

**ORGANİK MADDELERİN ASİDİK ÇÖZELTİLERDE
İNHİBİTÖR ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Hülya BOZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2011
ANKARA**

Hülya BOZ tarafından hazırlanan “ORGANİK MADDELERİN ASİDİK ÇÖZELTİLERDE İNHİBİTÖR ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



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

Prof. Dr. A. Abbas AKSÜT

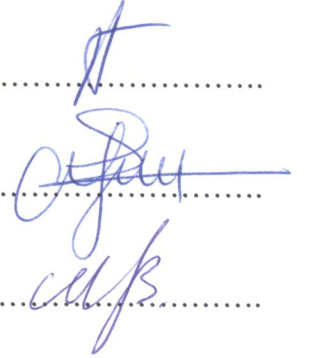
Kimya Anabilim Dalı, A.Ü.

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.



Tarih: 07/10/2011

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



TEZ BİLDİRİMİ

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

Hülya BOZ

**ORGANİK MADDELERİN ASİDİK ÇÖZELTİLERDE İNHİBİTÖR
ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Hülya BOZ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ekim 2011**

ÖZET

Bu çalışmada kazan çeliğinin asitle yıkanması sırasında meydana gelen korozyon olaylarının önlenmesi amaçlanmıştır. Kazan çeliğinin korozyonunu önlemek için, kütlece %0,5 HCl çözeltisi içinde D- (-) Mandelikasit, D-Alanin, D-L Aspartikasit, D-Fenilalanin, D-Valin, Glisin, Glikolikasit, L-Metionin, L-Arjinin, L- Asparjinmonohidrat, L-Sisteinhidroklorürmonohidrat, L-Sistin, L-Histidin, L-Leusin, N-Asetil- L-Sistein, Oksalik Asit inhibitörleri ile, %0,5 H₂SO₄ çözeltisi içinde ise L-Sisteinhidroklorürmonohidrat, N-Asetil-L-Sistein, L-Metionin ve L-Sistin inhibitörleri ile çalışılmıştır. Tafel ekstrapolasyonu ve lineer polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmiş ve inhibitör verimleri hesaplanmıştır.

HCl çözeltisi içerisinde 35 derece sıcaklık ve 1000 ppm'de çeşitli inhibitör ile çalışılmış, bunlar arasından L-Sisteinhidroklorürmonohidrat, N-Asetil-L-Sistein, L-Metionin ve L-Sistin inhibitörlerinden yüksek verim elde edilmiştir. İnhibitör etkinlikleri sırasıyla %87, %83, %84 ve %81 olarak bulunmuştur. 35°C sıcaklıkta etkili oldukları belirlenen bu inhibitörlerle 25°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda çalışılmış, kükürt ve azot içeren bu inhibitörlerin yüksek sıcaklarda da diğerlerine göre daha etkili olduğu belirlenmiştir. Daha sonra bu inhibitörlerin 25°C sıcaklık ve 100 - 3000 ppm

aralığındaki farklı konsantrasyonları için deneyler yapılmıştır. L-Sistein-hidroklorürmonohidrat, L-Sistin ve L-Metionin için 1000ppm'de, N-Asetil-L-Sistein için de 3000ppm'de en yüksek verimler elde edilmiştir.

%0,5 H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 25°C, 35 °C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda ve 1000 ppm sabit inhibitör konsantrasyonunda deneyler yapılmıştır. 25°C sıcaklıkta L-Sisteinhidroklorürmonohidrat, L – Metionin, L – Sistin ve N-Asetil-L-Sistein inhibitörleri için sırasıyla %86, %75, %75 ve %81 verim elde edilmiştir. 25°C sıcaklık ve 100 – 3000 ppm arasında farklı konsantrasyonlarda yapılan deneylerde inhibitör veriminde düzenli bir artış gözlenmiş, En yüksek verimler 3000ppm'de elde edilmiştir. İnhibitör verimleri sırasıyla; %90, %84, %86 ve %75'dir.

Aminoasitlerin metal yüzeyinde adsorplanarak etkili olduğu düşünülerek, adsorpsiyon izotermi çizilmiş ve genel olarak adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Sabit inhibitör derişiminde çizilen Lni - 1/T grafiklerinden inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlar için aktivasyon enerjileri (Ea) hesaplanmıştır. İnhibitörsüz ortamlar için elde edilen aktivasyon enerjisi inhibitörlü ortamlar için elde edilen değerlerden daha düşüktür. Bu durum metalin çözünmesinin zorlaştığını yani korozyonun yavaşladığını göstermektedir.

Bilim Kodu : 912.1.041
Anahtar Kelimeler : İnhibitör, amino asitler, korozyon, kazan çeliği
Sayfa Adedi : 117
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

INVESTIGATION OF INHIBITOR EFFECTIVENESS OF ORGANIC MATERIALS IN ACIDIC SOLUTIONS

(M.Sc. Thesis)

Hülya BOZ

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

October 2011

ABSTRACT

In this study, the aim was the prevention of corrosion of boiler steel while it is pickling. Some aminoacids which were D- (-) Mandelic acid, D-Alanine, D-L-Aspartic Acid, D-Phenylalanine, D-Valine, Glycine, Glikolic Acid, L-Methyonine, L-Arginyne, L-Asparagine Monohydrate, L-Cysteinehydrochloridemonohydrate, L-Cystine, L-Histidyne, L-Leucine, N-Acetylcysteine, Oxalic Acid were used for corrosion inhibition of boiler steel in wt %0,5 HCl solution and L-Cysteinehydrochloridemonohydrate, L-Cystine, L-Methyonine, N-Acetylcysteine were also investigated in wt %0,5 H₂SO₄ solution. The inhibition efficiencies were calculated with the use of Tafel extrapolation method and Linear polarization method.

Various inhibitors were used in %0,5 HCl solution at 35°C and 1000 ppm. Among them L-Cysteinehydrochloridemonohydrate, N-Acetylcysteine, L-Methyonine and L-Cystine were provided high inhibitor efficiency. Inhibitor efficiency was found %87, %83, %84 and %81 respectively. When the experiments were made at 25°C, 45°C and 55°C, it was found that these inhibitors which include sulphur and nitrogen atoms were most effective at high temperatures. After that, the experiments were made at concentrations between 100 – 3000 ppm at

25°C. High inhibitor efficiency was obtained for L-Cysteinehydrochloridemonohydrate, L-Methyonine and L-Cystine at 1000ppm, for N-Acetyle-L-Cysteine at 3000 ppm.

In wt %0,5 H₂SO₄ solution, the experiments were made at 1000 ppm and 25°C, 35°C, 45°C, 55°C. For L-Cysteinehydrochloridemonohydrate, L-Methyonine, L-Cystine and Acetyle-L-Cysteine, inhibitor efficiency was found %86, %75, %75 and %81 respectively. Between the 100 – 3000 ppm at 25°C, inhibitor efficiency increased with increasing concentration. High inhibitor efficiency was obtained at 3000 ppm which are %90, %84, %86 and %75 respectively.

The aminoacids affect with adsorption at the metal surface. Adsorption were in accordance with the Langmuir and Freundlich isotherms. Activation energies of the solution were calculated for with and without inhibitor from $\ln i - 1/T$ graph at constant inhibitor consantration. The activation energy of the solution without inhibitor were lower than the activation energies of solutions with inhibitor. This result indicates that inhibitor enables protection against corrosion of boiler steel.

Science Code : 912.1.041

Keywords : Inhibitors, amino acids, corrosion, boiler steel

Page Number : 117

Adviser : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

TEŞEKKÜR

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

Çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerinden istifade ettiğim Elektrik Yüksek Mühendisi Sayın Oktay AKAT'a teşekkür ederim.

Ayrıca öğrenim hayatım boyunca benden desteğini esirgemeyen canımdan çok sevdiğim aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi.....	3
2.2. Korozyon Reaksiyonları.....	4
2.3. Korozyon Türleri.....	6
2.3.1. Çukur korozyonu.....	6
2.4. Korozyondan Korunma Yöntemleri.....	8
2.5. Korozyon İnhibitörleri ve Sınıflandırılması.....	9
2.5.1. İnhibitörlerin sınıflandırılması.....	9
2.5.2. İnhibitör etkinliğinin belirlenmesi.....	17
2.5.3. İnhibitör etkisinin elektrokimyasal mekanizması.....	18
2.5.4. İnhibitör etkinliklerinin belirlenmesinde dikkat edilmesi gereken faktörler.....	19
2.6. Pasiflik.....	21
2.7. Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri	23

Sayfa

2.7.1. Kütle kaybı yöntemi	23
2.7.2. Elektrokimyasal yöntemler.....	24
2.8. Akım Potansiyel Eğrilerini Elde Etme Yöntemleri.....	29
2.8.1. Galvanostatik yöntem	29
2.8.2. Potansiyostatik yöntem.....	30
2.9. Adsorpsiyon	32
2.9.1. Adsorpsiyon izotermi	33
2.10. Literatür Araştırması	36
3. MATERYAL VE METOT	49
3.1. Kullanılan Maddeler	49
3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	49
3.3. Kullanılan Elektrolitler	49
3.4. Deney Elektrotlarının Hazırlanması	49
3.5. Deneylerin Yapılışı.....	50
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	52
4.1. Kazan Çeliğinin %0,5 HCl Çözeltisindeki Korozyon Parametreleri ...	53
4.2. 1000 ppm İnhibitör İçeren %0,5 HCl Çözeltisi İçindeki İnhibitör Verimleri.....	56
4.3. L-Sisteinhidroklorürmonohidrat.....	58
4.4. L-Sistin.....	63
4.5. N-Asetil – L - Sistein	68
4.6. L-Metionin	73
4.7. Kazan Çeliğinin %0.5 H ₂ SO ₄ Çözeltisindeki Korozyon Parametreleri	78

