



**ASİTLE YIKAMA İŞLEMİNDE KULLANILABİLECEK
İNHİBİTÖRLERİN İNCELENMESİ**

Ayşe YAVAŞ BAYINDIR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

NİSAN 2016

Ayşe YAVAŞ BAYINDIR tarafından hazırlanan “ASİTLE YIKAMA İŞLEMİNDE KULLANILABİLECEK İNHİBİTÖRLERİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mübeccel Ergun

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu Onaylıyorum

.....

Başkan : Ayşe Tosun

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu Onaylıyorum

.....

Üye : Doç. Dr. Ayşe Elif SANLI

Kimya Mühendisliği, Turgut Özal Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu Onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 27/4/2016

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

.....

Prof. Dr. Metin Gürü

Fen Bilimleri Enstitüsü

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.

.....
Ayşe YAVAŞ BAYINDIR

27/4/2016

ASİTLE YIKAMA İŞLEMİNDE KULLANILABİLECEK İNHİBİTÖRLERİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Ayşe YAVAŞ BAYINDIR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Nisan 2016

ÖZET

Su-buhar çevrimlerinde korozyon çoğunlukla kazan borularında görülmektedir. Kazan boruları 15Mo3, 13CrMo44, 10CrM910 ve benzeri kalite çelikler kullanılarak üretilen borulardır. Asitle yıkama işlemlerinde hidroklorik asit, sitrik asit, hidroflorik asit vb. gibi asitler kullanılmaktadır. Bu çalışmada, kazan borularında sıkça kullanılan fakat üzerine çok da araştırma yapılmamış 15Mo3 çeliğinin sitrik asit içerisindeki korozyonunu önlemek amacıyla D-Valine, L-Arginine, L-Cystine, N-Acetyl-L-Cysteine, L-Asparagine-Monohydrate, Oxalic Acide Dehydrate, L-Cystein Hydrochloride Monohydrate, L-Aspartic Acide, DL-Aspartic Acide, D-Alanine, DL-Methionine, L-Methionine, L-Leucin ve D-Phenylalanine amino asitlerinin inhibitör etkileri incelenmiştir. Sözü edilen inhibitörler 1000ppm konsantrasyonda hazırlanmış olup, kütlece %1 sitrik asit ortamında inhibitif etkilerine bakılmıştır. En iyi inhibitif etki gösteren beş inhibitörle (N-Acetyl-L-Cysteine, L-Cystein Hydrochloride Monohydrate, L-Cystine, L-Aspartic Acid ve DL-Aspartic Acide) daha ayrıntılı deneysel çalışmalar yapılmıştır. Parametre olarak sıcaklık (25°C-55°C) ve derişim (250 ppm-5000 ppm) seçilmiştir. İnhibitör verimi yüksek bazı inhibitörlerle kütlece %1 sülfürik asit ortamında aynı çalışmalar tekrar edilmiştir. Tekli inhibitör çalışmalarının ardından kütlece %1 sitrik asit ortamında ikili inhibitör karışımıyla da çalışılmıştır. Akım potansiyel eğrileri potansiyostatik yöntemle çizilerek, korozyon hızları tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle elde edilmiştir. Bulunan korozyon hızları yardımıyla inhibitör verimleri belirlenmiştir. Amino asitlerin metal yüzeyinde adsorpsiyonla etkili olduğu düşünülerek adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Aktivasyon enerjilerini (E_a) belirlemek amacıyla da her bir inhibitör için $\ln i - 1/T$ grafikleri çizilmiştir. Sonuç olarak, kütlece %1 sitrik asit ortamındaki etkinlik sıralaması şu şekildedir: N-Acetyl-L-Cysteine > L-Cystein Hydrochloride Monohydrate = L-Cystine > L-Aspartic Acide > DL-Aspartic Acide. Çalışılan inhibitörlerden sırasıyla %69, %64, %64, %51 ve %50 verim elde edilmiştir. Hem sitrik asit hem de sülfürik asit ortamında genellikle inhibitör derişiminin artmasıyla inhibitif verimin arttığı, sıcaklığın artmasıyla birlikte azaldığı gözlenmiştir.

Bilim Kodu : 91213

Anahtar Kelimeler : İnhibitör, amino asitler, korozyon, 15Mo3 çeliği

Sayfa Adedi : 136

Danışman : Prof. Dr. Mübeccel Ergun

THE INVESTIGATION OF INHIBITORS THAT CAN BE USED IN PROCESS OF ACID LEACHING

(M. Sc. Thesis)

Ayşe YAVAŞ BAYINDIR

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

April 2016

ABSTRACT

Corrosion virtually occurs in boiler tubes of water-steam cycles. Boiler tubes are manufactured from steel pipes of 15Mo3, 13CrMo44, 10CrM910, etc. quality. Hydrochloric acid, citric acid and hydrofluoric acid are used in acid leaching process. In this study, inhibitory effects of amino acids such as D-Valine, L-Arginine, L-Cystine, N-Acetyl-L-Cysteine, L-Asparagine- Monohydrate, Oxalic Acid Dehydrate, L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate, L-Aspartic Acid, DL-Aspartic Acid, D-Alanine, DL-Methionine, L-Methionine, L-Leucine and D-Phenylalanine for the purpose of preventing corrosion of 15Mo3 steel in citric acid that has been frequently used in boiler tubes although having not been investigated accordingly. The inhibitors in question have been prepared at concentrations of 1000 ppm ratio and their inhibitive effects have been examined in citric acid environment of %1 mass content. Thereafter, exhaustive experimental studies have been performed on five inhibitors (N-Acetyl-L-Cysteine, L-Cysteine hydrochloride monohydrate, L-Cystine, L-Aspartic Acid and DL-Aspartic Acid) which proved to be better test. Temperature (25°C-55°C) and concentration (250 ppm-5000 ppm) have been selected as parameters. Same studies have been repeated with same inhibitors in a sulfuric acid environment of %1 mass content. Same studies have also been conducted by using a mixture of two inhibitors in a citric acid of %1 mass content. Corrosion rate have been obtained by making use of tafel extrapolation method out of potentiostatic methods by which potential curves are plotted. Inhibitor efficiencies have been determined from corrosion rates (by way of comparison). Adsorption isotherms have been plotted taking into consideration the fact that amino acids react with metal surfaces through adsorption. $\ln i - 1/T$ graphs have been drawn for each inhibitors in order to designate activation energies (E_a). Efficiency ranking of the inhibitors in a citric acid environment of %1 mass content is as follows: N-Acetyl-L-Cysteine > L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate = L-Cystine > L-Aspartic Acid > DL-Aspartic Acid. Respective efficiencies of %69, %64, %64, %51 and %50 for the inhibitors subject to experiments have been obtained. As a result, general inhibitive efficiency increases with increasing inhibitor concentration, whereas it decreases with increasing temperature, both in citric acid and sulfuric acid environment.

Science Code : 91213

Key Words : Inhibitors, amino acids, corrosion, 15Mo3 steel

Page Number : 136

Supervisor : Prof. Dr. Mübeccel Ergun

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında bana büyük katkılar sağlayan ve beni destekleyen danışman hocam Sayın Mübeccel ERGUN'a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında bana yardımcı olan değerli eşim Orhan Gazi BAYINDIR'a, bana gösterdiği anlayış ve manevi destekten dolayı sevgili kızlarım Rana BAYINDIR ve Neşe BAYINDIR'a çok teşekkür ederim.

Beni koşulsuz seven, yaşamım boyunca her anımda ve kararında yanımda olan, sessiz ve güçlü varlıklarıyla beni yüreklendiren değerli anneme, babama, ağabeyim ve ablama çok teşekkür ederim. Ayrıca yüksek lisans eğitimim sürecinde verdikleri destekten ve gösterdikleri anlayıştan dolayı amirlerim ve iş yeri arkadaşlarıma şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi	3
2.2. Elektrokimyasal Korozyon Teorisi	4
2.3. Korozyon Çeşitleri	6
2.4. Kazan Boruları ve 15Mo3 Çeliği	7
2.5. Akım Potansiyel Eğrilerini Elde Etme Yöntemleri	9
2.5.1. Galvanostatik yöntem	10
2.5.2. Potansiyostatik yöntem	11
2.6. Korozyonun Önlenmesi	12
2.7. İnhibitörler	12
2.7.1. Korozyon inhibitörlerinin sınıflandırılması	13
2.7.2. İnhibitör etkinliği	19
2.7.3. İnhibitör etkisinin elektrokimyasal mekanizması	21
2.7.4. Amino asitler	23
2.8. Pasiflik	25
2.9. Korozyonun İzlenmesi ve Ölçüm Yöntemleri	28
2.9.1. Kütle kaybı yöntemi.....	29
2.9.2. Elektrokimyasal yöntemler	30
2.10. Adsorpsiyon	34
2.10.1. Adsorpsiyon izotermi	36
2.11. Aktivasyon Enerjisi	40
2.12. İnhibitörün Yüzeye Adsorpsiyonu	40

	Sayfa
2.13. Literatür Araştırması	44
3. MATERYALLER VE METOD	55
3.1. Kullanılan Maddeler	55
3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	55
3.3. Deneyde Kullanılan Elektrotların Hazırlanması	55
3.4. Deneylerin Yapılışı	56
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	59
4.1. 15Mo3 Çeliğinin %1 Sitrik Asit Çözeltisindeki Korozyon Parametreleri	60
4.2. 1000 ppm İnhibitör İçeren Kütlece %1'lik Sitrik Asit Çözeltisi İçindeki İnhibitör Verimleri.....	63
4.2.1. N-Asetil-L-Cystine inhibitörü	65
4.2.2. L-Cystine Hydrochloride Monohydrate inhibitörü	71
4.2.3. L-Aspartic Acid inhibitörü	76
4.2.4. L-Cystine inhibitörü	81
4.2.5. DL Aspartic Acid inhibitörü	88
4.2.6. L-Methionine inhibitörü	93
4.3. 15Mo3 Çeliğinin %1 H ₂ SO ₄ Çözeltisindeki Korozyon Parametreleri	94
4.4. % 1 H ₂ SO ₄ Çözeltisi İçindeki İnhibitör Verimleri	96
4.4.1. L-Cystine	98
4.4.2. N-Asetil L-Cystine	102
4.4.3. L-Cystine Hydrochloride Monohydrate	107
4.5. İnhibitör Karışımları	112
4.5.1. N-Asetil L-Cystine ve L-Cystine Hydrochloride Monohydrate karışımı	114
4.5.2. L-Aspartic Acid ve N-Asetile L-Cystine karışımı	114
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	117
KAYNAKLAR	123
EKLER.....	130
EK-1. Çalışmada Çizilen Bazı Grafikler İçin Kullanılan Parametreler	131
EK-2. Sitrik Asit Çözeltisi İçin Polarizasyon Eğrileri ve Korozyon Parametreleri.....	132
ÖZGEÇMİŞ	136

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Korozyon İnhibitörlerinin Sınıflandırılması	13
Çizelge 3.1. Çalışma elektrodu olarak kullanılan 15Mo3 çeliğinin kimyasal bileşimi .	56
Çizelge 4.1. Kütlece %0,5, %1, %2 ve %5’lik sitrik asit çözeltisi ortamında değişik sıcaklıklarda (inhibitörsüz ortamda) 15Mo3 çeliğinin korozyon parametreleri	62
Çizelge 4.2. Deneysel Çalışmalarda kullanılan aminoasitlerin kimyasal formül ve molekül ağırlıkları.....	63
Çizelge 4.3. Kütlece %1 sitrik asit ortamında 25°C sıcaklıkta 1000 ppm sabit amino Asit konsantrasyonunda 15Mo3 çeliğinin korozyon parametreleri	64
Çizelge 4.4. Kütlece % 1 sitrik asit ortamında N-Asetil-L-Cystine için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	67
Çizelge 4.5. Kütlece % 1 sitrik asit ortamında L-Cystine hydrochloride monohydrate için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	73
Çizelge 4.6. Kütlece % 1 sitrik asit ortamında L Aspartic Acide için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	78
Çizelge 4.7. Kütlece % 1 sitrik asit ortamında L-Cystine için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	84
Çizelge 4.8. Kütlece % 1 sitrik asit ortamında DL Aspartic Acide için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	90
Çizelge 4.9. Kütlece %1’lik sitrik asit çözeltisindeki 15Mo3 çeliğinin, 25°C sabit sıcaklıkta değişik konsantrasyonlardaki L-Methionine ilavesiyle elde edilen korozyon parametreleri	93
Çizelge 4.10. Kütlece % 1 H ₂ SO ₄ çözeltisindeki 15Mo3 çeliğinin, sıcaklığa bağlı olarak elde edilen korozyon parametreleri	95
Çizelge 4.11. Kütlece %1 H ₂ SO ₄ çözeltisi ortamında 1000 ppm inhibitör konsantrasyonunda ve 25°C sabit sıcaklıkta elde edilen korozyon parametreleri	97
Çizelge 4.12. Kütlece % 1 sülfürik asit ortamında L-Cystine için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	100

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.13. Kütlece % 1 sülfürik asit ortamında N-Asetil L-Cystine için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	104
Çizelge 4.14. Kütlece % 1 sülfürik asit ortamında L-Cystine Hydrochloride Monohydrate için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	109
Çizelge 4.15. Kütlece %1'lik sitrik asit ortamında oluşturulan inhibitör karışımlarının konsantrasyona bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	113
Çizelge 4.16. Kütlece % 1 sitrik asit ve kütlece % 1 sülfürik asit ortamında L-Cystine için konsantrasyona bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	120
Çizelge 4.17. Kütlece % 1 sitrik asit ve kütlece % 1 sülfürik asit ortamında N-Asetil-L-Cystine için konsantrasyona bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	120
Çizelge 4.18. Kütlece % 1 sitrik asit ve kütlece % 1 sülfürik asit ortamında L-Cystine hydrochloride monohydrate için konsantrasyona bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	121

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. a) Galvanostatik Yöntemle Çizilen Akım Potansiyel Eğrisi b) Potansiyostatik Yöntemle Çizilen Akım-Potansiyel Eğrisi	10
Şekil 2.2. Demirin korozyonuna anodik (pasifleştirici) inhibitörlerin etkisi	14
Şekil 2.3. Organik bir inhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonu	19
Şekil 2.4. Sırasıyla katodik, anodik ve karma inhibitörün Evans diyagramları	23
Şekil 2.5. Aminoasitlerin oluşturduğu bir polipeptid zinciri	23
Şekil 2.6. D ve L amino asitlerin yapıları	24
Şekil 2.7. Bazı amino asitlerin yapıları	25
Şekil 2.8. Aktif pasif geçişli metalin potansiyel – log i eğrisi	27
Şekil 2.9. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri	31
Şekil 2.10. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ..	32
Şekil 2.11. Polarizasyon direnci eğrisi	33
Şekil 3.1. Deney düzeneği	57
Şekil 4.1. Kütlece %1 sitrik asit içindeki 15Mo3 çeliğinin farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	61
Şekil 4.2. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde $\ln i - 1/T$ grafiği	61
Şekil 4.3. Kütlece % 1 sitrik asit çözeltisi içerisinde N-Asetil-L-Cystine'in 25 ⁰ C sabit sıcaklıkta, farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	65
Şekil 4.4. Kütlece % 1 sitrik asit çözeltisi içerisinde N-Asetil-L-Cystine için 3000ppm sabit konsantrasyonda, sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	66
Şekil 4.5. Kütlece %1'lik sitrik asit çözeltisindeki N-Acetyl-L-Cysteine'in Langmuir adsorpsiyon izotermi	69
Şekil 4.6. Kütlece %1'lik sitrik asit çözeltisindeki N-Acetyl-L-Cysteine'in Freundlich adsorpsiyon izotermi	69

Şekil	Sayfa
Şekil 4.7. Kütlece %1 sitrik asit + 3000 ppm N-Asetil L-Cystine çözeltisinde $\ln i - 1/T$ grafiği.....	70
Şekil 4.8. Kütlece % 1 sitrik asit çözeltisi içerisinde L-Cystine hydrochloride monohydrate'ın 25 C ⁰ sabit sıcaklıkta, farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	71
Şekil 4.9. Kütlece % 1 sitrik asit çözeltisi içerisinde L-Cystine hydrochloride monohydrate'ın 3000 ppm sabit konsantrasyonda, sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	72
Şekil 4.10. Kütlece %1'lik sitrik asit çözeltisindeki L-Cystine Hydrochloride Monohydrate'ın Freundlich adsorpsiyon izotermi	75
Şekil 4.11. Kütlece %1'lik sitrik asit çözeltisindeki L-Cystine Hydrochloride Monohydrate'ın Langmuir adsorpsiyon izotermi	75
Şekil 4.12. Kütlece %1 Sitrik asit + 3000 ppm L-Cystine hydrochloride monohydrate çözeltisinde $\ln i - 1/T$ grafiği	76
Şekil 4.13. Kütlece % 1 sitrik asit çözeltisi içerisinde L-Aspartic acide'in 25 C ⁰ sabit sıcaklıkta, farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	77
Şekil 4.14. Kütlece % 1 sitrik asit çözeltisi içerisinde L-Aspartic acide'in 3000 ppm sabit konsantrasyonda, sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	77
Şekil 4.15. Kütlece %1'lik sitrik asit çözeltisindeki L Aspartic Acide'in Freundlich adsorpsiyon izotermi	80
Şekil 4.16. Kütlece %1'lik sitrik asit çözeltisindeki L Aspartic Acide'in Langmuir adsorpsiyon izotermi	80
Şekil 4.17. Kütlece %1 Sitrik asit + 3000 ppm L Aspartic Acide çözeltisinde $\ln i - 1/T$ grafiği	81
Şekil 4.18. Kütlece % 1 sitrik asit çözeltisi içerisinde L-Cystine 25 C ⁰ sabit sıcaklıkta, farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	82
Şekil 4.19. Kütlece % 1 sitrik asit çözeltisi içerisinde L Cystine'in 3000 ppm sabit konsantrasyonda, sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	83
Şekil 4.20. Kütlece %1'lik sitrik asit çözeltisindeki L Cystine'in Freundlich adsorpsiyon izotermi	86

Şekil	Sayfa
Şekil 4.21. Kütlece %1'lik sitrik asit çözeltisindeki L Cystine'in Langmuir adsorpsiyon izotermi	86
Şekil 4.22. Kütlece %1'lik sitrik asit çözeltisindeki L Cystine'in Temkin adsorpsiyon izotermi	87
Şekil 4.23. Kütlece %1 Sitrik asit + 3000 ppm L-Cystine çözeltisinde $\ln i - 1/T$ grafiği	87
Şekil 4.24. Kütlece % 1 sitrik asit çözeltisi içerisindeki DL-Aspartic acide'in 25 C ⁰ sabit sıcaklıkta, farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	88
Şekil 4.25. Kütlece % 1 sitrik asit çözeltisi içerisinde DL Aspartic Acide'in 3000ppm sabit konsantrasyonda, sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	89
Şekil 4.26. Aspartic acidin DL, L ve D yapıları	91
Şekil 4.27. Kütlece %1'lik sitrik asit çözeltisindeki DL Aspartic Acide'in Freundlich adsorpsiyon izotermi	91
Şekil 4.28. Kütlece %1'lik sitrik asit çözeltisindeki DL Aspartic Acide'in Langmuir adsorpsiyon izotermi	92
Şekil 4.29. Kütlece %1 Sitrik asit + 3000 ppm DL Aspartic Acide çözeltisinde $\ln i - 1/T$ grafiği	92
Şekil 4.30. Kütlece % 1 sitrik asit çözeltisi içerisindeki L-Methionine'in 25°C sabit sıcaklıkta, farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	93
Şekil 4.31. İçine 15Mo ₃ çeliği daldırılan kütlece % 1 H ₂ SO ₄ çözeltisinde sıcaklığa bağlı olarak elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	95
Şekil 4.32. İnhibitörsüz ortamda, kütlece %1 sülfürik asit çözeltisinde $\ln i - 1/T$ grafiği	96
Şekil 4.33. L-Cystine 'nin 25°C sabit sıcaklıkta, farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	98
Şekil 4.34. %1'lik sülfürik asit çözeltisindeki L-Cystine 'nin 500 ppm sabit konsantrasyonda sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri eğrileri	99
Şekil 4.35. Kütlece %1'lik sülfürik asit çözeltisindeki L-Cystine 'nin Freundlich adsorpsiyon izotermi	101

Şekil	Sayfa
Şekil 4.36. Kütlece %1'lik sülfürik asit çözeltisindeki L-Cystine'nin Langmuir adsorpsiyon izotermini	101
Şekil 4.37. Kütlece %1 sülfürik asit + 500 ppm L-Cystine çözeltisinde $\ln i - 1/T$ Grafiği	102
Şekil 4.38. N-Asetil L-Cystine 'nin 25°C sabit sıcaklıkta, farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	103
Şekil 4.39. %1'lik sülfürik asit çözeltisindeki N-Asetil-L-Cystine 'in 500 ppm sabit konsantrasyonda sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	103
Şekil 4.40. Kütlece %1'lik sülfürik asit çözeltisindeki N-Asetil-L-Cystine 'in Freundlich adsorpsiyon izotermini	105
Şekil 4.41. Kütlece %1'lik sülfürik asit çözeltisindeki N-Asetil-L-Cystine 'in Langmuir adsorpsiyon izotermini.....	106
Şekil 4.42. Kütlece %1 sülfürik asit + 500 ppm N-Asetil L-Cystine çözeltisinde $\ln i - 1/T$ grafiği	106
Şekil 4.43. Kütlece %1'lik sülfürik asit çözeltisindeki L-Cystine Hydrochloride Monohydrate'ın 25°C sabit sıcaklıkta, farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	107
Şekil 4.44. Kütlece %1'lik sülfürik asit çözeltisindeki L-Cystine Hydrochloride Monohydrate 'ın 5000 ppm sabit konsantrasyonda sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	108
Şekil 4.45. Kütlece %1'lik sülfürik asit çözeltisindeki L-Cystine Hydrochloride Monohydrate 'ın Freundlich adsorpsiyon izotermini	110
Şekil 4.46. Kütlece %1'lik sülfürik asit çözeltisindeki L-Cystine Hydrochloride Monohydrate'ın Langmuir adsorpsiyon izotermini	111
Şekil 4.47. Kütlece %1 sülfürik asit + 5000 ppm L-Cystine Hydrochloride monohydrate çözeltisinde $\ln i - 1/T$ grafiği	111

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış olan bazı simge ve kısaltmalar, açıklamaları ile beraber aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
C	Adsorplanan maddenin çözeltideki derişimi
E_{corr}	Korozyon potansiyeli
E_a	Aktivasyon enerjisi
E_d	Denge potansiyeli
f	Yüzeyin pürüzlülük faktörü
I_{corr}	Korozyon akımı
I_o	İnhibitörsüz ortamdaki korozyon hızı
I_{inh}	İnhibitörlü ortamdaki korozyon hızı
IV	İnhibitör verimliliği
K	Adsorpsiyon denge sabiti
R_p	Polarizasyon direnci
r	Reaksiyon hız sabiti
T	Sıcaklık (°C)
β_a	Anodik reaksiyon tafel eğimi
β_c	Katodik reaksiyon tafel eğimi
θ	Yüzey kaplanma kesri
ΔE	Potansiyel farkı
ΔG	Serbest enerji değişimi
ΔH	Entalpi değişimi
ΔS	Entropi değişimi

Kısaltmalar	Açıklamalar
ADS	Adsorpsiyon
AA	Aminoasit
AC	Alternatif akım empedans yöntemi
ASP	Aspartic acid
CYS	Cystein
D-VAL	D-Valine
DL-ASP	DL-Aspartic Acid
DL-MET	DL-Methionine
D-PHENY	D-Phenylalanine
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
GLY	Glycine
INH	İnhibitör
L-ARG	L-Arginine
L-ASP-MH	L-Asparagine-Monohydrat
LUE	L-Leucine
NAL-Cys	N-Acetyl-L-Cysteine
SCE	Standart kalomel elektrot
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

1. GİRİŞ

Korozyon, metallerin ve alaşımların içinde bulundukları ortam ile kimyasal ve elektrokimyasal etkileşmelerle metalik özelliklerini kaybetmeleri olayıdır. Metallerin büyük bir kısmı su ve atmosfer etkisine dayanıklı olmayıp normal koşullar altında bile korozyona uğrayabilirler.

Uygulamada, kullanılan metallerin çoğu oksijen, su, sülfürlü bileşikler gibi birçok maddelere karşı büyük ilgi gösterirler. Bu tür maddelerle tepkime vererek metalik doğalarını değiştirirler. Sözü edilen değişim, termodinamik olarak en kararlı bileşiklerine dönüşme eğiliminden kaynaklanır.

Metaller, her türlü endüstriyel alanda çok çeşitli uygulamalar için vazgeçilmez ham maddelerdir. Metalleri korozyona karşı korumak için malzemeyi, korozyon direnci daha yüksek olan başka bir metalle elektrolitik ya da akımsız şekilde kaplamak, uygun malzeme seçimi ve kullanımı ile doğru tasarım uygulamaları tercih etmek, metali boya, polimer, vs gibi yoğun koruyucu bir film ile çevrenin etkilerine karşı izole ederek korumak gibi yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal olan ve olmayan yöntemler vardır.

Korozyon önleyici diğer bir etkili yöntem de inhibitör kullanımıdır. İnhibitörler, korozif etkiyi azaltmak ya da önlemek için korozyon ortamına eklenen katkılardır. İnhibitörlerin çalışma mekanizması genelde metal yüzeyinde koruyucu, geçirimsiz, bariyer görevi gören bir tabaka oluşturarak korozif ortamın metale ulaşımını engellemek şeklindedir (Yalçın ve Koç, 2010).

Daha önceki literatür araştırmaları incelenerek çevreye karşı zararsız olan amino asitlerin, korozyonu önlemede etkili bir inhibitör olarak kullanılabilecekleri görülmüştür. Yapılan bu çalışmada, EÜAŞ elektrik üretim santrallerinin kazan borularında kullanılan 15Mo3 çeliğinin, hazırlanan kütlece %1'lik sitrik asit ve kütlece %1'lik H₂SO₄ (sülfürik asit) çözeltileri içerisindeki korozyon incelenmiş ve farklı inhibitörlerle çalışılarak bu inhibitörlerin söz konusu çeliğin korozyonunu önlemedeki etkinlikleri değerlendirilmiştir. İçerisine 15Mo3 çeliği batırılan asit çözeltilerinde inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamdaki katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerden faydalanılarak korozyon hızları

ve inhibitör verimleri belirlenmiştir. Amaç, kazan borularında kullanılan bu çeliğin korozyonunu önlemede etkili olan inhibitörleri tespit ederek uygun çalışma şartlarını elde etmektir.

Sitrik asit çözeltisi içindeki 15Mo3 çeliğinin korozyonu üzerine D-Valine, L-Arginine, L-Cystine, N-Acetyl-L-Cysteine, L-Asparagine-Monohydrat, Oxalic Acide Dehydrate, L-Cystein Hydrochloride Monohydrate, L-Aspartic Acid, DL-Aspartic Acide, D-Alanine, DL-Methionine, L-Methionine, L-Leucin ve D-Phenylalanine amino asitlerinin inhibitör etkileri incelenmiştir. Verimi %50'nin üzerinde çıkan inhibitörlerin, derişimi ve sıcaklığı değiştirilerek korozyon hızları ölçülmüş ve inhibisyon etkinlikleri karşılaştırılmıştır. İnhibisyon verimliliği yüksek inhibitörler farklı oranlarda karıştırılarak, %1'lik sitrik asit çözeltisi içindeki korozyon hızları hesaplanmış ve katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Benzer işlemler seçilen bazı inhibitörlerle sülfirik asit ortamında da tekrar edilmiştir.

Arrhenius denklemi kullanılarak aktivasyon enerjileri belirlenmiş ve adsorpsiyon izoterm grafikleri yardımıyla inhibitörlerin hangi adsorpsiyon izotermine uyduklarına bakılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi

Metal ve alaşımlarının çevreleriyle kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu bozunmaları korozyon olarak tanımlanır. Korozyon Latince’de, çevresi tarafından aşındırılma anlamına gelen "corrosus" kelimesinden türetilmiştir. Metaller cevherlerinden indirgenme yoluyla elde edilirken, doğadaki temel tepkimeler tersine çevrilir. Korozyon oluşmasının sebebi, metallerin metal hallerinde kararlı olmayışlarıdır. Metaller termodinamik yasalara uyarak doğadaki en kararlı bileşiklerine diğer bir deyişle kendi doğal hallerine dönüşme eğilimi gösterirler, yani korozyona uğrarlar (Doruk, 1982).

Korozyon yavaş seyreden bir olaydır ve zararlı sonuçlarının ortaya çıkması uzun zaman alır. Bu durum, metalik yapıların tasarımında korozyonun göz ardı edilmesine neden olur. Korozyon sanayide yatırım ve üretim maliyetlerini belirleyen başlıca etmenlerdendir. Bazı tahminlere göre, korozyonun bir devlete maliyeti gayri safi milli hasılanın % 3,5-5,0'ine ulaşabilmektedir. Türkiye için bu değerin % 4,5 'den daha az olmadığına ilişkin tahminler vardır. Çevre kirliliği ve emniyet ile ilgili endişelerin giderek arttığı günümüzde, bilim adamlarına ve mühendislere düşen görev de korozyonun etkin kontrolünü sağlayacak teknikleri geliştirip uygulamaktır.

Korozyon kayıplarının maliyetinin hesabı çok zordur. Bu zorluk, doğrudan korozyon kayıplarının da ötesinde dolaylı olarak ortaya çıkan çeşitli yan kayıpların belirlenmesinden kaynaklanır. Bu yüzden elde edilen değerler yanıltıcı olabilir. Yan kayıplar çok defa görünen korozyon kaybindan daha fazla olmuştur. Korozyon nedeniyle dolaylı olarak ortaya çıkan kayıplar beş grupta toplanabilir.

1. Tesisin Servis Dışı Kalması: Korozyon sonucu meydana gelen arızanın tamiri için geçen süre içinde tesis devre dışı kalarak üretim duracaktır. Örneğin bir termik santralin bir gün devre dışı kalmasında hesapsız kayıplar ortaya çıkabilir.

2. Ürün Kaybı: Bir deponun, tankın veya boru hattının korozyon sonucu delinmesi halinde, olayın farkına varıncaya kadar geçen süre içinde ürün kaybı söz konusu olur. Ürün

kaybının yanında çevre kirlenmesi ve eğer ürün yanıcı bir madde ise yangın tehlikesi de olabilir.

3. Ürün Kirlenmesi: Çözünen korozyon ürünleri, elde edilen kimyasal madde içine karışarak onun kirlenmesine neden olur. Özellikle gıda, ilaç ve sabun gibi ürünlere pas bulaşması ile ürün kalitesi bozulabilir. Örneğin kurşun borular, içme suyu içine zehirli kurşun bileşiklerinin karışmasına sebep olur.

4. Boya ve Kaplamalar: Metallerin korozyondan korunması için kullanılan boyalar, çinko ve kalayla yapılan kaplamalar da korozyon kaybı olarak görülmektedir. Üretilen boyaların büyük bir kısmı korozyonun önlenmesi için kullanılmaktadır.

5. Korozyon için Alınan Aşırı Önlemler: Çoğu zaman korozyon hızının ne büyüklükte olacağı başlangıçta tam olarak mümkün olamadığından, tasarım sırasında gereğinden daha kalın malzemeler veya çok pahalı malzemelerin kullanılması yoluna gidilmektedir. Bu harcamaların da görünmez korozyon kaybı olarak kabul edilmesi gerekir (Yalçın ve Koç, 1999).

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

Farklı örneklerini günlük yaşamımızda da gözlemleyebileceğimiz bir diğer tehlike de gıda maddelerinin korozyon ürünleri ile kirlenerek sağlığa zararlı hale gelmeleridir (İnal, 2013).

2.2. Elektrokimyasal Korozyon Teorisi

Korozyon olayı, biri anotta oksidasyon, diğeri katotta redüksiyon şeklinde aynı anda yürüyen iki elektrokimyasal reaksiyondan oluşur. Bu açıdan bakıldığında korozyon olayı kendiliğinden akım üreten bir galvanik pil olarak düşünülebilir. Korozyonun yürümesi için mutlaka iki ayrı metalin bulunması şart değildir. Korozyon, bir metal yalnız başına elektrolit içinde bulunurken de meydana gelebilir. Metal yapısında veya elektrolitte

bulunan bazı farklılıklar nedeniyle bir potansiyel farkı oluşabilir. Bunun sonucu olarak metal yüzeyinin bazı bölgeleri katot, bazı bölgeleri de anot olur. Böylece mikro veya makro ölçüde korozyon olayı gerçekleşir. Korozyon olayı metalin oksidasyonu ile anotta meydana gelir. Anotta metal, elektron vererek iyon halinde çözeltiye geçer (Yalçın ve Koç, 2004).



Bir korozyon olayında meydana gelen anodik ve katodik reaksiyonlar, reaksiyon veren yerler arasında oluşan serbest entalpi farkından dolayı yürür.

Korozyonun mekanizması, bir elektrokimyasal pilin mekanizmasıyla aynıdır. Tüm elektrokimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi korozyon olaylarında da reaksiyon, bir elektrik akımı ile birlikte yürüdüğünden metalin etrafında mutlaka elektrolitin bulunması gerekmektedir. Elektrokimyasal reaksiyonlar yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları olarak bir arada yürür. Bu iki reaksiyon, aynı metalin farklı noktalarında olduğu gibi elektrolit içinde bulunan iki farklı metal yüzeyinde de oluşabilir (Pınarbaşı, 1999).

Korozyon olaylarında katotta metalin redüksiyonu yerine, içinde bulunduğu ortam koşullarına bağlı olarak başka çeşit redüksiyon reaksiyonları meydana gelir. Katot reaksiyonu elektrolit ortamının pH derecesine ve elektrolit içinde çözünmüş oksijen konsantrasyonuna bağlıdır. Doğal elektrolitler içinde yürüyen korozyon olaylarında başlıca aşağıdaki iki reaksiyon söz konusu olur:

a) Asidik ortamlarda katot reaksiyonu hidrojen iyonu redüksiyonu ile gerçekleşir.



b) Nötral ve çözünmüş oksijenin bulunduğu ortamlarda katot reaksiyonu su içinde çözünmüş olan oksijenin elektron alarak hidroksit iyonu haline dönüşmesi şeklinde yürür.



Doğal sular içinde pH genellikle 7'den yüksektir. Bu nedenle doğal sular içindeki korozyon olayı (b)'de olduğu gibi katotta oksijen redüksiyonu ile birlikte yürür. Bu nedenle nötral çözeltiler içinde korozyon olayının yürüyebilmesi için elektrolit içinde mutlaka çözünmüş oksijenin bulunması gerekir. Metal yüzeyinin her bölgesi aynı derecede oksijen almayabilir. Daha fazla oksijen alabilen bölgeler katot, az oksijen alan bölgeler de anot olur. Böylece bu iki bölge arasında konsantrasyon piline benzer şekilde bir korozyon hücresi oluşur. Bu korozyon hücresinin anot olan bölgelerinde metal iyon haline geçerek korozyona uğrar. Katot bölgelerinde yalnızca redüksiyon reaksiyonları meydana geleceğinden korozyon söz konusu olmaz.

Katodik reaksiyonlar içerisinde en yaygın olanı hidrojen çıkışı ile oksijen indirgenmesidir. Korozyona uğramakta olan metal yüzeyinde aynı anda birden fazla katodik reaksiyon meydana gelebilir.

Özetlenecek olursa; Elektrokimyasal korozyonda, metal oksitlenir ve (+) yüklü metal iyonları çözeltiye geçer. Bu olay anot adı verilen bölgede gerçekleşir. Oluşan elektronlar metal vasıtasıyla katot adı verilen ve indirgenmenin olduğu bölgeye iletilirler. Çözeltide, katotta indirgenebilecek maddeler ile elektrik akımını iletebilecek iyonlar mevcut olmalıdır (Haliloğlu, 1986; Erbil, 2012).

2.3. Korozyon Çeşitleri

Farklı metaller içinde bulundukları ortamın özelliklerine göre çeşitli şekillerde korozyona uğrarlar. Korozyon gözle görülebilir olabildiği gibi malzemenin içerisinde gözle görülemeyen şekilde de olabilmektedir. Bunlardan başlıca çeşitleri aşağıdaki gibidir:

- Homojen Dağılımlı (Genel-Uniform) Korozyon
- Galvanik (Metal Çifti) Korozyon
- Çatlak Korozyonu
- Filiform Korozyon
- Çukurcuk (Pitting) Korozyonu
- Taneler Arası (Intergranular) Korozyon (mikroskopik)

- Seçimli Aşınma (Selective Leaching&Parting) Korozyonu
- Erozyon Korozyonu
- Aşınmalı Korozyon
- Gerilmeli Korozyon Çatlaması (Stress Corrosion Cracking)
- Yorulmalı Korozyon
- Hidrojen Hasarları-Hidrojen Kırılğanlaşması
- Mikrobiyolojik Korozyon
- Yüksek sıcaklık Korozyonu (Yalçın ve Koç, 1998).

2.4. Kazan Boruları ve 15Mo3 Çeliği

Kazanlar bilindiği gibi yakıtın kimyasal enerjisinin ısı enerjisine dönüştürüldüğü birimdir. Kazan boruları, 750 °C sıcaklığa kadar çalışabilen kazanlarda süper heater ve eşanjörlerde kullanılan min 1/2" çapında DIN 17175 standardına uygun St 35.8, St 45.8, 15Mo3, 13CrMo44 ve 10CrM910 kalite çelikler kullanılarak üretilen borulardır.

Su-buhar çevrimlerinde korozyonun en büyük boyutlara ulaştığı ve sorun olduğu birim, en yüksek ısı aktarımının ve kaynamanın olduğu kazan borularında söz konusudur. Yine doğal olarak kazanın da yakıcılar çevresinde doğrudan alev gören ve ısı aktarımının en yüksek olduğu buharlaştırıcı boruları ile boruların kıvrımlı, eğimli oldukları yöreler ve kaynak yerleri korozyon sorununun en yoğun gözlendiği bölgelerdir.

Kazanlarda korozyona neden olan fiziksel etmenler (kazanın yapısı, kaynak türü, malzeme seçimi, mekanik gerilimler, ısı aktarım hızı, akışkanın hızı, kazan basıncı, sıcaklık, metal sıcaklıkları, işletme programı v.b.) iyi bir tasarım, iyi işletmecilik ve özenli bakımlarla en alt düzeye indirilirken, kimyasal etmenler de (pH, çözünmüş oksijen, çözünmüş karbondioksit, hidrojen, klorür, sodyum hidroksit, metal oksitler, birikinti v.b.) iyi arıtılmış katma suyu kullanılarak, uygun iç işlem uygulanarak ve iyi bir işletmecilikle en alt düzeye indirilmelidir.

Basınç, sıcaklık ve ısı aktarımının en yüksek olduğu; ayrıca, buharlaşmanın olduğu birim olan kazan boruları, doğal olarak birikinti oluşumunun en yoğun olduğu ve büyük hasarlara neden olduğu kesimdir. Kazan buharlaştırıcı borularının da doğrudan alev ile

karşı karşıya oldukları ve ısı aktarım akısının en yüksek olduğu yakıcılar ve 1-2 m üstündeki buharlaştırıcı boru kesimi birikinti yönünden en hassas yöredir

Kazan borularında, sert birikinti oluşturan, korozyon ürünlerini

1. Kazan borularındaki korozyon,
2. Kazan öncesi sistemdeki (kondense ve besleme sistemlerindeki) korozyon, oluşturur.

Kazan öncesi sistemde oluşan ve özellikle devreye girmeler sırasında akıştaki değişimler sonucu kazana taşınan korozyon ürünleri, kazanda oluşan korozyon ürünlerinden fazladır. Kazan öncesi sistemden gelen korozyon ürünlerinin fazla olmasının nedeni, su-metal yüzeyinin kazandan çok daha büyük olmasındandır. Kazan öncesi sistemden gelen, korozyon ürünleri (daha önce belirtildiği gibi) genellikle durmalar ve devreye girip-çıkmlar sırasındaki korozyon sonucu oluşurlar.

Asitle Temizleme İşlemi: Demir korozyon ürünlerinin ve su safsızlıklarının neden olduğu birikintilerin temizlenmesi için uygulanan işlemde asit çözeltileri kullanılır. Ancak asit çözeltileri su safsızlıklarından oluşan birikintilerin tümünü çözemez, temizlemez. Bunun dışında silis birikintilerinin özellikle fiziksel etki ile giderilmesi sağlanır. Bu amaçla en çok kullanılan çözeltiler şunlardır:

1. İnhibitörlü % 5–6 lık hidroklorik asit çözeltisi,
2. İnhibitörlü % 3–5 lik sitrik asit çözeltisi,
3. İnhibitörlü ve amonyaklı % 3–5 lik sitrik asit çözeltisi,
4. İnhibitörlü % 1 lik hidroflorik asit çözeltisi.

Bu çözeltilerden hidroklorik asit çözeltisi, özellikle domlu kazanların eko ve buharlaştırıcı borularının kimyasal temizlenmesinde, sitrik asit ise kızdırıcı borularının ve domsuz kazanların kimyasal temizlenmesinde kullanılır. Hidroflorik asit ise son yıllarda özellikle domsuz kazanların kimyasal temizlenmesinde kullanılmaktadır.

1950 yılından sonra kimyasal temizleme işlemlerinde inhibe edilmiş seyreltik hidroklorik asit kullanılmaya başlanmıştır. Bu işlem soğukta bekletme yöntemiyle yapılmaktaydı. Hidroklorik asitin kuvvetli mineral asit olması ve eğer tamamen uzaklaştırılmazsa işletme

koşullarında neden olacağı korozyon ile inhibitörlerdeki gelişmenin yeterli olmaması nedeniyle bir süre diğer asitler denenmiştir. Denenen asitlerden fosforik asit ve sülfürik asit günümüzde kullanılmamakta veya çok ender kullanılmaktadır. Ancak zayıf organik asitlerden olan sitrik asit bugün de kullanılmaktadır.

Asit çözeltilerine, asit ve demir korozyonunun önlenmesi için inhibitörler katılır. Yaygın olarak kullanılan asit inhibitörleri genellikle patentli özel bileşimler olup, demir korozyonunun önlenmesi için, kalay klorür veya florürler kullanılır (Hidroklorik aside, florür katmaya gerek yoktur). Florürler aynı zamanda demir oksitlerin çözünme hızını artırdığı gibi tartışmalı olmakla birlikte silis birikintilerin temizlenmesinde de etkili olmaktadır.

Asit çözeltileri EÜAŞ santrallerinde 80°C sıcaklığa kadar kullanılarak çözme etkileri artırılır; Bekletme süreleri kullanılan inhibitöre, birikinti miktarına ve bileşime bağlıdır. Hidroklorik asit ve sitrik asit çözeltileri (kapalı çevrim) dolaşımli yöntemle, hidroflorik asit ise tek geçişli (açık çevrim) yöntemle kullanılır. Durmalar sırasında boru iç yüzeylerinin korozyondan korunması için uygulanan inhibitörlerle yaş koruma yönteminde, etki işlergelerine göre iki tür inhibitör kullanılır. Bunlar; koruyucu film oluşturarak ve boru metalini pasifleştirerek koruma yapan inhibitörlerdir.

Koruma işlemlerinde kullanılan tüm inhibitörler anodik özellikte olup, kullanılmaları sırasında özen gösterilmediği zaman (özellikle yeterli derişimde kullanılmazsa) boru metalinin korozyonuna neden olurlar.

Koruyucu film oluşturan İnhibitörler, boru iç yüzeylerinde makroskopik koruyucu film oluşturarak boru metalini korur. Boru metalini pasifleştiren inhibitörler ise, boru iç yüzeylerinde atomsal kalınlıkta, çok ince oksit filmi oluşturarak boru metalini pasifleştirir ve korozyondan korurlar.

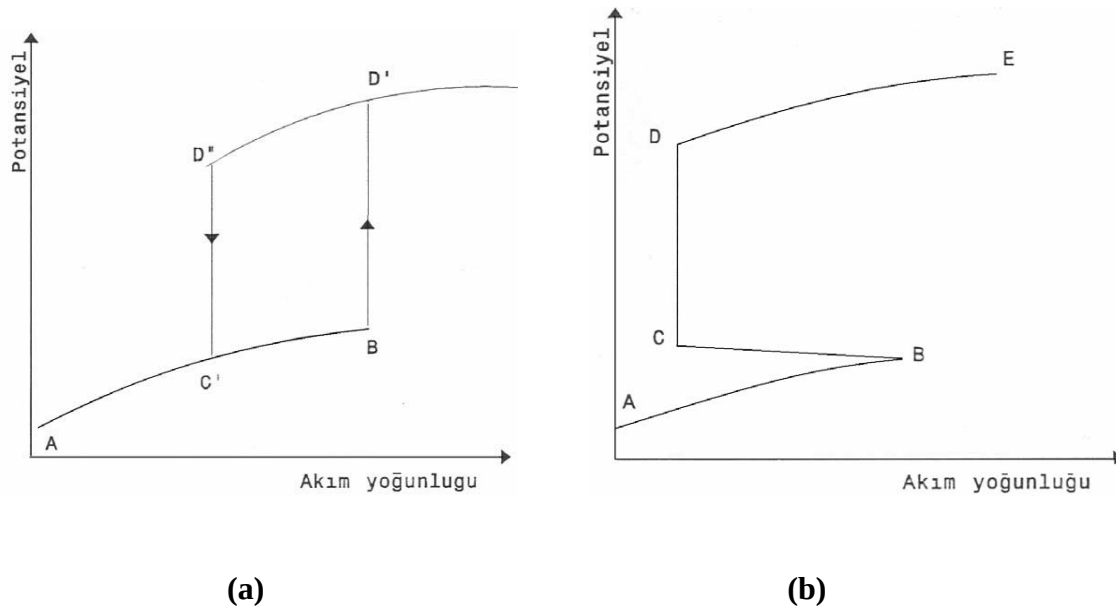
2.5. Akım Potansiyel Eğrilerini Elde Etme Yöntemleri

Elektrokimyasal yöntemlerle çizilebilen akım-potansiyel eğrileri; galvanostatik yöntem ya da potansiyostatik yöntem kullanılarak ölçülebilir (Aksüt, 1979).

