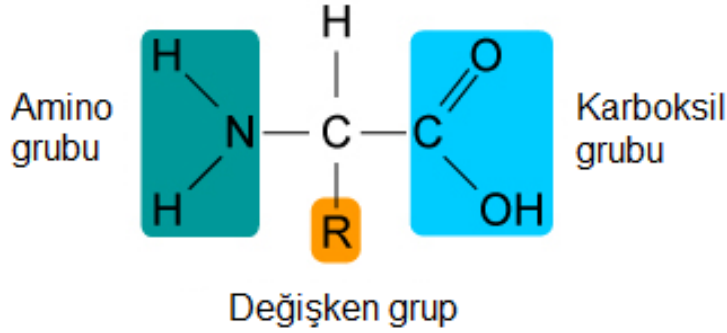
Eşitlikte;

i_0 : İnhibitörsüz ortamda ölçülen korozyon hızı,

i_{inh} : İnhibitörlü ortamda ölçülen korozyon hızıdır.

2.5.3. Amino asitler

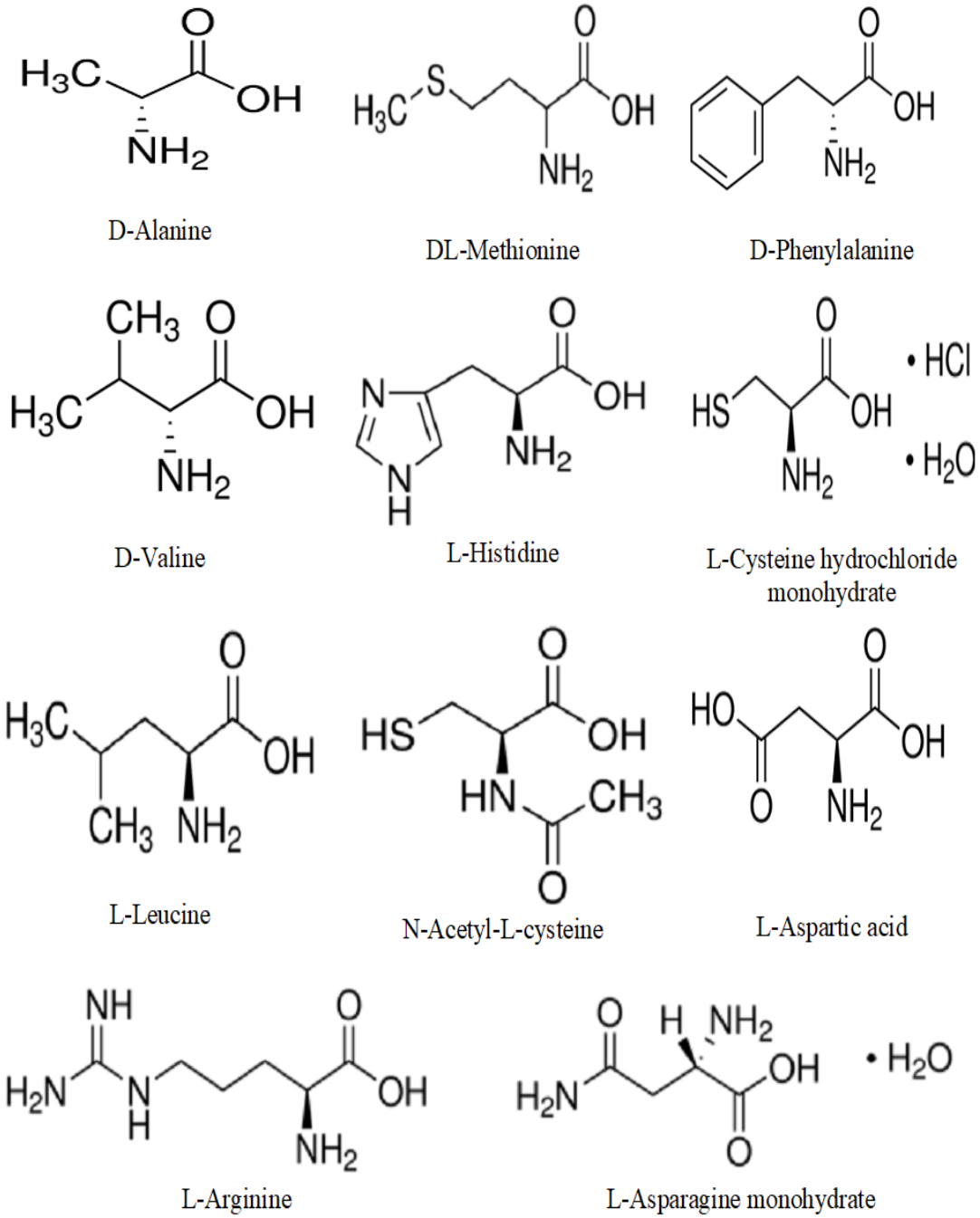
Amino asitler, yapılarında amino grubu ($-\text{NH}_2$) ile birlikte karboksil grubu ($-\text{COOH}$) barındıran organik bileşiklerdir. Amino asitler, peptit bağları ile bağlanarak proteinleri oluştururlar (Atkins ve Carey, 2002/2009:15).



Şekil 2.1. Amino asitlerin yapısı

Amino asitler, sulu çözeltilerde iyi şekilde çözünebilir olmaları, zehirleyici olmamaları, yüksek saflıkta, ucuz ve kolay şekilde üretilibilmeleri sebebiyle son yıllarda korozyon inhibitörü olarak kullanılmaktadırlar (Gece ve Bilgiç, 2010).

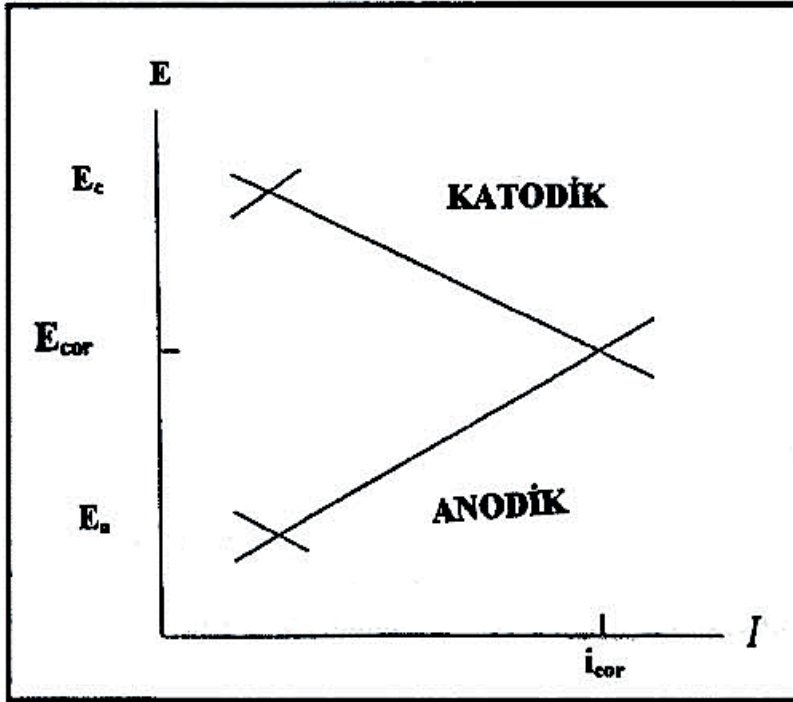
Bu çalışmada korozyon inhibitörü olarak kullanılan ve inhibisyon etkinlikleri araştırılan amino asitlerin moleküler yapıları Şekil 2.2’de görülmektedir.



Şekil 2.2. Kullanılan amino asitler ve moleküler yapıları

2.5.4. İnhibitör etkisinin elektrokimyasal mekanizması

Metallerin sulu çözelti içerisinde korozyon sürecini elektrokimyasal olarak incelemek üzere anodik ve katodik polarizasyon eğrileri çizilerek Evans diyagramı elde edilir. Evans diyagramının çizimi metallerin korozyon davranışlarının tahmin edilmesi açısından faydalıdır. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri ile oluşturulan örnek bir Evans diyagramı Şekil 2.3’de görülmektedir.



Şekil 2.3. Korozyon hücreinde Evans diyagramı

Şekil 2.3’de görülen Evans diyagramına göre anodik ve katodik korozyon tepkimelerinin dengeye ulaştığı, anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin kesim noktasından korozyon potansiyeline (E_{cor}) ve korozyon hızına (i_{cor}) ulaşmak mümkündür.

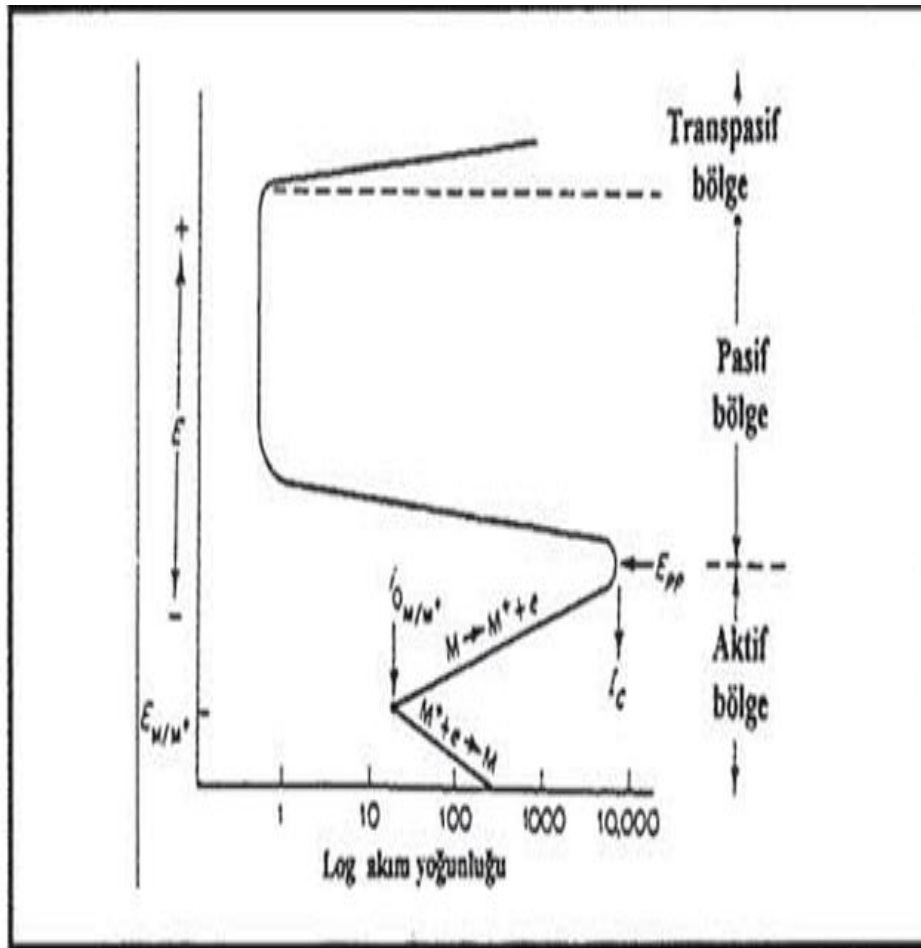
Anotta ve katotta gerçekleşen tepkimelerin polarizasyon şekline göre korozyon hızında değişme meydana gelir. Buna göre, anodik ya da katodik polarizasyon eğrilerinden birisinin ya da her ikisinin birden eğimi değiştirilerek korozyon hızı kontrol edilebilmektedir. İnhibitör kullanılarak polarizasyon eğrilerinin eğimleri daha dik hale getirilirse korozyon hızı azalır. Eğer bir inhibitör anodik polarizasyon eğrisinin eğimini değiştiriyorsa anodik inhibitör, katodik polarizasyon eğrisinin eğimi değiştiriyorsa katodik inhibitör olarak sınıflandırılır. Bununla birlikte inhibitör, her iki polarizasyon eğrisinin eğimi üzerinde de etki gösteriyorsa karma tip inhibitör olarak sınıflandırılır (Yalçın ve Koç, 1997: 3-38 - 3-39).

2.6. Pasiflik

Pasiflik, bazı metallerin ve alaşımların belirli çevre koşulları altında kimyasal etkinliklerini kaybetmeleri olarak tanımlanır. Buna göre, bazı metaller ve alaşımlar platin ya da altın gibi soy metal davranışı gösterirler. Demir, nikel, titanyum ve bunların alaşımları pasifleşmeye yatkındırlar (Fontana, 1986: 21).

Metallerin pasifleşmesine örnek olarak, demirin oksijen veya nitrik asit çözeltisi içerisinde yüzeyinde bir oksit tabakası oluşumu gösterilebilir. Metal/çözelti ara yüzünde oluşan bu oksit tabakası korozyon etkisini azaltır. Bu durumda metal pasif hale dönüşmüştür denilebilir. Bununla birlikte, metalin pasifleşmesine neden olan bu oksit tabakası kolay şekilde kırılabilir ve koruyucu etkisini yitirebilir. Bu durum, bu şekilde kararlı olmayan bir tabakanın metalleri korozyona karşı güvenilir bir biçimde koruyamayacağını göstermektedir (Üneri, 1998: 306-307).

Metal yüzeyinde oluşan oksit tabakasının yapısı ve bileşimi ortam koşullarına bağlı olarak değişir. Pasif bir metale anodik akım uygulanması halinde elde edilecek anodik polarizasyon eğrisi Şekil 2.4’de verilmektedir.



Şekil 2.4. Pasifleşme özelliğine sahip bir metalin polarizasyon eğrisi

Şekil 2.4’den görüldüğü üzere korozyon potansiyelindeki artışa bağlı olarak akım yoğunluğu da artış göstermektedir. Bu bölge aktif bölge olarak tanımlanır. Metalin pasifleşme

potansiyeline (Epp) ulaşıldığında pasifleşme başlar. Pasifleşmenin başlangıcından itibaren, potansiyelin hafif artışı ile birlikte korozyon hızında ani düşüş gözlenir. Pasif hale ulaşıldıktan sonra potansiyel, anodik yönde arttırılırsa da korozyon hızı sabit kalır. Bu durum metal yüzeyinde oluşan pasif film kırılıncaya kadar devam eder. Metalin korozyon hızının düşük bir değerde sabit kaldığı bu bölge pasif bölge olarak adlandırılır. Potansiyel arttıkça oluşan pasif film kırılır ve korozyon hızı artmaya başlar. Bu bölge ise transpasif bölge olarak adlandırılmaktadır (Yalçın ve Gürü, 2010: 214-215).

2.7. Korozyon Hızının Ölçülmesi

Korozyon hızı metalin birim zamanda çözünme miktarı olarak tanımlanmaktadır. Korozyona karşı önlem almak için öncelikle metalin korozyon hızının ölçülmesi gerekmektedir. Farklı ölçüm yöntemleri ile korozyon hızı belirlenebilir.

2.7.1. Kütle kaybı yöntemi

Korozyon olayında metallerin ve alaşımların, içinde bulundukları ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal tepkimeleri sonucunda yüzeyden başlayıp malzemenin derinliklerine doğru ilerleyen kademeli bir kütle kaybı meydana gelir.

Kütle kaybı yönteminde korozyon hızı tayin edilecek metal, korozif ortamda belirli bir süre boyunca bekletilir ve korozyon ürünleri temizlendikten sonra metalde meydana gelen kütle kaybı ölçülür. Metalin kütlesinde meydana gelen azalmanın gram, miligram ya da yüzde ağırlık azalması korozyon hızını vermektedir (Boz, 2011).

Bu yöntemle korozyon hızı tayini günümüzde de yapılmakla birlikte yöntemin iki sakıncası bulunmaktadır. Buna göre kütle kaybı ile korozyon hızı tayininde metalin uzun süre korozif ortamda bulundurulması gerekmektedir. Diğer olumsuzluk ise, ölçülen korozyon hızı değerinin anlık korozyon hızı değeri olmayıp başlangıçtan itibaren ölçülen korozyon hızı değeri olmasıdır (Altinyurt, 2013).

Yöntemin sakıncaları ve gelişen elektrokimyasal ölçüm yöntemleri ile birlikte metallerin korozyon hızı tayininde daha çok elektrokimyasal yöntemler tercih edilmektedir.

2.7.2. Elektrokimyasal yöntemler

Korozyona uğrayan metal yüzeyinde oluşan anot ve katot bölgeleri arasındaki akımın ölçülmesi temeline dayanan elektrokimyasal yöntemler, günümüzde korozyon hızı tayininde en fazla kullanılan yöntemlerdir. Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızı tayininin kütle kaybı yöntemine göre bazı avantajları vardır. Buna göre, elektrokimyasal yöntemlerle çok düşük korozyon hızlarında dahi doğru ölçümler yapılabilmektedir. Aynı zamanda ölçümler daha hızlı bir şekilde gerçekleştirilerek sonuç alınmaktadır (Fontana, 1986: 503).

Metal yüzeyinde oluşan anot ve katot bölgelerinin birbirinden ayrılmaları mümkün olmadığından bu iki kutup arasından geçen ve korozyon hızı olarak tanımlanan akımın ölçümü dolaylı yoldan yapılmalıdır. Akım veya potansiyelden herhangi birinin denetimli olarak uygulanması ile diğerinin ölçümü kaydedilerek ölçüm gerçekleştirilir (Kayretli, 2013).

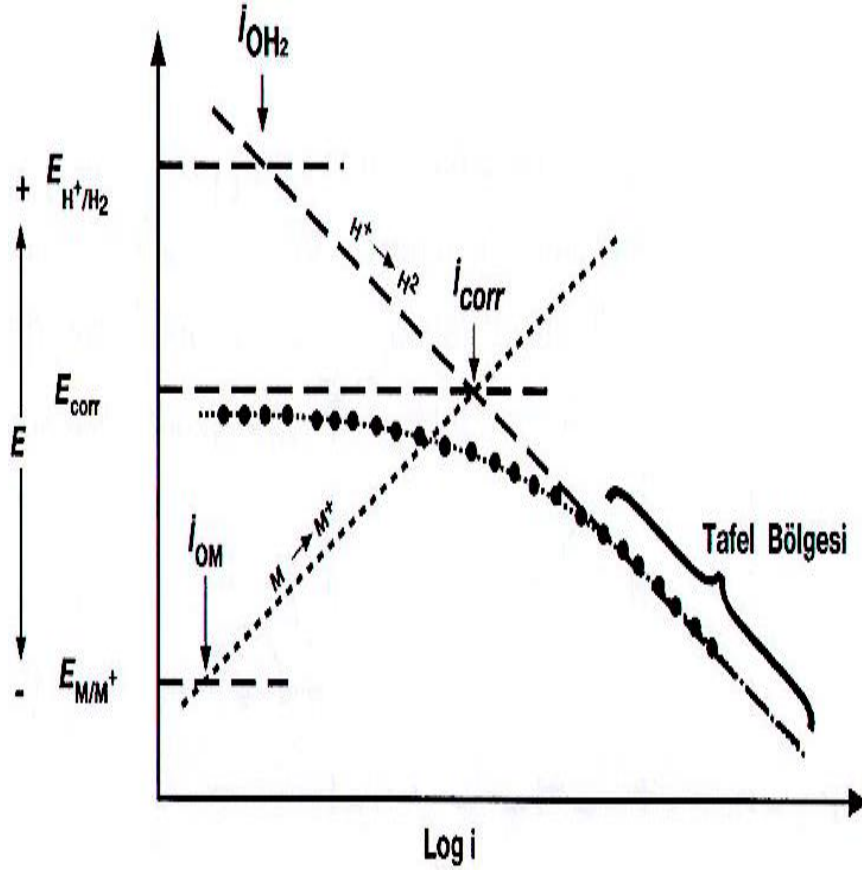
Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızı tayininde farklı yöntemler kullanılmaktadır.

Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak adlandırılır. Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Kesişim noktasındaki potansiyel, korozyon potansiyeli (E_{corr}), buna karşılık gelen akım ise korozyon akım yoğunluğudur (i_{corr}) (Zor ve İlmieva, 2017).

Ölçümlerde, korozyon hızı ölçülecek metal örneği çalışma elektrodu olarak adlandırılır ve çalışma elektroduna platin gibi soy bir metalden oluşan yardımcı elektrot vasıtasıyla katodik akım verilir. Bir ampermetre aracılığıyla da çalışma elektrodundan geçen akım ölçülür. Korozyon potansiyeli ve korozyon akımını eş zamanlı olarak ölçmek mümkündür (Fitöz, 2015).

Tafel ekstrapolasyonu yönteminde deneysel olarak daha kolay ölçüm yapılabildiğinden daha çok katodik polarizasyon eğrileri tercih edilir. Şekil 2.5’de katodik polarizasyon eğrisinin Tafel ekstrapolasyonu ile korozyon hızının tespit edilmesi verilmektedir.



Şekil 2.5. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi

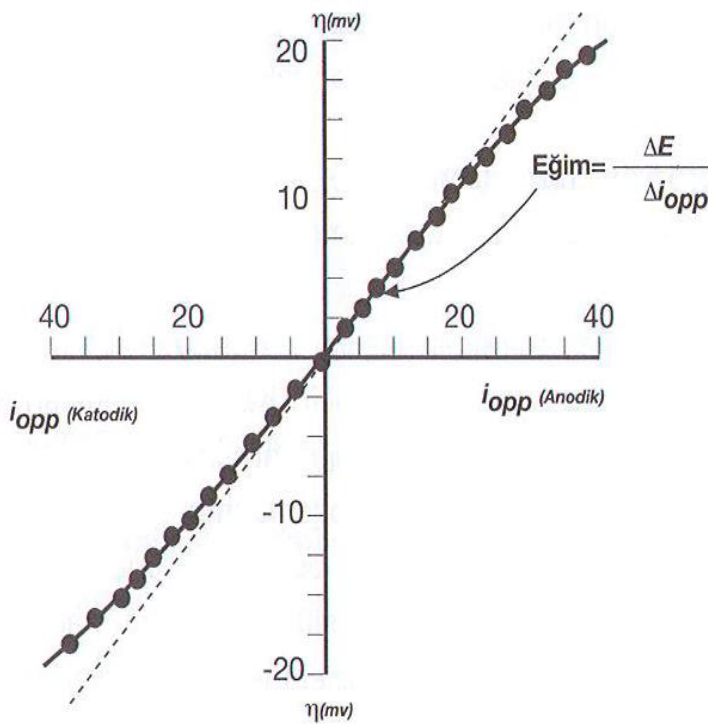
Şekilde de görüldüğü üzere katodik polarizasyon eğrisinin Tafel lineer bölgesi korozyon potansiyeline ekstrapole edilerek korozyon akım yoğunluğu belirlenebilir. Katodik polarizasyon eğrilerine benzer şekilde anodik yönde dış akım uygulayarak anodik polarizasyon eğrileri de elde edilebilir. Bu durumda elektrot potansiyeli korozyon potansiyelinden itibaren pozitif yönde sapma gösterir ve akım yoğunluğuna bağlı anodik tepkimenin hızı artarken katodik tepkimenin hızı azalır.

Tafel ekstrapolasyonu metodunda anodik polarizasyon eğrilerinin tercih edilmeme sebebi anodik polarizasyon eğrilerinin, ideal halden sapmalarıdır. Anodik polarizasyon eğrilerinin ideal halden sapmalarının nedenleri aşağıda sıralanmıştır (Yalçın ve Koç, 2004: 175-177):

- Bir çözünme tepkimesi olan anodik tepkime, anot etrafındaki çözeltinin özelliklerini devamlı olarak değiştirmektedir.
- Çözünme ile birlikte metal yüzeyinde de değişiklik meydana gelir.
- Korozyon ürünleri metal yüzeyinde çözünmeyen bileşikler halinde çökerek metalin pasifleşmesine yol açarlar.

Lineer polarizasyon direnci yöntemi

Geniş kullanım alanına sahip olan lineer polarizasyon direnci yönteminin teorik ilkeleri 1950'li yıllarda Stern ve Geary tarafından atılmıştır. Bu yöntemde korozyona uğrayan metalin düşük aşırı gerilimlerde potansiyeli ile uygulanan dış akım arasında lineer bağıntı bulunmaktadır. Potansiyel-akım yoğunluğu grafiğinin korozyon potansiyeline yakın olan bölgedeki eğimi polarizasyon direnci ($R_p = \Delta E / \Delta i$) olarak tanımlanmaktadır. Örnek bir polarizasyon direnci eğrisi Şekil 2.6'da verilmektedir (Yalçın ve Koç, 1999: 33).



Şekil 2.6. Lineer polarizasyon eğrisi

Polarizasyon direnci, deneysel olarak iki ya da üç elektrot sistemi ile belirlendikten sonra Eş. 2.8'de verilen Stern-Geary denklemi aracılığıyla korozyon akımı (korozyon hızı) hesaplanabilir. (Roberge, 2000: 536).

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (2.8)$$

Burada; R_p : Polarizasyon direnci,

i_{corr} : Korozyon akımı,

B: Polarizasyon direnci sabitidir.

Polarizasyon direnci sabitinin (B), anodik Tafel doğrusunun eğimi (β_a) ve katodik Tafel doğrusunun eğimine (β_c) bağlı ifadesi ise Eş. 2.9'da verilmektedir.

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(b_a + b_c)} \quad (2.9)$$

Alternatif akım empedans yöntemi

Alternatif akım (AC) temelli elektrokimyasal metotlar, korozyon mekanizması hakkında bilgi edinmek, inhibisyon ve kaplama olmak üzere korozyon kontrol yöntemlerinin etkinliğini tespit etmek üzere kullanılırlar. Özellikle bu yöntem ile kaplama yüzeylerinin detaylı şekilde karakterizasyonu mümkündür.

Yöntem, metal-çözelti ara yüzünde oluşan çift tabakanın bir alternatif akım devresinde empedansının ölçülmesi temeline dayanmaktadır. Uygulamada, çift tabaka kapasitesi ile metal yüzeyi ve çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden bir elektronik eşdeğer devre tasarlanır ve böylece polarizasyon direnci (R_p) saptanır. Belirlenen polarizasyon direnci ise Stern-Geary eşitliğinde (Eş. 2.8) kullanılarak korozyon hızı tespit edilir (Yanardağ, 2011).

2.8. Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi

Elektrokimyasal hücrelerde anot ve katodun polarizasyonu sonucunda, akım ve potansiyel arasındaki bağlantıyı gösteren eğriler polarizasyon eğrileri olarak adlandırılır. Elektrokimyasal yöntemler ile korozyon hızı tayininde kullanılan anodik ve katodik polarizasyon eğrileri iki farklı yöntemle elde edilmektedir.

2.8.1. Galvanostatik yöntem

Bu yöntemin temeli korozyon hızı tayin edilecek metale anodik ve katodik yönde sabit akım uygulanarak, bu akıma karşılık gelen potansiyelin ölçülmesine dayanmaktadır. Uygulanan akıma karşılık ölçülen potansiyel değerleri grafiğe geçirilir. Galvanostatik yöntem, iki elektrot yöntemi ve üç elektrot yöntemi olmak üzere iki şekilde uygulanmaktadır. Üç elektrot galvanostatik yönteminde, biri çalışma elektrodu biri inert yardımcı elektrot ve diğeri referans elektrot olmak üzere üç elektrot bulunmaktadır.

İki elektrot yönteminde ise aynı iki çalışma elektrodu bulunur ve bu yöntemde referans elektrot kullanılmaz.

2.8.2. Potansiyostatik yöntem

Polarizasyon eğrilerini elde etmek üzere özellikle son yıllarda yaygın olarak kullanılan bu yöntemde, çalışma elektrodu potansiyostat aracılığıyla sabit bir potansiyelde belli bir süre tutularak bu potansiyelle karşılık gelen akım değerleri ölçülmektedir. Buna göre, yöntemin temeli potansiyelin denetlenerek potansiyelle göre akımın değişimini gözlemlemektir (Yalçın ve Gürü, 2010: 157-158).

Yöntem, potansiyelin değişim hızına bağlı olarak üç farklı şekilde uygulanmaktadır.

- a) Kararlı potansiyostatik yöntem: Potansiyel, belirli miktarda değiştirilip akım değerinin sabit kalması beklenir. Akım sabitlenince potansiyel tekrar değiştirilir.
- b) Yarı kararlı potansiyostatik yöntem: Potansiyel, belirli adımlarda değiştirilerek her potansiyel basamağında belirli bir süre beklenir ve akım değişimi gözlenir.
- c) Potansiyostatik yöntem: Potansiyel belirli bir hızda değiştirilir ve beklemeden akım değerleri alınır.

Potansiyostatik yöntemin her üç uygulamasında da elektrokimyasal dengenin kurulması potansiyelin değişim hızına bağlıdır. Potansiyeli değiştirerek pasifliği ayrıntılı şekilde incelemek mümkündür. Potansiyelin yavaş değiştirilmesi dengenin kurulmasını daha kolay hale getirir. Potansiyostatik yöntemde, potansiyel basamağında yeterli süre beklenmediği için denge kurulamaz. Yarı kararlı potansiyostatik yöntemde denge tam olarak kurulamaz. Kararlı potansiyostatik yöntemde ise uygulanan her potansiyelde beklenilmesi sebebiyle denge tam olarak kurulabilir (Badioğlu, 2008).

2.9. Adsorpsiyon

Atom, iyon veya moleküllerin bir yüzey üzerinde tutunması ve o yüzey üzerinde konsantrasyonunu artırması adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. İki faz arasındaki düzlem,

ara yüzey olarak adlandırılır ve adsorpsiyon olayı ara yüzeyde gerçekleşir. Adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzeye adsorban, adsorplanan maddeye ise adsorbat adı verilir.

Sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı-gaz ara yüzeylerindeki fiziksel ve kimyasal olaylar yığın fazların içindekilerden oldukça farklıdır. Dengelenmemiş kuvvetler nedeniyle ara yüzeylerde atom, iyon veya moleküller, yığın faza göre daha etkindirler. Bu durum adsorpsiyon olayının temelini oluşturmaktadır.

Adsorpsiyon yüzey üzerinde meydana gelen etkileşimin çeşidine göre fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır.

Fiziksel adsorpsiyon: Adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey ile adsorbat molekülleri arasında uzun mesafeli ancak zayıf Van der Waals çekim kuvvetlerinin etkin olduğu adsorpsiyon çeşididir. Tek tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Kolayca tersinirdir (Sarıkaya, 2011: 625-633).

Fiziksel adsorpsiyonda tanecikler yüzey üzerinde belirli bir noktada sabit olarak kalmazlar. Genellikle tüm yüzey boyunca hareket halindedirler. Bundan dolayı adsorbantın molekül veya iyon yapısında herhangi bir değişim gözlenmez (Kaynar, 2011).

Kimyasal adsorpsiyon: Tanecikler ile yüzey arasında çoğunlukla kovalent bağ olmak üzere kimyasal bağların oluştuğu adsorpsiyon çeşididir. Fiziksel adsorpsiyonun aksine kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir ve genellikle tek tabakalı olarak gerçekleşir.

Kimyasal adsorpsiyonda yüzey ile adsorbat arasında oluşan kimyasal tepkimeler nedeniyle genellikle sıcaklık artışına bağlı olarak adsorpsiyon artmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon, belirli bir aktivasyon enerjisi gerektirdiğinden yavaş gerçekleşen bir süreçtir (Yıldız, 2013: 235).

2.9.1. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta yüzey tarafından adsorplanan madde miktarı ile gaz veya sıvı fazdaki moleküllerin konsantrasyonu arasındaki değişim adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Genellikle adsorpsiyon izotermi elde edilirken adsorplanan madde gaz fazında ise

adsorplanan madde miktarı ile maddenin basıncı arasındaki değişim, sıvı fazında ise adsorplanan madde miktarı ile maddenin konsantrasyonu arasındaki değişim incelenir (Yıldız, 2013: 240).

Adsorpsiyon izotermelerinden, inhibitör molekülleri ile metal yüzey arasındaki etkileşim hakkında bilgi edinmek üzere faydalanılır. Bu sebeple adsorpsiyon izotermeleri korozyon inhibisyon mekanizmasının belirlenmesi açısından oldukça önemlidir (Mobin ve diğerleri, 2016).

Adsorpsiyon izotermelerini elde edebilmek için ilk olarak inhibitör konsantrasyonuna bağlı olarak yüzey kaplanma kesrinin (θ) hesaplanması gereklidir. Yüzey kaplanma kesri Eş. 2.10'da verilen bağıntı kullanılarak hesaplanır.

$$\theta = 1 - \frac{\text{İnhibitörlü ortamda elde edilen korozyon hızı}}{\text{İnhibitörsüz ortamda elde edilen korozyon hızı}} \quad (2.10)$$

İnhibitörlerin metal yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek üzere farklı adsorpsiyon izotermeleri kullanılmaktadır. Elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin korelasyon katsayısı (R^2) değerleri karşılaştırılarak 1'e en yakın olan izotermin o adsorpsiyon için daha uygun olduğu değerlendirilir. Bununla birlikte bir ya da daha fazla izotermin de adsorpsiyon için uygun olduğu belirlenebilir. İnhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek üzere farklı çeşitte izoterm çizilmekle birlikte genellikle Langmuir adsorpsiyon izotermi ile Freundlich adsorpsiyon izotermi tercih edilir (Kayacan, 2007).

Langmuir adsorpsiyon izotermi

1916 yılında Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından geliştirilen Langmuir izoterminde adsorpsiyonun bütün yüzeyde aynı davranışı gösterdiği temel alınmıştır. En basit izoterm olan Langmuir izotermine aşağıda verilen varsayımlar yapılmaktadır (Yıldız, 2013: 242);

- Adsorpsiyon yüzeyi belirli sayıda adsorpsiyon merkezi içerir ve bu merkezlere bir molekül tutunur.

- Adsorpsiyon merkezlerinde adsorplanmış moleküller arasında etkileşim bulunmamaktadır.
- Adsorpsiyon yüzeyi boyunca aktivasyon enerjisi eşittir ve tüm yüzey enerji bakımından aynıdır.
- Adsorpsiyon ısısı tüm adsorpsiyon merkezleri için aynıdır.
- Yüzey boyunca adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir ve adsorplanan tüm moleküller aynı yapıya sahiptirler.

Kaplanma kesrinin çok küçük olduğu ($\theta \ll 1$) ve çok büyük olduğu ($\theta \approx 1$) durumlarda adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izoterminde uygun olarak gerçekleştiği kabul edilir (Süvari, 2007).

Langmuir izoterminde inhibitör konsantrasyonu ile yüzey kaplanma kesri arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı Eş. 2.11’de verilmiştir.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (2.11)$$

Burada; θ : Yüzey kaplanma kesri,

C: Çözeltideki inhibitör konsantrasyonu,

K_{ads} : Adsorpsiyon sabitidir.

Deneysel sonuçlardan elde edilen C/θ ’ye karşı C değerleri grafiğe geçirilerek doğrusal bir grafik elde edilir. Grafiğin kayma değerinden de adsorpsiyon sabiti hesaplanır (Ouici ve diğerleri, 2017).

Freundlich adsorpsiyon izoterminde

Langmuir izoterminde varsayılan homojen yüzeyin aksine Freundlich izoterminde yüzeyin heterojen olduğu varsayılmıştır (Aydoğdu, 2010). Freundlich izoterminde için inhibitör konsantrasyonu ile kaplanma kesri arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı Eş. 2.12’de verilmiştir.

$$\log \theta = \log K_{ads} + \frac{1}{n} \log C \quad (2.12)$$

Burada; θ : Yüzey kaplanma kesri

C: Çözeltideki inhibitör konsantrasyonu

K_{ads} : Adsorpsiyon sabiti

n: Adsorpsiyon şiddeti

Deneyler sonucunda elde edilen $\log \theta$ 'ya karşı $\log C$ grafiğe geçirilerek grafiğin kayma değerinden K_{ads} değeri hesaplanır (Seifzadeh ve diğerleri, 2013).

Temkin adsorpsiyon izotermi

İnhibitör molekülleri ile metal yüzey arasında kimyasal etkileşim gerçekleştiği varsayılan Temkin adsorpsiyon izoterminde inhibitör konsantrasyonu ile kaplanma kesri arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntı Eş. 2.13'de verilmektedir (Li ve diğerleri, 2011).

$$\theta = \left(\frac{1}{f}\right) \ln K_{ads} + \left(\frac{1}{f}\right) \ln C \quad (2.13)$$

Burada; θ : Yüzey kaplanma kesri,

C: Çözeltideki inhibitör konsantrasyonu,

K_{ads} : Adsorpsiyon sabiti,

f: Yüzeyin heterojenlik faktörünü ifade eder.

Frumkin adsorpsiyon izotermi

Frumkin adsorpsiyon izoterminde inhibitör konsantrasyonu ile kaplanma kesri arasındaki bağıntı Eş. 2.14'de verilmektedir (Bouklah, 2006).

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2f \cdot \theta) = K_{ads} C \quad (2.14)$$

2.9.2. Adsorpsiyon termodinamiği

İnhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasının ayrıntılı olarak anlaşılabilmesi açısından adsorpsiyon termodinamiği parametrelerinin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG°_{ads}), adsorpsiyon entalpi

değişimi ($\Delta H^\circ_{\text{ads}}$) ve adsorpsiyon entropisi ($\Delta S^\circ_{\text{ads}}$) olmak üzere farklı parametreler hesaplanır.

Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmesi için $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ değerinin negatif olması gereklidir. Adsorpsiyon sabiti (K_{ads}) ile $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ arasında doğrudan bir ilişki vardır ve bu ilişki Eş. 2.15’de verilen bağıntı ile gösterilir (Pal ve diğerleri, 2016).

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -RT \ln(1 \times 10^6 \times K_{\text{ads}}) \quad (2.15)$$

R; Gaz sabiti (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹),

T; Sıcaklık (K),

K_{ads} ; adsorpsiyon sabiti (L mg⁻¹) ve

1×10^6 ; çözeltideki su molekülü konsantrasyonudur (mg L⁻¹).

Hesaplanan $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ değeri ile inhibitör moleküllerinin yüzeydeki adsorpsiyon mekanizması yorumlanabilir. Genel olarak $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ değerinin -20 kJ/mol civarı veya daha düşük değerlerde elde edilmesi yüklü inhibitör molekülleri ile yüklü metal yüzeyi arasında elektrostatik etkileşim gerçekleştiği yani adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu şeklinde yorumlanmaktadır. $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ değerinin -40 kJ/mol’den daha negatif değerlerde elde edilmesi ise inhibitör moleküllerinden metal yüzeyine koordine bağ yapmak üzere elektron transferi gerçekleştiğini gösterir. Bu durum adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğu şeklinde yorumlanır (Al-Sabagh ve diğerleri, 2016).

Adsorpsiyon işlemine ait diğer bir termodinamik parametre de adsorpsiyon entalpi değişimi ($\Delta H^\circ_{\text{ads}}$)’dir. Entalpi değişimini hesaplamak amacıyla Eş. 2.16’da verilen Gibbs- Helmholtz eşitliği kullanılır.

$$\frac{\Delta G^\circ_{\text{ads}}}{T} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{ads}}}{T} + k \quad (2.16)$$

Burada: T; Sıcaklık (K) ve k ise sabit bir değerdir.

$\Delta G^\circ_{\text{ads}}/T$ değerinin $1/T$ ’ye karşı grafiğe geçirilmesi ise birlikte, grafiğin eğiminden $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ değeri hesaplanır. $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ değerinin negatif olması adsorpsiyon tepkimesinin ekzotermik

olduğunu gösterirken, $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik tepkime olduğunu gösterir. Genel olarak ekzotermik adsorpsiyon tepkimesi fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olabilirken endotermik adsorpsiyon tepkimesi kimyasal adsorpsiyondur (Pavithra ve diğerleri, 2012).

$\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ değerini hesaplamak amacıyla Eş. 2.17’de verilen bağıntı kullanılır.

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = \Delta H^\circ_{\text{ads}} - T\Delta S^\circ_{\text{ads}} \quad (2.17)$$

$\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ değerinin negatif olarak bulunması, çözeltideki inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi tarafından adsorplanması ile düzensizliğin azaldığını gösterir (Singh ve Quraishi, 2010). $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ değerinin pozitif olarak bulunması ise adsorpsiyon ile birlikte düzensizliğin arttığını gösterir. Organik inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyon mekanizması Eş. 2.18’de tanımlanan tepkimeye göre gerçekleşmektedir.



Burada; $\text{Org}_{(\text{sol})}$ çözelti içerisinde bulunan organik molekül, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ads})}$ metal yüzeyinde adsorplanmış halde bulunan su molekülü ve x ise bir molekül organik molekül ile yer değiştiren su moleküllerinin sayısıdır.

Metal yüzeyindeki adsorpsiyonun temeli su molekülleri ile inhibitör moleküllerinin yer değiştirmesine dayanır. Bu durumda organik inhibitör moleküllerinin yüzeyde adsorplanmasına, metal yüzeyinde bulunan su moleküllerinin desorpsiyonu eşlik eder. Çözünen maddenin entropisi azalırken çözücünün entropi ise artmaktadır. Dolayısıyla entropinin artması çözücünün entropisindeki artışa bağlanmaktadır (Li ve diğerleri, 2017). Özetle $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ değerinin pozitif olarak elde edilmesi yer değiştirme tepkimesinin düzensizliği artırdığı şeklinde yorumlanır.