Sayfa

4.8. İnhibitör İçeren %0,5 H ₂ SO ₄ Çözeltisi İçindeki İnhibitör Verimleri	80
4.9. L-Sisteinhidroklorürmonohidrat	81
4.10. L-Sistin	86
4.11. N-Asetil – L - Sistein	91
4.12. L-Metionin	96
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	101
KAYNAKLAR	104
EKLER	108
EK – 1. HCl Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri.....	109
EK – 2. H ₂ SO ₄ Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri.....	113
ÖZGEÇMİŞ	117

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Kütlece %0,5 HCl ortamında değişik sıcaklıklarda kazan çeliğinin korozyon parametreleri	55
Çizelge 4.2. Kütlece %0,5 HCl ortamında 35°C sıcaklıkta 1000 ppm sabit amino asit konsantrasyonunda kazan çeliğinin korozyon parametreleri.....	57
Çizelge 4.3. Kütlece %0,5 HCl ortamında L-Sisteinhidroklorürmono-hidrat konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	59
Çizelge 4.4. Kütlece %0,5 HCl ortamında L-Sistin konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	64
Çizelge 4.5. Kütlece %0,5 HCl ortamında N-Asetil-L- Sistein konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	69
Çizelge 4.6. Kütlece %0,5 HCl ortamında L-Metionin konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	74
Çizelge 4.7. Kütlece %0,5 H ₂ SO ₄ ortamında değişik sıcaklıklarda kazan çeliğinin korozyon parametreleri	79
Çizelge 4.8. Kütlece %0,5 H ₂ SO ₄ ortamında L-Sisteinhidroklorürmono-hidrat konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	82
Çizelge 4.9. Kütlece %0,5 H ₂ SO ₄ ortamında L-Sistin konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	87
Çizelge 4.10. Kütlece %0,5 H ₂ SO ₄ ortamında N-Asetil-L- Sistein konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	92
Çizelge 4.11. Kütlece %0,5 H ₂ SO ₄ ortamında L-Metionin konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	97

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Demirin korozyonuna anodik (pasifleştirici) inhibitörlerin etkisi.....	10
Şekil 2.2. İnhibitörlerin polarizasyon eğrilerine etkisi.....	11
Şekil 2.3. Bazı amino asitlerin yapıları	16
Şekil 2.4. Bir korozyon hücresinin Evans Diyagramı	18
Şekil 2.5. Pasifleşme özelliği gösteren bir metalin anodik polarizasyon eğrisi	22
Şekil 2.6. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri	26
Şekil 2.7. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu	27
Şekil 2.8. Polarizasyon direnci eğrisi	28
Şekil 2.9. Galvanostatik yöntemle elde edilen akım potansiyel eğrileri	30
Şekil 2.10. Potansiyostatik yöntemle elde edilen akım potansiyel eğrileri.....	32
Şekil 3.1. Deney düzeneği	51
Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklar için kazan çeliğinin kütlece %0,5 HCl çözeltisi içinde elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	54
Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklar için kazan çeliğinin kütlece %0,5 HCl çözeltisi içinde elde edilen lineer polarizasyon eğrileri	54
Şekil 4.3. %0,5 hidroklorik asit (HCl) çözeltisi içinde $\ln I-1/T$ grafiği.....	55
Şekil 4.4. L-Sisteinhidroklorürmonohidrat için 1000 ppm farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	58
Şekil 4.5. L-Sisteinhidroklorürmonohidrat için 25 °C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	59
Şekil 4.6. L-Sisteinhidroklorürmonohidrat adsorpsiyon izotermi grafikleri	61
Şekil 4.7. %0,5 HCl + 1000 ppm L-Sisteinhidroklorürmonohidrat çözeltisi içinde $\ln i-1/T$ grafiği.....	62

Şekil	Sayfa
Şekil 4.8. L-Sistin için 1000 ppm farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	63
Şekil 4.9. L-Sistin için 25 °C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	64
Şekil 4.10.L-Sistin adsorpsiyon izotermi grafikleri	66
Şekil 4.11. Kütlece %0,5 HCl + 1000 ppm L-Sistin çözeltisi içinde $\ln i-1/T$ grafiği	67
Şekil 4.12. N – Asetil - L-Sistein için 1000 ppm farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	68
Şekil 4.13. N – Asetil - L-Sistein için 25 °C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	69
Şekil 4.14. N – Asetil - L-Sistein adsorpsiyon izotermi grafikleri.....	71
Şekil 4.15.Kütlece %0,5 HCl + 1000 ppm N – Asetil - L-Sistein çözeltisi içinde $\ln i-1/T$ grafiği.....	72
Şekil 4.16. L-Metionin için 1000 ppm farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	73
Şekil 4.17.L-Metionin için 25 °C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	74
Şekil 4.18.L-Metionin adsorpsiyon izotermi grafikleri	76
Şekil 4.19. Kütlece %0,5 HCl + 1000 ppm L-Metionin çözeltisi içinde $\ln i-1/T$ grafiği	77
Şekil 4.20.Farklı sıcaklıklar için kazan çeliğinin kütlece %0,5 H ₂ SO ₄ çözeltisi içinde elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	78
Şekil 4.21.Farklı sıcaklıklar için kazan çeliğinin kütlece %0,5 H ₂ SO ₄ çözeltisi içinde elde edilen lineer polarizasyon eğrileri.....	79
Şekil 4.22. %0,5 H ₂ SO ₄ çözeltisi içinde $\ln I-1/T$ grafiği.....	80
Şekil 4.23.L-Sisteinhidroklorürmonohidrat için 1000 ppm farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	81

Şekil	Sayfa
Şekil 4.24.L-Sisteinhidroklorürmonohidrat için 25 °C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	82
Şekil 4.25.L-Sisteinhidroklorürmonohidrat adsorpsiyon izotermi grafikleri	84
Şekil 4.26. %0,5 H ₂ SO ₄ + 1000 ppm L-Sisteinhidroklorürmonohidrat çözeltisi içinde Ln i-1/T grafiği.....	85
Şekil 4.27. L-Sistin için 1000 ppm farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	86
Şekil 4.28. L-Sistin için 25 °C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	87
Şekil 4.29.L-Sistin adsorpsiyon izotermi grafikleri.....	89
Şekil 4.30. Kütlece %0,5 H ₂ SO ₄ + 1000 ppm L-Sistin çözeltisi içinde Ln i-1/T grafiği	90
Şekil 4.31. N – Asetil - L-Sistein için 1000 ppm farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	91
Şekil 4.32. N – Asetil - L-Sistein için 25 °C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	92
Şekil 4.33. N – Asetil - L-Sistein adsorpsiyon izotermi grafikleri.....	94
Şekil 4.34.Kütlece %0,5 H ₂ SO ₄ + 1000 ppm N – Asetil - L-Sistein çözeltisi içinde Ln i-1/T grafiği.....	95
Şekil 4.35. L-Metionin için 1000 ppm farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	96
Şekil 4.36.L-Metionin için 25 °C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	97
Şekil 4.37.L-Metionin adsorpsiyon izotermi grafikleri	99
Şekil 4.38. Kütlece %0,5 H ₂ SO ₄ + 1000 ppm L-Metionin çözeltisi içinde Ln i-1/T grafiği	100

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
C	Adsorplanan maddenin çözeltideki derişimi
E_{cor}	Korozyon potansiyeli
E_a	Aktivasyon enerjisi
E_f	Anot pasif potansiyeli
E_{pp}	Pasifleşme potansiyeli
E_d	Denge potansiyeli
E_w	İnhibitör etkinliği
I_{cor}	Korozyon akımı
i_o	İnhibitörsüz ortamdaki korozyon hızı
i_{inh}	İnhibitörlü ortamdaki korozyon hızı
i_{pas}	Pasiflik bölgesinde korozyon hızı
C_{inh}	İnhibitör konsantrasyonu
IV	İnhibitör verimliliği
n	Oksidasyon olan atom başına kaybolan elektron sayısı
R_p	Polarizasyon direnci
R_{corr}	Korozyon direnci
T	Sıcaklık
β_a	Anodik reaksiyon Tafel eğimi
β_c	Katodik reaksiyon Tafel eğimi
θ	Yüzey kaplanma kesri
ΔG	Serbest enerji
ΔH	Entalpi
ΔS	Entropi
ρ	Yoğunluk
K_{ads}	Adsorpsiyon sabiti

Kısaltmalar**Açıklama**

AA	Amino asit
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
mpy	Kütle kaybı (yılda mil olarak azalma mil/yıl)
2A5MT	2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiyadiozal
AM	Atomik kütle (g)
AC	Alternatif akım empedans yöntemi
OCP	Açık devre potansiyel ölçümleri
CRS	Soğuk olarak şekillendirilmiş çelik
BAP	Benzilaminopurin
FTIR	Fourier Transfer Infrared Spektroskopisi
AFM	Atomik Güç Mikroskobu
NTBC	Nitrotetrazolium mavi klorit
2MT	2-merkapt-tiyazolin

1. GİRİŞ

Genel anlamda paslanma olarak bilinen korozyon, metallerin çevreleri ile reaksiyona girerek doğada bulunan en kararlı hallerine dönme eğilimleridir. Ortam şartlarına bağlı olarak bütün metaller çevreleriyle reaksiyona girerek az veya çok korozyona uğrarlar. Bu yapılar, önlenemediği takdirde korozyon sebebiyle kısa sürede kullanılamaz hale gelerek işletme dışı kalır ve büyük ekonomik kayıplar meydana gelir. Bin bir güçlük ve çeşitli işlemlerle üretilen metallerin bu şekilde geri dönüşleri, ekonomik açıdan olduğu kadar, insan sağlığı bakımından da oldukça önemlidir. Korozyon sonucu dayanımını yitirmiş yapıtların, beklenmedik bir zamanda çökmesi iş kazalarına neden olur. Korozyon ürünlerinin besin maddelerinin içine sızması da oldukça tehlikeli sonuçlar doğurabilir. Korozyonla ömrü kısalmış metalik yapıtların değiştirilmesi ve metallerin korozyon ürünleri halinde doğaya terk edilmesi sonucu boşa giden harcamalar üretim giderlerini de arttırmaktadır. Her yönüyle büyük sorun yaratan korozyonu önleme çalışmaları, özellikle gelişmiş sanayi ülkelerinde, son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Ülkemizde de gittikçe önem kazanmaktadır [1].