2.5.1. Galvanostatik yöntem

Galvanostatik yöntem, polarizasyon eğrilerinin elde edilmesinde, yakın zamana kadar kullanılmaktaydı. Bu yöntemde incelenen metal, anodik veya katodik polarizasyon eğrisi elde etmek amacıyla anot olarak bağlanır. R direnci değiştirilerek, elektrotlara belirli bir akım uygulanır. Onları karşılayan potansiyeller de yüksek dirençli bir voltmetre ile ölçülür. Şekil 2.1.a'da galvanostatik yöntemle elde edilen, bir akım potansiyel eğrisi görülmektedir.

Galvanostatik yöntemde, galvanostat adı verilen cihazlar kullanılır. Farklı akım değerlerine karşılık gelen potansiyeller bulunur. Uygulanan akım yoğunluğu, aktif – pasif dönüşümü için geçerli olan, kritik akım yoğunluğuna ulaştığında ise potansiyel, ani bir değişimle transpasif bölgeye doğru kayar (Şekil 2.1.a). O yüzden transpasif bölgenin başladığı nokta (çukur oluşturma potansiyeli) güvenilir bir şekilde bulunamaz ve pasif bölgede, metalin durumu incelenemez. Bununla birlikte akım potansiyel eğrisinin, aktif ve transpasif bölgesini izlemek mümkündür.



Şekil 2.1. a) Galvanostatik Yöntemle Çizilen Akım Potansiyel Eğrisi

b) Potansiyostatik Yöntemle Çizilen Akım-Potansiyel Eğrisi

2.5.2. Potansiyostatik yöntem

Bu yöntemde potansiyostat cihazı kullanılarak, potansiyele bağlı akım şiddetinin değişimi gözlenir. Potansiyostatik yöntem, polarizasyon eğrilerini elde etmek amacıyla çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kullanılan potansiyostatlar, aynı zamanda elektroliz devresine akım veren birer elektrik kaynağıdır. Diğer taraftan, elektroliz hücresindeki metalin potansiyelini, önceden belirlenen bir değerde tutmak için, gerekli olan akım şiddeti, özel bir düzenleyici aracılığıyla ayarlanır.

Bu yöntem, potansiyelin değişme hızına göre üç farklı şekilde uygulanabilir.

Kararlı potansiyostatik yöntem: Potansiyel, belirli aralıklarda değiştirilir ve akım sabit kalıncaya kadar da beklenir. Akım sabit kaldığında potansiyel tekrar artırılır.

Yarı kararlı potansiyostatik yöntem: Potansiyel belirli aralıklarla değiştirilir ve akım değişimi gözlenene kadar, her potansiyel basamağında belli bir süre beklenir.

Potansiyostatik yöntem: Potansiyel, belli bir hızla değiştirilir ve hiç beklemeden akım değerleri okunur.

Potansiyel, istenen adımlarla değiştirilerek pasifliğin ayrıntılı olarak incelenmesi mümkündür. Potansiyel ne kadar yavaş değiştirilirse, dengenin kurulması da o kadar kolay olur. Bu yöntemde elektrokimyasal denge kurulmaz. Çünkü her bir potansiyel basamağında, dengenin kurulması için gerekli olan süre kadar beklenmez. Yarı kararlı potansiyostatik yöntemde, denge tam olarak kurulamaz. Kararlı potansiyostatik yöntemde ise, uygulanan her potansiyelde beklenildiğinden, denge tam olarak sağlanır. Kısa sürede sonuç verdiği için potansiyostatik ve yarı kararlı potansiyostatik yöntem daha çok kullanılır (Şekil 2.1.b).

Akım potansiyel eğrisi elde etme yöntemi olarak kullanılan potansiyostatik ve galvanostatik yöntem dışında, iki farklı yolla daha, akım potansiyel eğrisi elde edilebilir.

- Sabit potansiyelde, akımın zamanla değişimi gözlemlenebilir.

- Sabit akımda, potansiyelin zamanla değişimi gözlemlenebilir.

Sabit potansiyelde, akımın zamanla değişimi yöntemi duyarlı sonuçlar verse de bu yöntemle çalışmak oldukça zordur. Çünkü sağlıklı sonuçlar elde edebilmek için her deneyde hiçbir ön işlem görmemiş yeni bir elektrot kullanılmalıdır. Aksi takdirde elektrot yüzeyi değişmiş olacağından duyarlı sonuçlar elde edilemez. Ayrıca bu çok vakit alan bir yöntemdir ve duyarlılığı arttırmak için de sabit tutulan potansiyel aralıkları küçük olmalıdır (Aksüt, 1979; Badioğlu, 2008).

2.6. Korozyonun Önlenmesi

Metallerde oluşan korozyonun önlenmesi, metalin kendi yapısı ile ilgili koşulların dışında, ortamla olan ilişkisini kesmekle mümkündür. Bunun için de bazı olanaklar vardır. Önemli olan, çalışma şartlarına göre, en ekonomik olanı seçmektir.

Bu önlemler;

- Dayanıklı malzeme kullanımı,
- Ortama inhibitör eklemek,
- Boya, metal, plastik gibi korozyona daha dayanıklı malzeme ile metal yüzeyinin kaplanması,
- Katodik koruma,
- Anodik koruma olarak sıralanabilir (Tosun, 1995).

2.7. İnhibitörler

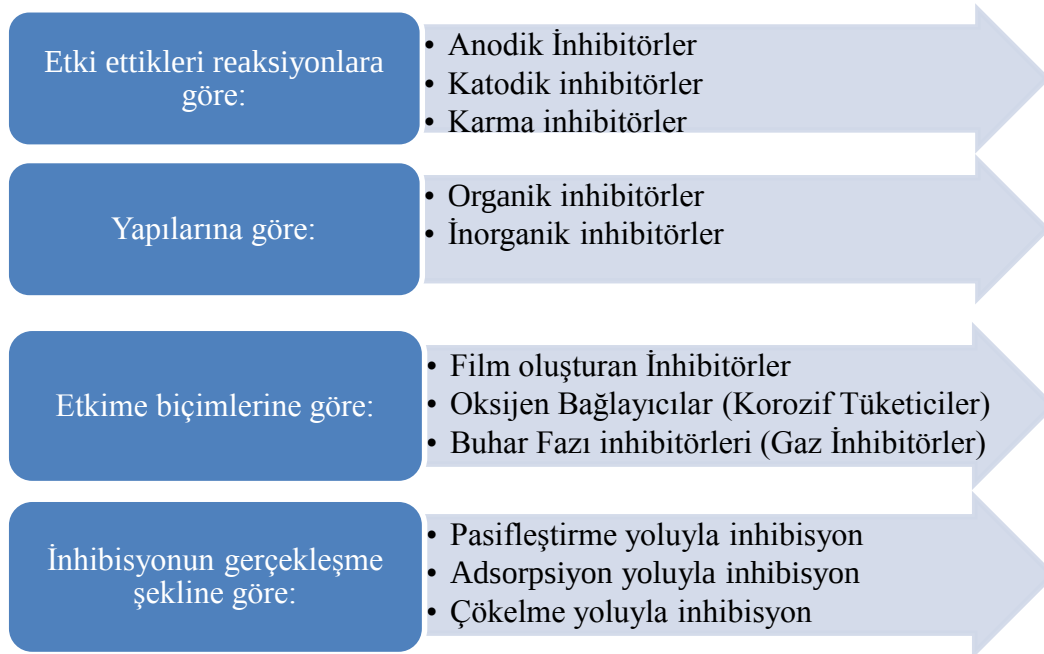
Az miktarda da olsa ortama katıldığı zaman korozyon hızını azaltan maddelere, korozyon inhibitörü denir. Korozyona karşı dayanıklı, fakat pahalı bir malzeme seçmek yerine bazı durumlarda ortama inhibitör ekleyerek daha ucuz malzemelerin kullanılması yoluna gidilir. İnhibitör kullanımı, çukur tipi korozyon için en ekonomik çözüm yoludur. İnhibitörler, kapalı korozif ortamlarda kullanılabilirler.

İnhibitörler ya anot ya da katot olaylarını engellerler. Hem anot hem de katot olaylarını birlikte engelleyen, çift etkiye sahip inhibitörler de vardır. İnhibitörlerin, korozyon hızını azaltıcı etkileri farklı şekillerde gerçekleşir. Bu yüzden inhibitörlerin sınıflandırılması yoluna gidilir (Köse, 1991; Yalçın ve Koç, 1999).

2.7.1. Korozyon inhibitörlerinin sınıflandırılması

İnhibitörleri genel olarak aşağıdaki şekilde sınıflandırabiliriz;

Çizelge 2.1. Korozyon İnhibitörlerinin Sınıflandırılması



Etki ettikleri reaksiyona göre: Metal yüzeyinde kuvvetle tutunan inhibitörlerden bir bölümü anodik reaksiyonların, diğerleri de katodik reaksiyonların oluştuğu yerlerin yüzey alanını daraltarak korozyon olayını yavaşlatır.

Anodik İnhibitörler: Korozyon potansiyelini büyük oranda pozitif kaydırırlar. Metal ile birleşerek, yüzeyde pasif bir film oluşturdıklarından pasifleştirici inhibitör olarak da adlandırılmaktadırlar. Gerekli olan miktardan daha az inhibitör kullanılırsa çukur tipi korozyon oluşumuna sebep olurlar. Bu yüzden tehlikeli inhibitörlerdir.

İki tür pasifleştirici inhibitör vardır. Bunlar;

Katodik İnhibitörler: Katodik inhibitörler, katodik reaksiyonu yavaşlatarak yada katodik bölgelerde seçimli olarak, çökelti oluşturup direnci arttırmırlar. Katotta indirgenebilecek maddelerin difüzyonunu önleyerek inhibisyon sağlarlar. Katodik inhibitörler anodik polarizasyon eğrisi üzerinde etkili olmazlar. Fakat katodik akımı düşürür ve korozyon potansiyelini negatife kaydırır.

Katodik inhibitörler, korozyonu önleme etkinliğine göre şu şekilde sınıflandırılabilir:

- 1) Arsenik ve antimon gibi hidrojen indirgenmesini önleyenler,
- 2) Oksijen indirgenmesini önleyenler (örneğin, sodyum sülfid),
- 3) Ortam pH'ını arttırarak, yüzeyde az çözünür bileşik oluşturanlar (örneğin, kalsiyum karbonat ve çinko sülfat) (Kiracı, 2005).

Karma inhibitörler: Karma inhibitörler, katodik ve anodik tepkimeler üzerinde birlikte etkiyen maddelerdir. Bu tür inhibitörlerin adsorplanarak yüzey kapatmaları dışında oksitleyici bileşenleri de vardır. Bu türler için büyük organik katyonlu bileşikler örnek verilebilir (Çatal, 2007).

Karma inhibitörler hem anodik hem de katodik reaksiyonlar üzerine etkili olduklarından, etkilerini ölçülen potansiyele göre tahmin etmek zordur. İnhibitörün ortamda bulunduğu ve bulunmadığı durumlardaki korozyon akımları arasındaki farktan etkinlikleri saptanabilir. Çoğu zaman, korozyon potansiyelleri çok değişmez. Sistemin özelliklerine göre, anodik veya katodik inhibitörlerin de karma inhibitör gibi davranması ihtimali mevcuttur. Karma inhibitörler, asidik ortamlarda kullanılırlar (Çindirli, 2010; Boz, 2011).

Yapılarına göre; organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Organik İnhibitörler: Organik inhibitörler, adsorpsiyon inhibitörü olarak da sınıflandırılabilirler. Bu inhibitörlerin çoğunu organik bileşikler oluşturur. Organik bileşikler genellikle asitli ortamlardaki korozyonu önlemek için kullanılan inhibitörlerdir. Metal yüzeyinde oluşturdukları adsorpsiyon tabakası fazla kararlı olmaz ve etki mekanizmaları moleküler yapıları nedeniyle çok farklıdır.

Organik moleküller yapılarında hetero atom grupları dışında ikili veya üçlü bağlar bulundurlarsa daha etkin inhibitör özelliği gösterirler. Büyük molekül ağırlığına sahip organik maddeler de inhibitör özelliğine sahiptirler (polisakkaritler, proteinler gibi.)

Adsorpsiyon inhibitörleri genellikle N, S ve O içeren polar fonksiyonel grupları olan konjuge sistemlerdir. Deneysel sonuçlar organik molekülün yapısında bulunan fonksiyonel grupların, inhibitör etkinliğini artırdığını göstermektedir. Organik molekülde -OH, -CHO, -CN-, -SN, -CO, -NH₃, -SO₃ gibi gruplar, ya da çift bağ üçlü bağ, ortaklanmamış elektronlar varsa, madde ile metalin kolayca etkileşeceği sıfır yük potansiyelini değiştirerek etkinliği artırdığı bilinmektedir (Özcan, 2005)

Organik inhibitörler genel olarak az miktarda eklendiğinde bile %99'a yakın koruma sağlayabilirler. Organik inhibitörlerin etkinliğine etki eden faktörler ise şöyle sıralanabilir;

- Organik bileşiğin kapladığı alan
- Aromatik olup olmadığı
- Karbon zincirinin uzunluğu
- Metale bağlanma kuvveti
- Fonksiyonel grupların sayısı
- Organik bileşiğin ara kesit alanı
- Metal yüzeyinde çözünmeyen katı komplekslerin oluşması.

Bu nedenle organik inhibitör seçimi yapılırken bütün bu özellikler göz önüne alınmalıdır. Ayrıca inhibitörün çözünürlüğünün iyi olması gerekir.

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

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

Etkime biçimlerine göre: Film oluşturan, korozif tüketiciler ve buhar fazı inhibitörleri olarak ayrılırlar.

Film oluşturan inhibitörler: Bu organik bileşikler metal yüzeyinde adsorbe edilerek hem anodik hem de katodik reaksiyonu yavaşlatırlar. Aminler, hidrazin, imidazolinler ve asetil alkoller bu gruba örnek olarak verilebilir.

Yüzeyde bir mikroinch veya daha kalın bir film tabakası oluşur. Eğer film oluşumu anodik bölgelerde ise korozyon potansiyeli pozitif değerlere, katodik bölgelerde ise negatif değerlere kayar. İnhibitörün tüm yüzeye yani hem anodik hem de katodik bölgelere tutunmasıyla tüm yüzeyin film tabakası ile kaplanması durumunda ise korozyon potansiyelinde bir değişim gözlenmez (Boz, 2011).

Korozif Tüketiciler (Oksijen bağlayıcılar): Bu tip inhibitörler, elektrolit içerisinde bulunan çözünmüş oksijeni bağlarlar ve katodik reaksiyonu yavaşlatırlar.

Bu tip inhibitörlere, sulu çözeltideki oksijeni indirgenme tepkimesiyle harcayan, sodyum sülfid ve hidrazin örnek olarak verilebilir.



Oksijen bağlayıcılar korozyonda katodik tepkimeyi oksijenin indirgenmesinin denetlediği yerlerde çok etkindir. Ama kuvvetli asit çözeltilerde etkin değildirler. Kapalı devre kazan sularında genel olarak hidrazin kullanılmaktadır (Kırkoğlu, 2013).

Buhar fazı inhibitörleri (Gaz inhibitörler): Uçucu korozyon inhibitörleri olarak da adlandırılan buhar fazı inhibitörleri, ortamı bazik hale getirerek korozyonu önlerler. Bu tür inhibitörler kapalı sistemlerde kullanılırlar. Sistem içindeki kazanlarda gaz haline dönüştürülen inhibitörler, su buharıyla kondansatör tüplerine taşınarak ortamdaki asidik karbondioksiti nötrale etmek suretiyle korozyonu önlerler.

Buhar fazı inhibitörlerine morfolin, oktadesilamin, disikloheksilamin nitrit ve sikloheksilamin karbonat örnek verilebilir (Kiracı, 2005).

İnhibisyonun gerçekleşme şekline göre; pasifleştirme yoluyla, adsorpsiyon yoluyla ve çökelme yoluyla inhibisyon olarak adlandırılırlar.

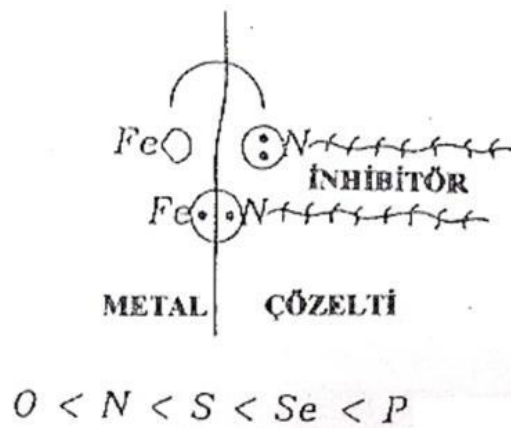
Pasifleştirme Yoluyla İnhibisyon; Bazı inhibitörler metali pasifleştirerek korozyon hızının düşmesini sağlarlar.

Kromat ve nitrit gibi inhibitörler metali oksitleyerek pasif hale getirirler. Fosfat, molibdat ve silikat anyonlarının oksitleme özelliği yoktur. Bu anyonların metali pasifleştirmesi için mutlaka oksijenin bulunması gerekir. Eğer çözelti içinde yeterli miktarda oksijen yoksa pasifleşme potansiyeline erişilemez. Bu durumda şiddetli korozyon meydana gelir.

Adsorpsiyon yoluyla inhibisyon; Metal yüzeyinde adsorbe olan organik inhibitörlerin, inhibisyon etkisi göstermesidir. Adsorpsiyon olayı, organik bileşiklerde bulunan ve elektronegatif özellikte olan bazı atomların metal tarafından elektron ortaklığı yapılarak yüzeyde tutulması ile meydana gelir. Böylece metal yüzeyi organik bir film ile kaplanmış olur.

Adsorbe olan madde korozyon olayı ile girişim yaparak metal yüzeyi üzerinde koruyucu bir bariyer oluşturabilir. Birçok inhibitör tercihen katodik alanlarda adsorbe olduğu farzedilen azot nitelikli katyonik bileşiklerdir. Bu bariyer film teorisi metal ile inhibitör arasında sadece bir bağı gerektirir. Bağı özellikleri ikinci derecede önemlidir.

İnhibitör molekülündeki bir azot atomunun demir metali ile yapmış olduğu elektron ortaklığı ve atomların metal yüzeyiyle bağ yapma gücünün artan oranla ifadesi Şekil 2.3’de görülebilmektedir (Yalçın ve Koç, 1999).



Şekil 2.3. Organik bir inhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonu

Çökeltme yoluyla inhibisyon; Nötral çözeltiler içinde korozyon sonucu oluşan metal iyonları yüzeyde bir oksit veya hidroksit bileşiği halinde çökelebilir. Bazı inhibitörler bu çökeltilerin metal yüzeyine sağlamca yapışmasına yardımcı olurlar. Böylece oluşan film çevreden metal yüzeyine olan oksijen difüzyonunu önler. Bu tip inhibitörler katodik inhibitör olarak kabul edilirler. Katodik reaksiyonlar sonucu genellikle hidroksil iyonları oluştuğundan katot bölgesi alkali özelliktedir. Alkali ortamda çökelek oluşturan birçok inhibitör vardır. Örneğin; çinko, magnezyum ve kalsiyum iyonları yüksek pH ortamında kolayca çökelti oluşturabilir (Yalçın ve Koç, 1998, 1999).

2.7.2. İnhibitör etkinliği

Korozyonu önlemek için yapılan çalışmalarda inhibitör uygulamalarının önemi çok büyüktür. Bazı teknik metal ve alaşımların korozyona karşı korumasında, birçok kimyasal madde kullanılmaktadır. Korozyon araştırmaları sırasında, etkin inhibitörler, belirli kimyasal maddeler denenerek tespit edilmektedir.

İnhibitörlerin etki mekanizmaları bilinmediği sürece, yeni inhibitörlerin bulunması zor ve çoğunlukla da şansa bağlıdır. Kimyasal maddelerin yapısal özellikleri düşünülerek yapılan birçok inhibitör araştırması, inhibitör etkinliklerinin, moleküllerin yapılarına ve molekül üzerinde bulunan polar gruplara bağlı olduğunu göstermiştir (Yanardağ, 2004; Gülensoy, 2006).

Kullanılan inhibitör, seçilen ortama ve metale göre aşağıda belirtilen farklı şekillerde etkide bulunur;

- Metal yüzeyinde koruyucu tabaka oluşturur.
- Metalle reaksiyon verip yüzeyde adsorplanır.
- Metalle reaksiyon vermeyip yüzeyde adsorplanır.
- Metal yüzeyinde, reaksiyon ürünleri ile çökelek oluşturur.

İnhibitörün, çalışılan ortama uygunluğu iyi araştırılmalıdır. Seçilen inhibitör, bir sistemde başarıyla kullanılırken, diğer bir sistem için etkili olmayabilir. O yüzden korozyon inhibitörleri evrensel olarak uygulanamaz. Görülen etki ile inhibitörün ekonomik gideri arasında tatminkar bir ilişki olmalıdır. İnhibitör molekülünün, kimyasal yapısı ve molekül geometrisi çok önemlidir. Araştırmalar, inhibitör seçiminde aşağıdaki faktörlerin belirleyici olduğunu göstermiştir.

- ❖ Organik molekülün hacmi,
- ❖ Aromatik veya konjuge olup olmadığı,
- ❖ Fonksiyonel grupların sayısı ve bağ cinsi (σ ve π),
- ❖ Metale bağlanma kuvveti,
- ❖ Karbon zincirinin uzunluğu,
- ❖ İnhibitörün sistemdeki çözünme oranı (Gerengi, 2008).

İnhibitör etkinliğinin belirlenmesinde asıl gerekli olan korozyon hızının ölçülmesidir. inhibitör etkinliği, inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda ölçülen korozyon hızları yardımıyla, aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanabilir.

$$\% \text{ İnhibitör Etkinliği} = \frac{i_0 - i_{inh}}{i_0} \times 100 \quad (2.18)$$

Burada i_0 ve i_{inh} ; inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamda ölçülen korozyon hızlarını vermektedir.

İnhibitör kullanımında yüksek verim elde edebilmek amacıyla metalden, inhibitörden ve çevreden kaynaklanan bazı durumlara dikkat edilmesi gerekmektedir.

Metalin yapısı: İnhibitörler her metalde farklı etkinliklere sahiptirler. Kimyasal bileşimi farklı metallerle inhibitörlerin etkileşimi de farklılık göstermektedir.

Korozif madde konsantrasyonu: Korozif maddenin konsantrasyonu arttığında korozyon hızında da artış gözlenir.

Safsızlıkların etkisi: Ortamdaki safsızlıklar korozif etkiyi bazen artırırken bazen azaltıcı yönde hareket edebilirler.

Sıcaklığın etkisi: Genellikle sıcaklığın artması ile korozyon hızında artış gözlenir. Bu durum sıcaklığın artmasıyla kinetik hareketliliğin artmasından kaynaklanır.

Sıcaklığın yükselmesi ile metalik yapı üzerindeki nem buharlaşır fakat içindeki safsızlıklar metal yüzeyinde kalır. Sıcaklık tekrar düştüğünde yeni nem ve yeni safsızlıklar metal yüzeyinde çökelmiş bulunan eski safsızlıklar üzerinde çökerek safsızlığın derişimini artırır. Sıcaklığın periyodik olarak değişmesi boyunca bu çökelmeler devam edeceğinden ortam gittikçe daha korozif olur ve dolayısıyla korozyon gittikçe daha tehlikeli hale gelir. Sıcaklık-korozyon hızı ilişkisi Arrhenius bağıntısıyla verilebilir.

İnhibitör konsantrasyonunun etkisi: İnhibitörlerin etkinlik gösterebilmeleri için, ortamda belli bir konsantrasyonda bulunmaları gerekir. İnhibitör derişimi artışıyla verimlilik de artar. İnhibitörün etkili olduğu en düşük konsantrasyonda kullanılması, ekonomik açıdan önemlidir (Akkum, 2006; Badioğlu, 2008).

2.7.3. İnhibitör etkisinin elektrokimyasal mekanizması

Sulu çözeltiler içinde ilerleyen korozyon olayları, elektrokimyasal olarak, anodik ve katodik polarizasyon eğrileri yardımıyla incelenebilir. Buradaki polarizasyon eğrilerinin kesim noktası korozyon akımını (I_{corr}) verir. Söz konusu eğrilerin eğiminden korozyon hızı hakkında fikir edinilebilir.

Korozyon hücresindeki anodik reaksiyon, metalin çözünme reaksiyonudur.



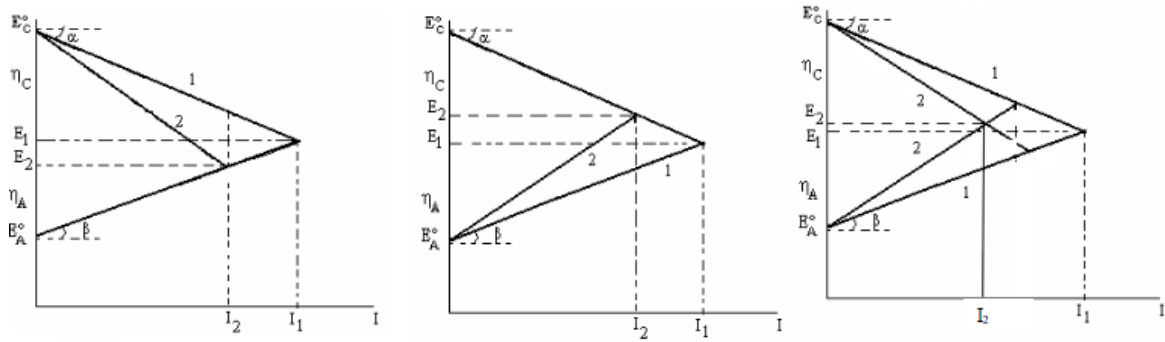
Katot reaksiyonu da, çözünmüş oksijen içeren nötral çözeltilerde oksijenin indirgenmesi şeklinde kendisini gösterir.



Bu reaksiyonların polarizasyon eğrilerinin eğimine göre korozyon hızı ($\dot{I}_{\text{corr}}$) azalır veya artar. Bu durumda, anodik ve/veya katodik polarizasyon eğrilerinin eğimi değiştirilerek, korozyon hızı azaltılabilir. Çözeltinin içine uygun bir inhibitör katıldığında, polarizasyon eğrilerinden birinin (ya da ikisinin) daha dik hale getirilebildiği durumda korozyon hızında azalma olacaktır (Yalçın ve Koç, 1999).

İnhibitör etkisinin mekanizması, Evans diyagramı çizilerek açıklanabilir. Evans diyagramları, katodik ve anodik polarizasyon eğrileri çizilerek elde edilirler. Anot ve katotta yürüyen reaksiyonların, dengeye ulaşması ile birlikte oluşan potansiyele, korozyon potansiyeli (E_{corr}) denir. Polarizasyon eğrilerinin kesim noktası da korozyon akımını ($\dot{I}_{\text{corr}}$) verir.

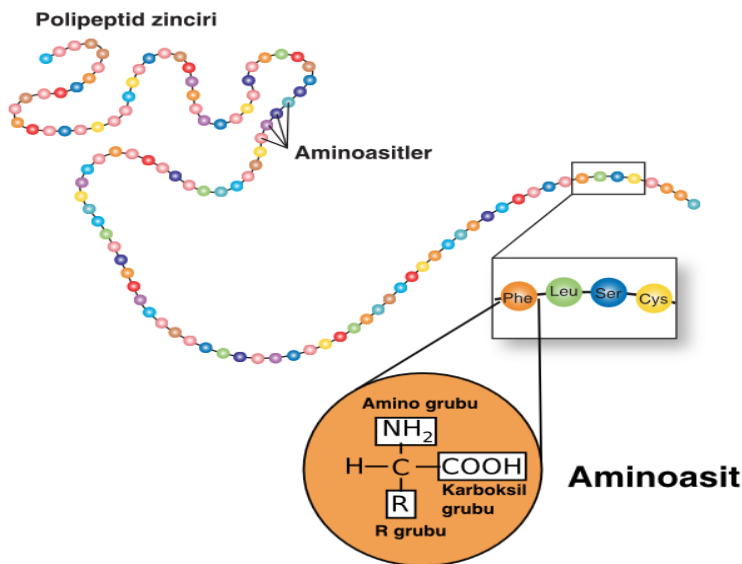
İnhibitörler, etkidikleri elektrokimyasal tepkimenin türüne göre, Evans tarafından üçe ayrılmıştır. Toplam korozyon tepkimesinin, anodik dalını yavaşlatan inhibitörlere “anodik inhibitörler”, katodik dalını yavaşlatanlara “katodik inhibitörler”, her ikisini birden yavaşlatanlara ise “karma inhibitörler” (Şekil 2.4) denilmektedir (Tosun, 1995; Onat, 2011).



Şekil 2.4. Sırasıyla katodik, anodik ve karma inhibitörün Evans diyagramları

2.7.4. Amino asitler

Moleküllerinde amino ($-\text{NH}_2$) ve karboksil grubu ($-\text{COOH}$) bulunan bileşiklere amino asit denir. Amino asitler, peptit bağlarıyla ardarda eklenerek kısa polimer zincirler oluştururlar. Bunlara peptid adı verilir. Şekil 2.5'deki gibi uzun polimer zincirler oluşturduklarında ise polipeptid denir.

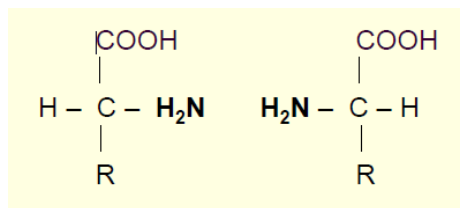


Şekil 2.5. Amino asitlerin oluşturduğu bir polipeptid zinciri

Genel olarak peptitler, amino grubu (H_3N^+ - veya $\text{H}_2\text{N}-$ olarak) sola ve karboksil grubu ($-\text{CO}_2^-$ veya $-\text{CO}_2\text{H}$ olarak) sağa gelecek şekilde yazılır. Peptitin sonlanmış sol ve sağ uçları sıra ile N ucu (amino ucu) ve C ucu (karboksil ucu) olarak ifade edilir.

Amino asitlerin özellikleri:

1. Toksik değildir
2. Ekonomiktir
3. Sulu ortamda tamamen çözünabilir ve yüksek saflıkta hazırlanabilirler (Okay, 2009; Topal, 2007).

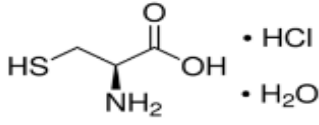
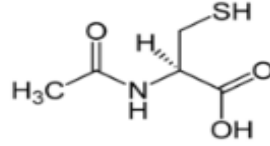
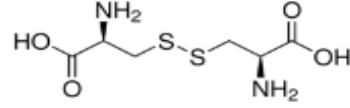
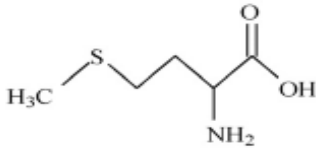
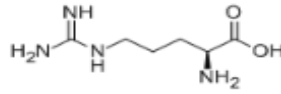
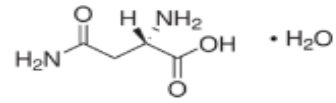
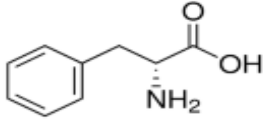
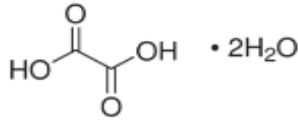
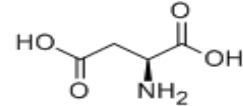
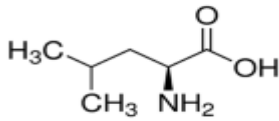
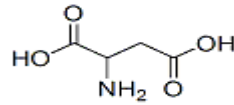
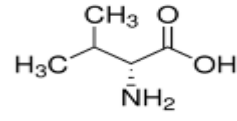
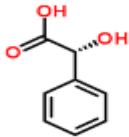
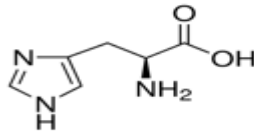
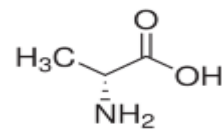


(a) D-Amino asit (b) L-Amino asit

Şekil 2.6. D ve L amino asitlerin yapıları

Amino grubunun pozisyonuna göre optik izomerler D veya L olarak adlandırılırlar (Şekil 2.6). Amin grubu sağda ise D, solda ise L olur. Bunlar birbirinin ayna görüntüsüdürler. Bütün doğal amino asitler, L şeklinde bulunmaktadır. D-amino asitler doğal olmayan (atipik) amino asitlerdir. Canlı organizmalar daima L-amino asitleri kullanırlar. D-amino asitleri ise genellikle bakterilerin hücre duvarlarında bulunurlar.

Bu çalışmada kullanılmak üzere seçilen bazı amino asitlerin yapıları, Şekil 2.7’de görülebilir.

L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate*N-Acetyl-L-Cysteine**L-Cystine**Methionine(L-Methionine)**L-Arginine**L-Asparagine Monohydrate**D-Phenylalanine**Oxalic Acid Dihydrate**L-Aspartic Acid**L-Leucine**DL-Aspartic Acid**D-Valine**D-Mandelic Acid**Histidin**D-Alanine*

Şekil 2.7. Bazı amino asitlerin yapıları

2.8. Pasiflik

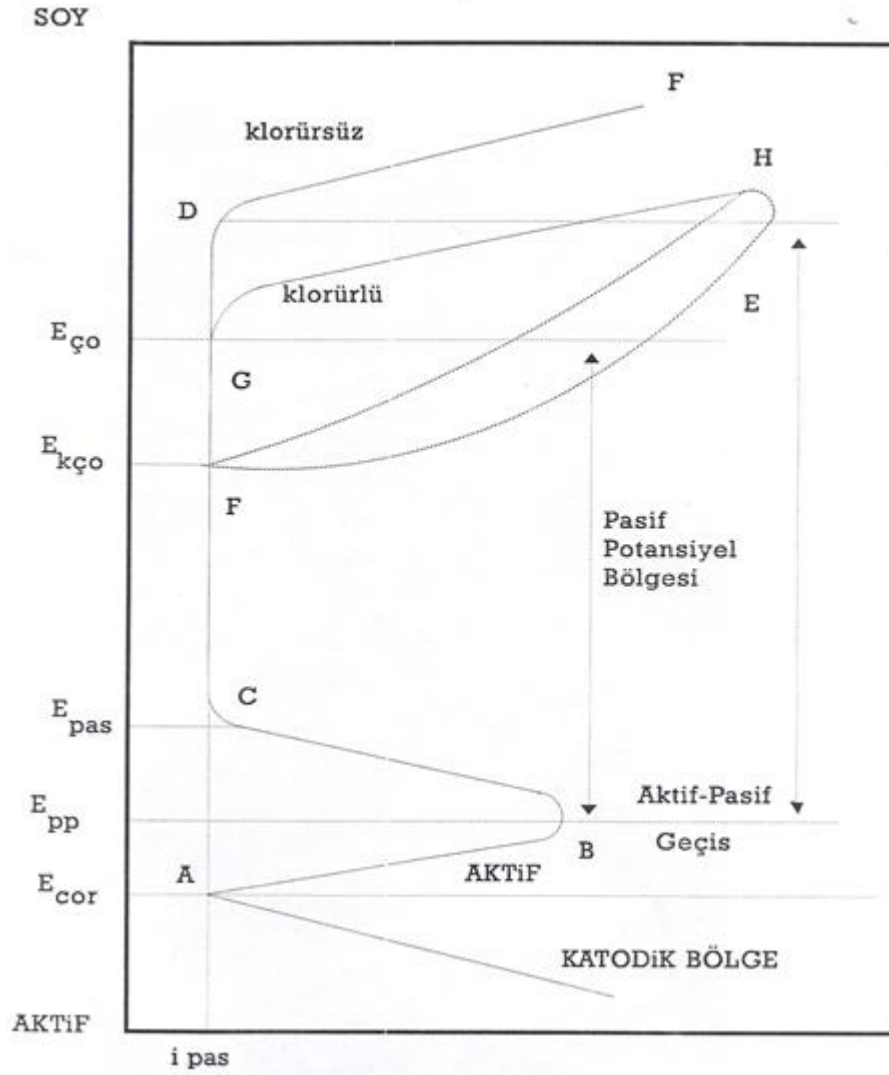
Bir metal ya da alaşımın termodinamik olarak tepkime vermesi gereken ortam şartlarında, korozyona karşı koymasıştır. Metal-elektrolit ara yüzeyinde oluşan koruyucu tabaka pasifliğe sebep olmaktadır. Bu tabaka metal yüzeyini kaplar ve metalin çözünmesine engel olur. Tabakanın bu özelliği; onun kalınlığına, oluşturduğu potansiyele, geçirgenliğine, elektrolitin cinsine, kimyasal bileşimine ve ortamda kaldığı süreye göre değişir. Pasif örtünün kararlılığı, metal yüzeyine iyi tutunmasına, ince olmasına ve düşük çözünme

hızına sahip olmasına bağlıdır. Krom, titan, silisyum, alüminyum, nikel, demir gibi metaller ve bunların alaşımları ile sınırlı koşullarda uranyum, çinko, toryum ve kadmiyum pasif davranışlar gösterirler.

Klor, brom, flor gibi aktif iyonların bulunduğu ortamlarda gözlenen pasiflik eğrisi, ABCGH şeklinde gösterilebilir. Şekildeki (AB) eğrisi boyunca malzeme korozyona uğramaktadır. Pasifleşme potansiyeli olan, E_{pp} 'e gelindiğinde ise korozyon hızı, en yüksek değerindedir. Potansiyel, E_{pas} 'a ulaştığında korozyon hızındaki azalma da Şekil 2.8'de görülmektedir. (BC) eğrisi boyunca oksit filmi oluşur, (CG) eğrisi boyunca da malzeme, koroziv ortamda pasif kalır. (GH) eğrisi süresince malzeme yüzeyindeki oksit filmi ya bozulur ya da metal ile elektrolitin arasında yeniden temas sağlanır ve malzeme yeniden korozyona uğrar.

Pasifleşebilen metallerde belirli bir anodik potansiyelden sonra, metal yüzeyinde çukurlar oluşmaya başlar ve metal hızla çözünür. Bu potansiyelde pasiflik bozulur ve bu potansiyele çukur oluşma potansiyeli ($E_{ço}$) denir. Çukur oluşma potansiyeli; klor, brom iyonu gibi aktif iyonların derişimine ve inhibitif iyonların derişimleri oranına bağlıdır. Çözelti içindeki aktif iyon derişimi arttıkça, negatif değerlere kayan çukur oluşma potansiyeli, inhibitif iyon derişimi arttıkça da pozitif değerlere kaymaktadır.

Çukur oluşumunu önleyecek potansiyeli belirlemek için, kritik çukur oluşum potansiyeli ($E_{kço}$) bulunur. Bu noktayı bulabilmek için, transpasif durumdaki metalin potansiyeli negatif yönde değiştirilir. Geri dönüşte, pasifliğin yeniden sağlandığı F noktasına, kritik çukur oluşum potansiyeli ($E_{kço}$) denilir. Böylece HF ya da HEF eğrileri elde edilir.



Şekil 2.8. Aktif pasif geçişli metalin potansiyel – log i eğrisi

Metale uygulanan potansiyel (E);

- $E < E_{pas}$ durumunda metal, genel korozyona uğrar. $E_{pp} < E < E_{pas}$ olduğu sürece genel korozyon devam eder. Fakat oksitlenme olduğundan hızı oldukça yavaştır.
- $E_{pas} < E < E_{kço}$ durumunda yüzey tamamıyla pasiftir. Çukur oluşmaz ya da büyümmez.
- $E_{kço} < E < E_{ço}$ olduğunda yeni çukurlar oluşmaz fakat oluşmuş olanlar büyümelerine devam ederler.

- $E > E_{\text{ço}}$ olduğu durumda pasiflik bozulur, çukurlar oluşmaya başlar, korozyon hızla artar.

Pasifleşme potansiyeli (E_{pas}) ile kritik çukur oluşum potansiyeli ($E_{\text{kço}}$) arasındaki pasif bölgede malzeme, tam olarak korunmaktadır. Yüksek sıcaklık ve asitli ortam, genellikle pasif potansiyel aralığını azaltır, korozyon hızını ve akım yoğunluğunu artırır.

Cl^- gibi aktif iyonların bulunmadığı ortamlarda pasiflik eğrisi, A B C D F şeklindedir. Eğrideki AB bölgesi, metalin korozyona uğradığı bölgedir ve bu bölgeye aktif bölge denir. Aktif bölgede elektrot potansiyeli arttıkça, metalin çözünme hızı artar. B noktasındaki potansiyele, birinci pasifleşme potansiyeli (E_{pp}), bu potansiyeldeki pik akımı da I_{pp} ile gösterilir. Aktif-pasif dönüşümün gerçekleştiği B noktasından başlayarak, C ve D noktaları arasındaki bölgeye *pasif bölge* denir. Bu bölgede pasifleşme, kararlı bir durumdadır ve korozyon hızı çok düşüktür. C noktasında pasifleşme oluşumu tamamlanır. Bu noktanın potansiyeli pasifleşme potansiyeli (E_{pas}), akım yoğunluğu da pasifleşme akımı (I_{pp}) olarak adlandırılır. DF noktaları arasındaki bölge transpasif bölgedir. Bu bölgede metal, hızla korozyona uğramaya başlar (Yurt, 1997; Ağrıdağı, 2006).

2.9. Korozyonun İzlenmesi ve Ölçüm Yöntemleri

Korozyonla mücadele edebilmek için, korozyonun ölçülmesi gerekmektedir. Eldeki veriler doğrultusunda istenildiği zaman duruma müdahale söz konusu olabilmektedir.

Korozyon hızı pratik olarak, birim yüzey alanından birim zamanda uzaklaşan metal kütlesi olarak tanımlanır. Hesapları kolaylaştırmak için korozyon hızının metal kalınlığının belli bir süre içindeki azalışı şeklinde ifade edilmesi tercih edilir. Bilimsel çalışmalarda korozyon hızı daha çok akım yoğunluğu ile ifade edilir. Korozyon akım yoğunluğu metalin korozyon hızını karşılar.

Bir metalin korozyona uğraması, iletken bir ortamda çözünmesi demektir. Çözünmenin az ya da çok olması, bulunduğu çevresel faktörlere bağlıdır ve metalin korozyona olan

yatkınlığının bir ifadesidir. Bu ifade, korozyon hızı adı altında değişik yöntem ve şekillerle saptanır.

Kimyasal yoldan korozyon hızının belirlenmesinde kullanılan yöntemleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

1. Ağırlık azalması (kütle kaybı) yöntemi,

2. Elektrokimyasal Yöntemler

- Tafel ekstrapolasyon yöntemi,
- Katodik polarizasyon eğrilerindeki Tafel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu,
- Lineer polarizasyon yöntemi,
- Alternatif akım empedas ölçme yöntemi (Yalçın ve Koç, 2004; Akkum, 2006).

2.9.1. Kütle kaybı yöntemi

Korozyonda, metal ve alaşımların içerisinde bulundukları ortamla, kimyasal ya da elektrokimyasal etkileşimleri sonucunda, malzeme yüzeyinde başlayarak malzemenin derinliklerine doğru ilerleyen, kademeli bir kütle kaybı söz konusudur.

Korozif ortamdaki çalışma elektodunun kütleğinde meydana gelen azalma, korozyon hızını verir. Bu yöntemle kütle kaybı yöntemi denir. Kütle kaybı testlerinde, hazırlanmış ve yüzeyi temizlenmiş numune tartılarak korozif ortamda belli bir süre bekletilir. Korozyon ürünleri temizlenir ve yeniden tartılır. Numunenin kütle azalması, miligram, gram veya yüzde ağırlık azalması olarak ifadesi de korozyon hızını vermektedir. Numunenin korozyon ortamında bulunma süresi, kütle azalmasını büyük ölçüde etkiler.

Kütle kaybında, en çok kullanılan korozyon birimi, $\text{gram/m}^2.\text{gün}$ (gmd) ve $\text{mg/dm}^2.\text{gün}$ (mdd) dir. 1 gmd, 1 metrekare yüzey alanından 1 günde kaybolan gram madde miktarını ifade eder. 1 mdd ise, 1 desimetre kare yüzey alanından 1 günde kaybolan miligram madde miktarıdır. Bu iki birim aynı ilkeye dayanmaktadır ve birbirine dönüştürülebilirler. 1 gmd= 10 mdd dir.