2.10. İnhibitörlerin Metal Yüzeyine Adsorpsiyonu

Metalleri korozyona karşı korumak amacıyla inhibitör kullanımında farklı değişkenlere dikkat edilmelidir. İnhibitörlerin etkinlikleri pek çok faktöre bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Kullanılan metalin türü, ortamın pH’ı, inhibitör konsantrasyonu, sıcaklık,

ortamda ikinci inhibitörün bulunması, ikinci inhibitörün denge derişimleri gibi etmenler inhibitör mekanizması üzerinde etki gösterdiklerinden inhibitör seçiminde bu etmenler göz önünde bulundurulmalıdır (Küstü, 2008).

İnhibitör seçiminde korunacak metalin türü dikkat edilecek en önemli unsurlardan biridir. Bir inhibitör belirli bir metali korozyona karşı korumada oldukça etkili olabilirken başka bir metalin korozyon hızını artırıcı etki gösterebilir. Bu durum özellikle birden fazla metalin ve alaşımın birlikte kullanıldığı sistemlerde kullanılacak inhibitör seçiminde göz önünde buldurulmalıdır.

Korozif ortamın pH değeri inhibitör seçiminde önemli olan unsurlardandır. Her inhibitörün etkin olduğu bir pH aralığı bulunur ve inhibitör kullanımında bu hususa dikkat edilir. İnhibitör kullanımının verimli olarak değerlendirilebilmesi açısından inhibitör konsantrasyonu da önemlidir. Genellikle inhibitör konsantrasyonu arttıkça metal yüzeyin kaplanan alanının artmasıyla inhibitör etkinliği de artış gösterir. İnhibitörün etkili olduğu en düşük konsantrasyon değerinde kullanılması ekonomik açıdan gereklidir (Özcan, 2005).

Organik inhibitörlerin metal/çözeltili ara yüzünde adsorpsiyonu, Eş. 2.18’de görüldüğü üzere metal yüzeyinde adsorplanmış halde bulunan su molekülleri ile çözeltide bulunan organik inhibitör moleküllerinin yer değiştirme tepkimesi ile gerçekleşmektedir. Metal/çözeltili ara yüzünde dört çeşit adsorpsiyon gerçekleşebilir (Singh ve Quraishi, 2010):

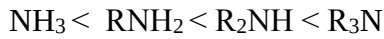
- Yüklü metal atomları ile yüklü inhibitör molekülleri arasında elektrostatik etkileşim,
- Moleküllerdeki ortaklanmamış elektron çiftlerinin metal ile etkileşimi,
- π -elektronlarının metal ile etkileşimi,
- Etkileşim türlerinin birlikte gerçekleşmesi.

Buna göre, özellikle asit çözeltisinde metallerin korozyondan korunmasında etkili olarak kullanılan organik inhibitörlerin inhibisyon etkinliklerinin metal yüzeyinde adsorplanma yeteneklerine doğrudan bağlı olduğu söylenebilir. Bu inhibitörlerin adsorpsiyon özellikleri ise metalin doğası, korozif ortamın türü ve inhibitörün kimyasal yapısı olmak üzere pek çok farklı etmene bağlı olarak değişkenlik gösterir. Genellikle metal yüzeyine adsorplanarak anodik ve/veya katodik tepkimelerin hızını azaltan organik inhibitörler yapılarına göre;

- 1) Organik nitrit ve aminler gibi azot içeren bileşikler,
- 2) HS⁻ veya S⁻² ya da halka yapısında kükürt içeren bileşikler,
- 3) Hem kükürt hem de azot içeren bileşikler

olmak üzere üç gruba ayrılırlar.

Aminlerin adsorpsiyonu, amin-metal bağlarının gücüne ve aminin çözünürlüğüne bağlı olarak değişir. Amin-metal bağlarının gücü ise azot atomunun elektron yoğunluğunun büyük olması ve bu elektronların koordinat bağ oluşturma kapasitesi ile ilgilidir. Alifatik aminlerin inhibisyon etkinlikleri aşağıda verilen sıraya göre:



Burada R, metil, propil, bütül veya amil grupları olabilir (Üneri, 1998: 248-249).

Aromatik halkada veya uzun karbon zincirinde oksijen (O), azot (N), kükürt (S) ve fosfor (P) gibi eşleşmemiş elektron çiftine sahip hetero atomları bulunduran organik bileşiklerin metal yüzeyine adsorpsiyon etkinlikleri daha yüksektir. Bu hetero atomların inhibisyon etkinlikleri $\text{O} < \text{N} < \text{S} < \text{P}$ sırasına göre artış göstermektedir.

Hetero atomların yanı sıra, yapısında ikili veya üçlü olmak üzere çoklu bağ, fonksiyonel grup ($-\text{CN}$, $\text{N}=\text{N}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{CHO}$, $\text{R}-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$ veya $-\text{SH}$ gibi) veya aromatik halka bulunduran organik moleküllerin adsorpsiyon etkinlikleri yüksektir. Yapıda bulunan hetero atomlar, aromatik halka yapısı veya çoklu bağlar metal yüzeyi ile daha kuvvetli bağların oluşmasını sağlayarak inhibisyon etkinliğini artırmaktadır (Al-Sabagh ve diğerleri, 2016).

2.11. Aktivasyon Enerjisi

Sıcaklık ile tepkime hızı arasındaki ilişkinin tespit edilmesi amacıyla Eş. 2.19'da verilen Arrhenius eşitliği kullanılmaktadır.

$$r = k e^{-E_a/RT} \quad (2.19)$$

r: Reaksiyon hızı

k: Reaksiyon hız sabiti

Ea: Aktivasyon enerjisi

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (K)'tır.

İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamdaki aktivasyon enerjisini hesaplamak amacıyla Arrhenius denklemindeki reaksiyon hızı (r) yerine korozyon reaksiyonu için korozyon akım yoğunluğu (i) koyulduğu zaman denklem, Eş. 2.20'de verilen bağıntı ile ifade edilir.

$$i_{\text{corr}} = k e^{-E_a/RT} \quad (2.20)$$

$$\ln i = (-E_a/RT) + \ln k \quad (2.21)$$

Aktivasyon enerjisi değeri, $\ln i - 1/T$ grafiği çizilerek, bu grafiğin eğiminden hesaplanır (Aljourani ve diğerleri, 2009). Aktivasyon enerjisi değeri, inhibitörün adsorpsiyon mekanizmasını belirleyen bir parametredir. İnhibitörlü ortamda elde edilen aktivasyon enerjisi değerinin inhibitörsüz ortamdaki aktivasyon enerjisi değerinden daha yüksek olması adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Eğer inhibitörlü ortamdaki aktivasyon enerjisi değeri inhibitörsüz çözeltiye göre daha düşükse adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğunu gösterir (Zarrouk ve diğerleri, 2012).

2.12. Literatür Özeti

Korozyonun metaller üzerinde yol açtığı zararlı sonuçlar, korozyona karşı önlemlerin alınmasına yol açmış ve bu amaçla farklı araştırmacılar tarafından farklı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Literatürde, organik yapıli inhibitörlerin asidik ortamda bulunan metallerin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliklerinin araştırıldığı pek çok çalışma bulunmaktadır. Yapılan çalışmalardan bazı örnekler aşağıda verilmektedir.

Morad tarafından yapılan çalışmada, kütlece %5 sülfamik asit ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$) çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyonu üzerinde yapısında kükürt içeren beş farklı amino asidin inhibisyon etkinlikleri potansiyodinamik polarizasyon ve EIS yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Çalışmada 40°C sıcaklıkta ve değişen inhibitör konsantrasyonunda (10 -1000 μM) yapılan ölçümlerin sonuçları birbirine benzer çıkmıştır. 1000 μM inhibitör

konsantrasyonunda üç yöntemle yapılan ölçümler sonucunda ortalama inhibisyon etkinlikleri sırasıyla; N-acetylcysteine (%96,7) > cysteine (%95) > S-benzylcysteine (%92,4) > cystine (%91,8) $\approx$ methionine (%91,2) şeklindedir. Cysteine, cystine ve methionine'nin metal yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir izotermine, N-acetylcysteine ve S-benzylcysteine'nin adsorpsiyonu ise Temkin izotermine uygun gerçekleşmiştir. ΔG°_{ads} değeri en yüksek N-acetylcysteine inhibitörü ile elde edilmiş ve -194,3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu durum, inhibitörün yüzeyde adsorpsiyonunun güçlü şekilde gerçekleştiğini ve kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. N-acetylcysteine'nin yapısında diğer inhibitörlere göre daha fazla S hetero atomu bulundurmasının metal yüzeyine adsorpsiyonu kolaylaştırdığı ve böylece inhibisyon etkinliğinin yüksek çıktığı tespit edilmiştir (Morad, 2008).

Abdel-Fatah, Rashwan, El Wahaab ve Hassan tarafından yapılan çalışmada, endüstride asit ile temizleme uygulamalarında yaygın olarak kullanılan sülfamik asit çözeltisinde (0,6 M) bulunan düşük alaşımlı çeliğin korozyon hızı üzerinde Tryptophan'ın inhibisyon etkinliği araştırılmıştır. Çalışmada kütle kaybı yöntemi ve elektrokimyasal yöntemler (EIS ve elektrokimyasal frekans modülasyonu) kullanılarak, farklı inhibitör konsantrasyonunda (0,005 – 0,04 M) ve sıcaklıkta (25 – 60°C) yapılan ölçümlerle inhibisyon etkinliği belirlenmiştir. Çalışma sonucunda inhibisyon etkinliği, sıcaklık arttıkça azalmış inhibitör konsantrasyonu arttıkça ise artmıştır. Farklı yöntemlerle elde edilen sonuçların birbirine benzer çıktığı gözlenmiştir. İnhibitörlü ortamda hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin inhibitörsüz ortamdakine göre daha yüksek olduğu belirlenmiş ve bu durum metal yüzeyine adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyonun Temkin izotermine uygun olduğu tespit edilmiştir (Abdel-Fatah ve diğerleri, 2016).

Tawfik M. Abdel-Fatah tarafından yapılan çalışmada, tyrosine amino asidinin kütlece %7'lik sülfamik asit çözeltisi içerisinde bulunan düşük alaşımlı çeliğin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliği EIS ve elektrokimyasal frekans modülasyonu yöntemleri ile araştırılmıştır. Çalışmada, tyrosine değişen konsantrasyonlarda (0,01- 0,06 M) çözeltiye eklenerek farklı sıcaklıklarda (30-60°C) ölçümler yapılmıştır. Çalışma sonucunda, inhibisyon etkinliğinin inhibitör konsantrasyonu arttıkça artarken, sıcaklık arttıkça azaldığı tespit edilmiştir. Çalışmada ayrıca, çözeltinin karıştırma hızının inhibitör verimi üzerindeki etkisi de araştırılmış ve karıştırma hızı arttıkça verimin azaldığı belirlenmiştir. İnhibitörün metal yüzeyine Temkin izotermine uygun olarak adsorplandığı ve adsorpsiyon sabiti

değerinin sıcaklık arttıkça azaldığı tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda tyrosine amino asidinin yapısında bulunan fenil halkasının elektronları ile birlikte hetero atomların eşleşmemiş elektronlarının metal yüzeyi ile etkileşimi arttırarak yüksek inhibisyon etkinliği elde edildiği tespit edilmiştir (Tawfik M. Abdel-Fatah, 2012).

Abdel-Fatah, Abdel-Samad, Hassan ve El-Sehiety tarafından yapılan çalışmada, tryptophan, tyrosine ve serine olmak üzere üç farklı amino asitin, 0,2 M konsantrasyonda amonyaklanmış sitrik asit çözeltisi içerisinde bulunan düşük alaşımlı çeliğin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinlikleri potansiyodinamik polarizasyon, EIS ve elektrokimyasal frekans modülasyonu yöntemleri ile araştırılmıştır. İnhibitörlerin, inhibisyon etkinliklerinin sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olarak değişimleri araştırılmıştır. Bu amaçla her üç inhibitör, artan konsantrasyonlarda (0,01 – 0,06 M) çözeltiye eklenerek farklı sıcaklıklarda (30 - 60°C) ölçümler yapılmıştır. Ölçümler sonucunda artan inhibitör konsantrasyonu ile metal yüzeyinde adsorplanan inhibitör moleküllerinin de artması sebebiyle inhibitör veriminin artış gösterdiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, artan sıcaklığa bağlı olarak inhibitör verimlerinde düşüş olduğu belirlenmiştir. Her üç inhibitör de metal yüzeyine Temkin izotermine uygun olarak adsorplanmıştır. Tryptophan'ın diğer iki amino asite göre yapısında daha fazla azot atomu bulundurması, aromatik halka yapısına sahip olması ve büyük moleküler yapısı adsorpsiyonu kolaylaştırdığı ve bu sebeple yüksek inhibisyon etkinliği elde edildiği tespit edilmiştir (Abdel-Fatah ve diğerleri, 2014).

Mishra ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, N-(4-nitrophenyl) benzamide (BNA-1), N-phenylbenzamide (BNA-2) ve N-(4-methoxyphenyl)benzamide (BNA-3) olmak üzere üç organik bileşik sentezlenmiş ve bu bileşiklerin 1 M HCl çözeltisi içerisinde bulunan yumuşak çeliğin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinlikleri kütle kaybı ve EIS yöntemleri ile araştırılmıştır. Çözelti içerisine oda sıcaklığında farklı konsantrasyonlarda ($2,54 \times 10^{-5}$ - $12,68 \times 10^{-5}$ M) inhibitör eklenmiş, inhibitör konsantrasyonu arttıkça inhibisyon etkinliğinin de arttığı tespit edilmiştir. İnhibitörlerin etkinlikleri sırasıyla BNA-1 < BNA-2 < BNA-3 olarak elde edilmiştir. En yüksek verim, $12,68 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonda BNA-3 inhibitörü ile %96,5 olmuştur. BNA-3 inhibitörünün yapısında bulunan nitro grubu sayısız diğerlerine göre daha fazla olduğu için yüksek inhibisyon etkinliği elde edilmiştir. İnhibitörler, metal yüzeyine Langmuir izotermine uygun olarak adsorplanmıştır. ΔG°_{ads} değerlerinin; -33,36 kJ/mol ile -36,96 kJ/mol arasında değişmesi inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir (Mishra ve diğerleri, 2018).

Li, Deng ve Xie tarafından yapılan çalışmada, 7 M H_3PO_4 içerisindeki soğuk haddelenmiş çeliğin korozyonu üzerinde tetradecylpyridinium bromide'nin inhibisyon etkinliği kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon, EIS ve SEM yöntemleri ile araştırılmıştır. Kütle kaybı yöntemi ile farklı inhibitör konsantrasyonunda (0,1 – 1,0 mM) ve sıcaklıklarda (20 - 50°C) yapılan deneyler sonucunda konsantrasyon arttıkça verimin arttığı sıcaklık arttıkça ise azaldığı belirlenmiştir. En yüksek verim, 1,0 mM konsantrasyonda ve 20°C sıcaklıkta %92 olarak elde edilmiştir. İnhibitör, Langmuir izotermine uygun olarak adsorplanmış ve izoterminden yola çıkılarak K_{ads} , ΔG°_{ads} , ΔH°_{ads} ve ΔS°_{ads} değerleri hesaplanmıştır. ΔG°_{ads} değerlerinin -20 ile -40 kJ/mol arasında çıkması adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon yanında kimyasal adsorpsiyon da olduğunu göstermiştir. ΔH°_{ads} değeri, -29,44 kJ/mol olarak hesaplanmış ve adsorpsiyon tepkimesinin ekzotermik tepkime olduğu belirtilmiştir. ΔS°_{ads} değerleri ise beklenenin aksine pozitif olarak bulunmuş ve bu durum metal yüzeyinde bir inhibitör molekülünün adsorplanması ile daha fazla su molekülünün desorpsiyonu nedeniyle düzensizliğin arttığı şeklinde yorumlanmıştır (Li ve diğerleri, 2017).

Mobin, Parveen ve Rafiquee tarafından yapılan çalışmada, 0,1 M sülfürik asit çözeltisindeki yumuşak çeliğin korozyonu üzerinde L-methionine'nin inhibisyon etkinliği kütle kaybı ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemleri ile araştırılmıştır. Ayrıca ortama düşük miktarlarda (1-5 ppm) sodium dodecyl sulfate (SDS) ve cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) yüzey aktif maddeleri de eklenmiş ve bu maddelerin L-methionine'nin inhibisyon etkinliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Tüm ölçümler, 30-60°C'de ve farklı konsantrasyonlarda gerçekleştirilmiştir. Kütle kaybı yöntemi ile 6 saatlik süre sonunda yapılan ölçümlerde L-methionine konsantrasyonu arttıkça verim de artış göstermiş, sıcaklık arttıkça ise verim azalmıştır. L-methionine yapısında bulunan amino grubu ile S atomu aracılığıyla metal yüzeyine adsorplanmıştır. Çözeltiye L-methionine'nin yanında, SDS ve CTAB eklenmesi ile birlikte inhibisyon etkinliğinde sinerjik etkiden dolayı artış görülmüştür. İnhibitörsüz ortamdaki korozyon potansiyeli ile inhibitörlü ortamdaki korozyon potansiyeli arasındaki farkın 85 mV'den daha düşük olduğu belirlenmiş ve L-methionine'nin karma tip inhibitör davranışı gösterdiği tespit edilmiştir. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygun gerçekleştiği belirlenmiş ve SEM ile alınan görüntülerden inhibitörlü ortamda metal yüzeyinde oluşan koruyucu film tabakası doğrulanmıştır (Mobin ve diğerleri, 2017).

Mobin, Zehra ve Parveen tarafından yapılan çalışmada, L-cysteine (CYS) amino asidinin 1 M HCl çözeltisinde bulunan yumuşak çeliğin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliği kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve AC empedans yöntemleri ile araştırılmıştır. Ölçümler, farklı sıcaklıklarda (30 - 60°C) ve inhibitör konsantrasyonlarında (100 - 500 ppm) gerçekleştirilerek inhibisyon etkinliğinin, sıcaklık arttıkça azaldığı, inhibitör konsantrasyonu arttıkça ise arttığı belirlenmiştir. Kütle kaybı yöntemi ile elde edilen sonuçlara göre en yüksek verim, 30°C’de ve 500 ppm konsantrasyonda %85,62 olarak bulunmuştur. Sıcaklık artışı ile birlikte azalan inhibisyon etkinliği, zayıf Van der Waal’s kuvvetlerinin sıcaklık artışı ile kaybolma eğiliminden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmış ve metal yüzeyine adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu belirtilmiştir. Çalışmada ayrıca düşük konsantrasyonlarda sodium dodecyl sulphate (SDS), cetyl pyridinium chloride (CPC) ve triton X-100 (TX) olmak üzere farklı yüzey aktif maddelerin CYS’nin inhibisyon etkinliği üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Her üç yüzey aktif maddenin de sinerjik etki ile CYS’nin inhibisyon etkinliğini arttırdığı tespit edilmiştir. TX yüzey aktif maddesinin ise diğerlerine göre CYS’nin inhibisyon etkinliğini daha fazla arttığı belirlenmiştir. İnhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasını tespit etmek üzere çizilen izotermelerden adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygun gerçekleştiği belirlenmiştir. Çalışılan tüm inhibitör ve inhibitör + yüzey aktif maddeleri için ΔG°_{ads} değerleri -40 kJ/mol’den daha düşük çıktığından adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği ve fiziksel olduğu değerlendirilmiştir. Polarizasyon eğrilerinden inhibitörün ve inhibitör + yüzey aktif maddelerin hem anodik hem de katodik tepkimeleri etkiledikleri tespit edilmiş ve bu sebeple karma inhibitör davranışı gösterdikleri belirtilmiştir. Çelik yüzeyinde oluşan koruyucu tabaka, FTIR spektroskopisi ile doğrulanmıştır (Mobin ve diğerleri, 2016).

Al-Sabagh, Nasser, El-Azabawy ve El-Tabey yaptıkları çalışmada, yapısal olarak farklı 3 amino asitten (leucine, phenyl alanine ve methionine) üç farklı yüzey aktif madde (S₁, S₂, S₃) sentezleyerek, bu maddelerin 1M HCl çözeltisindeki karbon çeliği korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliklerini, potansiyodinamik ve EIS yöntemleri ile araştırmışlardır. Çalışmada, leucine, phenyl alanine ve methionine amino asitleri; oleik asit ve polietilen glikol (600) ile reaksiyona sokularak sırasıyla üç farklı yüzey aktif madde (S₁, S₂, S₃) sentezlenmiştir. 1 M HCl çözeltisine farklı konsantrasyonlarda bu yüzey aktif maddelerden eklenerek 25°C sıcaklıkta ölçümler yapılmıştır. Farklı yöntemler sonucunda elde edilen sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu görülmüş ve inhibitör konsantrasyonu arttıkça inhibisyon etkinliğinin de artış gösterdiği tespit edilmiştir. Her iki yöntemle yapılan ölçümler

sonucunda phenyl alanine amino asidinden sentezlenen S_2 inhibitörünün en yüksek verime sahip olduğu belirlenmiştir. Phenyl alanine'nin yapısında bulunan fenil halka inhibisyon etkinliğinin yüksek çıkmasında etkili olmuştur. İnhibitör etkinliği sırasıyla $S_1 < S_3 < S_2$ olarak gerçekleşmiştir. Her üç inhibitör de metal yüzeyine Langmuir adsorpsiyon izoterminine uygun olarak adsorplanmıştır. S_1 , S_2 , S_3 inhibitörleri için ΔG_{ads} değerleri sırasıyla -26,80 kJ/mol, -29,07 kJ/mol ve -28,52 kJ/mol olarak hesaplanmış ve adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu belirlenmiştir (Al-Sabagh ve diğerleri, 2016).

Gupta, Verma, Quraishi ve Mukherjee tarafından yapılan çalışmada, L-lysine amino asitinden, 2-amino-6(2-hydroxybenzylideneamino) hexanoic acid (SB-1), 2-amino-6-(4-methoxybenzylideneamino) hexanoic acid (SB-2) ve 2-amino-6-((4-dimethylamino)benzylideneamino) hexanoic acid (SB-3) olmak üzere üç farklı Schiff bazı sentezlenmiş ve bu Schiff bazlarının 1 M HCl çözeltisindeki çeliğin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinlikleri araştırılmıştır. Çalışmada kütle kaybı, elektrokimyasal ve SEM yöntemleri kullanılmıştır. Kütle kaybı yöntemiyle yapılan ölçümlerin sonucunda inhibitörlerin etkinlikleri $SB-3 > SB-2 > SB-1$ sırasına göre değişiklik göstermiş, en yüksek verime 308 K ve 400 mg/l SB-3 konsantrasyonunda %95,6 olarak ulaşılmıştır. İnhibitör konsantrasyonu arttıkça inhibitör verimi de artmış, sıcaklık arttıkça ise metal yüzeyine adsorplanan inhibitör moleküllerinin desorpsiyonu nedeniyle inhibitör verimi azalmıştır. İnhibitörler, metal yüzeyine Langmuir izoterminine uygun olarak adsorplanmış ve ΔG°_{ads} değerlerinin -33,09 kJ/mol ile -36,33 kJ/mol arasında çıkması adsorpsiyonun kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. SB-3 inhibitörünün diğer iki inhibitöre göre daha verimli olması yapısında bulunan $-S(CH_3)_2$ fonksiyonel grubunun elektron verme özelliğinden kaynaklanmıştır (Gupta ve diğerleri, 2016).

Zarrouk ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, 3,7-dimethyl-1-(prop-2-yn-1-yl)quinoxalin-2(1H)-one (DPQO)'nin 1,0 M HCl içerisinde bulunan çeliğin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliği potansiyodinamik, EIS, kütle kaybı ve SEM yöntemleri ile araştırılmıştır. Sabit sıcaklıkta inhibitör konsantrasyonu arttıkça inhibitör verimi de artış göstermiştir. 308 K ve 10^{-6} M inhibitör konsantrasyonunda verim %94,9 olurken 10^{-3} M konsantrasyonda verim %98 olarak elde edilmiştir. 308-333 K arasında farklı sıcaklıklarda yapılan ölçümler sonunda sıcaklık arttıkça verimde azalma görülmüştür. 308 K'de elde edilen polarizasyon eğrilerine göre korozyon potansiyeli değerinde düzenli bir değişim görülmemiş ve inhibitörün karma tip inhibitör davranışı gösterdiği belirlenmiştir. İnhibitör,

metal yüzeyine Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak adsorplanmıştır. ΔG°_{ads} değerleri -40 kJ/mol'den daha negatif olarak bulunmuş ve adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğu belirlenmiştir. SEM yöntemi ile elde edilen görüntülerle metal yüzeyinde koruyucu tabakanın oluştuğu doğrulanmıştır (Zarrouk ve diğerleri, 2016).

Barouni, Kassale, Bazzi ve Albourine, Tryptophan'ın 1 M HNO₃ ortamındaki bakırın korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliğini kütle kaybı, elektrokimyasal polarizasyon ve SEM yöntemleri ile araştırmışlardır. 20°C'de ve 10⁻⁵-10⁻² M arasında değişen farklı inhibitör konsantrasyonlarında elde edilen Tafel polarizasyon eğrilerinden Tryptophan konsantrasyonu arttıkça verimin de arttığı ve en yüksek verimin 10⁻² M'de %78 olduğu tespit edilmiştir. Tryptophan, bakır yüzeyine Langmuir izotermine uygun olarak adsorplanmış ve ΔG°_{ads} değeri -32 kJ/mol olarak bulunmuştur. Buna göre adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonucunda Tryptophan'ın 1 M HNO₃ ortamında bulunan bakırın korozyonunu önlemek üzere iyi bir inhibitör olduğu tespit edilmiştir. İnhibitörsüz ortamdaki aktivasyon enerjisinin (30,75 kJ/mol) inhibitörlü ortamdakinden (17,85 kJ/mol) daha yüksek çıkmış olması adsorpsiyonun kimyasal olduğunu desteklemiştir. Sıcaklığın inhibitör verimindeki etkisini belirlemek üzere 10⁻² M inhibitör konsantrasyonunda ve farklı sıcaklıklarda (20-50°C) farklı yöntemlerle yapılan ölçümlerin sonuçları birbirine paralel çıkmış ve sıcaklık arttıkça inhibitör verimi de artış göstermiştir. SEM çalışması ile inhibitörün yüzey üzerinde oluşturduğu koruyucu film tabakası belirlenmiştir. Tryptophan'ın yapısında bulunan N atomunun eşleşmemiş elektron çifti ile birlikte aromatik halka yapısı da metal yüzeyine adsorpsiyonu kolaylaştırmıştır. Aromatik halkadaki elektronlar ve hetero atomların eşleşmemiş elektron çiftleri metalin boş orbitalleri ile paylaşarak çözünmeyen kompleks yapı oluşturmuş ve bu yapı metali asidik ortamdan korumuştur. Tryptophan'ın metal yüzeyine adsorpsiyonu elektron alıcı-elektron verici etkileşim temeline dayanan, hetero atomların eşleşmemiş elektronları ve aromatik halkanın π - elektronları ile metalin boş d orbitalleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır (Barouni ve diğerleri, 2014).

Bobina, Kellenberger, Millet, Muntean ve Vaszilescu tarafından, zayıf asit çözeltisinde (asetik asit/sodyum asetat) bulunan karbon çeliği korozyonu üzerinde L-Histidine'nin inhibisyon etkinliği kütle kaybı, Tafel ekstrapolasyonu ve EIS yöntemleri aracılığıyla araştırılmıştır. Çözeltiye, oda sıcaklığında farklı konsantrasyonlarda (10⁻² - 10⁻⁴M) L-Histidine eklenerek konsantrasyona bağlı inhibisyon etkinliği araştırılmıştır. Çalışılan üç

yöntemle de inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon hızının azaldığı tespit edilmiştir. En yüksek verim 10^{-2} M inhibitör konsantrasyonunda %81,6 olarak elde edilmiştir. L-Histidine eklenmesi ile birlikte anodik ve katodik Tafel eğrileri eğimlerinin azalması L-Histidine'nin karma tip inhibitör gibi davrandığını göstermiştir. İnhibitör molekülleri, Langmuir izotermine uygun olarak adsorplanmıştır. Tafel ekstrapolasyonu, kütle kaybı ve EIS yöntemleri ile ΔG°_{ads} değerleri sırasıyla -28,7 kJ/mol, -28,5 kJ/mol ve -30,8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. ΔG°_{ads} değerinin tüm yöntemler sonucunda -40 kJ/mol'den daha düşük çıkmış olması, adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. L-Histidine yapısında bulunan heterosiklik halka yapısı imidazol grubuna sahiptir. İmidazol grubunda yer alan azot atomunun eşleşmemiş elektron çifti sayesinde L-Histidine'nin inhibisyon etkinliğinin yüksek olduğu belirtilmiştir (Bobina ve diğerleri, 2013).

Aouniti, Khaled ve Hammouti tarafından yapılan çalışmada, 1 M HCl çözeltisinde bulunan demirin korozyonu üzerinde farklı amino asitlerin inhibisyon etkinlikleri kütle kaybı ve elektrokimyasal yöntemlerle araştırılmıştır. Çalışmada inhibitör olarak methionine, cysteine, glycine, cystine, leucine, arginine, serine, glutamic acid, ornithine, Lysine, aspartic acid, alanine, valine, asparagine, glutamine ve threonine amino asitleri kullanılmıştır. Farklı yöntemler sonucunda elde edilen verilerin birbirine uyumlu olduğu belirlenmiş, inhibitörlerin sadece katodik tepkimeyi etkiledikleri ve yapısında S hetero atomu bulunduran methionine, cysteine ve cystine'nin diğer inhibitörlerden daha yüksek verime sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu üç inhibitörün 308 K ve 10^{-3} M inhibitör konsantrasyonunda kütle kaybı yöntemi ile yapılan ölçümler sonucunda etkinlikleri ise methionine > cysteine > cystine sırasına göre gerçekleşmiştir. Çalışmalara en yüksek verimin elde edildiği methionine ile devam edilerek inhibitör konsantrasyonu arttıkça verimin de arttığı belirlenmiştir. 10^{-2} M methionine konsantrasyonu ve 308-355 K aralığında farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda 308-303 K arasında verimin az miktarda arttığı daha yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça ise verimin azaldığı belirlenmiştir. Methionine demir yüzeyine Frumkin izotermine uygun adsorplanmıştır (Aouniti ve diğerleri, 2013).

Khaled ve Abdel-Shafi tarafından yapılan çalışmada, L-Arginine'nin 1 M HCl çözeltisinde bulunan karbon çeliği korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliği kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon, EIS ve elektrokimyasal frekans modülasyonu yöntemleri ile araştırılmıştır. 25°C'de kütle kaybı yöntemi ile yapılan ölçümler sonucunda 100 mg/l inhibitör konsantrasyonunda inhibitör verimi %20 olurken konsantrasyon 900 mg/l

olduğunda verimin %60 olduğu görülmüştür. Farklı yöntemler sonucunda birbirine benzer sonuçlar elde edilmiş ve inhibitör konsantrasyonu arttıkça inhibisyon etkinliğinin de arttığı tespit edilmiştir. Polarizasyon eğrilerinden, L-Arginine'nin korozyon potansiyeli üzerinde belirli bir etkisi olmadığı belirlenmiş ve böylece karma tip inhibitör davranışı gösterdiği tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda L-Arginine'nin karbon çeliği yüzeyine adsorpsiyonunun fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olduğu önerilmiştir. Fiziksel adsorpsiyon, metal yüzeyde ve inhibitörde bulunan elektriksel yükler sayesinde gerçekleşmektedir. Metalin yüzey yükü metal/çözelti ara yüzeyinde bulunan elektriksel alandan kaynaklanmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon ise L-Arginine moleküllerinin metalin boş d-orbitalleri ile elektron paylaşımı veya transferi ile oluşan koordine kovalent bağlardan kaynaklanmaktadır (Khaled ve Abdel-Shafi, 2013).

Zarrouk, Hammouti, Zarrok, Al-Deyab ve Messali tarafından yapılan çalışmada, L-Cysteine Methyl Ester Hydrochloride (L-CMEH) inhibitörünün 2M HNO₃ çözeltisi içerisinde bulunan bakırın korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliği kütle kaybı yöntemiyle araştırılmıştır. Çalışmada, bakır bir saat boyunca farklı sıcaklıklarda (303-343 K) ve farklı konsantrasyonda L-CMEH içeren ve L-CMEH içermeyen çözeltide tutularak kütle kaybı ölçülmüştür. Tüm inhibitör konsantrasyonlarında, sıcaklık arttıkça korozyon hızının da arttığı, düşük inhibitör konsantrasyonunda ise sıcaklığa bağlı korozyon hızının artışının daha fazla olduğu tespit edilmiştir. En yüksek verime, 303 K'de ve 10⁻³ M inhibitör konsantrasyonunda %96,53 olarak ulaşılmıştır. L-CMEH içeren ortamdaki aktivasyon enerjisi değerlerinin inhibitörsüz ortamdakinden yüksek oluşu adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. L-CMEH, bakır yüzeyine Langmuir izotermine uygun olarak adsorplanmıştır. ΔG°_{ads} değerlerinin -40 kJ/mol'e yakın olduğu görülmüş bu durum yüzeye adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyonun yanında kimyasal adsorpsiyon da olduğunu göstermiştir. ΔH°_{ads} değeri -29,38 kJ/mol olarak elde edilmiş ve adsorpsiyonun ekzotermik olduğu tespit edilmiştir. ΔS°_{ads} değerleri ise pozitif olarak elde edilmiştir (Zarrouk ve diğerleri, 2012).

Pavithra, Venkatesha, Kumar ve Tondan tarafından yapılan çalışmada, Rabeprazole sulfide (2-[[4-(3-methoxypropoxy)-3-methylpyridine-2-yl]-methylthio]-1H-benzimidazole) inhibitörünün 0,5 M H₂SO₄ içerisinde bulunan yumuşak çeliğin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliği kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve EIS yöntemleri aracılığıyla araştırılmıştır. Rabeprazole sulfide inhibitörü yapısında azot ve kükürt olmak

üzere birden fazla hetero atom ile birlikte pek çok π elektronu bulundurduğundan çalışmada inhibitör olarak seçilmiştir. Kütle kaybı yöntemiyle 303 - 333 K sıcaklık ve 0,05 – 1 mM inhibitör konsantrasyonunda yapılan ölçümler sonucunda inhibisyon etkinliğinin, sıcaklık arttıkça azaldığı, inhibitör konsantrasyonu arttıkça ise arttığı görülmüştür. Adsorpsiyonun, Langmuir izotermine uygun olduğu belirlenmiş ve ΔG°_{ads} değerlerinin -36,22 kJ/mol ile -39,07 kJ/mol arasında olduğu hesaplanmıştır. Bu durum adsorpsiyonun kendiliğinden yürüyen bir tepkime olduğunu ve fiziksel adsorpsiyonun yanında kimyasal adsorpsiyonun da olduğunu göstermiştir. ΔH°_{ads} , -68,28 kJ/mol olarak hesaplanmış ve adsorpsiyonun ekzotermik olduğu belirlenmiştir. İnhibitörlü ortamda elde edilen ΔS°_{ads} değerleri negatif olarak bulunmuş, bu durum adsorpsiyon ile birlikte düzensizliğin azaldığını göstermiştir (Pavithra ve diğerleri, 2012).

Döner ve Kardaş tarafından yapılan çalışmada, N-aminorhodanine (N-AR) organik bileşiğinin 0,5 M H_2SO_4 ortamındaki yumuşak çeliğin korozyonunu önlemede etkisi potansiyodinamik polarizasyon, EIS ve lineer polarizasyon direnci yöntemleri ile araştırılmıştır. 25°C’de ve 0,1 – 10 mM arasında değişen N-AR konsantrasyonunda elde edilen polarizasyon eğrilerine göre; inhibitörlü ortamdaki korozyon potansiyeli değerleri ile inhibitörsüz çözeltinin korozyon potansiyeli arasındaki farkın 85 mV’den daha düşük olduğu, 39-72 mV arasında değiştiği tespit edildiğinden inhibitörün karma tip inhibitör olduğu belirlenmiştir. Çalışmada EIS, potansiyodinamik polarizasyon ve lineer polarizasyon direnci yöntemlerinin sonuçları benzer çıkmıştır. İnhibitörsüz çözeltinin E_a değeri 29,54 kJ/mol olarak hesaplanırken inhibitörlü çözeltinin 79,22 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. E_a değerinin inhibitörlü çözeltide daha yüksek olması N-AR moleküllerinin metal yüzeyde güçlü şekilde adsorplandığını göstermiştir. Adsorpsiyon Langmuir izotermine uygun olarak gerçekleşmiş ve 25°C’de ΔG°_{ads} değeri -38,13 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal olduğu değerlendirilmiştir. ΔH°_{ads} değeri -31,31 kJ/mol hesaplanmış ve adsorpsiyonun ekzotermik olduğu tespit edilmiştir. ΔS°_{ads} değeri ise 22,88 kJ/mol hesaplanmış ve ΔS°_{ads} değerinin beklenenin aksine pozitif olarak bulunması adsorpsiyonla birlikte entropinin arttığını göstermiştir. N-AR’nin yapısında bulunan azot atomlarının, elektron yoğunluğunu arttırarak metale elektron transferinin daha kolay gerçekleştiği ve böylece inhibitörün korozyonu önlemede etkili olduğu belirlenmiştir (Döner ve Kardaş, 2011).

Oguzie, Li ve Wang tarafından, 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki yumuşak çeliğin korozyonu üzerinde methionine amino asidinin inhibisyon etkinliği elektrokimyasal yöntemlerle araştırılmıştır. Ayrıca çözeltiye KI eklenerek inhibisyon etkinliği üzerindeki etkisi de tartışılmıştır. Çalışmada inhibitör konsantrasyonunun inhibisyon etkinliği üzerindeki etkisini belirlemek üzere çözeltiye 0,05-10 mM aralığında değişen konsantrasyonlarda inhibitör eklenmiş ve ölçümler sonucunda konsantrasyon arttıkça verimin de arttığı görülmüştür. Adsorpsiyonun, Temkin izotermine uygun gerçekleştiği belirlenmiştir. Çözeltiye KI eklenmesi ile birlikte sinerjik etki nedeniyle inhibitörün inhibisyon etkinliğinin arttığı tespit edilmiştir (Oguzie ve diğerleri, 2007).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Maddeler

- Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi
- Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi
- Çalışma elektrodu (karbon çeliği)
- Standart kalomel elektrot (SCE)
- Platin elektrot
- Saf su
- Farklı amino asitler (L-Cysteine hydrochlorid monohydrate, L-Arginine, D-Phenylalanine, N-Acetyl-L-cysteine, L-Histidine, L-Asparagine monohydrate, DL-Methionine, L-Aspartic acid, L-Leucine, D-Valine, D-Alanine)

3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

- Taramalı potansiyostat
- Bilgisayar
- Deney hücresi: 500 mL'lik beher
- Dijital multimetre DM – 7241
- Termostatlı ısıtıcılı manyetik karıştırıcı
- Su zımparası

3.3. Deney Elektrodunun Hazırlanması

Yapılan çalışmada çalışma elektrodu olarak karbon çeliği kullanılmıştır. Çalışma elektrodu içeriğini; %0,42 C, %0,15 Si, %0,50 Mn, %0,045 P, %0,045 S ve geri kalanı Fe oluşturmaktadır.

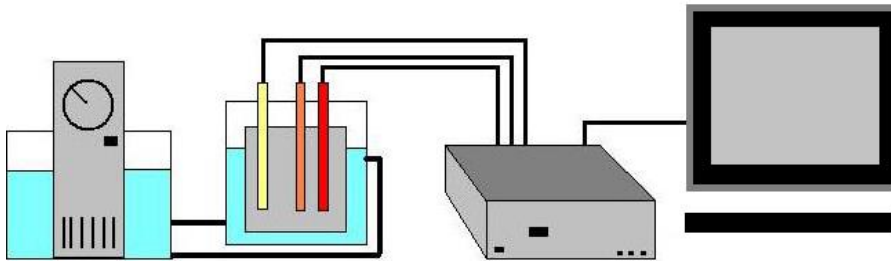
Yapılan deneysel çalışmada çalışma elektrodu, platin ve referans elektrot olmak üzere üç elektrotlu korozyon hücresi kullanılmıştır. Silindirik şeklindeki çalışma elektrodunu 2,5 mm'lik bakır tel ile birleştirmek üzere elektrodun merkezine delik açılmış, sağlamlığı ve elektrik akımını iletip iletmediği kontrol edilmiştir. Bakır tel ile birleştirilen karbon çeliği silindirik haldeki plastik kalıp içine konularak üzerine elektrik iletkenliği olmayan polyester

reçine dökülmüştür. Reçine donduktan sonra numune kalıptan çıkarılmıştır. Numunenin korozyon tepkimelerinin gerçekleşeceği kısmı kesilerek reçineden çıkarılmış ve su zımparası yardımıyla zımparalanmıştır.