Korozyon genellikle istenmeyen bir olay olduğundan, korozyonu önlemek için de birçok yöntem araştırılmaktadır. Bunlardan en yaygın ve pratik olanı, metal yüzeyinde bir adsorpsiyon tabakası oluşturarak korozyonu yavaşlatan veya durduran organik inhibitörlerdir. İnhibitörler, korozif ortama eklendiğinde metal ile çevresi arasında oluşan reaksiyona etki ederek, reaksiyon hızını yavaşlatırlar. Özellikle petrol ve kimya sanayindeki korozyonla mücadelede büyük önem taşımaktadırlar. İnhibitör olarak kullanılan kimyasal maddelerin çevreye ve sağlığa zarar vermemeleri, düşük konsantrasyonlarda yüksek verim sağlamaları ve ucuz olmaları istenmektedir.

Yapılan çalışmada, kazan çeliğinin asidik ortamdaki korozyonunu önlemek amacıyla hazırlanan %0.5'lik HCl (hidroklorik asit) ve %0.5'lik H₂SO₄ (sülfürik

asit) çözeltisinde çeşitli amino asitlerle deneyler gerçekleştirilmiştir. Konuyla ilgili literatür çalışmaları da incelenerek çevreye zararı olmayan amino asitlerin inhibitör olarak kullanılabileceğine karar verilmiştir. Bu inhibitörler ile farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda deneyler yapılmıştır. İnhibitörlü ve inhibitörsüz çözelti ortamındaki korozyon hızları ölçülmüş, katodik polarizasyon ve lineer polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Arrhenius denklemi kullanılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Ayrıca çizilen grafikler sonucunda inhibitörlerin hangi adsorpsiyon izotermine uyduklarına da karar verilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Korozyon Tanımı ve Önemi

Tabiatta bulunan minerallerin enerji harcanarak değişikliğe uğratılması sonucu metal veya alaşımlar oluşur. Bunlar uygun bir ortamın bulunması halinde üzerlerinde taşımış oldukları enerjiyi geri verme eğilimine girerler. Bu esnada gerçekleşen bozulma olayına korozyon denir.

Açık atmosferde bulunan tanklar, depolar, direkler, korkuluklar, taşıt araçları, yeraltı boru hatları, fabrikalarda kimyasal madde doldurulan kaplar, borular, depolar ve birçok makine parçası korozyon olayı ile karşı karşıyadır. Bütün bu yapılar beklenenden daha kısa sürede işletme dışı kalmakta ve büyük ekonomik kayıplar meydana gelmektedir. Hatta elimizdeki bulgular metal olmayan cam, seramik, polimer, yapı malzemesi ve benzeri tüm malzemelerin de çevresel koşullardan benzer biçimde etkilendiklerini ortaya koymaktadır. Korozyon kayıpları ülkelerin gayri safi milli hâsılasının yaklaşık %3,5 - %5'i kadardır [2]. Bu değer ciddi bir ekonomik kayıp demektir. Korozyon maddi kayıplardan başka, çevre kirliliğine de yol açar. Bu nedenle, korozyon ve korozyonu önleme ilkelerinin metal malzeme kullanan her kesim ve özellikle teknik elemanlar tarafından bilinerek uygulanmasında büyük yararlar vardır. Korozyonu önleme yöntemlerini doğru uygulamak suretiyle korozyon kayıpları %20 ile %40 arasında azaltılabilir.

Korozyon çalışmaları ekonomik, güvenlik ve kaynakların korunması açısından önem kazanmaktadır [3].

2.2. Korozyon Reaksiyonları

Birbiri ile elektriksel ve elektrolitik teması olan ve aralarında potansiyel farkı oluşan iki metalik bölge veya nokta arasında korozyon olayı gerçekleşir. Bu bölge veya noktalardan potansiyel bakımından daha asil olanın yüzeyinde katodik reaksiyon, daha aktif olan diğer bölge veya noktada ise anodik reaksiyon meydana gelir [3]. İyonik iletkenlik gösteren çözeltiler, doğal sular, zeminler ve beton yüzeyler elektrolit olarak korozyona uygun bir ortam oluşturur [4].

Anodik Reaksiyon: Anodik reaksiyon, metal atomlarının negatif yük kaybederek pozitif metal iyonlarına dönüşmesi olayıdır. Başlangıçta yüksek enerjiye sahip metal iyonları belirli sayıda su molekülü ile bağ kurarak alçak enerji durumuna geçerler. Anodik olayda elektron üretilir ve korozyon anotta oluşur.

Anodik tepkimeler:



Katodik Reaksiyon: Katodik reaksiyon, anodik olayda üretilen elektronların buradaki iyon veya moleküller tarafından kabul edilerek indirgenmesi olayıdır.

Katodik tepkimeler:



Katot reaksiyonu ortam koşullarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Elektrolit ortamının pH'ına ve çözünmüş oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak başlıca katot reaksiyonları aşağıda verilmektedir.

Hidrojen çıkışı,



Asidik ortamlarda oksijen indirgenmesi,



Nötr veya bazlı ortamlarda oksijen indirgenmesi,



Elektrik akımı elektrolit içindeki iyonlar tarafından taşınır. Dış devreden ise, metalik iletken üzerinden elektrik akımı geçerek devreyi tamamlar. Elektrolit içinde akım anottan katoda doğru akar. Dış devrede elektrik akımı yönü, elektron akış yönünün tersine olarak katottan anoda doğrudur. Böylece oluşan elektrokimyasal hücre bir pil olarak kabul edilebilir. Anot ve katot arasında yeterli derecede potansiyel fark bulunduğu sürece bu pil kendiliğinden akım üretebilir [5]. Potansiyel fark; farklı iki metal veya alaşımın birbirine temas etmesi nedeniyle ya da metal veya alaşımın yapısal, kimyasal, mekanik veya ısı farklılıkları gösteren bölgeleri arasında oluşmaktadır. Korozyon hücreleri de benzer mekanizma ile çalışır. Bir korozyon olayının mekanizmasının ayrıntılı olarak incelenebilmesi için elektrokimyasal termodinamik ve elektrokimyasal kinetik hesaplamalarının yapılması gerekir. Termodinamik hesaplamalar bize malzemenin bulunduğu ortamda korozyona uğrayıp uğramayacağı hakkında fikir verir. Bir tepkimenin kendiliğinden yürümesi tepkime serbest enerjisinin (ΔG) işaretine bağlıdır. Negatif işaretli olduğu koşullarda mutlak değerinin büyüklüğü oranında, tepkime kendiliğinden yürüme yönünde isteklidir. Sonrasında termodinamik olarak olanaklı olan korozyon tepkimelerinin kinetiği araştırılarak korozyona uğrayacak malzemeler için korozyon hızını belirlemek gerekir.

2.3. Korozyon Türleri

Korozyon; genel, bölgesel ve mekanik faktörlerin etkisiyle meydana gelen korozyon olmak üzere temelde üç sınıfa ayrılmaktadır. Metallerin içinde bulundukları ortamın özelliklerine göre bu üç temel sınıfın altında toplam 14 çeşit korozyon türüne rastlanmaktadır. Bunlar: üniform korozyon, çukur korozyonu, galvanik korozyon, çatlak korozyonu, kabul altı korozyonu, filiform korozyon, seçimli korozyon, taneler arası korozyon, erozyonlu korozyon, aşınmalı korozyon, stres korozyonu, yorulmalı korozyon, hidrojen kırılabilirliği ve mikrobiyolojik korozyondur.

Genel korozyon çeşidi olan üniform korozyon, korozyonun en çok rastlanan türüdür. Bütün yüzeyin her yanında kimyasal ya da elektrokimyasal tepkimenin aynı şekilde yürümesi ile oluşan üniform korozyon sonucunda, metal kalınlığı her noktada aynı derecede incelir.

Bölgesel bir korozyon türü olan çatlak korozyonunun oluşumuna, metal yüzeyinde bulunan ince bir çatlak, dar bir aralık, cep veya iki levha arasında kalan boşluk içine çevrede bulunan elektrolitin girmesi sebep olmaktadır. Bu dar alanlar, oksijen transferinin de güçlükle gerçekleştiği durgun bir bölge oluşturur. Bunun sonucu olarak bu bölgeler anot, çatlağın çevresindeki metal yüzeyler ise katot olur.

Mekanik korozyona örnek olarak verilebilecek erozyonlu korozyon, koroziif çözeltinin metal yüzeyinden hızla akması halinde meydana gelir. Akış hızı arttıkça erozyon etkisi de artar [5, 6].

2.3.1. Çukur korozyonu

Korozyon olayının çok dar bölgeler üzerinde yoğunlaşması sonucu ortaya çıkan bir korozyon türüdür. Çukurların çapı, derinliği ve sıklığı malzeme ve

ortama bağılı olarak değişir. Çukur korozyonu genellikle klor ve brom iyonları içeren nötr ortamlarda oluşur. NaCl ve oksijen bakımından hayli zengin olan deniz suyu çukur korozyonuna yol açan etken bir ortamdır. Örneğin deniz suyuna terk edilen paslanmaz çelikler derin çukur oluşumu ile kısa zamanda bozunurlar [6].