Korozyon hızını ifade ederken bazen de “mm/yıl” birimi kullanılır. Bu da, metal yüzeyinden 1 yılda korozyon ile uzaklaşan mm olarak metal kalınlığını belirtmektedir. İngiliz ölçü sisteminde mpy (mil per year) cinsinden verilir.

$$1 \text{ mm/yıl} = 21,5 \text{ gmd} = 215 \text{ mdd} = 40,0 \text{ mpy}$$

Kütle kaybı yöntemiyle korozyon hızı Eşitlik 2.21 yardımıyla belirlenir (Tosun, 1995).

$$I_{\text{cor}} = \frac{534.W}{D.A.T} \quad (2.21)$$

I_{cor} : Korozyon hızı, mpy

W: Ağırlık azalması, mg

D: Örneğin yoğunluğu, g/cm³

A: Örneğin yüzey alanı, inç²

T: Süre, saat

Bu yöntemin, uygulamada kolaylıklarına karşılık, birçok sakıncaları da vardır. Örneğin, deney süreleri genellikle çok uzundur. Özellikle korozyon hızının çok düşük olduğu durumlarda, güvenilir sonuçlara ulaşmak zorlaşır. Bir de korozyon, homojen dağılımlı değilse bu yöntem, anlamını belirli ölçüde yitirebilir. Metal üst yüzeyinde örtücü tabakaların oluşması da belirsizliklere yol açabilir.

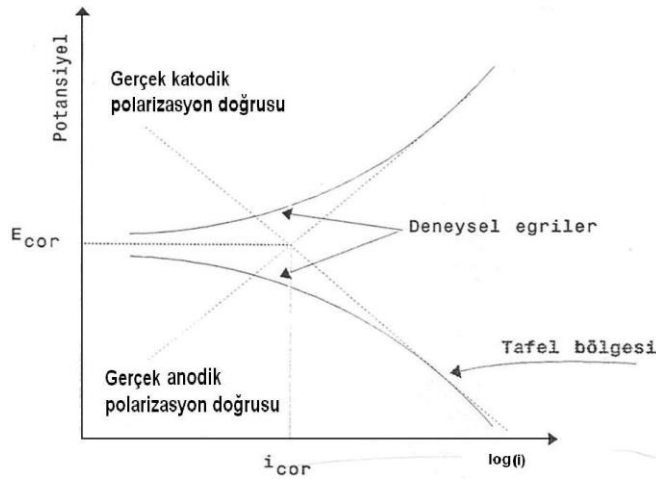
Son yıllarda, elektrokimyasal yöntemlerin gelişmesi ile beraber korozyon hızları, tafel ekstrapolasyon yöntemi ya da lineer polarizasyon yöntemi ile daha kısa sürede hesaplanabilmektedir (Yalçın ve Koç, 2004).

2.9.2. Elektrokimyasal yöntemler

Korozyon hızlarının belirlenmesinde, kütle kaybı yöntemi kullanılamayan sistemlerde elektrokimyasal yöntemler kullanılır. Kütle kaybı yöntemi ile düşük korozyon hızlarının doğru olarak belirlenebilmesi zor olmasına rağmen, elektrokimyasal yöntemler kullanılarak, ölçümler kısa sürede yapılabilir.

Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının belirlenebilmesi, korozyona uğrayan metal yüzeyinde, anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımın ölçülmesi ile mümkündür. Gerçekte korozyon olaylarında, anot ve katot yüzeylerinin birbirinden ayrılması söz konusu olmadığından, bu iki kutup arasından geçen akımın (korozyon hızı) dolaylı yoldan ölçülmesi gerekmektedir. Dolaylı yoldan korozyon hızı ölçülmesinin özü, akım-potansiyel ölçülmesidir (Çatal, 2007).

Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi: Tafel ekstrapolasyon yönteminde potansiyel, korozyon potansiyelinden itibaren anodik ve katodik yönlerde ayrı ayrı değiştirilerek, anodik tepkimeye ait eğrinin çizgisel bölgesi (Tafel bölgesi) ve katodik tepkimeye ait çizgisel bölge elde edilir. Korozyon Potansiyeli dolayında eğrinin çizgisel olmadığı da görülmektedir. Elde edilen anodik ve katodik tafel doğrularından biri ya da her ikisi (Şekil 2.9) korozyon potansiyeline kadar ekstrapole edilirse elde edilecek akım, korozyon akımıdır (Erbil, 2012).



Şekil 2.9. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri

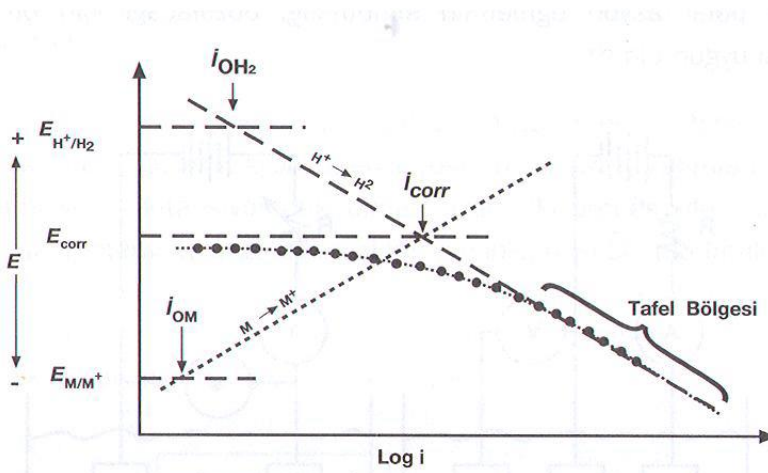
Tafel ekstrapolasyon yönteminin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- 1) İdeal şartlarda, tafel ekstrapolasyon yöntemiyle elde edilen değerlerin doğruluğu, kütle kaybı yöntemiyle elde edilen değerlerin doğruluğuyla aynıdır ya da tafel ekstrapolasyon yöntemi daha iyi sonuçlar verir.
- 2) Çok düşük korozyon hızlarının belirlenmesinde bile kullanılabilir.

- 3) Tafel eğrileri yardımı ile korozyon hızı ve korozyon akımı kolaylıkla ve kısa sürede bulunabilmektedir (Gerengi, 2008).

Katodik Polarizasyon Eğrisinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu: Bu yöntemde yalnız katodik polarizasyon eğrisi (Şekil 2.10) elde edilir. Duyarlılık derecesi yüksek olan bu yöntemde çok küçük korozyon hızları bile kısa sürede belirlenebilir. Ayrıca sistemin korozyon hızı da sürekli olarak denetlenebilir.

Olumlu yanlarına rağmen bu yöntemin uygulanmasında birçok sınırlamalar da vardır. Örneğin, doğruluğundan emin olunabilmesi için Tafel bölgesinin en az on katı, bir akım yoğunluğu bölgesinde uzanması gerekir. Çoğu korozyon sisteminde, bu şartlara derişim polarizasyonu ve diğer etkenler sebebiyle erişilemez. Direnç polarizasyonu nedeniyle, anodik Tafel eğrisi elde edilemediği durumlarda, korozyon hızının çabuk belirlenmesi için bu yöntem kullanılır (Boz, 2011).



Şekil 2.10. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu

Lineer Polarizasyon Direnci Yöntemi: Akım potansiyel eğrilerinin korozyon potansiyeli dolay (Stern ve Geary'e göre korozyon potansiyelinin 7 mV altı ve üstü aralığı) çizgiseldir. Korozyona uğrayan metale ve ortam şartlarına bağlı olarak bu potansiyel aralığı, biraz daha artabildiği gibi aralığın daralması da olasıdır. Akım potansiyel eğrisinde, korozyon potansiyeli dolayındaki çizgisel kısmın eğimi, bir diğer adıyla "polarizasyon eğimi" korozyon hızı büyüklüğünün bir ifadesidir (Şekil 2.11). Stern ve Geary, korozyon

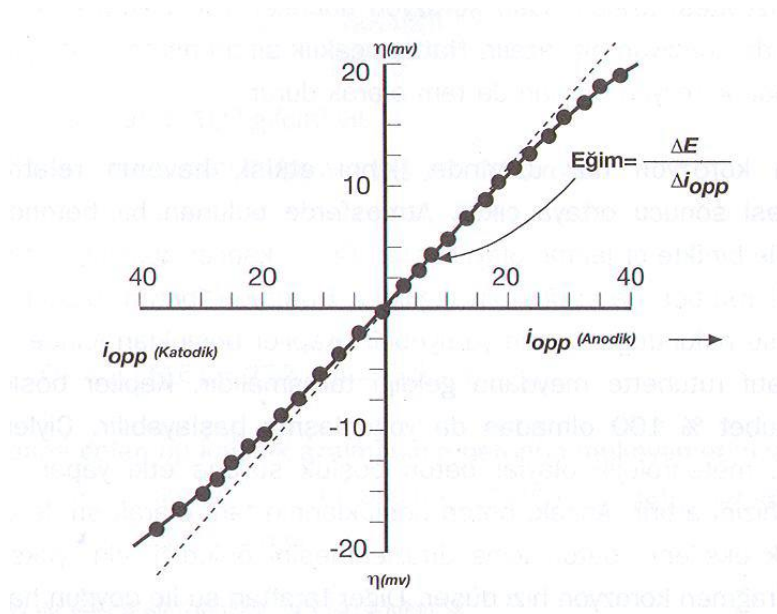
hızının polarizasyon eğimi (polarizasyon direncinin tersi ya da polarizasyon iletkenliği) ile doğru orantılı olduğunu ve orantı sabitinin B olarak alınabileceğini, B'nin değerinin aynı korozyon olayının yarı tepkimelerine ait Tafel doğrularının eğimine bağlı olarak verilebileceğini önermişlerdir. Buradaki B sabiti, β_a ve β_c sırasıyla anodik ve katodik Tafel eğimleridir. Buna göre korozyon hızı (korozyon akım yoğunluğu) Eşitlik 2.22.'deki bağıntıyla verilebilir (Erbil, 2012).

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{(\beta_a \times \beta_c)}{2,3 (i_{cor})(\beta_a + \beta_c)} \quad (2.22)$$

B_a, β_c = anodik ve katodik reaksiyonların Tafel eğimleri

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

i_{cor} = korozyon akımı



Şekil 2.11. Polarizasyon direnci eğrisi

Alternatif Akım Empedans Yöntemi (AC): Alternatif akım devrelerinin direncine elektrokimyasal empedans adı verilir. Alternatif akım empedans yöntemi, son zamanlarda kullanılan yeni bir yöntemdir. Yöntemin esası, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın, uygulanan alternatif akım ile empedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Korozyon hızı ölçümü, inhibitör etkinliği, kaplamanın etkisi ve pasif tabakanın

incelenmesi, elektrot tasarımında malzeme seçimi, elektrodepolama, yarı iletkenlerin fotovoltatik çalışmalarında kullanılmaktadır (Taş, 2007).

AC yönteminden, metal ile elektrolit ara fazının karakterizasyonunda, kaplamanın değerlendirilmesinde, elektrokimyasal sistem içerisindeki yük taşınım unsurlarının aydınlatılmasında, korozyon mekanizması ve korozyon hızının belirlenmesinde faydalanılır (İşler, 2010).

Yöntemin uygulamasında, metal yüzeyi ve çift tabaka kapasitesi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşmuş bir “elektronik eşdeğer devre” tasarlanır. Buradan polarizasyon direnci belirlenir. Bulunan polarizasyon direnci (R_p), Stern-Geary eşitliğinde (Eşitlik 2.22) yerine konulur ve korozyon hızı (Eşitlik 2.23) hesaplanır (Akkum, 2006).

$$i_{cor} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,3 (\beta_a + \beta_c)} \times (1/R_p) \quad (2.23)$$

2.10. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, herhangi bir katı veya sıvının, sınır yüzeyindeki derişim değişmesidir. Derişimin artması durumunda pozitif adsorpsiyon, azalması durumunda da desorpsiyon oluşur. Adsorpsiyon olayı, maddenin sınır yüzeyindeki moleküller arası kuvvetlerin, denkleşmemiş olmasından ileri gelir.

Adsorpsiyon, atom, iyon veya moleküllerin, bir katı üzerinde tutunması şeklinde de tanımlanabilir. Tutunan bu taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denirken, katıya adsorplayıcı ve katı yüzeyinde tutunan maddeye de adsorplanan adı verilir (Aydoğdu, 2010).

Adsorpsiyonun farklı tanımları da yapılabilir. Herhangi bir fazdaki iyon ya da moleküllerin, diğer bir fazın yüzeyinde yoğunlaşp konsantre olması işlemi de adsorpsiyonun diğer bir ifadesidir (havada ya da suda bulunan kirleticilerin, aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kirli olan havanın ya da suyun iyileştirilmesinde kullanılan bir işlemdir) (Şahan, 2007).

Absorpsiyonda madde, cismin içine doğru yayılır. Adsorpsiyonda, ara yüzeyde bir birikme oluşur. Genel olarak, ikinci fazın katı olduğu ve moleküllerin de bir fazdan diğerine hareket ettiği adsorpsiyon ve absorpsiyon proseslerine, sorpsiyon denilir. Yüzeyde tutulmuş olan maddeye adsorplanan ya da adsorbat, yüzeyinde tutulmuş olan maddeye de adsorblayan ya da adsorban denir. Bazı bileşiklerde yüzeye adsorpsiyon, zayıf ya da tersinir özellikte olduğundan, adsorplanmış bileşiğin katı yüzeyinden, sıvı fazın merkezine doğru hareketi de desorpsiyon olarak tanımlanır (Fakı, 2007).

Üç tip adsorpsiyondan bahsedilebilir:

- Fiziksel
- Kimyasal
- İyonik adsorpsiyon (Aldatmaz, 2007).

a) Fiziksel adsorpsiyon: Bu adsorpsiyonda, adsorplanmış moleküllerin adsorban yüzeyine bağlanmasını sağlayan kuvvetler, moleküller arasında bulunan Van der Waals kuvvetleri türündendir. Az seçimseldir ve katı yüzeyinin bütünüyle ilgilidir. Adsorpsiyon dengesi, iki yönlüdür ve çabuktur. Kolaylıkla geriye dönüştürülebilmesi için fiziksel adsorpsiyon basıncının düşürülmesi ya da ısının artırılması yeterlidir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka, bir ya da birden fazla molekül kalınlığında görülebilir.

Bu tip adsorpsiyonda, gazların ideal halden sapmalarına ve sıvılaşmalarına sebep olan kuvvetler (Van der Waals kuvvetleriyle aynı türden olduğu kabul edildiğinden) uzun mesafede etkilidir fakat zayıf kuvvetlerdir. Bu yüzden fiziksel adsorpsiyonla, adsorban yüzeyine bağlanan molekül ya da iyonun yapısı değişmez. Adsorban yüzeyinde belirli bir bölgeye bağlı kalmayan adsorplanmış moleküller, ara yüzeylerin arasında serbestçe hareket edebilirler. Adsorpsiyon dengesi, geri dönüşümlüdür ve enerji ihtiyacı azdır (Fakı, 2007).

b) Kimyasal adsorpsiyon: Aktive edilmiş adsorpsiyon da denir. Adsorplanan moleküllerle adsorbanın, yüzey molekülleri veya atomları arasında oluşan gerçek bir reaksiyondan meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artmaktadır. Adsorplanmış olan tabaka monomoleküler bir tabakadır. Pek çok durumda kimyasal adsorpsiyon, katının tüm yüzeyinde değil de, aktif merkez diye anılan bazı merkezlerde kendini gösterir. Kimyasal

adsorpsiyon, büyük bir adsorpsiyon enerjisine sahiptir ve adsorpsiyon tek tabakalıdır (Aksüt, 1979; Tarım, 2011).

Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonu birbirinden ayırt edilebilmek için aşağıdaki kriterlerden biri ya da daha fazlasına bakılabilir:

1. Fiziksel adsorpsiyon, elektronların paylaşımını ya da transferini gerektirmez. Böylece etkileşen türlerin özelliği korunur. Etkileşmeler tamamen tersinirdir ve aynı sıcaklıkta desorpsiyon olabilir. Ancak bu işlem, difüzyonun etkileri nedeniyle yavaş olabilir. Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal bağlanmayı gerektirir, tersinmezdir.
2. Belirli bir yerde olmayan fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküller, bütün yüzeyi kaplamada serbesttirler. Bu durum, katı adsorplayıcıların, yüzey alanı ölçümelerini mümkün hale getirir. Kimyasal adsorpsiyonda ise yer spesifik ve kemisorplanmış moleküller, belirli yerlerde ve sabittirler.
3. Fiziksel adsorpsiyonun ısısı kimyasal adsorpsiyon ısısına göre düşüktür; bununla beraber, adsorpsiyon ısısı her zaman kesin bir kriter değildir (Aldatmaz, 2007).

c) İyonik adsorpsiyon: Çözeltideki iyonik karakterdeki adsorplananların yüzeydeki yüklü bölgelere, elektrostatik kuvvetler ile çekilmesi sonucunda iyonik adsorpsiyon oluşur. Pek çok farklı özellikleri bulunmasına rağmen, çoğu zaman fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyonun arasında tam olarak bir ayrım yapılamaz (Türkaslan, 2006).

2.10.1. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon dengesi adsorpsiyon izotermi olarak da bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Adsorbanın birim kütlesine adsorbe olan, kimyasal miktarı ile dengedeki çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişki, adsorpsiyon izotermi tarafından temsil edilir. Daha genel ifadesiyle, sabit sıcaklıkta, adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir.

Adsorbsiyon izotermine tespiti, inhibitörün adsorbsiyon davranışını tanımlamak için önem kazanmaktadır. Bu izoterm, metal-inhibitör etkileşimi hakkında ipuçları verir. Metal yüzeylerinin inhibitörle kaplanma kesri, çözeltideki inhibitör derişimi ile orantılıdır ve enerji gereksinimine de bağlıdır. Yüzeyin kaplanma kesri ile inhibitör derişimi arasındaki ilişki, bilim adamlarınca, adsorbsiyon izotermi olarak matematiksel bağıntılar halinde ifade edilmiştir. Esasen kaplanma kesrinin, inhibitör derişimi ile değişimini gösteren bu izoterm, düzeltme terimleri ve bazı katsayılarla birbirlerinden ayrılmaktadır. Kapanma kesri, inhibitörün koruma yüzdesine eşit alınıp, inhibitörün adsorplandığı metal yüzeyinde, korozyon tepkimelerinin yavaşladığı kabul edilir. Buna göre, kaplanma kesri (θ) için:

$$\theta = 1 - \frac{\text{Inhibitörlü koşullardaki korozyon hızı}}{\text{Inhibitörsüz koşullardaki korozyon hızı}} \quad (2.24)$$

eşitliği verilmektedir (Çindirli, 2010; Ongun, 2011).

Adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ile çözeltide kalan madde konsantrasyonunun arasında bir denge oluşuncaya kadar adsorpsiyon devam eder. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorpsiyon miktarı ile çözelti konsantrasyonunda bir değişiklik olmaz. Adsorpsiyon izotermi, adsorplanan madde konsantrasyonu ile değişen fonksiyonlardır.

Gazlar için konsantrasyon genellikle, mol yüzdesi ya da kısmi basınç olarak verilir. Çözeltilerde ise konsantrasyon, kütle birimleri olarak verilir; mg/L, mol/L, ppm vs. Denge izotermi, modellerin oluşturulmasında, adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında oldukça önemli bir rol oynamaktadır.

Bir adsorpsiyonunun, hangi izotermle daha iyi açıklandığını bulabilmek için deneysel olarak bulunan veriler, tüm izoterm denklemlerine uygulanarak grafiğe dökülür. Eldeki verilerle, doğrusal bir grafik oluşturan (korelasyon katsayısı R^2 , 0.95'den büyük) izoterm çeşidi, o adsorpsiyon için en uygundur. Bununla birlikte bir ya da daha fazla izoterm de aynı adsorpsiyon için uygun olabilmektedir.

Günümüzde yapılan çalışmalar genellikle, belirlenmiş modeller yardımıyla adsorbanın ya da adsorplanan maddenin (adsorbat), değiştirilmesi üzerinedir. En genel kullanım gören izoterm, Langmuir ve Freundlich denklemleridir (Nas, 2006; Kayacan, 2007).

Yapılan korozyon araştırmaları sonucunda, inhibitörün yapısına ve derişimine bağı olarak farklı adsorpsiyon izoterm,lerinin söz konusu olduğı bulunmuştur. Bu izoterm,ler: Langmuir, Freundlich, Temkin, Frumkin, Hill de Boer ve Parson adsorpsiyon izoterm,leridir.

Freundlich İzotermi: Freundlich izoterm,lerinde, belli miktardaki adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı hızla artar. Adsorban yüzeyi, adsorplanan maddenin molekülleriyle dolunca daha yavaş artış gösterir. Freundlich izotermi Eşitlik 2.25 ile ifade edilebilir (Gündüzoğlu, 2008).

$$\theta = K C^n \text{ ya da } \log \theta = \log K + n \log C \quad (2.25)$$

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

C = Adsorplanan maddenin çözeltideki derişimi (kg/m³)

K, n = sabitler

Langmuir İzotermi: Adsorpsiyon izoterm,lerinin en yaygın olarak kullanılanı, Langmuir adsorpsiyon izotermidir. Bu izoterm, homojen adsorpsiyon için kullanılmaktadır ve kaplama kesri ile inhibitör derişimi arasındaki bağıntı,

$$\theta/(1-\theta) = KC \quad (2.26)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Burada

θ : Yüzey kaplanma kesri (kg adsorplanan madde/kg adsorban)

C: Çözeltideki inhibitör derişimi (kg/m³)

K: Adsorpsiyon denge sabitidir.

$(\theta/(1-\theta))$ -C değişimi doğrusaldır. Deneysel sonuçların, bu değişimi doğrulaması adsorpsiyonun, Langmuir adsorpsiyon izoterminde uyduğunu gösterir. (Alberty, Silbey, 1997; Morad, 1999; Bentiss, Traisneland, Lagrenee, 2000).

Kaplanma kesrinin çok küçük ($\theta \ll 1$) ve çok büyük ($\theta \approx 1$) olduğu durumlarda adsorpsiyonun bu izoterme uyduğu kabul edilmektedir (Erbil, 1980).

Langmuir izotermi için yapılan kabuller şu şekilde sıralanabilir;

- Metalin tüm yüzeyi, aynı adsorpsiyon aktivitesine sahip olup enerji bakımından üniormdur.
- Adsorbe edilen moleküller arasında, herhangi bir etkileşim ya da rekabet yoktur.
- Bütün bir adsorpsiyon, aynı mekanizma ile yürür ve her adsorbe edilen kompleks, aynı yapıya sahip kabul edilir.
- Adsorpsiyon derecesi, yüzeydeki tam bir monomoleküler tabakadan büyük olamaz (Şahan, 2007).

En çok kullanılan Freundlich İzotermi ve Langmuir İzotermi dışında Temkin, Frumkin, Hill de Boer ve Parson İzotermi de kullanılmaktadır. Söz konusu izotermi için hazırlanan bağıntılar aşağıda sunulmuştur.

$$\text{Temkin İzoterminde } \theta = \frac{1}{2,203 f} \log \frac{1+aC}{1+aC \exp(-f)} \quad (2.27)$$

$$\text{Frumkin İzoterminde } \frac{1}{1-\theta} \exp(f\theta) = KC \quad (2.28)$$

$$\text{Hill de Boer İzoterminde } \frac{1}{1-\theta} \exp \frac{1}{1-\theta} (f \theta) = KC \quad (2.29)$$

$$\text{Parson İzoterminde } \frac{1}{1-\theta} \exp \frac{2-\theta}{1-\theta} \exp(-f \theta) = KC \quad (2.30)$$

bağıntıları kullanılmaktadır.

2.11. Aktivasyon Enerjisi

$$k = A \cdot e^{-E_a / RT} \quad (2.31)$$

Burada k hız sabiti, E_a aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti ve T sıcaklık olarak belirtilir. Genellikle sıcaklık artışıyla korozyon hızı da artar. Aktivasyon enerjisi, akım yoğunluğu-sıcaklık değişiminin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğimden hesaplanabilir (Shreir 1976, Bazzi 1995).

2.12. İnhibitörün Yüzeye Adsorpsiyonu

Metal korozyonunu etkileyen faktörler, çok çeşitli olduklarından inhibitör uygulamalarında başarılı sonuçlar elde edebilmek için bazı ilkelere dikkat edilmesi gerekir. Metalin türü, çözeltinin pH'ı, ortamda bulunması muhtemel mikroorganizmalar, ortamın bileşimi, çözeltinin havalandırılıp havalandırılmadığı, tasarım, çözelti sıcaklığı vb. etkin faktörlerdir.

İnhibitör az miktarda kullanıldığında ekonomik olur. Bu nedenle inhibitör seçiminden, uygulama kolaylığına kadar, en elverişli koşulların ayarlanması gerekmektedir (Çindirli, 2007).

Sıcaklığın artması ile genellikle korozyon hızı artarken inhibitör etkinliğinde azalma gözlenir. Ancak kaynama noktası civarında, çözeltinin sıcaklığı artarken oksijen miktarı azaldığından, korozyon hızı düşmektedir.

Ekonomik açıdan bakıldığında inhibitörün etkili olduğu en düşük konsantrasyonda kullanılması gerekir. Ortama ilk eklenen miktar metal yüzeyinde film oluşturmak için kullanıldığından, çözelti içerisinde her zaman belirli bir konsantrasyonda bulunmalıdırlar. Muhtemel kayıplar göz önüne alınmalı ve gereği kadar inhibitör kullanılmalıdır. Koroziv madde konsantrasyonu artışıyla korozyon hızı da artmaktadır.

Ortamdaki safsızlıklar, korozyon açısından yararlı ya da zararlı sonuçlar oluşturabilir. Serbest dolaşan, genellikle farkına varılamayan bir iyon, inhibitör etkisi gösterebilir ya da korozyona neden olabilir.

Ortamın hava ile teması da önemlidir. Oksijen varlığı bazen korozyon hızını artırırken bazen etkilemeyebilir. Pasifleşme özelliği göstermeyen metallerde, oksijen miktarı artarken korozyon hızı da artar. Pasif durumdaki metaller, ortamdaki oksijen miktarının artmasından genellikle etkilenmezler. Aktiflik–pasiflik sınırındaki oksijen artışı ise dengeyi pasiflik yönünde kaydırıp korozyon hızını azaltır.

İnhibitörün etkinliği, metalin cinsine göre farklılık gösterir. Bir inhibitör, bazı metallerde inhibitör etkisi gösterirken, başka bir metalde aşındırıcı, tehlikeli bir iyonla dönüşebilir. Birden fazla metalin, bir arada bulunduğu sistemlerde, bütün metalleri koruyabilecek karışımlar hazırlanmalıdır. İnhibitörün kullanılacağı ortama göre seçilmesi de önemlidir.

Asitli ortamlarda inhibitör etkinliği olan herhangi bir madde, nötr veya bazik bir ortamda etkili olmayabilir. İnhibitörlerin, daha etkin oldukları pH aralıkları vardır. Dolayısıyla pH, inhibitör seçilirken göz önünde bulundurulması gereken önemli bir parametredir (Boz, 2011; Öncü, 2006).

İnhibitörler metal yüzeyine adsorplanırken, yapılarındaki aromatik halkada bulunan π elektronları, ortaklanmamış elektronlar, çoklu bağlar, fonksiyonel gruplar etkili olur. Korozyon inhibitörlerinde bulunan aktif blok siteleri, korozyon hızının düşmesini sağlar. Azot atomu içeren bileşikler ise bilinen en etkili inhibitörlerdir. İnhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonunda, yapılarındaki fonksiyonel gruplar, molekülün elektron yapısı, sterik faktör gibi fizikokimyasal özellikleri önemli rol oynar.

Amin gruplarının, su içindeki yüksek çözünürlükleri ve yüksek molekül ağırlığı, daha iyi bir adsorpsiyon sağlarken, korozyona karşı da etkin bir koruma oluşturur (Bayol 2007).

Eğer metalle inhibitör, iç orbital kompleksleri oluşturuyorsa, bu şartlarda metal korozyona uğramaz. İç orbital komplekslerindeki ($nd^2 nsp^3$) enerji düşük olduğundan, bunları elektrot yüzeyinden atmak çok fazla enerji gerektirir. Oysa dış orbital kompleksi oluşturduğunda

daha düşük enerjiye sahip olacağından, metal yüzeyinden daha kolay bir şekilde atılabilecek ve metalin korozyonu artacaktır. Aynı zamanda dış orbital kompleksleri polar çözeltilerde kolay çözünürler. Su da polar olduğundan bunlar kolayca çözeltiye geçer. π bağının meydana gelmesi olasılığı bulunan komplekslerden daha çok, iç orbital kompleksleri oluşur. Bu nedenle π bağı içeren inhibitörler daha etkin olurlar (Aksüt, 1979).

Organik moleküller yapılarında hetero atom grupları dışında ikili veya üçlü bağlar bulundurlarsa daha etkin inhibitör özelliği gösterirler. Büyük molekül ağırlığına sahip organik maddeler de inhibitör özelliğine sahiptirler (polisakkaritler, proteinler gibi...).

Asitli ortamlarda metal yüzeyi çıplaktır ve inhibitör adsorpsiyonu ile inhibitör etkisi başlar. İnhibitörün yüzeyde adsorplanması ile aktif yüzey küçülür ve korozyon hızı yavaşlar. İnhibitörün yüzey kaplama kesri $\theta=1$ olduğu zaman yüzeyin tamamına yakın bir kısmının kapanmakta ve yüzeyde olması beklenen reaksiyonların hızı yavaşlamaktadır. Bazı durumlar $\theta \ll 1$ olduğu durumlarda korozyon hızı yavaşlamaktadır. Bu durumda inhibitör aktif bölgede adsorplanmıştır. Asitli ortamlarda organik inhibitörler sadece yüzeyi kaplama etkisi göstermez yük dağılımını da değiştirerek buna bağlı olarak yüzey potansiyelinin değişmesine neden olmaktadır. Böylelikle hem anodik hem de katodik reaksiyona etki etmektedirler ve katodik olayı üslenen hidrojen redüksiyonu azalmakta ve korozyon hızı azalmaktadır.

Organik katyonlarda da aynı durum söz konusudur. Organik anyonlarda bunun tersi gerçekleşmektedir. Yalnız Cl^- , Br^- , I^- gibi anyonların bulunduğu çözeltide civa çözünürken aynı çözeltide demirin çözünmesi yavaşlamıştır. Bu anyonlar yüzeyde bağlanarak hem anodik hem katodik reaksiyona etki ederek korozyon hızını düşürmüştür. Bu nedenle organik inhibitörlerin katodik hidrojen redüksiyonunu yavaşlatarak korozyon hızını yavaşlattıkları kabul edilmiştir (Ongun, 2011).

Ortamda bulunan Cl^- gibi aktif iyonlar, korozyonu hızlandırırken, kullanılacak olan inhibitörler de aktif iyonun yüzeydeki adsorpsiyonunu zorlaştırmalıdır. Cl^- gibi iyonların, pasif metaller üzerindeki çukur korozyonunu önlemek için kullanılan inhibitörler, metalin potansiyelini çukur korozyonuna karşı, dirençli bölgede tutabilecek türde ve miktarda

olmalıdır. Bunun için kullanılabilecek inhibitörlerin çoğu, yüzeyin pasifleşmesini sağlayan anodik inhibitör türündendir (Öncü, 2006).

Asitli ortamlardaki bazı organik katyonlar, elektrot reaksiyonlarının kinetiğini değiştirmezler ancak ortama halojen eklendiği zaman, inhibitör etkileri artmaktadır. Buna ‘sinerjistik etki’ denir. Bu durum, organik katyon adsorpsiyonunu kolaylaştırır. Bu iyonlar, proton kopararak veya katyon oluşturarak etkili olurlar.

Organik moleküllerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, inhibitör etkinliğini arttırırlar. Organik moleküllerdeki, -OH, -CN, -CHO, -SN, > -CO, -SO, -NH₃ gibi gruplar veya çift bağ, üçlü bağ ya da çiftleşmemiş elektronlar varsa, madde ile metalin etkileşip inhibisyon sağlayacağı belirtilir. Organik moleküllerdeki fonksiyonel grupların etkisi, üzerlerindeki elektron yoğunluğunun büyük olmasından kaynaklanır. Birçok organik molekül S, O, N, Se, P gibi atomları içeren fonksiyonel grupları yapılarında bulundurlar. Bu atomlar, elektronegatifler ve bu nedenle de polarlaşmayı sağlarlar. Adsorpsiyona katkıları Se > S > N > O şeklindedir.

Klorürlü ortamlardaki çeliğe, aminler ve anilinlerin etkileri araştırıldığında, ortamda bulunan halojenlerin çoğunlukla etkinliği arttırdığı saptanmıştır. İnhibisyon mekanizmasının da çoğunlukla ikisi arasındaki sinerjistik etkiden kaynaklandığı belirlenmiştir. Sülfat iyonlarının ise elektrot kinetiğine etki etmediği kabul edilir. Fakat halojenür iyonları, özellikle Cl⁻ iyonları, depasifleştirici özelliğe sahiptirler. Örneğin Cl⁻ iyonları yoğun olan koruyucu oksit tabakasından, metal yüzeyine doğru difüzlenerak yüzeyde spesifik adsorplanır ve metalin çözünmesini hızlandırır. Ancak asitli ortamlardaki halojen iyonları, metallerin aşınmasını inhibe ederler. Konsantrasyon, sıcaklık ve pH’a bağlı olarak değişik oranlarda yüzeyde adsorplanan halojenür iyonlarının dipolleri, negatif ucu dışa dönük olacak şekilde, yeniden düzenlenirler. Katyonik karakterdeki bir organik madde gelerek, elektrostatik kuvvetler yardımıyla bu negatif uca bağlanır. Yeni oluşan bu filmin etkinliği, aynı koşullardaki aynı metal için, ayrı ayrı halojenürlerin ve organik bileşiklerin sahip oldukları etkinliklerin toplamından, çok daha fazladır. Asidik çözeltilerdeki halojen iyonlarının inhibisyon etkileri sırasıyla; I > Br⁻ > Cl⁻ > F⁻ şeklinde gösterilir (Ongun, 2011).

En etkili ve verimli inhibitörler, yapılarında π -bağlarına sahip olan organik bileşiklerdir. İnhibitör olarak bir organik bileşiğin verimliliği metal yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon özelliklerine bağlıdır. Bu materyallerin adsorpsiyonu inhibitörler olarak kullanılacak moleküllerin yapısı içerisindeki $-NH$, $-N=N$, CHO , ROH , $R-C=C-R$ vb gibi fonksiyonel grupların girmesinden etkilenir (Türktaş, 2006).

2.13. Literatür Araştırması

Korozif ortamda bulunan malzemelerin dayanıklılığını arttırmak amacıyla birçok yöntem denenmiş ve geliştirilmiştir. Korozyon önleyici yöntemlerden biri olarak kullanılmakta olan inhibitörlerle ilgili olarak da literatürde birçok çalışmaya rastlanmaktadır. Ancak kazan borularında kullanılan 15Mo3 çeliği ile ilgili çok fazla araştırma bulunmamaktadır. Yapılan çalışmalardan bazıları seçilerek aşağıda sunulmuştur.

Altanlar ve Erdem, yapmış oldukları çalışmada kazan besleme ve kazan sularında St 35.8 ve 15Mo3 çeliğinin korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Bu çelikler kazan borularında kullanılmaktadır. Düzenli olarak kazan suyu ve kazan besleme suyu numuneleri alınmış ve bu numunelerde pH, iletkenlik, sertlik, p-alkalite değerleri ile ağırlık kaybı yöntemi ile korozyon hızı ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca Potansiyostat/Galvanostat cihazı ile Tafel eğrileri oluşturulmuştur.

Ağırlık kaybı yöntemi ile St 35.8 ve 15Mo3 kalite çelik boruda ölçülen korozyon hızı değerleri kıyaslandığında St 35.8 çeliğinde daha düşük değerler ölçülmüştür. Tafel eğrileri, 15Mo3 kalite çelik malzemenin azotla doymuş ortamda St 35.8 çeliğinden daha fazla korozyondan etkilendiğini göstermektedir (Altanlar ve Erdem, 2008).

Matheswaran ve Ramasamy, sulu çözelti (sitrik asit çözeltisi) içindeki yumuşak çeliğin korozyonunu kontrol etmek amacıyla ağırlık kaybı yöntemini kullanarak, Piper Nigrum L'nin farklı konsantrasyonlardaki etkinliğini araştırmışlardır.

Sonuçlardan bu bileşiğin inhibisyon etkinliğinin oda sıcaklığında 2 saatlik bir bekleme süresinde konsantrasyona bağlı olarak değişiklik gösterdiği bulunmuştur. Piper Nigrum L'nin 1 N'lik sitrik asit ortamındaki korozyon inhibisyon etkinliğinin 2 N'lik sitrik asit

ortamından daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Oda sıcaklığında inhibitör konsantrasyonunun 7,00 mM'dan 35,04 mM'a artırılmasıyla birlikte inhibisyon etkinliği de artmaktadır. Piper nigrum L. maksimum korozyon önleyici verimi 1 N sitrik asitte %54,89 iken 2 N sitrik asit 50,36% olarak ölçülmüştür. Sonuçlardan Piper Nigrum L.'nin yapı malzemesi olarak kullanılan yumuşak çeliğin korozyonunu önlemek için iyi bir inhibitör olarak kullanılabileceği görülmüştür (Matheswaran ve Ramasamy, 2012).

Zerfaoui, Hammouti, Kertit ve Benkaddour, pH'ı 5 olan sitrik asit çözeltisindeki saf demirin korozyon davranışı üzerine, bazı organik bileşiklerin [Glycine (Gly), D-L Aspartic (Asp), Leucine (Leu), Methionine (Met) ve Arginine (Arg)] inhibisyon davranışlarını incelemişlerdir. Bunun için kütle kaybı, EIS ölçüm ve polarizasyon tekniklerini kullanmışlardır.

30°C sıcaklıkta sitrik asit çözeltisindeki demirin korozyon hızı, 8 saat boyunca ölçülmüştür. Seçilen organik bileşiklerin inhibitör verimleri; Met>Arg>Asp>Leu>Gly şeklinde sıralanmaktadır. En yüksek verim (%96) Methionine için 2×10^{-2} M konsantrasyonunda elde edilmiştir. Söz konusu ortam şartlarında en iyi inhibitörün Met oluşunda, yapısında bulunan radikal gruptaki (R) kükürt (S) atomunun varlığı ve serbest elektron çiftlerinin adsorplanmadaki rolü etkilidir. Leu'nun yapısında bulunan $(CH_3)_2CHCH_2$ grubu sayesinde %24 verimle, inhibisyonunu Gly'den daha çok arttırıcı etki yapmaktadır.

Yapılan deneysel çalışmada Methionine'nin konsantrasyonu arttırıldıkça, katodik akım yoğunluğunda azalma görülmektedir. Bu durumda Methionine, katodik inhibitör davranışı göstermektedir. Metal yüzeyine olan adsorplanma, Temkin izotermine uymaktadır. Sıcaklığın (30-60°C) korozyon hızına etkisi incelenmiş, sıcaklık artışıyla inhibitör veriminde azalma görülmüştür. Arrhenius eşitliğinden yararlanılarak çizilen grafiklerden, inhibitörsüz ortam için aktivasyon enerjisi 28,5 kJ/mol elde edilirken inhibitörlü ortam için 60,6 kJ/mol bulunmuştur. Bu durum, Methionine inhibitörünün demir yüzeyine, kimyasal olarak adsorplandığı şeklinde yorumlanmıştır (Zerfaoui ve diğerleri, 2004).

Oguzie ve Wang, 0,5 M'lık sülfürik asit (H_2SO_4) ortamındaki yumuşak çeliğin korozyonuna, elektrokimyasal teknikler yardımıyla Methionin'in (MTI) inhibisyon etkisini

incelemişlerdir. İki fonksiyonel grup bulunduran ($-NH_2$ ve $-S-CH_3$) inhibitörün inhibisyon mekanizmasının nasıl olduğu/olabileceğini araştırmışlardır.

Potansiyodinamik polarizasyon sonuçlarına göre inhibitör, karma yapıdadır. Ayrıca, çözeltiye KI eklendiğinde MTI'nın inhibisyon etkinliğinin değişimi araştırılmıştır. KI varlığında MTI konsantrasyonu arttıkça inhibisyon etkinliğinin de sinerjistik olarak arttığı gözlenmiştir. Sinerjistik etkinin, I^- iyonlarının ve MTI katyonlarının birbiriyle etkileşerek iyon-çiftlerinin oluşumunun ve metal yüzeyinin kaplanması sonucu olduğu belirtilmiştir. MTI molekülünün sülfürik asit ortamındaki adsorpsiyonu, Langmuir ve Temkin izotermine uymaktadır (Oguzie ve Wang, 2007).

Tizpar ve Ghasemi, sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi içerisindeki Pb–Sb–Se–As alaşımının korozyonunda triptofan, pürolin ve methioninin inhibitör etkilerini incelemek üzere, lineer polarizasyon ve kütle kaybı ölçüm yöntemlerini kullanmışlardır.

$25^\circ C$ 'de H_2SO_4 çözeltisi ortamında kullanılan amino asitlerin 0.1M konsantrasyondaki inhibitör verimlilikleri şöyledir; triptofan > metionin > pürolin

Deney sonuçlarına göre, sıcaklık artışıyla beraber kurşun alaşımının çözünmesi de artmaktadır. Bu yüzden sıcaklık artışıyla amino asitlerin adsorpsiyonu da azalmaktadır. Kurşun alaşımının kütle kaybı, ortama eklenen inhibitörün türüne ve konsantrasyonuna göre değişmektedir. Korozyon verilerine bakıldığında kullanılan amino asitlerin söz konusu ortam şartlarındaki adsorpsiyonu, Langmuir izotermine uygunluk göstermektedir (Tizpar ve Ghasemi, 2006).

Fathi, Badawy ve İsmail, %5 Ni içeren, düşük Ni alaşımı (Cu–5Ni) ve %65 Ni içeren yüksek Ni alaşımının (Cu–65Ni) korozyonunu önlemek üzere doğal yollardan meydana gelen amino asitler seçerek elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), açık devre potansiyel ölçümü ve polarizasyon gibi elektrokimyasal yöntemleri kullanmışlardır.

Alifatik amino asitlerden alanin, glisin ve leusin seçilmiş; asidik amino asitlerden glutamik asit alınmıştır. Sülfür içeren amino asitlerden sistein seçilmiş; ayrıca lisin ve histidin

alınmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri yardımıyla korozyon potansiyeli (E_{cor}) ile korozyon akım yoğunluğu (i_{cor}) bulunmuştur. Polarizasyon deneyleri ve empedans bilgileri yardımıyla da korozyon direnci (R_{cor}) bulunmuştur. Amino asitlerin kullanıldığı ve kullanılmadığı durumlardaki korozyon akım yoğunluğu değerlerinden de inhibisyon verimliliği hesaplanmıştır. Glisin ve sisteinin, korozyon potansiyellerini negatif değerlere kaydırması nedeniyle katodik inhibitör oldukları belirtilmiştir.

Seçilen ortam şartlarında sistein'in adsorpsiyonu, Langmuir İzotermi'ne uymaktadır. Nötral klorür çözeltileri içindeki Cu-5Ni'in korozyonu için sistein amino asidi oldukça iyi bir inhibitördür. Sistein'in Cu-5Ni üzerindeki adsorpsiyonunda hesaplanan serbest enerji - 37,81 kJ/mol'dür. Bu da gösterir ki inhibitörün alaşım yüzeyindeki adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyon şeklinde gerçekleşmektedir (Fathi ve diğerleri, 2006).

Shukla, Singh, Ahamad ve Quraishi, HCl çözeltisi içine daldırılan yumuşak çeliğin korozyonu üzerine, streptomisin'in inhibitör etkisini elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), Tafel polarizasyonu ve kütle kaybı ölçüm yöntemi ile incelemişlerdir. Streptomisin, veba hastalığında ve diğer antitüberküloz ilaçlarıyla beraber tüberkülozun iyileştirilmesi çalışmalarında kullanılmaktadır.

Kütle kaybı yöntemi ile yapılan deneyde görülmüştür ki; 200–500 ppm aralığındaki konsantrasyon değerlerinde streptomisin, HCl çözeltisi içine konulan yumuşak çeliğin korozyonunu engellemektedir.

İnhibitör veriminin maksimum olduğu ortam şartları, 35°C sıcaklıkta, 500 ppm inhibitör konsantrasyonunda görülmüştür. Söz konusu şartlarda streptomisin'in inhibitör verimliliği %88,5 olarak bulunmuştur. İnhibitörsüz ortamda 44,8 mm/y olarak ölçülen korozyon hızı, 500 ppm derişimindeki streptomisin'in eklendiği durumda 5,2 mm/y'a düşmüştür.

Streptomisin inhibitörünün adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu sonucuna varılmıştır. Tafel eğrilerinden, streptomisin konsantrasyonun artmasıyla korozyon akımının azaldığı görülmüş ve korozyon potansiyeli (E_{cor}) değerinde önemli bir değişim olmadığından, inhibitörün karma inhibitör olduğuna karar verilmiştir (Shukla ve diğerleri, 2009).

Deng, Li ve Fu, sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi içindeki çeliğin korozyonunun kontrolü için, Nitrotetrazolium Mavi Klorit (NTBC) inhibitörünün davranışlarını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, potansiyodinamik polarizasyon, kütle kaybı ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılarak, 0,5 M'lık H_2SO_4 içindeki soğuk ve şekillendirilmiş çeliğin (CRS) üzerindeki NTBC'nin inhibitör etkisi araştırılmıştır.

N-heterosilik bileşikler molekül yapılarında üçlü veya birleşik çiftli bağlar bulundurulur. aromatik halkalarının yanında, nitrojen hetero atomları vasıtasıyla da çeliğin yüzeyine adsorplanabilmektedirler. N-heterosilik bileşikler ayrıca asidik ortamlarda çok etkili korozyon inhibitörü olarak da bilinmektedirler. Ayrıca molekülde bulunan elektronegatif atomların ve aromatik sistemlerin sayısı ne kadar çoksa N-heterosilik organik inhibitörü için inhibitör etkinliği de o kadar iyidir.