Çalışma elektrodunun yüzey alanı $1,131 \text{ cm}^2$ 'dir. Platin elektrot hazırlanırken 1 cm^2 yüzey alanına sahip platin levha ile platin tel birleştirilmiştir. Daha sonra potansiyostat ile bağlantısını sağlamak üzere bakır tel ile lehimlenmiştir. Hazırlanan platin telin üzerinde cam eritilerek bakır telin çözelti ile etkileşiminin önüne geçilmiştir. Referans elektrot olarak ise doygun kalomel elektrot kullanılmıştır.

3.4. Deneylerin Yapılışı

Potansiyostatik yöntemle korozyon akım-potansiyel eğrilerini elde etmek amacıyla kullanılan deney düzeneği Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Deney hücresi olarak ısıtıcı ceketin içine yerleştirilen cam beher kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Deney düzeneği

Çalışma elektrodu, platin ve standart kalomel elektrottan oluşan üçlü elektrot sistemi beher içerisine yerleştirilmiştir. Platin elektrot ile çalışma elektrodunun yüzeyleri birbirlerine bakacak şekilde yerleştirilmiştir. Standart kalomel elektrot ise çalışma elektroduna yakın mesafeye yerleştirilerek tüm elektrotlar potansiyostata bağlanmıştır.

Beher içerisine saf su ile hazırlanan kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi doldurularak inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda 30°C , 40°C , 50°C ve 60°C sıcaklıkta ölçümler yapılmıştır. Karışımın homojenliğini sağlamak üzere sürekli karıştırılmıştır. Sıcaklığın sabit değerde tutulması için ısıtıcı ceketli deney hücresi kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan inhibitörlerin konsantrasyonları 250-4000 ppm aralığında değiştirilerek ölçümler yapılmıştır. Bu çalışmalar kütlece %1 sitrik asit çözeltisi için de tekrarlanmıştır.

Çalışma elektrodunun kalomel elektroda karşı potansiyeli ölçülerek -300 mV ve +300 mV aralığında Tafel ekstrapolasyonu yöntemi ile akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerden yola çıkılarak korozyon hızı ve inhibitör verimleri hesaplanmıştır. Tüm deneylere, tekrarlanabilir sonuçlar elde edilene kadar devam edilmiştir.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan deneysel çalışmaların amacı, asit çözeltisi içerisinde bulunan karbon çeliğinin korozyonunu önlemek üzere kullanılabilecek inhibitörleri saptamak ve bu inhibitörlerin en verimli oldukları konsantrasyon ve sıcaklık değerlerini tespit etmektir.

Çalışmada ilk olarak kütlece %1 sülfamik asit içerisindeki karbon çeliğinin korozyon hızının sıcaklığa bağlı olarak değişimini tespit etmek üzere 30°C, 40°C, 50°C ve 60°C’de korozyon akım- potansiyel değerleri elde edilmiştir.

Çalışmalara inhibitörlerin verimlerini tespit etmek amacıyla 30°C sabit sıcaklıkta 1000 ppm inhibitör konsantrasyonunda ölçümler yapılarak devam edilmiştir. İnhibitör olarak kullanılan amino asitler L-Cysteine hydrochloride monohydrate, L-Arginine, D-Phenylalanine, N-Acetyl-L-cysteine, L-Histidine, L-Asparagine monohydrate, DL-Methionine, L-Aspartic acid, L-Leucine, D-Valine, D-Alanine’dır. Yüksek verim elde edilen L-Cysteine hydrochloride monohydrate, L-Arginine, N-Acetyl-L-cysteine, L-Histidine ve DL-Methionine ile çalışmalara devam edilerek farklı konsantrasyonda ve farklı sıcaklıkta inhibitör verimleri hesaplanmıştır.

Farklı asit çözeltisinde inhibitörlerin karbon çeliği korozyonu üzerindeki etkinliklerini belirlemek amacıyla daha önce yüksek verim elde edilen L-Cysteine hydrochloride monohydrate, N-Acetyl-L-cysteine ve DL-Methionine amino asitleri seçilerek çalışmalara devam edilmiştir. Bu inhibitörler 250 - 2000 ppm arasında farklı konsantrasyonlarda kütlece %1 sitrik asit çözeltisine eklenmiş ve farklı sıcaklıklarda (30 - 60°C) inhibitör verimleri hesaplanmıştır.

Amino asitler asit çözeltisinde metal yüzeyine adsorplanıp yüzeyde koruyucu film tabakası oluşturularak yüzeyi korozi ortamdan korudukları için adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması amacıyla Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi çizilmiştir.

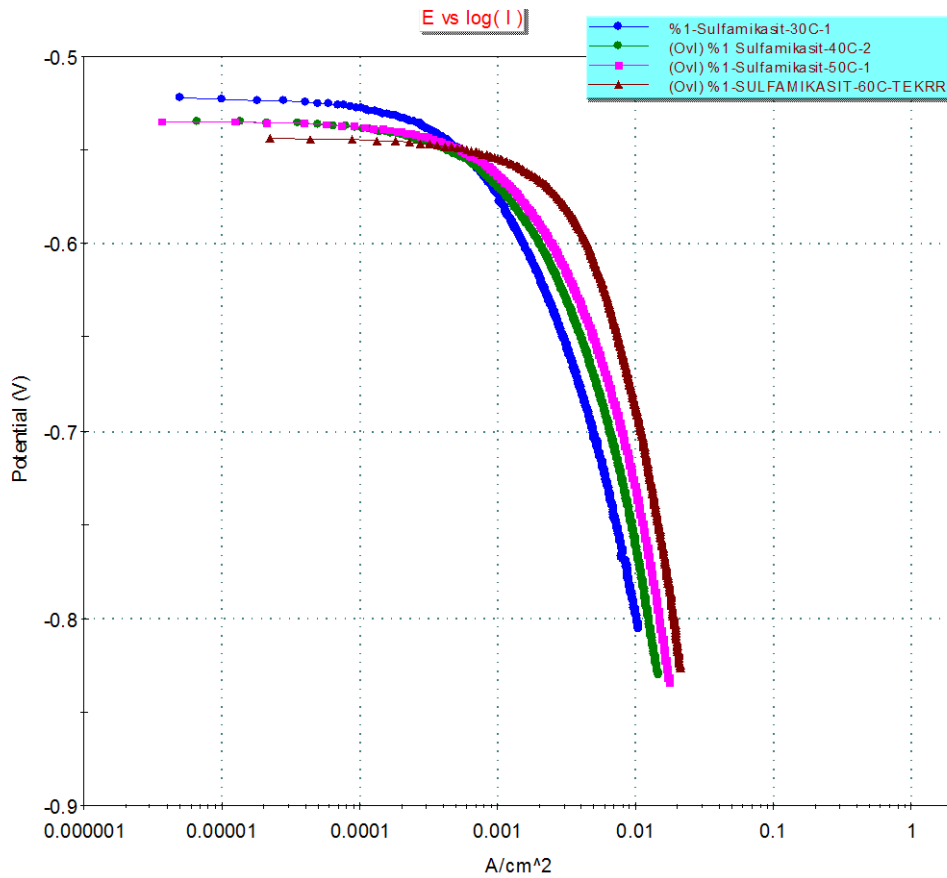
Çizilen izotermi denklemlerinden adsorpsiyonun hangi izoterme uygun olarak gerçekleştiği tespit edilmiş ve izoterm denklemlerine göre K_{ads} , ΔG°_{ads} , ΔH°_{ads} ve ΔS°_{ads} değerleri hesaplanmıştır.

İnhibitörlerin aktivasyon enerjisi (E_a) değerlerini hesaplamak amacıyla Arrhenius eşitliğinden yararlanılmıştır. Arrhenius eşitliği aracılığıyla çizilen $\ln i - 1/T$ grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır.

4.1. Karbon Çeliğinin Sülfamik Asit Çözeltisi İçerisinde Korozyon Parametreleri

Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisine daldırılan karbon çeliğinin korozyon hızını belirlemek amacıyla potansiyostatik ölçümlerle katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Korozyon hızının, sıcaklığa bağlı değişimini tespit etmek amacıyla 30°C, 40°C, 50°C ve 60°C olmak üzere farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır.

İnhibitörsüz ortamda kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi içerisinde bulunan karbon çeliğinin farklı sıcaklıklardaki (30-60°C) katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.1’de verilmektedir. Katodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) ve korozyon potansiyeli (E_{corr}) değerleri Çizelge 4.1’de verilmektedir.



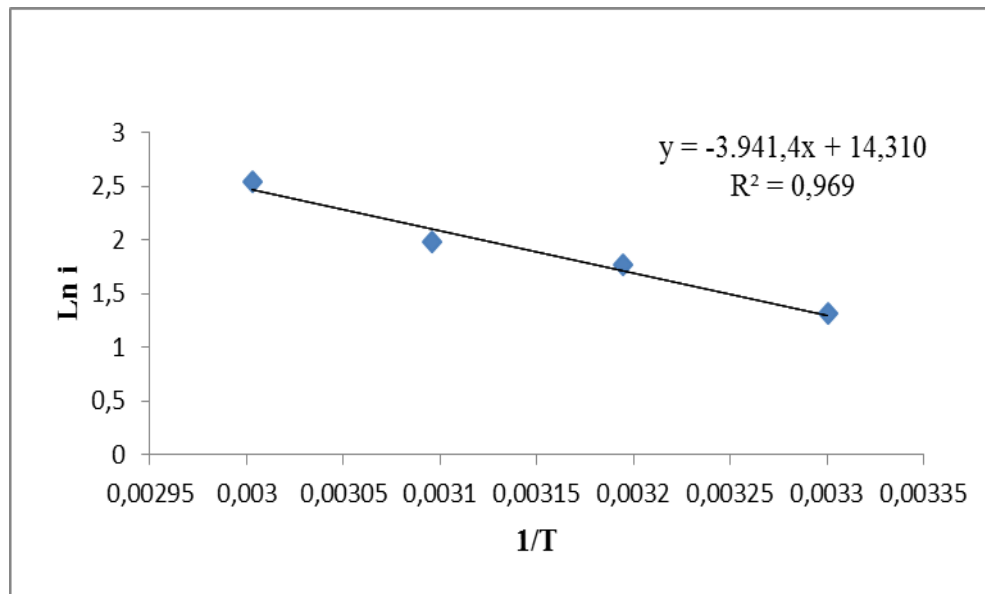
Şekil 4.1. Kütlece %1 sülfamik asit içerisinde bulunan karbon çeliğinin farklı sıcaklıklarda katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.1. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi içerisinde bulunan karbon çeliğinin farklı sıcaklıklardaki korozyon parametreleri

Sıcaklık (°C)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA)
30	-522	3,71
40	-534	5,84
50	-534	7,22
60	-543	12,76

Çizelge 4.1’de verilen sonuçlardan sıcaklığın artması ile birlikte i_{corr} değerlerinin arttığı, dolayısıyla korozyonun hızlandığı görülmektedir. 25°C’de i_{corr} değeri 3,71 mA olarak bulunurken sıcaklık 60°C olduğunda i_{corr} değeri, 12,76 mA değerine çıkmıştır. Ayrıca sonuçlardan 30°C sıcaklıktaki E_{corr} değerinin -522 mV olduğu sıcaklık artışı ile birlikte E_{corr} değerlerinin negatif yönde kaydığı ve 60°C sıcaklıkta -543 mV olduğu görülmektedir.

Aktivasyon enerjisini hesaplamak üzere Arrhenius denklemi kullanılarak çizilen $\ln i - 1/T$ grafiği Şekil 4.2’de görülmektedir. Grafiğin eğiminden E_a değeri 32,77 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.2. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisine ait $\ln i - 1/T$ grafiği

4.2. İnhibitör İçeren Kütlece %1 Sülfamik Asit Çözeltisinde İnhibitör Verimleri

Kütlece %1 sülfamik asit ortamındaki karbon çeliği korozyonunun önlenmesi amacıyla inhibitör olarak farklı amino asitlerle çalışılmıştır. Deneylerde kullanılan amino asitler ve bu amino asitlere ilişkin bilgiler Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4.2. İnhibitör olarak kullanılan aminoasitlerin moleküler formülleri ve ağırlıkları

No	İnhibitör	Moleküler formül	Molekül Ağırlığı (g mol ⁻¹)
1	L-Cysteine hydrochloride monohydrate	C ₃ H ₇ NO ₂ S•HCl•H ₂ O	175,63
2	L-Arginine	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	174,20
3	D-Phenylalanine	C ₉ H ₁₁ NO ₂	165,19
4	N-Acetyl-L-cysteine	C ₅ H ₉ NO ₃ S	163,19
5	L-Histidine	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	155,15
6	L-Asparagine monohydrate	C ₄ H ₈ N ₂ O ₃ •H ₂ O	150,13
7	DL-Methionine	C ₅ H ₁₁ NO ₂ S	149,21
8	L-Aspartic acid	C ₄ H ₇ NO ₄	133,11
9	L-Leucine	C ₆ H ₁₃ NO ₂	131,17
10	D-Valine	C ₅ H ₁₁ NO ₂	117,15
11	D-Alanine	C ₃ H ₇ NO ₂	89,10

Çalışmada ilk olarak, Çizelge 4.2’de verilen inhibitörlerin verimlerini belirlemek amacıyla kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi içerisine 1000 ppm konsantrasyonda inhibitör eklenmiş

ve 30°C sıcaklıkta ölçüm yapılmıştır. Hesaplanan inhibitör etkinliği Çizelge 4.3’de verilmektedir.

Çizelge 4.3. Kütlece %1 sülfamik asit içerisinde 30°C sıcaklık ve 1000 ppm inhibitör konsantrasyonunda karbon çeliğinin korozyon parametreleri

No	İnhibitör	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA)	İE (%)
1	N-Acetyl-L-cysteine	-473	0,28	92,4
2	DL-Methionine	-499	0,32	91,4
3	L-Cysteine hydrochloride monohydrate	-494	0,39	89,6
4	L-Histidine	-510	1,32	64,5
5	L-Arginine	-530	1,69	54,6
6	D-Alanine	-513	2,14	42,4
7	D-Valine	-521	2,40	35,4
8	L-Asparagine monohydrate	-534	2,72	26,8
9	L-Leucine	-537	2,88	22,6
10	L-Aspartic acid	-543	2,92	21,5
11	D-Phenylalanine	-526	3,31	10,9

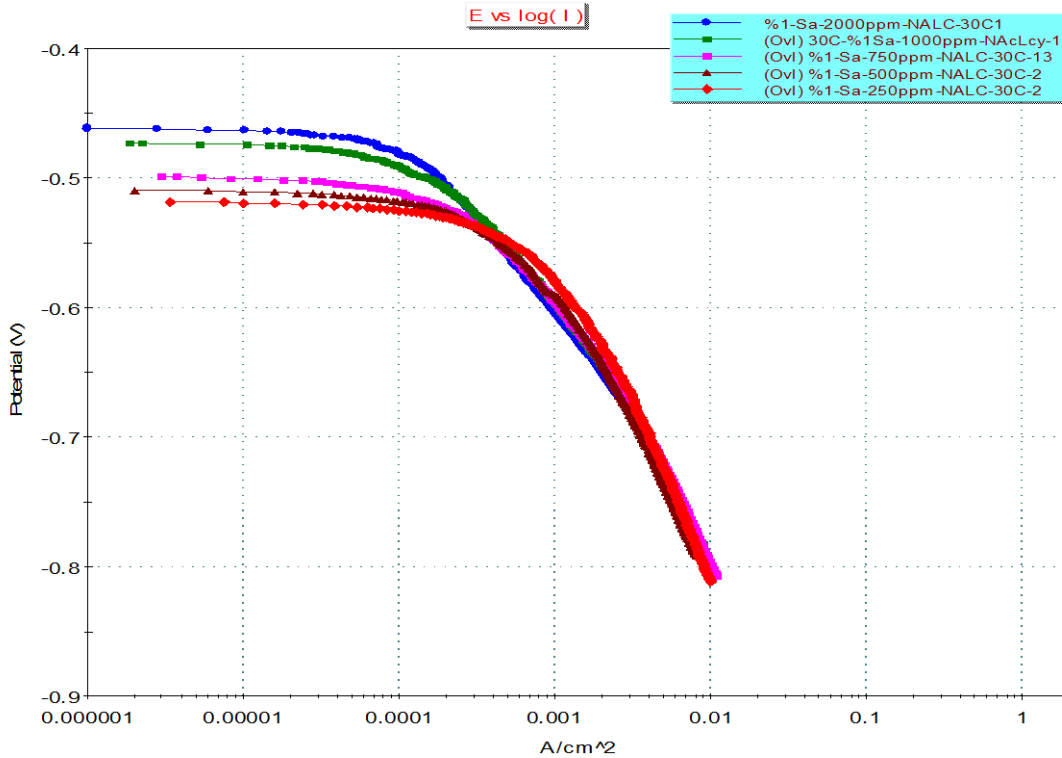
Korozyon hızının, inhibitör konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak nasıl değişeceğini tespit etmek amacıyla çalışılan diğer inhibitörlere göre daha yüksek verim elde edilen N-Acetyl-L-cysteine, DL-Methionine, L-Cysteine hydrochloride monohydrate, L-Histidine ve L-Arginine seçilerek çalışmalara devam edilmiştir.

4.2.1. N-Acetyl-L-cysteine

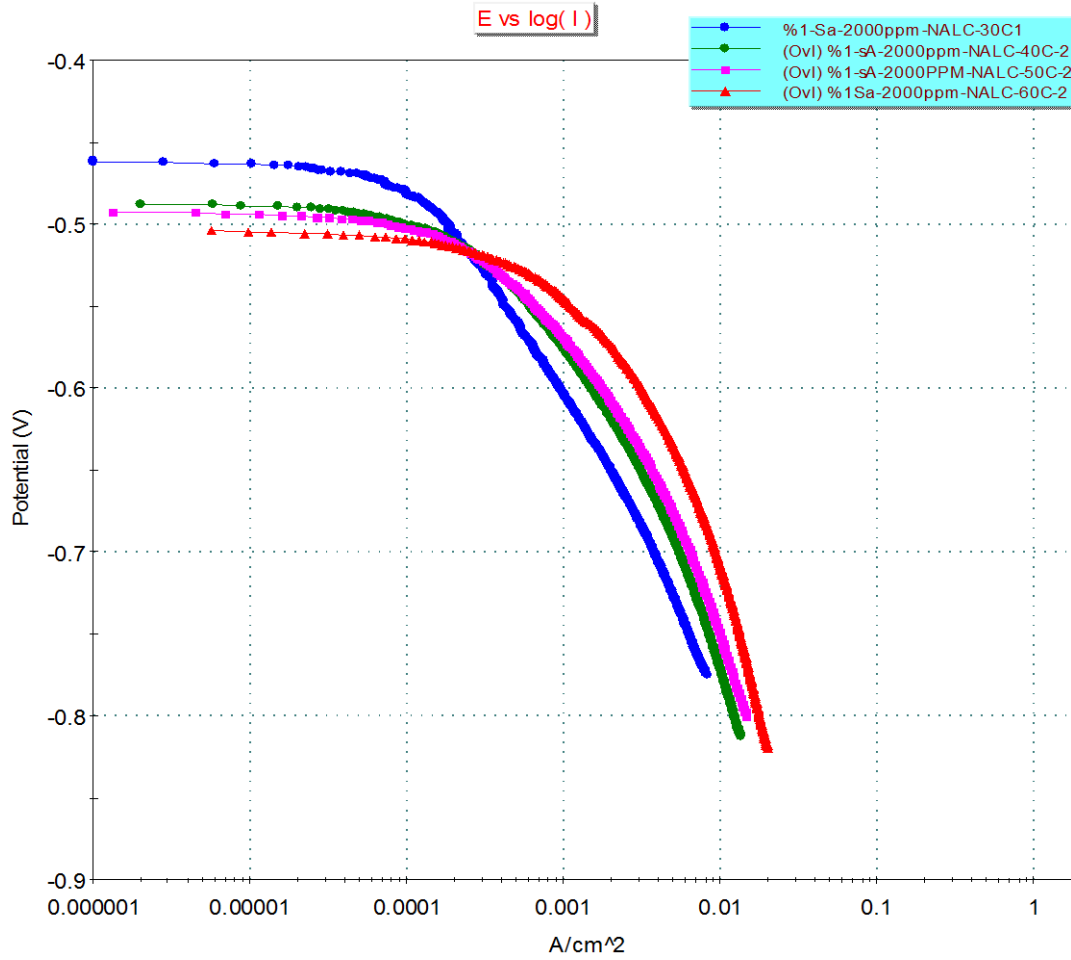
N-Acetyl-L-cysteine inhibitörünün kütlegece %1 sülfamik asit çözeltisi içerisinde bulunan karbon çeliği korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliğini tespit etmek amacıyla farklı inhibitör konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda çalışılmıştır.

İlk olarak inhibitör veriminin, inhibitör konsantrasyonuna bağlı olarak nasıl değişeceğini tespit etmek amacıyla 30°C sabit sıcaklıkta ve 250-2000 ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda ölçümler yapılmıştır. Potansiyometrik ölçümler sonucunda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.3’de verilmektedir.

Çalışmalara inhibitör veriminin ortam sıcaklığına bağlı değişimini tespit etmek amacıyla 250 ppm, 750 ppm ve 2000 ppm konsantrasyonda ve farklı sıcaklıklarda (30 - 60 °C) ölçümler yapılarak devam edilmiştir. 2000 ppm inhibitör konsantrasyonu ve farklı sıcaklıkta yapılan potansiyometrik ölçümler sonucunda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.4’de, 750 ppm ve 250 ppm inhibitör konsantrasyonu ve farklı sıcaklıkta elde edilen katodik polarizasyon eğrileri ise sırasıyla EK-1 Şekil 1.1 ve Şekil 1.2’de verilmektedir.



Şekil 4.3. Farklı N-Acetyl-L-cysteine konsantrasyonları ve 30°C sıcaklıkta kütlegece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğinin katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.4. 2000 ppm N-Acetyl-L-cysteine konsantrasyonunda ve farklı sıcaklıklarda (30-60°C) kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğinin katodik polarizasyon eğrileri

Değişen N-Acetyl-L-cysteine konsantrasyonu ve sıcaklıkta yapılan ölçümler sonucunda elde edilen korozyon parametreleri toplu olarak Çizelge 4.4’de verilmektedir. Çizelgede verilen sonuçlardan, sabit sıcaklıkta N-Acetyl-L-cysteine konsantrasyonu arttıkça korozyon akım yoğunluğunun azaldığı ve böylece inhibitör veriminin artış gösterdiği görülmektedir. En yüksek inhibitör verimi, 2000 ppm konsantrasyon ve 30°C sıcaklıkta %93 olarak elde edilmiştir.

N-Acetyl-L-cysteine konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak artan verim, karbon çeliği yüzeyinde adsorplanan inhibitör moleküllerinin sayısının konsantrasyon arttıkça artmasından ve böylece yüzeyde inhibitör molekülleri ile kaplanan alanın genişlemesinden kaynaklanmaktadır. Yüzeyde adsorplanan inhibitör molekülü sayısı arttıkça yüzey üzerinde koruyucu film tabakası oluşmakta ve böylece inhibisyon etkinliği artış göstermektedir (Mobin ve diğerleri, 2017).

Çizelge 4.4. Kütlece %1 sülfamik asit ortamında N-Acetyl-L-cysteine'in farklı konsantrasyonda ve sıcaklıkta korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Sonuçları											
N-Acetyl-L-cysteine (ppm)	30°C			40°C			50°C			60°C		
	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)
250	-518	1,35	63,7	-518	3,83	34,4	-525	6,03	16,4			
500	-509	0,77	79,3									
750	-498	0,62	83,4	-515	2,17	62,9	-515	4,20	41,9			
1000	-473	0,28	92,4									
2000	-461	0,26	93	-487	1,05	82,1	-487	1,41	80,4	-503	3,63	71,5

İnhibitör veriminin, sıcaklığa bağlı değişimini gözlemlemek amacıyla farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda sıcaklık arttıkça her üç inhibitör konsantrasyonunda da korozyon hızının arttığı, bu sebeple inhibitör veriminin azaldığı görülmektedir. Sıcaklığın artışı ile kinetik hareketliliğin artması sonucunda karbon çeliği yüzeyinde inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu zayıflar. Adsorplanan inhibitör moleküllerinin yüzeyden desorpsiyonu sonucunda da inhibitör veriminde düşüş meydana gelir (Özcan, 2005; Gupta ve diğerleri, 2016). Sıcaklık artışı ile birlikte azalan inhibisyon etkinliğinin düşük inhibitör konsantrasyonunda daha fazla olduğu görülmektedir. 250 ppm konsantrasyonda ve 30°C sıcaklıkta inhibitör verimi %63,7 olarak elde edilirken sıcaklığın 50°C'ye çıkması ile birlikte verim %16,4'ye kadar düşmüştür. 2000 ppm inhibitör konsantrasyonunda elde edilen sonuçlar incelendiğinde çalışılan en yüksek sıcaklıkta (60°C) inhibitör verimi %71,6 olarak elde edilmiştir. Bu durum, çalışılan inhibitörün 2000 ppm'de yüksek sıcaklıklarda dahi korozyona karşı koruma sağladığını göstermiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak azalan

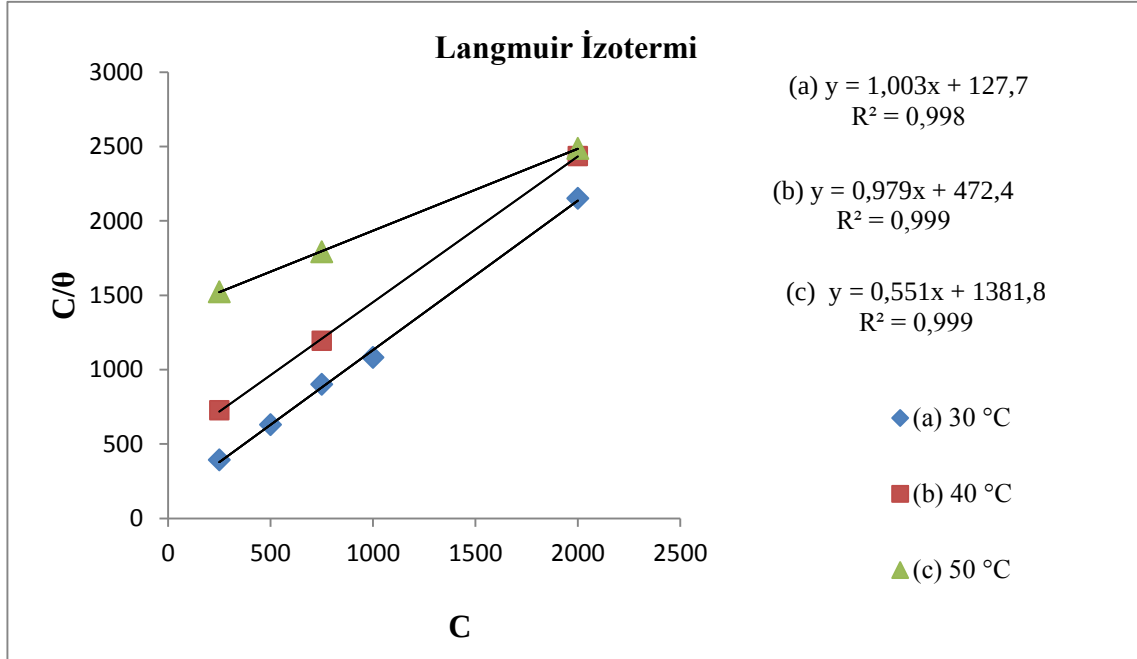
inhibisyon etkinliği, N-Acetyl-L-cysteine moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu ve zayıf Van der Waal's kuvvetlerinin sıcaklık artışı ile birlikte kaybolma eğilimi taşıdığını gösterir (Mobin ve diğeri, 2017). 30°C sıcaklıkta 1000 ppm ve 2000 ppm inhibitör konsantrasyonunda elde edilen verim değerlerinin birbirine yakın olduğu görölmektedir. Bu durum 30°C sıcaklıkta 1000 ppm konsantrasyonda da etkili koruma sağlanacağı göstermektedir.

N-Acetyl-L-cysteine yapısında (Bkz. Şekil 2.2) diğeri amino asitler gibi karboksil grubu ($-\text{COOH}$) ve amino grubu ($-\text{NH}_2$) bulundurmaktadır. Bu grupların yanı sıra yapıda, metil grubuna sahip asetil grubu ($-\text{COCH}_3$) ile birlikte tiyol grubu ($-\text{SH}$) da yer almaktadır. Bölüm 2.10'da belirtildiğı gibi yapısında kükürt, azot ve oksijen gibi hetero atomlarına sahip olan organik bileşikler, hetero atomların eşleşmemiş elektron çiftleri aracılığıyla metal yüzeyi ile etkileşerek yüzeyde adsorplanmaktadırlar. Bununla birlikte kükürt atomu içeren organik bileşiklerin inhibisyon etkinlikleri diğeri hetero atomlara sahip organik bileşiklere göre daha fazladır. Organik yapıda bulunan çift bağlar da elektron yoğunluğunu artırarak metal yüzeyine adsorplanmayı kolaylaştırmaktadır. N-Acetyl-L-cysteine yapısında bulunan kükürt, azot ve oksijen hetero atomları ile birlikte π bağları bakımından zengin bir inhibitördür. Bu sebeple N-Acetyl-L-cysteine'nin karbon çeliğı yüzeyine adsorpsiyonu kolaylaşmış, yüzeydeki aktif korozyon bölgeleri bloke edilmiş ve böylece yüksek inhibisyon etkinliğı elde edilmiştir (Ituen ve diğeri, 2017).

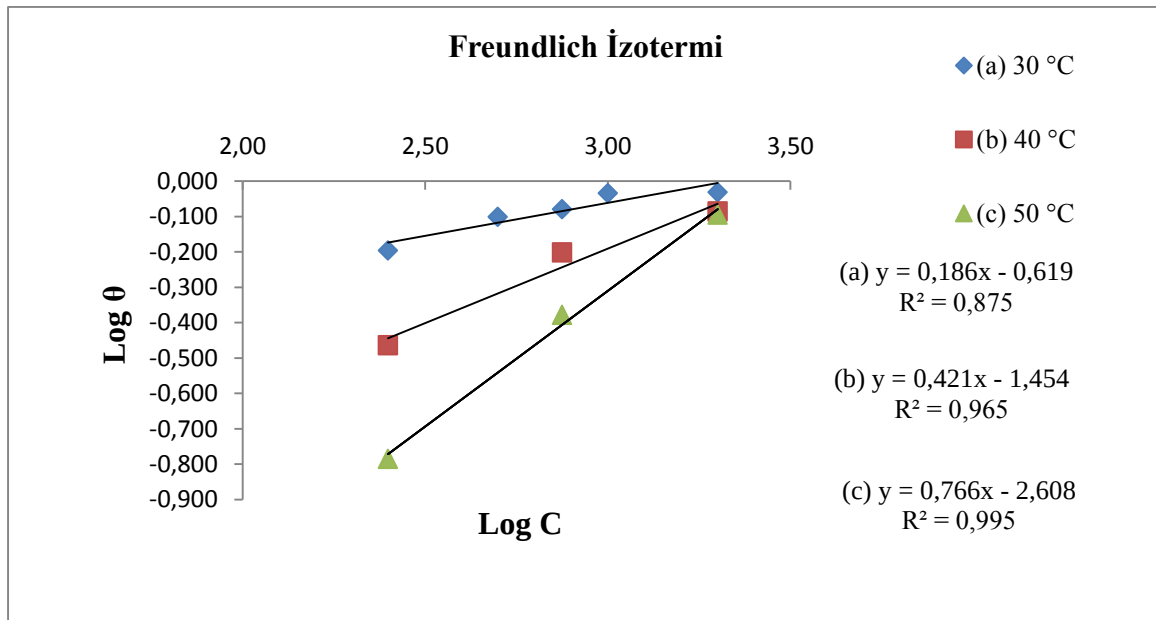
Sonuçlardan, N-Acetyl-L-cysteine konsantrasyonu arttıkça korozyon potansiyeli değerlerinin pozitif yöne doğru kaydığı görölmektedir. Bölüm 2.5.1'de de belirtildiğı üzere bir inhibitörün anodik veya katodik olarak sınıflandırılması için inhibitörsüz ortamda elde edilen korozyon potansiyeli değeri ile inhibitörlü ortamdaki korozyon potansiyeli değeri arasındaki farkın 85 mV'den daha fazla olması gerekmektedir. Eğer korozyon potansiyelindeki değişim 85 mV'den daha düşükse inhibitör karma tip inhibitör olarak sınıflandırılmaktadır. Çalışılan tüm sıcaklıklarda inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamdaki korozyon potansiyeli değerleri arasındaki farkın 85 mV'den daha az olduğu görölmektedir. Bu sebeple, N-Acetyl-L-cysteine'nin karma tip inhibitör olduğu belirlenmiştir (Kowsari ve diğeri, 2016).

Organik inhibitör molekülleri, metal yüzeyine adsorplanarak yüzeyi korozi ortamdan korurlar. N-Acetyl-L-cysteine'nin karbon çeliğı yüzeyine adsorpsiyon mekanizması

hakkında bilgi edinebilmek amacıyla Şekil 4.5’de verilen Langmuir adsorpsiyon izotermini ile Şekil 4.6’da verilen Freundlich adsorpsiyon izotermini çizilmiştir.



Şekil 4.5. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + N-Acetyl-L-cysteine için Langmuir izotermini



Şekil 4.6. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + N-Acetyl-L-cysteine için Freundlich izotermini

Çizilen adsorpsiyon izotermelerinin korelasyon (R^2) değerlerinden görüldüğü üzere inhibitör molekülleri metal yüzeyine Langmuir izotermini uygun olarak adsorplanmıştır. Langmuir izoterminde, yüzeyde adsorplanan inhibitör molekülleri arasında herhangi bir etkileşimin

olmadığı ve metal yüzeyindeki her bir adsorpsiyon bölgesinin tek bir molekül adsorpladığı varsayılır. Aynı zamanda adsorplanmanın tek moleküllü tabaka halinde olduğu da varsayılmaktadır (Zarrouk ve diğerleri, 2016; Orbak, 2009).

Adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi anlayabilmek amacıyla çizilen izotermelerden yola çıkılarak adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG°_{ads}), adsorpsiyon entalpisi (ΔH°_{ads}) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS°_{ads}) olmak üzere termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Hesaplanan adsorpsiyon termodinamiği parametreleri toplu olarak Çizelge 4.5’de verilmektedir.

Çizelge 4.5. Kütlece %1 sülfamik asit içerisinde N-Acetyl-L-cysteine'nin adsorpsiyon termodinamiği parametreleri

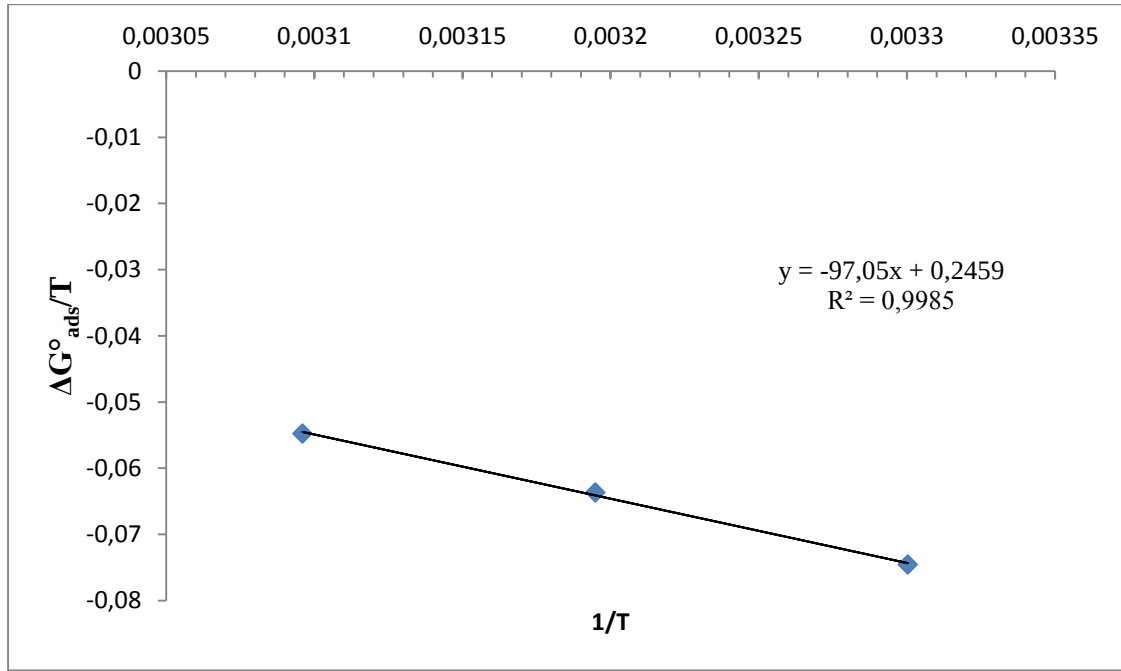
Sıcaklık (°C)	K_{ads} (L/mg)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	ΔH°_{ads} (kJ/mol)	ΔS°_{ads} (J/mol K)
30	0,0078	-22,59	-97,05	-245,74
40	0,0021	-19,93	-97,05	-246,39
50	0,0007	-17,68	-97,05	-245,73

İlk olarak, Bölüm 2.9.1’de belirtildiği üzere Langmuir adsorpsiyon izoterminden (Şekil 4.5) yola çıkılarak adsorpsiyon sabiti (K_{ads}) değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.5’den, K_{ads} değerlerinin sıcaklık arttıkça azaldıkları görülmektedir. K_{ads} değerlerinin sıcaklık artışına bağlı olarak azalması, inhibitör molekülleri ile karbon çeliği yüzeyi arasındaki etkileşimin sıcaklık arttıkça zayıflamasından kaynaklanmaktadır (Mobin ve diğerleri; 2016).

ΔG°_{ads} değerlerini hesaplamak amacıyla, Eş. 2.15’de verilen ve ΔG°_{ads} ile K_{ads} arasındaki doğrudan ilişkiyi tanımlayan bağıntı kullanılmıştır. Çalışılan tüm sıcaklıklarda ΔG°_{ads} değerlerinin negatif olarak bulunması, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Literatüre göre, ΔG°_{ads} değerinin -20 kJ/mol civarında veya daha düşük değerleri inhibitör moleküllerinin

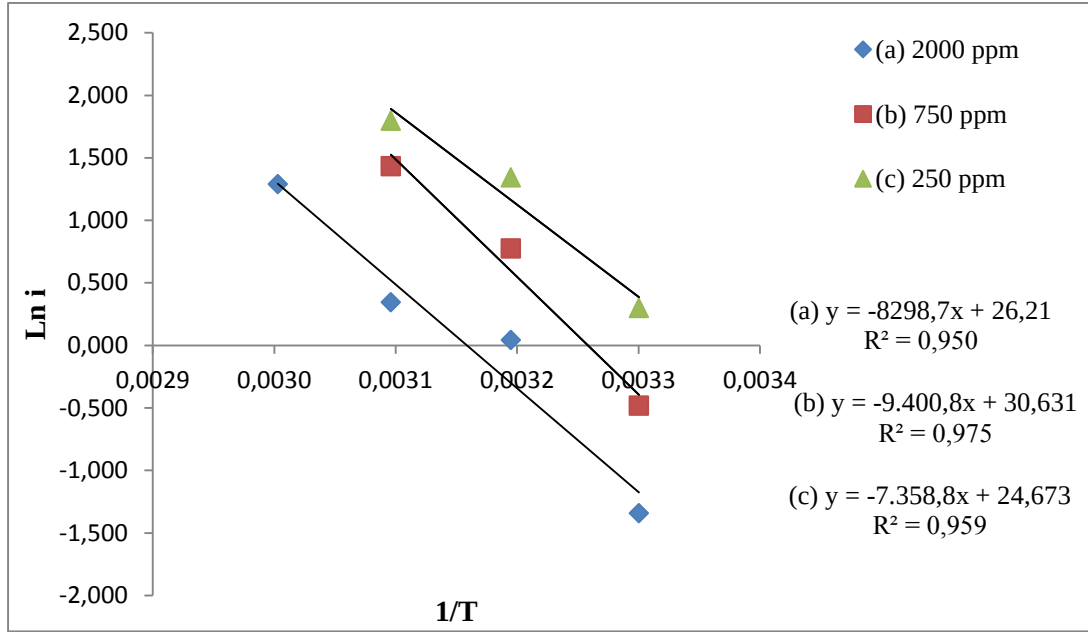
adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.5’de verilen sonuçlardan $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ değerlerinin -20 kJ/mol’den düşük veya -20 kJ/mol civarında olduğu görülmektedir. Buna göre, N-Acetyl-L-cysteine’nin metal yüzeyine adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğu belirlenmiştir (Mobin ve diğerleri; 2016; Bobina ve diğerleri, 2013).

$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ değerini, hesaplamak amacıyla Şekil 4.7’de verilen $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}/T - 1/T$ grafiği çizilmiştir. Grafiğin eğiminden $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ değeri, -97,05 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ değerinin negatif olarak bulunması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu ve sıcaklık artışına bağlı olarak inhibisyon etkinliğinin azaldığını gösterir (Li ve diğerleri, 2017).