Küçük anot - büyük katot ikilisi korozyonunun hızlı gelişmesine neden olur. Anot büyük bir alanda gerçekleşen katodik reaksiyonlara cevap verebilmek için hızla çözünür. Çukur korozyonu, küçük bölgede olması, gizlice oluşması ve çoğu kez bir anda ortaya çıkması nedeniyle en tehlikeli korozyon türüdür. Çukurların oluşması için genellikle uzun bir başlama süresi gereklidir. Ama bir kez başladıktan sonra hızla ilerler. Metali içten kemirerek dayanç kaybına ve birden oluşan kırılma ile de malzemenin tamamen kullanılmaz hale gelmesine neden olur. Çukur korozyonunun belirgin özelliklerinden biri çok küçük çözelti miktarlarıyla oluşmasıdır. Örneğin durgun haldeki bir ortamın akış haline dönüştürülmesi, çukur korozyonu eğilimini önemli ölçüde azaltabilir. Deniz suyunun pompalanması için kullanılan paslanmaz çelik pompalar sürekli çalışma koşullarında tam dayanç gösterirken, çalışmaya bir süre ara verilmesi üzerine korozyona uğrarlar.

Hidrojen ve klor iyonları birçok metal ve alaşımın çözünmesini hızlandırdığından çukur korozyonu hızla ilerler. Anodik olay yani oksidasyon reaksiyonu metalin oksijenle temas edebilen kısımlarında oluşmaya devam eder ve çukur diplerine doğru yoğunlaşır. Ortamda hidrojen ve klor iyonlarının bulunması durumunda aşağıdaki reaksiyon gerçekleşmektedir.



Çelik için çukur korozyonunun meydana gelmesi aşağıdaki basamaklarla açıklanabilir.

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

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

Malzemelerin kullanıldıkları ortamda çukur korozyonuna karşı alınabilecek başlıca önlemler şunlardır:

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

2.4. Korozyondan Korunma Yöntemleri

Bulunduğu ortamdaki çalışma koşullarına bağlı olarak bir metalde meydana gelebilecek korozyon olayını önleme veya geciktirme yolları araştırılmaktadır. Korozyondan korunma yöntemlerinin hangisinin ekonomik olduğu çalışma koşullara göre farklılık göstermektedir. Bu yöntemleri aşağıda belirtildiği şekilde kısaca üç ana grup altında toplayabiliriz [7].

- 1. Kimyasal yöntemler:
 - a. İnhibitör kullanımı

- b. Çevrenin kimyasal bileşiminin değiştirilmesi (suyun arıtılması, hava rutubetinin giderilmesi vs.)
- 2. Elektrokimyasal yöntemler:
 - a. Katodik koruma
 - b. Anodik koruma
- 3. Koruyucu kaplama (boya) yapılarak metalin çevresinden izole edilmesi

2.5. Korozyon İnhibitörleri ve Sınıflandırılması

İnhibitörler, az miktarda ortama eklendiğinde metal ile çevresi arasındaki reaksiyonu kontrol eden, azaltan veya önleyen bileşikler olarak tanımlanmaktadır. İnhibitörler bir veya birkaç mekanizma aracılığı ile etki gösterirler. Başlıca inhibitörler dört farklı mekanizmayla korozyonu önlerler. Bunlar sırasıyla [8];

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

2.5.1. İnhibitörlerin sınıflandırılması

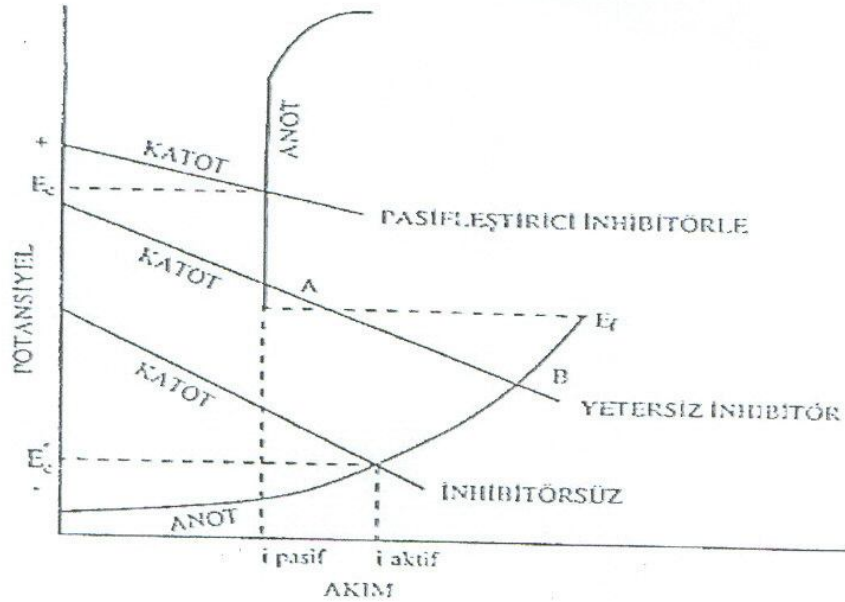
İnhibitörler etki ettikleri reaksiyonlara, etkime biçimlerine ve yapılarına göre değişik şekilde sınıflandırılabilirler.

Etki ettikleri reaksiyona göre;

Anodik İnhibitörler: Anodik inhibitörler korozyon potansiyelini büyük oranda pozitifte kaydırırlar. Metal ile birleşerek yüzeyde pasif bir film oluşturdıklarından bu inhibitörler pasifleştirici inhibitör olarak da adlandırılmaktadır. Gerekli olan miktardan daha az inhibitör kullanılırsa çukur tipi korozyon oluşumuna sebep olurlar. Bu yüzden tehlikeli inhibitörlerdir. İki tür pasifleştirici inhibitör vardır. Bunlar;

- Kromat, nitrit, nitrat gibi oksitleyici anyonlar
- Fosfat, molibdat gibi oksitleyici özelliği olmayan iyonlar

Sodyum kromat ve sodyum nitrit gibi pasifleştirici inhibitörlerin işlev görebilmeleri için oksijen gerekmez. Bunlar Şekil 2.1.'de E_f ile gösterilen anot pasif potansiyelinin pozitifte kayması oranında anodik pasifleşme sağlarlar.

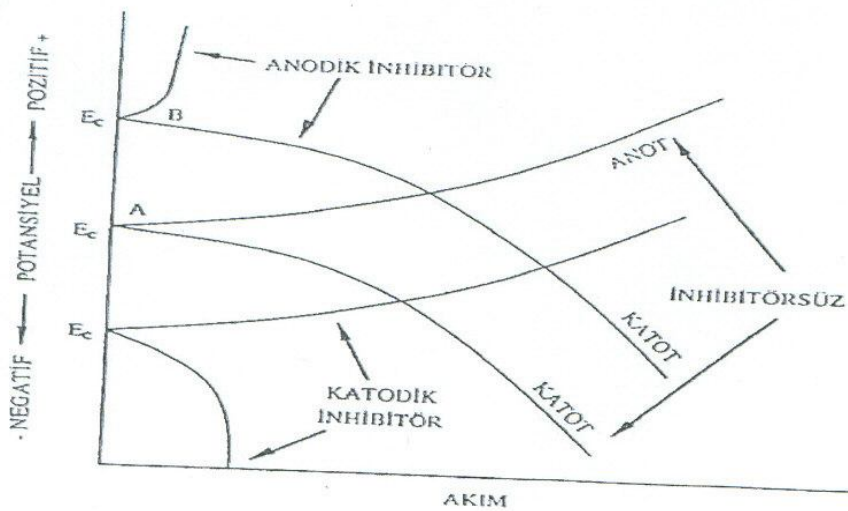


Şekil 2.1. Demirin korozyonuna anodik (pasifleştirici) inhibitörlerin etkisi

İnhibitörün anodik bölgelere adsorpsiyonu ile akımın düşmesi sonucu depolarize olan katodik eğri ile anodik eğri pasif bölgede kesişirler. Eğer inhibitör derişimi yetersizse katodik eğri anodik eğriyi aktif (çözünme) bölgede keseceğinden korozyon hızı artar. Bu durumda pasiflik kararsız olacağından çukur oluşumu gözlenir.

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

Katodik İnhibitörler: Katodik inhibitörler katodik reaksiyonu yavaşlatarak veya katodik bölgelerde seçimli olarak çökelti oluşturma yoluyla direnci arttırıp katotta indirgenebilecek maddelerin difüzyonunu önleyerek inhibisyon sağlarlar. Katodik inhibitörler anodik polarizasyon eğrisi üzerinde etkili olmazken katodik akımı düşürür ve korozyon potansiyelini Şekil 2.2.'de görüleceği gibi negatif değerlere kaydırır.



Şekil 2.2. İnhibitörlerin polarizasyon eğrilerine etkisi

Katodik inhibitörler korozyonu önleme etkinliklerine göre şu şekilde sınıflandırılabilir:

- Arsenik ve antimon gibi hidrojen indirgenmesini önleyen katodik inhibitörler
- Oksijen indirgenmesini önleyen katodik inhibitörler (Örn. sodyum sülfat)
- Ortamın pH'ını artırarak yüzeyde az çözünür bileşik oluşturan katodik inhibitörler. Bu grup inhibitörlere örnek olarak kalsiyum karbonat ve çinko sülfat verilebilir [9]. Karbonatlar kalsiyum ile CaCO_3 , çinko sülfat ise Zn(OH)_2 çökeleği oluşturur [7].