NTBC konsantrasyonu 0 mM'dan 0,1 mM'a çıkarıldığında korozyon hızı, 20.18'den 0.87 g m⁻² h⁻¹'e kadar azalmıştır. Bu da göstermektedir ki; NTBC inhibitörünün metal yüzeyindeki adsorpsiyon alanı, inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla artmaktadır. İnhibitör konsantrasyonu, 0.04 mM değerine geldiğinde, inhibitör konsantrasyonu arttırılsa bile korozyon hızında önemli bir değişim görülmemektedir. İnhibitör etkinliğinin maksimum değeri, 0,1 mM konsantrasyonunda %95.7 olarak hesaplanmıştır.

Dolayısıyla elde edilen sonuçlar, NTBC'nin 0.5 M'lık H_2SO_4 çözeltisindeki CRS için iyi bir inhibitör olduğunu göstermektedir. İnhibitörün CRS yüzeyindeki adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır. NTBC inhibitörü varlığında E_{cor} değerinin çok fazla değişmemesi, NTBC'nin karma inhibitör gibi davrandığını göstermektedir (Deng ve diğerleri, 2010).

Döner, Solmaz, Özcan ve Kardaş, sülfürik asit çözeltisine bırakılan yumuşak çeliğin korozyonunu kontrol etmek için korozyon inhibitörü olarak da kullanılan tiyazoller elektrokimyasal empedans spektroskopisi, lineer polarizasyon direnci ve potansiyodinamik polarizasyon tekniklerini kullanarak incelemişlerdir.

1 M H_2SO_4 çözeltisi içindeki yumuşak çeliğin korozyon kontrolünde 2-merkaptotiyazolin (2MT) ve 2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadiazol ($2A_5MT$) inhibitörlerinin etkili birer inhibitör oldukları görülmüştür. İnhibitör molekülleri tiyazoller sayesinde metal yüzeyine adsorplanarak, yüzeyde güçlü bir koruyucu film oluştururlar. İnhibitörlerin metal yüzeyine olan adsorpsiyonlarının, Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğu görülmektedir. Her iki inhibitörün de çelik yüzeyindeki adsorpsiyonu, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine transferi düzenli kovalent bağlar oluşturmak üzere kimyasal adsorpsiyon yoluyla ya da yük paylaşımı ile beraber elektrostatik etki ile yani fiziksel adsorpsiyon yoluyla gerçekleşmektedir.

Adsorpsiyon sabitinin (K_{ads}) yüksek olması ve ΔG 'nin negatif olması gösterir ki, tiyazol molekülleri güçlü bir şekilde metal yüzeyine adsorplanmaktadır. SEM ve AFM mikrografik sonuçları inhibitör moleküllerinin, çelik yüzeyinde güçlü koruyucu bir film oluşturduğunu göstermektedir (Döner ve diğerleri, 2011).

Yurt ve Pınarbaşı, 0.1M'lık HCl çözeltisi ortamındaki yumuşak çeliğin korozyonuna, 1,4-Bis(2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi) bütan'ın inhibitör etkisini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada potansiyodinamik polarizasyon yöntemi, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, SEM yöntemi ve lineer polarizasyon elektrokimyasal kuartz kristal mikroterazi yöntemleri kullanılmıştır.

0.1M HCl ortamındaki yumuşak çeliğin korozyonuna inhibitör etkisi araştırılan 1,4-Bis(2-(2-hidroksibenzilidenamino)fenoksi) bütan, bir salisilaldimin Schiff bazıdır. Potansiyodinamik polarizasyon ölçüm sonuçları Schiff bazının, yumuşak çelik için iyi bir inhibitör özelliğinde olduğunu göstermektedir. Kullanılan bileşik, katodik inhibitör davranışı göstermektedir. İnhibitör etkinliği, inhibitör derişiminin artmasıyla beraber artmaktadır. Bu durumun sebebinin söz konusu molekülün, metal yüzeyine adsorpsiyonu olduğu düşünülmektedir. Molekülün metal yüzeyine adsorpsiyonu, Temkin adsorpsiyon izotermine uymaktadır. SEM sonuçları ve elektrokimyasal kuartz kristal mikroterazi sonuçlarına göre, Schiff bazı metal yüzeyine adsorplanmakta ve metali korozyona karşı korumaktadır (Yurt ve Pınarbaşı, 2010).

Çalışkan, Gürten, Keleş ve Bayol, 293 K’de 1,0 M’lık HCl çözeltisi içindeki yumuşak çeliğin korozyonunda (E)-1-(2-hidroksi-5-metoksibenziliden)-3-(2,5-diokzoimidazolin-4-il) üre (ALMS) molekülünün inhibitör davranışlarını araştırmışlardır. Lineer polarizasyon direnci yöntemi, potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve AC-impedans yöntemi kullanılarak yapılan çalışmada, yumuşak çeliğin korozyonunda ALMS molekülünün inhibisyon etkinliği değerlendirilmiştir.

Schiff bazının söz konusu metal yüzeyine adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır. Adsorpsiyon izotermi yardımıyla, termodinamik adsorpsiyon parametreleri olarak bilinen adsorpsiyon denge sabiti ile adsorpsiyon serbest enerjisi değerleri hesaplanmıştır.

İnhibitörsüz ortamdaki i_{cor} değeri $237 \mu A/cm^2$ çıkarken, inhibitör derişimi arttırıldıkça akım yoğunluğu da azalmıştır. ALMS derişimi $1,0 \times 10^{-5}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$, $5,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ M olarak hazırlanan çözeltilerde, i_{cor} değeri sırasıyla 69, 33, 33, 26 ve $19 \mu A/cm^2$ olarak bulunmuştur. ALMS katkısıyla çalışılan tüm çözeltilerde ölçülen akım yoğunlukları, 1,0 M HCl’li ortamdakinden düşük çıkmaktadır. Hem katodik hem de anodik eğrilerden yararlanarak ALMS’nin, HCl’li ortamda katodik inhibitör davranışı gösterdiği sonucuna varılmıştır. İnhibisyon etkinliğinin dağılım aralığı % 71–92 olmuştur (Çalışkan ve diğerleri, 2012).

Ongun Yüce ve Kardaş, yaptıkları çalışmada, 0,1 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğin (YÇ) korozyonuna Rodanin-N asetikaset’in (R-NA), inhibisyon etkisini araştırmışlardır. Farklı derişimlerde hazırlanan R-NA ilaveli çözeltiler için elde edilen akım-potansiyel eğrileri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve lineer polarizasyon direnci (LPR) teknikleri yardımıyla oluşturulmuştur.

Sonuçlar göstermiştir ki R-NA, 0,1 M HCl çözeltisindeki YÇ’nin korozyon hızını yavaşlatmaktadır ve inhibitör derişiminin arttırıldığında inhibitör etkinliği de artmaktadır. İnhibitörün metal yüzeyine olan adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluk göstermiştir. 0,1 M HCl çözeltisine $5,0 \times 10^{-4}$ M, R-NA’nın eklenmesi ile YÇ’in korozyon hızı yavaşlamış ve derişiminin artması ile birlikte inhibitör etkinliği de artmıştır. R-NA

karma inhibitör etkisi oluşturmaktadır. 0,1 M HCl çözeltisindeki $5,0 \times 10^{-3}$ M'lık R-NA'nın metal yüzeyine adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluk göstermiştir. $1,0 \times 10^{-2}$ M'lık R-NA'nın adsorpsiyon denge sabiti ve adsorpsiyon serbest enerjisi değerleri, YÇ yüzeyindeki adsorpsiyonun güçlü bir şekilde ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir (Ongun Yüce ve Kardaş, 2012).

Hosseini, Bahrami ve Pilvar, sülfürik asit çözeltisi içine batırılan yumuşak çeliğin korozyonunda, farklı üç organik bileşiğin inhibisyon etkisini incelemişlerdir. Çalışmada potansiyometrik polarizasyon, SEM ve FTIR spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır. Seçilen inhibitörler, Hosseini ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş olup; 1-((4-chlorophenyl)(2-hydroxynaphtalen-1-yl) (phenyl) urea (CPHU), 1-((2 Hidroksynaphtalen-1-yl) (4 methoxy-phenyl)methyl) urea (HNMU) ve 1-((2-hidroxy naphtalen-1-yl)(phenyl) methyl) urea (HNPU) inhibitörleri ile çalışılmıştır.

Seçilen organik bileşiklerle 8-10 ppm konsantrasyon aralığında çalışılmıştır. Adsorplanmanın Langmuir izotermine uygun olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. K_{ads} , ΔS_{ads} , ΔH_{ads} ve ΔG_{ads} değerleri hesaplanmıştır. Potansiyometrik polarizasyon ölçümü teknikleri ile katodik ve anodik tafel eğimleri, korozyon akım yoğunluğu, inhibitör verimliliği ve korozyon potansiyeli gibi elektrokimyasal parametreler hesaplanmıştır.

İnhibitör konsantrasyonunun artmasıyla korozyon akım yoğunluğunda azalma görüldükçe, buna bağlı olarak inhibitör verimliliği artmaktadır. En yüksek inhibitör verimi %90 ile, CPHU için 8 ppm konsantrasyonda elde edilmiştir. Sıcaklık arttıkça inhibitör veriminin azaldığı, korozyon potansiyelinin ise sıcaklık artışından fazla etkilenmediği gözlenmiştir.

İzoterm grafiklerinden yararlanılarak yapılan hesaplamalarda ΔG_{ads} değeri, -20kJ/mol değerinden küçük çıkmıştır. Bu yüzden adsorplanmanın fiziksel olarak gerçekleştiğine hükmedilmiştir. ΔH_{ads} değeri negatif çıktığından inhibitörlerin metal yüzeyine adsorplanması ekzotermik reaksiyonla olmuştur. ΔS_{ads} değeri, HNMU inhibitörü için pozitif çıkmış yani entropi artmış, HNPU ve CPHU için negatif çıkmış, yani entropi azalmıştır. ΔS_{ads} değerinin negatif olması bu iki inhibitörün reaksiyonlarının ekzotermik olması, ΔH_{ads} ve ΔG_{ads} değerlerinin daha negatif olması ile ilgilidir (Hosseini ve diğerleri, 2010).

Maayta ve Al-Rawashdeh, HCl çözeltisi içine konulan alüminyumun korozyonunda Sulfonic acid (SA), Alkly Sulfate (SAS) ve Sodium Cumene Sulfonate (SCS) gibi organik bileşikler için inhibisyon etkilerini araştırmışlardır. Çalışmada potansiyometrik polarizasyon yöntemi ile ağırlık kaybı yöntemi kullanılmıştır. Bu iki teknikte kıyaslanabilir sonuçlar elde edilmiştir.

Deneysel çalışmada kullanılan organik bileşiklerin inhibitör verimliliği $SAS < SCS < SA$ şeklindedir. Kütle kaybı tekniği sonuçlarında inhibitör verimliliğinin inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla birlikte arttığı, korozyon ortamının da konsantrasyon artışıyla birlikte azaldığı gözlenmiştir. Sıcaklık artışı ile birlikte inhibitör etkinliği düşmekte ve inhibitörün metal yüzeyine kaplanması azalmaktadır.

İnhibitörün yapısındaki hetero atomlar (kükürt, fosfor, oksijen, azot gibi), üçlü bağlar ve aromatik halkalar adsorplanmayı artırır. İnhibisyon etkinlikleri şu şekildedir; oksijen < azot < kükürt < fosfor. Adsorpsiyon, Temkin adsorpsiyon izoterminde uygundur (Maayta ve Al-Rawashdeh, 2004).

El-Shafei, Moussa ve El-Far, 0,1 M NaCl çözeltisindeki alüminyumun çukurcuk korozyonunda bazı α -amino asitlerin inhibitif etkilerini, potansiyostatik teknikler yardımıyla incelemiştir. İncelenen inhibitörlerde çukurcuk potansiyeli (E_p) ve koruma potansiyeli (E_{pp}) daha negatif değerlere kaymaktadır. İnhibitörlerde etkinlik sıralaması şu şekildedir; Arginine > Histidine > Glutamine > Asparagine > Alanine > Glycine.

İnhibitör verimliliklerinde gözlenen farklılık, bileşiklerin yapısından, moleküldeki adsorpsiyonun gerçekleştiği aktif kısımların farklılıklarından, molekülün boyutundan ya da adsorpsiyonun çeşidinden ileri gelmektedir. İnhibitör verimi en yüksek çıkan Arginine'in yapısında bulunan radikal grupta, primer ve sekonder amin grupları yer almaktadır. Bu gruplarda iki azot atomunun bulunması ve Arginine'in yüksek molekül ağırlığına sahip olması, en etkili inhibitör olmasına sebep olmuştur. Histidine amino asidinin radikal grubunda yer alan sekonder amin grubunda, tek azot atomu bulunmaktadır. Histidine yapısında yer alan radikal grubun şekli halka gibidir. Halka şeklinde olması yüzeye

tutunmayı zorlaştırmıştır. Dolayısıyla düz zincir yapısında radikal grup bulunduran Arginin'e göre inhibitif etkisi daha az olmuştur. Ayrıca Histidine'in molekül ağırlığı, Arginine göre daha düşüktür. Bu yüzden inhibisyon etkinliğinin de Arginine'e göre daha düşük çıkmasına sebep olmuştur. Radikal grupta yer alan Glutamine'in molekül ağırlığı düşüktür. Ayrıca primer amin grubunda da tek azot atomu bulundurmaktadır. Bu yüzden Histidin'e göre daha düşük inhibisyon etkisi oluşturmaktadır. Diğer amino asitlere bakıldığında, verimlerinin düşük çıkmasında radikal gruplarındaki adsorpsiyon için aktif kısımların yokluğu ve molekül ağırlıklarının düşük olması etkili olmuştur (El-Shafei ve diğerleri, 1997).

Seifzadeh, Ashassi-Sorkhabi ve Ghasemi yapmış oldukları çalışmada, 1M HCl + 1M H₂SO₄ çözeltisi içine konulan alüminyumun korozyonunda Alanin, Leusin, Valin, Metionin, Tryptophan ve Prolin gibi inhibitörlerin etkisini araştırmışlardır. Ağırlık kaybı, SEM ve polarizasyon tekniklerini kullanarak 25 °C'de 1 M HCL + 1 M H₂SO₄ karışımı içindeki amino asitler için çıkan verimler; Alanine < Valine < Leucine < Proline < Methionine < Tryptophan şeklindedir.

Amino asitlerin yapısındaki S-CH₃ grubunun, aromatik halkaların ve uzun zincirli alifatik gruplarının bulunması, inhibisyonu artırıcı yönde etki yapmıştır. Tryptophandaki aromatik halka, alüminyum yüzeyindeki adsorpsiyonu arttırmaktadır. Methioninin yapısındaki kükürt (S) ve alifatik zincir, Leucine, Alanin ve Valindeki polar olmayan zincir ile fonksiyonel grupların büyük olması inhibisyonu arttırmıştır.

Aktivasyon enerjileri düşük çıkmıştır. Bu da adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon şeklinde gerçekleştiğini göstermektedir. İnhibisyonun adsorpsiyonundan, Frumkin ve Langmuir İzotermlerine uyduğu görülmüştür (Seifzadeh ve diğerleri, 2005).

Emregül ve Havyalı yaptıkları çalışmada, 2 M HCl ortamındaki çelik elektrodu üzerine bazı Schiff bazlarıyla çalışmışlardır;

4-hidroksi-3-metoksi benzaldehit (vn)

4-amino-1,5-dimetil-2-fenil-1,2-dihidro-pirazol-3-fenazon (phz)

4-((4-hidroksi-3-hidroksimetil-benziliden)-amino)-1,5-dimetil-2-fenil-1,2dihidropirazol-3-fenazon (phv)

Schiff bazlarının inhibitör etkinlikleri $phv > phz > vn$ şeklinde sıralanmaktadır. Phv bileşiğindeki (-OCH₃) elektron salıcı gruptur. Bu nedenle (-C=N) bağındaki azot üzerinde elektron yoğunluğu artar. Elektron yoğunluğu arttıkça inhibisyon derecesi artar. Moleküldeki π elektronlarının sayısı adsorpsiyon reaksiyonlarında belirleyici faktördür (Emregül ve Havyalı, 2006).

Bammou, Belkhaouda, Salghi, Benali ve Zarrouk, sülfürik asit çözeltisi içinde karbon çeliğinin korozyonuna, korozyon inhibitörü olarak kullanılan doğal olarak oluşmuş *Chenopodium ambrosioides* (CAE) ekstresinin etkisini ağırlık kaybı, potansiyodinamik ve empedans spektroskopisi (EIS) ölçüm yöntemleri ile incelemişlerdir. Deney sonuçlarına göre, 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi içinde test edilen metal için iyi bir inhibisyon etki gözlenmiştir. Artan inhibitör konsantrasyonu ile koruma etkinliği (% 94 verim) artmaktadır. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmalarına göre CAE bir katodik inhibitör olarak davranmaktadır. EIS sonuçları, *Chenopodium ambrosioides* ekstraktının karbonlu çelik yüzeyi üzerinde bir koruyucu tabaka oluşumuna yol açtığını göstermektedir. Verim sıcaklıkla azalır. *Chenopodium ambrosioides* ekstresi adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur (Bammou ve diğerleri, 2014).

3. MATERYALLER ve METOD

3.1. Kullanılan Maddeler

- ❖ Çalışma Elektrodu (15Mo3 Çeliği)
- ❖ Platin Elektrot
- ❖ Standart Kalomel Elektrot (SCE)
- ❖ % 1'lik sitrik asit
- ❖ % 1'lik H₂SO₄
- ❖ Saf Su
- ❖ Çeşitli Amino asitler (D-Valine, L-Arginine, L-Cystine, N-Acetyl-L-Cysteine, L-Asparagine-Monohydrat, Oxalic Acide Dehydrate, L-Cystein Hydrochloride Monohydrate, L-Aspartic Acid, DL-Aspartic Acide, D-Alanine, DL-Methionine, L-Methionine, L-Leucin, D-Phenylalanine)

3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

- ❖ Korozyon Hücresi: 400 mL'lik Beher
- ❖ Taramalı Potansiyostat
- ❖ Dijital Multimetre DM - 7241
- ❖ Bilgisayar
- ❖ Termostatlı Isıtıcıli Manyetik Karıştırıcı
- ❖ Su Zımparası

3.3. Deneyde Kullanılan Elektrotların Hazırlanması

Deneylerde, çalışma elektrodu olarak EÜAŞ Termik Santrallerinin kazan borularında kullanılan 15Mo3 çeliği kullanılmıştır. 15Mo3 çeliğinin kimyasal bileşimi, Çizelge 3.1'de verilmiştir. Geri kalan içeriği demir oluşturmaktadır.

Çizelge 3.1. Çalışma elektrodu olarak kullanılan 15Mo3 çeliğinin kimyasal bileşimi

15Mo3	C	Si	S	P	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Al
STANDART DEĞERİ (%)	0,12 0,20	Max 0,35	Max 0,025	Max 0,030	0,40 0,90	Max 0,30	Max 0,30	0,25 0,35	Max 0,30	Max 0,05
NUMUNE ADI	SONUÇLAR (%)									
KAZAN BORUSU	0,19	0,27	0,011	0,005	0,72	0,14	0,21	0,25	0,14	0,02

Yapılan çalışmada üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Bu elektrotların hazırlanışları; Çalışma elektrodu için, Termik Santral kazan borularından alınıp tornadan geçirilerek hazırlanan silindir şeklindeki 15Mo3 çeliği, 2,5 mm'lik bakır tel ile birleştirilmiştir. Ardından sağlamlığı ve elektrik akımını iletip iletmediği de kontrol edilmiştir.

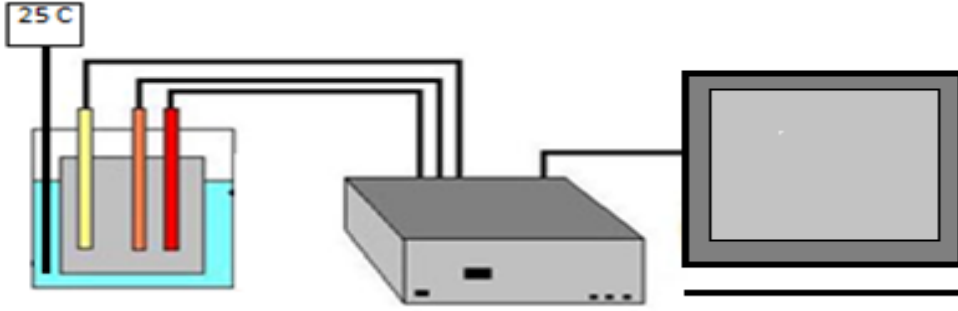
Bakır tel ile birleştirilen çelik, silindir şeklindeki bir plastik kaba yerleştirilerek silindir kap, elektriği iletmeyen polyester reçinesi ile doldurulmuştur. Reçinenin tam olarak donduğundan emin olduktan sonra reçine ile kaplanmış olan numune, reçinenin döküldüğü plastik kaptan çıkarılmıştır. Reçinenin içindeki çeliğin yüzey alanı 1,097cm² olarak belirlenmiştir. Su zımparası yardımıyla zımparalanarak saf sudan geçirilip kurutulmuştur.

Platin levha elektrodu için; 1 cm²'lik yüzey alanındaki Pt levhaya, Pt tel kaynatılarak, potansiyostat cihazına bağlanabilmesi için Cu tele lehimlenmiş ve elektrokimyasal ölçümlerde karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Daha sonra platin telin üzerindeki cam eritilerek, bakır tel ile çözeltinin teması kesilmiştir.

Referans elektrot için; standart kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır.

3.4. Deneylerin Yapılışı

Isıtıcı ceketli reaktör içine, cam beher koyularak deney hücresi hazırlanmıştır. Potansiyostatik yöntemle akım potansiyel eğrilerinin elde edilebilmesi için kullanılan düzenek Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Deney düzeneği

15Mo3 çeliğinden hazırlanan çalışma elektrodu, referans elektrot olarak kalomel elektrot ve karşıt elektrot olarak kullanılan platin levha elektrot beherin içerisine yerleştirilerek üçlü elektrot sistemi kurulmuştur. Platin elektrot ile çalışma elektrodunun yüzeyleri, karşılıklı gelecek şekilde belirli bir uzaklıkta, kalomel elektrot da çalışma elektroduna yakın ve aynı hizada olacak şekilde yerleştirilmiştir. Potansiyostatın ilgili klipsleri, elektrotlara bağlanıp devre kurulmuştur.

Benzer ve tekrarlanabilir sonuçları elde edebilmek için, yapılan her bir deneyde çözelti içindeki elektrotlar sabit tutulmaya çalışılmıştır. Öncelikle, balon jodede damıtık suyla hazırlanan kütlece %0,5'lik, %1'lik, %2'lik ve %5'lik sitrik asit çözeltileri bir behere alınmıştır. Deneyler, inhibitörsüz olarak ve sonra da değişik konsantrasyonlarda inhibitörlü olarak 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda, atmosfere açık olarak yapılmıştır. Aynı deneyler, kütlece %1'lik H₂SO₄ çözeltisi ortamında da tekrar edilmiştir. Ayrıca ikili inhibitör karışımları ile de çalışılmıştır.

Sıcaklık, termostatlı manyetik karıştırıcı yardımıyla istenilen değerde sabit tutulmuştur. Deneyde kullanılan inhibitör konsantrasyonları da, 250 ppm–5000 ppm aralığında değiştirilmiştir. Çalışma elektrodunun potansiyeli, kalomel elektrota karşı ölçülerek, -300 mV ile +300 mV potansiyelleri aralığında tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle korozyon hızları ve ardından inhibitör verimleri belirlenmiştir. Yapılan deneyler, tekrarlanabilir sonuçlar elde edebilmek için en az üç defa tekrarlanmıştır.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmada sitrik asit çözeltisindeki 15Mo3 çeliğinin, potansiyostat cihazı yardımıyla tafel ekstrapolasyonu yöntemi kullanılarak, korozyon akım değerleri hesaplanmıştır. Deneylerde, 15Mo3 çeliğinin korozyonunu önlemek için kütlece %1'lik sitrik asit çözeltisine çeşitli amino asitler eklenmiştir. Farklı sıcaklıklardaki korozyon davranışlarını incelemek için de daha çok kazan borularında kullanılan 15Mo3 çeliğinin sıklıkla karşılaşılabileceği 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklık değerleri seçilmiştir.

Öncelikle, kütlece %0,5'lik, %1'lik, %2'lik ve %5'lik sitrik asit çözeltilerinde inhibitörsüz olarak 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda, potansiyel ve korozyon akım değerleri belirlenmiştir.

Değişen ortam şartlarına göre inhibisyon davranışlarını gözlemleyebilmek amacıyla, kütlece %1 sitrik asit çözeltisi ortamında yapılan çalışmanın ardından, ortam şartları değiştirilerek aynı çelikle çalışılmaya devam edilmiştir. %0,5, %2 ve %5'lik sitrik asit çözeltisi ortamında değişik sıcaklıklarda (inhibitörsüz ortamda) 15Mo3 çeliğinin korozyon parametreleri hesaplanmıştır.

Daha sonra 25°C sıcaklıkta 1000 ppm konsantrasyonda çeşitli amino asitler ile çalışılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlardan yola çıkarak inhibitör etkinlikleri hesaplanmış, verimi % 50'nin üzerinde olan amino asitler seçilerek, deneylere devam edilmiştir.

1000 ppm inhibitör konsantrasyonunda yapılan çalışmalarda, D-Valine, L-Arginine, N-Acetyl-L-Cysteine, L-Asparagine-Monohydrat, D(-)-Mandelic Acid, L-Cystein Hydrochloride Monohydrate, L-Aspartic Acid, DL-Methionine, L-Leucin, D-Phenylalanine, L-Histidin, L-Methionine amino asitleri kullanılmıştır. N-Asetil-L-Cystine, L-Cystinehydrochloride monohydrate, L-Cystine, L-Asparticacid, DL-Aspartic acide ile %50 ve %50'nin üzerinde verim yakalanmıştır.

Söz konusu beş inhibitörle %1'lik sitrik asit çözeltisinde 1000 ppm-5000 ppm aralığındaki farklı konsantrasyonlarla çalışılarak en verimli konsantrasyon değerinde farklı sıcaklıklar için aynı deneysel çalışmalar devam ettirilmiştir. İnhibisyonun adsorpsiyonla gerçekleştiği

varsayılmış ve çalışılan her inhibitörde, adsorpsiyon izotermi çizilerek metal yüzeyindeki inhibitör adsorpsiyonunun, hangi izoterme uygun olduğuna karar verilmiştir.

Aynı çalışma kütlece %1'lik H₂SO₄ çözeltisi ortamında da yapılmıştır. Daha sonra %1'lik sitrik asit ortamında farklı inhibitörlerin karışımlarıyla da çalışılmış ve inhibitör verimleri hesaplanmıştır.

Kimyasal reaksiyonlarda korozyon hızının sıcaklıkla değişimi, Eşitlik 4.1'deki gibi Arrhenius eşitliğiyle verilir.

Arrhenius Eşitliği:

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

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

I = Korozyon hızı (A)

E_a = Aktivasyon enerjisi (J/mol)

T = Sıcaklık (K)

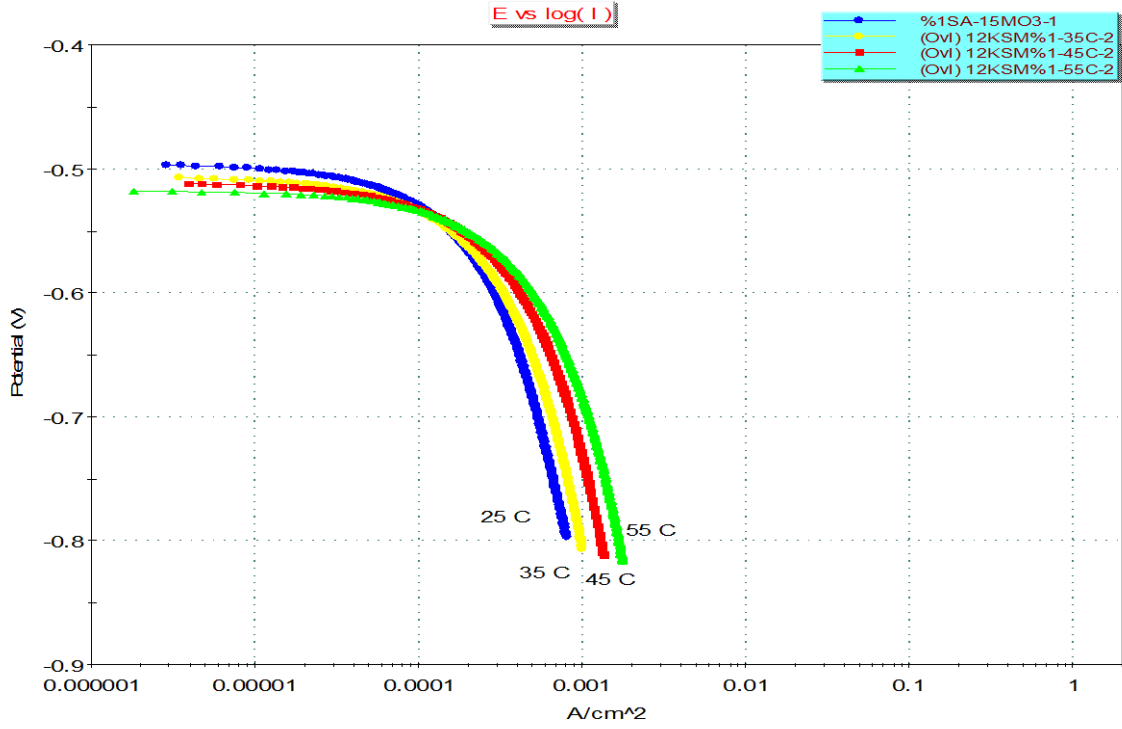
k = Sabit

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

$\ln I - 1/T$ grafiğinin eğimi, aktivasyon enerjisini verir. 15Mo₃ çeliğinin korozyonu ile ilgili olarak, aktivasyon enerjisinin belirlenebilmesi için çizilen $\ln I - 1/T$ grafiğinin eğiminden E_a bulunmuştur.

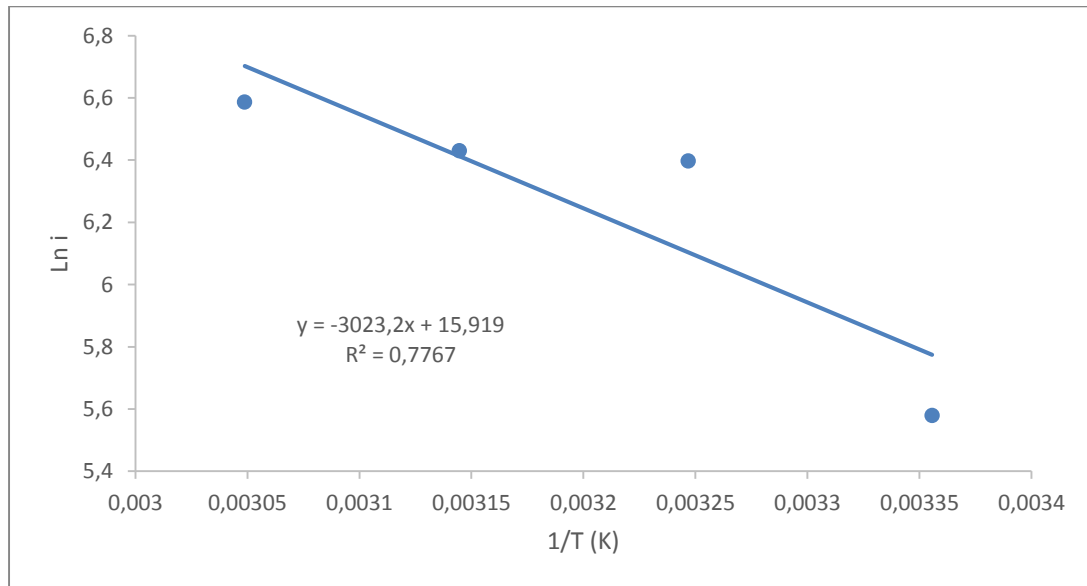
4.1. 15Mo₃ Çeliğinin %1 Sitrik Asit Çözeltisindeki Korozyon Parametreleri

Yapılan çalışmada kullanılmak üzere, elektrik üretim santrallerinin kazan borularında kullanılan 15Mo₃ çeliği seçilmiştir. %1'lik sitrik asit çözeltisine batırılan 15Mo₃ çeliği için korozyon tayininde, değişken parametre olarak sıcaklık ve konsantrasyon seçilmiştir.



Şekil 4.1. Kütlece %1 sitrik asit içindeki 15Mo3 çeliğinin farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

%1'lik sitrik asit çözeltisindeki çeliğin inhibitörsüz ortamdaki katodik polarizasyon eğrileri, 25°C-55°C aralığında Şekil 4.1'deki gibi görülmektedir.



Şekil 4.2. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisinde $\ln i - 1/T$ grafiği

Arrhenius denkleminde yararlanarak çizilen $\ln i - (1/T)$ grafiği Şekil 4.2’de verilmiştir. Grafiğin eğiminden inhibitörsüz ortamdaki aktivasyon enerjisi 25,1kJ/mol olarak bulunmuştur.

Değişen ortam şartlarına göre inhibisyon davranışlarını gözlemleyebilmek amacıyla, kütlece %1’lik sitrik asit çözeltisi ortamında yapılan çalışmanın ardından %0,5, %2 ve %5’lik sitrik asit çözeltisi ortamında değişik sıcaklıklarda (inhibitörsüz ortamda) 15Mo3 çeliğinin korozyon parametreleri hesaplanmıştır.

%0,5’lik, %2’lik ve %5’lik sitrik asit çözeltileri içinde elde edilen tafel eğrileri ve bunlar için çizilen $\ln i - (1/T)$ grafikleri de Ek-2’de, bu grafiklerle belirlenen E_{cor} ve i_{cor} değerleri de Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kütlece %0,5, %1, %2 ve %5’lik sitrik asit çözeltisi ortamında değişik sıcaklıklarda (inhibitörsüz ortamda) 15Mo3 çeliğinin korozyon parametreleri

Sıcaklık	0,5%		1%		2%		5%	
°C	I_{corr} (μA)	E(mV)	I_{corr} (μA)	E(mV)	I_{corr} (μA)	E(mV)	I_{corr} (μA)	E(mV)
25	165	-509,1	265	-496,9	602	-486,5	603	-471,7
35	190	-517,8	600	-506,6	695	-492,5	715	-476,7
45	325	-522,1	620	-510,9	925	-497,7	1020	-481,5
55	425	-580,4	725	-518,4	1010	-500,8	1525	-486,2

%0,5’lik, %1’lik, %2’lik ve %5’lik sitrik asit çözeltisi içindeki 15Mo3 çeliğinin korozyon akım değerlerinde, sıcaklık artışıyla paralel bir artış görülmektedir. %0,5, %1, %2 ve %5’lik sitrik asit çözeltilerinde konsantrasyon arttıkça korozyon akım değerleri de artmaktadır.

%0,5’lik, %1’lik, %2’lik ve %5’lik sitrik asit çözeltileri için belirlenen E_a değerleri sırasıyla, 27,34kJ/mol, 25,1kJ/mol, 14,95kJ/mol ve 25,37kJ/mol olmuştur.

4.2. 1000 ppm İnhibitör İçeren Kütlege %1'lik Sitrik Asit Çözeltisi İçindeki İnhibitör Verimleri

15Mo3 çeliğinin korozyonu önlemek amacıyla, yapılan çalışmalarda inhibitör olarak kullanılan amino asitler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Deneysel Çalışmalarda kullanılan amino asitlerin kimyasal formül ve molekül ağırlıkları

No	İnhibitör Adı	Kimyasal Formülü	MolekülAğırlığı (g mol ⁻¹)
1	DL-Methionine (DL-Meth)	C ₅ H ₁₁ NO ₂ S	149,21
2	L-Arginine (L-Arg)	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	174,20
3	L-Asparagine Monohydrate (L-Asn-OH·H ₂ O)	C ₄ H ₈ N ₂ O ₃ ·H ₂ O	150,13
4	D(-)-Mandelic Acid	C ₈ H ₈ O ₃	152,14
5	D-Valine(D-Val)	C ₅ H ₁₁ NO ₂	117,15
6	L-Leucin (L-Leu)	C ₆ H ₁₃ NO ₂	131,17
7	D-Phenylalanine (D-Phe)	C ₉ H ₁₁ NO ₂	165,19
8	N-Acetyl-L-Cysteine (ACC, NAC, NACYS, Acetylcysteine)	C ₅ H ₉ NO ₃ S	163,20
9	L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate (L-Cysteine HCl H ₂ O)	C ₃ H ₇ NO ₂ S·HCl·H ₂ O	175,64
10	L-Aspartic Acid (L-Asp)	C ₄ H ₇ NO ₄	133,11
11	L-Methionine (L-Meth)	C ₅ H ₁₁ NO ₂ S	149,21
12	L-Histidine (His)	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂	155,15
13	D-Alanine (D-Ala)	C ₃ H ₇ NO ₂	89,09
14	L-Cystine (L-Cys ₂)	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ S ₂	240,30
15	DL-Aspartic Acid (DL-Asp)	C ₄ H ₇ NO ₄	133,11
16	Oxalic Acide Dehydrate	C ₂ H ₂ O ₄ · 2H ₂ O	126,07

Yapılan çalışmada, sitrik asit içerisindeki çeliğin değişik sıcaklık ve değişik konsantrasyondaki korozyon akım değerleri belirlendikten sonra çelik üzerindeki korozif etkiyi azaltması beklenen inhibitörlerle çalışılıp verim hesabı yapılmıştır. Çizelge 4.3'de

25C° sıcaklık ve %1'lik sitrik asit ortamında 15Mo3 çeliğinin 1000 ppm'lik inhibitör ilavesiyle oluşan korozyon akım ve potansiyel değerleri ile hesaplanan inhibitör verimleri görülmektedir

Çizelge 4.3. Kütlece %1 sitrik asit ortamında 25°C sıcaklıkta 1000 ppm sabit amino asit konsantrasyonunda 15Mo3 çeliğinin korozyon parametreleri

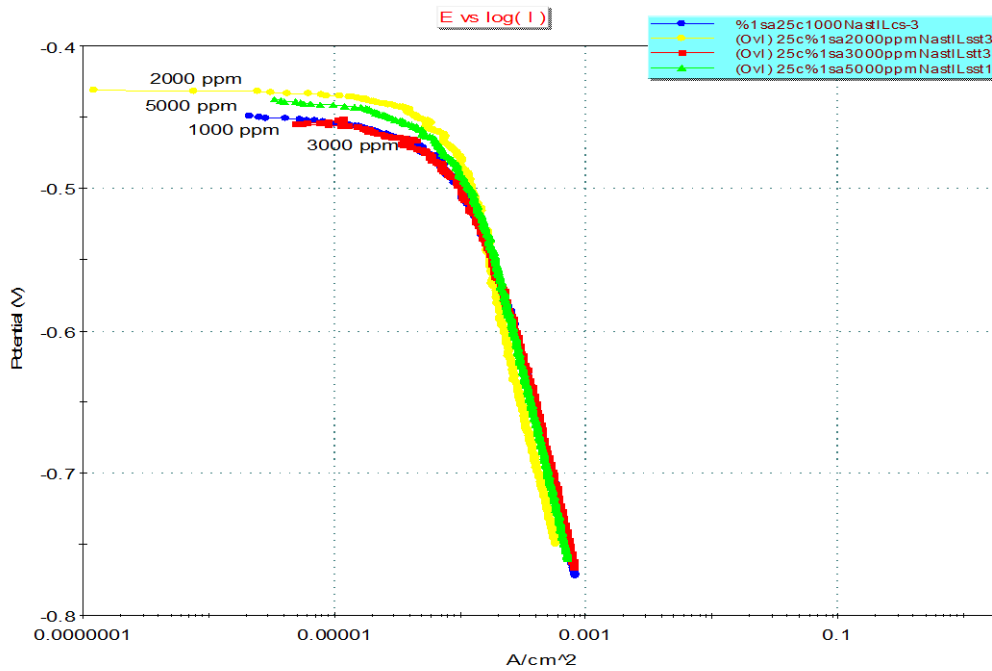
1000ppm	25C % 1 sitrik asit		
İnhibitör	Icorr (µA)	E(mV)	Verim(%)
İnhibitörsüz	265	-496,9	
DL-Methionine	210	-494,3	21
L-Arginine	200	-491,9	25
L-Asparaginmonohydr	230	-500,9	13
D-Mandelic acid	255	-498,3	4
D-Valine	233	-495,1	12
L-Leucin	235	-501,9	11
D-Phenyl alanine	215	-500,4	19
N-Asetil-L-Cystine	80	-498,3	69
L-Cystine hydrochloride monohydrate	95	-436,4	64
L-Asparticacid	130	-432,5	51
L-Methionine	205	-489,1	23
L-Histidin	215	-504,3	19
D-Alanine	195	-501,5	26
L-Cystine	95	-433,7	64
DL-Aspartic acide	133	-483,7	50
Oxalic acid dihydrate	265	-505,1	0

En yüksek verime %69 ile N-Asetil-L-Cystine inhibitöründe ulaşılmıştır. N-Asetil-L-Cystine'i %64 verimle L-Cystine hydrochloride monohydrate ve L-Cystine, onu da % 51 verimle L-Asparticacid takip etmektedir. DL-Aspartic acide için ise verim % 50 olarak hesaplanmıştır. %50 ve üzerinde verime sahip olan inhibitörlerle daha ayrıntılı çalışma yapılmıştır. Bu amaçla konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak inhibitör veriminin değişimi incelenmiştir.

4.2.1. N-Asetil-L-Cystine inhibitörü

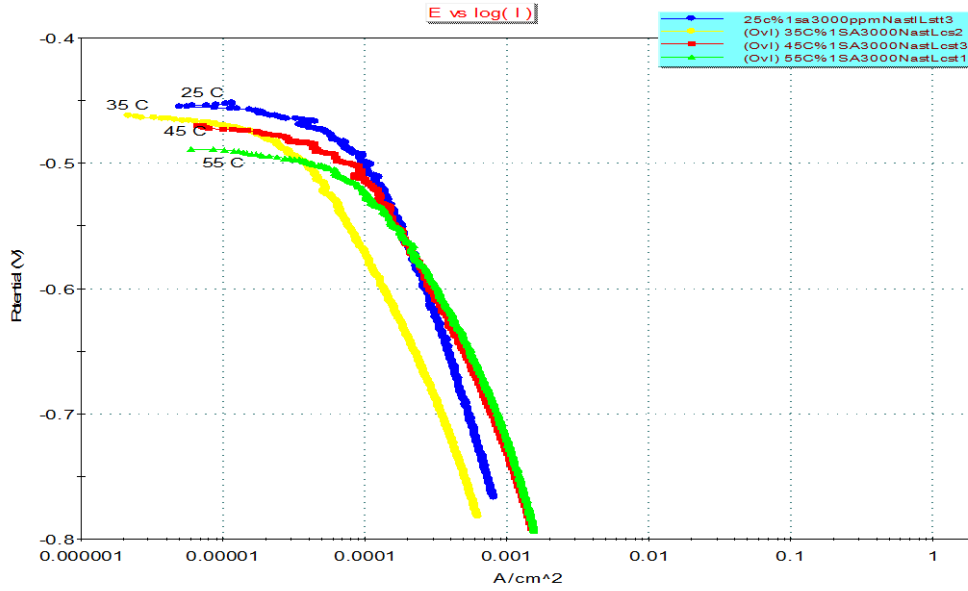
15Mo3 çeliğinin kütlece % 1 sitrik asit çözeltisinde kullanılan inhibitörlerin inhibisyon etkinliklerinin öncelikle konsantrasyonla değişimini gözlemleyebilmek için; 25°C sabit sıcaklıkta 1000ppm, 2000ppm, 3000ppm ve 5000ppm konsantrasyonlarındaki N-Asetil-L-Cystine inhibitörü ilave edilerek çalışılmıştır. Sonra inhibitif etkinin sıcaklıkla değişimini gözlemleyebilmek için; verimin yüksek olduğu en düşük konsantrasyon değeri seçilerek, sabit konsantrasyonda 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarında deneyler yapılmıştır.

İnhibitör etkinliğinin, konsantrasyonla değişimini gözlemleyebilmek adına ortama, 25°C’de 1000 – 5000 ppm konsantrasyonları arasındaki konsantrasyonlarda N-Asetil-L-Cystine ilave edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda yapılan potansiyostatik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri, sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.3. Kütlece % 1 sitrik asit çözeltisi içerisinde N-Asetil-L-Cystine'in 25°C sabit sıcaklıkta, farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Sonuçlardan görülebildiği gibi, verimin yüksek olduğu en düşük konsantrasyon değeri 3000 ppm'dir. Bundan sonraki çalışmada, bu konsantrasyon değeri sabit alınarak farklı sıcaklık değerlerindeki inhibitif etkiler incelenmiştir.



Şekil 4.4. Kütlece % 1 sitrik asit çözeltisi içerisinde N-Asetil-L-Cystine için 3000 ppm sabit konsantrasyonda, sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

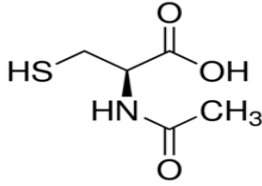
Kütlece % 1 sitrik asit ortamındaki N-Asetil-L-Cystine için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri Çizelge 4.4'de görülmektedir.