Şekil 4.7. Kütüce %1 sülfamik asit çözeltisi + N-Acetyl-L-cysteine için $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}/T - 1/T$ grafiği

Farklı sıcaklıklarda $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ değerlerini hesaplamak için Eş. 2.17’de verilen bağıntı kullanılmıştır. Her üç sıcaklıkta da $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ değerinin negatif olarak bulunması, inhibitör moleküllerinin adsorpsiyon ile düzenli hale geldiğini ve böylece entropinin azaldığını göstermektedir (Pavithra ve diğerleri, 2012). Arrhenius denklemi aracılığıyla, 2000 ppm, 750 ppm ve 250 ppm konsantrasyonda aktivasyon enerjisi (E_a) değerlerini hesaplamak üzere $\ln i - 1/T$ grafiği (Şekil 4.8) çizilmiştir. Grafiğin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 4.6’da verilmektedir.



Şekil 4.8. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + N-Acetyl-L-cysteine için $\ln i$ - $1/T$ grafiği

Çizelge 4.6. N-Acetyl-L-cysteine içeren ve içermeyen kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinin aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri

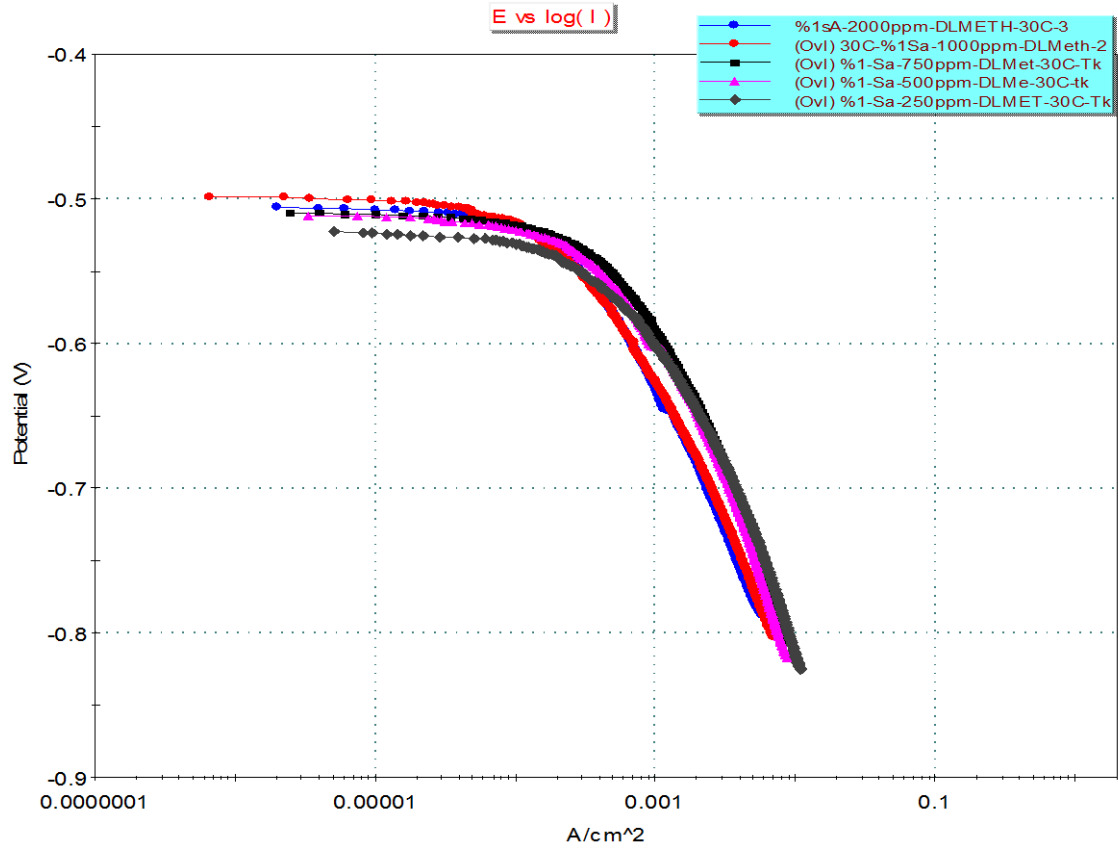
Konsantrasyon (ppm)	E_a (kJ/mol)
0	32,77
250	61,18
750	78,16
2000	69,00

Çizelge 4.6’da verilen sonuçlardan her üç inhibitör konsantrasyonunda da elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerinin inhibitörsüz ortamdakinden ($E_a=32,77$ kJ/mol) daha yüksek olduğu görülmektedir. Bölüm 2.11’de de belirtildiği üzere inhibitörlü ortamda elde edilen aktivasyon enerjisinin inhibitörsüz çözeltiye göre daha yüksek olması inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinde adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir (Zarrouk ve diğerleri, 2012; Singh ve Quraishi, 2010). Buna göre, N-Acetyl-L-cysteine moleküllerinin karbon çeliği yüzeyinde adsorpsiyonunun, fiziksel adsorpsiyon olduğu aktivasyon enerjisi ile desteklenmiştir.

4.2.2. DL-Methionine

Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliği korozyonu üzerinde DL-Methionine inhibitörünün, inhibisyon etkinliğini tespit etmek amacıyla farklı inhibitör konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda çalışılmıştır.

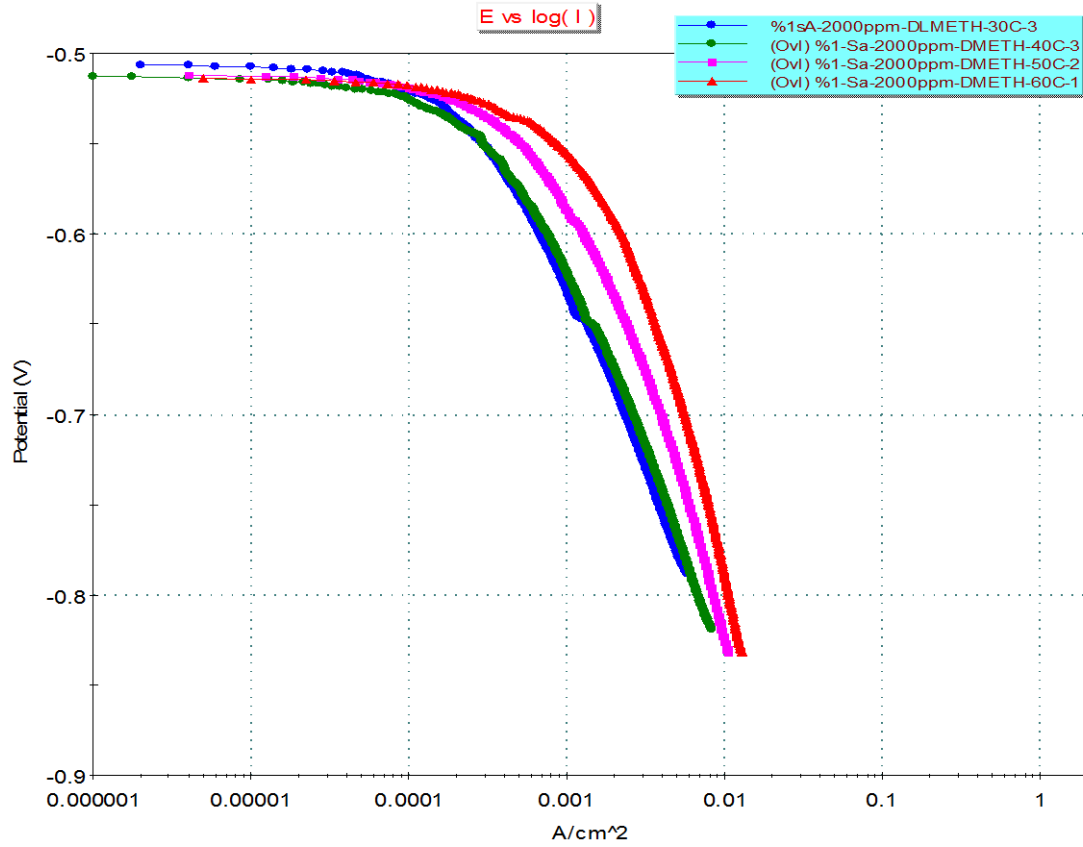
İlk olarak inhibitör veriminin, konsantrasyona bağlı değişimini belirlemek amacıyla 30°C sabit sıcaklıkta ve 250 - 2000 ppm aralığında farklı inhibitör konsantrasyonlarında ölçümler yapılmıştır. Potansiyometrik ölçümler sonucunda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.9'da verilmektedir.



Şekil 4.9. Farklı DL-Methionine konsantrasyonu ve 30°C sabit sıcaklıkta kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi içerisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri

Sıcaklığın inhibitör verimi üzerindeki etkisini tespit etmek amacıyla 250 ppm, 500 ppm ve 2000 ppm inhibitör konsantrasyonunda ve değişen sıcaklıkta (30-60°C) deneyler yapılmıştır. 2000 ppm inhibitör konsantrasyonu için yapılan ölçümler sonucunda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.10'da, 500 ppm ve 250 ppm inhibitör konsantrasyonu için

yapılan ölçümler sonucunda elde edilen polarizasyon eğrileri EK-1 Şekil 1.3 ve 1.4’de verilmektedir.



Şekil 4.10. 2000 ppm DL-Methionine konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda (30- 60°C) kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi içerisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri

Değişen DL-Methionine konsantrasyonu ve ortam sıcaklığında yapılan potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen korozyon parametreleri toplu olarak Çizelge 4.7’de verilmektedir. Çizelgede verilen sonuçlardan, DL-Methionine konsantrasyonu arttıkça korozyon akım yoğunluğunun azaldığı ve böylece inhibitör veriminin arttığı görülmektedir. En yüksek inhibitör verimi 30°C sıcaklıkta ve 2000 ppm konsantrasyonda %92,2 olarak elde edilmiştir.

Sıcaklık artışına bağlı olarak ise korozyon akım yoğunluğunun arttığı ve dolayısıyla inhibitör verimlerinin azaldığı görülmektedir. 60°C sıcaklıkta ve 2000 ppm konsantrasyonda %73,4 verim elde edilmesi inhibitörün 2000 ppm konsantrasyonda yüksek sıcaklıkta dahi etkili olabileceğini göstermiştir.

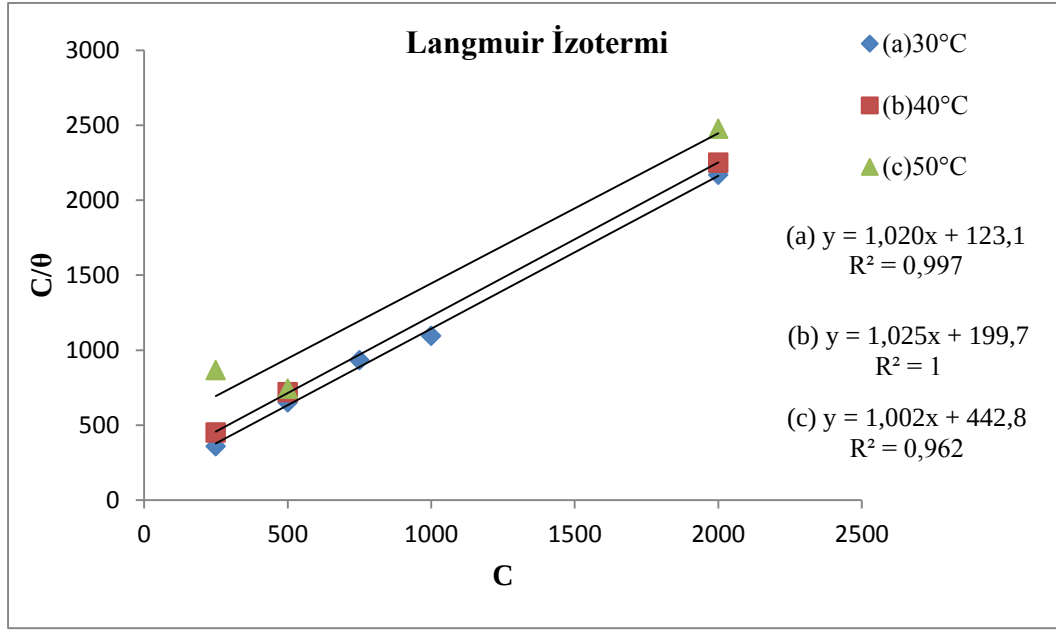
Çizelge 4.7. Kütlece %1 sülfamik asit ortamında DL-Methionine'nin farklı konsantrasyonda ve sıcaklıkta korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Sonuçları											
DL-Methionine (ppm)	30°C			40°C			50°C			60°C		
	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)
250	-523	1,13	69,6	-522	2,60	55,4	-524	5,13	28,9			
500	-511	0,86	76,8	-519	1,78	69,6	-518	2,36	67,3			
750	-509	0,73	80,3									
1000	-499	0,32	91,4									
2000	-506	0,29	92,2	-513	0,65	88,9	-511	1,39	80,8	-513	3,40	73,4

Çalışılan tüm sıcaklık ve inhibitör konsantrasyonları için korozyon potansiyeli değerleri incelendiğinde inhibitörsüz ortamdaki korozyon potansiyeli değerleri ile inhibitörlü ortamdaki korozyon potansiyeli değerleri arasındaki farkın 85 mV'den daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sebeple, DL-Methionine inhibitörünün karma tip inhibitör olarak davrandığı belirlenmiştir.

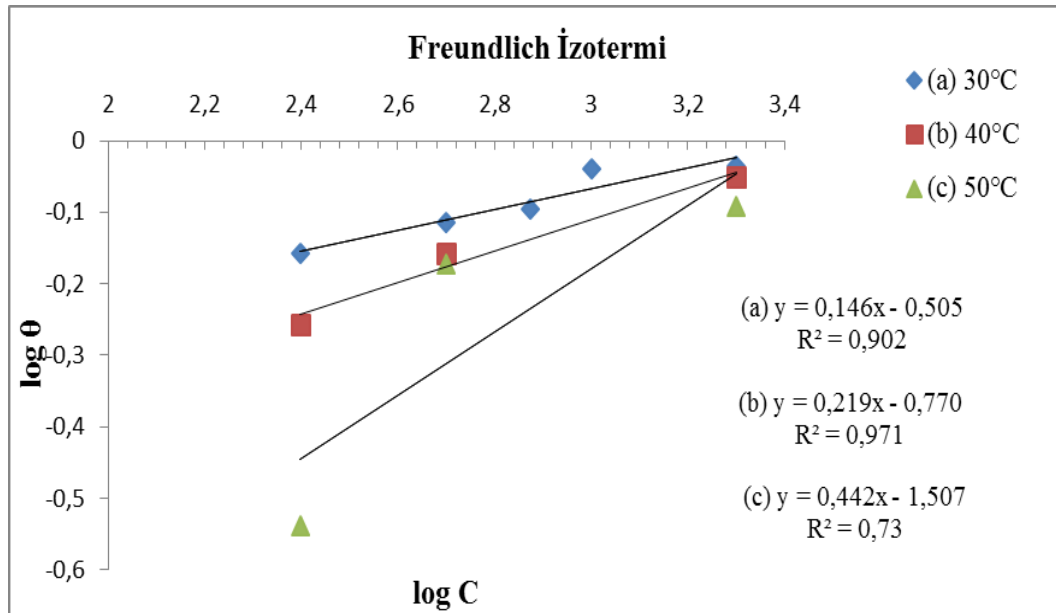
DL-Methionine yapısında (Bkz. Şekil 2.2) diğer amino asitler gibi amino grubu ($-NH_2$) ile karboksil grubunu ($-COOH$) bulundurmakta aynı zamanda $-S-CH_3$ grubunu içermektedir. Bölüm 2.10'da da değinildiği üzere DL-Methionine'nin yapısındaki azot ve oksijen hetero atomlarının yanı sıra alifatik zincirde bulunan $-S-CH_3$ grubunun kükürt hetero atomunun eşleşmemiş elektronları, karbon çeliği yüzeyi ile etkileşimi artırarak inhibisyon etkinliğinin yüksek çıkmasını sağlamıştır.

DL-Methionine'nin karbon çeliği yüzeyine adsorpsiyonu hakkında bilgi edinebilmek amacıyla Şekil 4.11'de verilen Langmuir adsorpsiyon izotermi ve Şekil 4.12'de verilen Freundlich adsorpsiyon izotermi çizilmiştir.



Şekil 4.11. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + DL-Methionine için Langmuir izotermi

Verilen adsorpsiyon izotermlerinin korelasyon değerlerinden (R^2) de görüleceği üzere DL-Methionine karbon çeliği yüzeyine her üç sıcaklıkta da Langmuir izotermine uygun olarak adsorplanmıştır.



Şekil 4.12. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + DL-Methionine için Freundlich izotermi

Langmuir izoterminden yola çıkılarak hesaplanan adsorpsiyon termodinamiği parametreleri EK-2 Çizelge 2.1’de verilmektedir. Çizelgede verilen sonuçlardan görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça K_{ads} değerleri azalmıştır. ΔG°_{ads} değerlerinin ise -20 kJ/mol civarında olduğu

görülmektedir. Bu durum, DL-Methionine inhibitörünün karbon çeliği yüzeyinde adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğunu gösterir.

$\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ değerini hesaplamak amacıyla EK-3 Şekil 3.1’de verilen $\Delta G^\circ_{\text{ads}}/T - 1/T$ grafiği çizilmiştir. Grafiğin eğiminden $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ değeri -51,92 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Entalpi değerinin negatif olması adsorpsiyon tepkimesinin ekzotermik olduğunu ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun azaldığını gösterir.

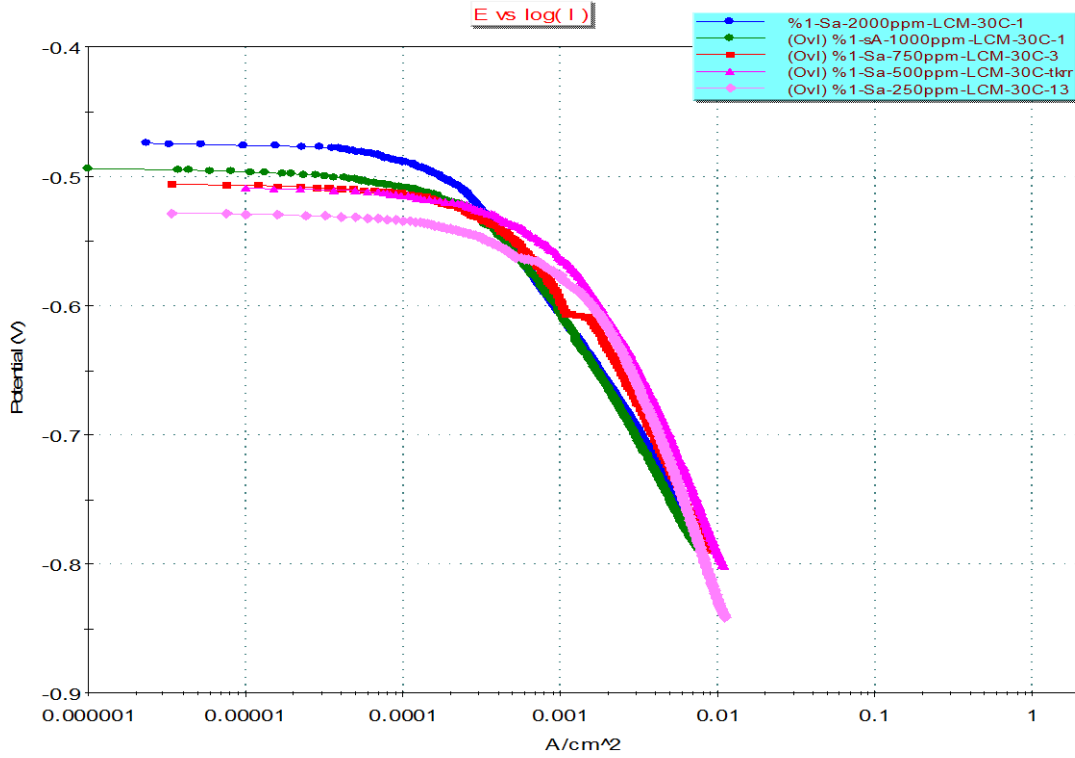
Hesaplanan $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ değerlerinin tüm sıcaklıklarda negatif olduğu görülmektedir. Bu durum, DL-Methionine moleküllerinin karbon çeliği yüzeyine adsorplanması sonucunda düzensizliğin azaldığını göstermektedir.

Arrhennius denklemi aracılığıyla farklı sıcaklık ve inhibitör konsantrasyonlarında aktivasyon enerjisi değerlerini hesaplamak amacıyla EK-4 Şekil 4.1’de verilen $\ln i - 1/T$ grafiği çizilmiştir. Grafiğin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ise EK-4 Çizelge 4.1’de verilmektedir. Sonuçlara göre, inhibitörlü ortamdaki aktivasyon enerjisi değerleri inhibitörsüz ortamdakine göre daha yüksektir. Buna göre, DL-Methionine’nin karbon çeliği yüzeyine adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğu değerlendirilmektedir.

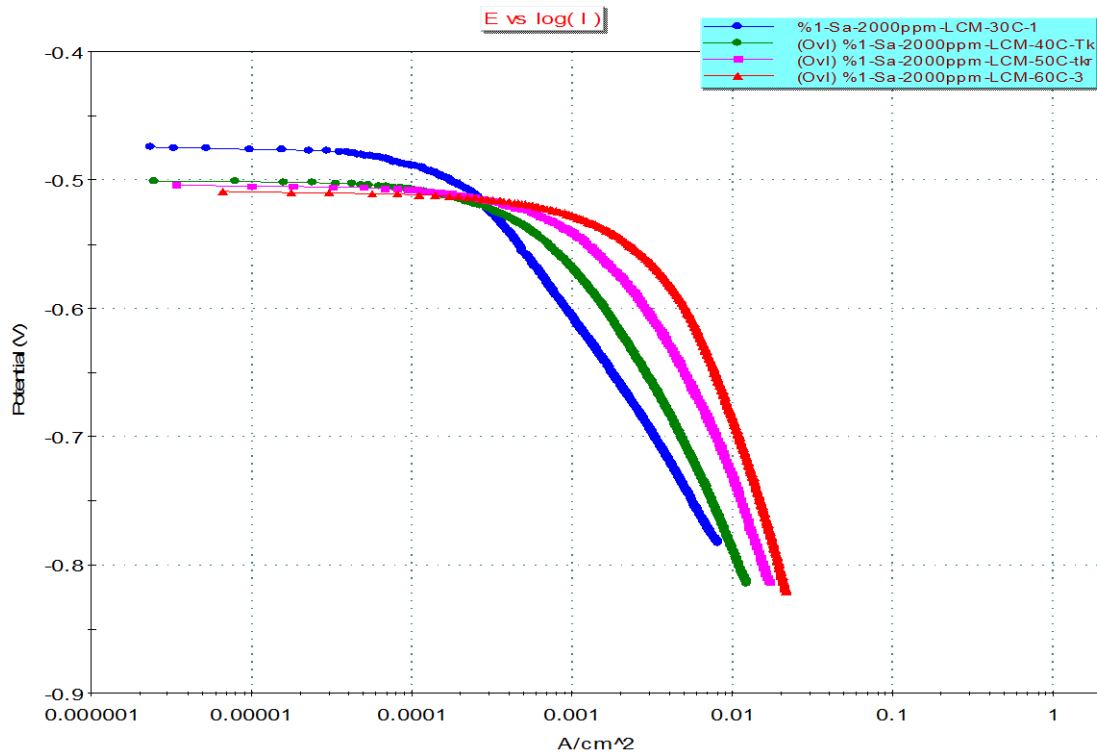
4.2.3.L-Cysteine hydrochloride monohydrate

L-Cysteine hydrochloride monohydrate inhibitörünün, kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi ortamında bulunan karbon çeliği korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliğini tespit etmek amacıyla farklı inhibitör konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda çalışmalar yapılmıştır.

Verimin, konsantrasyona bağlı değişimini belirlemek üzere 30°C’de ve 250-2000 ppm arasında değişen konsantrasyonlarda ölçümler yapılmıştır. Değişen inhibitör konsantrasyonu ve 30°C sıcaklıkta yapılan ölçümler sonucunda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.13’de verilmektedir. Sıcaklığa bağlı olarak inhibitör veriminin değişimini belirlemek amacıyla 500 ppm, 1000 ppm ve 2000 ppm’de ve farklı sıcaklıklarda (30-60°C) ölçüm yapılmıştır. 2000 ppm’de ve farklı sıcaklıklardaki katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.14’de, 1000 ppm ve 500 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklardaki katodik polarizasyon eğrileri EK-1 Şekil 1.5 ve Şekil 1.6’da verilmektedir.



Şekil 4.13. Farklı L-Cysteine hydrochloride monohydrate konsantrasyonlarında ve 30°C sabit sıcaklıkta kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.14. 2000 ppm L-Cysteine hydrochloride monohydrate konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda (30-60°C) kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri

Farklı inhibitör konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda yapılan ölçümlerin sonucunda elde edilen korozyon parametreleri Çizelge 4.8’de verilmektedir. Çizelgede verilen sonuçlardan, inhibitör konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak korozyon hızının azaldığı ve inhibitör veriminin arttığı görülmektedir. En yüksek inhibitör verimi 30°C sıcaklıkta ve 2000 ppm konsantrasyonda %93,2 olarak elde edilmiştir. 30°C sıcaklıkta ve 2000 ppm konsantrasyonda en yüksek inhibisyon etkinliği çalışılan inhibitörlerden L-Cysteine hydrochloride monohydrate ile elde edilmiştir.

Ortam sıcaklığının artışına bağlı olarak inhibisyon etkinliğinin 500 ppm inhibitör konsantrasyonu hariç diğer konsantrasyonlarda düzenli olarak azaldığı görülmektedir. 2000 ppm’de sıcaklık artışıyla verimin %34,6 değerine kadar düştüğü görülmüş ve yüksek sıcaklıklarda (60°C) çalışmak için bu inhibitörün uygun olmadığı değerlendirilmiştir.

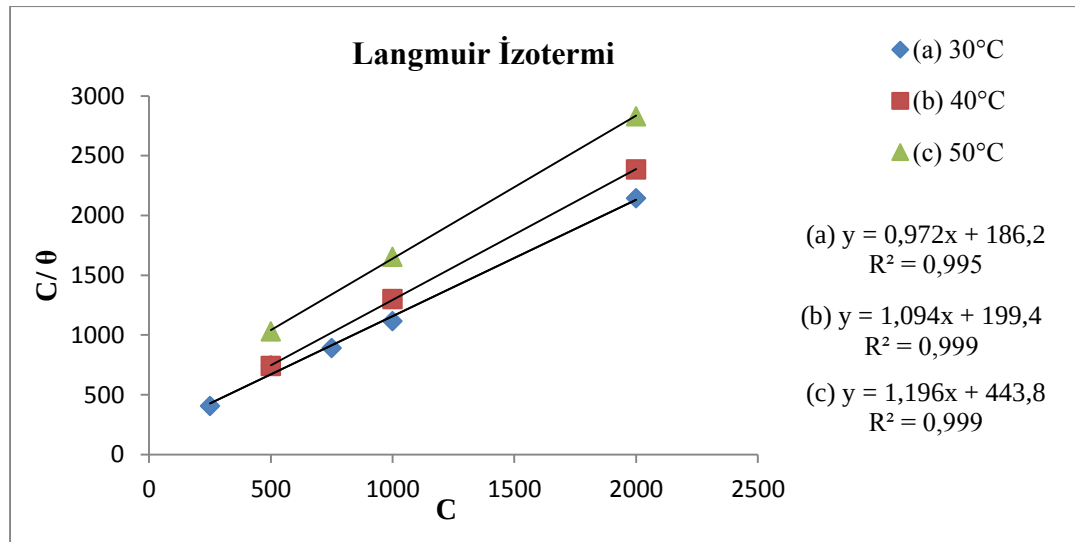
İnhibitörlü ortamda elde edilen korozyon potansiyeli değerleri ile inhibitörsüz ortamdaki değerler arasındaki farkın 85 mV’den daha düşük olması, L-Cysteine hydrochloride monohydrate’nin karma tip inhibitör olarak davrandığını göstermiştir.

Çizelge 4.8. Kütlece %1 sülfamik asit ortamında L-Cysteine hydrochloride monohydrate’nin farklı konsantrasyonda ve sıcaklıkta korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Sonuçları											
L-Cysteine hydrochloride monohydrate (ppm)	30°C			40°C			50°C			60°C		
	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)
250	-528	1,43	61,6									
500	-507	1,23	66,9	-506	1,90	67,5	-507	3,72	48,5			
750	-506	0,59	84,0									
1000	-494	0,39	89,6	-500	1,35	76,8	-499	2,86	60,4			
2000	-474	0,25	93,2	-500	0,94	83,9	-503	2,12	70,6	-509	8,35	34,6

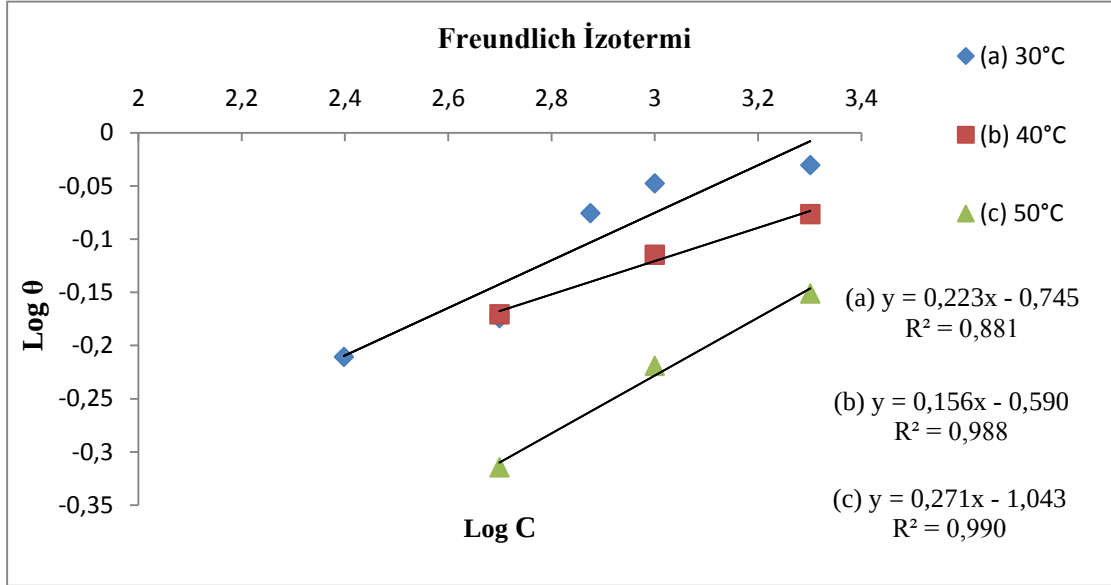
L-Cysteine hydrochloride monohydrate yapısında; amino ($-\text{NH}_2$), karboksil ($-\text{COOH}$), tiyol ($-\text{SH}$) gruplarının yanı sıra hidrat (H_2O) ve hidroklorit (HCl) gruplarını da içermektedir. Özellikle yüksek elektron yoğunluğuna sahip tiyol fonksiyonel grubunun korozyona karşı etkili olduğu bilinmektedir (Al-Sabagh ve diğerleri, 2016). Daha önceden de belirtildiği üzere inhibitörün yapısında bulunan özellikle kükürt, oksijen ve azot atomları metal yüzeyine adsorplanmayı artırarak korozyona karşı koruma sağlarlar. Buna göre, L-Cysteine hydrochloride monohydrate'nin yapısında bulunan kükürt, oksijen ve azot atomlarının eşleşmemiş elektron çiftleri metal yüzeyine adsorpsiyonda etkin şekilde rol alarak inhibisyonda etkili olmuştur.

L-Cysteine hydrochloride monohydrate moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek üzere Şekil 4.15'de verilen Langmuir adsorpsiyon izotermi ve Şekil 4.16'da verilen Freundlich adsorpsiyon izotermi çizilmiştir.



Şekil 4.15. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + L-Cysteine hydrochloride monohydrate için Langmuir izotermi

Adsorpsiyon izotermelerinden, L-Cysteine hydrochloride monohydrate'nin karbon çeliği yüzeyinde Langmuir izoterminde uygun olarak adsorplandığı görülmektedir. Langmuir izoterminden yola çıkılarak hesaplanan adsorpsiyon termodinamiği parametreleri toplu olarak EK-2 Çizelge 2.2'de sunulmaktadır. Çizelgede verilen sonuçlardan da görüldüğü üzere $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ değerleri her üç sıcaklıkta da -20 kJ/mol değerine yakındır. Buna göre, L-Cysteine hydrochloride monohydrate moleküllerinin adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur.



Şekil 4.16. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + L-Cysteine hydrochloride monohydrate için Freundlich izotermi

$\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ değerini hesaplamak amacıyla çizilen $\Delta G^\circ_{\text{ads}}/T - 1/T$ grafiği EK-3 Şekil 3.2’de verilmektedir. Grafiğin eğiminden, $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ değeri -35 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Entalpi değerinin negatif olarak bulunması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermiştir. $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ değerleri ise inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyon ile daha düzenli hale geçmesinden kaynaklı olarak negatif olarak bulunmuştur.

İnhibitörlü ortamdaki aktivasyon enerjisi değerlerini belirlemek üzere çizilen $\ln i - 1/T$ grafiği EK-4 Şekil 4.2’de verilmektedir. Grafiğin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ise EK-4 Çizelge 4.2’de sunulmaktadır. Çizelgede verilen sonuçlardan görüldüğü üzere çalışılan her üç inhibitör konsantrasyonu değerinde de inhibitörlü ortamda hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri inhibitörsüz çözeltiye göre daha yüksektir. Bu durum inhibitör moleküllerinin karbon çeliği yüzeyinde adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

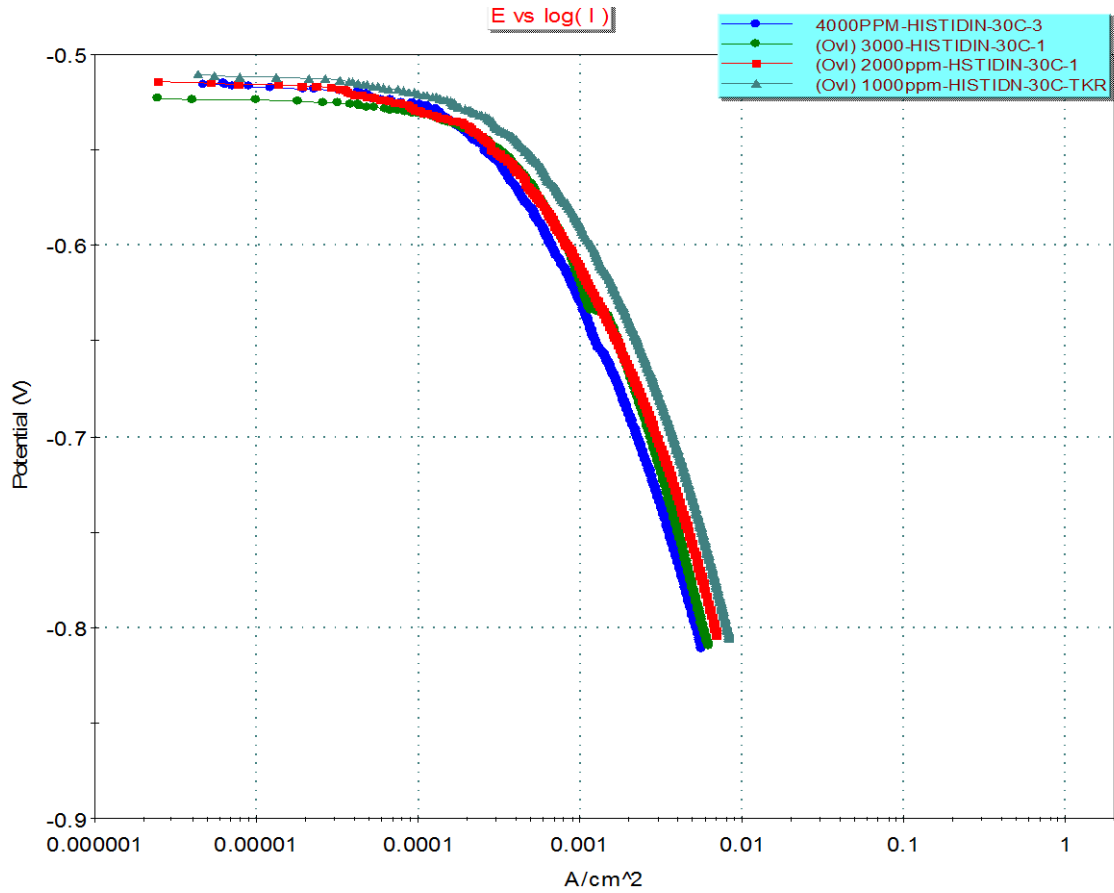
4.2.4. L-Histidine

Kütlece %1 sülfamik asit içerisindeki karbon çeliği korozyonu üzerine L-Histidine inhibitörünün inhibisyon etkinliğini belirlemek amacıyla farklı inhibitör konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır.

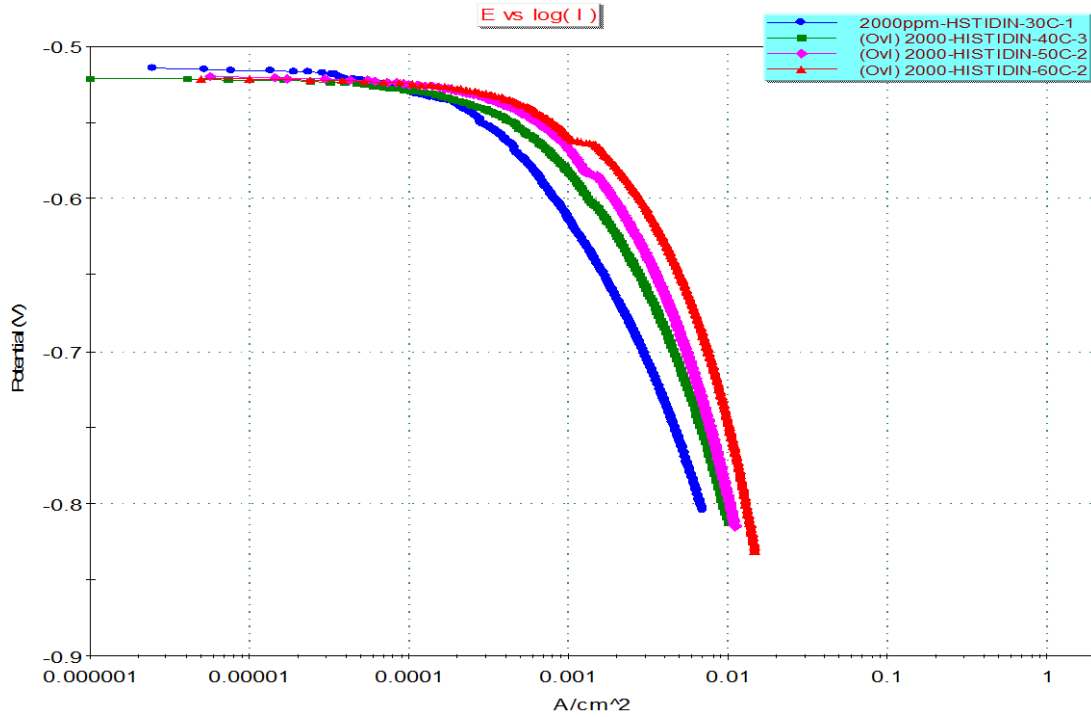
İnhibisyon etkinliğinin, inhibitör konsantrasyonuna bağlı olarak değişimini gözlemleyebilmek amacıyla 30°C sıcaklıkta ve 1000 - 4000 ppm arasında değişen konsantrasyonlarda yapılan ölçümler sonucunda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4. 17’de görülmektedir.

Ortam sıcaklığına bağlı olarak inhibitör verimindeki değişimi tespit etmek üzere 4000 ppm, 3000 ppm ve 2000 ppm konsantrasyonda ve farklı sıcaklıklarda ölçümler gerçekleştirilmiştir.

2000 ppm konsantrasyonda ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.18’de verilmiştir. 4000 ppm ve 3000 ppm konsantrasyonda ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri ise sırasıyla EK-1 Şekil 1.7 ve Şekil 1. 8’de verilmektedir. İnhibitörün farklı konsantrasyonlarında ve ortam sıcaklıklarında yapılan ölçümler sonucunda elde edilen korozyon parametreleri Çizelge 4.9’da sunulmaktadır.