Karma inhibitörler: Bu inhibitörler hem anodik hem de katodik reaksiyon üzerine etki ederek, korozyon hızını yavaşlatırlar. Bu nedenle etkileri ölçülen korozyon potansiyeline göre belirlenemez. Karma inhibitörler, asidik ortamlarda kullanılırlar [10].

Etkime biçimlerine göre:

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 [7]. 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 [9].

Gaz inhibitörler (buhar fazı inhibitörleri): Uçucu korozyon inhibitörleri olarak da isimlendirilen bu inhibitörler ortamı bazikleştirerek korozyonu önlerler. Bu tür inhibitörler kapalı sistemlerde kullanılırlar. Sistem içindeki kazanlarda gaz

haline geçirilen inhibitörler su buharıyla kondansatör tüplerine taşınarak ortamdaki asidik karbondioksidi nötralize etmek suretiyle korozyonu önlerler. Buhar fazı inhibitörlerine morfolin, oktadesilamin, disikloheksilamin nitrit ve sikloheksilamin karbonat örnek olarak verilebilir.

Oksijen bağlayıcılar (koroziif tüketiciler): Elektrolit içinde bulunan çözünmüş oksijeni bağlayarak katodik reaksiyonu yavaşlatırlar [7]. Sulu çözeltiden oksijeni indirgenme tepkimesiyle harcayan sodyum sülfid ve hidrazin bu tip inhibitörlere örnek olarak verilebilir.



Oksijen bağlayıcılar korozyonda katodik tepkimeyi oksijenin indirgenmesinin denetlediği yerlerde çok etkindir. Ama kuvvetli asit çözeltilerde etkin değildirler.

Yapılarına göre;

İnorganik inhibitörler: İnorganik inhibitörler arsenik, antimon gibi hidrojen aşırı gerilimi yüksek olan metallerin tuzlarıdır [11]. Çoğunlukla nötr elektrolitler içinde kullanılırlar ve anodik reaksiyon üzerine etki ederek metalin pasifleşmesini sağlarlar [10].

Organik İnhibitörler: Asidik ortamda bulunan metalin çözünme hızını en küçük değere indirmek için organik inhibitörler kullanılır [4]. Korozyon inhibitörlerinin büyük bir çoğunluğunu oluşturan organik inhibitörler genel olarak az miktarda ilave edildiğinde %99'a yakın koruma sağlayabilirler. Organik inhibitörlerle sağlanan inhibisyon oranına etki eden faktörler şöyle sıralanabilir;

- Organik bileşiğin kapladığı alan
- Karbon zincirinin uzunluğu
- Metale bağlanma kuvveti
- Fonksiyonel grupların sayısı ve bağ cinsi
- Metal yüzeyinde çözünmeyen katı kompleks oluşumu
- Bileşiklerin konformasyonu [12, 13]

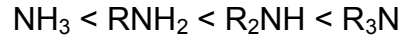
Organik moleküllerde bulunan –OH, –COH, –COOH, –SN, –CO gibi gruplar, ikili ve üçlü bağlar ve eşlenmemiş elektronlar madde ile metalin kolayca etkileşmesini sağlayarak etkin bir inhibisyon meydana getirebilirler [14].

Genel olarak organik inhibitörler, metal yüzeyinde adsorplanarak metalin çözünme ve metal yüzeyinde indirgenme tepkimelerini azaltırlar. Bu tip inhibitörler metalin bütün yüzeyinde adsorplandıklarından genel olarak çift etkiye sahiptirler yani hem anodik hem de katodik olayları engellerler. Ama etkileri çoğu kez birbirinin aynı değildir.

Bu inhibitörleri;

- Organik nitrit ve aminler gibi azot içeren bileşikler
 - HS^- ya da S^{2-} ya da halkada kükürt içeren bileşikler
 - Hem kükürt hem azot içerenler
- olmak üzere 3 gruba ayırabiliriz.

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



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

Kükürt içeren inhibitörler genellikle azot bileşiklerinden daha etkindirler. Çünkü kükürt azottan daha iyi elektron vericidir ve bağ oluşturma eğilimi daha büyüktür. Çoğu kez inhibitörün etkinliği molekül kütlesi ile artar. Kükürt içeren inhibitörler için inhibitör etkisi, kükürdün bağlı olduğu alkil köküne göre aşağıdaki sıraya göre artar [4]:

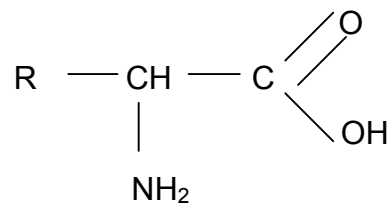
Metil < Etil < Propil < Butil < Amil

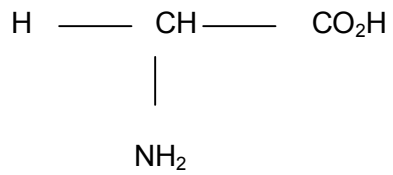
Inhibitörün kimyasal yapısındaki atomlar (O, N, S, P), üçlü bağlar ve aromatik halka adsorpsiyon prosesinde önemli rol oynar. Halkalı organik bileşiklerin inhibitör etkinliği yapılarındaki atomlara göre şu sırayı takip eder [15].

Oksijen < Azot < Kükürt < Fosfor

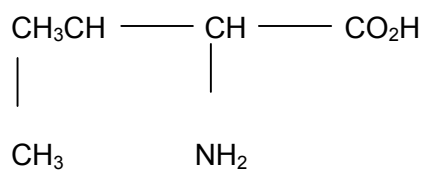
Amino asitler: Amino asitler amin ve karboksil grubu içeren bileşiklerdir. Toksik olmamaları, ucuz olmaları, sulu ortamda tamamen çözülebilir ve yüksek saflıkta hazırlanabilir olmaları nedeniyle korozyon inhibitörü olarak kullanılmada oldukça avantajlıdır [4].

Genel yapıları:

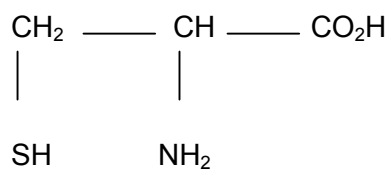


Bazı amino asitler ve yapıları:

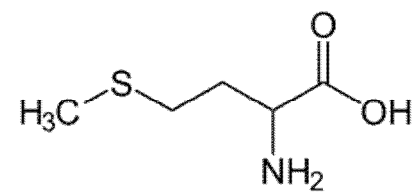
Glisin



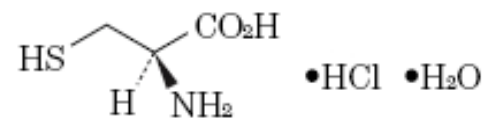
Valin



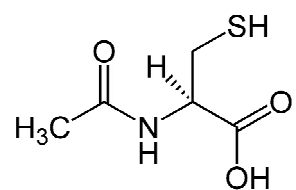
Sistein



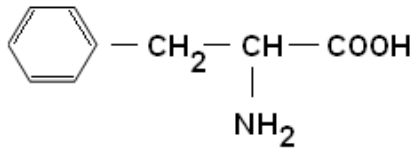
L-Metionin



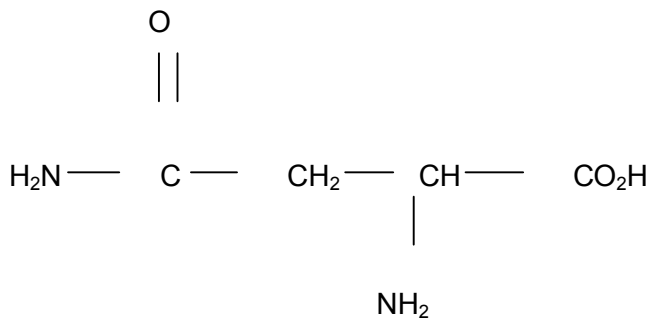
L-Sisteinhidroklorürmonohidrat



N – Asetil – L – Sistein



Fenilalanin



Asparagin

Şekil 2.3. Bazı amino asitlerin yapıları

2.5.2. İnhibitör etkinliğinin belirlenmesi

İnhibitör etkinliği, inhibitörün korozyon hızını azaltma derecesini gösteren bir ifadedir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda ölçülen korozyon hızı yardımıyla aşağıda verilen Eşitlik 2.1. kullanılarak inhibitör etkinliği hesaplanabilir.

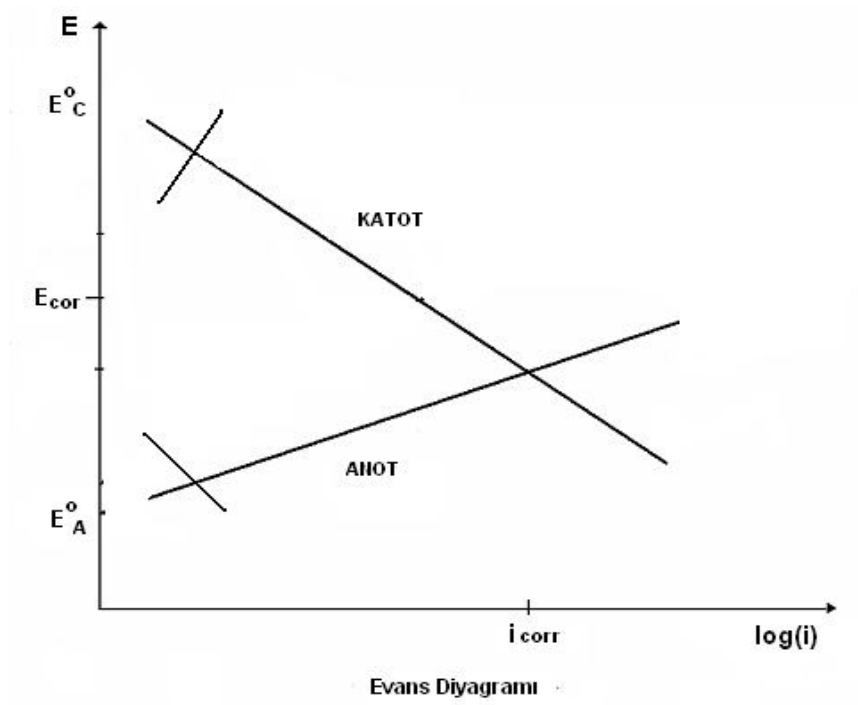
$$\% \text{İnhibitör Etkinliği} = \frac{I_o - I_{inh}}{I_o} \times 100 \quad (2.1.)$$

I_o = İnhibitörsüz koşullarda belirlenen korozyon hızı

I_{inh} = İnhibitörlü koşullarda belirlenen korozyon hızı

2.5.3. İnhibitör etkisinin elektrokimyasal mekanizması

İnhibitör etkisinin elektrokimyasal mekanizması Evans diyagramı çizilerek açıklanabilir. Evans diyagramında anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin kesim noktası korozyon hızını verir.