Çizelge 4.4. Kütlece % 1 sitrik asitortamında N-Asetil-L-Cystine için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
N-Asetil-L-Cystine	25 °C			35 °C			45 °C			55 °C		
	Icorr (μA)	E(mV)	İV(%)	Icorr (μA)	E(mV)	İV(%)	Icorr (μA)	E(mV)	İV(%)	Icorr (μA)	E(mV)	İV(%)
1000ppm	83	-498,3	69									
2000ppm	73	-438,8	72									
3000ppm	70	-445,8	74	135	-472,3	73	185	-471,2	65	210	-482,4	65
5000ppm	68	-438,3	74									

Çizelge 4.4’de görüleceği üzere; inhibitör konsantrasyonu arttıkça 3000 ppm’e kadar korozyon hızı, korozyon akımındaki azalışla birlikte azalmış, sonrasında önemli bir değişim gözlenmemiştir. En yüksek verim 3000ppm konsantrasyonda %74 olarak elde edilmiştir.

İnhibitör etkinliğinin, sıcaklıkla değişimini gözlemleyebilmek için, 3000 ppm’de sırasıyla 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda sıcaklık artışıyla beraber korozyon hızının arttığı ve buna bağlı olarak da inhibitör veriminin düştüğü gözlenmiştir. İnhibitör etkinlikleri, %70’in üzerinde olup; en yüksek verim %74 ile 25°C sıcaklıkta bulunmuştur. Bu inhibitörün bu ortamda elektrodun korozyon potansiyellerinde, konsantrasyona bağlı olarak bazı sapmalarla birlikte pozitif değerlere kaydığı görülmektedir. Bu durum N-Acetyl-L-Cysteine amino asidinin bu şartlarda anodik inhibitör olarak davrandığını göstermektedir. N-Acetyl-L-Cysteine inhibitörünün formülü aşağıdaki gibidir.

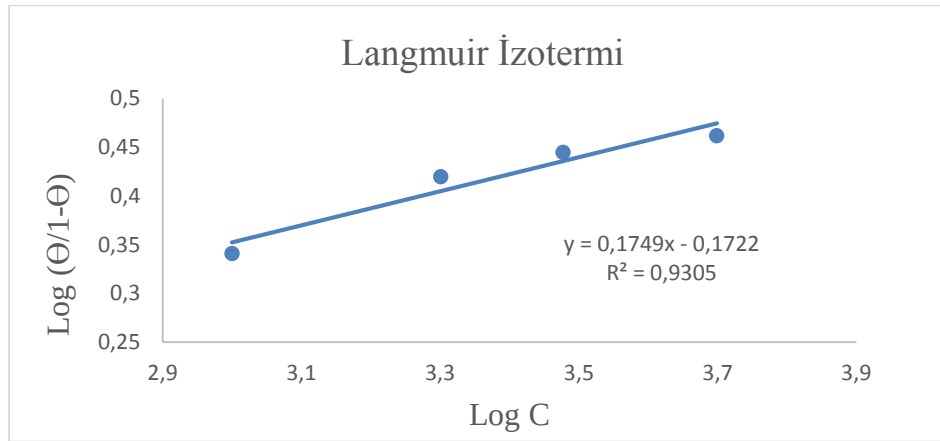


N-Acetyl-L-Cysteine’in yapısında fonksiyonel grup olarak karbonil grubuna tek bağ ile bağlanmış metil grubu içeren, asetil grubu bulunur. Bu fonksiyonel grup da azot atomuna bağlanmıştır. Ayrıca bu amino asit, karbon atomuna tek bağ ile bağlanan –SH, amino ve karboksil gruplarından oluşur.

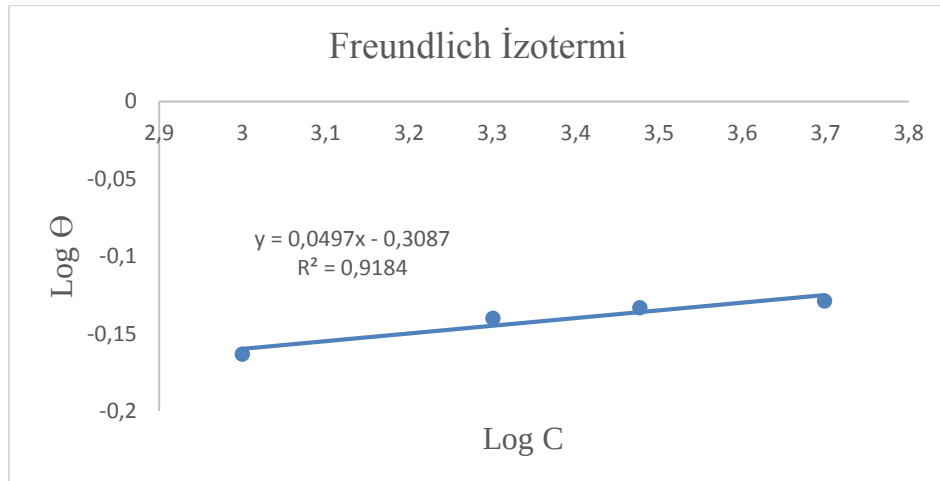
Daha öncede bahsedildiği gibi; yapıdaki yan gruplar, yüzey alanını genişletmiş ve adsorplanma daha da kolaylaşmıştır. Deneysel sonuçlar organik molekülün yapısında bulunan fonksiyonel grupların, inhibitör etkinliğini artırdığını göstermektedir. Organik molekülde -OH, -CHO, -CN-, -SN, -CO, -NH₃, -SO₃ gibi gruplar, çift bağ ya da ortaklanmamış elektronlar varsa, madde ile metalin kolayca etkileşeceği sıfır yük potansiyelini değiştirerek etkinliği artırdığı bilinmektedir (Aydoğdu, 2010, Ongun, 2011; Özcan, 2005)

Ayrıca, amino grubuna bağlanmış bulunan asetil ($-\text{COCH}_3$) grubunun oluşu karbonil gruptaki oksijenin, metal yüzeyiyle etkileşimi sonucunda N-Acetyl-L-Cysteine inhibitörünün adsorpsiyonunu arttırmıştır (Morad, 2005).

N-Acetyl-L-Cystein inhibitörü için çizilmiş Langmuir ve Freundlich izotermi, Şekil 4.5’de ve Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.5. Kütlece %1’lik sitrik asit çözeltisindeki N-Acetyl-L-Cysteine’in Langmuir adsorpsiyon izotermi

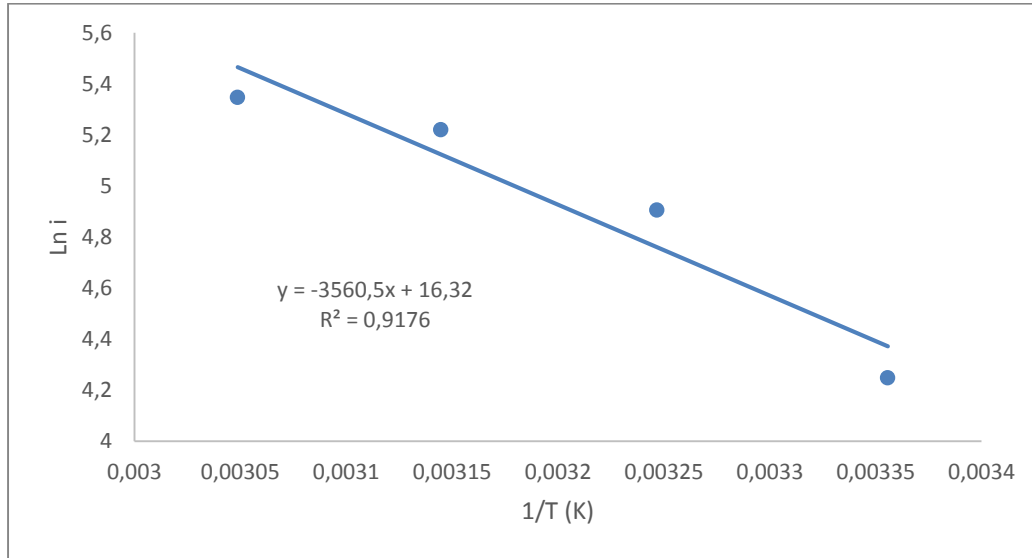


Şekil 4.6. Kütlece %1’lik sitrik asit çözeltisindeki N-Acetyl-L-Cysteine’in Freundlich adsorpsiyon izotermi

R değerlerinden ve izotermiilerden görüldüğü üzere, N-Acetyl-L-Cystein inhibitörünün 15Mo3 çeliği yüzeyindeki adsorpsiyonu Langmuir izotermine uygunluk göstermektedir.

Bölüm 2.9.1’de de anlatıldığı gibi Langmuir izotermine, metalin tüm yüzeyi, aynı adsorpsiyon aktivitesine sahip olup enerji bakımından üniform olduğu, adsorbe edilen moleküller arasında, herhangi bir etkileşim ya da rekabetin olmadığı, bütün bir adsorpsiyonun, aynı mekanizma ile yürüyüp her adsorbe edilen kompleksin, aynı yapıya sahip olduğu, adsorpsiyon derecesinin, yüzeydeki tam bir monomoleküler tabakadan büyük olamayacağı kabul edilir (Şahan, 2007).

Yapılan çalışmanın sonuçlarından yararlanarak, Arrhenius denklemi ile $\ln i - 1/T$ grafiği çizilmiştir (Şekil 4.7). Grafiğin eğiminden yararlanılarak elde edilen aktivasyon enerjisi (E_a) 29,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.7. Kütlice %1 sitrik asit + 3000 ppm N-Asetil L-Cystine çözeltisinde $\ln i - 1/T$ grafiği

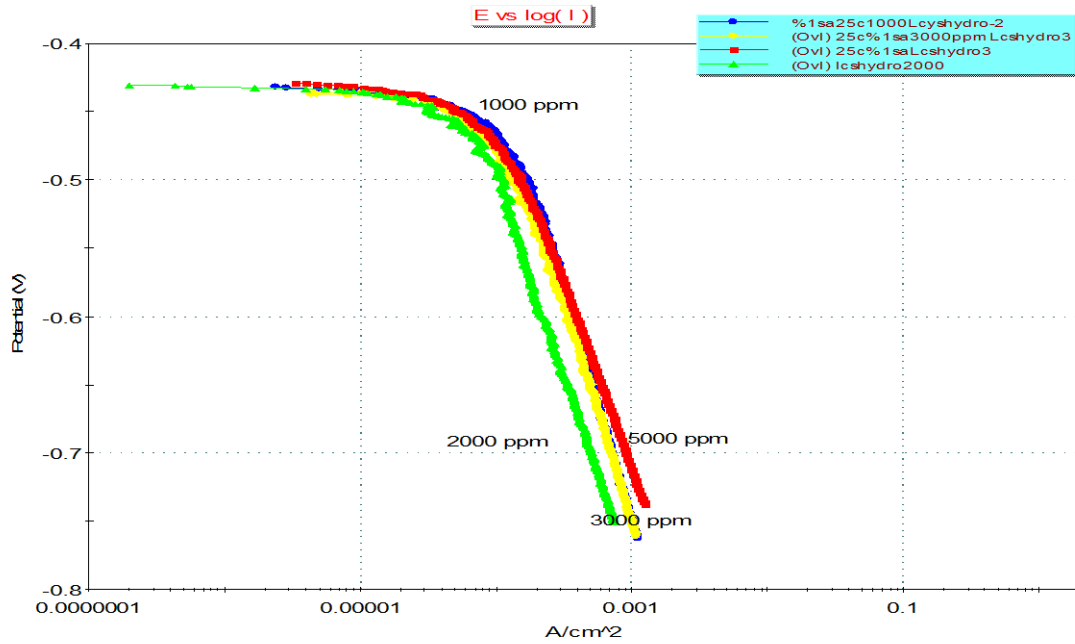
Aktivasyon enerjisinin, kütlice %1’lik sitrik asit çözeltisinin inhibitörsüz ortamdaki aktivasyon enerjisinden yüksek olması, inhibitörlü ortamdaki metalin çözünmesinin zorlaştığını gösterir. Ayrıca bu durum korozyon reaksiyonunun da daha zor gerçekleşeceği ve korozyon hızının azalacağı anlamına gelir. Sonuç olarak inhibitörün koruyuculuğu, aktivasyon enerjisi ile de desteklenmiş olur.

N-Asetil L-Cystine içeren bir ortamdaki aktivasyon enerjisi ($E_a=29,6\text{ kJ/mol}$) değeri, inhibitör içermeyen ortamdaki ($E_a=25,1\text{ kJ/mol}$) değerine göre daha yüksektir.

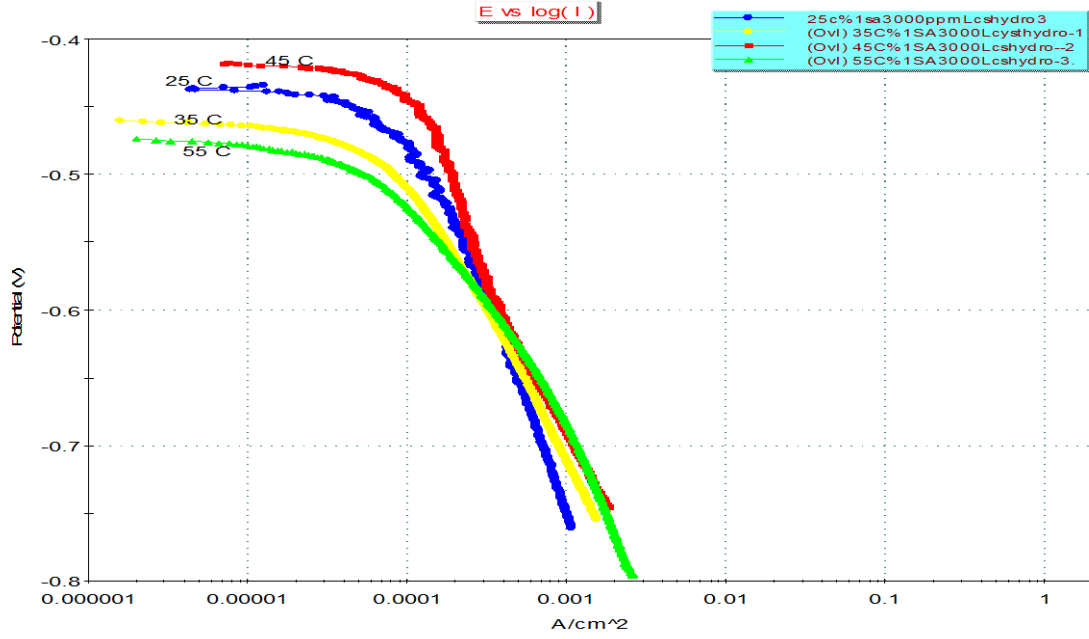
İnhibitörlü ortamdaki aktivasyon enerjisinin inhibitör içermeyen ortamdakine göre daha yüksek oluşu, inhibitör moleküllerinin fiziksel adsorpsiyonla metale tutunduğu şeklinde yorumlanmıştır. Adsorplanmış inhibitör molekülleri, metal yüzeyinde bulunan aktif bölgeleri perdelemektedir (Dehri, 2006).

4.2.2. L-Cystine Hydrochloride Monohydrate inhibitörü

15Mo3 çeliğinin kütlece % 1'lik sitrik asit çözeltisine ilave edilen L-Cystine hydrochloride monohydrate inhibitörünün, inhibisyon etkinliğinin konsantrasyonla değişimini gözlemleyebilmek için, 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm ve 5000 ppm inhibitör konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Bölüm 4'de de belirtildiği üzere, verimin yüksek olduğu en düşük konsantrasyon değerinde, 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarında çalışmaya devam edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda yapılan potansiyostatik ölçümler sonunda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri, sırasıyla Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.8. Kütlece % 1 sitrik asit çözeltisi içerisinde L-Cystine hydrochloride monohydrate'ın 25 °C sabit sıcaklıkta, farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.9. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi içerisinde L-Cystine hydrochloride monohydrate'ın 3000 ppm sabit konsantrasyonda, sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

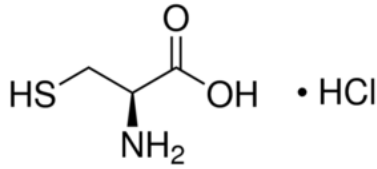
Farklı sıcaklık ve farklı konsantrasyonlara ait, toplu deney sonuçları Çizelge 4.5’de gösterilmiştir. L-Cystine hydrochloride monohydrate inhibitörü etkinliğinin, sıcaklıkla değişimini gözlemlemek için seçilen 3000 ppm konsantrasyonunda değişen sıcaklıklarda (25°C, 35°C, 45°C ve 55°C) çalışılmıştır.

Çizelge 4.5. Kütlece % 1 sitrik asit ortamında L-Cystinehydrochloride monohydrate için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
L-Cystinehydrochloride monohydrate	25 °C			35 °C			45 °C			55 °C		
	Icorr (μA)	E(mV)	İV(%)	Icorr (μA)	E(mV)	İV(%)	Icorr (μA)	E(mV)	İV(%)	Icorr (μA)	E(mV)	İV(%)
1000ppm	95	-436,4	64									
2000ppm	78	-434,9	71									
3000ppm	75	-439,2	72	140	-454,1	72	150	-418,3	72	180	-468,2	70
5000ppm	67	-425,1	75									

Çizelge 4.5'e bakıldığında, sıcaklık artışıyla korozyon hızının arttığı görülmektedir. Ancak inhibitörsüz ortamdaki korozyon hızı da sıcaklıkla artış gösterdiğinden, verimde önemli bir değişiklik gözlenmemektedir. Örneğin 25°C sıcaklıktaki verim, %72 iken 55°C sıcaklıktaki verim, %70 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak önemli bir değişim olmamıştır.

25°C sıcaklıkta korozyon potansiyellerinde konsantrasyon arttıkça düzenli bir değişim olmaması ve aşağı yukarı sabit kalması L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate inhibitörünün karma bir inhibitör gibi davrandığını gösterir. L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate inhibitörünün formülü aşağıdaki gibidir.



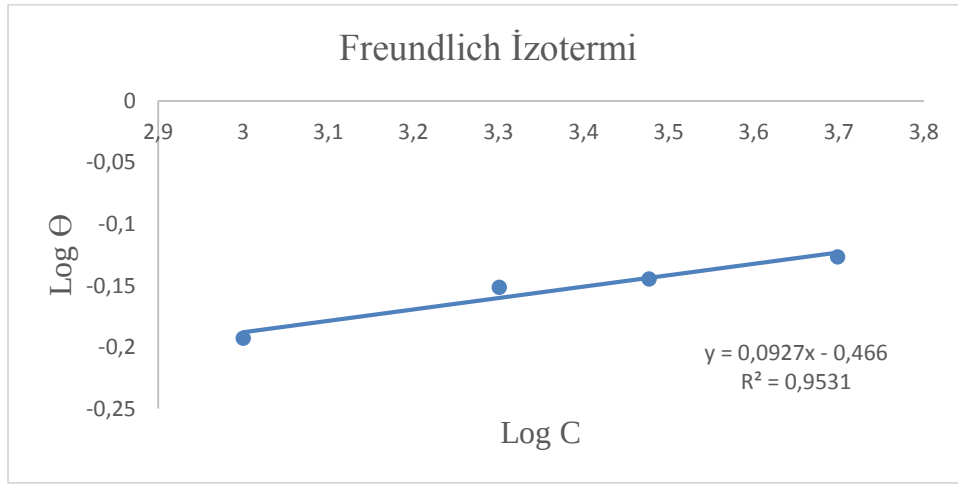
L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate'nin yapısı, diğer amino asitlerdeki gibi, amin (NH_2) ve karboksil ($-\text{COOH}$) gruplarını içermektedir. Ayrıca karbon atomuna bağlı $-\text{SH}$ grubu ile beraber yapısında, hidrat (H_2O) ve hidroklorit (HCl) grupları da bulundurulur. Adsorpsiyonun gerek aromatik sistemdeki π elektronlarının, gerekse de elektronegatif O, S ve N atomlarının etkisinde olduğu düşünülmektedir. Bazı kaynaklarda molekül ağırlığının yüksek oluşunun da inhibisyonu arttırdığı belirtilmektedir. L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate inhibitörünün molekül ağırlığının yüksek oluşu, inhibisyon veriminin nispeten yüksek çıkmasını sağlamaktadır (Leçe, 2008; Küstü, 2007).

L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate inhibitörünün yapısında bulundurduğu N($-\text{NH}_2$ grubunda), O ve S ($-\text{SH}$ grubunda) gibi hetero atomlar, elektron verici özellikte olmalarından dolayı metal ile kolayca şelat oluşturabilmektedirler (İşler, 2010).

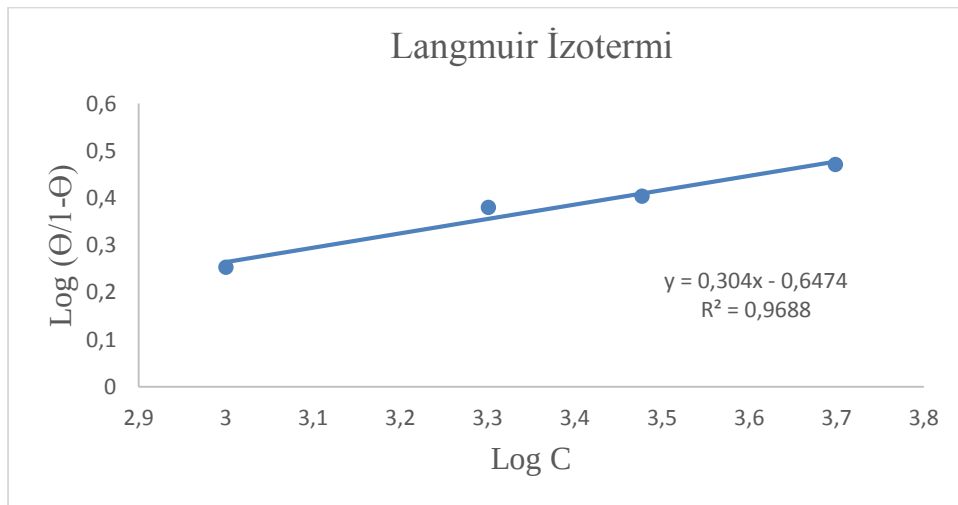
Adsorpsiyon reaksiyonlarında, moleküldeki π elektronlarının sayısının yanında, bileşiklerin yapısında bulunan $-\text{OCH}_3$ ve $-\text{OH}$ grupları da indüktif etki göstermekte ve iyi bir tutunma sağlamaktadırlar (Agrawal, 2004; Emregül, 2006).

L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate inhibitörünün çalışılan ortam koşullarındaki inhibitör veriminin yüksek çıkmasında yukarıda sayılan sebeplerin etkili olduğu düşünülmektedir.

L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate inhibitörü adsorpsiyonunun hangi izoterme uyduğunu belirlemek için Freundlich ve Langmuir izotermi çizilmiştir. Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de verilen grafiklerden ve R değerlerinden görüleceği üzere L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate inhibitörünün 15Mo3 çeliği üzerindeki adsorpsiyonu, Langmuir izoterminde daha iyi uyum sağlamaktadır.



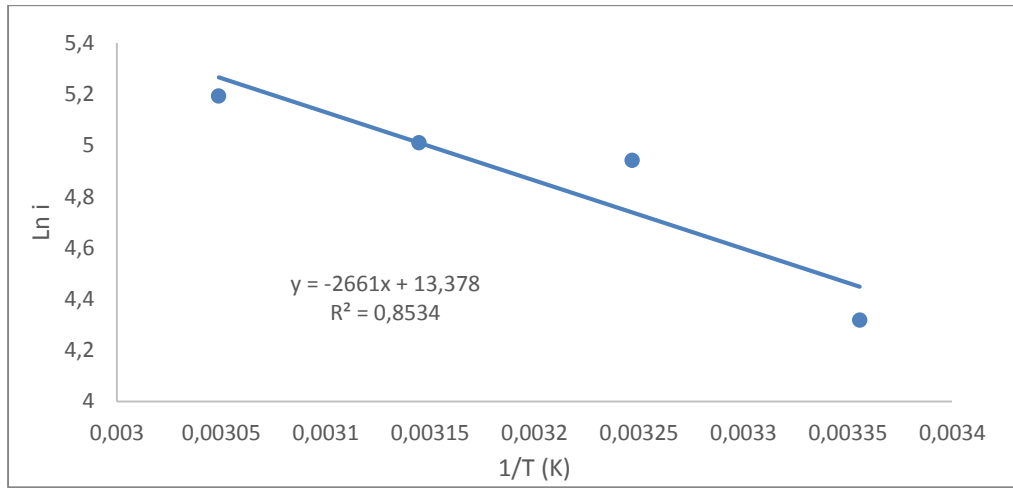
Şekil 4.10. Kütlece %1’lik sitrik asit çözeltisindeki L-Cystine hydrochloride monohydrate’in Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.11. Kütlece %1’lik sitrik asit çözeltisindeki L-Cystine hydrochloride monohydrate’in Langmuir adsorpsiyon izotermi

Arrhenius denkleminde yararlanarak $\ln i - (1/T)$ grafiği Şekil 4.12’de verilmiştir. Grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi 22,12 kJ/mol olarak bulunmuştur. L-Cystine hydrochloride monohydrate içeren bir ortamdaki aktivasyon enerjisi ($E_a=22,12$ kJ/mol) değeri, inhibitör içermeyen ortamdaki ($E_a= 25,1$ kJ/mol) değerine göre daha düşüktür.

İnhibitör içeren bir ortamdaki E_a değeri, inhibitör içermeyen ortamdaki E_a değerinden daha düşükse ya da değişmiyorsa, inhibitör moleküllerinin yüzeye adsorpsiyonu kimyasal olarak gerçekleşiyor demektir. Molekölün enerjisinin bir kısmı kimyasal reaksiyon için kullanıldığından E_a değeri daha düşüktür (Oguzie ve ark., 2007)

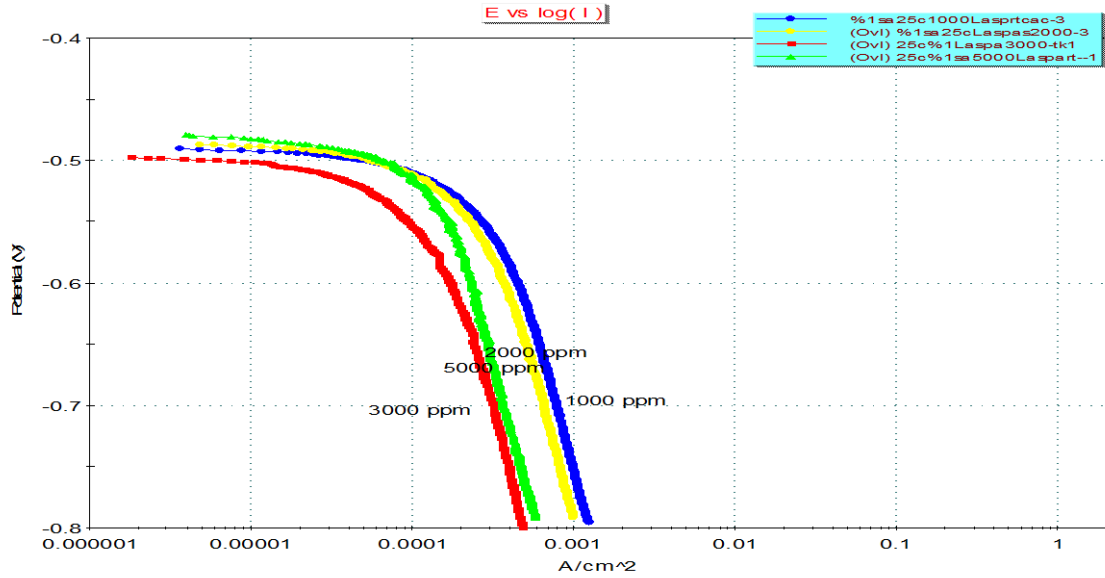


Şekil 4.12. Küttelece %1 Sitrik asit + 3000 ppm L-Cystinehydrochloride monohydrate çözeltisinde $\ln i - 1/T$ grafiği

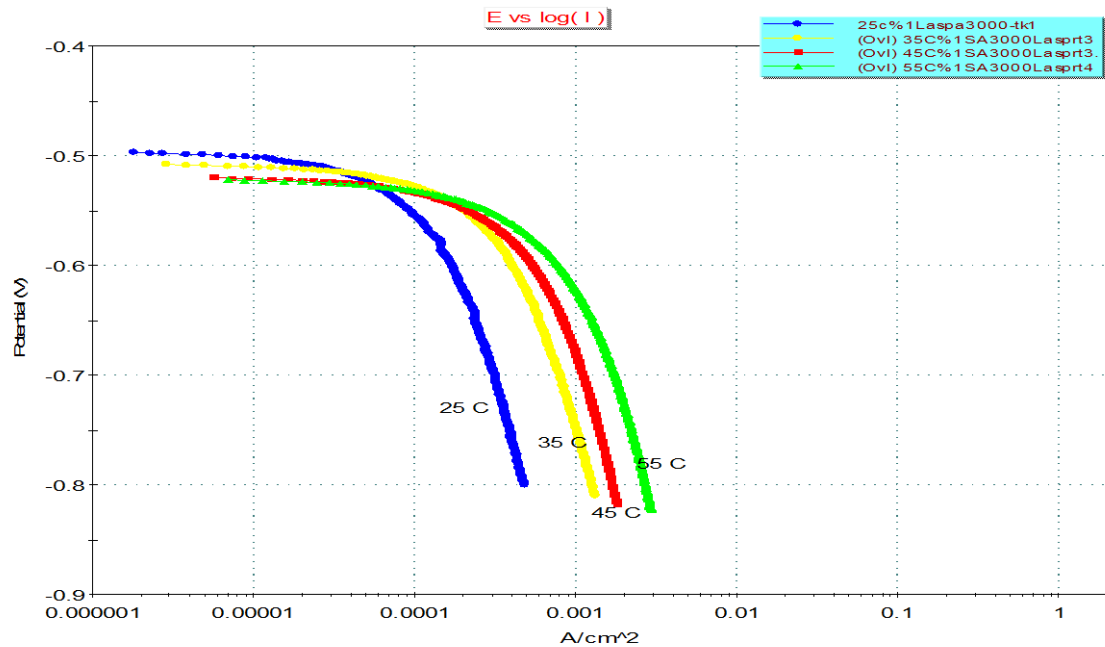
4.2.3. L-Aspartic Acid inhibitörü

Küttelece % 1’lik sitrik asit çözeltisinde 15Mo3 çeliğinin korozyonunu önlemek için ortama eklenen L-Aspartic acid inhibitörünün, inhibisyon etkinliğinin konsantrasyonla değişimini gözlemleyebilmek üzere, 1000ppm, 2000ppm, 3000ppm ve 5000ppm inhibitör konsantrasyonlarında ve en iyi verimin elde edildiği sabit bir konsantrasyonda (3000 ppm), 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarında deneyler yapılmıştır. 5000 ppm’de verim artsa da büyük bir değişim gözlenmemektedir. Daha ekonomik olacağı düşünüldüğünden 3000ppm inhibitör konsantrasyonunda sıcaklığa bağlı olarak çalışılmıştır.

Farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda yapılan, potansiyostatik ölçümler sonunda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri, sırasıyla Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verilmiştir.



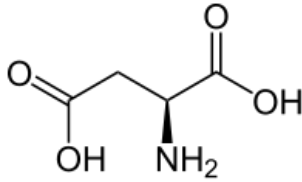
Şekil 4.13. Kütlece % 1 sitrik asit çözeltisi içerisinde L-Aspartic acide'in 25°C sabit sıcaklıkta, farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.14. Kütlece % 1 sitrik asit çözeltisi içerisinde L-Aspartic Acide'in 3000 ppm sabit konsantrasyonda, sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

Deney sonuçları, sıcaklık artışıyla korozyon hızının arttığını göstermektedir. Ancak inhibitörsüz ortamdaki korozyon hızının da sıcaklıkla artmasından dolayı, sıcaklık artmasına rağmen verimde önemli bir değişiklik gözlenmemektedir. Örneğin 35°C sıcaklıktaki verim ile 45°C sıcaklıktaki verim aynı çıkmıştır. Ancak 55°C sıcaklığa çıkıldığında inhibitör veriminin düştüğü gözlenmiştir.

Bölüm 2.6.1’de de belirtildiği üzere, 25°C sıcaklıkta korozyon potansiyellerinin konsantrasyon arttıkça düzenli bir değişim göstermemesi L-Aspartic acid inhibitörünün karma bir inhibitör gibi davrandığını göstermektedir. L-Aspartic acid inhibitörünün formülü aşağıda verilmiştir.

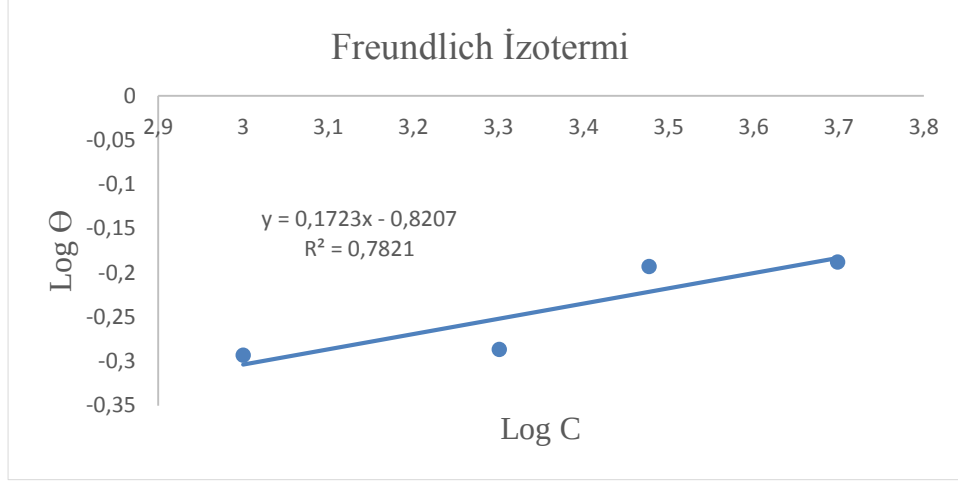


L-Aspartic acid inhibitörü, amin (NH_2) ve R grubunda ikinci bir karboksil ($-\text{COOH}$) grubunu da içermektedir. Organik moleküllerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, inhibitör etkinliğini arttırmırlar. Organik moleküllerdeki, $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$, $-\text{SN}$, $-\text{CO}$, $-\text{SO}$, $-\text{NH}_3$ gibi gruplar veya çift bağ, üçlü bağ ya da çiftleşmemiş elektronlar olması durumunda, madde ile metalin etkileşim inhibisyon sağlayacağı belirtilmektedir (Türkaslan, 2006; Ongun, 2011).

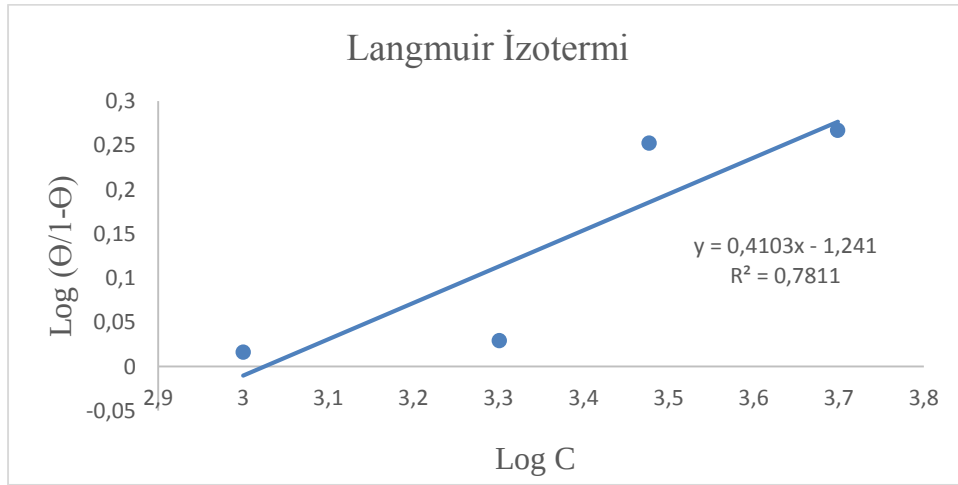
En etkili ve verimli inhibitörler, yapılarında π -bağlarına sahip olan organik bileşiklerdir. L-Aspartic acid inhibitörü de yapısındaki karboksil gruplarından dolayı π -bağlarına sahiptir. π -bağları sayısı arttıkça inhibisyon verimi de artmaktadır. Organik moleküllerdeki fonksiyonel grupların etkisi, üzerlerindeki elektron yoğunluğunun büyük olmasından kaynaklanır. Birçok organik molekül, S, O, N, Se, P gibi atomları içeren fonksiyonel grupları, yapılarında bulundurulur. L-Aspartic acid inhibitörünün de yapısındaki O, N atomlarıyla adsorpsiyona katkı sağladığı düşünülmektedir.

L-Aspartic acid inhibitörü adsorpsiyonunun hangi izoterme uyduğunu belirlemek için Freundlich ve Langmuir izotermi çizilmiştir. Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da verilen grafiklerden ve R değerlerinden görüleceği üzere L-Cysteine hydrochloride monohydrate

inhibitörünün 15Mo3 çeliği üzerindeki adsorpsiyonu, Freundlich ve Langmuir izotermine uymaktadır.

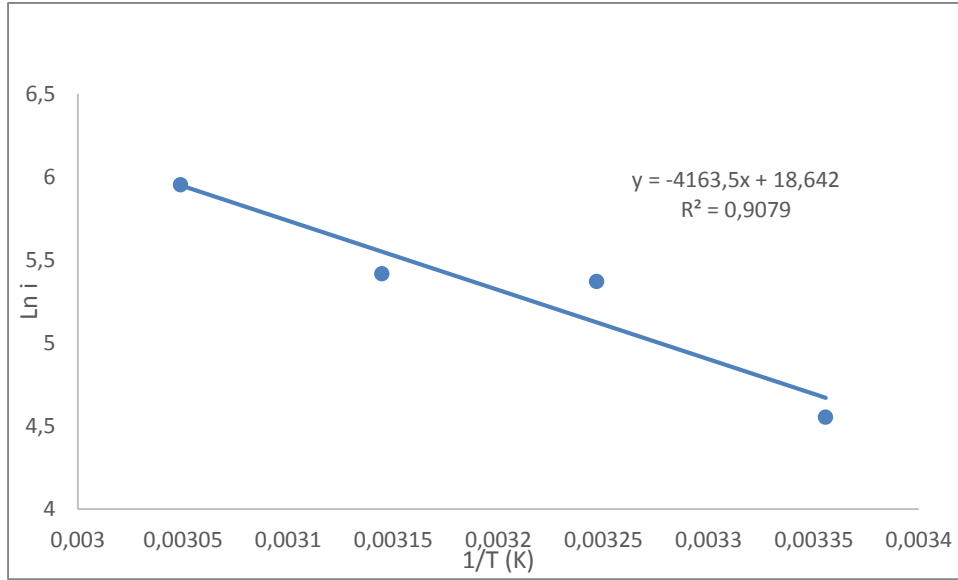


Şekil 4.15. Kütlece %1'lik sitrik asit çözeltisindeki L Aspartic Acide'in Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.16. Kütlece %1'lik sitrik asit çözeltisindeki L Aspartic Acide'in Langmuir adsorpsiyon izotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermelerinde, bir adsorbantın yüzeyi üzerindeki adsorplama alanları heterojendir. Dolayısıyla adsorban yüzeyi farklı türden adsorplama alanlarından oluşur. Belli miktardaki adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı hızla artar. Adsorban yüzeyi, adsorplanan maddenin molekülleriyle dolunca daha yavaş artış gösterir (Gündüzoğlu, 2008; Boz, 2011; Nas, 2006).



Şekil 4.17. Kütlece %1 Sitrik asit + 3000 ppm L Aspartic Acide çözeltisinde $\ln i - 1/T$ grafiği

Arrhenius denklemi ile çizilen $\ln i - (1/T)$ grafiği Şekil 4.17’de verilmiştir. Grafiğin eğiminden yararlanılarak elde edilen aktivasyon enerjisi 34,61kJ/mol olarak bulunmuştur.

L-Aspartic Acide içeren bir ortamdaki aktivasyon enerjisi ($E_a=34,61$ kJ/mol) değeri, inhibitör içermeyen ortamdaki ($E_a= 25,1$ kJ/mol) değerine göre daha yüksektir. Böylece inhibitörün koruyuculuğu da aktivasyon enerjisi ile desteklenmiş olur.

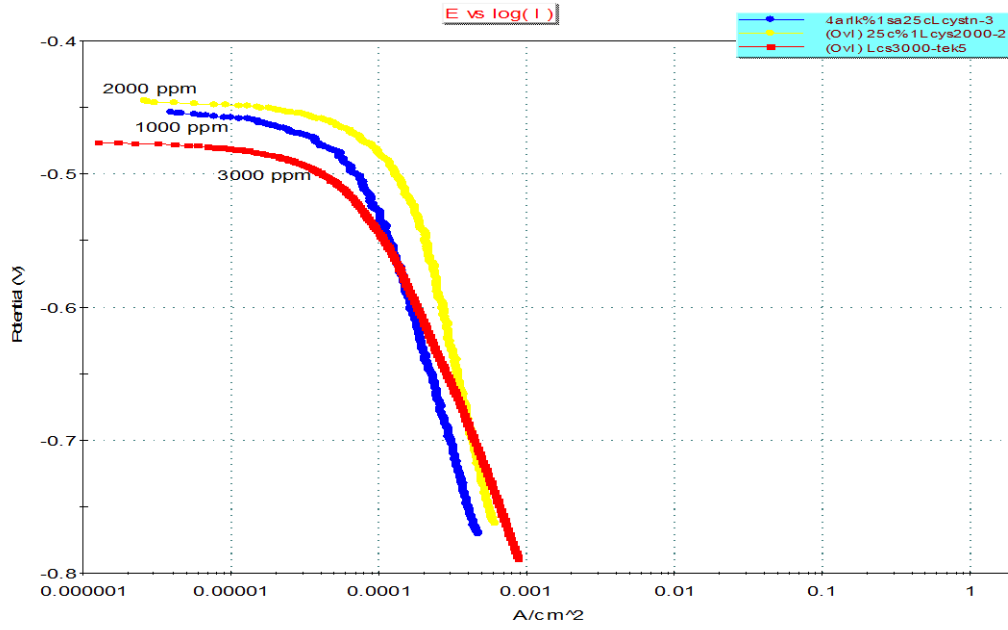
Aktivasyon enerjisinin, kütlece %1’lik sitrik asit çözeltisinin inhibitörsüz ortamdaki aktivasyon enerjisinden yüksek olması, inhibitörlü ortamda bulunan metalin çözünmesinin zorlaştığını gösterir. Korozyon reaksiyonu daha zor gerçekleşeceğinden korozyon hızı da azalacaktır.

4.2.4. L-Cystine inhibitörü

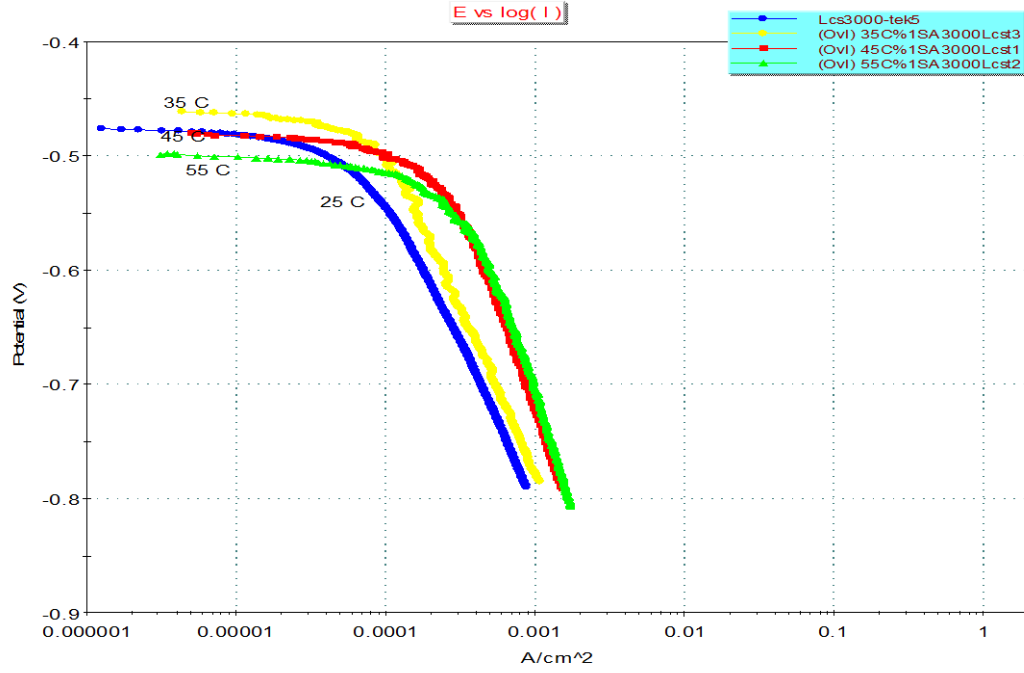
Kütlece % 1’lik sitrik asit çözeltisindeki 15Mo3 çeliğinin korozyonunu önlemek için ortama eklenen L-Cystine inhibitörünün, inhibisyon etkinliğinin konsantrasyonla değişimini gözlemleyebilmek için, 1000 ppm, 2000 ppm ve 3000 ppm inhibitör konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. En iyi verimin elde edildiği sabit bir konsantrasyonda (3000 ppm), 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarında çalışmaya devam edilmiştir. Çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle 5000 ppm çözeltisi

hazırlanamadığından bu derişimde çalışılamamıştır. Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylere, 3000 ppm inhibitör konsantrasyonuyla devam edilmiştir.

Farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda yapılan, potansiyostatik ölçümler sonunda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri, sırasıyla Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da verilmiştir.



Şekil 4.18. Kütlece % 1 sitrik asit çözeltisi içerisinde L-Cystine 25°C sabit sıcaklıkta, farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.19. Kütlece % 1 sitrik asit çözeltisi içerisinde L Cystine'in 3000 ppm sabit konsantrasyonda, sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

L-Aspartic acid inhibitörü için farklı sıcaklık ve farklı konsantrasyonlara ait, toplu deney sonuçları da Çizelge 4.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. Kütlece % 1 sitrik asit ortamında L-Cystine için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

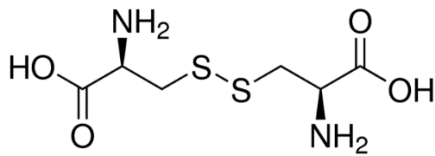
İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
L-Cystine	25 °C			35 °C			45 °C			55 °C		
	Icorr (μ A)	E(mV)	İV(%)	Icorr (μ A)	E(mV)	İV(%)	Icorr (μ A)	E(mV)	İV(%)	Icorr (μ A)	E(mV)	İV(%)
1000ppm	95	-433,7	64									
2000ppm	89	-448,3	66									
3000ppm	68	-473,2	74	130	-456,5	74	198	-484,5	63	220	-505,4	63

25°C’de inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla korozyon akımındaki azalmaya bağlı olarak, korozyon hızı da azalmış ve buna bağlı olarak da inhibitör etkinliği artmıştır. 1000 ppm’de korozyon akımı 95µA çıkarken 2000 ppm’de 89µA çıkmış, 3000 ppm’de 68µA’e kadar düşmüştür. İnhibisyon veriminin en yüksek çıktığı 3000 ppm inhibitör konsantrasyonu, değişik sıcaklıklarda çalışılmak üzere seçilmiş ve deneylere devam edilmiştir.

25°C sıcaklıktaki korozyon potansiyellerinin daha negatif değerlere kaydığı görülmektedir. Bu durum, L-Cysteine aminoasidinin bu şartlarda katodik inhibitör olarak davrandığını göstermektedir.

Kütlece % 1 sitrik asit ortamındaki L-Cystine’in konsantrasyonu arttırıldıkça korozyon hızı düşmekte ve inhibisyon verimi artmaktadır (Amin, 2010).

Deney sonuçları, sıcaklık artışıyla korozyon hızının arttığını göstermektedir. Dolayısıyla verim düşmektedir. 35°C’den 45°C’ye çıkıldığında verim % 74’ten % 63’e düşmüştür. Ancak inhibitörsüz ortamdaki korozyon hızının da sıcaklıkla artmasından dolayı, 45°C ve 55°C’de verimler aynı çıkmış, % 63 olarak hesaplanmıştır. L-Cystine inhibitörünün formülü aşağıda verilmiştir.

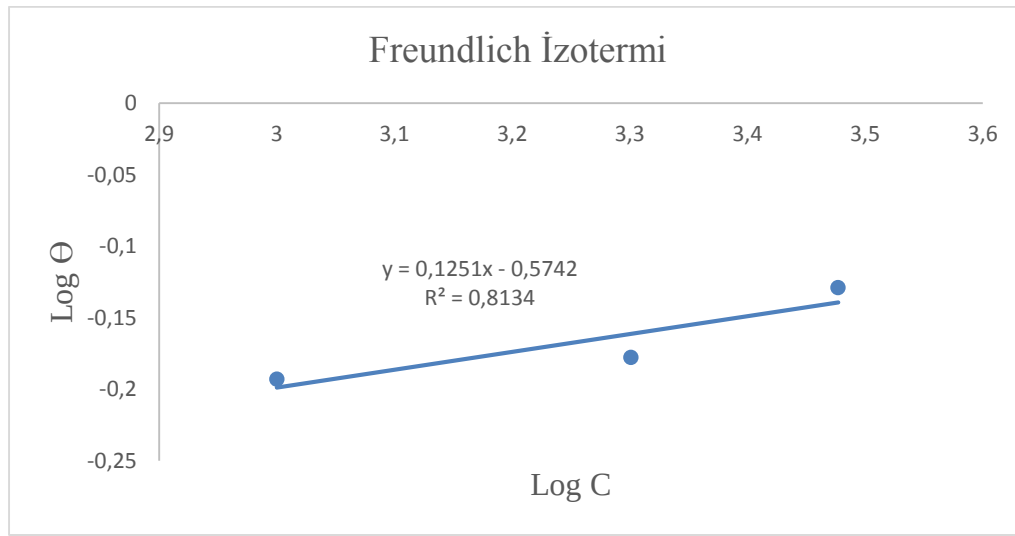


2 tane Cysteine yapısına sahip L-Cystine inhibitörü, sülfür atomlarının kovalent bağ oluşturarak disülfid yapılarının birleşmesiyle oluşan dimerik bir amino asittir.

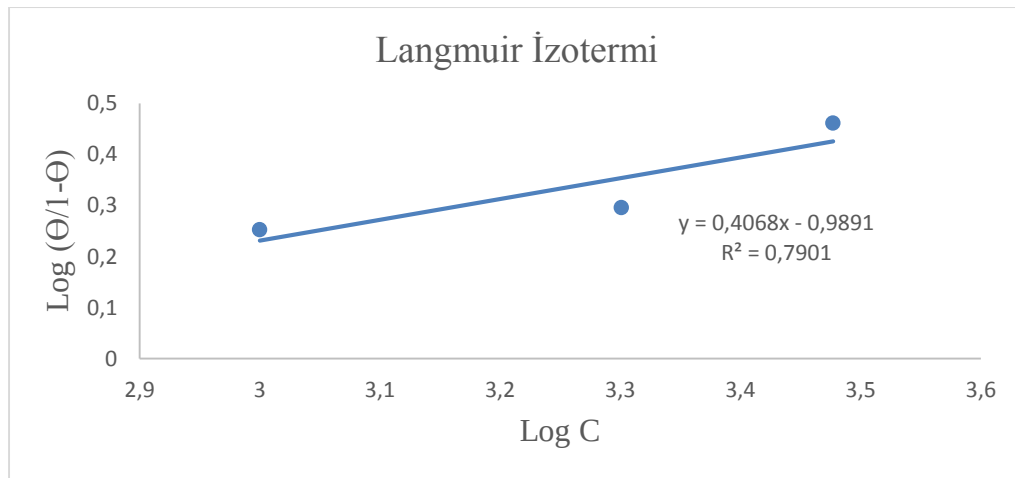
İnhibitör olarak bir organik bileşiğin verimliliğinin metal yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon özelliklerine bağlı olduğu Bölüm 2.12’de de bahsedilmiştir. L-Cystine inhibitörünün yapısındaki ikişer adet -S ve -N atomu inhibitör molekülünün yüzeye bağlanmasını arttırmıştır. İnhibitördeki yan grupların varlığıyla yüzey alanı genişlemiş ve molekül ağırlığı da artmıştır. Daha önce de bahsedildiği gibi en etkili ve verimli inhibitörler, yapılarında π -bağlarına sahip olan organik bileşiklerdir. π -bağları sayısı arttıkça inhibitif

etki de arttığından yapıdaki π -bağlarının L-Cystine inhibitörünün verimliliğine önemli bir etkisi olduğu düşünülmektedir.

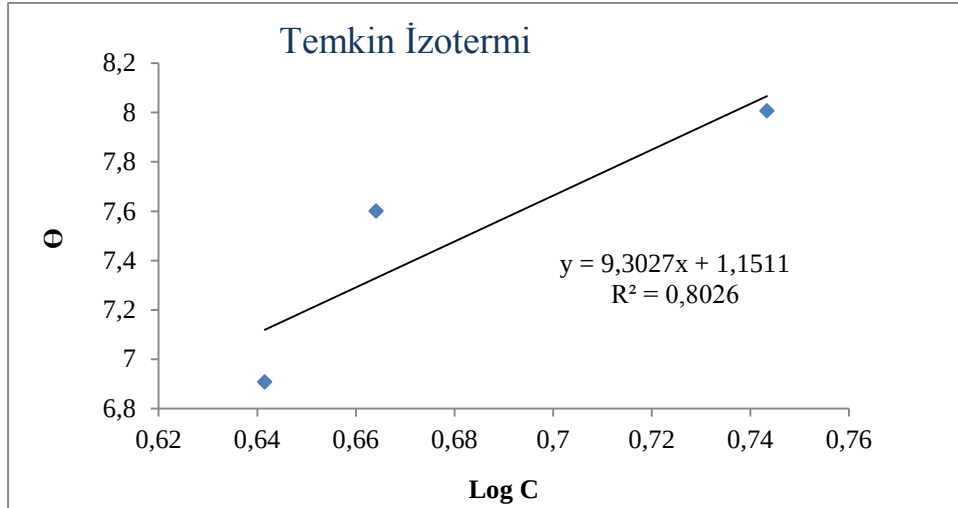
L-Aspartic acid inhibitörünün 15Mo3 çeliğinin yüzeyindeki adsorpsiyonunun hangi izoterme uyduğunu belirlemek için Freundlich, Langmuir ve Temkin izotermi çizilmiştir. Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de verilen grafiklerden ve R değerlerinden görüleceği üzere L-Cysteine inhibitörünün 15Mo3 çeliği üzerindeki adsorpsiyonu, Freundlich izoterminde uymaktadır.



Şekil 4.20. Kütlece %1’lik sitrik asit çözeltisindeki L Cystine’in Freundlich adsorpsiyon izotermi

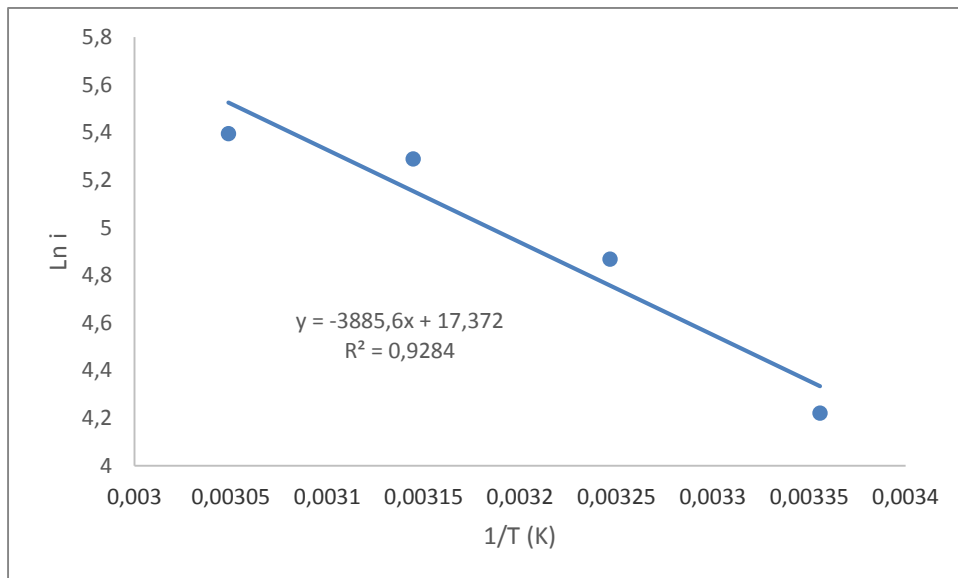


Şekil 4.21. Kütlece %1’lik sitrik asit çözeltisindeki L Cystine’in Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.22. Kütlece %1'lik sitrik asit çözeltisindeki L Cystine'in Temkin adsorpsiyon İzotermi

Arrhenius denklemi ile çizilen $\ln i - (1/T)$ grafiği Şekil 4.23'de verilmiştir. Grafiğin eğiminden yararlanılarak elde edilen aktivasyon enerjisi 32,3kj/mol olarak bulunmuştur. Bu değer, inhibitör içermeyen ortamdaki E_a (25,1 kj/mol) değerine göre daha yüksektir. Böylece inhibitörün koruyuculuğu da aktivasyon enerjisi ile desteklenmiş olur. İnhibitörlü ortamda metal yüzeyi inhibitörle kaplanmış ve korozyon zorlaşmıştır.



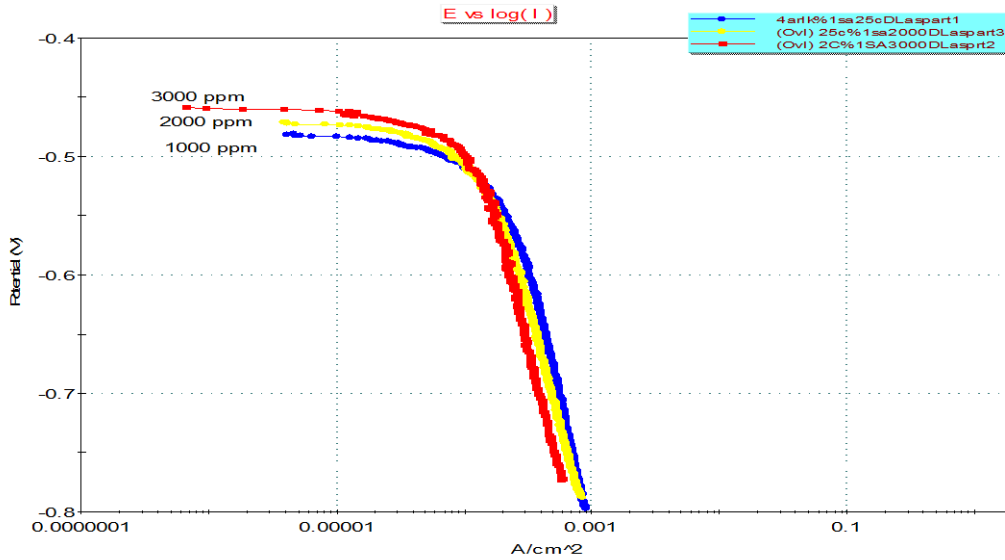
Şekil 4.23. Kütlece %1 Sitrik asit + 3000 ppm L-Cystine çözeltisinde $\ln i - 1/T$ grafiği

4.2.5. DL Aspartic Acid inhibitörü

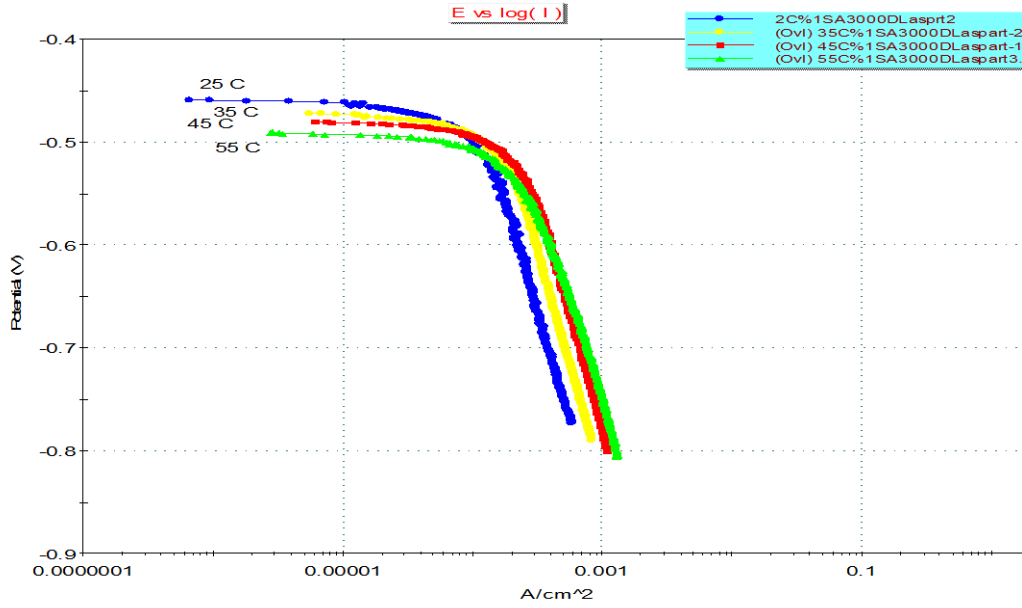
Kütlece % 1'lik sitrik asit çözeltisine batırılan 15Mo3 çeliğinin korozyonunu önlemek için ortama eklenen DL-Aspartic acid inhibitörünün, inhibisyon etkinliğinin konsantrasyonla değişimini gözlemleyebilmek için, 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm ve 5000 ppm inhibitör konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. En iyi verimin elde edildiği sabit bir konsantrasyonda (3000 ppm), 25°C- 55°C sıcaklık aralığında çalışmaya devam edilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda yapılan, potansiyostatik ölçümler sonunda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri, sırasıyla Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de verilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen parametrik değerler toplu olarak Çizelge 4.8'de gösterilmiştir.

DL Aspartic Acid ile L Aspartic Acid için farklı konsantrasyonlarda elde edilen deney sonuçlarının yakınlığı, Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.8 karşılaştırıldığında görülebilmektedir. Bu yakınlığın sebebinin, iki inhibitörün yapısının birbirinin ayna görüntüsü olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.24. Kütlece % 1 sitrik asit çözeltisi içerisindeki DL-Aspartic acide'in 25°C sabit sıcaklıkta, farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.25. Kütlece % 1 sitrik asit çözeltisi içerisinde DL Aspartic Acide'in 3000 ppm sabit konsantrasyonda, sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

25°C'de 5000 ppm'e kadar inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla korozyon akımındaki azalmaya bağlı olarak, korozyon hızı da azalmış ve buna bağlı olarak da inhibitör etkinliği artmıştır. 1000 ppm'de % 50 olan verim, 2000 ppm'de %60'a çıkmış, 3000 ppm'de %68'i bulmuştur. Çözünürlüğünün düşük olması sebebiyle 5000 ppm çözeltisi hazırlanamadığından bu derişimle çalışılamamıştır.

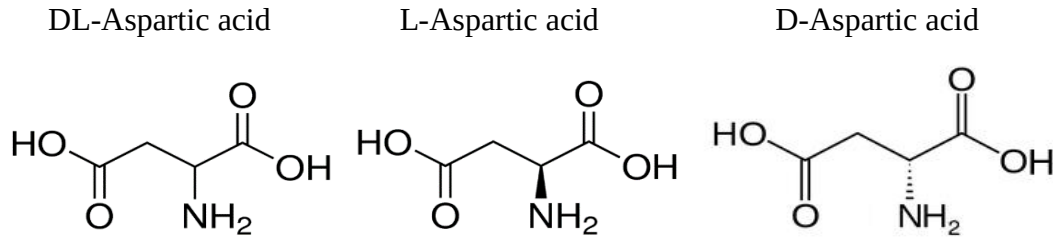
25 °C sıcaklıktaki korozyon potansiyellerinin daha pozitif değerlere kaydığı Çizelge 4.8'de görülmektedir. Bu durum, DL Aspartic Acide aminoasidinin bu şartlarda anodik inhibitör olarak davrandığını göstermektedir.

İnhibitör veriminin en yüksek olduğu 3000 ppm'lik inhibitör konsantrasyonu ile değişik sıcaklıklarda çalışmalara devam edilmiştir. DL-Aspartic acid inhibitörü etkinliğinin, sıcaklıkla değişimini gözlemlemek için seçilen 3000 ppm konsantrasyonunda değişen sıcaklıklarda (25°C, 35°C, 45°C ve 55°C) deneyler yapılmıştır.

Deney sonuçları, sıcaklık artışıyla korozyon hızının arttığını göstermektedir. Örneğin 25°C sıcaklıktaki verim % 68 çıkarken, 55°C sıcaklıktaki verim % 52 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.8. Kütlece % 1 sitrik asit ortamında DL Aspartic Acide için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

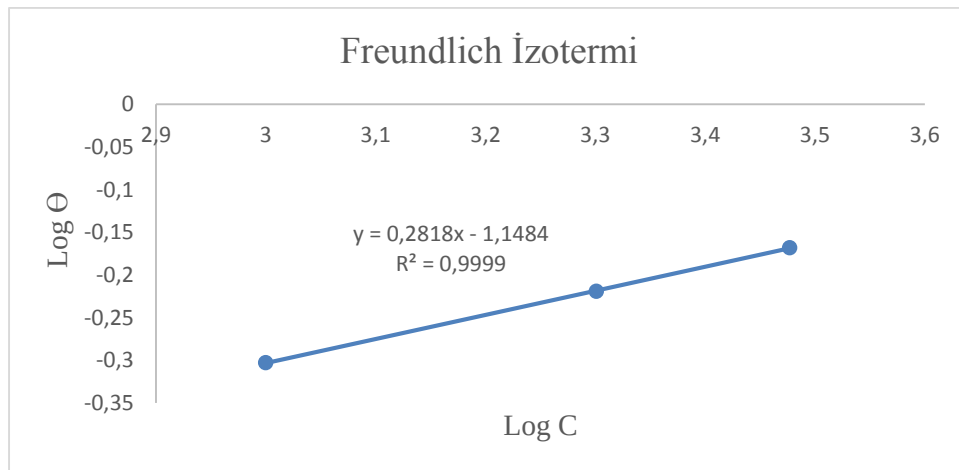
İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
DL Aspartic Acid	25 °C			35 °C			45 °C			55 °C		
	Icorr (μA)	E(mV)	İV(%)	Icorr (μA)	E(mV)	İV(%)	Icorr (μA)	E(mV)	İV(%)	Icorr (μA)	E(mV)	İV(%)
1000ppm	133	-483,7	50									
2000ppm	105	-471,9	60									
3000ppm	85	-451,2	68	165	-469,9	67	223	-486,4	58	290	-496,1	52



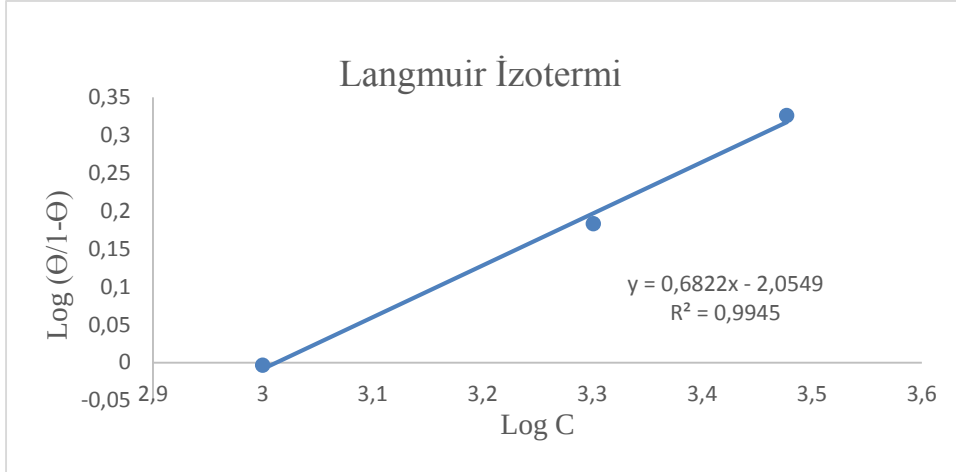
Şekil 4.26. Aspartic acidin DL, L ve D yapıları

Aspartic acid inhibitörünün, amin (NH_2) ve R grubunda ikinci bir karboksil ($-\text{COOH}$) grubunu da içerdiğine, L-Aspartic acid inhibitörü anlatılırken değinilmiştir. D ve L yapılarında amin grubunun yönlenişi farklıdır. Bu inhibitörlerin korozyon akımı değerlerindeki yakınlığın sebebinin, iki inhibitörün yapısının birbirinin ayna görüntüsü olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

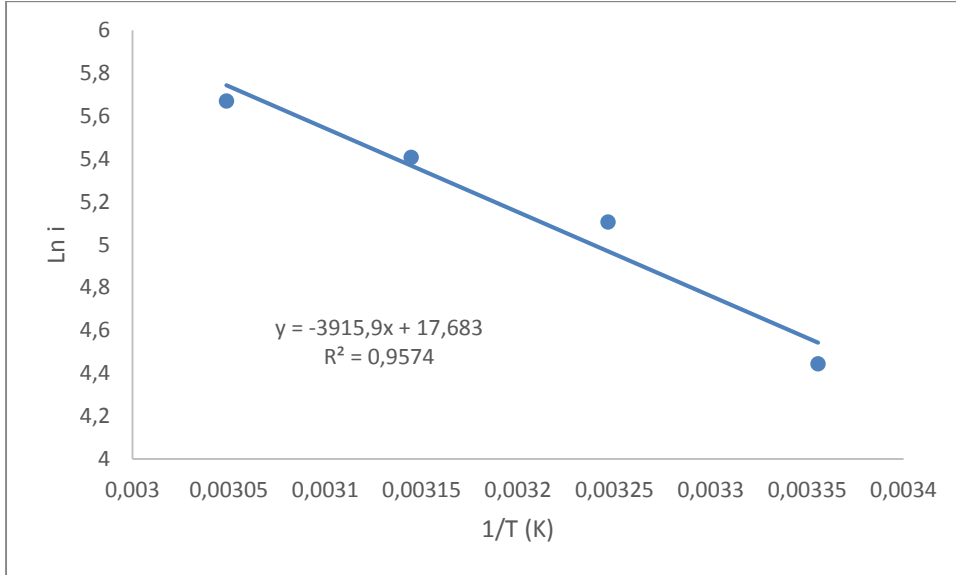
DL-Aspartic acid inhibitörü adsorpsiyonunun hangi izoterme uyduğunu belirlemek için Freundlich ve Langmuir izotermi çizilmiştir. Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’de verilen grafiklerden ve R değerlerinden görüleceği üzere DL-Aspartic acid inhibitörünün 15Mo3 çeliği üzerindeki adsorpsiyonu, Freundlich ve Langmuir izotermine uymaktadır.



Şekil 4.27. Kütlece %1’lik sitrik asit çözeltisindeki DL Aspartic Acide’in Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.28. Kütlece %1'lik sitrik asit çözeltisindeki DL Aspartic Acide'in Langmuir adsorpsiyon izotermi

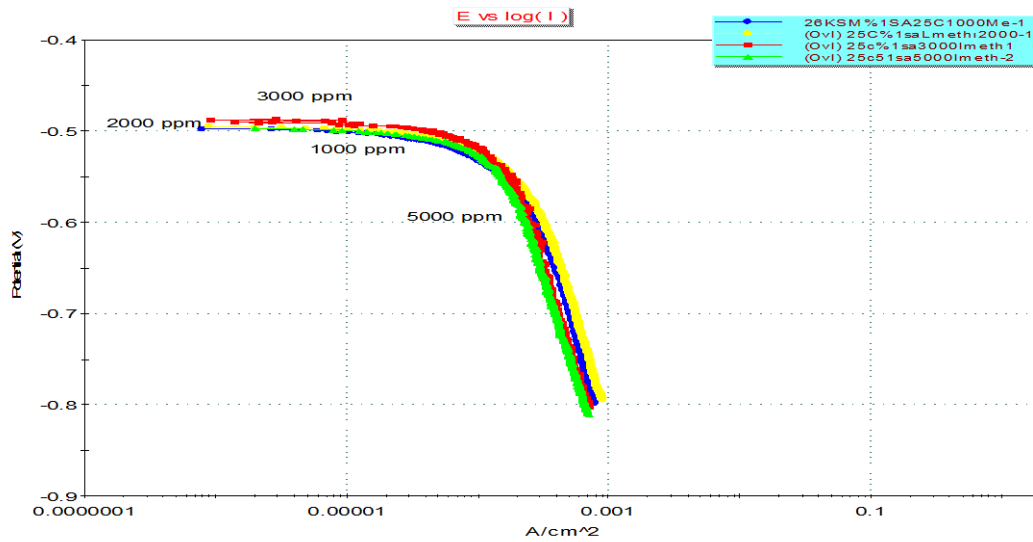


Şekil 4.29. Kütlece %1 Sitrik asit + 3000 ppm DL Aspartic Acide çözeltisinde Ln i – 1/T grafiği

Şekil 4.9'da gösterilen $\ln i - (1/T)$ grafiğinden aktivasyon enerjisi 32,55 kJ/mol olarak bulunmuştur. DL Aspartic Acide içeren bir ortamdaki aktivasyon enerjisi ($E_a=32,55$ kJ/mol) değeri, inhibitör içermeyen ortamdaki ($E_a= 25,1$ kJ/mol) değerine göre daha yüksektir.

4.2.6. L-Methionine inhibitörü

Kütlece %1 sitrik asit içinde 15Mo3 çeliği bulunan ortamda, farklı derişimlerde L-Methionine için inhibitör verimi hesaplanmıştır. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi içerisindeki L-Methionine'in 25°C sabit sıcaklıkta, farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.30'da görölmektedir.



Şekil 4.30. Kütlece % 1 sitrik asit çözeltisi içerisindeki L-Methionine'in 25°C sabit sıcaklıkta, farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.9'dan görüleceği üzere L-Methionine için hesaplanan verim oldukça düşüktür. Ancak yapılan literatür araştırmalarında görölmektedir ki L-Methionine çok iyi bir inhibitördür. Bu sebeple bu inhibitörün değişik konsantrasyonlardaki etkinliği de incelenmiştir.

Çizelge 4.9. Kütlece %1'lik sitrik asit çözeltisindeki 15Mo3 çeliğinin, 25°C sabit sıcaklıkta değişik konsantrasyonlardaki L-Methionine ilavesiyle elde edilen korozyon parametreleri

L-Methionine	I _{corr} (µA)	E(mV)	verim
1000ppm	205	-494,3	23
2000ppm	175	-496,8	34
3000ppm	145	-488,2	45
5000ppm	140	-493,2	47

Aynı çizelgede görüldüğü gibi bu inhibitörün farklı konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda da inhibitör verimi düşük çıkmaktadır.

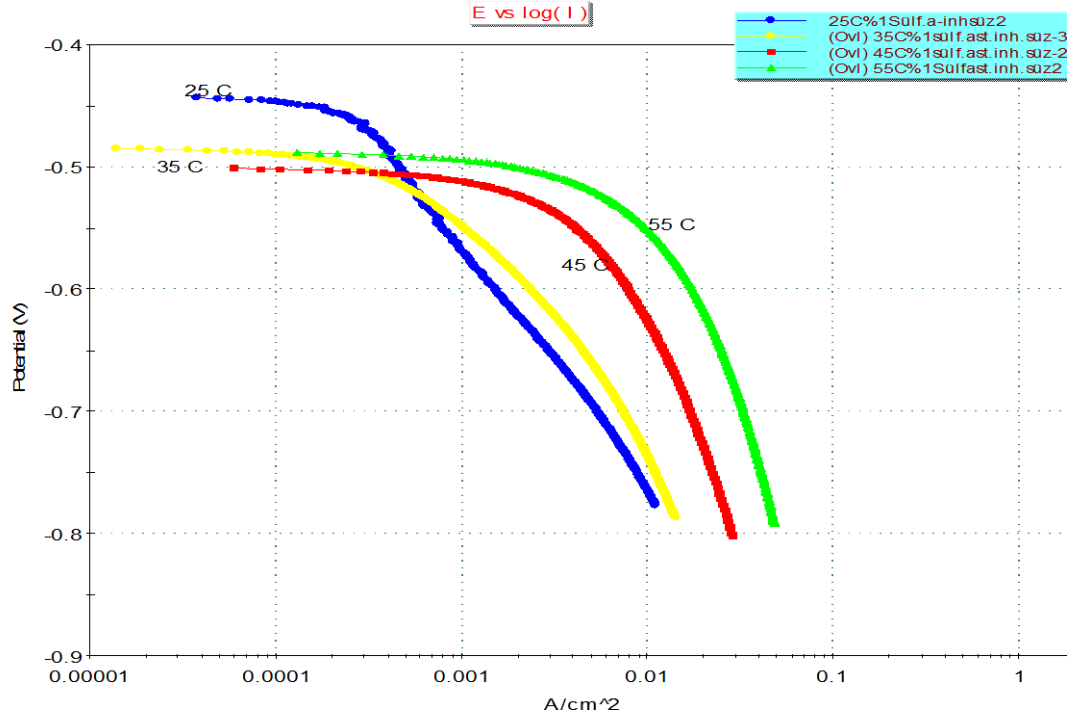
25°C’de 5000 ppm’e kadar inhibitör konsantrasyonun artmasıyla korozyon akımındaki azalmaya bağlı olarak, korozyon hızı da azalmış ve buna bağlı olarak da inhibitör etkinliği artmıştır. 1000 ppm’de % 23 olan verim, 2000 ppm’de %34, 3000 ppm’de % 45 ve son olarak da 5000 ppm’de % 47 olarak bulunmuştur. Görüldüğü üzere verim oldukça düşüktür. Kütlece %1’lik sitrik asit çözeltisindeki 15Mo3 çeliğinin bulunduğu ortam şartlarında L-Methionine inhibitörü iyi bir inhibisyon sağlamamaktadır.

25°C sıcaklıkta korozyon potansiyellerinin konsantrasyon artışıyla yaklaşık olarak sabit kalması L-Methionine inhibitörünün karma bir inhibitör gibi davrandığını gösterir.

L-Methionine inhibitörü adsorpsiyonunun hangi izoterme uyduğunu belirlemek için Freundlich ve Langmuir izotermi çizilmiştir. Ek-2’de verilen grafiklerden ve R değerlerinden görüleceği üzere L-Methionine inhibitörünün 15Mo3 çeliği üzerindeki adsorpsiyonu, Langmuir izotermine uymaktadır.

4.3. 15Mo3 Çeliğinin %1 H₂SO₄ Çözeltisindeki Korozyon Parametreleri

Sitrik asit içerisindeki verimleri yüksek çıkan inhibitörlerin, sülfürik asit içindeki inhibitör etkilerini belirlemek üzere % 1’lik H₂SO₄ çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiye inhibitörsüz ortamdaki 15Mo3 çeliğinin korozyon hızını belirleyebilmek için potansiyostatik yöntem kullanılarak deneyler yapılmış ve katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. 25°C, 35 °C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarının her birinde çalışılmış, tekrarlanabilir sonuçlar elde edilene kadar deneylere devam edilmiştir. Katodik polarizasyon eğrilerine ait grafik Şekil 4.31’de görülmektedir.



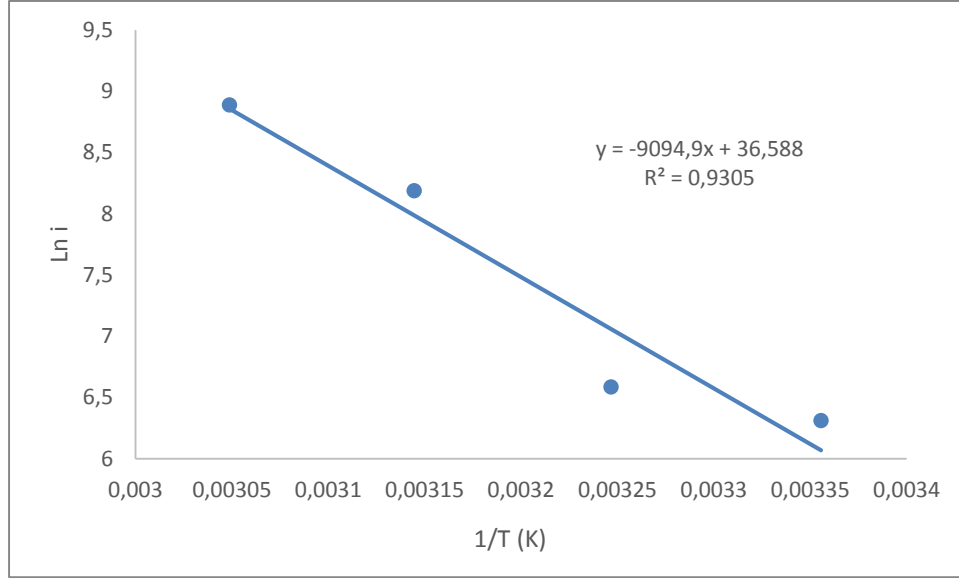
Şekil 4.31. İçine 15Mo3 çeliği daldırılan kütlece % 1 H₂SO₄ çözeltisinde sıcaklığa bağlı olarak elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Sıcaklığa bağlı olarak elde edilen potansiyel ve korozyon akım değerleri Çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Kütlece %1 H₂SO₄ çözeltisindeki 15Mo3 çeliğinin, sıcaklığa bağlı olarak elde edilen korozyon parametreleri

Sıcaklık(C°)	I _{corr} (µA)	E(mV)
25	550	-533,3
35	725	-483,4
45	3600	-501,6
55	7250	-493,7

Sonuçlar incelendiğinde, 25°C’de korozyon hızının 550 µA iken, 55°C’de 7250 µA olduğu görülmektedir. Sıcaklık artışıyla korozyon potansiyelinde düzenli bir değişim gözlenmezken, korozyon hızında artış gözlenmektedir.



Şekil 4.32. İnhibitörsüz ortamda, kütlece %1 Sülfürik asit çözeltisinde $\ln i - 1/T$ grafiği

Arrhenius denklemi ile çizilen $\ln i - (1/T)$ grafiği Şekil 4.32’de verilmiştir. Grafiğin eğiminden yararlanılarak elde edilen aktivasyon enerjisi 75,61 kJ/mol olarak bulunmuştur.

4.4. %1 H₂SO₄ Çözeltisi İçindeki İnhibitör Verimleri

Kütlece % 1 sitrik asit ortamında yapılan deneylerde inhibitör verimleri en yüksek çıkan amino asitlerle %1 H₂SO₄ çözeltisi ortamında da çalışılmıştır. L-Cystine hydrochloride monohydrate, DL Aspartic acid, L Aspartic acid, L-Cystine, N-Asetil-L-Cystine amino asitleriyle farklı sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda deneyler yapılmıştır.

%1’lik H₂SO₄ çözeltisi içindeki 15Mo3 çeliğinin korozyonunda inhibisyon etkinliğinin belirlenebilmesi amacıyla 25°C sabit sıcaklıkta, 1000 ppm inhibitör konsantrasyonunda çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11’de görülmektedir.

Çizelge 4.11. Kütlece %1 H₂SO₄ çözeltisi ortamında 1000ppm inhibitör konsantrasyonunda ve 25 °C sabit sıcaklıkta elde edilen korozyon parametreleri

Sülfürik asit	I _{corr} (µA)	E(mV)	İV(%)
İnhibitörsüz ortam	550	-533,3	
L-Cystine hydrochloride monohydrate	130	-401,9	76
DL Aspartic Acid	485	-458,9	12
L Aspartic Acid	170	-434,5	69
L-Cystine	50	-406,3	91
N-Asetil-L-Cystine	70	-397,2	87

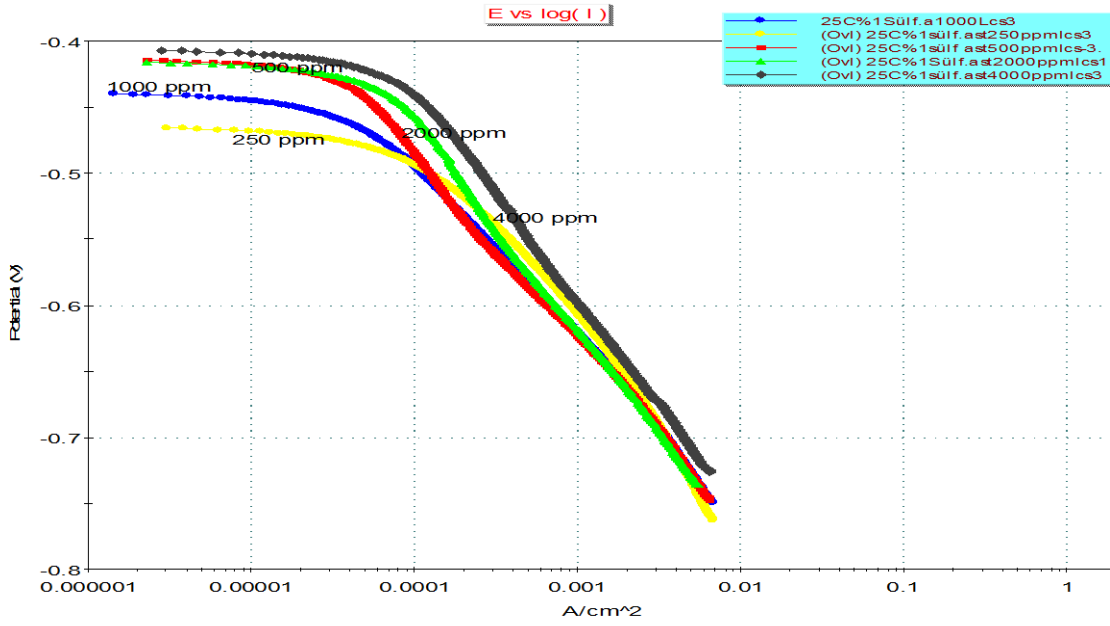
%1 Sülfürik asit ortamında 25°C’de seçilen çeliğin korozyonunu kontrol edebilmek için çalışılan inhibitörlerden en verimlisi, % 91 ile L-Cystine olurken, % 87 verim ile bir L-Cystine türeviden olan N-Asetil-L-Cystine, L-Cystine’i takip etmektedir. L-Cystine hydrochloride monohydrate bulunan ortamda da inhibisyon verimi (%76) yüksek çıkmıştır. Sitrik asit ortamında DL Aspartic Acid ile L Aspartic Acid’in verimleri birbirine yakın çıkarken sülfürik asit ortamında L Aspartic Acid için % 69 verim elde edilirken DL Aspartic Acid için verim % 12 olmuştur.

Bundan sonraki çalışmada % 1’lik H₂SO₄ ortamında inhibisyon verimi en yüksek çıkan üç inhibitörün (L-Cysine, N-Asetil-L-Cystine ve L-Cystine hydrochloride monohydrate) sabit sıcaklıkta, konsantrasyona bağlı olarak değişen potansiyel ve korozyon akım değerleri belirlenmiştir. 25°C’de 250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm, 4000 ppm ve 5000 ppm gibi konsantrasyon değerlerinde potansiyostatik yöntemle deneylere devam edilerek katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Ardından verimin yüksek olduğu en düşük konsantrasyon seçilerek; sıcaklığa bağlı olarak değişimi görebilmek için 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarında, her sıcaklık için tekrarlanabilir sonuçlar elde edilene kadar deneylere devam edilmiştir.

Çalışılan inhibitörlerin aktivasyon enerjilerini belirlemek amacıyla sitrik asit ortamındaki gibi inhibitörsüz ortam için ve sabit inhibitör derişiminde, inhibitörlü ortam için $\ln i - 1/T$ grafikleri çizilmiştir

4.4.1. L-Cystine

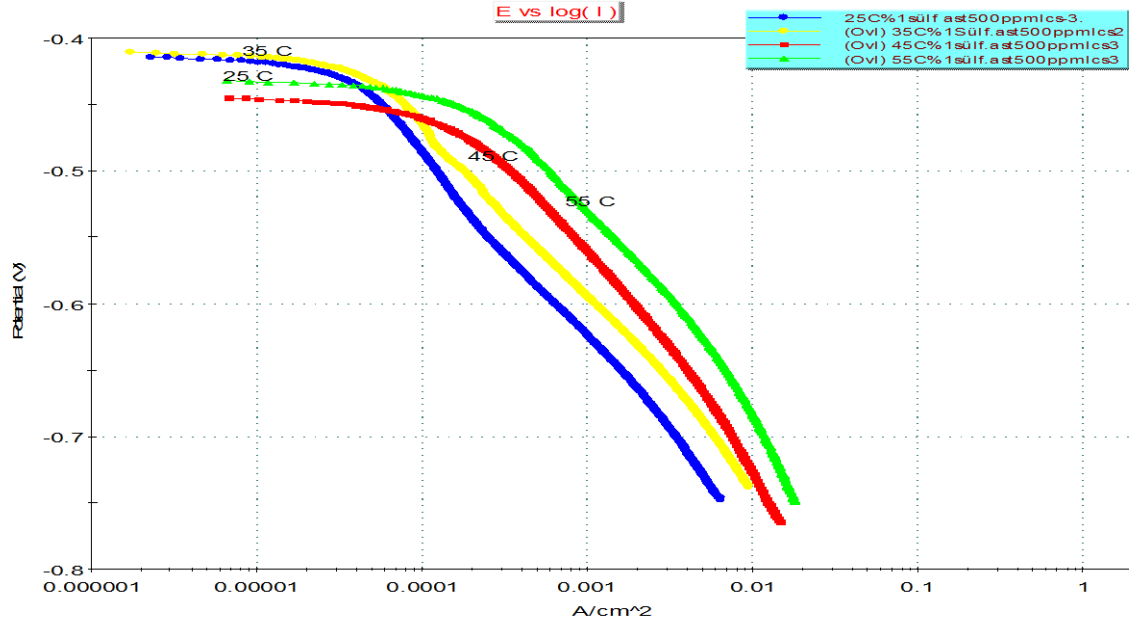
15Mo3 çeliğinin kütlece % 1'lik H_2SO_4 çözeltisine L-Cystine ilavesi sonucunda inhibisyon etkinliğini belirleyebilmek için öncelikle 25°C sabit sıcaklıkta, L-Cystine inhibitörünün konsantrasyon ile değişimine bakılmıştır. Ölçümler sonucunda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.33'de verilmiştir.



Şekil 4.33. L-Cystine 'nin 25°C sabit sıcaklıkta, farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Konsantrasyon artışıyla inhibisyon veriminin azaldığı gözlenince daha düşük konsantrasyonlarda da çalışılmıştır. En yüksek verime 500 ppm'de ulaşılmıştır. 250 ppm inhibitör konsantrasyonunda ise verim düşmüştür.