Şekil 4.17. Farklı L-Histidine konsantrasyonlarında ve 30°C sabit sıcaklıkta kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.18. 2000 ppm L-Histidine konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda (30-60°C) kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.9. Kütlece %1 sülfamik asit ortamında L-Histidine'nin farklı konsantrasyonda ve farklı sıcaklıkta korozyon parametreleri

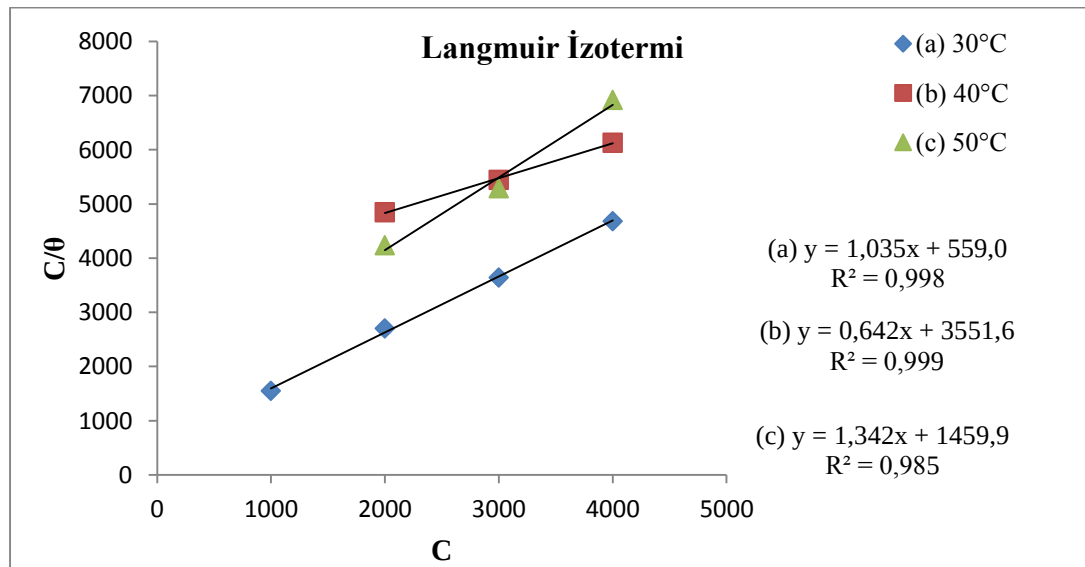
İnhibitör	Katodik Polarizasyon Sonuçları											
L- Histidine (ppm)	30°C			40°C			50°C			60°C		
	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA)	$\bar{I}E$ (%)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA)	$\bar{I}E$ (%)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA)	$\bar{I}E$ (%)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA)	$\bar{I}E$ (%)
1000	-510	1,32	64,5									
2000	-514	0,97	74,0	-522	3,43	41,3	-519	3,82	47,2	-521	6,24	51,1
3000	-522	0,66	82,3	-523	2,62	55,1	-528	3,13	56,7			
4000	-515	0,54	85,4	-521	2,03	65,2	-527	3,05	57,8			

Çizelgede verilen sonuçlara göre sabit sıcaklıkta inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon akım yoğunluğu azalmış ve inhibitör verimi artmıştır. En yüksek verime 4000 ppm konsantrasyonda ve 30°C sıcaklıkta %85,4 olarak ulaşılmıştır. Sıcaklığın artışına bağlı olarak inhibisyon etkinliğinde düzenli bir değişim görülmemiştir. Bununla birlikte en yüksek verim değerlerine inhibitörün 30°C sıcaklıkta yapılan ölçümlerinde ulaşılmış ve sıcaklığın artışına bağlı olarak verimde azalma meydana gelmiştir.

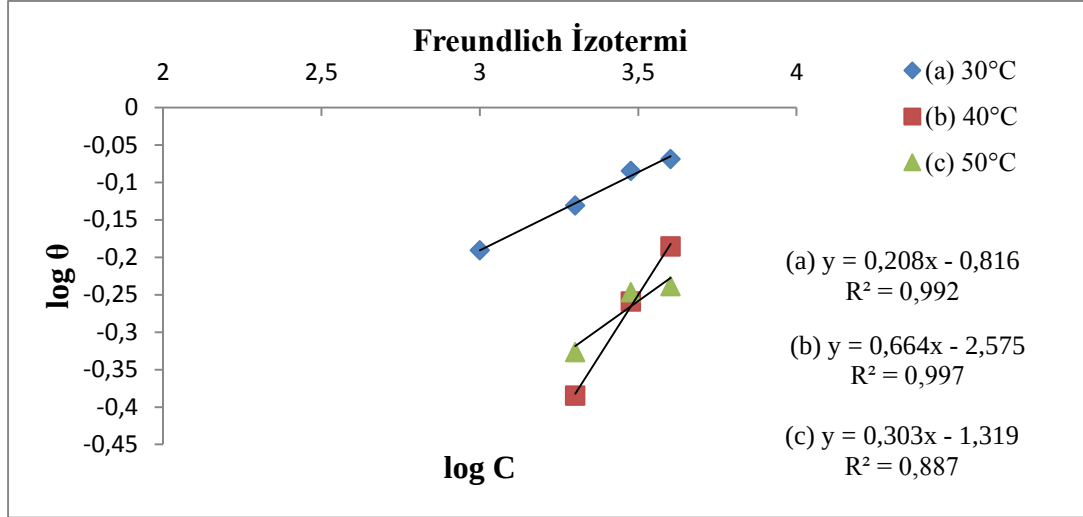
İnhibitörsüz çözelti ile inhibitörlü çözeltide ölçülen korozyon potansiyeli değerleri arasındaki farkın 85 mV'den düşük olduğu belirlenmiştir. L-Histidine'nin karma tip inhibitör olduğu tespit edilmiştir.

L-Histidine yapısında, amin ve karboksil grubunun yanı sıra heterosiklik aromatik halka grubu yer almaktadır. L-Histidine, moleküler yapısında bulunan azot ve oksijen hetero atomlarının eşleşmemiş elektron çiftleri ile birlikte aromatik halkada bulunan π -elektronları aracılığıyla metal yüzeyi ile etkileşime girerek yüzeyde adsorplanmaktadır (Zhang ve diğerleri, 2016). L-Histidine yapısında, N-Acetyl-L-cysteine, DL-Methionine ve L-Cysteine hydrochloride monohydrate gibi kükürt hetero atomunu içeren fonksiyonel grup bulundurmadığından bu inhibitörlere göre daha düşük verim elde edilmiştir.

Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek üzere çizilen Langmuir izotermi ve Freundlich izotermi sırasıyla Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilmektedir.



Şekil 4.19. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + L-Histidine için Langmuir izotermi



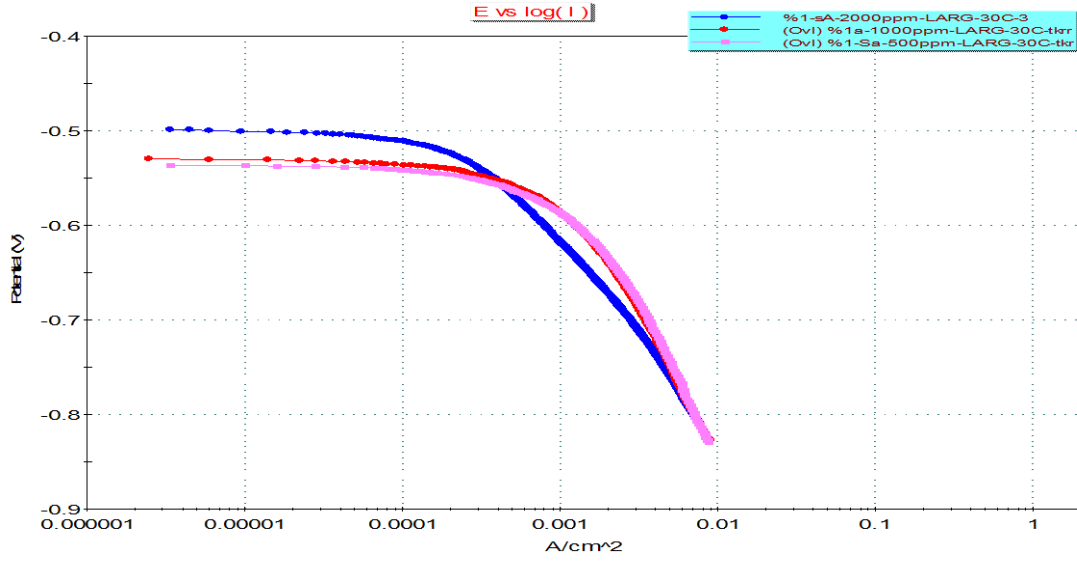
Şekil 4.20. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + L-Histidine için Freundlich izotermi

İnhibitörün karbon çeliği yüzeyine adsorpsiyon mekanizması her üç sıcaklık için de Langmuir izotermine uygundur. Langmuir izoterminden yola çıkılarak hesaplanan adsorpsiyon tepkimesine ait termodinamik parametreler EK-2 Çizelge 2.3’de verilmektedir. Çizelgede verilen sonuçlardan da görüldüğü üzere her üç sıcaklık için de $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ değerleri -20 kJ/mol değerinden daha düşüktür. Buna göre, L-Histidine molekülleri fiziksel adsorpsiyon yoluyla metal yüzeyine adsorplanmaktadır. $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ değerini hesaplamak üzere çizilen $\Delta G^\circ_{\text{ads}}/T - 1/T$ grafiği EK-3 Şekil 3.3’de verilmektedir. Grafiğin eğiminden $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ değeri, -40,22 kJ/mol olarak bulunmuştur. L-Histidine’nin adsorpsiyonu ekzotermiktir.

Arrhennius denklemi kullanılarak çizilen $\ln i - 1/T$ grafiği EK-4 Şekil 4.3’de verilmektedir. Değişen inhibitör konsantrasyonlarında elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri ise toplu olarak EK-4 Çizelge 4.3’de verilmektedir. L-Histidine içeren ortamda inhibitörsüz ortamdakine göre daha yüksek aktivasyon enerjisi değerlerinin elde edilmesi, adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermiştir.

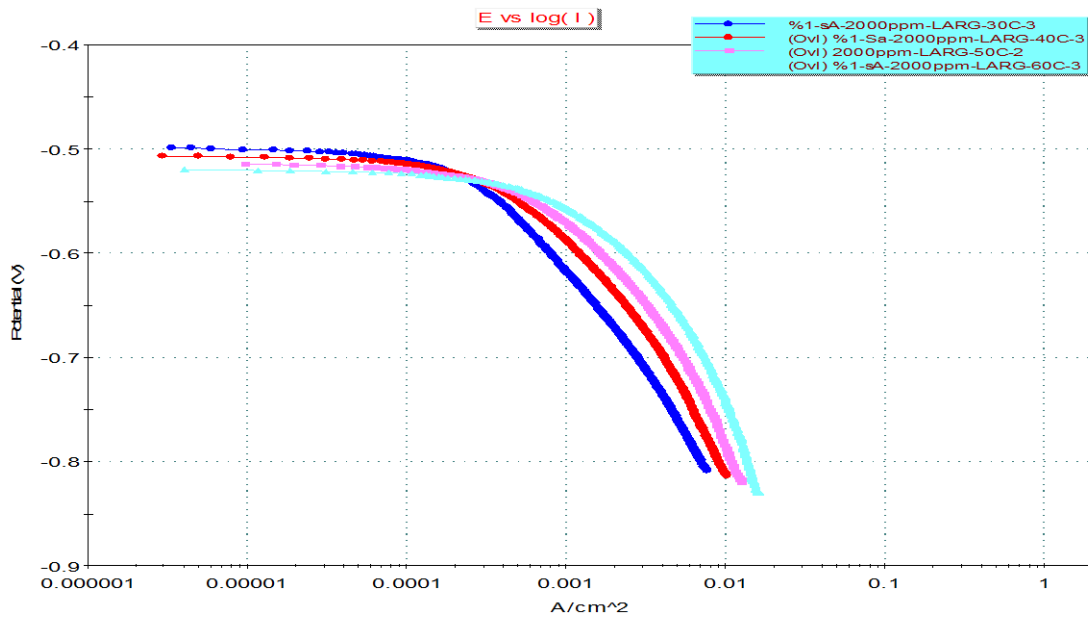
4.2.5.L-Arginine

L-Arginine’nin, kütlece %1 sülfamik asit ortamındaki karbon çeliği korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliğini tespit etmek üzere farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda çalışılmıştır. İnhibitör veriminin konsantrasyona bağlı değişimini tespit etmek amacıyla, 30°C sıcaklıkta ve 500 - 2000 ppm aralığında farklı konsantrasyonlarda yapılan ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.21’de sunulmaktadır.



Şekil 4.21. Farklı L-Arginine konsantrasyonları ve 30°C sabit sıcaklıkta kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri

İnhibitör veriminin, sıcaklık ile değişimini gözlemlemek üzere 2000 ppm, 1000 ppm ve 500 ppm'de ve farklı sıcaklıklarda çalışılmıştır. 2000 ppm konsantrasyonda ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.22'de, 1000 ppm ve 500 ppm konsantrasyonda ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri sırasıyla EK-1 Şekil 1.9 ve Şekil 1.10 verilmektedir.



Şekil 4.22. 2000 ppm L-Arginine konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda (30-60°C) kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri

Farklı L-Arginine konsantrasyonunda ve farklı sıcaklıklarda yapılan ölçümler sonucunda elde edilen korozyon parametreleri toplu olarak Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Kütlece %1 sülfamik asit ortamında L-Arginine'nin farklı konsantrasyonda ve sıcaklıkta korozyon parametreleri

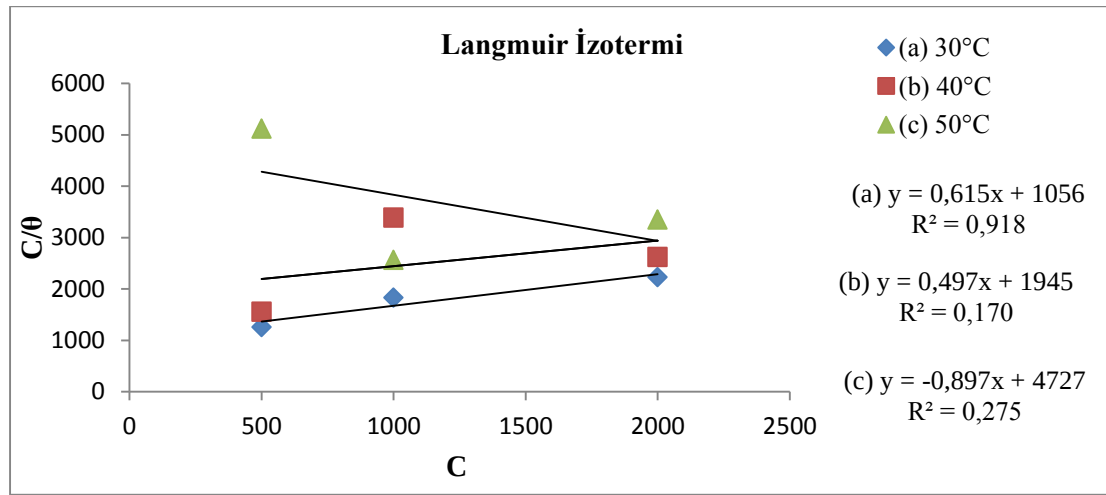
İnhibitör	Katodik Polarizasyon Sonuçları											
L-Arginine (ppm)	30°C			40°C			50°C			60°C		
	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)
500	-535	2,24	39,8	-532	3,97	32,0	-528	6,51	9,8			
1000	-530	1,69	54,6	-533	4,12	29,5	-534	4,41	38,9			
2000	-499	0,39	89,5	-506	1,39	76,2	-513	2,91	59,6	-520	6,88	46,1

Çizelgede verilen sonuçlara göre, inhibitör verimi 40°C sıcaklıkta yapılan ölçümler haricinde inhibitör konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak düzenli olarak artmıştır. 40°C sıcaklıkta ise inhibitör konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak verimde düzenli bir değişim gözlenmemiştir. En yüksek inhibitör verimi, 2000 ppm konsantrasyonda ve 30°C sıcaklıkta %89,5 olarak elde edilmiştir. L-Arginine, 30°C sıcaklıkta ve 1000 ppm konsantrasyonda N-Acetyl-L-cysteine, L-Histidine, L-Cysteine hydrochlorid monohydrate ve DL-Methionine olmak üzere diğer inhibitörlere göre daha düşük verime (%54,6) sahip olmasına rağmen, aynı sıcaklıkta konsantrasyonun 2000 ppm olması ile birlikte verimin yüksek oranda arttığı görülmektedir. İnhibitör konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak metal yüzeyinde inhibitörle kaplanan alanın da artması inhibitör veriminin yükselmesinde etkili olmuştur. Sıcaklık artışına bağlı olarak, 2000 ppm ve 500 ppm'de verimin düzenli olarak azaldığı görülmektedir. 1000 ppm konsantrasyonda ise sıcaklık artışına bağlı düzenli bir değişim gözlenmemiştir.

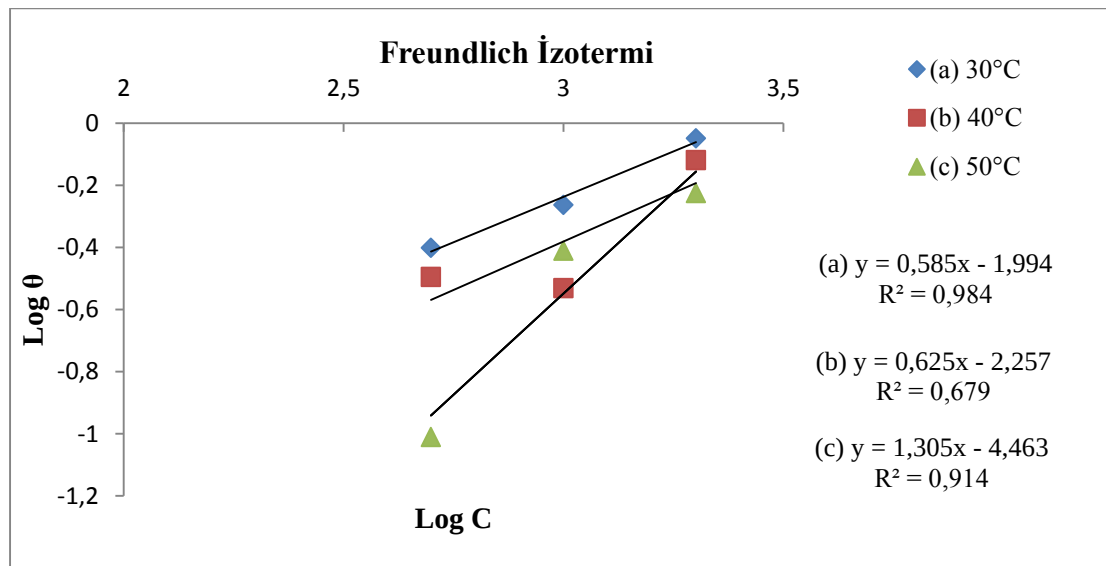
L-Arginine, yapısında (Bkz. Şekil 2.2) amino, karboksil ve guanidine grubunu ($\text{H}_2\text{C}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}-$) bulundurmaktadır (Mendonça ve diğerleri, 2017). Buna göre, L-

Arginine yapısında bulunan guanidine ve amin gurubunun azot hetero atomlarının inhibisyon etkinliği üzerinde etkili olduğu değerlendirilmiştir. Metal yüzeyinde adsorpsiyon azot atomunun eşleşmemiş elektron çiftleri aracılığıyla gerçekleşmektedir. L-Arginine yapısında L-Cysteine hydrochlorid monohydrate, DL-Methionine ve N-Acetyl-L-cysteine inhibitörleri gibi kükürt hetero atomu bulundurmamaktadır. L-Arginine kullanılarak bu üç inhibitör kadar yüksek verim elde edilememesinin nedeni organik yapıda kükürt hetero atomunun bulunmamasından kaynaklanmaktadır.

İnhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasına dair bilgi edinebilmek amacıyla Langmuir izotermi (Şekil 4.23) ve Freundlich izotermi (Şekil 4.24) çizilmiştir.



Şekil 4.23. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + L-Arginine için Langmuir izotermi



Şekil 4.24. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + Freundlich için Langmuir izotermi

İzotermilere ait R^2 değerlerinden görüleceği üzere, L-Arginine molekülleri metal yüzeyine Freundlich izoterminine uygun olarak adsorplanmaktadır. Freundlich izoterminde karbon çeliği yüzeyindeki adsorplama bölgelerinin heterojen olduğu yani yüzeyin farklı türde adsorplama alanlarından oluştuğu varsayılmaktadır (Boz, 2011).

Freundlich izoterminden yola çıkılarak hesaplanan adsorpsiyon termodinamiği parametreleri EK-2 Çizelge 2.4’de sunulmaktadır. Verilen sonuçlardan da görüldüğü üzere $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ değerleri -20 kJ/mol civarında veya daha düşük değerdedir. Buna göre, adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu tespit edilmiştir. $\Delta G^\circ_{\text{ads}}/T - 1/T$ grafiğinin (EK-3 Şekil 3.4) eğiminden $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ değeri -229,2 olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon ekzotermiktir.

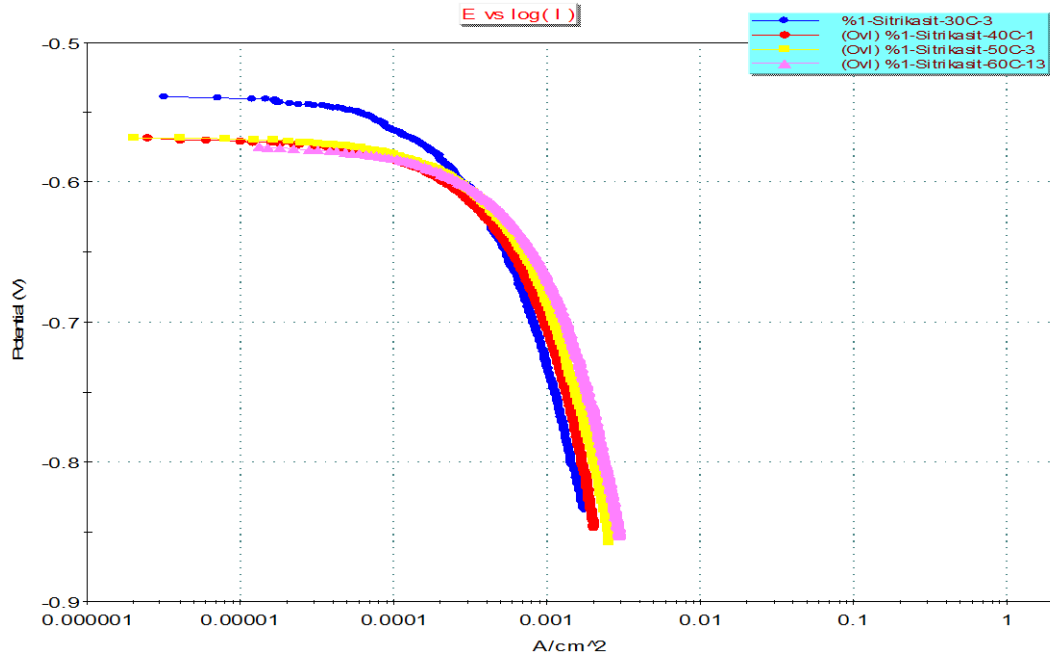
Arrhennius denklemi aracılığıyla çizilen $\ln i - 1/T$ grafiğinin (EK-4 Şekil 4.4) eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri EK-4 Çizelge 4.4’de verilmektedir. Verilen sonuçlara göre, L-Arginine içeren çözeltinin aktivasyon enerjisi değerleri inhibitörsüz ortamdakinden daha yüksektir. L-Arginine’nin adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğu desteklenmiştir.

4.3. İnhibitör İçeren Kütlece %1 Sitrik Asit Çözeltisinde İnhibitör Verimleri

Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisindeki karbon çeliğinin korozyonunu önleme konusunda en ekili olan üç amino asit (N-Acetyl-L-cysteine, DL-Methionine ve L-Cysteine hydrochloride monohydrate) seçilerek, bu amino asitlerin kütlece %1 sitrik asit çözeltisindeki inhibisyon etkinliklerini araştırmak üzere çalışmalar yapılmıştır.

Öncelikle karbon çeliğinin kütlece %1 sitrik asit çözeltisi ortamında ve 30°C, 40°C, 50°C ve 60°C olmak üzere farklı sıcaklıklardaki korozyon parametrelerini hesaplamak üzere potansiyometrik ölçümler yapılmıştır.

Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.25’de, korozyon hızı ve korozyon potansiyeli değerleri ise Çizelge 4.11’de verilmektedir.



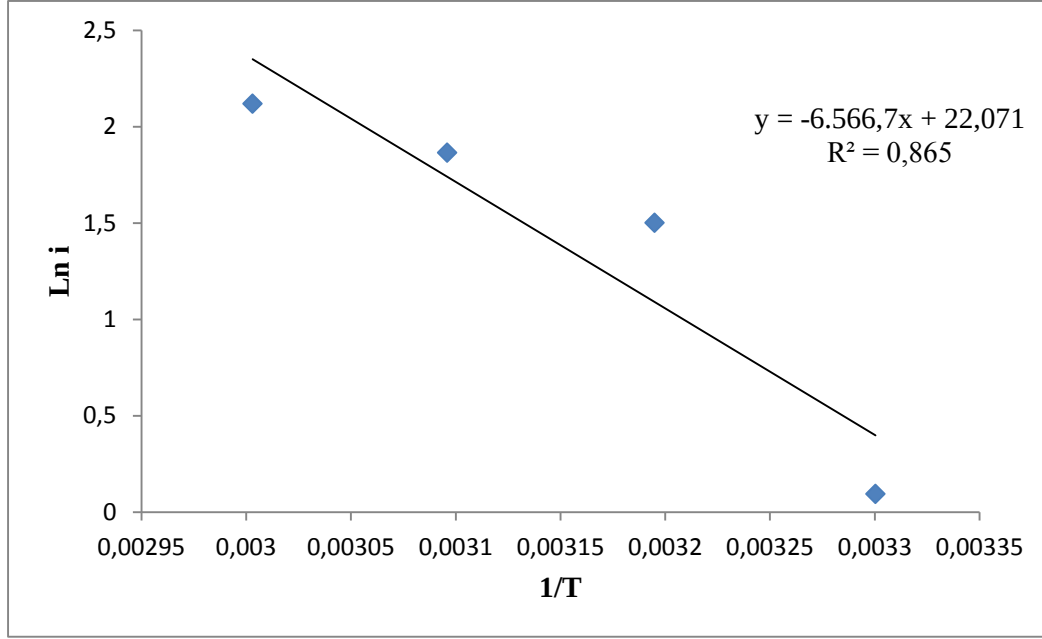
Şekil 4.25. Karbon çeliğinin kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.11. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi içerisinde karbon çeliğinin farklı sıcaklıklardaki korozyon parametreleri

Sıcaklık (°C)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA)
30	-538	1,10
40	-568	4,49
50	-567	6,46
60	-572	8,33

Çizelge 4.11’de verilen sonuçlardan sıcaklık artışına bağlı olarak korozyon hızının da arttığı, 30°C sıcaklıkta korozyon akım yoğunluğunun 1,10 mA değerindeyken sıcaklık 60°C olduğunda bu değer 8,33 mA’ya yükseldiği görülmektedir. Bununla birlikte, sıcaklık arttıkça korozyon potansiyeli değerlerinin negatif yöne doğru kaydığı tespit edilmiştir.

Arrhenius denklemi kullanılarak aktivasyon enerjisini belirlemek üzere çizilen $\ln i - 1/T$ grafiği Şekil 4.26’da verilmektedir. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi için grafiğin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri 54,60 kJ/mol olarak bulunmuştur.



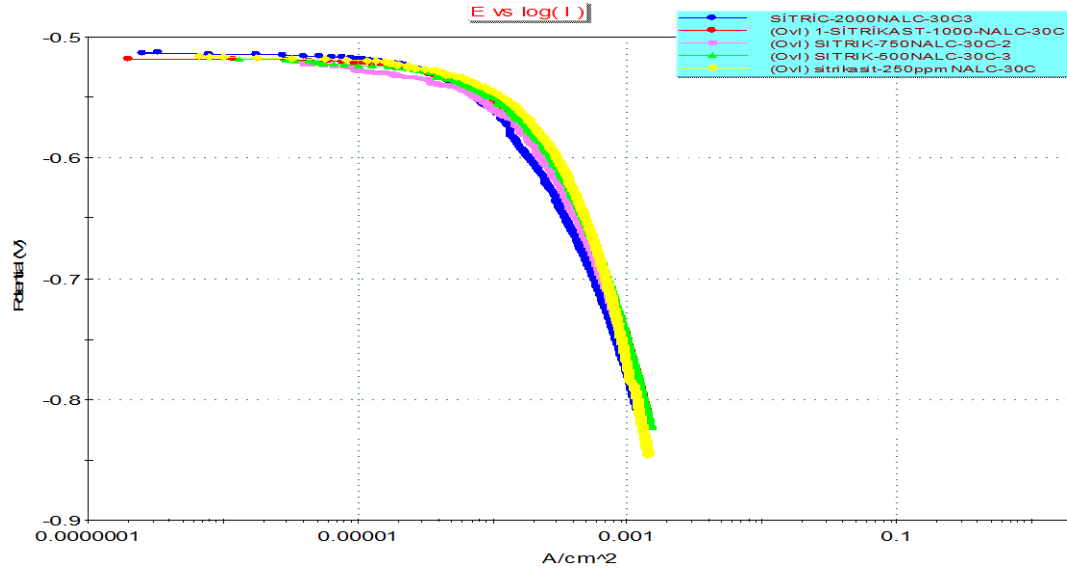
Şekil 4.26. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi ortamında Ln i - 1/T grafiği

4.3.1. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi ortamında inhibitör verimleri

Kütlece %1 sülfamik asit ortamında yapılan çalışmalar sonucunda yüksek verim elde edilen N-Acetyl-L-cysteine, DL-Methionine ve L-Cysteine hydrochloride monohydrat amino asitlerinin, kütlece %1 sitrik asit çözeltisi ortamında inhibisyon etkinliklerini tespit etmek üzere deneyler yapılmıştır. Farklı inhibitör konsantrasyonu ve sıcaklıkta yapılan ölçümlerle elde edilen katodik polarizasyon eğrilerinden inhibitörlerin verimleri hesaplanmıştır. Her bir sıcaklık ve inhibitör konsantrasyonunda tekrarlanabilir sonuçlar elde edilene kadar çalışmalara devam edilmiştir. İnhibitörlerin adsorpsiyon mekanizmasını tespit etmek üzere adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Arrhenius denklemi aracılığıyla inhibitör içeren çözeltide aktivasyon enerjisini belirlemek üzere Ln i - 1/T grafiği çizilerek eğimden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

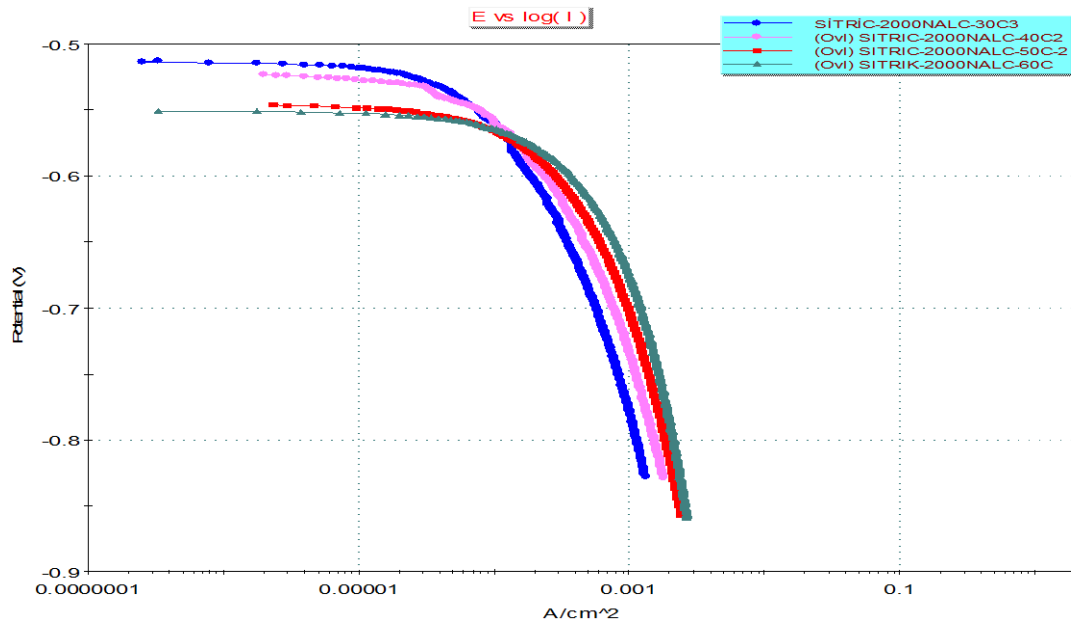
N-Acetyl-L-cysteine

N-Acetyl-L-cysteine'nin, kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliği korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliğinin inhibitör konsantrasyonuna bağlı değişimini tespit edebilmek amacıyla, daha önce yapılan çalışmalara benzer olarak öncelikle 30°C sabit sıcaklıkta ve 250 - 2000 ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda ölçümler yapılmıştır. Elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.27'de verilmektedir.



Şekil 4.27. Farklı N-Acetyl-L-cysteine konsantrasyonları ve 30°C sabit sıcaklıkta kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri

Verimin sıcaklığa bağlı değişimini belirlemek üzere 2000 ppm, 750 ppm ve 250 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. 2000 ppm konsantrasyonda ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.28’de, 750 ppm ve 250 ppm konsantrasyonda elde edilen polarizasyon eğrileri EK-5 Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 4.28. 2000 ppm N-Acetyl-L-cysteine konsantrasyonunda ve farklı sıcaklıklarda (30-60°C) kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliği için katodik polarizasyon eğrileri

Farklı sıcaklık ve inhibitör konsantrasyonlarında yapılan ölçümler sonucunda elde edilen karbon çeliğine ait korozyon parametreleri toplu olarak Çizelge 4.12’de verilmektedir. Sonuçlardan, N-Acetyl-L-cysteine konsantrasyonu arttıkça inhibitör veriminin de arttığı görülmektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak ise inhibitör veriminde düzenli bir değişim görülmemekle birlikte 40°C ve 50°C sıcaklıkta her üç inhibitör konsantrasyonunda da elde edilen verimin, 30°C’deki verimden daha yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek verim, 40°C sıcaklıkta ve 2000 ppm konsantrasyonda %89,8 olarak elde edilmiştir.

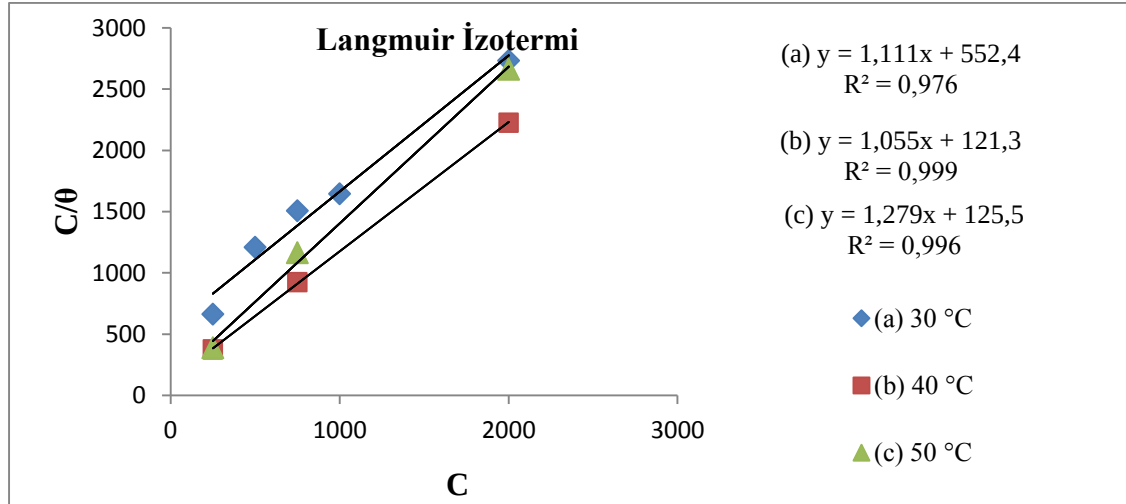
N-Acetyl-L-cysteine’nin 30°C sıcaklıkta kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde, kütlece %1 sülfamik asit çözeltisine göre daha düşük inhibisyon etkinliği gösterdiği görülmektedir. Bununla birlikte, sıcaklık 40°C’ye çıkarıldığında her üç konsantrasyonda da kütlece %1 sülfamik asit ortamında göre daha yüksek verim elde edilmiştir.

Çalışılan tüm sıcaklıklarda inhibitörlü ortamdaki korozyon potansiyeli değerleri ile inhibitörsüz ortamdaki korozyon potansiyeli değerleri arasındaki farkın 85mV’den daha az olduğu görülmektedir. Buna göre, N-Acetyl-L-cysteine’nin karma tip inhibitör olduğu belirlenmiştir.

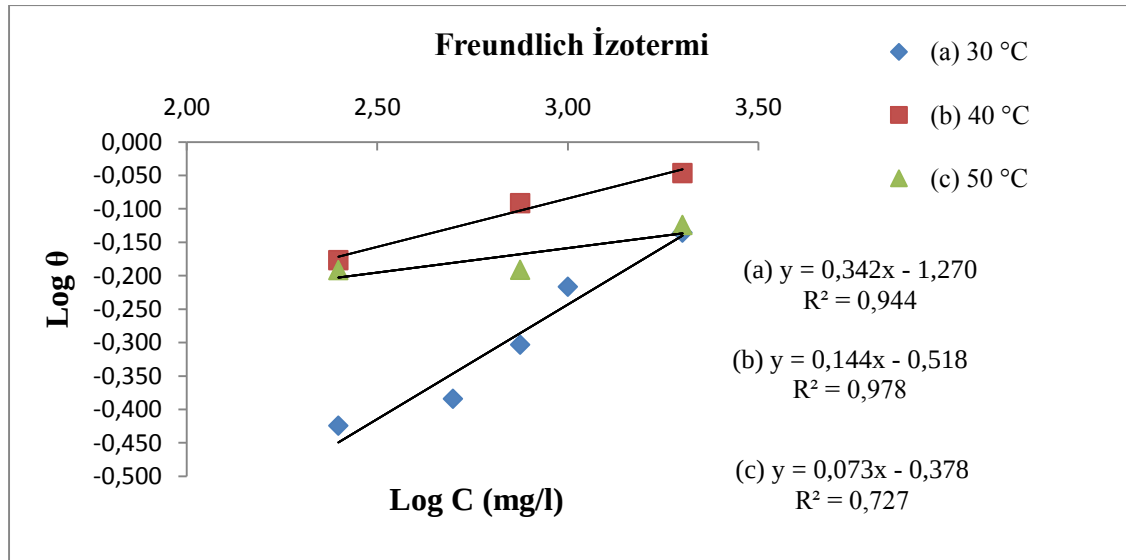
Çizelge 4.12. Kütlece %1 sitrik asit ortamında N-Acetyl-L-cysteine’in farklı konsantrasyonda ve sıcaklıkta korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Sonuçları											
N-Acetyl-L-cysteine (ppm)	30°C			40°C			50°C			60°C		
	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)
250	-516	0,69	37,4	-546	1,50	66,6	-568	2,31	64,3			
500	-518	0,65	41,3									
750	-521	0,55	49,7	-536	0,85	81	-544	2,30	64,4			
1000	-517	0,43	60,7									
2000	-513	0,30	73,2	-522	0,46	89,8	-545	1,61	75,1	-550	2,32	72,1

N-Acetyl-L-cysteine'nin karbon çeliği yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için Şekil 4.29'da verilen Langmuir izotermi ve Şekil 4.30'da verilen Freundlich izotermi çizilmiştir. Çizilen izotermilerin korelasyon değerlerinden görüldüğü üzere, her üç sıcaklık için de adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygun olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.29. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi + N-Acetyl-L-cysteine için Langmuir izotermi



Şekil 4.30. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi + N-Acetyl-L-cysteine için Freundlich izotermi

Langmuir izotermi aracılığıyla hesaplanan adsorpsiyon termodinamiği parametreleri EK-2 Çizelge 2.5'de verilmektedir. Çizelgede verilen sonuçlardan ΔG°_{ads} değerlerinin -20 kJ/mol'den daha düşük veya -20 kJ/mol civarında olduğu görülmektedir. Bu durum, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve inhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}/T - 1/T$ grafiğinin (EK-3 Şekil 3.5) eğiminden hesaplanan $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ değeri 60,83 kJ/mol'dür. $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ değeri, kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi ile yapılan çalışmaların aksine pozitif olarak hesaplanmıştır. Bu durum, N-Acetyl-L-cysteine'nin metal yüzeyine adsorpsiyonunun endotermik olduğunu ve sıcaklık artışına bağlı olarak adsorpsiyonun artacağını göstermektedir (Barouni ve diğerleri, 2014).