Şekil 2.4. Bir korozyon hücresinin Evans diyagramı

Korozyon hücresinde anodik reaksiyon metalin çözünme reaksiyonudur.



Katot reaksiyonu çözünmüş oksijen içeren nötral çözeltilerde oksijen indirgenmesi şeklindedir.



Anotta ve katotta yürüyen bu iki reaksiyonun dengeye ulaşması ile bir denge potansiyel oluşur. Bu potansiyele korozyon potansiyeli (E_{cor}) denir. Grafikte katodik ve anodik polarizasyon eğrilerinin kesim noktası korozyon akımını (i_{cor}) verir. Şekil 2.4.'te görüldüğü üzere, polarizasyon eğrilerinin eğimine göre korozyon hızı artar veya azalır. O halde anodik ve/veya katodik polarizasyon eğrilerinin eğimi değiştirilmek suretiyle korozyon hızı azaltılabilir. Çözelti içerisine uygun bir inhibitör katılarak polarizasyon eğrilerinden birinin (veya ikisinin) eğimleri daha dik hale getirilirse, korozyon hızında azalma olacaktır [7].

2.5.4. İnhibitör etkinliklerinin belirlenmesinde dikkat edilmesi gereken faktörler

İnhibitör uygulamalarının etkin olabilmesi için bazı faktörlerin göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

- Metalin türü,
- Aynı sistemlerde farklı metallerin kullanımı,
- Çözeltinin bileşimi,
- Çözeltinin pH'ı,
- Çözelti sıcaklığı,
- Çözeltiye eklenen inhibitörün konsantrasyonu,
- Ortamdaki koroziif maddelerin konsantrasyonu ve safsızlıkların etkisi,
- Ortamın havaya açık olup olmaması

inhibitörün etkinliğini belirleyen başlıca etmenlerdendir.

İnhibitörün etkinliği metalin türüne bağlı olarak metalden metale farklılık gösterir. Herhangi bir inhibitör bazı metaller için tamamen inhibitör etkisi gösterirken, bir başka metal için aşındırıcı, tehlikeli bir iyon haline gelebilir. Birden fazla metalin bir arada kullanıldığı sistemlerde, tüm metalleri koruyabilecek karışımlar hazırlamak gerekir. İnhibitörün kullanılacağı ortama

uygun seçilmesi de önemlidir. Asitli ortamda inhibitör etkinliği olan bir madde nötr ya da bazik bir ortamda etkin olmayabilir. İnhibitörlerin en fazla etkin olduğu pH aralıkları vardır. İnhibitör seçilirken kullanılacak sistemin pH'ı göz önünde bulundurulmalıdır.

Sıcaklığın artması genellikle korozyon hızının artmasına buna karşın inhibitör etkinliğinin ise azalmasına sebep olmaktadır. Ancak kaynama noktası civarında çözeltinin sıcaklığı arttıkça oksijen miktarı azaldığından korozyon hızı düşmektedir. İnhibitörün etkin olduğu en düşük konsantrasyonda kullanılması ekonomik açıdan gereklidir. Ortama ilk eklenen miktar, metal yüzeyinde film oluşturmak için harcandığından, çözelti içinde daima belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gerekir. Olası kayıplar göz önüne alınarak, gereği kadar inhibitör kullanılmalıdır. Genellikle korozif madde konsantrasyonu arttıkça korozyon hızı da artmaktadır. Korozif ortamdaki safsızlıklar korozyon açısından yararlı veya zararlı sonuçlar oluşturabilir. Sistemde serbest dolaşan ve genellikle farkına varılmayan bir iyon inhibitör etkisi gösterebilir veya korozyona neden olabilir. Ortamın havaya açık olup olmaması da önemlidir. Oksijenin varlığı korozyon hızını arttırabilir veya hiç etkilemeyebilir. Pasifleşme özelliği göstermeyen metallerde oksijen miktarı arttıkça korozyon hızı artar. Pasif durumdaki metaller ortamdaki oksijen miktarının artışıdan genellikle etkilenmezler. Aktivlik – pasiflik sınırında ise oksijen artışı dengeyi pasiflik yönünde kaydırarak korozyon hızını azaltır.

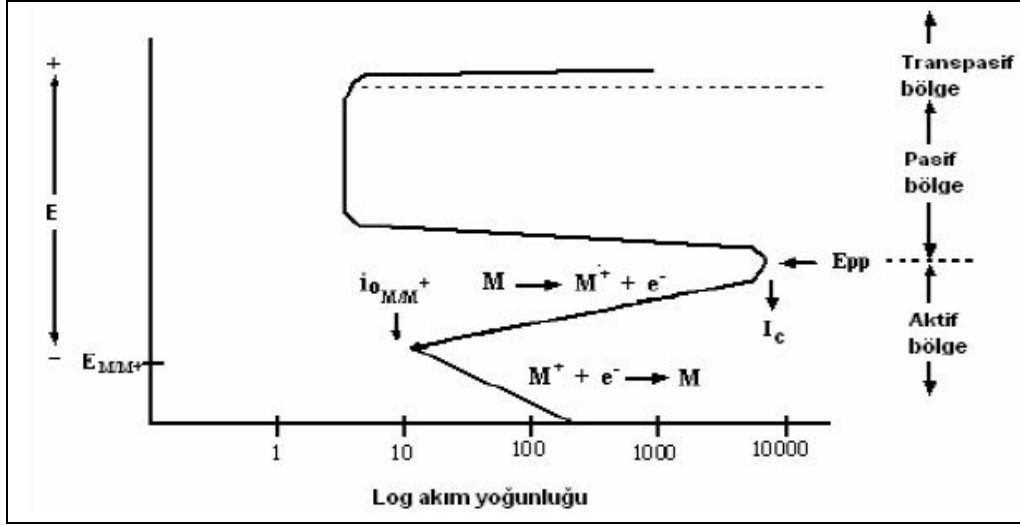
İnhibitör seçimi çevre sorunları açısından da önemlidir. İnhibitör kullanımı sırasında oluşabilecek kaçaklar ve belirli bir kullanım devresinden sonra dışarı atılmaları çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Çeşitli kabuklar, bitki kökleri ve yaprakların ekstraktlarından elde edilen doğal inhibitörlerin kullanımı konusu, hem ekonomik olmaları hem de çevreye zarar vermemeleri yönünden yaygın olarak araştırılmaktadır [10, 17].

2.6. Pasiflik

Bazı metallerin korozyonu sonucu oluşan oksit filmi metal yüzeyinde sağlam bir kabuk oluşturmaktadır. Bu kabuk metali çevre etkilerinden korumaktadır. Alüminyum ve krom gibi bazı metallerde oksit filmi metali korozyondan tam olarak koruyabilmektedir. Demirde meydana gelen oksit filmi ise belli bir potansiyele kadar metali koruyabilmektedir. Bir metalin korozyona dayanıklı olup olmadığı termodinamik olarak (ΔG) serbest enerji değişiminin işareti ile belirlenebilir. Ancak çoğu zaman belli bir ortamda termodinamik olarak korozyona uğraması beklenen bir metalin pratikte korozyona uğramadığı görülmektedir. Bunun nedeni pasiflikle açıklanmaktadır. Bir metalin standart elektron potansiyeli serisinde bulunduğu yerden daha asil bir metal gibi davranmasına *pasiflik* denir.

Metal alaşımların pasifleşme eğiliminin saptanması korozyona dayanıklı malzemelerin seçimi ve geliştirilmesinde çok önemlidir. Pasifleşen metal ve alaşımlar anodik yönde polarize edilirse genellikle tipik bir akım – potansiyel eğrisi verirler. Bu eğriler yardımıyla metalin pasifleşme eğilimi incelenebilir. (Şekil 2.5.)

Anodik yükseltgenme sonucu metal yüzeyine kazandırılan özellikten dolayı, pasiflik en önemli elektrokimyasal olaylardan biridir. İyon haline gelen metal yüzeyden uzaklaşıp çözelti içine karışmak yerine, daha yüzeyde iken oksijenle birleşerek yüzeyde çökerirse, metal ile ortam arasındaki bağlantıyı keseceğinden korozyonun daha fazla sürmesini önler. Metal oksitler halinde yüzeyde oluşan film tabakası çeşitli kalınlıklarda ve çeşitli gözeneklerde olabilir [18].