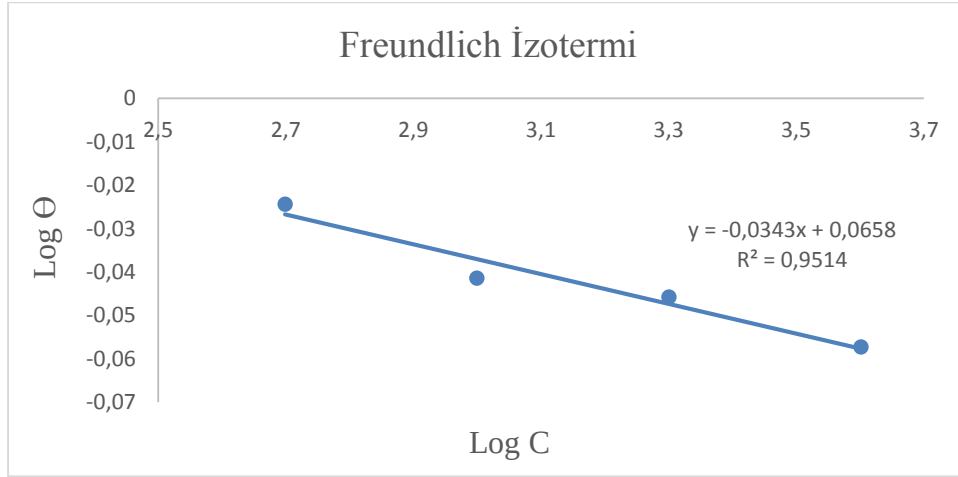
İnhibitör etkinliğinin sıcaklıkla değişimini gözlemleyebilmek için verimin en yüksek çıktığı 500 ppm konsantrasyonunda 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarında deneyler yapılmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak değişen katodik polarizasyon eğrileri de Şekil 4.34'de verilmiştir.



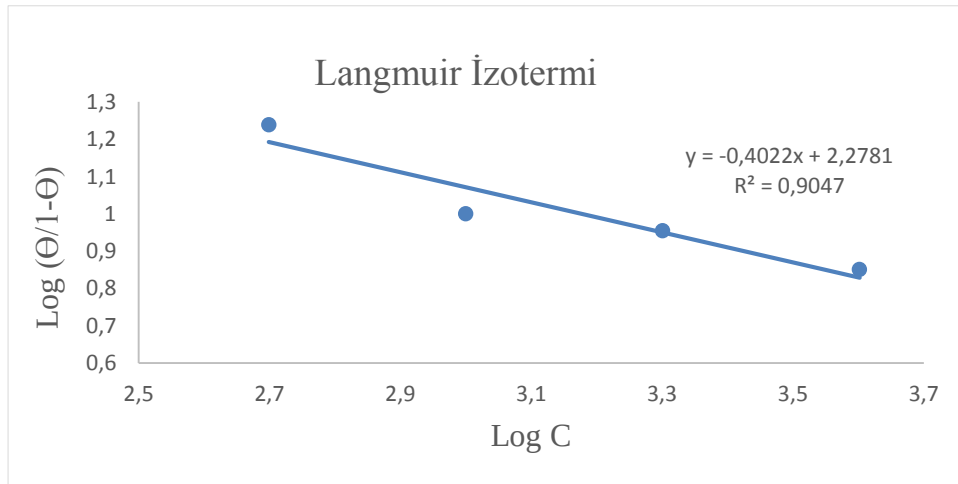
Şekil 4.34. %1'lik sülfürik asit çözeltisindeki L-Cystine 'nin 500 ppm sabit konsantrasyonda sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

Farklı sıcaklıklara ve konsantrasyonlara ait toplu deney sonuçları da Çizelge 4.12'de verilmiştir. 25°C sıcaklıkta korozyon potansiyellerinin konsantrasyon artışıyla düzenli bir değişim göstermemesi L-Cystine inhibitörünün karma bir inhibitör gibi davrandığını gösterir.

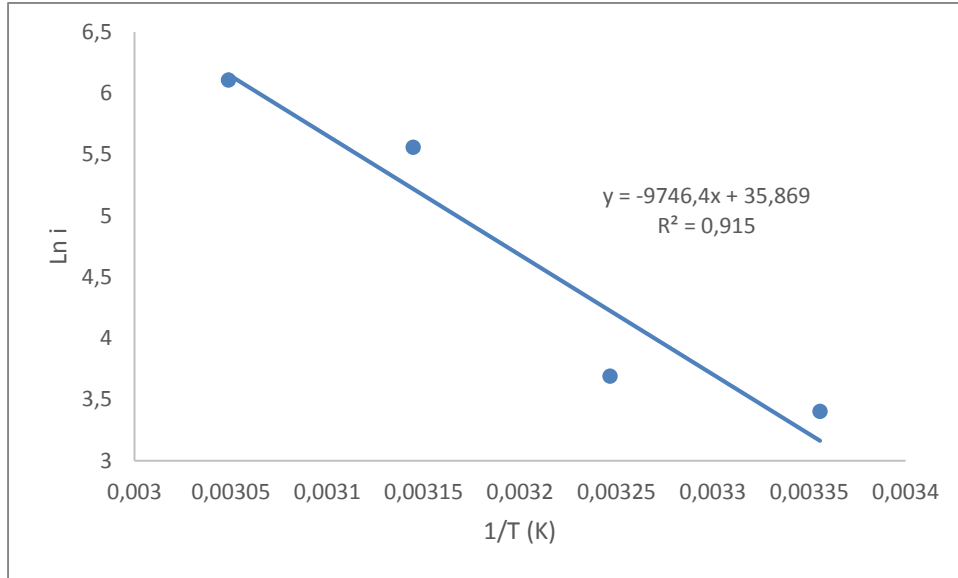
Kütlece %1'lik sülfürik asit çözeltisindeki L-Cystine inhibitörü adsorpsiyonunun hangi izoterme uyduğunu belirlemek için Freundlich ve Langmuir izotermi çizilmiştir. Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da verilen grafiklerden ve R değerlerinden görüleceği üzere L-Cystine inhibitörünün 15Mo3 çeliği üzerindeki adsorpsiyonu, Freundlich izoterminde uymaktadır.



Şekil 4.35. Kütlece %1'lik sülfürik asit çözeltisindeki L-Cystine 'nin Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.36. Kütlece %1'lik sülfürik asit çözeltisindeki L-Cystine'nin Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.37. Kütlece %1 Sülfürik asit + 500 ppm L-Cystine çözeltisinde $\ln i - 1/T$ grafiği

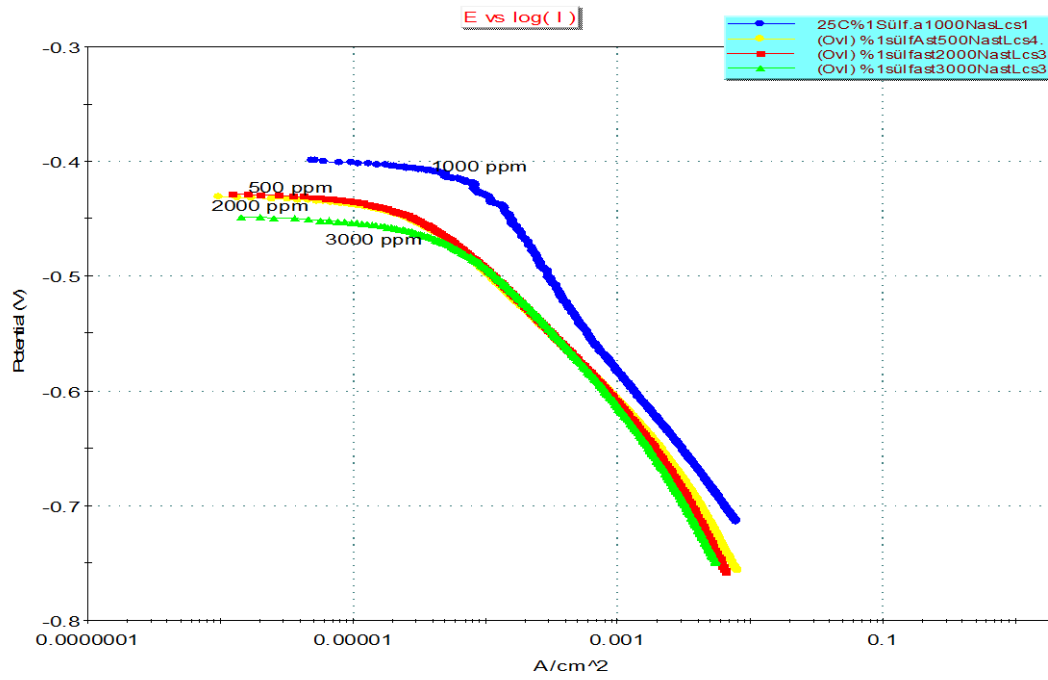
Arrhenius denklemi ile çizilen $\ln i - (1/T)$ grafiği Şekil 4.37’de verilmiştir. Grafiğin eğiminden yararlanılarak elde edilen aktivasyon enerjisi 81,02kJ/mol olarak bulunmuştur.

L-Cystine inhibitörü bulunan ortamda hesaplanan aktivasyon enerjisi değerinin (81,02kJ/mol) inhibitörsüz ortamda ölçülen E_a değerinden (75,61kJ/mol) yüksek olması, inhibitörlü ortamda metalin çözünmesinin zorlaştığını göstermektedir. Korozyon reaksiyonu daha zor gerçekleşmekte ve sonuç olarak da korozyon hızı azalmaktadır. Sitrik asit ortamında olduğu gibi inhibitörün koruyuculuğu, aktivasyon enerjisi ile desteklenmiş olur.

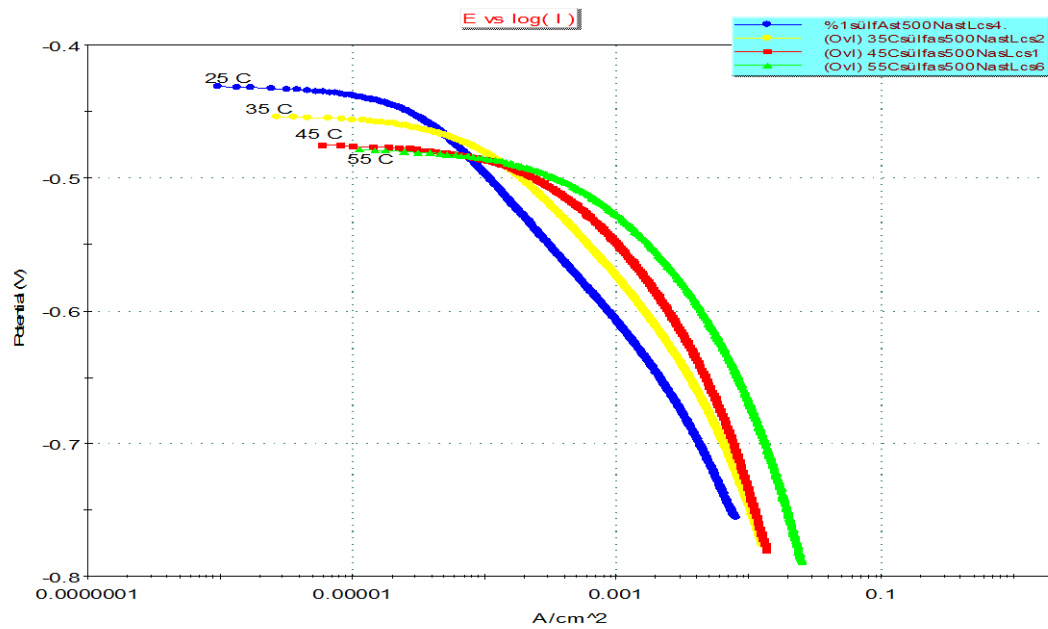
4.4.2. N-Asetil L-Cystine

15Mo3 çeliğinin kütlece % 1 sülfürik asit çözeltisinde kullanılan N-Asetil L-Cystine inhibitörünün inhibisyon etkinliğinin öncelikle konsantrasyonla değişimini gözlemleyebilmek için; 25°C sabit sıcaklıkta 500ppm, 1000ppm, 2000ppm ve 3000ppm konsantrasyonlarındaki N-Asetil-L-Cystine inhibitörü ilave edilerek çalışılmıştır. Sonra inhibitif etkinin sıcaklıkla değişimini gözlemleyebilmek için; verimin yüksek olduğu en düşük konsantrasyon değeri seçilerek, sabit bir konsantrasyonda 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarında deneyler yapılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda

yapılan potansiyostatik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri, sırasıyla Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da verilmiştir.



Şekil 4.38. N-Asetil L-Cystine 'nin 25°C sabit sıcaklıkta, farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



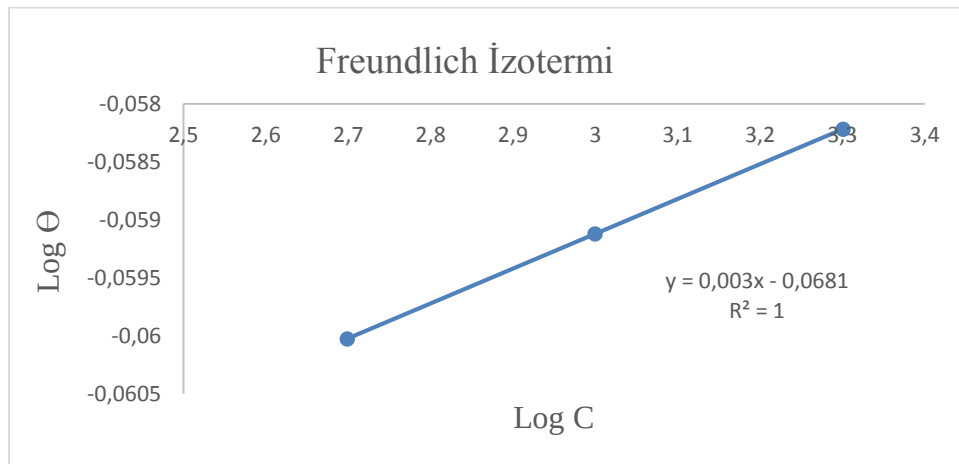
Şekil 4.39. %1'lik sülfürik asit çözeltisindeki N-Asetil-L-Cystine 'in 500 ppm sabit konsantrasyonda sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

Farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda yapılan potansiyostatik ölçümler sonucu elde edilen toplu deney sonuçları da Çizelge 4.13’de verilmiştir.

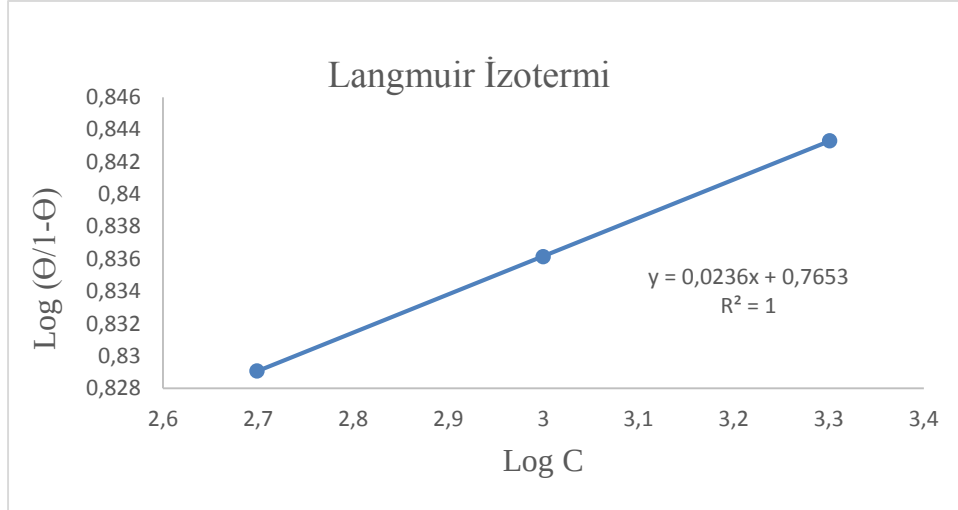
Çizelge 4.13’den görüleceği üzere; inhibitör konsantrasyonu 1000 ppm’den 3000 ppm’e kadar arttırılmış ancak korozyon hızında bir düşüş gözlenmemiştir. Daha düşük bir konsantrasyonda çalışılmış ve bunun için 500 ppm konsantrasyonu seçilmiştir. En yüksek verimin en düşük konsantrasyonla elde edildiği inhibisyon verimi, % 87 ile 500 ppm olmuştur.

İnhibitör etkinliğinin, sıcaklıkla değişimini gözlemleyebilmek için, 500 ppm’de sırasıyla 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarında deneyler yapılmıştır. Sıcaklık artışıyla beraber korozyon hızında düşüş olmuş ancak düzenli bir değişim gözlenememiştir. İnhibitör verimleri, 35°C ve üzerinde %70 dolaylarında olup; en yüksek verim % 87 ile 25°C sıcaklıkta bulunmuştur. Korozyon potansiyellerinde, konsantrasyona bağlı olarak düzenli bir değişim görülmemiştir.

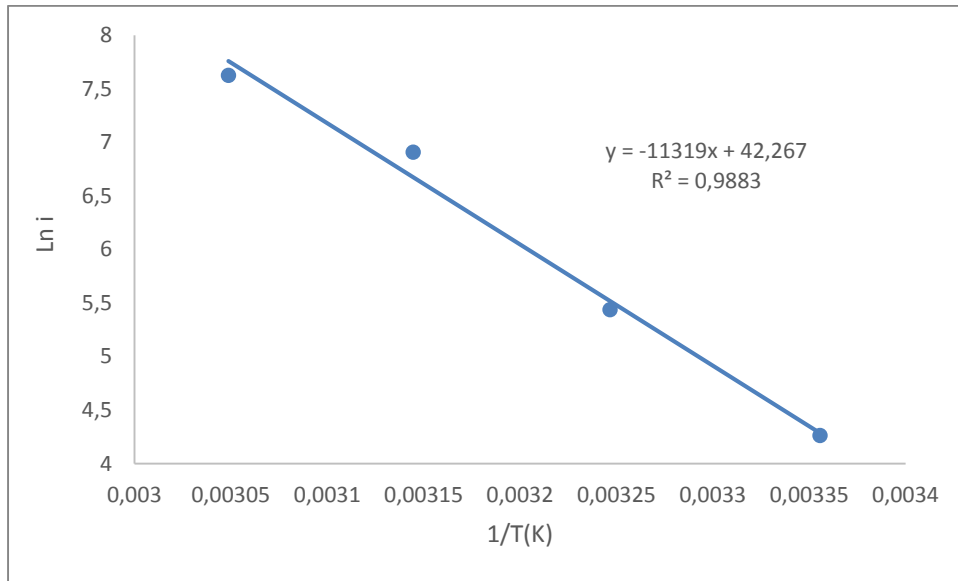
Kütlece %1’lik sülfürik asit çözeltisindeki N-Asetil-L-Cystine inhibitörü adsorpsiyonunun hangi izoterme uyduğunu belirlemek için Freundlich ve Langmuir izotermi çizilmiştir. Şekil 4.40 ve Şekil 4.41’de verilen grafiklerden ve R değerlerinden görüleceği üzere N-Asetil-L-Cystine inhibitörünün 15Mo3 çeliği üzerindeki adsorpsiyonu, Freundlich ve Langmuir izotermine uymaktadır.



Şekil 4.40. Kütlece %1’lik sülfürik asit çözeltisindeki N-Asetil-L-Cystine 'in Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.41. Kütlece %1'lik sülfürik asit çözeltisindeki N-Asetil-L-Cystine 'in Langmuir adsorpsiyon izotermi



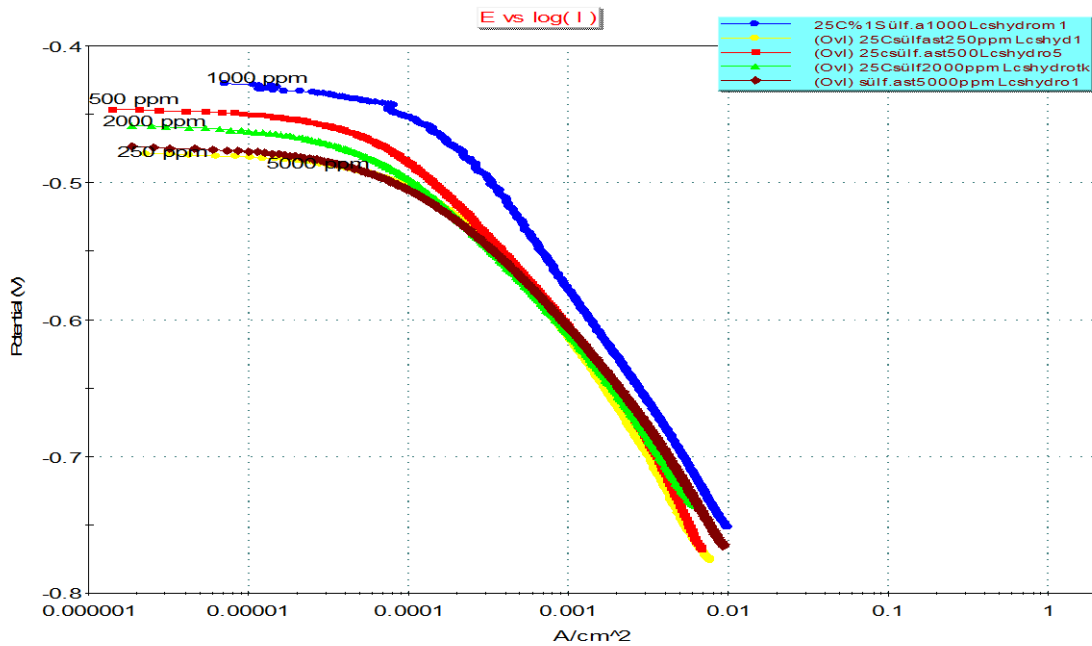
Şekil 4.42. Kütlece %1 Sülfürik asit + 500 ppm N-Asetil L-Cystine çözeltisinde $\text{Ln } i - 1/T$ grafiği

Arrhenius denklemi ile çizilen $\text{Ln } i - (1/T)$ grafiği Şekil 4.42'de verilmiştir. Grafiğin eğiminden yararlanılarak elde edilen aktivasyon enerjisi 94,09kJ/mol olarak bulunmuştur. N-Asetil L-Cystine inhibitörü bulunan ortamda hesaplanan aktivasyon enerjisi değerinin (94,09 kJ/mol) inhibitörsüz ortamda ölçülen E_a değerinden (75,61kJ/mol) yüksek olması, inhibitörlü ortamda metalin çözünmesinin zorlaştığını göstermektedir. Korozyon reaksiyonu daha zor gerçekleşmekte ve sonuç olarak da korozyon hızı azalmaktadır. Sitrik

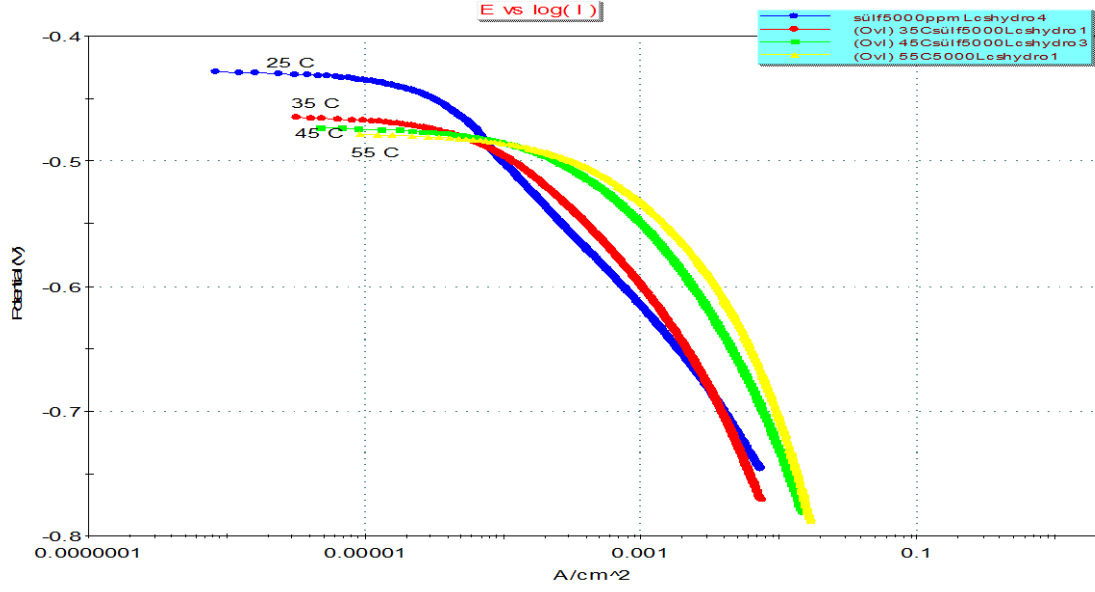
asit ortamında olduğu gibi inhibitörün koruyuculuğu, aktivasyon enerjisi ile desteklenmiş olur.

4.4.3. L-Cystine Hydrochloride Monohydrate

15Mo3 çeliğinin kütlece %1'lik sülfürik asit çözeltisine ilave edilen L-Cystine hydrochloride monohydrate inhibitörünün, inhibisyon etkinliğinin konsantrasyonla değişimini gözlemleyebilmek için, 2500 ppm'den 5000 ppm'e kadar olan inhibitör konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Bölüm 4'de de belirtildiği üzere, en az inhibitörle en iyi verimin yakalandığı sabit bir konsantrasyonda, 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarında çalışmaya devam edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda yapılan potansiyostatik ölçümler sonunda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri, sırasıyla Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'de verilmiştir.



Şekil 4.43. Kütlece %1'lik sülfürik asit çözeltisindeki L-Cystine hydrochloride monohydrate'ın 25°C sabit sıcaklıkta, farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.44. Kütlece %1'lik sülfürik asit çözeltisindeki L-Cystine hydrochloride monohydrate 'ın 5000 ppm sabit konsantrasyonda sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

Farklı sıcaklık ve farklı konsantrasyonlara ait, toplu deney sonuçları da Çizelge 4.14'de gösterilmiştir.

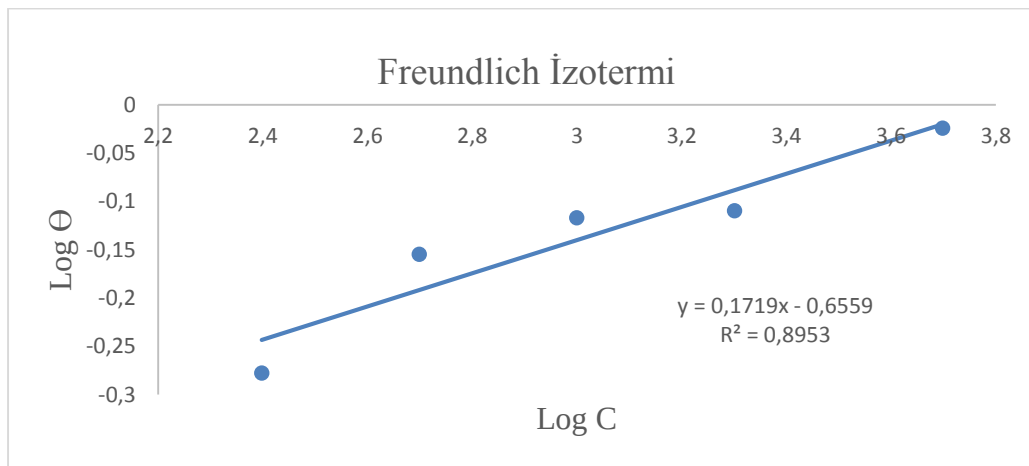
Çizelge 4.14. Kütlece % 1 Sülfürik asit ortamında L-Cystine hydrochloride monohydrate için konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
L-Cystine hydrochloride monohydrate	25 C			35 C			45 C			55 C		
	Icorr (μA)	E(mV)	İV(%)	Icorr (μA)	E(mV)	İV(%)	Icorr (μA)	E(mV)	İV(%)	Icorr (μA)	E(mV)	İV(%)
250 ppm	260	-458,7	53									
500 ppm	165	-452,6	70									
1000 ppm	130	-377,3	76									
2000 ppm	123	-457,6	78									
5000 ppm	30	-429,3	95	230	-461,5	68	1170	-473,3	67	2420	-477,6	66

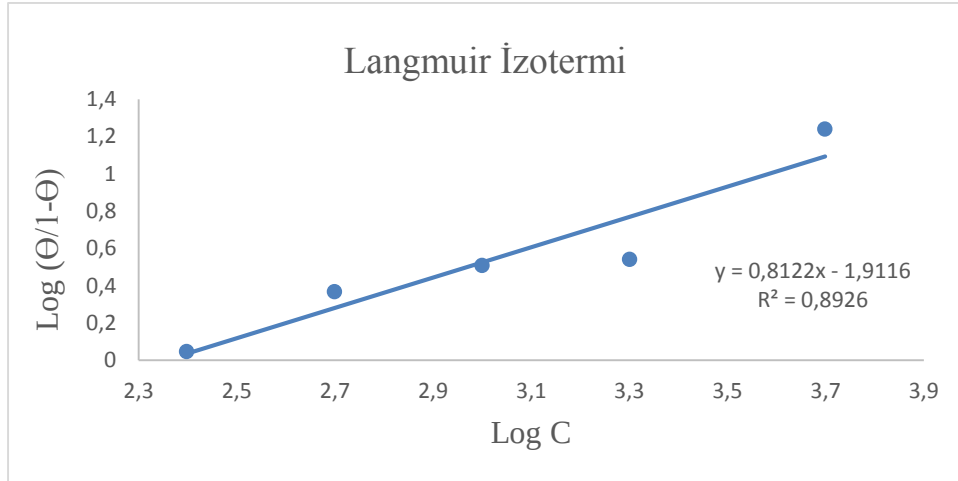
Çizelge 4.14'den de görüldüğü gibi, 25°C'de inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla korozyon akımındaki azalmaya bağlı olarak, korozyon hızı da azalmış ve buna bağlı olarak da inhibitör etkinliği artmıştır. 500 ppm ve daha yüksek konsantrasyonlarda, 25°C ortam sıcaklığında %70'in üzerinde verim elde edilmiştir. 500 ppm ve 2000 ppm konsantrasyonlarında hesaplanan verimler yakın değerlerdir ve ortama eklenen inhibitör konsantrasyonu artmasına rağmen elde edilen inhibitör veriminde önemli bir artış gözlenmemektedir. Ancak konsantrasyon değeri 5000 ppm'e çıkarıldığında inhibitör verimi % 95'e çıkmıştır.

L-Cystine hydrochloride monohydrate inhibitörü etkinliğinin, sıcaklıkla değişimini gözlemlemek için seçilen verimin en yüksek çıktığı 5000 ppm konsantrasyonunda farklı sıcaklıklarda (25°C, 35°C, 45°C ve 55°C) deneyler yapılmıştır. Sıcaklık 55 °C'ye kadar çıkarılmış ancak inhibitör verimi artan sıcaklıkla düzenli bir şekilde düşmemiş, % 67 dolaylarında sabit kalmıştır.

Kütlece %1'lik sülfürik asit çözeltisindeki L-Cystine hydrochloride monohydrate inhibitörü adsorpsiyonunun hangi izoterme uyduğunu belirlemek için Freundlich ve Langmuir izotermi çizilmiştir. Şekil 4.45 ve Şekil 4.46'da verilen grafiklerden ve R değerlerinden görüleceği üzere L-Cystine Hydrochloride Monohydrate inhibitörünün 15Mo3 çeliği üzerindeki adsorpsiyonu, Freundlich ve Langmuir izoterminde uymaktadır.

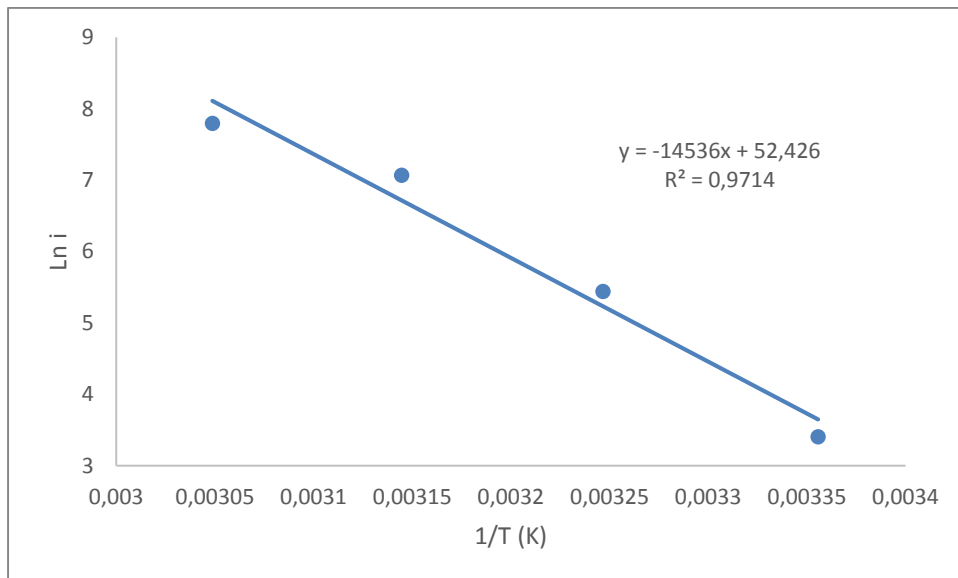


Şekil 4.45. Kütlece %1'lik sülfürik asit çözeltisindeki L-Cystine Hydrochloride Monohydrate'in Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.46. Kütlece %1'lik sülfürik asit çözeltisindeki L-Cystine Hydrochloride Monohydrate'ın Langmuir adsorpsiyon izotermi

Arrhenius denklemi ile çizilen $\ln i - (1/T)$ grafiği Şekil 4.47'de verilmiştir. Grafiğin eğiminden yararlanılarak elde edilen aktivasyon enerjisi 120,84kJ/mol olarak bulunmuştur. L-CystineHydrochloride monohydrate inhibitörü bulunan ortamda hesaplanan aktivasyon enerjisi değerinin (120,84kJ/mol) inhibitörsüz ortamda ölçülen E_a değerinden (75,61kJ/mol) yüksek olması, inhibitörlü ortamda metalin çözünmesinin zorlaştığını göstermektedir.



Şekil 4.47. Kütlece %1 Sülfürik asit +5000 ppm L-Cystine hydrochloride monohydrate çözeltisinde $\ln i - 1/T$ grafiği

4.5. İnhibitör Karışımları

Kütlece %1’lik sitrik asit çözeltisi içerisindeki 15Mo3 çeliğinin korozyonu üzerine etkinliği yüksek olan inhibitörler belirlenip, değişik konsantrasyon ve sıcaklıklarda çalışılmıştır. Tek tek her bir inhibitörle çalışıldıktan sonra, inhibitörlerin karıştırılmasıyla verimin nasıl değişeceğini belirleyebilmek amacıyla, yapısında benzer ve farklı hetero atomlar bulunan ve verimi % 50’nin üzerinde çıkan inhibitörlerden üç adet inhibitör seçilerek karışımlar oluşturulmuştur.

Çalışmalar 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiş ve konsantrasyon toplamda 1000 ppm’de sabit tutularak farklı konsantrasyon oranlarında çalışılmıştır. İnhibitör olarak N-Asetile L-Cystine, L-Cystine hydrochloride monohydrate ve L-Asparticacid amino asitleri kullanılmıştır. Öncelikle yapısında aynı hetero atomlar bulunan ve ikisi de L-Cystine türevi olan N-Asetile L-Cystine ile L-Cystine hydrochloride monohydrate inhibitörleri karıştırılmış sonra da farklı hetero atomlara sahip N-Asetile L-Cystine ile L-Asparticacid inhibitörleri karıştırılarak çalışılmıştır. Deneyler sonunda elde edilen veriler toplu olarak Çizelge 4.15’de görülmektedir.

Çizelge 4.15. Kütlece %1'lik sitrik asit ortamında oluşturulan inhibitör karışımlarının konsantrasyona bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

İnhibitör Karışımları (25 °C)	%1 SA	Icorr (μ A)	E(mV)	Verim (%)
İnhibitörsüz ortam		265	-496,9	
N-Asetile L-Cystine	1000 ppm	80	-498,3	69
L-Cystine hydrochloride monohydrate	1000 ppm	95	-436,4	64
L-Asparticacid	1000 ppm	130	-432,5	51
N-Asetile L-Cystine + L-Cystine hydrochloride monohydrate	500 ppm+ 500 ppm	66	-483,9	75
N-Asetile L-Cystine + L-Cystine hydrochloride monohydrate	750 ppm+ 250 ppm	56	-490,7	79
N-Asetile L-Cystine + L-Cystine hydrochloride monohydrate	250 ppm+ 750 ppm	130	-506,6	51
N-Asetile L-Cystine + L-Aspartic acid	500 ppm+ 500 ppm	186	-526,3	30
N-Asetile L-Cystine + L-Aspartic acid	750 ppm+ 250 ppm	90	-513,3	66
N-Asetile L-Cystine + L-Aspartic acid	250 ppm+ 750 ppm	82	-506,9	69

4.5.1. N-Asetile L-Cystine ve L-Cystine Hydrochloride Monohydrate karışımı

Öncelikle L-Cystine türevi olan N-Asetile L-Cystine ve L-Cystine hydrochloride monohydrate inhibitörleri karıştırılmıştır. Tek başlarına N-Asetile L-Cystine için, 1000 ppm'de % 69 verim, L-Cystine hydrochloride monohydrate için % 64 verim elde edilirken, N-Asetile L-Cystine ile L-Cystine hydrochloride monohydrate birebir karıştırıldığında, toplamda aynı konsantrasyonda verimin % 75'e çıktığı görülmüştür. Bu ikili inhibitörün bahsedilen şartlardaki karışımı için verim değerlerinin yüksek çıkması, her ikisinin de yapısında bulunan S atomundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Inhibitörlerin karışım oranları değiştirilmiş ve çalışmalara farklı konsantrasyon oranlarında devam edilmiştir. Yine aynı ortam şartlarında konsantrasyon toplamda 1000 ppm olmak üzere 250 ppm N-Asetile L-Cystine ile 750 ppm L-Cystine hydrochloride monohydrate'ın karışımından elde edilen verim % 51'de kalmıştır. Sonuçlardan görüldüğü üzere bu iki inhibitörün karışımı, çalışılan ortam şartlarında anlamlı bir etki oluşturmamıştır. Bu karışımı kullanmak yerine, hangi inhibitör daha ekonomik ise o inhibitörü kullanmak daha yerinde olacaktır.

750 ppm N-Asetile L-Cystine ile 250 ppm L-Cystine hydrochloride monohydrate'ın karışımından elde edilen verim de % 79'a çıkmıştır. En yüksek verim de bu karışımında elde edildiğinden ekonomik durumlarına göre yüksek verimin beklendiği proseslerde bu ikili inhibitör karışımı kullanılabilir. Bu karışımındaki verimin yüksek çıkmasında L-Cystine hydrochloride monohydrate'ın molekül ağırlığının yüksek oluşunun etkili olduğu düşünülmektedir.

4.5.2. L-Aspartic Acid ve N-Asetile L-Cystine karışımı

Diğer bir inhibitör karışımı olarak, L-Cystine türevi olmayan L-Asparticacid ile tek başına verimi yüksek olan N-Asetile L-Cystine inhibitörünün değişik oranlarda karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Tek başına 1000 ppm konsantrasyonda L-Aspartic acid için hesaplanan verim % 51 iken yine aynı konsantrasyonda tek başına N-Asetile L-Cystine için verim % 69 olarak hesaplanmıştır.

Aynı oranlarda oluşturulan (birebir) karışımda toplamda 1000 ppm'lik L-Asparticacid ile N-Asetile L-Cystine karışımından elde edilen verim % 30'a düşmüştür. 250 ppm L-Asparticacid ile 750 ppm N-Asetile L-Cystine karışımının verimi % 66'ya yükselirken, 750 ppm L-Asparticacid ile 250 ppm N-Asetile L-Cystine için hesaplanan verim % 69 olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla bu iki inhibitörün karışımında, tek başlarına kullanıldıklarında elde edilen verim her halükarda birlikte kullanıldıklarında elde edilen verimden daha yüksek çıkmıştır.

Sonuçlardan görüldüğü üzere bu iki inhibitörün karışımı, çalışılan ortam şartlarında anlamlı bir etki oluşturmamıştır. Bu karışımı kullanmak yerine, hangi inhibitör daha ekonomik ise o inhibitörü kullanmak daha yerinde olacaktır. Ya da N-Asetile L-Cystinein pahalı olduğu durumlarda aynı etkiyi yapan bire üç oranındaki N-Asetile L-Cystine ile L-Aspartic Acid karışımı da kullanılabilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kütlece % 1'lik sitrik asit çözeltisi içindeki 15Mo3 çeliğinin korozyonunu önlemek amacıyla kullanılan D-Valine, L-Arginine, N-Acetyl-L-Cysteine, L-Asparagine-Monohydrat, L-Cystine, D(-)-Mandelic Acid, L-Cystein Hydrochloride Monohydrate, L-Aspartic Acid, DL-Methionine, L-Leucin, D-Phenylalanine inhibitörleri ile çalışılmış, kullanılan inhibitörlerin etkinlikleri belirlenmiştir.

25 °C sıcaklıkta ve 1000 ppm'de çalışılan inhibitörlerin etkinlik sıralaması şu şekildedir:

N-Acetyl-L-Cysteine > L-Cystein Hydrochloride Monohydrate = L-Cystine > L-Aspartic Acid > DL-Aspartic Acid > D-Alanine > L-Arginine > L-Methionine > DL-Methionine > D-Phenylalanine > L-Asparagine-Monohydrat > D-Valine > L-Leucin > Oxalic Acid Dehydrate

% 50'nin üzerinde inhibisyon verimi elde edilen inhibitörlerle, 25 °C'de ve 250 ppm'den 5000 ppm'e kadar değişen, her bir inhibitör için farklı konsantrasyonlarda çalışılmıştır. İnhibitör konsantrasyonu atırıldıkça inhibitif verimin de genellikle arttığı gözlenmiştir. L-Cystine hydrochloride monohydrate %75 verimle en iyi korumayı 5000 ppm konsantrasyonunda sağlamıştır.

25°C'de % 1'lik sitrik asit çözeltisi ortamında 1000 ppm'den 5000 ppm'e kadar değişik konsantrasyonlarda N-Asetil-L-Cystine için verim, % 69'dan %74'e çıkarken L-Cystine hydrochloride monohydrate ile çalışıldığında, 1000 ppm'de % 64 iken 5000 ppm'de % 75 elde edilmiştir. Aynı ortam şartlarında DL Aspartic Acid için verimin % 50'den 3000 ppm konsantrasyonda % 68'e çıktığı gözlenmiştir. L-Aspartic acid'de 1000 ppm'de % 51 olan verim 5000 ppm'de % 65'e çıkmıştır. L-Cystine inhibitöründe ise 1000 ppm'de verim % 64'ten 3000 ppm'de % 74'e çıkmış, DL-Aspartic acid'de ve L-Cystine inhibitöründe 5000 ppm'de çökelti oluştuğu için doğru bir korozyon akım değeri gözlemlenememiştir. Genellikle iyi bir inhibitif etki gösteren L-Methionine için de deneysel çalışma yapılmış, 1000 ppm'de % 23 olan verim 5000 ppm'de % 47'de kalmıştır.

İnhibitör etkinliğinin sıcaklıkla değişimini gözlemleyebilmek adına belirlenen en ekonomik olabilecek bir konsantrasyonda ve 25°C – 55°C sıcaklık aralığında deneysel

alışmalar sürdürülmüştür. Çalışılan ortam şartlarında genellikle sıcaklığın artmasıyla birlikte inhibitif etkinin azaldığı gözlenmiştir.

Korozyon hızının sıcaklıkla değişimini görebilmek amacıyla hesaplanan aktivasyon enerjilerine bakılmış, kütlece %1'lik sitrik asitin inhibitörsüz ortamdaki aktivasyon enerjisi 25,1 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. N-Acetyl-L-Cysteine için aktivasyon enerjisi 29,6 kJ/mol, L-Cystein hydrochloride monohydrate için 22,12 kJ/mol, L-Cystine için 32,3kJ/mol, L-Aspartic Acid için 34,6 kJ/mol, DL-Aspartic acide için 32,6 kJ/mol bulunmuştur.

İnhibitörlü ortamın aktivasyon enerjisinin inhibitörsüz ortamdaki aktivasyon enerjisine göre yüksek oluşu inhibitörlerin 15Mo3 eliğinin korozyonuna karşı koruma sağladığını göstermektedir. Ancak L-Cystein hydrochloride monohydrate bulunan ortamın aktivasyon enerjisi, inhibitörsüz ortamdaki aktivasyon enerjisine göre düşük çıkmıştır. İnhibitör içeren bir ortamdaki Ea değeri, inhibitör içermeyen ortamdaki Ea değerinden daha düşükse ya da değişmiyorsa, inhibitör moleküllerinin yzeeye adsorpsiyonu kimyasal olarak gerçekleşiyor demektir. Molekln enerjisinin bir kısmı kimyasal reaksiyon için kullanıldığından Ea değeri daha düşük çıkmıştır.