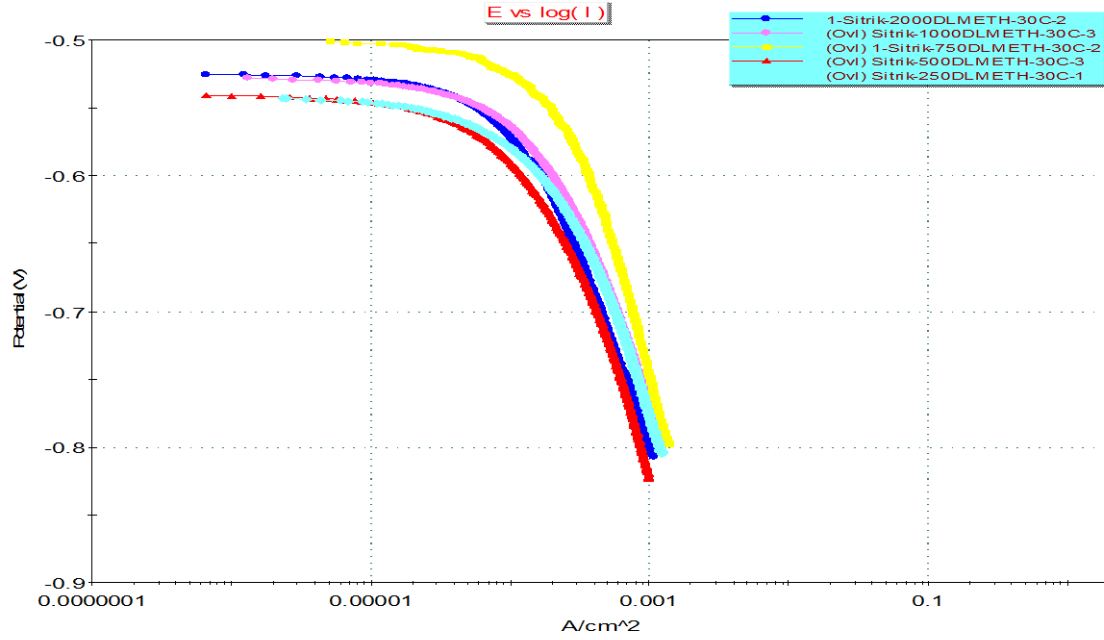
$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ değerleri pozitif olarak bulunmuştur. Bu durum, inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu ile birlikte metal yüzeyde adsorplanmış halde bulunan su moleküllerinin desorpsiyonu nedeniyle çözücünün düzensizliğinin artmasından kaynaklanmaktadır. Daha önceki çalışmalarda, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonu sonucunda entropinin pozitif gelmesi yani düzensizliğin artması çözücü entropisinin artışına bağlanmıştır (Emranuzzaman ve diğerleri, 2004; Li ve diğerleri, 2017).

Arrhenius denklemi aracılığıyla aktivasyon enerjisini hesaplamak üzere çizilen $\ln i - 1/T$ grafiği EK-4 Şekil 4.5'de verilmektedir. Hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ise EK-4 Çizelge 4.5'de verilmektedir. Sonuçlardan görüldüğü üzere 250 ppm inhibitör konsantrasyonunda hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri inhibitörsüz ortamda hesaplanan aktivasyon enerjisi değerinden daha düşüktür. Literatürde inhibitörlü ortamda elde edilen aktivasyon enerjisi değerinin inhibitörsüz ortamdaki aktivasyon enerjisi değerinden daha düşük elde edilmesi inhibitör moleküllerinin metal yüzeyinde kimyasal adsorpsiyonun varlığını göstermektedir (Barouni ve diğerleri, 2014). Buna göre, N-Acetyl-L-cysteine'nin kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde metal yüzeyine adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon yanında kimyasal adsorpsiyon da olabileceği görülmüştür.

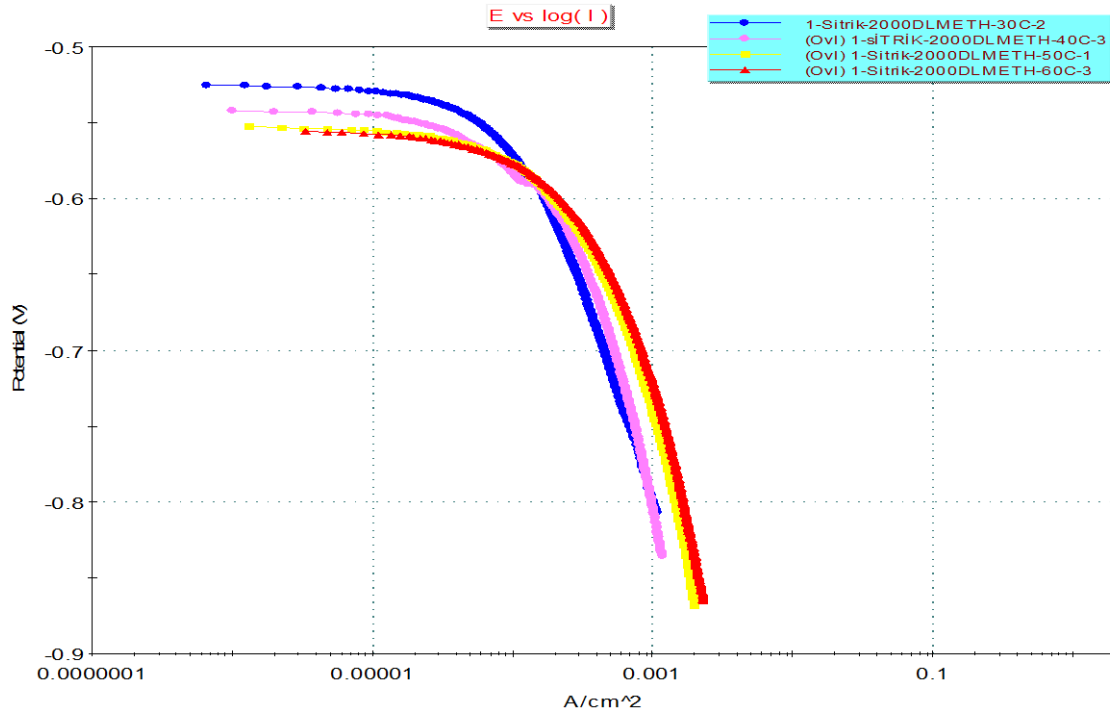
DL-Methionine

DL-Methionine'nin kütlece %1 sitrik asit çözeltisindeki karbon çeliği korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliğinin, konsantrasyona bağlı değişimini tespit etmek üzere 30°C sıcaklıkta ve 250-2000 ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda çalışılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.31'de verilmektedir. İnhibisyon etkinliğinin sıcaklığa bağlı değişimini belirlemek üzere 2000 ppm, 500 ppm ve 250 ppm inhibitör konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda çalışmalar yapılmıştır. 2000 ppm'de ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.32'de, 500 ppm ve 250

ppm’de ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri ise sırasıyla EK-5 Şekil 5.3 ve Şekil 5.4’de görülmektedir.



Şekil 4.31. Farklı DL-Methionine konsantrasyonları ve 30°C sabit sıcaklıkta kütlece %1 sitrik asit çözeltisi içerisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.32. 2000 ppm DL-Methionine konsantrasyonunda ve farklı sıcaklıklarda (30-60°C) kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliği için katodik polarizasyon eğrileri

Yapılan ölçümler sonucu elde edilen korozyon parametreleri toplu olarak Çizelge 4.13’de verilmektedir. Çizelgede verilen sonuçlardan inhibitör konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak korozyon hızının düzenli olarak azaldığı ve buna bağlı olarak da inhibitör veriminin artış gösterdiği görülmektedir.

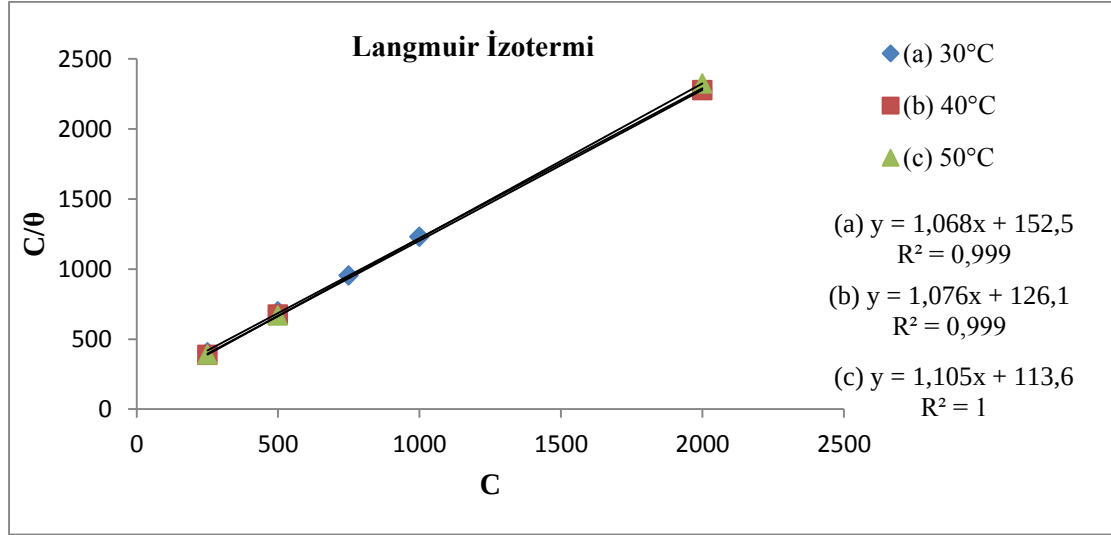
Sıcaklığın artışı ile birlikte inhibitör veriminde düzenli bir değişim görülmemekle birlikte verimin yüksek sıcaklıklarda dahi 30°C’de elde edilen verime yakın veya daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum, inhibitörün yüksek sıcaklıklarda da etkili olduğunu gösterir. En yüksek verim 2000 ppm ve 40°C’de %87,8 olarak elde edilmiştir. DL-Methionine küttelece %1 sitrik asit ortamında, küttelece %1 sülfamik asit ortamında olduğu gibi etkili bir inhibitördür.

Korozyon potansiyeli değerleri incelendiğinde inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamdaki korozyon potansiyeli değerleri arasındaki fark 85 mV’den daha düşük olduğundan DL-Methionine’nin karma tip inhibitör olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.13. Küttelece %1 sitrik asit ortamında DL-Methionine’nin farklı konsantrasyonda ve sıcaklıkta korozyon parametreleri

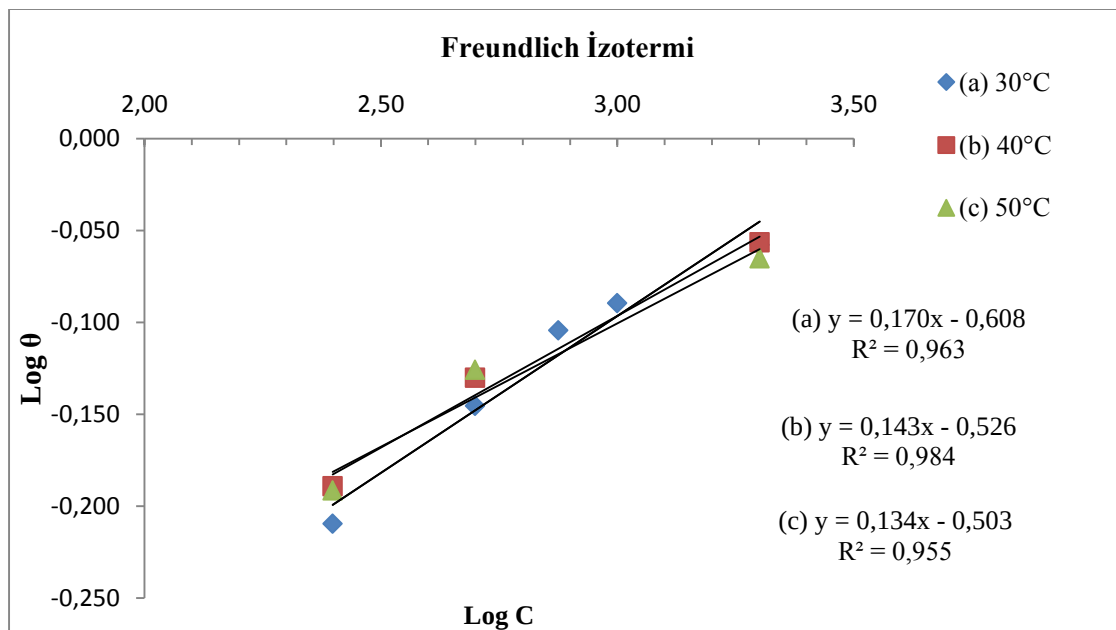
İnhibitör	Katodik Polarizasyon Sonuçları											
	30°C			40°C			50°C			60°C		
DL-Methionine (ppm)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)
250	-531	0,42	61,7	-552	1,59	64,7	-549	2,30	64,4			
500	-540	0,31	71,6	-549	1,16	74,1	-548	1,63	74,9			
750	-499	0,24	78,6									
1000	-528	0,21	81,4									
2000	-525	0,14	87,6	-542	0,55	87,8	-552	0,90	86,1	-554	1,02	87,8

İnhibitörün, karbon çeliği yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasına ilişkin detaylı bilgi edinebilmek üzere Şekil 4.33’de verilen Langmuir izotermi ve Şekil 4.34’de verilen Freundlich izotermi çizilmiştir.



Şekil 4.33. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi + DL-Methionine için Langmuir izotermi

Çizilen izoterm grafiklerinin korelasyon değerlerinden DL-Methionine’nin karbon çeliği yüzeyine her üç sıcaklıkta da Langmuir izoterminde uygun olarak adsorplandığı görülmektedir. Langmuir izotermi kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon parametreleri EK-2 Çizelge 2.6’da verilmektedir.



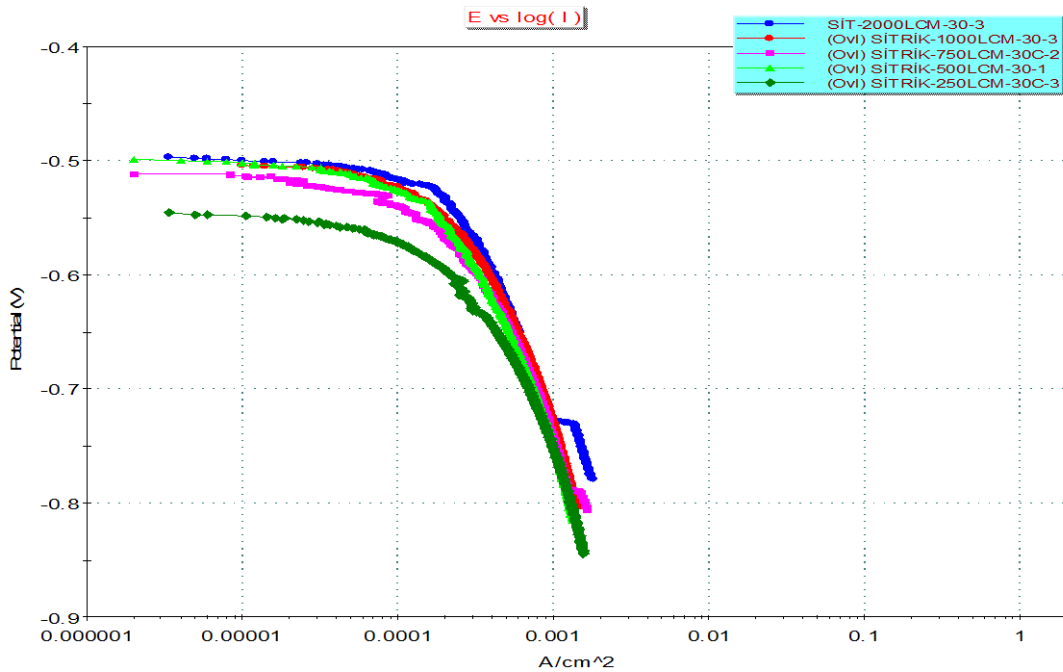
Şekil 4.34. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi + DL-Methionine için Freundlich izotermi

$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ değerlerinin, her üç sıcaklıkta da -20 kJ/mol değerine yakın olduğu belirlenmiştir. Buna göre, adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir ve fiziksel adsorpsiyondur. $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}/T - 1/T$ grafiğinin (EK-3 Şekil 3.6) eğiminden $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ değeri $12,01$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır. DL-Methionine'nin metal yüzeyine adsorpsiyonu endotermiktir ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon da artmaktadır. $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ değerleri ise pozitif olarak hesaplanmıştır.

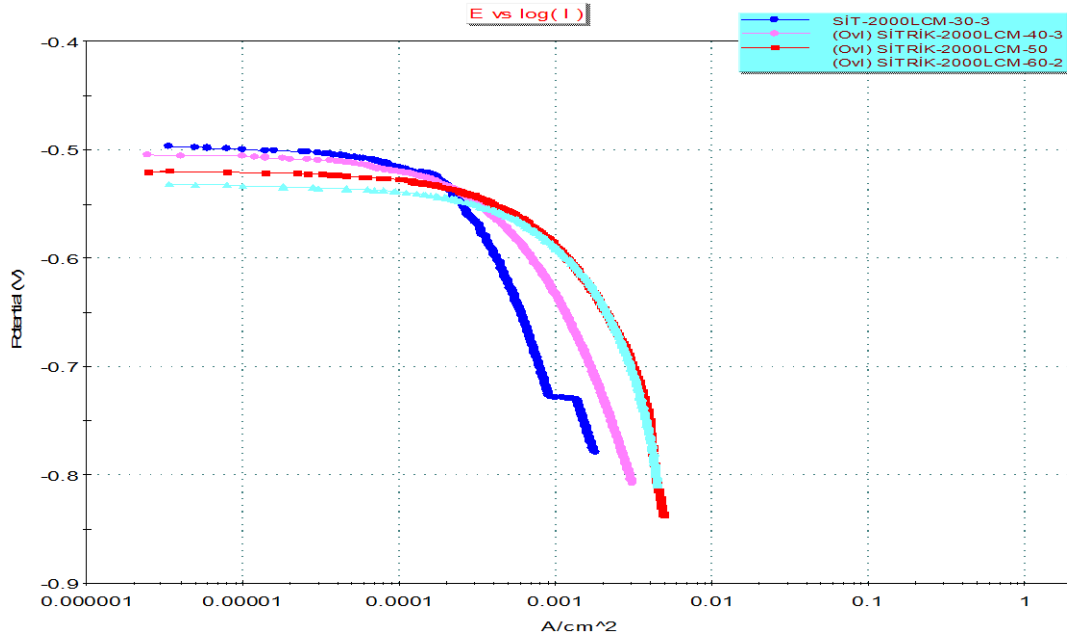
Arrhenius denklemi aracılığıyla aktivasyon enerjisi hesaplamak üzere çizilen $\ln i - 1/T$ grafiği EK-4 Şekil 4. 6'da, grafiğin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ise EK-4 Çizelge 4.6'da verilmektedir. Verilen sonuçlardan da görüldüğü üzere inhibitörlü ortamda hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri inhibitörsüz ortamdaki aktivasyon enerjisi değerinden daha yüksektir. Adsorpsiyon fizikseldir.

L-Cysteine hydrochloride monohydrate

Kütlece %1 sitrik asit ortamındaki karbon çeliği korozyonu üzerinde L-Cysteine hydrochloride monohydrate'nin inhibisyon etkinliğini tespit etmek üzere ilk olarak 30°C sıcaklıkta ve farklı konsantrasyonlarda potansiyometrik ölçümler yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.35'de verilmektedir.



Şekil 4.35. Farklı L-Cysteine hydrochloride monohydrate konsantrasyonları ve 30°C sabit sıcaklıkta kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.36. 2000 ppm L-Cysteine hydrochloride monohydrate konsantrasyonunda ve farklı sıcaklıklarda (30-60°C) kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliği için katodik polarizasyon eğrileri

İnhibitör veriminin sıcaklığa bağlı değişimini belirlemek üzere 2000 ppm, 1000 ppm ve 500 ppm konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda ölçümler gerçekleştirilmiştir. 2000 ppm konsantrasyonda ve farklı sıcaklıklarda yapılan ölçümler sonucunda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.36’da, 1000 ppm ve 500 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri ise sırasıyla EK-5 Şekil 5.5 ve Şekil 5.6’da verilmektedir.

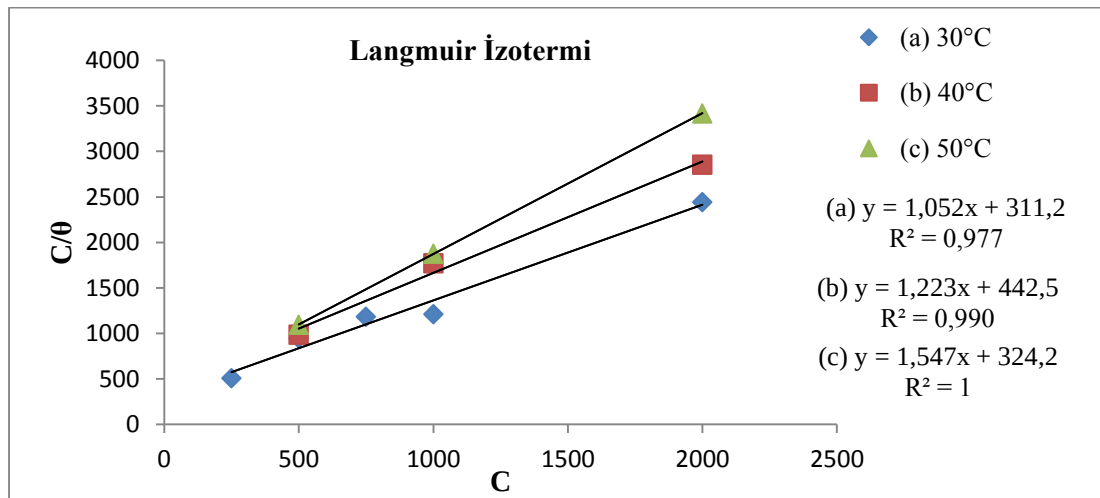
Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen karbon çeliğine ait korozyon parametreleri toplu olarak Çizelge 4.14’de verilmektedir. Çizelgede verilen sonuçlara göre, sabit sıcaklıkta inhibitör konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak inhibitör veriminde düzenli bir değişim gözlenmemiştir. 30°C sıcaklıkta 1000 ppm’de inhibitör verimi %82,6 olarak elde edilirken 2000 ppm konsantrasyonda verim %81,9’e düşmüştür. Sıcaklık artışı ile birlikte ise inhibitör veriminin azaldığı görülmektedir. En yüksek verim, 30°C sıcaklıkta ve 1000 ppm konsantrasyonda %82,6 olarak elde edilmiştir.

Korozyon potansiyeli değerleri incelendiğinde, inhibitörsüz ortamdaki korozyon potansiyeli değerleri ile inhibitörlü ortamdaki değerlerine arasındaki farkın 85 mV’dan daha düşük olduğu görülmektedir. L-Cysteine hydrochloride monohydrate’nin karma tip inhibitör olduğu belirlenmiştir.

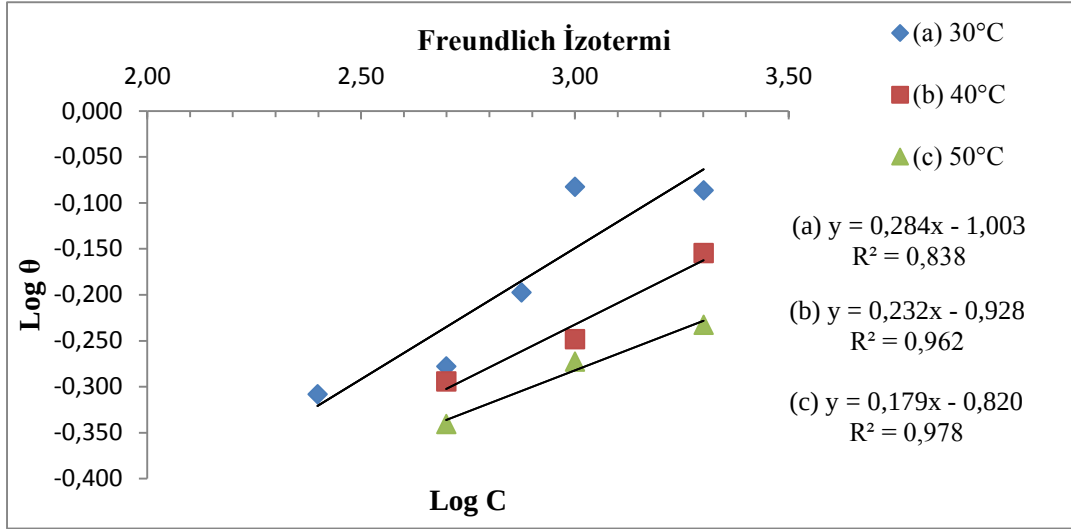
Çizelge 4.14. Kütlece %1 sitrik asit ortamında L-Cysteine hydrochloride monohydrate'nin farklı konsantrasyonda ve sıcaklıkta korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Sonuçları											
L-Cysteine hydrochloride monohydrate (ppm)	30°C			40°C			50°C			60°C		
	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA)	İE (%)
250	-545	0,56	49,2									
500	-498	0,52	52,7	-528	2,21	50,8	-535	3,51	45,6			
750	-510	0,40	63,5									
1000	-501	0,19	82,6	-526	1,96	56,5	-536	3,01	53,4			
2000	-497	0,20	81,9	-503	1,35	70,1	-520	2,68	58,5	-532	4,04	51,6

L-Cysteine hydrochloride monohydrate'nin metal yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek üzere Langmuir izotermi (Şekil 4.37) ve Freundlich izotermi (Şekil 4.38) çizilmiştir. İzotermlerden görüleceği gibi adsorpsiyon Langmuir izoterminde uygun olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.37. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi + L-Cysteine hydrochloride monohydrate için Langmuir izotermi



Şekil 4.38. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi + L-Cysteine hydrochloride monohydrate için Freundlich izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi aracılığıyla hesaplanan termodinamik parametreler EK-2 Çizelge 2.7’de verilmiştir. ΔG°_{ads} değerlerinin negatif ve -20 kJ/mol civarında bulunması inhibitör moleküllerinin karbon çeliği yüzeyine adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

ΔH°_{ads} değerini hesaplamak üzere çizilen $\Delta G^{\circ}_{ads}/T - 1/T$ (EK-3 Şekil 3.7) grafiğinin eğiminden entalpi değeri -1,84 kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH°_{ads} değerinin negatif olarak bulunması adsorpsiyonun ekzotermik tepkime olduğunu göstermektedir. ΔS°_{ads} değerleri ise pozitif olarak bulunmuştur.

Arrhennius denklemi ile inhibitörlü ortamdaki aktivasyon enerjisi değerlerini hesaplamak üzere 2000 ppm, 1000 ppm ve 500 ppm’de $\ln i - 1/T$ grafiği (EK-4 Şekil 4.7) çizilmiştir. Hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri EK-4 Çizelge 4.7’de verilmektedir. Çizelgede verilen sonuçlardan da görüleceği üzere inhibitörlü ortamda elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri inhibitörsüz ortamdakinden daha yüksektir. Buna göre, adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Karbon çeliğinin kütlece %1 sülfamik asit ortamında korozyonunun önlenmesi amacıyla L-Cysteine hydrochloride monohydrate, L-Arginine, D-Phenylalanine, N-Acetyl-L-cysteine, L-Histidine, L-Asparagine monohydrate, DL-Methionine, L-Aspartic acid, L-Leucine, D-Valine ve D-Alanine olmak üzere farklı amino asitler ile deneyler yapılmıştır.

30°C sıcaklıkta ve 1000 ppm konsantrasyonda yapılan çalışmalar sonucunda inhibitörlerin etkinlikleri verilen sıraya göre gerçekleşmiştir: N-Acetyl-L-cysteine > DL-Methionine > L-Cysteine hydrochloride monohydrate > L-Histidine > L-Arginine > D-Alanine > D-Valine > L-Asparagine monohydrate > L-Leucine > L-Aspartic acid > D-Phenylalanine

N-Acetyl-L-cysteine, DL-Methionine, L-Cysteine hydrochloride monohydrate, L-Histidine ve L-Arginine ile çalışmalara devam edilerek inhibitör konsantrasyonunun ve sıcaklığın verim üzerindeki etkisi araştırılmıştır. İnhibitör konsantrasyonu arttıkça inhibisyon etkinliğinin de artış gösterdiği tespit edilmiştir. N-Acetyl-L-cysteine, DL-Methionine, L-Cysteine hydrochloride monohydrate ve L-Arginine için en yüksek verime 2000 ppm konsantrasyonda ve 30°C sıcaklıkta ulaşılmıştır. Bu inhibitörler için verim sırasıyla %93, %92,2, %93,2 ve %89,5 olarak elde edilmiştir. L-Histidine inhibitörü için ise en yüksek verime 4000 ppm konsantrasyonda ve 30°C sıcaklıkta erişilmiş ve verim %85,4 olarak elde edilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda yapılan ölçümler sonucunda sıcaklık artışına bağlı olarak genellikle inhibitör verimlerinin düştüğü tespit edilmiştir. Sıcaklık artışı ile azalan inhibisyon etkinliğinin düşük inhibitör konsantrasyonlarında daha fazla olduğu görülmüştür. 2000 ppm’de ve 60°C sıcaklıkta yapılan ölçümler sonucunda N-Acetyl-L-cysteine ve DL-Methionine’nin etkinlikleri sırasıyla %71,5 ve %73,4 olarak elde edilmiş ve bu inhibitörlerin yüksek sıcaklıklarda da etkili oldukları belirlenmiştir.

Kütlece %1 sülfamik asit ortamında aktivasyon enerjisi değeri 32,8 kJ/mol olarak elde edilmiştir. N-Acetyl-L-cysteine, DL-Methionine, L-Cysteine hydrochloride monohydrate, L-Histidine ve L-Arginine inhibitörlerini içeren ortamda elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerinin tüm konsantrasyonlarda inhibitörsüz ortamdakine göre daha yüksek olduğu

belirlenmiştir. İnhibitörlü ortamdaki aktivasyon enerjisi değerlerinin inhibitörsüz ortamdakinden daha yüksek olması inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte inhibitörlerin karbon çeliği korozyonunu önlemek üzere etkili oldukları da tespit edilmiştir.

N-Acetyl-L-cysteine, DL-Methionine, L-Cysteine hydrochloride monohydrate, L-Histidine ve L-Arginine inhibitörlerini içeren ortamdaki korozyon potansiyeli değerleri ile inhibitörsüz ortamda ölçülen korozyon potansiyeli değerleri arasındaki farkın 85 mV'den az olduğu belirlenmiştir. İnhibitörler karma tipli inhibitör davranışı göstermişlerdir.

İnhibitörlerin metal yüzeyine adsorpsiyon mekanizmalarını belirlemek amacıyla çizilen adsorpsiyon izotermelerinden, N-Acetyl-L-cysteine, DL-Methionine, L-Cysteine hydrochloride monohydrate ve L-Histidine'nin metal yüzeyine Langmuir izotermine uygun adsorplandığı belirlenmiştir. L-Arginine ise metal yüzeyine Freundlich izotermine uygun adsorplanmıştır. İnhibitörlerin adsorpsiyon serbest enerjisi değerlerinin, -20 kJ/mol civarında veya daha düşük olması, adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon entalpi değerleri tüm inhibitörler için negatif olarak elde edilmiş, bu durum adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu ve sıcaklık arttıkça azalacağını göstermiştir. Entropi değerleri ise tüm çalışmalarda adsorpsiyon ile düzensizliğin azalması sonucunda negatif olarak elde edilmiştir.

N-Acetyl-L-cysteine, DL-Methionine ve L-Cysteine hydrochloride monohydrate inhibitörlerinin kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliği korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinlikleri de araştırılmıştır. 30°C sıcaklıkta 1000 ppm konsantrasyonda inhibitörlerin verimleri; L-Cysteine hydrochloride monohydrate > DL-Methionine > N-Acetyl-L-cysteine şeklindedir.

Bu üç inhibitör ile 250 - 2000 ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmaların sonucunda inhibitör konsantrasyonu arttıkça verimin L-Cysteine hydrochloride monohydrate hariç diğer inhibitörlerde düzenli olarak arttığı belirlenmiştir.

DL-Methionine ve N-Acetyl-L-cysteine inhibitörünün kütlece %1 sitrik asit çözeltisi ortamında sıcaklık artışına bağlı olarak inhibisyon etkinliklerinin genel olarak arttığı

belirlenmiştir. Her iki inhibitör için de en yüksek verim 2000 ppm ve 40°C’de elde edilmiş ve verim N-Acetyl-L-cysteine için %89,9 DL-Methionine içinse %87,8 olarak hesaplanmıştır. L-Cysteine hydrochloride monohydrate inhibitörünün etkinliği ise sıcaklığa bağlı olarak azalmıştır.

Korozyon potansiyeli değerlerinden inhibitörlerin karma tipli inhibitör davranışı gösterdikleri belirlenmiştir.

İnhibitörlerin metal yüzeyine adsorpsiyonu kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde kütlece %1 sülfamik asit ortamına benzer olarak Langmuir izotermine uygun olarak gerçekleşmiştir. Termodinamik parametreler adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini açığa çıkarmıştır. N-Acetyl-L-cysteine, DL-Methionine ve L-Cysteine hydrochloride monohydrate’nin adsorpsiyon entalpisi değerleri; N-Acetyl-L-cysteine ve DL-Methionine’nin adsorpsiyonunun endotermik olduğu gösterirken L-Cysteine hydrochloride monohydrate’nin adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermiştir.

Çalışmanın kapsamını genişletmek amacıyla farklı konsantrasyonlarda asit çözeltileri hazırlanarak karbon çeliğinin korozyonu üzerinde amino asitlerin inhibisyon etkinliklerinin de araştırılması faydalı olacaktır. Benzer şekilde bu çalışmada kullanılan amino asitlerden farklı olmak üzere diğer amino asitlerin de sülfamik asit çözeltisi ortamında karbon çeliği korozyonu üzerindeki etkinlikleri çalışılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Abdel-Fatah H. T., Abdel-Samad, H. S., Hassan, A. A. and El-Sehiety, H. E. (2014). Effect of variation of the structure of amino acids on inhibition of the corrosion of low-alloy steel in ammoniated citric acid solutions. *Research on Chemical Intermediates*, 40(4), 1675-1690.
- Abdel-Fatah, H. T., Rashwan, S. A., El Wahaab, S. A., and Hassan, A. A. (2016). Effect of Tryptophan on the corrosion behavior of low alloy steel in sulfamic acid. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, 1069-1076.
- Al-Sabagh, A. M., Nasser, N. M., El-Azabawy, O. E., and El-Tabey, A. E. (2016). Corrosion inhibition behavior of new synthesized nonionic surfactants based on amino acid on carbon steel in acid media. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 1078-1088.
- Aljourani, J., Raeissi, K., and Golozar, M. A. (2009). Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution. *Corrosion Science*, 51(8), 1836-1843.
- Altınyurt, R. (2013). *Düşük Karbonlu Çeliğin Asidik Korozyonuna Karşı Bazı Yeni Siyano Schiff Bazı Bileşiklerin İnhibitif Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 13.
- Aouniti, A. K. K. F., Khaled, K. F., and Hammouti, B. (2013). Correlation between inhibition efficiency and chemical structure of some amino acids on the corrosion of armco iron in molar HCl. *International Journal Of Electrochemical Science*, 8, 5925-5943.
- Atkins, R. C. and Carey, F. A. (2009). *Organik Kimya*. (Çev. G. Okay ve Y. Yıldırım). Ankara: Bilim Yayınevi. (Eserin orijinali 2002'de yayımlandı), 15.
- Aydoğdu, E. (2010). *Metiyonin ve Sistinin Fosforik Asit Ortamında Yumuşak Çeliğin Korozyonuna Etkilerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 9.
- Barouni, K., Kassale, A., Bazzi, L., and Albourine, A. (2014). Tryptophan as copper corrosion inhibitor in 1 M nitric acid solution. *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, 4(4), 3140-3155.
- Badioğlu, N. (2008). *1010 Çeliğinin Korozyonunun Önlenmesinde İnhibitör Etkinliğinin Ortam Parametrelerine Bağlı Olarak İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 27-28.
- Bobina, M., Kellenberger, A., Millet, J. P., Muntean, C., and Vaszilcsin, N. (2013). Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of l-histidine as corrosion inhibitor. *Corrosion Science*, 69, 389-395.
- Bouklah, M., Hammouti, B., Lagrenee, M., and Bentiss, F. (2006). Thermodynamic properties of 2, 5-bis (4-methoxyphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium. *Corrosion Science*, 48(9), 2831-2842.

- Boz, H. (2011). *Organik Maddelerin Asidik Çözeltilerde İnhibitör Etkinliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 23-24, 62.
- Doruk, M. (1982). *Korozyon ve Önlenmesi* (1). Ankara: Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 4.
- Döner, A., and Kardaş, G. (2011). N-Aminorhodanine as an effective corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄. *Corrosion Science*, 53(12), 4223-4232.
- Emranuzzaman, Kumar, T., Vishwanatham, S., and Udayabhanu, G. (2004). Synergistic effects of formaldehyde and alcoholic extract of plant leaves for protection of N80 steel in 15% HCl. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 39(4), 327-332.
- Fitoz, A. (2015). *Yeni Bir Çevre Dostu Korozyon İnhibitörü 1,7 Dihidroksi Aza Dipirometen: DeneySEL ve Teorik Değerlendirme*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 10-11.
- Fontana, M. G. (1986). *Corrosion Engineering* (Third edition). New York: McGraw-Hill, 21, 503.
- Gece, G., and Bilgiç, S. (2010). A theoretical study on the inhibition efficiencies of some amino acids as corrosion inhibitors of nickel. *Corrosion Science*, 52(10), 3435-3443.
- Gupta, N. K., Verma, C., Quraishi, M. A., and Mukherjee, A. K. (2016). Schiff's bases derived from l-lysine and aromatic aldehydes as green corrosion inhibitors for mild steel: experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*, 215, 47-57.
- Gürü, M., Yalçın, H. (2006). *Malzeme Bilgisi* (2). Ankara: Palme Yayıncılık, 199-201, 204, 251-253, 255-256.
- Ituen, E. B., Akaranta, O., and Umoren, S. A. (2017). N-acetyl cysteine based corrosion inhibitor formulations for steel protection in 15% HCl solution. *Journal of Molecular Liquids*, 246, 112-118.
- Kayacan, S. (2007). *Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 30.
- Kaynar, H. Ü. (2011). *İnorganik ve Organik Katyonlarla Modifiye Edilen Kula Volkanitlerinin Uranyum Adsorpsiyonlarının İncelenmesi*, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 19.
- Kayretli, D. (2013). *Düşük Alaşımlı Bir Çelikte Farklı Martenzit Hacim Oranlarının Korozyon Davranışına Etkisinin Farklı Yöntemlerle İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 24-25.
- Khaled, K. F., and Abdel-Shafi, N. S. (2013). Chemical and electrochemical investigations of L-arginine as corrosion inhibitor for steel in hydrochloric acid solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 1409-1421.