Şekil 2.5. Pasifleşme özelliği gösteren bir metalin anodik polarizasyon eğrisi

Yukarıdaki şekilde görüldüğü üzere, başlangıçta potansiyel artırıldıkça korozyon hızı da artar. Bu bölge aktif bölge olarak tanımlanır. Metalin pasifleşme potansiyeli olan (E_{pp}) değerine erişildiğinde, pasifleşme başlar ve bu noktadan sonra potansiyelin hafif bir artışı ile korozyon hızında ani bir düşme gözlenir. Korozyon hızı bir anda binde bir veya daha fazla düşer ve korozyon hızı (i_{pas}) değerini alır. Pasif hale erişildikten sonra, potansiyel anodik yönde artırılmaya devam edilirse, korozyon hızının artık değişmediği görülür. Bu durum metal yüzeyinde oluşan pasif tabaka kırılıncaya kadar devam eder. Metal korozyon hızının sabit kaldığı bu bölge pasif bölge olarak tanımlanır. Potansiyel belli bir değere erişince pasif film kırılarak bozulur. Bu noktadan sonra korozyon hızında yeniden artış görülür. Böylece transpasif bölge başlamış olur. Pasif bölgenin büyüklüğü, metalin cinsine ve içinde bulunduğu ortam koşullarına göre değişir. Asitlik ve sıcaklık arttıkça pasif bölge gittikçe daralır. Buna karşılık pasif bölgenin korozyon hızında (i_{pas}) artış görülür [19].

2.7. Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri

Korozyon hızı; metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Metal ve alaşımların korozyona karşı dirençlerini birbiriyle karşılaştırabilmemiz açısından korozyon hızı sayısal olarak verilebilmelidir. Korozyon hızının bilinmesi korozyona karşı önlemler alınabilmesi bakımından önemlidir. Korozyon hızı belirleme yöntemlerini başlıca iki grup altında toplayabiliriz. Bunlar kütle kaybı yöntemi ve elektrokimyasal yöntemlerdir.

Korozyon hızı ölçmelerinde doğru ve hızlı ölçme sağlayan yöntemler önemlidir. Bunun için de daha çok elektrokimyasal yöntemler uygulanmaktadır.

2.7.1. Kütle kaybı yöntemi

Korozyon olayında metal ve alaşımların, içinde bulundukları ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal etkileşimleri sonucu reaksiyona girmesi ile malzeme yüzeyinde başlayıp malzeme derinliklerine doğru ilerleyen kademeli bir kütle kaybı söz konusudur [20].

Korozif ortama yerleştirilen çalışma elektodunun yapılan deney sonucunda kütlesindeki azalma bize korozyon hızını vermektedir. Bu yöntem de kütle kaybı yöntemi olarak bilinmektedir.

Bu yöntemde, kütle kaybı testleri için hazırlanmış ve yüzeyi temizlenmiş numune tartıldıktan sonra, korozif ortamda belirli bir süre bekletilir. Korozyon ürünleri temizlendikten sonra yeniden tartılan numunenin kütle azalmasının gram, miligram veya yüzde ağırlık azalması olarak ifadesi korozyon hızını verir. Kütle azalması, numunenin korozyon ortamında kalma süresine bağlıdır. Numunenin şekli de korozyon hızını etkiler [10].

Bu yöntemin uygulanabilmesi için deney süresinin uzun tutulması gerekmektedir. Buna rağmen çok sağlıklı sonuçlar elde edilmesi mümkün

değildir. Çünkü uzun zamanda oluşan korozyon hızı belirlenebilirken, anlık korozyon hızı belirlenemez.

Kütle kaybında en çok kullanılan birim mpy (yılda mil olarak azalma)'dır. Korozyon hızı hesaplanırken aşağıda verilen Eşitlik 2.2. kullanılabilir:

$$\text{mpy} = \frac{129(AM)(i)}{n\rho} \quad (2.2.)$$

mpy = kütle kaybı (mil/yıl)

AM = atomik kütle (g)

i = korozyon akım yoğunluğu (mA/cm²)

ρ = yoğunluk (g/cm³)

n = oksidasyon olan atom başına kaybolan elektron sayısı [21]

Son yıllarda, elektrokimyasal yöntemlerin gelişimi ile birlikte korozyon hızları, tafel ekstrapolasyon yöntemi veya lineer polarizasyon yöntemi ile daha kısa sürede hesaplanabilmektedir.

2.7.2. Elektrokimyasal yöntemler

Korozyon olayları bir tek çözünme tepkimesinden oluşmaz. Elektrot yüzeyinde birçok indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi birlikte yürür. Bu yüzden elektrokimyasal yöntemlerle korozyon olayı incelenirken tüm sistemin davranışını topluca gösteren karma potansiyel kuramından yararlanılır. Tek bir elektrokimyasal olayda, yükseltgenme akımının indirgenme akımına eşit olduğu potansiyele denge potansiyeli (E_d), iki veya daha fazla indirgenme ve yükseltgenme tepkimesinin birlikte yürüdüğü bir ortamda toplam indirgenme akımının toplam yükseltgenme akımına eşit olduğu potansiyele ise korozyon potansiyeli (E_{cor}) denir [22].

Elektrokimyasal yoldan korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metal üzerindeki anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımın ölçülmesidir. Akım veya potansiyelden birinin kontrollü olarak değiştirilmesine karşın diğerinin aldığı değerlerin grafiğe geçirilmesi ile akım – potansiyel eğrileri elde edilir. Korozyon hızı ölçümünün özü akım-potansiyel ölçülmesidir [23].

Elektrokimyasal korozyon hızı ölçümlerinin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Korozyon hızı ölçümlerinin kısa sürede yapılmasını sağlar.
- Kütle kaybı veya kimyasal analitik yöntemlerle belirlenmesi zor olan düşük korozyon hızlarının doğru olarak ölçülmelerini mümkün kılar.
- Kütle kaybı yöntemiyle denenemeyen yapıların korozyon hızlarını belirlemede kullanılır [25].

Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının belirlenmesinde kullanılan en yaygın metotlar aşağıda verilmektedir.

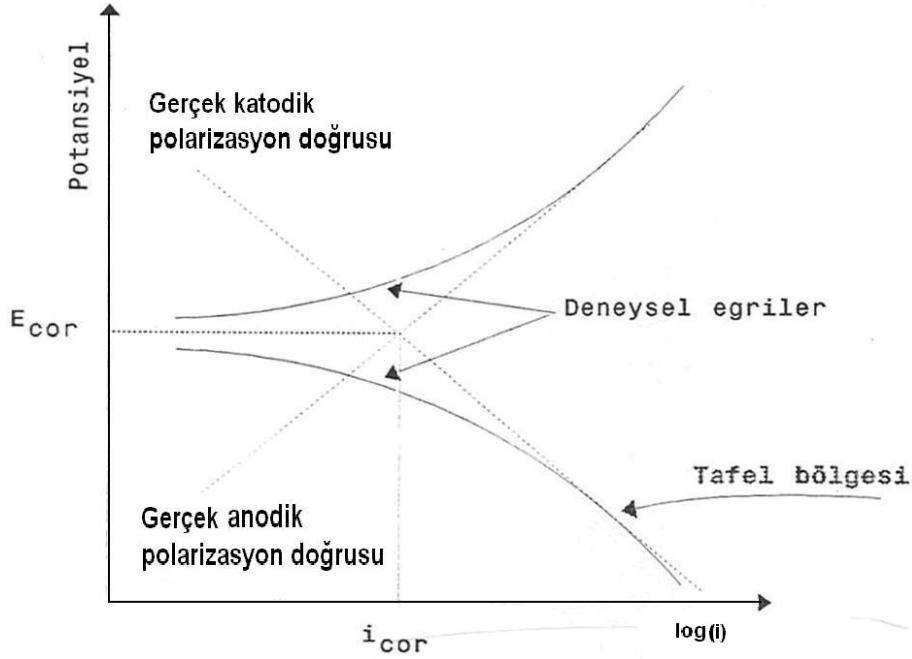
Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi

Tafel ekstrapolasyon yönteminde, katodik veya anodik polarizasyon ölçümlerinden yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri elde edilir. Bu eğrilerin lineer bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesi ile korozyon akımı bulunur (Şekil 2.6).

Bu yöntem hızlı sonuç verir. Anodik ve katodik tafel eğrileri birlikte elde edilemediğinde, yalnız birinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile korozyon hızı veya akımı belirlenebilir [10].

Normal koşullarda Tafel ekstrapolasyon yönteminin doğruluğu, kütle kaybı yönteminden daha fazladır. Bu yöntemleri ile çok düşük korozyon hızlarını ölçmek mümkündür. Ancak bu yöntem yalnızca bir indirgenme reaksiyonu

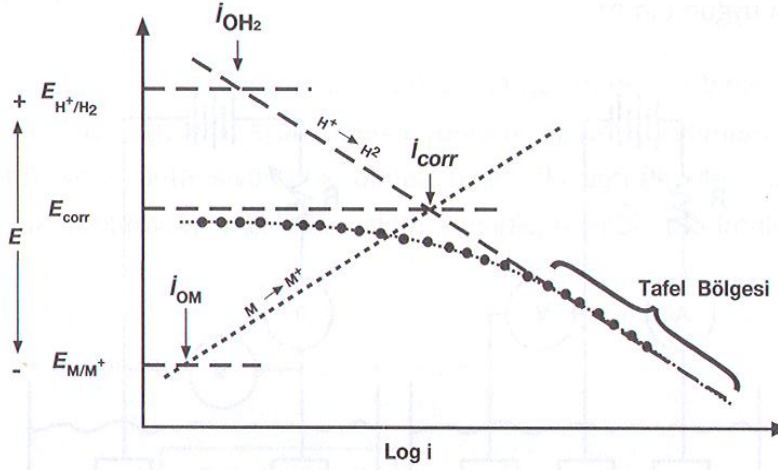
içeren sistemlere uygulanabilir. Aksi halde Tafel bölgesinden sapmalar olur [24].