Kütlece %1'lik sitrik asit çözeltisindeki N-Acetyl-L-Cysteine, L-Cystein Hydrochloride Monohydrate, L-Aspartic Acid ve L-Methionine inhibitörleri için korozyon potansiyelleri değişen konsantrasyonlarda aşağı yukarı sabit kalmıştır. Bu da söz konusu inhibitörlerin bahsedilen ortam şartlarında karma yapılı birer inhibitör gibi davrandıklarını göstermektedir. L-Cystine inhibitörünün artan konsantrasyonlardaki korozyon potansiyelleri ise daha negatif değerlere kaymaktadır. Bu inhibitörün kütlece % 1'lik sitrik asit içerisindeki 15Mo3 eliğinin korozyonunda katodik inhibitör olduğunu göstermiştir. DL-Aspartic acide inhibitöründe ise artan konsantrasyonlardaki korozyon potansiyelleri daha pozitif değerlere kaydığından bu inhibitörün kütlece % 1'lik sitrik asit içerisindeki 15Mo3 eliğinin korozyonunda anodik inhibitör olduğunu göstermektedir.

Kütlece %1 sitrik asit ortamında yapılan deneylerde inhibitör verimleri en yüksek çıkan amino asitlerle %1 H₂SO₄ zeltisi ortamında da çalışılmıştır. L-Cystine hydrochloride monohydrate, DL Aspartic acid, L Aspartic acid, L-Cystine, N-Asetil-L-Cystine amino asitleriyle farklı sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda deneyler yapılmıştır. Öncelikle kullanılan inhibitörlerin etkinlikleri belirlenmiştir.

25°C sıcaklıkta ve 1000 ppm’de çalışılan inhibitörlerin etkinlik sıralaması şu şekildedir:

L-Cystein Hydrochloride Monohydrate > DL-Aspartic Acide > L-Aspartic Acid > L-Cystine > N-Acetyl-L-Cysteine

İnhibisyon verimi yüksek çıkan üç inhibitörün sabit sıcaklıkta, konsantrasyona bağlı olarak değişen potansiyel ve korozyon akım değerleri belirlenmiştir. Söz konusu inhibitörlerle, 25°C’de ve 250 ppm’den 5000 ppm’e kadar değişen, her bir inhibitör için farklı konsantrasyonlarda çalışılmıştır. L-Cystine %95 verimle en iyi korumayı 500 ppm konsantrasyonunda sağlamıştır. Aynı ortam şartlarında %95 verim elde edilen diğer bir inhibitör de 5000 ppm’de L-Cystein Hydrochloride Monohydrate olmuştur.

Ardından sitrik asit ortamında olduğu gibi en düşük konsantrasyonda en yüksek verimin elde edildiği bir konsantrasyon değeri seçilmiş; sıcaklığa bağlı olarak değişimi görebilmek için 25°C-55°C sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Çalışılan ortam şartlarında genellikle sıcaklığın artmasıyla birlikte inhibitif etkinin azaldığı gözlenmiştir.

Aktivasyon enerjilerine bakılmış, kütlece %1’lik sülfürik asitin inhibitörsüz ortamdaki aktivasyon enerjisi 75,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. L-Cystein Hydrochloride Monohydrate için 120,8 kJ/mol, N-Acetyl-L-Cysteine için aktivasyon enerjisi 94,1 kJ/mol, L-Cystine için 81,0 kJ/mol bulunmuştur. İnhibitörlü ortamın aktivasyon enerjisinin inhibitörsüz ortamdaki aktivasyon enerjisine göre yüksek oluşu inhibitörlerin 15Mo3 çeliğinin korozyonuna karşı koruma sağladığını göstermektedir.

Kütlece % 1’lik sülfürik asit çözeltisindeki N-Acetyl-L-Cysteine, L-Cystein Hydrochloride Monohydrate ve L-Cystein inhibitörleri için korozyon potansiyelleri değişen konsantrasyonlarda aşağı yukarı sabit kalmıştır. Bu da söz konusu inhibitörlerin bahsedilen ortam şartlarında karma yapılı birer inhibitör gibi davrandıklarını göstermektedir.

Kütlece % 1 sitrik asit ve kütlece % 1 sülfürik asit ortamında yapılan çalışma sonuçları karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.16, Çizelge 4.17 ve Çizelge 4.18’de verilmiştir.

Çizelge 4.16. Kütlece % 1 sitrik asit ve kütlece % 1 sülfürik asit ortamında L-Cystine için konsantrasyona bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

Sitrik asit ortamında L-Cystine	25 °C		
	I _{corr} (μA)	E(mV)	İV (%)
1000ppm	95	-433,7	64
2000ppm	89	-448,3	66
3000ppm	68	-473,2	74

Sülfürik asit ortamında L-Cystine	25 °C		
	I _{corr} (μA)	E(mV)	İV (%)
250ppm	258	-464,5	53
500ppm	30	-413,5	95
1000ppm	50	-438,8	91
2000ppm	55	-396,9	90
4000ppm	68	-406,5	88

Kütlece % 1 sitrik asit ve kütlece % 1 sülfürik asit ortamındaki L-Cystine için korozyon parametreleri karşılaştırıldığında, kazan borularındaki 15 Mo3 çeliğinin temizlenmesinde kullanılmak üzere % 1 sitrik asit yerine % 1 sülfürik asit kullanılması daha tercih edilebilir görülmektedir. Çünkü L-Cystine inhibitörünün kütlece % 1 sitrik asit ortamında 3000ppm konsantrasyon değerinde bile ancak %74 verim elde edilirken kütlece % 1 sülfürik asit ortamına 500ppm L-Cystine ilavesiyle %95 verim elde edilmiştir.

Çizelge 4.17. Kütlece % 1 sitrik asit ve kütlece % 1 sülfürik asit ortamında N-Asetil-L-Cystine için konsantrasyona bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

Sitrik asit ortamında N-Asetil-L-Cystine	25 °C		
	I _{corr} (μA)	E(mV)	İV (%)
1000ppm	83	-498,3	69
2000ppm	73	-438,8	72
3000ppm	70	-445,8	74
5000ppm	68	-438,3	74

Sülfürik asit ortamında N-Asetil-L-Cystine	25 °C		
	I _{corr} (μA)	E(mV)	İV (%)
500ppm	71	-433,1	87
1000ppm	70	-397,2	87
2000ppm	69	-427,1	87
3000ppm	140	-454,3	75

N-Asetil-L-Cystine inhibitörünün kütlece % 1 sitrik asit ortamında 5000ppm konsantrasyon değerinde bile ancak %74 verim elde edilirken kütlece % 1 sülfürik asit ortamına 500ppm N-Asetil-L-Cystine ilavesiyle %87 verim elde edilmiştir. Burada da L-

Cystine’de olduğu gibi % 1 sitrik asit yerine % 1 sülfürik asit kullanılması daha tercih edilebilir görülmektedir.

Çizelge 4.18. Kütlece % 1 sitrik asit ve kütlece % 1 sülfürik asit ortamında L-Cystine hydrochloride monohydrate için konsantrasyona bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

Kütlece % 1 sitrik asit ortamında L-Cystine hydrochloride monohydrate	25 °C		
	I _{corr} (µA)	E(mV)	İV(%)
1000ppm	95	-436,4	64
2000ppm	78	-434,9	71
3000ppm	75	-439,2	72
5000ppm	67	-425,1	75

Kütlece % 1 sülfürik asit ortamında L-Cystine hydrochloride monohydrate	25 °C		
	I _{corr} (µA)	E(mV)	İV(%)
250 ppm	260	-458,7	53
500 ppm	165	-452,6	70
1000 ppm	130	-377,3	76
2000 ppm	123	-457,6	78
5000 ppm	30	-429,3	95

L-Cystine hydrochloride monohydrate inhibitörünün kütlece % 1 sitrik asit ortamında 5000ppm konsantrasyon değerinde bile ancak %75 verim elde edilirken kütlece % 1 sülfürik asit ortamına 5000ppm L-Cystine hydrochloride monohydrate ilavesiyle %95 verim elde edilmiştir. %75 verime sülfürik asit ortamında 1000ppm seviyesinde ulaşılmıştır. Burada da L-Cystine’de ve N-Asetil-L-Cystine’de olduğu gibi % 1 sitrik asit yerine % 1 sülfürik asit kullanılması daha tercih edilebilir görülmektedir.

Kütlece %1’lik sitrik asit çözeltisi içerisindeki 15Mo3 çeliğinin korozyonunu önlemek amacıyla kullanılan inhibitörlerin birlikte kullanıldıklarında oluşacak etkilerine de bakılmıştır. İnhibitörlerin karıştırılmasıyla verimin nasıl değişeceğini belirleyebilmek amacıyla, yapısında benzer ve farklı hetero atomlar bulunan ve verimi % 50’nin üzerinde çıkan inhibitörlerden üç adet inhibitör seçilerek karışımlar oluşturulmuştur. Çalışmalar 25°C sıcaklıkta ve toplamda 1000 ppm konsantrasyon olacak şekilde, farklı konsantrasyon oranlarında yapılmıştır. İnhibitör olarak N-Asetile L-Cystine, L-Cystine hydrochloride monohydrate ve L-Aspartic acid amino asitleri kullanılarak ikili karışımlar oluşturulmuştur.

Oluşturulan ikili inhibitör karışımlarından en iyi koruma % 79 verim ile, ikisi de L-Cystine türevi olan iki inhibitörün karışımı ile sağlanmıştır. Toplamda 1000 ppm olan inhibitör konsantrasyonunda, 750 ppm N-Asetile L-Cystine ile 250 ppm L-Cystine hydrochloride monohydrate inhibitörleri karışımı kullanılmıştır.

L-Cystine türevi olmayan L-Aspartic acid ile tek başına verimi yüksek olan N-Asetile L-Cystine inhibitörünün değişik oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen inhibitör karışımında elde edilen en yüksek verim ise, 750 ppm L-Aspartic Acid ile 250 ppm N-Asetile L-Cystine karışımından %69 olarak hesaplanmıştır. N-Asetile L-Cystine'in tek başına kullanıldığında hesaplanan verim de aynı çıktığından bu karışımı kullanmak yerine, hangi inhibitör daha ekonomik ise o inhibitörü kullanmak daha yerinde olacaktır. Ya da N-Asetile L-Cystine'in pahalı olduğu durumlarda aynı etkiyi yapan bire üç oranındaki N-Asetile L-Cystine ile L-Aspartic Acid karışımı da kullanılabilir.

Söz konusu ortam şartlarındaki korozyon etkinin mümkün olduğunca düşürülmesi amacıyla daha geniş çaplı araştırmalar yapılabilir. Bunun için sitrik asit çözeltisinin kütlece farklı oranlarında daha farklı amino asitlerle çalışılabilir. Ayrıca kütlece %1 H₂SO₄ çözeltisi ortamında, kütlece %1 sitrik asit ortamında yapılan deneylerdeki inhibitör verimleri en yüksek çıkan amino asitlerle çalışılmıştır. Daha geniş çaplı araştırmalar için sülfürik asit çözeltisinin de kütlece farklı oranlarında daha farklı amino asitlerle çalışılabilir.

KAYNAKLAR

- Amin, M., A.M., Khaled , K.F., Mohsen Q. ve Arida H.A. (2010). A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids, *Corrosion Science*, 52, 1684–1695.
- Amin,M. ve M. Ibrahim, M. (2011). Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H₂SO₄ solutions by a newly synthesized glycine derivative, *Corrosion Science*, 53, 873–885.
- Agrawal Y.K., Talati J.D., Shah M.D., Desai M.N. ve Shah N.K. (2004). Schiff bases of ethylenediamine as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid, *Corrosion Science*, 46(3), 633-651.
- Ağrıdağı, S. (2006). *Sülfat İndirgeyici Bakterilerin (SRB) Neden Olduğu Korozyon Üzerine Biyositlerin Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 13-16.
- Akkum, V. (2006). *Galvanik Anotla Yapılan Katodik Koruma Uygulamalarında Anot Verimliliğinin Belirlenmesi ve Ölçülmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, Adana, 8, 16.
- Aksüt, A., A. (1979). *15Mo3 Çeliğinin Sulu Ortamlardaki Korozyonu*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Ankara, 8-25, 30.
- Alberty, R. ve Silbey, R. (1997). *Physical Chemistry*.(2). NY: Wiley and Sons., 845.
- Aldatmaz, A. (2006). *Bazı Killerin Çözelti Ortamında Yağ Asitlerini Adsorplama Kapasiteleri*, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 8-9.
- Altanlar, S. ve Erdem, F. (2008). Ankara Şeker Fabrikası Kazan Besleme Suyu ve Kazan Suyunda ST35.8 ve 15Mo3 Çeliğinin Korozyon Davranışlarının İncelenmesi, *Şeker Enstitüsü, Teknolojik Araştırmalar Bölümü*, 1-8.
- Aydoğdu, E. (2010). *Metiyonin ve Sistinin Fosforik Asit ortamında Yumuşak Çeliğin Korozyonuna Etkisinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 6-8, 16.
- Badioğlu, N. (2008). *İnhibitör Etkinliğinin Ortam Parametrelerine Bağlı Olarak İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 8-18, 27-29.
- Bammou, L., Belkhaouda, M., Salghi, R., Benali, O. ve Zarrouk, A. (2014). Corrosion inhibition of steel in sulfuric acidic solution by the *Chenopodium Ambrosioides* Extracts, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 16, 83–90.

- Bayol E., Kayakırılmaz, K., Eril, M. (2007). The İnhibitive Effect of Hexamethylene tetramine on the Acid Corrosion of Steel, *Material Chemistry and Phsysics*, 104, 74-82.
- Bentiss, F., Traisneland, M. ve Lagrennee, M. (2000). Influence of 2,5-bis(4-dimetilaminofenil)-1,3,4-tiyadiazol on Corrosion İnhibition of Mild Steel in Acidic Media., *Journal of Applied Electrochemistry* 31-42, 127.
- Bobina, M., Kellenberger, A., Millet, J.P., Muntean, C. ve Vaszilcsin, N. (2013). Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of l-histidine as corrosion inhibitör, *Corrosion Science*, 69, 389–395.
- Boz, H., (2011). *Organik Maddelerin Asidik Çözeltilerde İnhibitör Etkinliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 23-26, 33-35.
- Çalışkan, E., Gürten, A., Keleş, H. ve Bayol, E. (2012), Karbon Çeliğinin Hidroklorik Asit Çözeltisindeki Korozyonuna Allantoin İçeren Schiff Bazının İnhibitör Etkisi, *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi*, 14(1) 1-13.
- Çatal, S. (2007). *Aluminyumun Yüzeyindeki Oksit Tabakasının Fosforik Asit (H₃PO₄) Anodizing Yöntemiyle Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 16, 27.
- Çindirli, T. (2010). *Kükürt İçeren Amino Asitlerin Bakır Yüzeyine Adsorpsiyon Karakteristiklerinin Elektrokimyasal ve Kuantum Kimyasal Olarak İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 14, 18-21.
- Dehri İ. ve Özcan M. (2006). The effect of temperature on the corrosion of mild steel in acidic media in the presence of some sulphur-containing organic compounds, *Materials Chemistry and Physics*, 98, 316-323.
- Deng, S., Li, X. ve Fu, H. (2010). Nitrotetrazolium blue chloride as a novel corrosion inhibitör of steel in sulfuric acid solution, *Corrosion Science*, 52, 3840 – 3846.
- Doruk, M. (1982). *Korozyon ve Önlenmesi*. Orta Doğu Teknik Üniversitesi.(1). Ankara, 57-61.
- Döner, A., Solmaz, R., Özcan, M. ve Kardaş, G. (2011). Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitörs for mild steel in sulphuric acid solutions, *Corrosion Science*, 53, 2902 – 2913.
- El-Shafei, A. A., Moussa, M. N. H. ve El-Far, A. A. (1997). İnhibit iory Effect of Aminoacids on Al Pitting Corrosion in 0.1 M NaCl, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 1075-1078.
- Emregül K.C. ve Havyalı M. (2006). Studies on the effect of a newly synthesized Schiff base compound from phenazone and vanillin on the corrosion of steel in 2 M HCl, *Corrosion Science*, 48(4), 797-812.

- Erbil, M. (1980). *Demirin Korozyonu Üzerine Bazı Yeni İnhibitörlerin Etkinliklerinin Araştırılması*, Ankara Üniversitesi, Doçentlik Tezi, Ankara, 117.
- Erbil, M. (2012). *Fizikokimya*. Ankara/Türkiye: Nobel Akademik Yayıncılık, 528-529, 534-536.
- Erbil, M. (1985). *Korozyon*. Ankara/Türkiye: Sagem.
- Erbil, M. (1987). *Alternatif Akım (A.C) Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi*. Ankara/Türkiye: Doğa Yayınevi.
- Fakı, A. (2007). *Reaktif Tekstil Boyarmaddelerinin Zeolit Kolonda Adsorpsiyon Yolu ile Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 29.
- Fathi A. M., Badawy, W. A. ve İsmail K.M. (2006). Corrosion control of Cu–Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids, *Electrochimica Acta*, 51, 4182–4189.
- Fontana, M.G. ve Greene N.D. (1978). *Corrosion Engineering*. (2). New York: McGraw Hill.
- Gerengi, H. (2008). *Tafel Polarizasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemleriyle Düşük Karbon Çeliği (AISI 1026), Pirinç-MM55 ve Nikalium-118 Alaşımlarının Yapay Deniz Suyunda Korozyon Davranışları ve Pirinç Alaşımlarına Benzotriazol'ün İnhibitör Etkisinin Araştırılması*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 60,73.
- Gülensoy, B. A. (2006). *Doğalgaz Boru Hatlarında Uygulanan Korozyon Tedbirleri ve Kayseri Doğalgaz Hatlarındaki Uygulamaların İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 34.
- Gündüzoğlu, G. (2008). *Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 49.
- H. Ashassi-Sorkhabi, Z. Ghasemi ve D. Seifzadeh (2005). The Inhibition Effect of Some Amino Acids towards the Corrosion of Aluminum in 1 M HCl + 1 M H₂SO₄ Solution, *Applied Surface Science*, 249, 408–418.
- Haliloğlu, N. (1986). *Korozyonun Nedenleri ve Önlenmesi*, Ankara/Türkiye: Sagem.
- Helal, N.H., El-Rabiee M.M., Abd El-Hafez Gh.M. ve Badawy W.A. (2008). Environmentally safe corrosion inhibition of Pb in aqueous solutions, *Journal of Alloys and Compounds*, 456, 372–378.
- Hesham, T.M. Abdel-Fatah, Salah A.M. Rashwan, S.M., Abd El Wahaa ve Alia A.M. Hassan (2011). Effect of Tryptophan on the corrosion behavior of low alloy steel in sulfamic acid, *Arabian Journal of Chemistry*.

- Hesham, T.M., Abdel-Fatah, Kamel, M. M., Hassan, A. A. M., Rashwan, S. A. M., Abd El Wahaa, S. M. ve El-Sehiety H.E.E. (2013). Adsorption and inhibitive properties of Tryptophan on low alloy steel corrosion in acidic media, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 1016.
- Hosseini, S. M. A., Bahrami M. J. ve Pilvar, P. (2010). Experimental and Theoretical Investigation of Organic Compounds as İnhibitörs for Mild Steel Corrosion in Sulfuric Acid Medium, *Corrosion Science*, 52, 2793-2803.
- İnal, G. (2013). *Asit Çözeltisi İçinde Alüminyumun Korozyonunun Amino asitlerle Kontrolü*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 4-5.
- İşler, A. (2010). *Korozyon İnhibitörü Olarak Yeni Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezlenmesi ve İnhibisyon Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 16, 20.
- Kayacan, S. (2007). *Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 30, 39.
- Kırkoğlu, E., (2013). *Asit Çözeltisi İçinde 1050 Çeliğinin Korozyonunun Amino Asitlerle Kontrolü*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 15.
- Kıracı, E. (2005). *Bazı Aromatik Hidrazinlerin Yumuşak Çeliğin Hidroklorik Asit Ortamındaki Korozyonuna İnhibitör Etkinliklerinin Kuantum Kimyasal İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, 29-31.
- Köse, M. (1991). *Sodyum Klorürlü Ortamda Alüminyum ve Alüminyum Alaşımlarının Korozyonuna Hidroksi Karboksilik ve Amino Asitlerin Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 20.
- Küstü, C., Emregül, C.K. ve Atakol, O. (2007). Schiff bases of increasing complexity as mild steel corrosion inhibitörs in 2 M HCl, *Corrosion Science*, 49, 2800-2814.
- Shreir, L.L. (1976). Sacrificial Anodes and Applications, *Corrosion*, Newness-Butter Worths, London.
- L.Matheswaran, P., Ramasamy, A. K. (2012). Corrosion Inhibition of Mild Steel in Citric Acid by Aqueous Extract of Piper Nigrum, *E-Journal of Chemistry*, 9, 75-78.
- Leçe, H. D. (2008). *Bazı Makro Yapılı Aromatik Schiff Bazlarının Asidik Ortamdaki Çelik Korozyonuna İnhibitör Etkisinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 44.
- Lowmunkhong, P., Ungthararak, D. ve Sutthivaiyakit, P. (2010). Tryptamine as a corrosion inhibitör of mild steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, 52, 30-36.

- M.A. Quraishi ve R. Sardar Mater (2002). *Chem. Phys.*, 78, 425.
- Maayta, A. H. ve Al-Rawashdeh, N. A. F. (2004). Inhibition of Acidic Corrosion of Pure Aluminum by Some Organic Compounds, *Corrosion Science*, 46, 1129-1140.
- Morad, M.S. (2005). Effect Of Amino Acids Containing Sulfur On The Corrosion Of Mild Steel in Phosphoric Acid Solutions Containing Cl⁻, F⁻ and Fe³⁺ İons: Behavior Under Polarization Conditions, *Journal Of Applied Electrochemistry*, 35, 889–895.
- Morad, M.S., J. (1999). *App. Electrochem.* 29- 619.
- Nabel A. N., Kandile, N. G., Badr, E. A. ve Mohammed, M. A. (2012). Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitörs for carbon steel in 1 M HCl, *Corrosion Science*, 65, 94–103.
- Nas, M., Z. (2006). *Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 41-45.
- Oguzie, E.E. ve Wang, F.H. (2007). Corrosion Inhibition and Adsorption Behaviour of Methionine on Mild Steel in Sulphuric Acid and Synergistic Effect of Iodide Ion, *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, 90-98.
- Oguzie, E.E. ve Onuoha, G.N. (2005). Onuchukwu, İnhibitöry Mechanism of Mild Steel Corrosion in 2 M Sulphuric Acid Solution by Methylene Blue Dye, *Materials Chemistry and Physics*, 89, 305-311.
- Okay, G. Ve Yıldırım, Y. (2009). *Organik Kimya*, Ankara: Bilim Kitabevi, 442.
- Onat, T. (2011). *Asidik Ortamda Çeliğin Korozyonuna Karbazol'ün Etkilerinin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 17-18.
- Ongun Yüce, A. ve Kardaş, G. (2011). The Investigation of İnhibitive Effect of Rhodanine-N-Acetic Acid on The Corrosion of Mild Steel in HCl Medium, *Ç.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 26, 2.
- Ongun, A. (2011). *Kükürt İçeren Bazı Organik maddelerin Asidik Ortamda Yumuşak Çeliğin Korozyonuna Etkilerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 11-14, 20- 33.
- Öncü, S., E. (2006). *Kolofonun Betonarme Çeliği Korozyonuna Etkilerinin Tahribatsız Elektrokimyasal Yöntemlerle İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 29.
- Özcan, M. (2005). *Tiyoüre ve Türevlerinin Yumuşak Çeliğin Asidik Ortamda Korozyonuna Sistematik Etkilerinin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 16.

- Pınarbaşı, M. (1999). *Saf Alüminyumun 0,1 M Hidroklorik Asit Çözeltisindeki Korozyonuna Bazı Heterosilik Bileşiklerin İnhibitör Etkisi*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 11, 36.
- R. Solmaz, G. Kardas, B. Yazıcı ve M. Erbil (2008). *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, 312, 7.
- S. Muralidharn ve S.V.K. Iyer, J. (1995). *Electrochem. Soc.*, 142, 1478.
- Shukla, S. K., Singh, A. K., Ahamad, I. ve Quraishi M.A. (2009). Streptomycin: A commercially available drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution, *Materials Letters*, 63, 819–822.
- Singh, S.K. ve Mukherjee, A.K. (2010). Kinetics of Mild Steel Corrosion in Aqueous Acetic Acid Solutions, *Journal of Materials Science & Technology*, 26, 264–269.
- Şahan, A. (2007). *Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 19.
- Tarım, E. (2011). *Kitosan İle Sulu Çözeltilerden Krom Uzaklaştırması*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 7-8.
- Taş, S., A. (2007). *Çeşitli Koşullarda İletken Polipirol Kaplanan Çeliklerin Korozyon Özelliklerinin Elektrokimyasal Polarizasyon ve iletkenlik Ölçümleri İle Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 46-47.
- Tizpar, A. ve Ghasemi, Z. (2006). The inhibition effect of some amino acids towards Pb - Sb-Se-As alloy corrosion in sulfuric acid solution, *Applied Surface Science*, 252, 3667–3672.
- Topal, E. (2007). *Bazı Amino Asitlerin Sulu Çözeltilerde Paslanmaz Çeliğin Korozyonu Üzerine İnhibitör Etkilerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 6-17, 54.
- Tosun, A. (1995). *Soğutma Suyu İnhibitörlerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 23- 27, 34-35.
- Türkaslan, E. (2006). *İletken Polimer-Kil Kompozitlerinin Sentezi ve Bu Kompozitlerin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 27-30.
- Yalçın, H. ve Koç, T. (2004). *Betonarme Demirlerinin Korozyonu ve Önlenmesi*. Ankara/Türkiye: Gazi Yayınevi, 9-10, 36-37.
- Yalçın, H. Ve Koç, T. (1999). *Katodik Koruma*. Ankara/Türkiye: Palme Yayıncılık, 1-5, 148.
- Yalçın, H. ve Koç, T., (1998). *Mühendisler İçin Korozyon*.(2). Ankara/Türkiye: TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, 2.1-3.41.

- Yalçın, H. ve Koç, T. (1999). *Elektrokimya*, Ankara/Türkiye: Palme Yayınevi, 99-112, 151-169.
- Yanardağ, T. (2004). *Çinkonun Sulu Çözeltide Korozyonuna Organik Maddelerin Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, 54-66.
- Yurt, A. (1997). *Alüminyum 7075 Alaşımının Sodyum Klorür Ortamında Çukur Korozyonuna Amino asit ve Hidroksi Karboksilik Asitlerle Nitrat İyonunun Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 17.
- Yurt, A. ve Pınarbaşı, A. (2010). Yumuşak Çeliğin Asidik Korozyonuna Bir Salisilalldimin Schiff Bazının İnhibitör Etkisi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13(2).
- Zerfaoui, M., Oudda, H., Hammouti, B., Kertit, S. ve Benkaddour, M. (2004). Inhibition of Corrosion of Iron in Citric Acid Media by Aminoacids, *Progress in Organic Coatings*, 51, 134-138.

EKLER

EK-1. Çalışmada Çizilen Bazı Grafikler İçin Kullanılan Parametreler

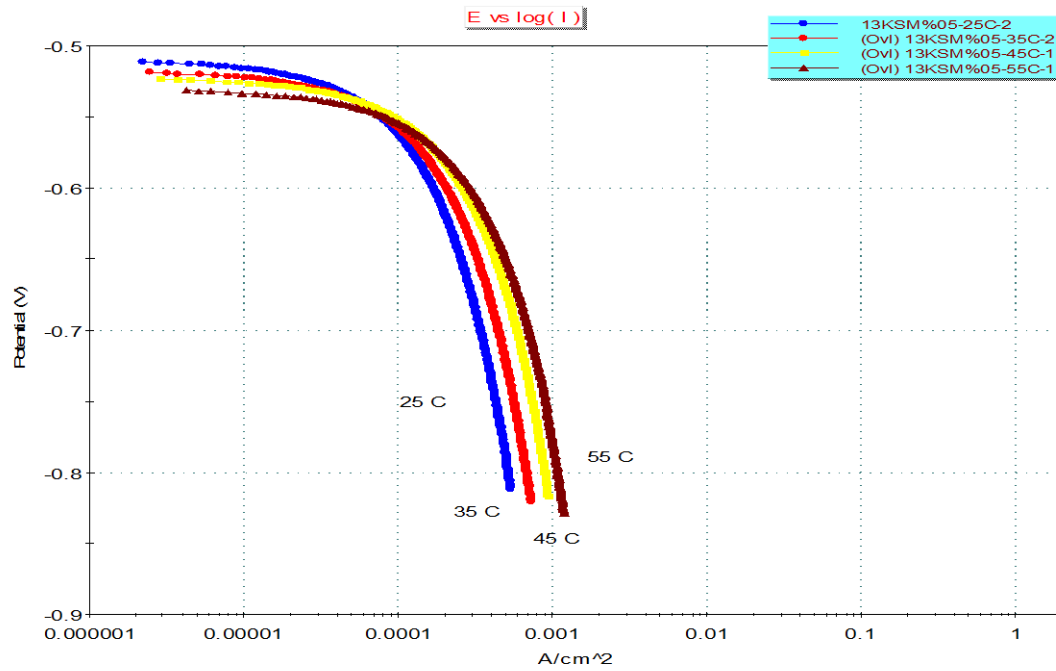
Çizelge 1.1. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi ortamında değişen sıcaklıklarda L-Cystine hydrochloride monohydrate inhibitörü için çizilen $\ln i - 1/T$ grafiği için parametreler

$i_{corr} (\mu A)$	$\ln i$	T(K)	(1/T)
95	4,553877	298	0,003355705
78	4,356709	308	0,003246753
75	4,317488	318	0,003144654
67	4,204693	328	0,00304878

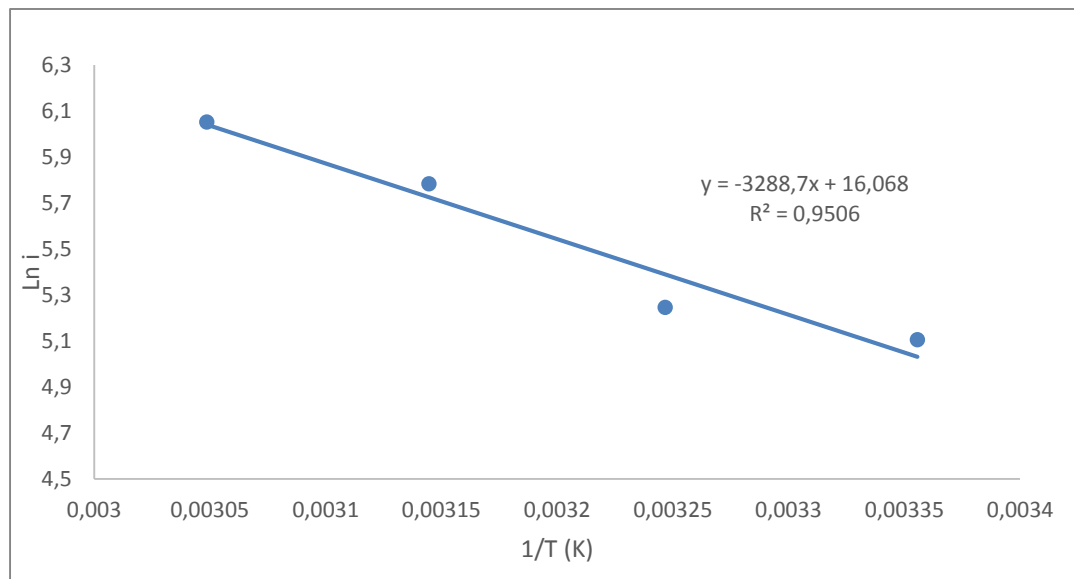
Çizelge 1.2. Kütlece %1 sitrik asit çözeltisi ortamında L-Cystine inhibitörü için 25°C’de değişen konsantrasyonlarda çizilen adsorpsiyon izotermeleri için Parametreler

25 °C	Langmuir		Freundlich		Temkin	
	Θ	$\log C$ $\log(\Theta/1-\Theta)$	$\log C$	$\log \Theta$	Θ	$\log C$
	0,641509	3 0,252725316	3 -0,1928		0,641509	6,907755
	0,664151	3,30103 0,296122661	3,30103 -0,17773		0,664151	7,600902
	0,743396	3,477121 0,461957313	3,477121 -0,12878		0,743396	8,006368

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

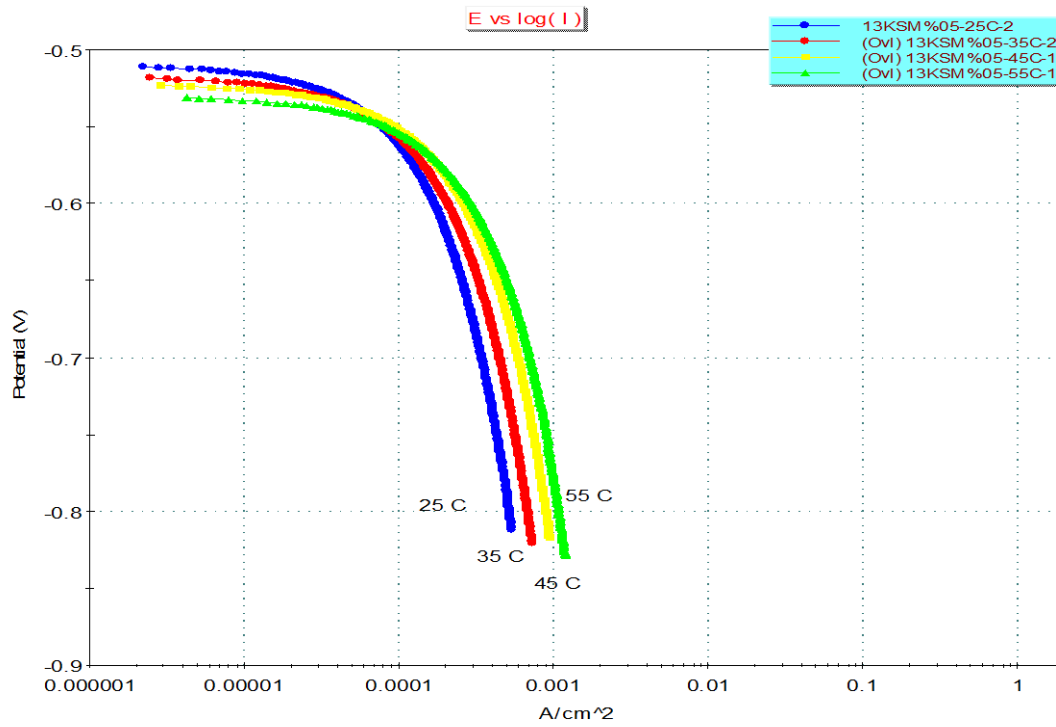


Şekil 2.1. % 0.5 sitrik asit içindeki 15Mo3 çeliğinin farklı sıcaklıklardaki korozyon akım değerleri

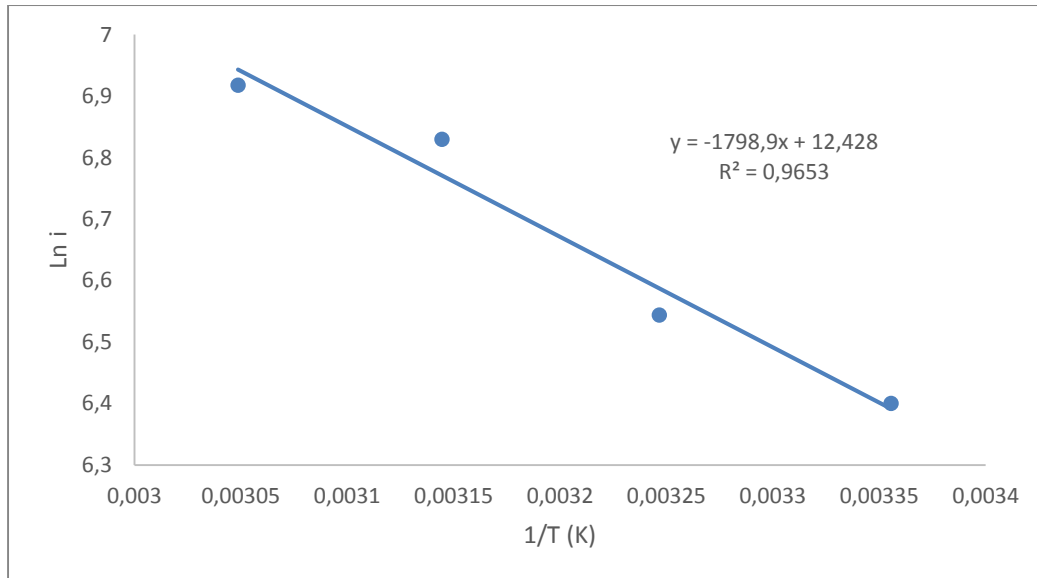


Şekil 2.2. Kütlece %0,5 sitrik asit çözeltisinde $\ln i - 1/T$ grafiği

EK-2 (devam). Sitrik Asit Çözeltisi için Polarizasyon Eğrileri ve Korozyon Parametreleri

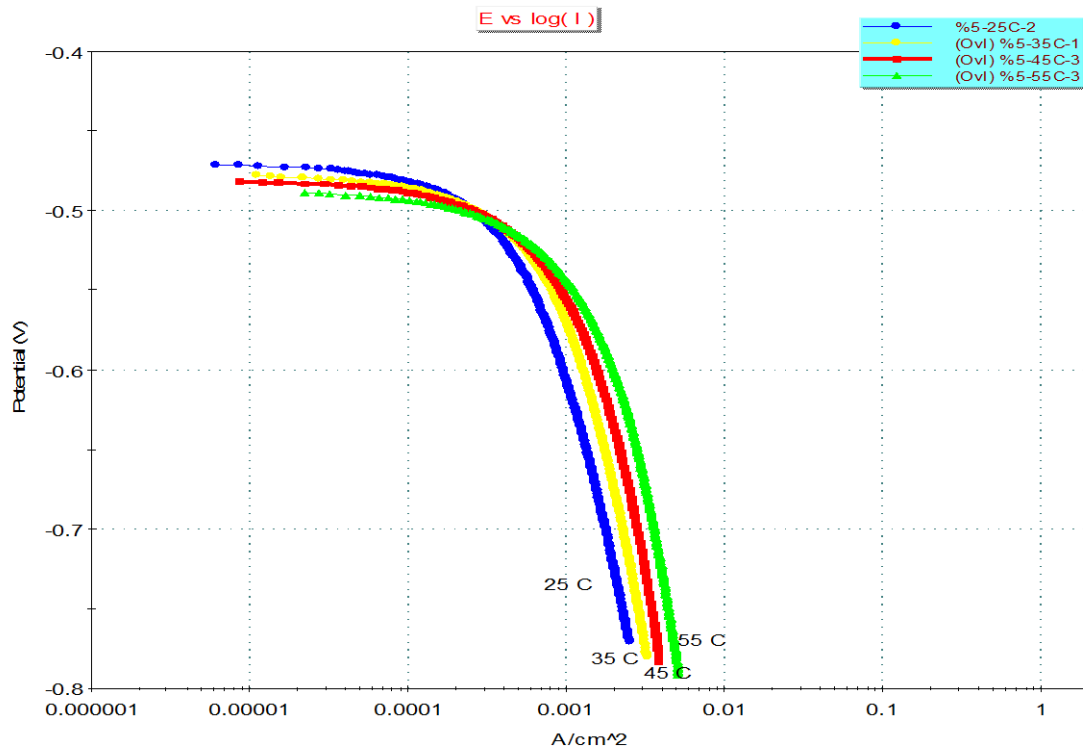


Şekil 2.3. % 2 sitrik asit içindeki 15Mo3 çeliğinin farklı sıcaklıklardaki korozyon akım değerleri

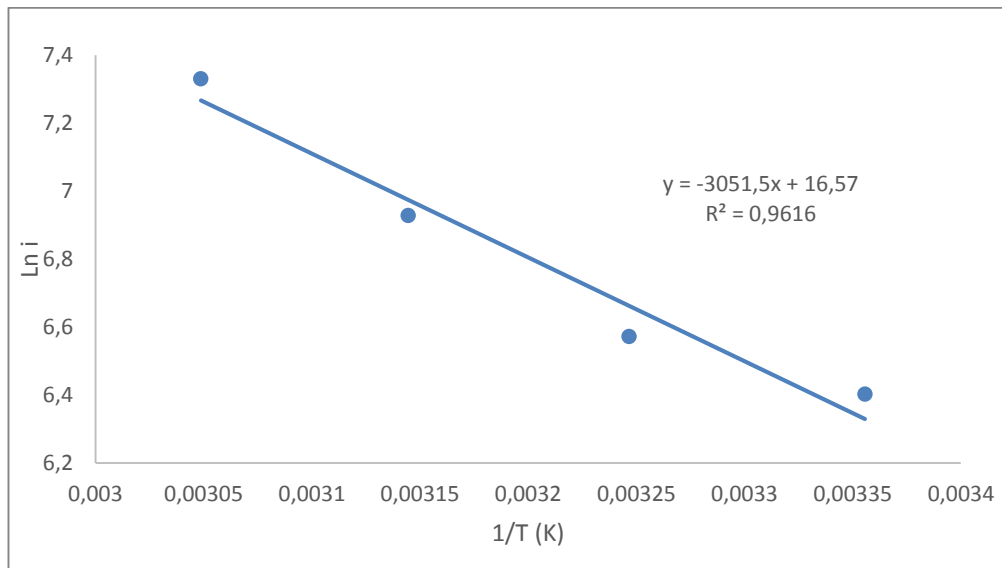


Şekil 2.4. Kütlece %2 sitrik asit çözeltisinde $\ln i - 1/T$ grafiği

EK-2 (devam). Sitrik Asit Çözeltisi için Polarizasyon Eğrileri ve Korozyon Parametreleri

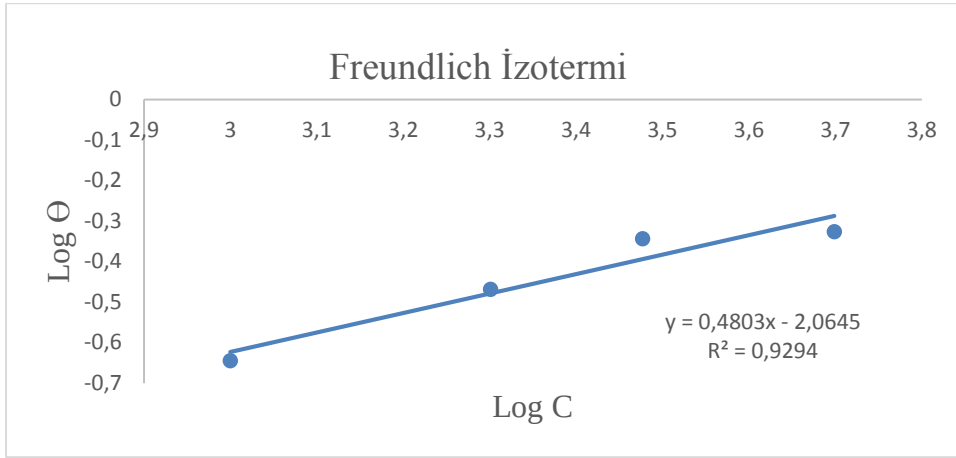


Şekil 2.5. % 5 sitrik asit içindeki 15Mo3 çeliğinin farklı sıcaklıklardaki korozyon akım değerleri

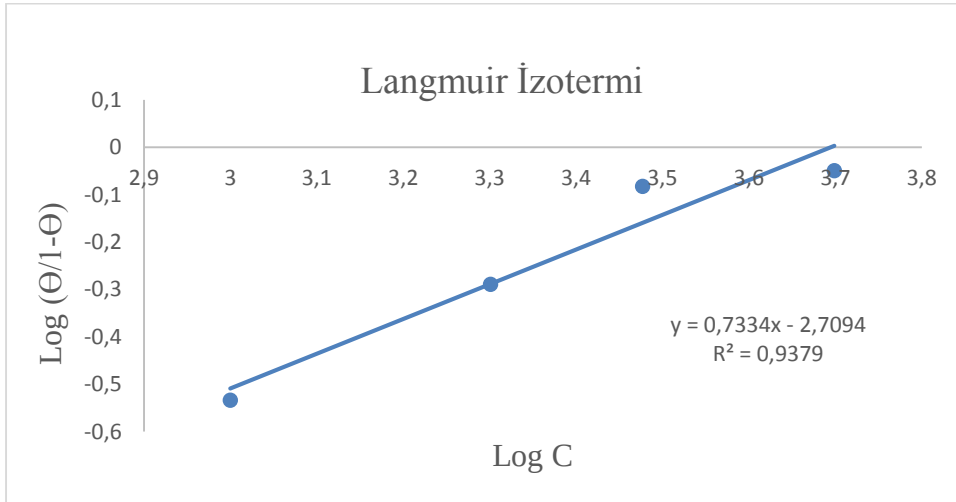


Şekil 2.6. Kütlece %5 sitrik asit çözeltisinde Ln i – 1/T grafiği

EK-2 (devam). Sitrik Asit Çözeltisi için Polarizasyon Eğrileri ve Korozyon Parametreleri



Şekil 2.7. Kütlece %1'lik sitrik asit çözeltisindeki L-Methionine'in Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 2.8. Kütlece %1'lik sitrik asit çözeltisindeki L-Methionine'in Langmuir adsorpsiyon izotermi

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Ayşe, YAVAŞ BAYINDIR
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 25.06.1982, Edirne
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (505) 3589846
 Faks : 0312-2228258
 E-Posta : aysyvsbyndr@gmail.com.tr



Eğitim

Derece	Okul/Program	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2016
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2005
Lise	Keşan Lisesi	1999

İş Deneyimi

Yıl	Çalıştığı Yer	Görev
2009-2010	Çat Madencilik	Kimya Mühendisi
2011-	EÜAŞ Genel Müdürlüğü	Kimya Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

-

Hobiler

Sinema, Müzik, Tiyatro