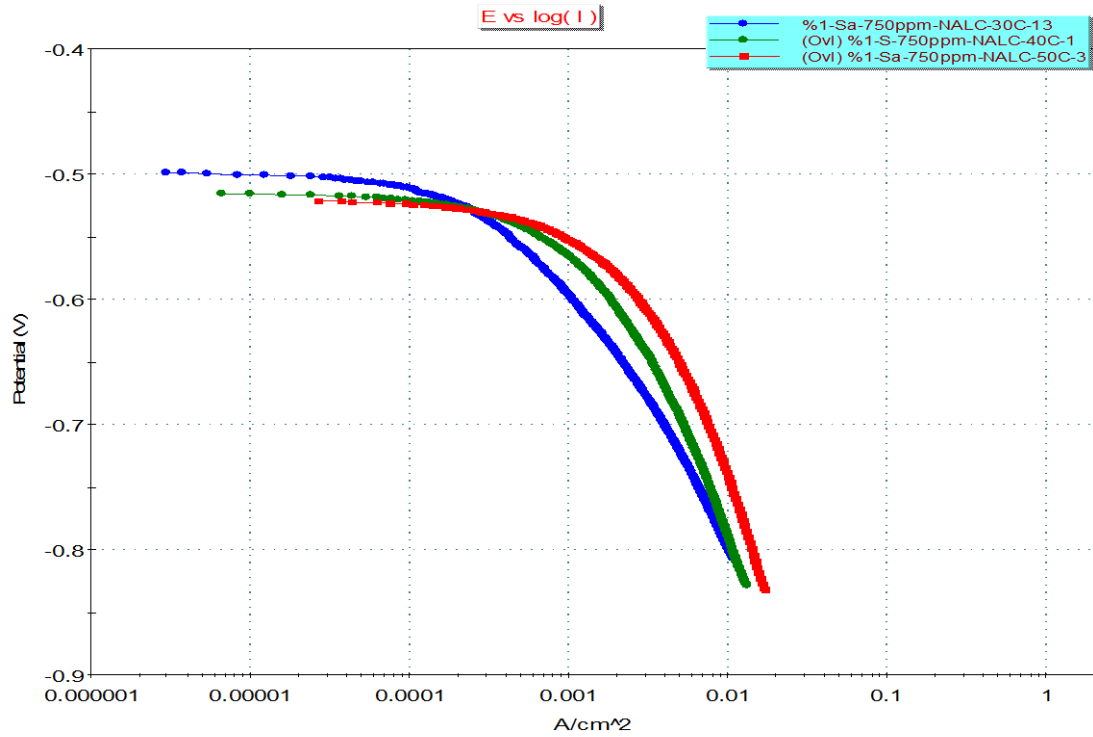
- Kowsari, E., Arman, S. Y., Shahini, M. H., Zandi, H., Ehsani, A., Naderi, R., Pourghasemi-Hanza, A., and Mehdipour, M. (2016). In situ synthesis, electrochemical and quantum chemical analysis of an amino acid-derived ionic liquid inhibitor for corrosion protection of mild steel in 1M HCl solution. *Corrosion Science*, 112, 73-85.
- Küstü, C. (2008). *Asitli Ortamdaki Korozyona Karşı Schiff Bazı Temelli Bazı Yeni İnhibitörlerin Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 14.
- Li, X., Deng, S., and Fu, H. (2011). Synergistic inhibition effect of 6-benzylaminopurine and iodide ion on the corrosion of cold rolled steel in H₃PO₄ solution. *Corrosion Science*, 53(11), 3704-3711.
- Li, X., Deng, S., and Xie, X. (2017). Inhibition effect of tetradecylpyridinium bromide on the corrosion of cold rolled steel in 7.0 M H₃PO₄. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 3715-3724.
- Mendonça, G. L., Costa, S. N., Freire, V. N., Casciano, P. N., Correia, A. N., and de Lima-Neto, P. (2017). Understanding the corrosion inhibition of carbon steel and copper in sulphuric acid medium by amino acids using electrochemical techniques allied to molecular modelling methods. *Corrosion Science*, 115, 41-55.
- Mishra, A., Verma, C., Lgaz, H., Srivastava, V., Quraishi, M. A., and Ebenso, E. E. (2018). Synthesis, characterization and corrosion inhibition studies of N-phenyl-benzamides on the acidic corrosion of mild steel: experimental and computational studies. *Journal of Molecular Liquids*, 251, 317-332.
- Mobin, M., Zehra, S., and Parveen, M. (2016). L-Cysteine as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl and synergistic effect of anionic, cationic and non-ionic surfactants. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 598-607.
- Mobin, M., Parveen, M., and Rafiquee, M. Z. A. (2017). Synergistic effect of sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethyl ammonium bromide on the corrosion inhibition behavior of l-methionine on mild steel in acidic medium. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 1364-1372.
- Morad, M. S. (2008). Corrosion inhibition of mild steel in sulfamic acid solution by S-containing amino acids. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38 (11), 1509-1518.
- Oguzie, E. E., Li, Y., and Wang, F. H. (2007). Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on mild steel in sulfuric acid and synergistic effect of iodide ion. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310(1), 90-98.
- Orbak, İ. (2009). *Aktif Karbon ile Çevre Kirleticisi Bazı Unsurların Giderilmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 44-45.
- Ouici, H., Tourabi, M., Benali, O., Selles, C., Jama, C., Zarrouk, A., and Bentiss, F. (2017). Adsorption and corrosion inhibition properties of 5-amino 1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol on the mild steel in hydrochloric acid medium: Thermodynamic, surface and electrochemical studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 803, 125-134.

- Özcan, M. (2005). *Tiyoüre ve Türevlerinin Yumuşak Çeliğin Asidik Ortamda Korozyonuna Sistematik Etkilerinin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 9, 19.
- Pal, A., Dey, S., and Sukul, D. (2016). Effect of temperature on adsorption and corrosion inhibition characteristics of gelatin on mild steel in hydrochloric acid medium. *Research on Chemical Intermediates*, 42(5), 4531-4549.
- Pavithra, M. K., Venkatesha, T. V., Kumar, M. P., and Tondan, H. C. (2012). Inhibition of mild steel corrosion by Rabeprazole sulfide. *Corrosion Science*, 60, 104-111.
- Revie, R. W. and Uhlig, H. H. (2008). *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering* (Fourth edition). New Jersey: John Wiley & Sons, 15.
- Roberge, P. R. (2000). *Handbook of Corrosion Engineering*. New York: McGraw-Hill, 536, 781, 837.
- Sarıkaya, Y. (2011). *Fizikokimya* (10), Ankara: Gazi Kitabevi, 625-633.
- Seifzadeh, D., Basharnavaz, H., and Bezaatpour, A. (2013). A Schiff base compound as effective corrosion inhibitor for magnesium in acidic media. *Materials Chemistry and Physics*, 138(2-3), 794-802.
- Singh, A. K., and Quraishi, M. A. (2010). Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 52(1), 152-160.
- Srivastava, V., Haque, J., Verma, C., Singh, P., Lgaz, H., Salghi, R., and Quraishi, M. A. (2017). Amino acid based imidazolium zwitterions as novel and green corrosion inhibitors for mild steel: Experimental, DFT and MD studies. *Journal of Molecular Liquids*, 244, 340-352.
- Süvari, Y. (2007). *Herba Hyperici (Sarı Kantaron) ve Folium Juglandis (Ceviz Yaprağı) Bitkilerinin Yumuşak Çeliğin Korozyonu Üzerine İnhibitör Etkilerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 16.
- Tawfik M. Abdel-Fatah, H. (2012). The inhibition action of tyrosine on the corrosion of low chromium steel in 7 wt percent sulfamic acid. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 59(1), 23-31.
- Üneri, S. (1998). *Korozyon ve Önlenmesi*. Ankara: Korozyon Derneği, 246, 248-249, 266, 306-307.
- Yalçın, H., Koç, T. (1997). *Mühendisler için Korozyon*. Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Kimya Mühendisleri Odası, 3-38, 3-39.
- Yalçın, H., Koç, T. (1999). *Katodik Koruma*. Ankara: Palme Yayınları, 3, 33.
- Yalçın, H., Koç, T. (2004). *Betonarme Demirlerinin Korozyonu ve Önlenmesi* (1). Ankara: Gazi Üniversitesi, 175-177.

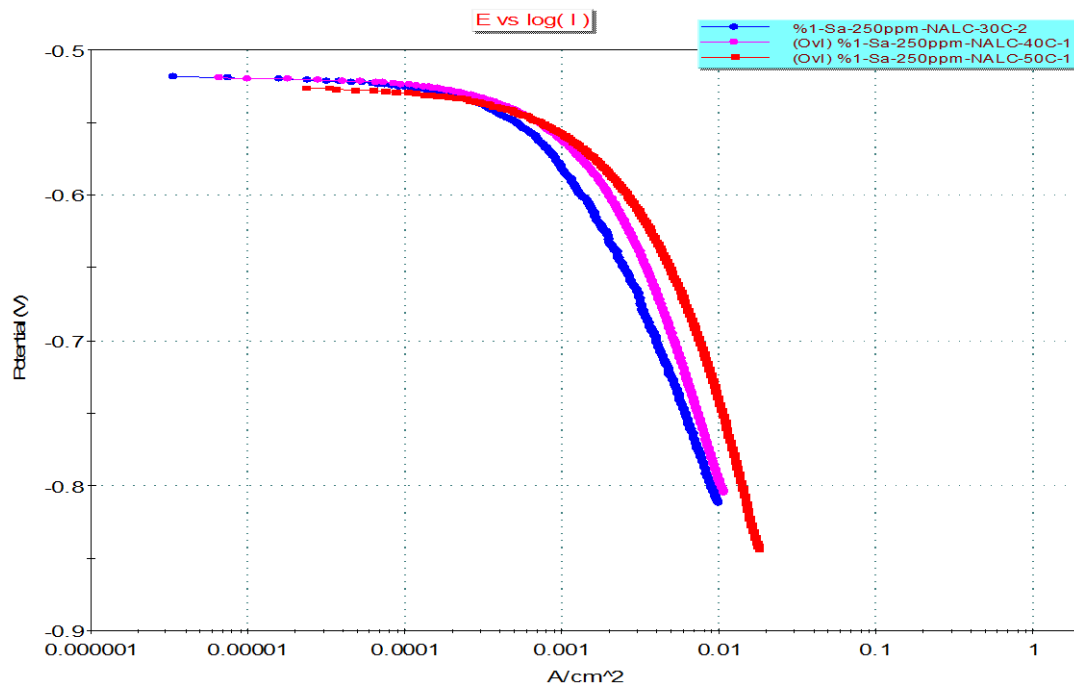
- Yalçın, H., Gürü, M. (2010). *Elektrokimya ve Uygulamaları*. Ankara: Palme Yayıncılık, 139, 157-158, 214-215.
- Yanardağ, T. (2011). *Çinko ve Çinko Alaşımların Korozyonunun İnorganik ve Organik Maddelerle Önlenmesi*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 27-28.
- Yıldız, S. (2013). *Fizikokimya* (4). Konya: Aybil Yayınları, 235, 240, 242.
- Zarrouk, A., Hammouti, B., Zarrok, H., Al-Deyab, S. S., and Messali, M. (2012). Temperature effect, activation energies and thermodynamic adsorption studies of L-cysteine methyl ester hydrochloride as copper corrosion inhibitor in nitric acid 2M. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 6261 – 6274.
- Zarrouk, A., Zarrok, H., Ramli, Y., Bouachrine, M., Hammouti, B., Sahibed-dine, A., and Bentiss, F. (2016). Inhibitive properties, adsorption and theoretical study of 3, 7-dimethyl-1-(prop-2-yn-1-yl) quinoxalin-2 (1H)-one as efficient corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solution. *Journal of Molecular Liquids*, 222, 239-252.
- Zhang, Z., Huang, X., Tian, N., Ni, F., Ruan, L., Lv, Y., and Wu, L. (2016). Corrosion inhibition effect of histidine and its derivatives self-assembled films formed of 304 stainless steel. *International Journal of Electrochemical Science*, 11, 9175-9191.
- Zor, S., ve İlmieva, N. (2017). PANI/Epoksi ve PANI/ZnO/Epoksi Polimerik Kompozitlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve L304 Çelik Üzerindeki Korozyon Davranışının İncelenmesi. *Technological Applied Science*, 12(3), 95-104.

EKLER

EK-1. Sülfamik asit çözeltisi için katodik polarizasyon eğrileri

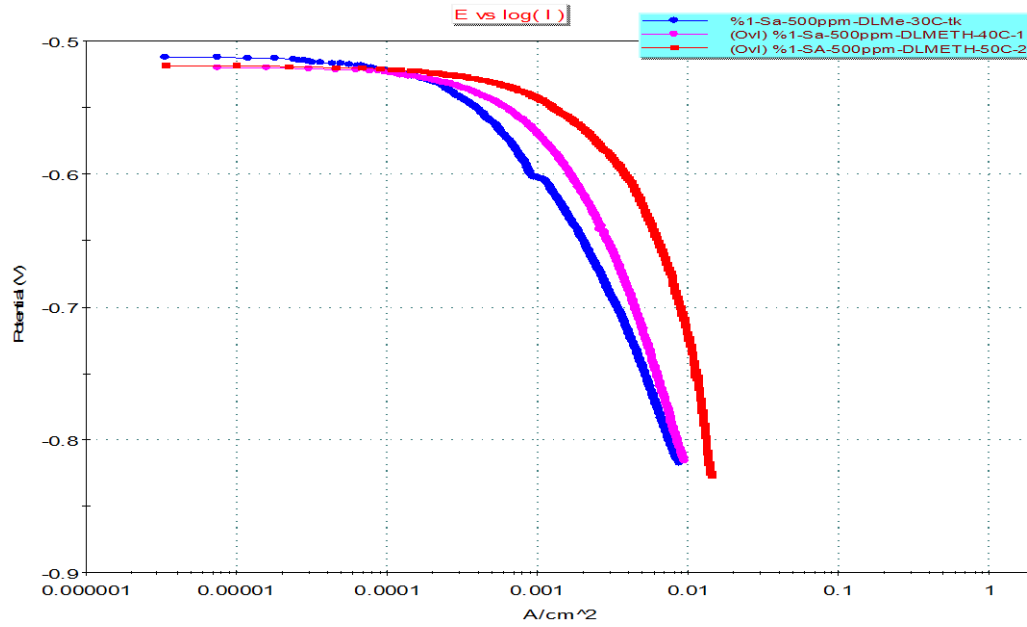


Şekil 1.1. 750 ppm N-Acetyl-L-cysteine konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda (30°C, 40°C, 50°C) kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliği için katodik polarizasyon eğrileri

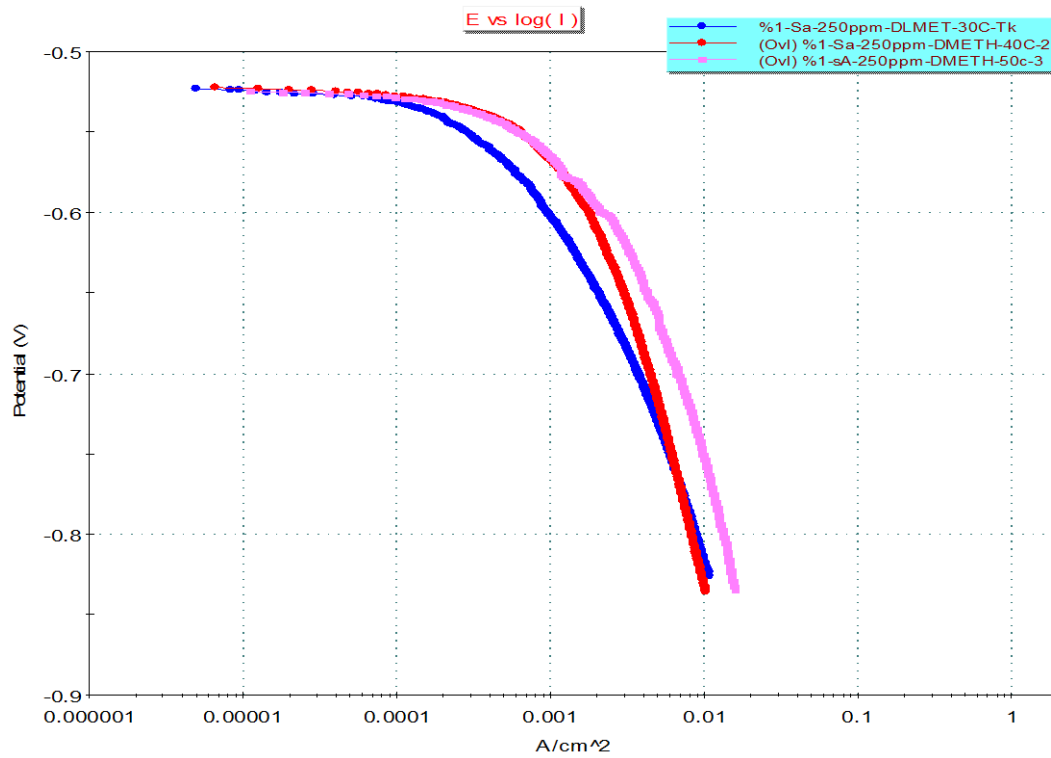


Şekil 1.2. 250 ppm N-Acetyl-L-cysteine konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda (30 °C, 40 °C, 50 °C) kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliği için katodik polarizasyon eğrileri

EK-1. (devam) Sülfamik asit çözeltisi için katodik polarizasyon eğrileri

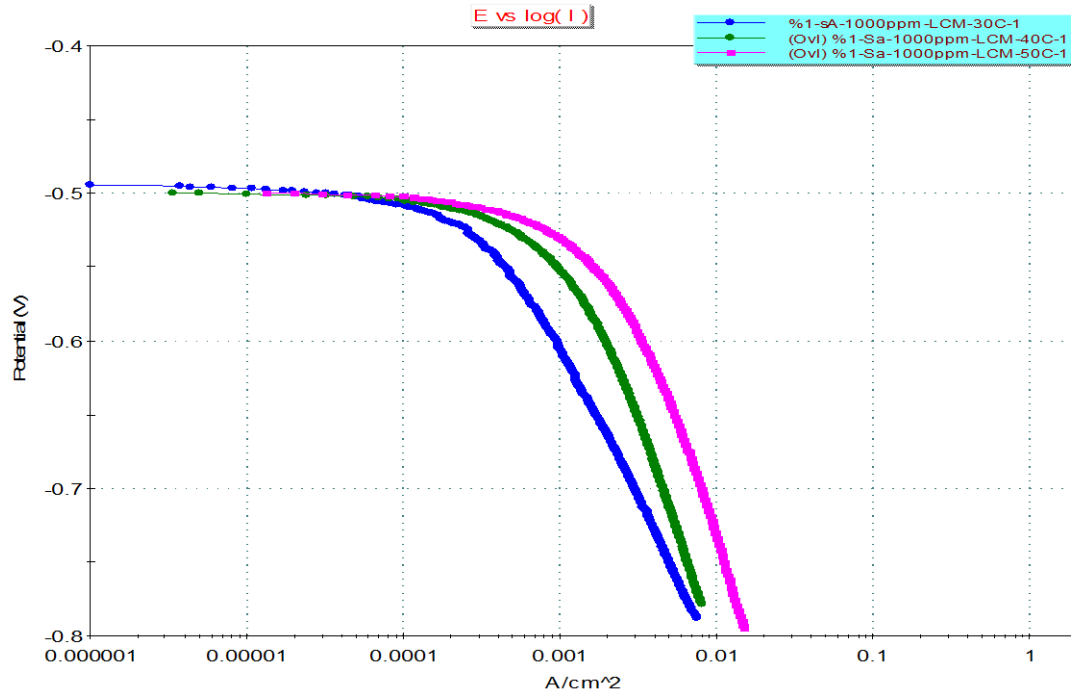


Şekil 1.3. 500 ppm DL-Methionine konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda (30°C, 40°C ve 50 °C) kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri

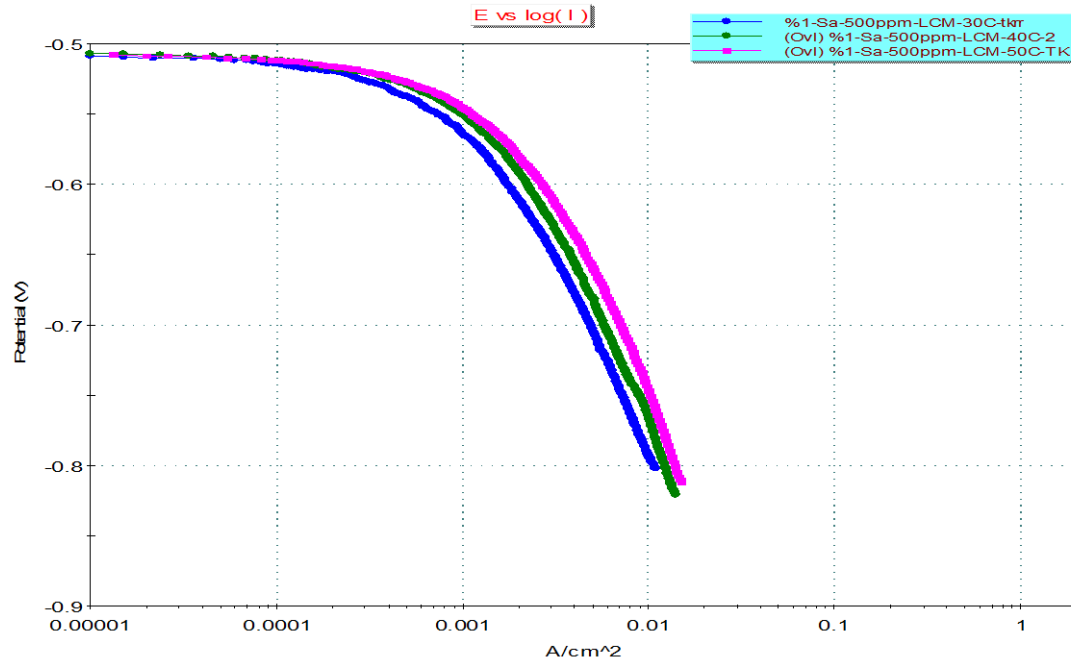


Şekil 1.4. 250 ppm DL-Methionine konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda (30°C, 40°C ve 50°C) kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri

EK-1. (devam) Sülfamik asit çözeltisi için katodik polarizasyon eğrileri

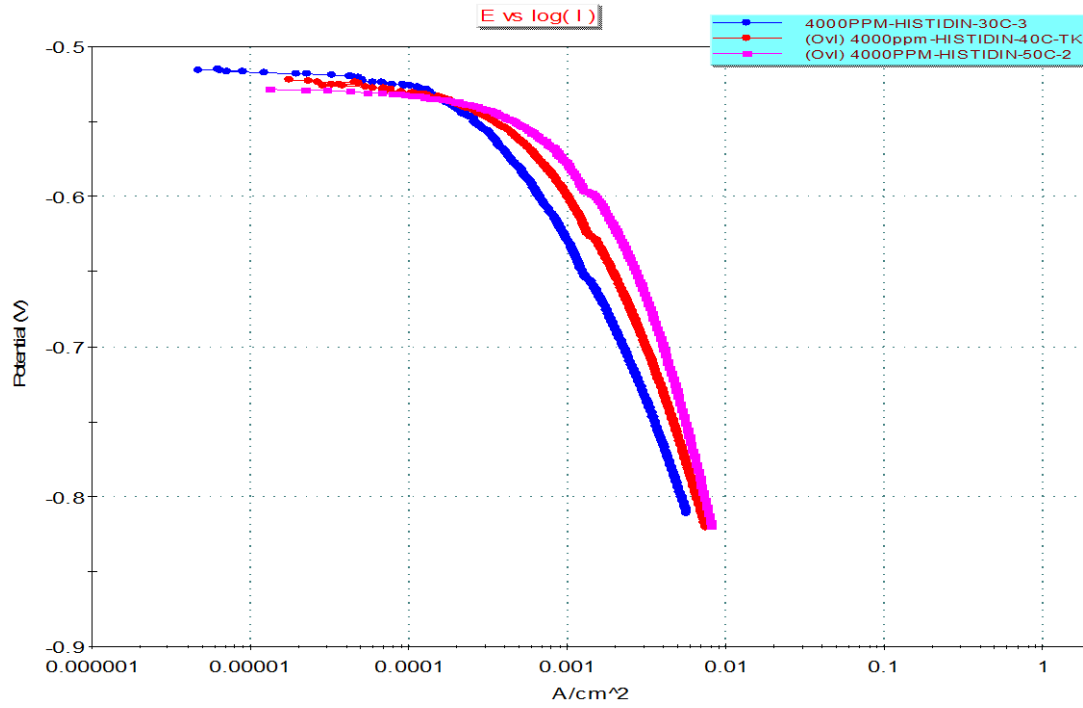


Şekil 1.5. 1000 ppm L-Cysteine hydrochloride monohydrate konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda (30°C, 40°C, 50°C) kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri

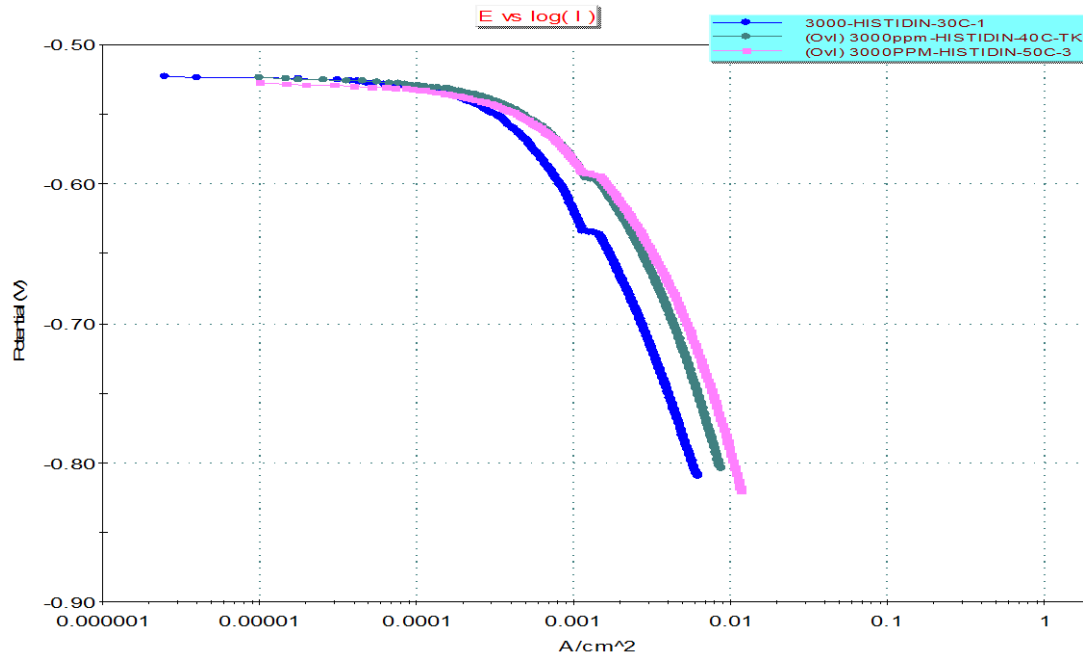


Şekil 1.6. 500 ppm L-Cysteine hydrochloride monohydrate konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda (30°C, 40°C, 50°C) kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri

EK-1. (devam) Sülfamik asit çözeltisi için katodik polarizasyon eğrileri

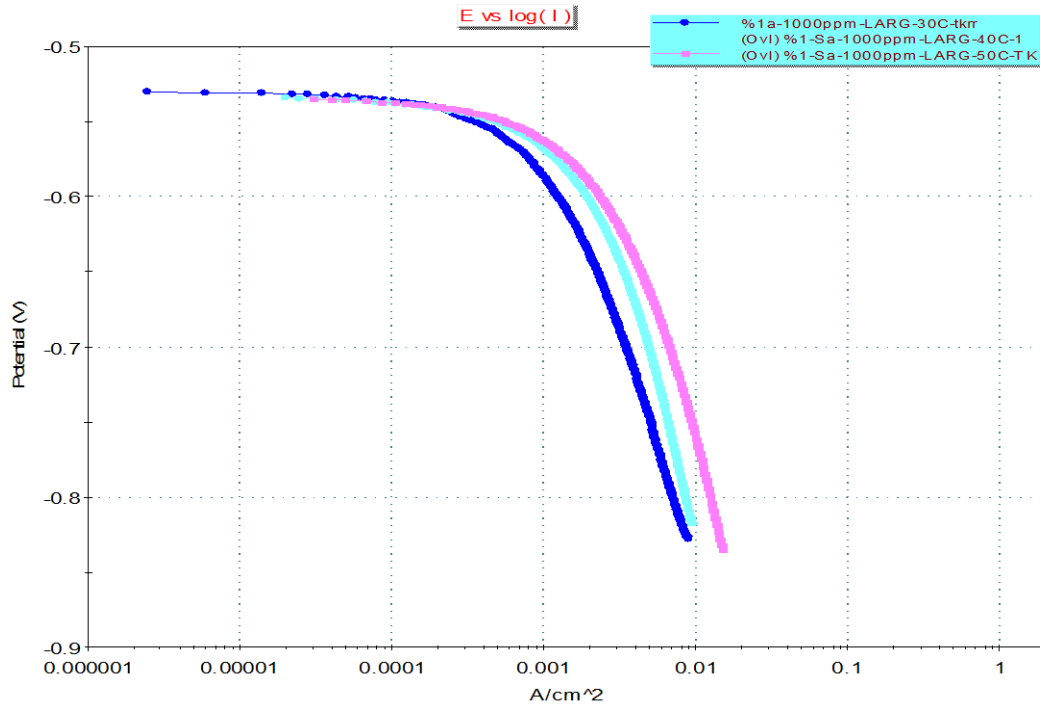


Şekil 1.7. 4000 ppm L-Histidine konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda (30°C, 40°C, 50°C) kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri

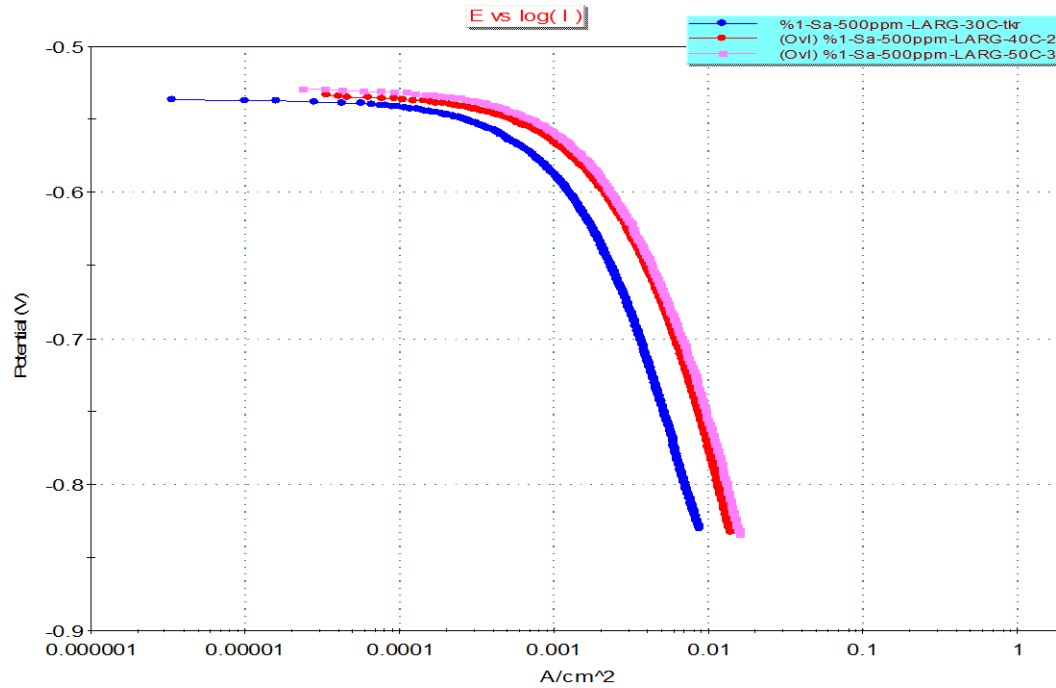


Şekil 1.8. 3000 ppm L-Histidine konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda (30°C, 40°C, 50°C) kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri

EK-1. (devam) Sülfamik asit çözeltisi için katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 1.9. 1000 ppm L-Arginine konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda (30°C, 40°C, 50°C) kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 1.10. 500 ppm L-Arginine konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda (30°C, 40°C, 50°C) kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliğine ait katodik polarizasyon eğrileri

EK-2. Asit çözeltisinde inhibitörlerin adsorpsiyon termodinamiği parametreleri

Çizelge 2.1. Kütlece %1 sülfamik asit içerisinde DL-Methionine'nin adsorpsiyon termodinamiği parametreleri

Sıcaklık (°C)	K_{ads} (L/mg)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	ΔH°_{ads} (kJ/mol)	ΔS°_{ads} (J/mol K)
30	0,0081	-22,68	-51,92	-96,51
40	0,0050	-22,17	-51,92	-95,05
50	0,0023	-20,74	-51,92	-96,54

Çizelge 2.2. Kütlece %1 sülfamik asit içerisinde L-Cysteine hydrochloride monohydrate'nin adsorpsiyon termodinamiği parametreleri

Sıcaklık (°C)	K_{ads} (L/mg)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	ΔH°_{ads} (kJ/mol)	ΔS°_{ads} (J/mol K)
30	0,0054	-21,64	-35,00	-44,11
40	0,0050	-22,17	-35,00	-40,98
50	0,0023	-20,73	-35,00	-44,17

Çizelge 2.3. Kütlece %1 sülfamik asit içerisinde L-Histidine'nin adsorpsiyon termodinamiği parametreleri

Sıcaklık (°C)	K_{ads} (L/mg)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	ΔH°_{ads} (kJ/mol)	ΔS°_{ads} (J/mol K)
30	0,0018	-18,87	-40,22	-70,47
40	0,0003	-14,68	-40,22	-81,60
50	0,0007	-17,53	-40,22	-70,23

EK-2. (devam) Asit çözeltisinde inhibitörlerin adsorpsiyon termodinamiği parametreleri

Çizelge 2.4. Kütlece %1 sülfamik asit içerisinde L-Arginine'nin adsorpsiyon termodinamiği parametreleri

Sıcaklık (°C)	K_{ads} (L/mg)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	ΔH°_{ads} (kJ/mol)	ΔS°_{ads} (J/mol K)
30	0,010139	-23,24	-229,2	-679,75
40	0,005534	-22,43	-229,2	-660,61
50	0,000034	-9,50	-229,2	-680,17

Çizelge 2.5. Kütlece %1 sitrik asit içerisinde N-Acetyl-L-cysteine'nin adsorpsiyon termodinamiği parametreleri

Sıcaklık (°C)	K_{ads} (L/mg)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	ΔH°_{ads} (kJ/mol)	ΔS°_{ads} (J/mol K)
30	0,0018	-18,90	60,83	263,14
40	0,0082	-23,47	60,83	269,33
50	0,0080	-24,12	60,83	263,00

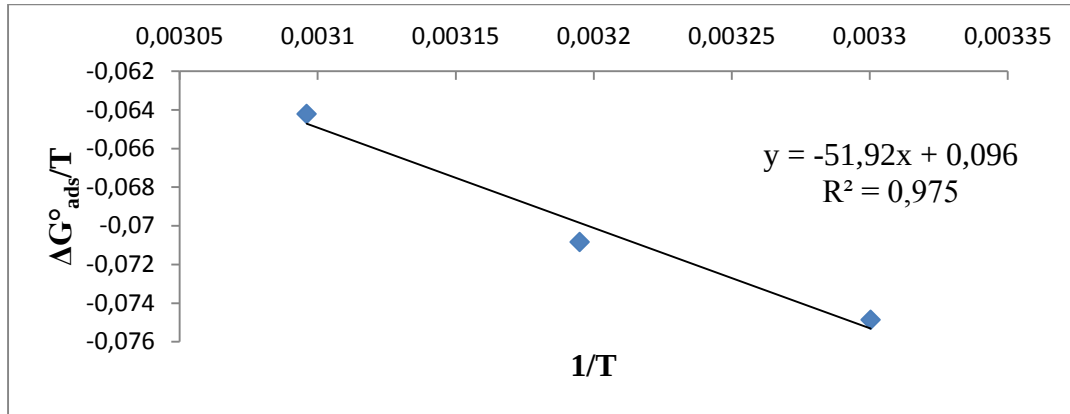
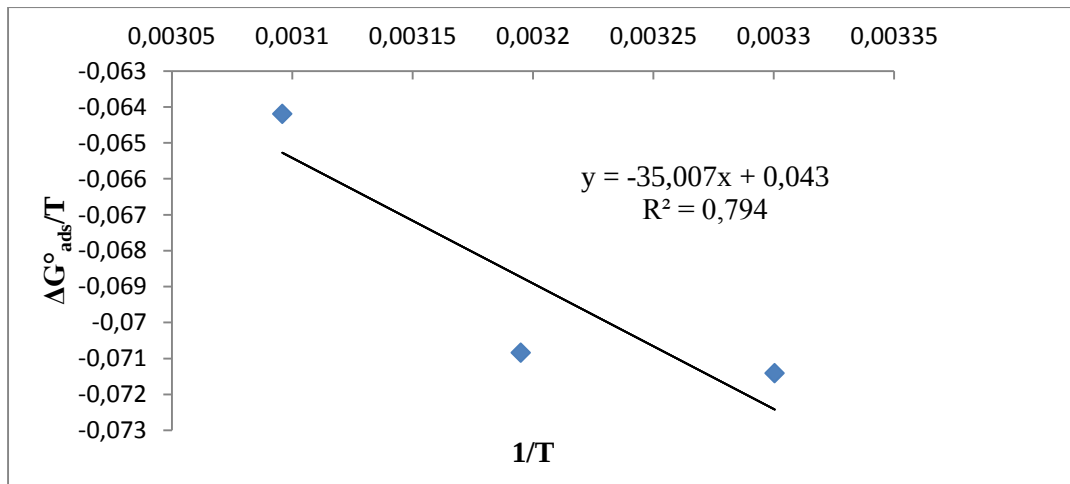
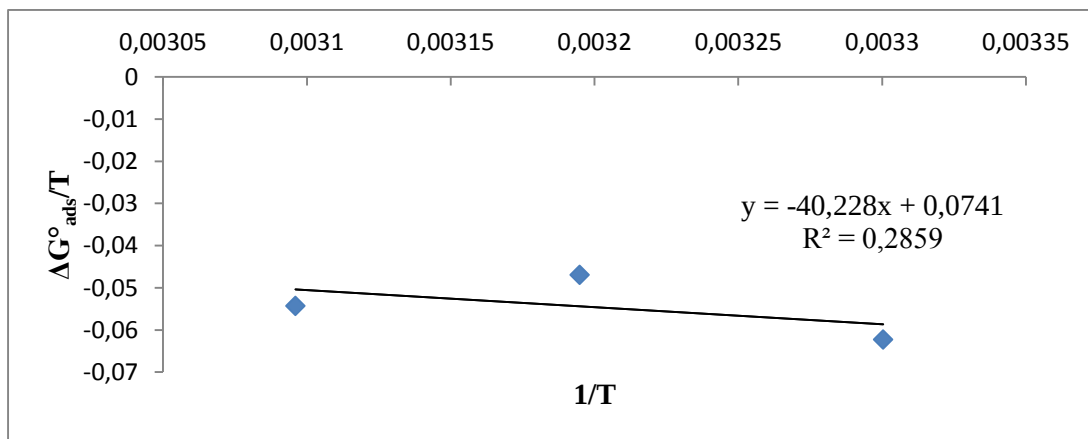
Çizelge 2.6. Kütlece %1 sitrik asit içerisinde DL-Methionine'nin adsorpsiyon termodinamiği parametreleri

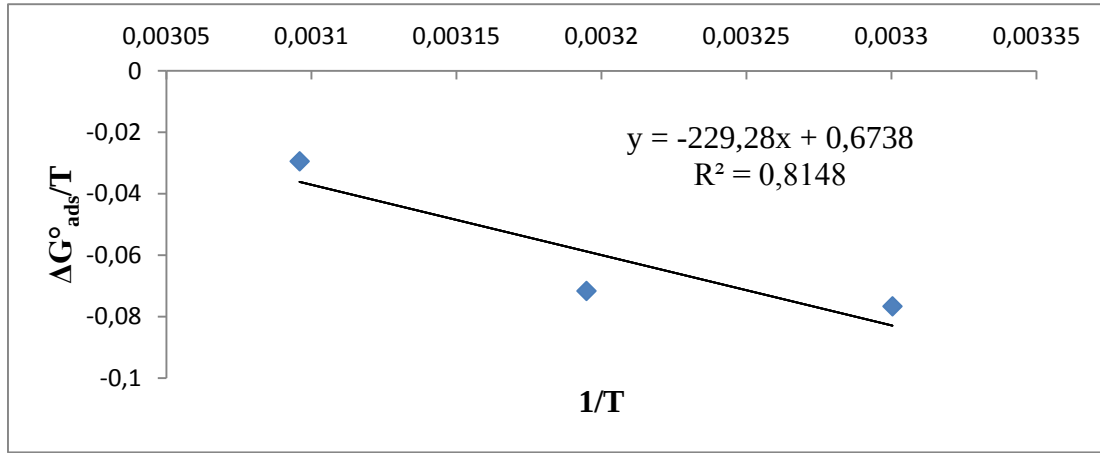
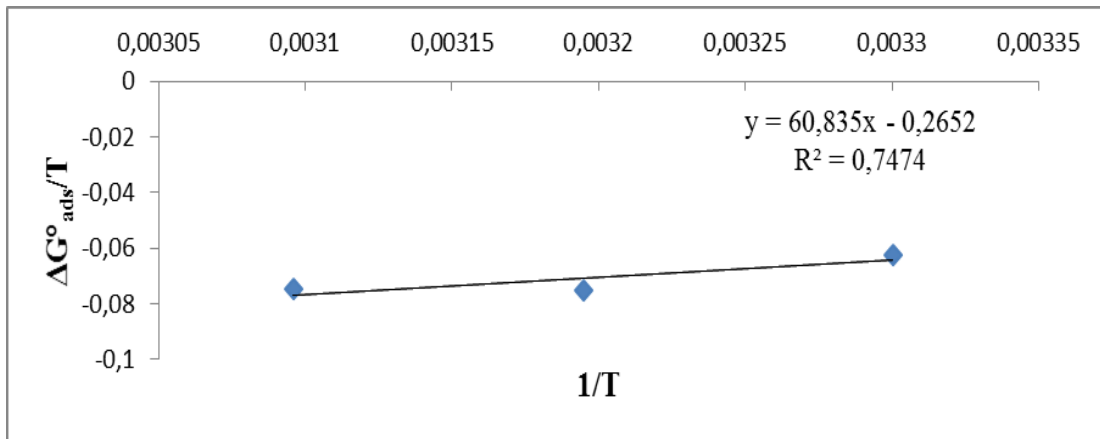
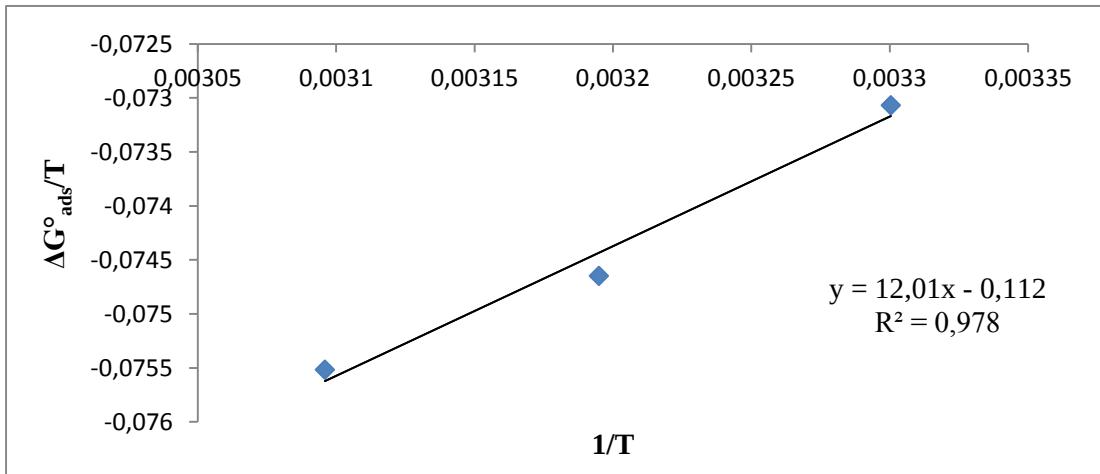
Sıcaklık (°C)	K_{ads} (L/mg)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	ΔH°_{ads} (kJ/mol)	ΔS°_{ads} (J/mol K)
30	0,0066	-22,14	12,01	112,70
40	0,0079	-23,36	12,01	113,02
50	0,0088	-24,39	12,01	112,70

EK-2. (devam) Asit çözeltisinde inhibitörlerin adsorpsiyon termodinamiği parametreleri

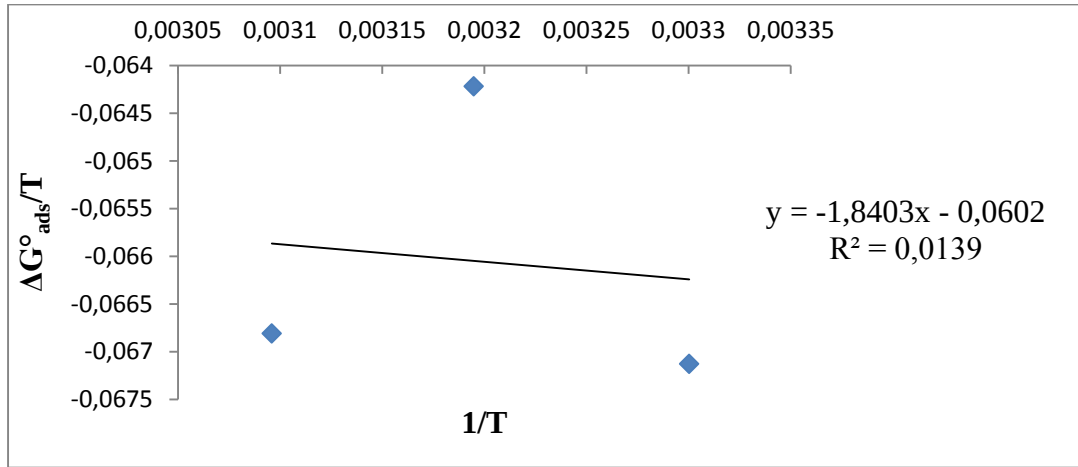
Çizelge 2.7. Kütlece %1 sitrik asit içerisinde L-Cysteine hydrochloride monohydrate'nin adsorpsiyon termodinamiği parametreleri

Sıcaklık (°C)	K_{ads} (L/mg)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	ΔH°_{ads} (kJ/mol)	ΔS°_{ads} (J/mol K)
30	0,0032	-20,34	-1,84	61,06
40	0,0023	-20,10	-1,84	58,34
50	0,0031	-21,58	-1,84	61,11

EK-3. İnhibitörler için $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}/T - 1/T$ grafikleriŞekil 3.1. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + DL-Methionine için $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}/T - 1/T$ grafiğiŞekil 3.2. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + L-Cysteine hydrochloride monohydrate için $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}/T - 1/T$ grafiğiŞekil 3.3. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + L-Histidine için $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}/T - 1/T$ grafiği

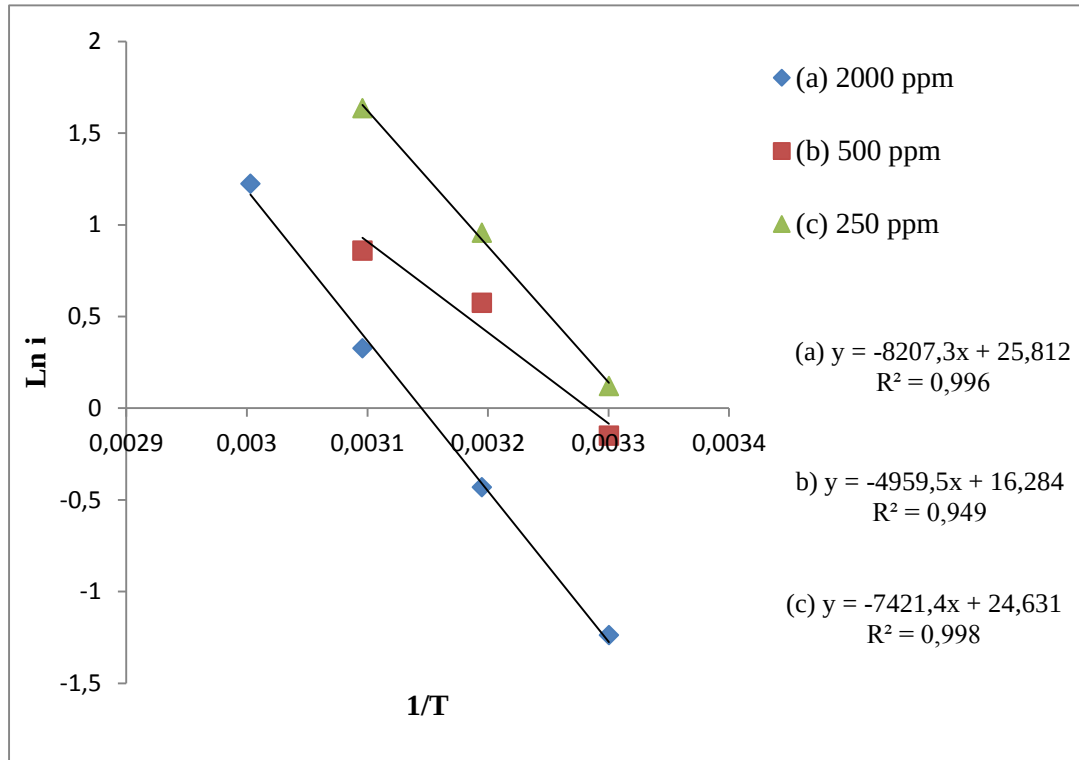
EK-3. (devam) İnhibitörler için $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}/T - 1/T$ grafikleriŞekil 3.4. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + L-Arginine için $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}/T - 1/T$ grafiğiŞekil 3.5. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi + N-Acetyl-L-cysteine $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}/T - 1/T$ grafiğiŞekil 3.6. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi + DL-Methionine için $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}/T - 1/T$ grafiği

EK-3. (devam) İnhibitörler için $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}/T - 1/T$ grafikleri



Şekil 3.7. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi + L-Cysteine hydrochloride monohydrate için $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}/T - 1/T$ grafiği

EK-4. İnhibitörlü ortamdaki aktivasyon enerjisi değerleri

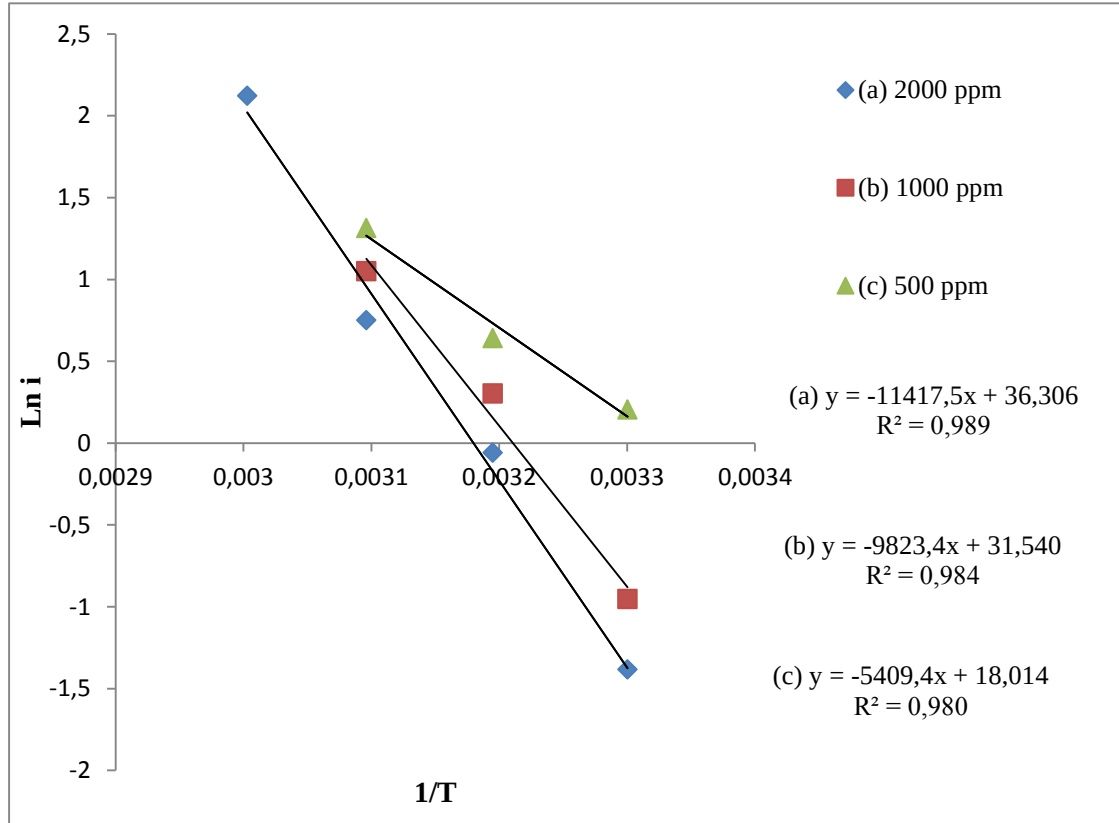


Şekil 4.1. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + DL-Methionine için Ln i – 1/T grafiği

Çizelge 4.1. DL-Methionine içermeyen ve içeren kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinin aktivasyon enerjisi değerleri

Konsantrasyon (ppm)	Ea (kJ/mol)
0	32,77
250	61,70
500	41,23
2000	68,24

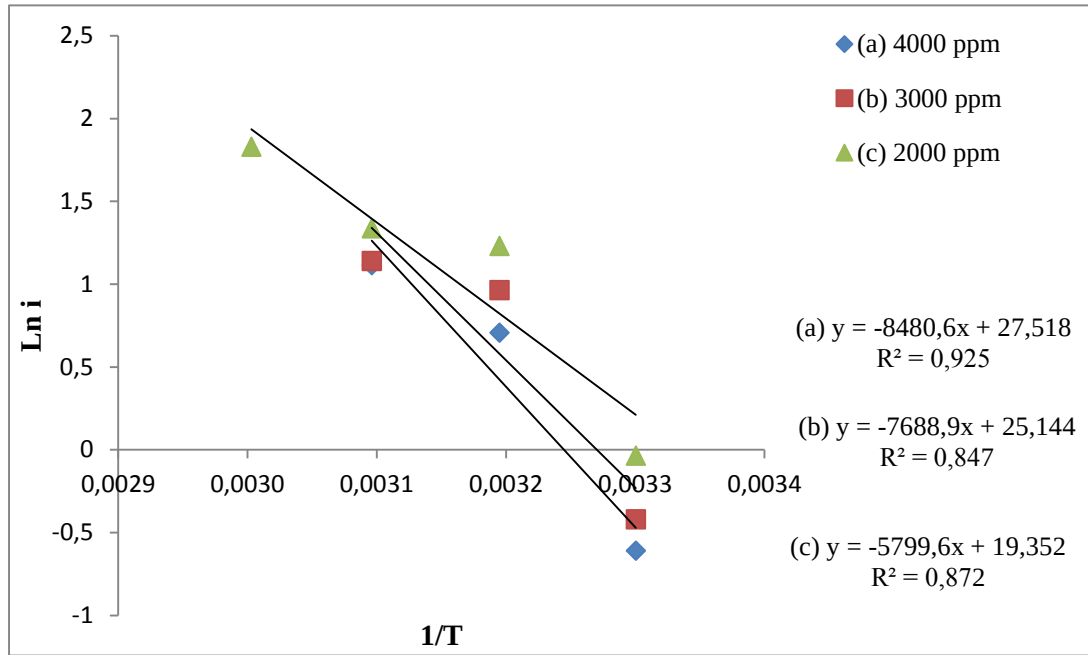
EK-4. (devam) İnhibitörlü ortamdaki aktivasyon enerjisi değerleri

Şekil 4.2. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + L-Cysteine hydrochloride monohydrate için $\ln i - 1/T$ grafiği

Çizelge 4.2. L-Cysteine hydrochloride monohydrate içermeyen ve içeren kütlece %1 sülfamik asit çözeltisinin aktivasyon enerjisi değerleri

Konsantrasyon (ppm)	Ea (kJ/mol)
0	32,77
500	44,97
1000	81,67
2000	94,93

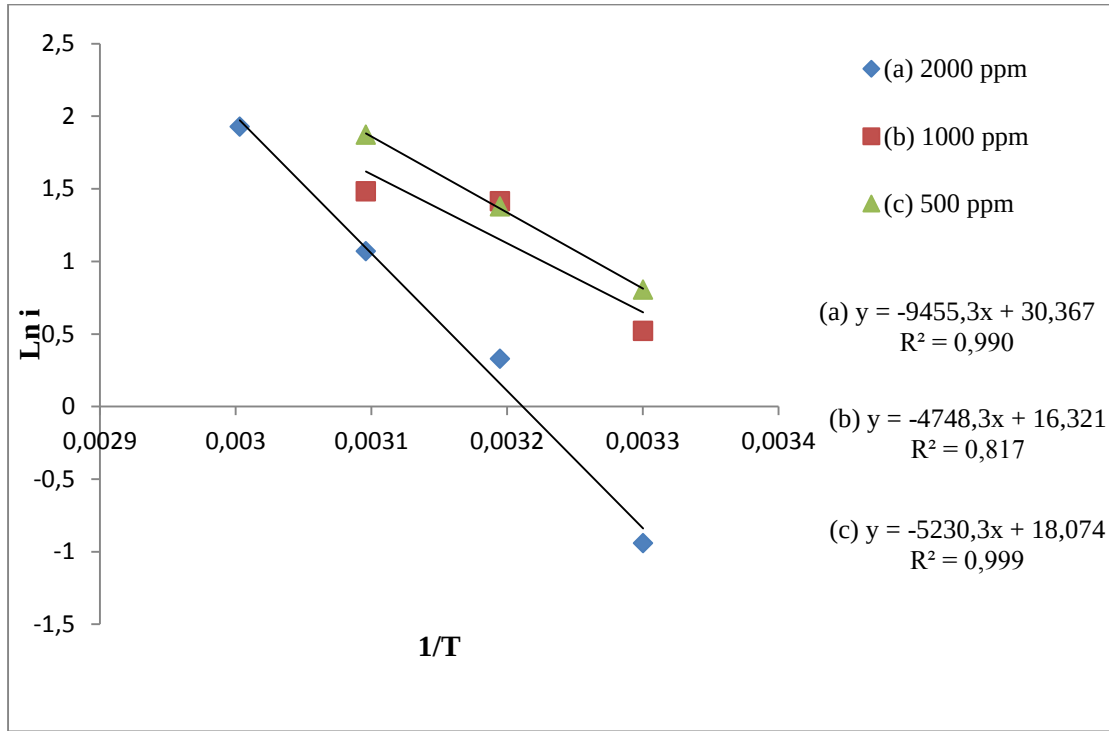
EK-4. (devam) İnhibitörlü ortamdaki aktivasyon enerjisi değerleri

Şekil 4.3. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + L-Histidine için $\ln i - 1/T$ grafiği

Çizelge 4.3. L-Histidine içermeyen ve içeren kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi için aktivasyon enerjisi değerleri

Konsantrasyon (ppm)	Ea (kJ/mol)
0	32,77
2000	48,22
3000	63,93
4000	70,51

EK-4. (devam) İnhibitörlü ortamdaki aktivasyon enerjisi değerleri

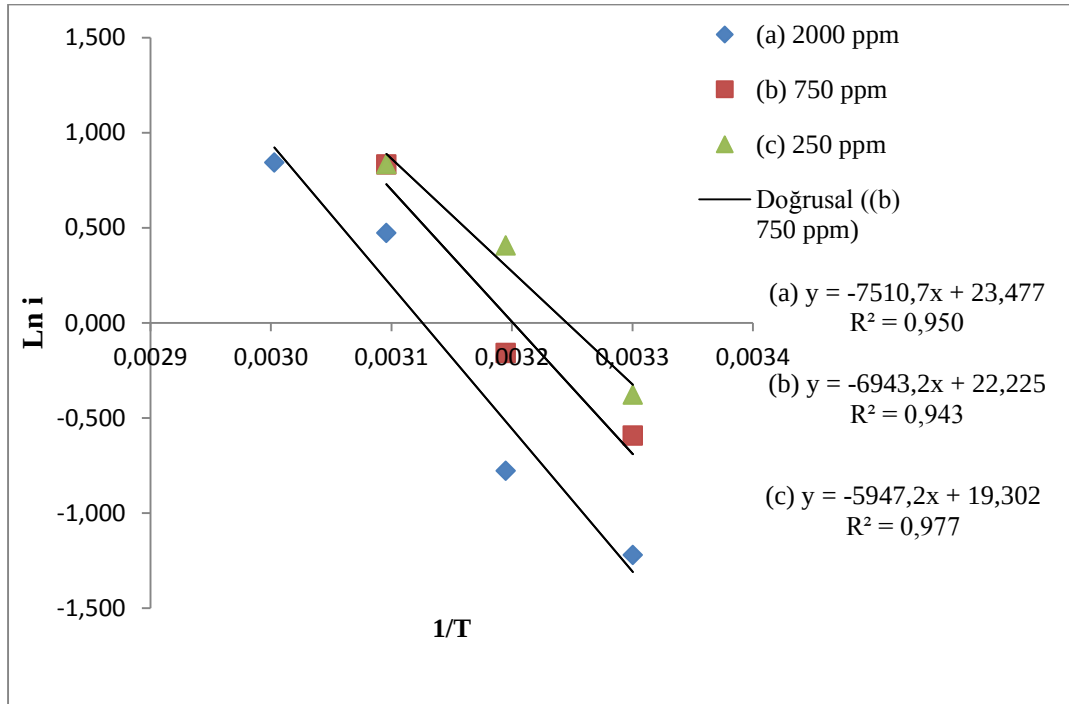


Şekil 4.4. Kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi + L-Arginine için Ln i – 1/T grafiği

Çizelge 4.4. L-Arginine içermeyen ve içeren kütlece %1 sülfamik asit çözeltisi için aktivasyon enerjisi (Ea) değerleri

Konsantrasyon (ppm)	Ea (kJ/mol)
0	32,77
500	43,48
1000	39,48
2000	78,61

EK-4. (devam) İnhibitörlü ortamdaki aktivasyon enerjisi değerleri

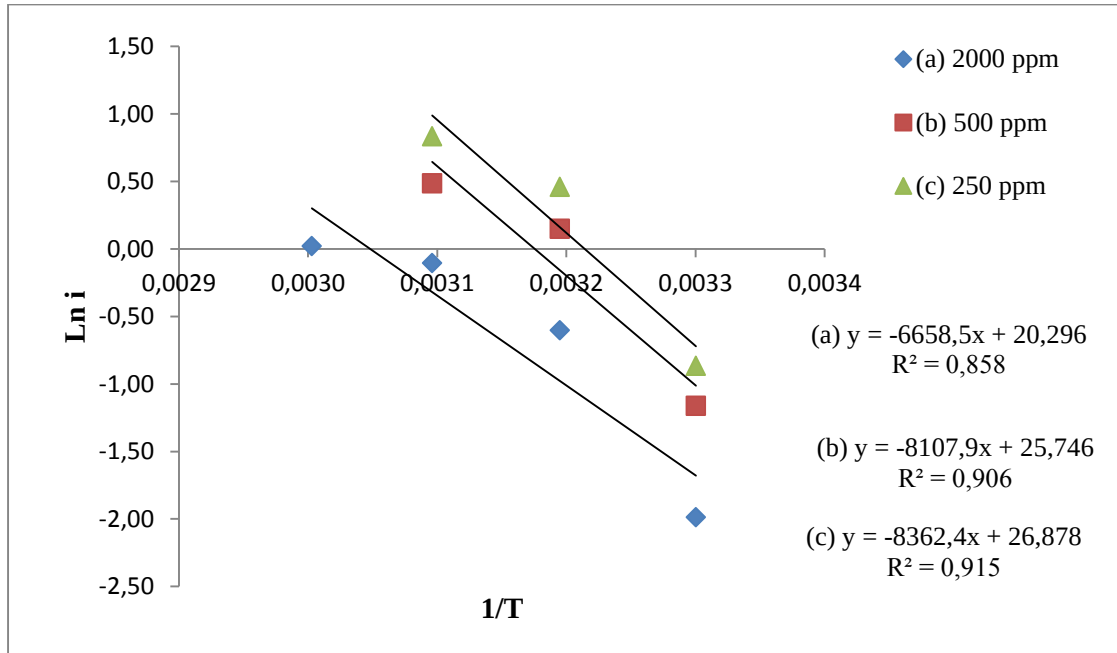


Şekil 4.5. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi + N-Acetyl-L-cysteine için Ln i – 1/T grafiği

Çizelge 4.5. N-Acetyl-L-cysteine içermeyen ve içeren kütlece %1 sitrik asit çözeltisinin aktivasyon enerjisi (Ea) değerleri

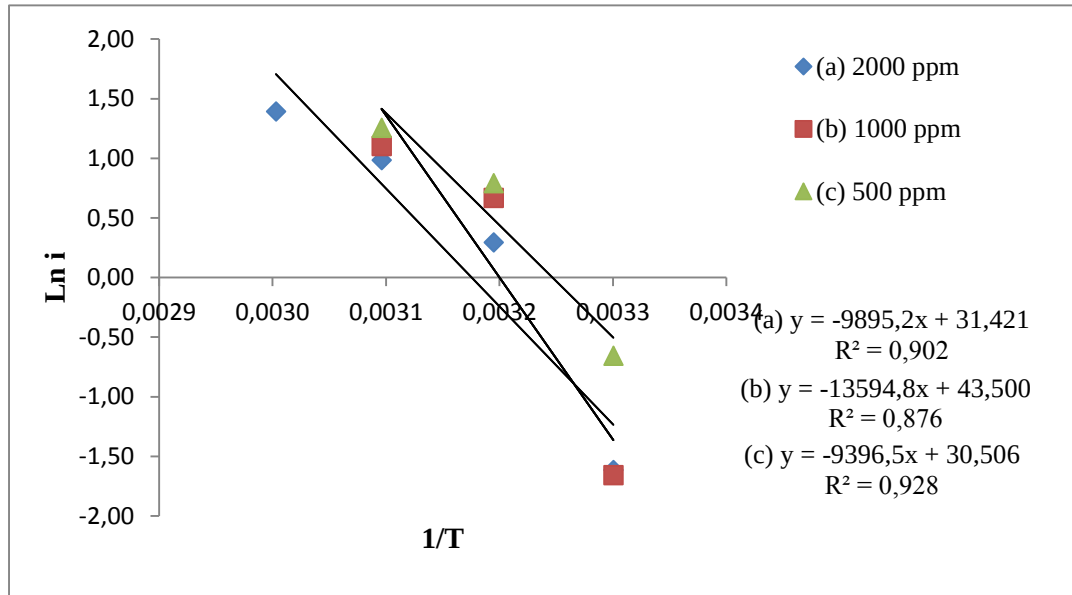
Konsantrasyon (ppm)	Ea (kJ/mol)
0	54,60
250	49,45
750	57,73
2000	62,44

EK-4. (devam) İnhibitörlü ortamdaki aktivasyon enerjisi değerleri

Şekil 4.6. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi + DL-Methionine için $\ln i - 1/T$ grafiğiÇizelge 4.6. DL-Methionine içermeyen ve içeren kütlece %1 sitrik asit çözeltisinin aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri

Konsantrasyon (ppm)	E_a (kJ/mol)
0	54,60
250	69,52
500	67,41
2000	55,36

EK-4. (devam) İnhibitörlü ortamdaki aktivasyon enerjisi değerleri

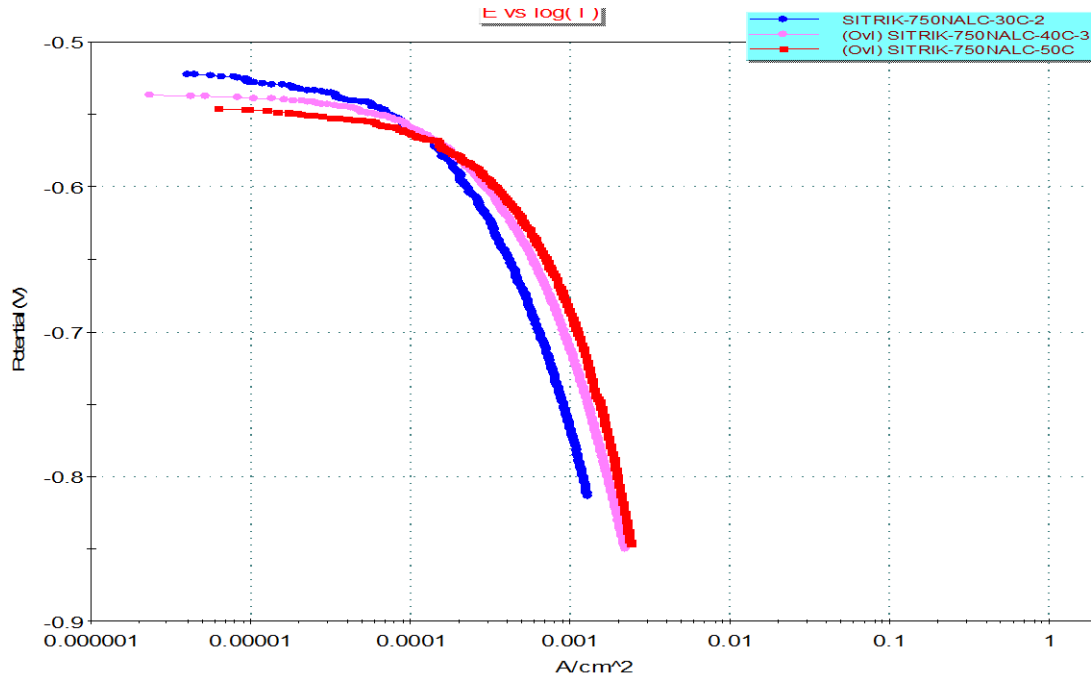


Şekil 4.7. Kütlegece %1 sitrik asit çözeltisi + L-Cysteine hydrochloride monohydrate için $\ln i - 1/T$ grafiği

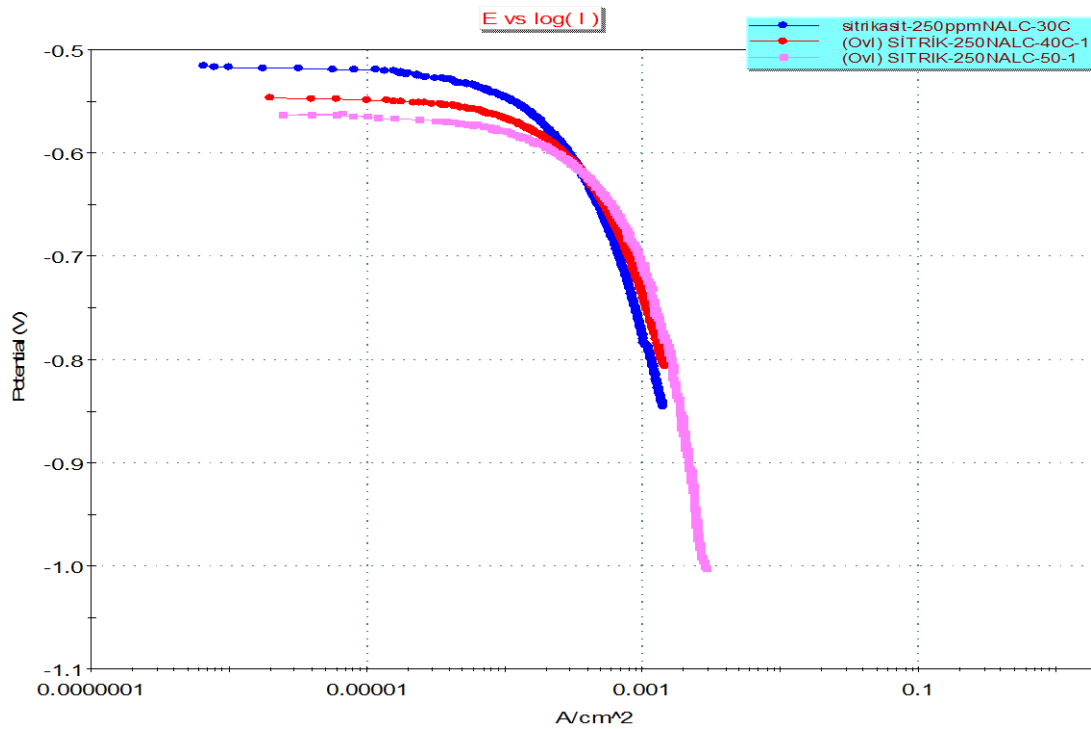
Çizelge 4.7. L-Cysteine hydrochloride monohydrate içermeyen ve içeren kütlegece %1 sitrik asit çözeltisinin aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri

Konsantrasyon (ppm)	E_a (kJ/mol)
0	54,60
500	78,11
1000	113,03
2000	82,27

EK-5. Sitrik asit çözeltisi için katodik polarizasyon eğrileri

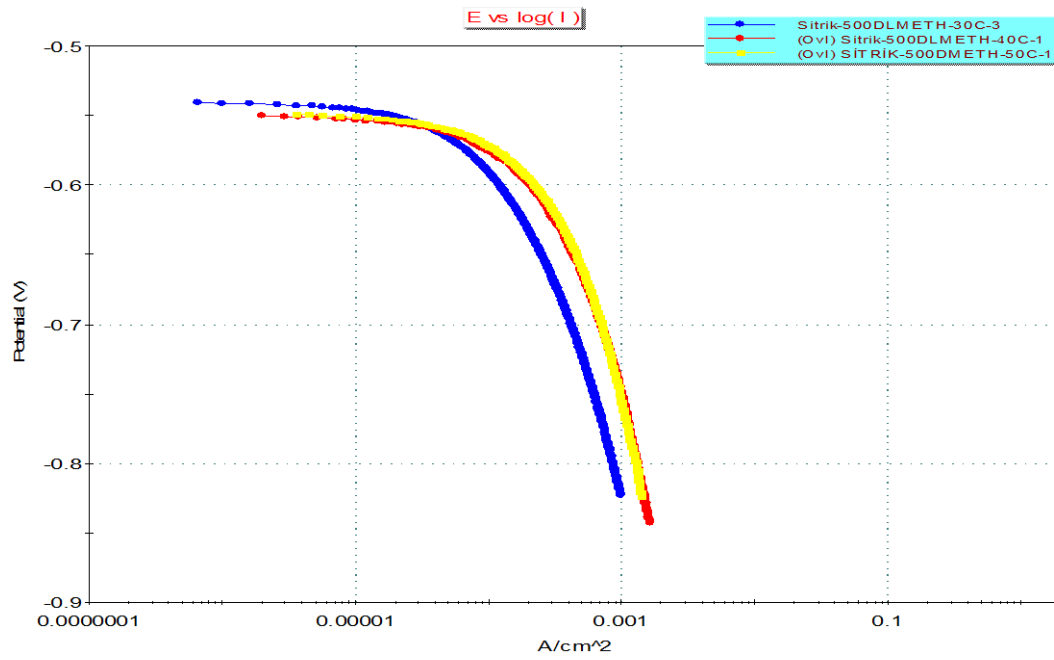


Şekil 5.1. 750 ppm N-Acetyl-L-cysteine konsantrasyonunda ve farklı sıcaklıklarda (30°C, 40°C, 50°C) kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliği için katodik polarizasyon eğrileri

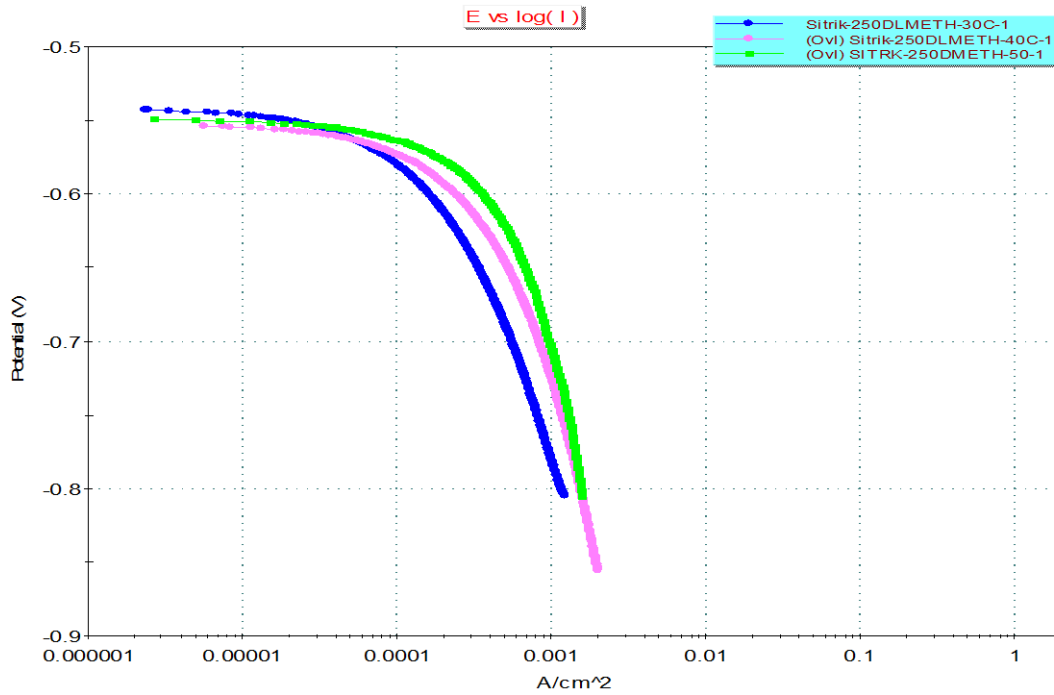


Şekil 5.2. 250 ppm N-Acetyl-L-cysteine konsantrasyonunda ve farklı sıcaklıklarda (30°C, 40°C, 50°C) kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliği için katodik polarizasyon eğrileri

EK-5. (devam) Sitrik asit çözeltisi için katodik polarizasyon eğrileri

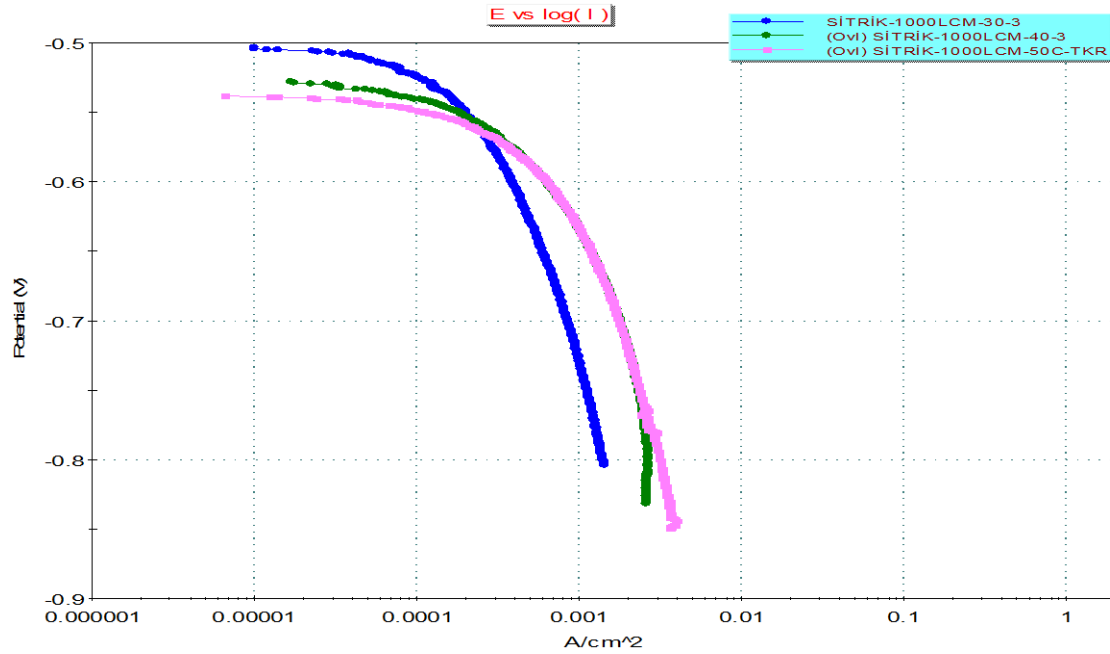


Şekil 5.3. 500 ppm DL-Methionine konsantrasyonunda ve farklı sıcaklıklarda (30°C, 40°C, 50°C) kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliği için katodik polarizasyon eğrileri

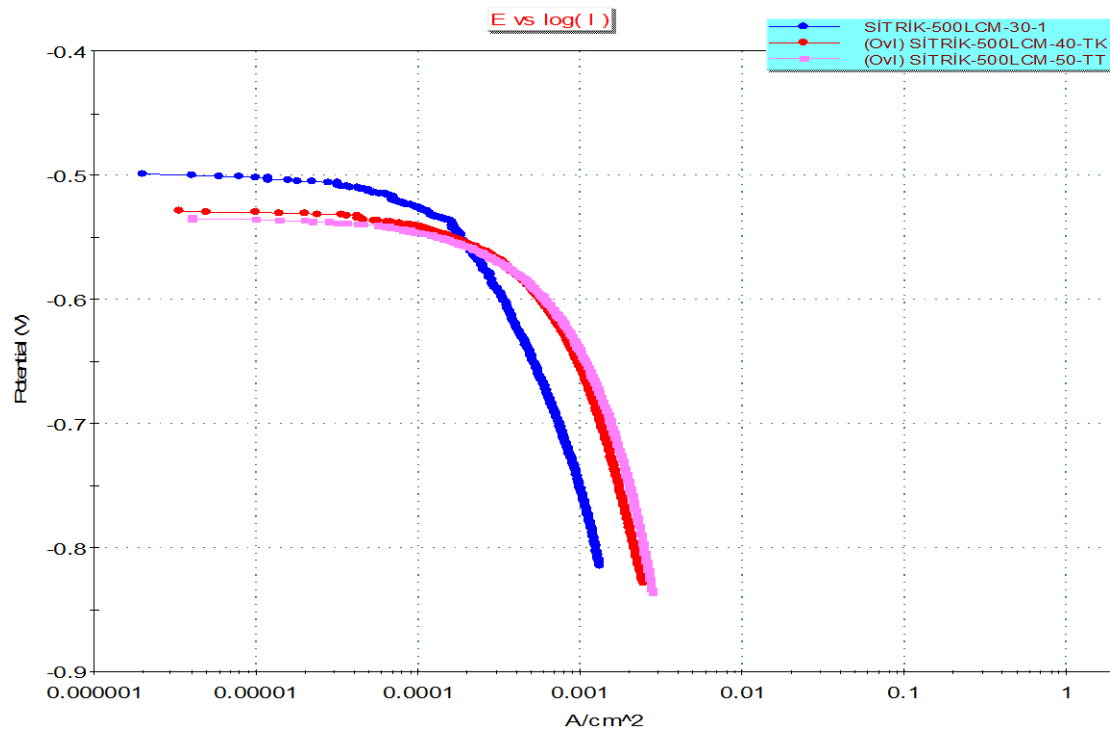


Şekil 5.4. 250 ppm DL-Methionine konsantrasyonunda ve farklı sıcaklıklarda (30°C, 40°C, 50°C) kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliği için katodik polarizasyon eğrileri

EK-5. (devam) Sitrik asit çözeltisi için katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 5.5. 1000 ppm L-Cysteine hydrochloride monohydrate konsantrasyonunda ve farklı sıcaklıklarda (30°C, 40°C, 50°C) kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliği için katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 5.6. 500 ppm L-Cysteine hydrochloride monohydrate konsantrasyonunda ve farklı sıcaklıklarda (30°C, 40°C, 50°C) kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde bulunan karbon çeliği için katodik polarizasyon eğrileri

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : COŞAR, Miray
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 02.06.1989, Ankara
Medeni hali : Bekâr
Telefon : 0 (554) 209 13 08
Faks : 0 (312) 295 89 57
e-mail : miraycosar@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2012
Lise	Fethiye Kemal Mumcu Anadolu Lisesi	2007

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2014-Halen	Türkiye Atom Enerjisi Kurumu	Atom Enerjisi Uzmanı

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

-

Hobiler

Seyahat etmek, kitap okumak



GAZİ GELECEKTİR..