Şekil 2.6. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri [25]

Katodik Polarizasyon Eğrisinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi

Şekil 2.7.'de görüldüğü üzere bu yöntemde yalnız katodik polarizasyon eğrisi elde edilir. Yöntemin duyarlılık derecesi yüksektir. Çok küçük korozyon hızını kısa sürede belirlemek ve sistemin korozyon hızını sürekli olarak denetlemek mümkündür. Ancak, bu yöntemin uygulanmasında birçok sınırlama vardır. Doğruluğundan emin olmak için Tafel bölgesi en az on kat bir akım yoğunluğu bölgesinde uzanmalıdır. Birçok korozyon sisteminde, bu duruma derişim polarizasyonu ve diğer etkenler nedeniyle erişilemez. Bu yöntem özellikle, direnç polarizasyonu nedeniyle anodik Tafel eğrisi elde edilmiyorsa korozyon hızının çabuk belirlenmesinde kullanılır [22].



Şekil 2.7. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu [25]

Lineer Polarizasyon Direnci Yöntemi

Tafel ekstrapolasyon yönteminin dezavantajları lineer polarizasyon direnci yöntemiyle giderilebilir. Korozyon potansiyeli dolaylarında (korozyon potansiyelinin 10 mV altı ve üstü) korozyon akımı, elektrot potansiyelinin lineer bir fonksiyonudur. Lineer polarizasyon eğrisinin eğimi kinetik parametrelerle aşağıdaki Eşitlik 2.3. kullanılarak ilişkilendirilir:

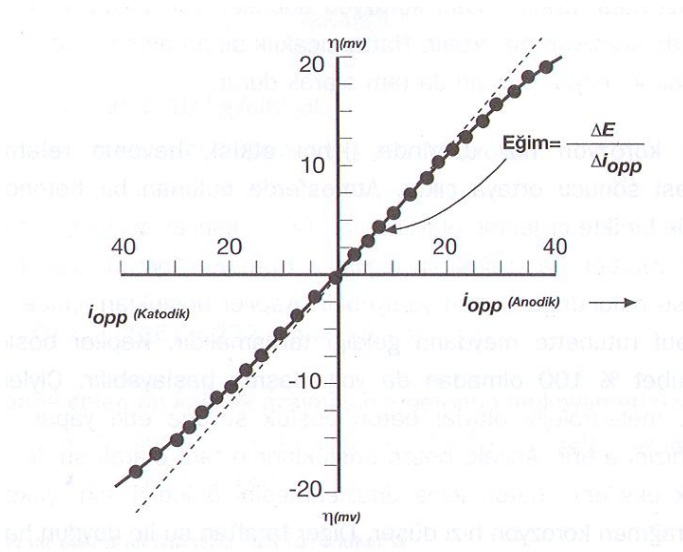
$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3(i_{cor})(\beta_a + \beta_c)} \quad (2.3)$$

β_a, β_c = anodik ve katodik reaksiyonların Tafel eğimleri

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

i_{cor} = korozyon akımı

Anodik ve katodik reaksiyonların Tafel eğimleri bilindiği takdirde Eşitlik 2.3'ten korozyon hızı hesaplanabilir.



Şekil 2.8. Polarizasyon direnci eğrisi [25]

Alternatif Akım Empedans Yöntemi (AC)

Son yıllarda geniş kullanım alanı bulan alternatif akım empedans ölçme tekniği ile korozyon hızı belirlenebildiği gibi kaplamaların korozyon direnci, dielektrik ölçümleri, elektro organik sentezde adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmaları saptanabilir. AC yöntemi ile korozyon hızının bulunmasının esası Stern – Geary eşitliğindeki (Eş. 2.4.) polarizasyon direncinin belirlenmesidir. Yöntemin esası, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım ile empedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir “elektronik eşdeğer devre” tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenmeye çalışılmıştır. Bulunan polarizasyon direnci (R_p) değeri Stern – Geary eşitliğinde yerine konularak korozyon hızı hesaplanır [22]. Eşitlikteki R_p polarizasyon direnci düşük ve yüksek frekanslarda ölçülen empedanslar arasındaki farktır.

$$i_{cor} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \times (1/R_p) \quad (2.4)$$

2.8. Akım Potansiyel Eğrilerini Elde Etme Yöntemleri

Korozyon hızının belirlenmesinde, metal ve alaşımların pasiflik durumlarının denetlenmesinde, anodik ve katodik korumaların etkin olarak uygulanmasında, yeni inhibitör bulunması ve kullanılması gereken yerlerde elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden yararlanılmaktadır. Akım – potansiyel eğrileri, galvanostatik ve potansiyostatik olmak üzere başlıca iki yöntem kullanılarak elde edilmektedir.

2.8.1. Galvanostatik yöntem

Bu yöntemde akım denetlenerek, çalışma elektrodunun potansiyelinin değişimi gözlenir. Bu yolla akım – potansiyel eğrilerinin elde edilmesi başlıca iki yöntemle yapılır.

Yarı kararlı galvanostatik yöntem:

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

Kararlı galvanostatik yöntem:

Bu yöntemde elektroda belirli büyüklükte bir akım uygulanıp, elektrot potansiyeli sabit kalıncaya kadar beklenir. Potansiyel sabit kalınca akım yeniden artırılır. Bu yolla her bir akıma karşı okunan elektrot potansiyelleri grafiğe alınarak akım – potansiyel eğrileri çizilir [26].

Galvanostatik yöntemde galvanostat adı verilen cihazlar kullanılır. Her farklı akım değerine karşılık gelen bir potansiyel vardır. Uygulanan akım yoğunluğu

Potansiyostatik yöntem:

Potansiyel belirli bir hızla değiştirilerek, beklemeden akım değerleri alınır. Potansiyel tarama hızının büyüklüğü çok değişik olabilir. Önemli olan potansiyelin sürekli değişimidir. Örnek olarak 1000 mV/dk veya 1 mV/dk.

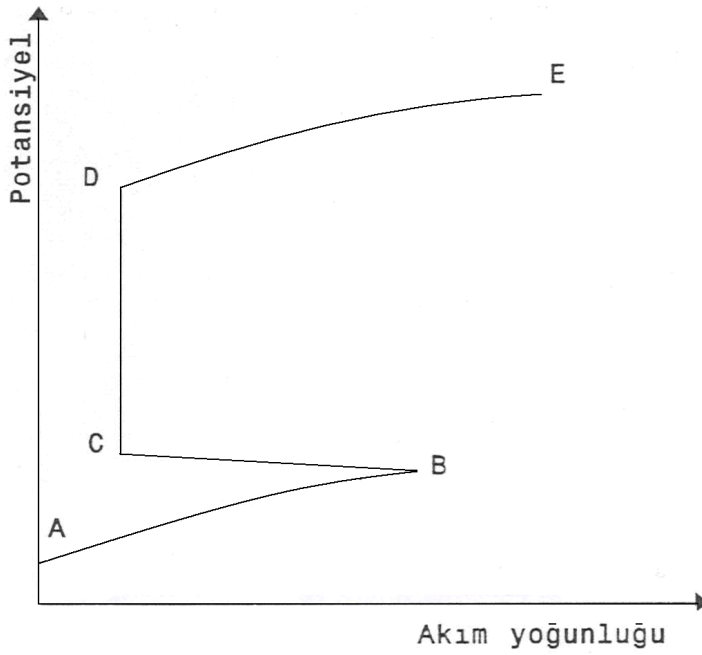
Yarı karalı potansiyostatik yöntem;

Potansiyel belirli adımlarda değiştirilir ve her potansiyel basamağında belirli bir süre beklenerek akım değişimi gözlenir.

Kararlı potansiyostatik yöntem;

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

Akım potansiyel eğrilerini elde etmek amacıyla kullanılan iki yöntem karşılaştırıldığında, Potansiyostatik yöntem daha iyi sonuçlar verir. Potansiyostatik yöntemin üç şeklinde de elektrokimyasal dengenin kurulması, potansiyelin değişim hızına bağlıdır. Potansiyeli istenen adımlarla değiştirerek pasifliği ayrıntılı olarak incelemek mümkündür. Potansiyel ne kadar yavaş değiştirilirse dengenin kurulması o kadar kolay olur. Potansiyostatik yöntemde elektrokimyasal denge kurulamaz. Çünkü her potansiyel basamağında dengenin kurulması için gereken süre kadar beklenmez. Yarı kararlı potansiyostatik yöntemde, denge, tam olarak kurulamaz. Kararlı potansiyostatik yöntemde, uygulanan her potansiyelde beklendiğinden denge tam olarak sağlanır. Kısa sürede sonuç vermesi nedeniyle potansiyostatik ve yarı karalı potansiyostatik yöntem daha çok kullanılır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Potansiyostatik Yöntemle Elde Edilen Akım-Potansiyel Eğrisi

2.9. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, organik bileşiklerde bulunan ve elektronegatif özellikte olan bazı atomların metal tarafından elektron ortaklığı yapılarak yüzeyde tutulması ile meydana gelir. Böylece metal yüzeyini organik bir film kaplamış olur. Elektrot / elektrolit ara yüzeylerinde meydana gelen tepkimelerde en önemli basamak adsorpsiyon kademesidir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki çeşit adsorpsiyon vardır.

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

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelir. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi bir kimyasal reaksiyonunkinin mertebesinde olup 80 – 400 kJ / mol civarındadır. Adsorplanmış tabaka monomoleküler bir tabakadır.

Ayrıca birçok durumda kemisorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış olan bazı merkezlerde kendini gösterir [27].

2.9.1. Adsorpsiyon izotermi

Birçok etkene bağlı olan adsorpsiyon olaylarındaki davranışlar, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan bağıntılarla ifade edilmektedir. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorbsiyon izotermi adı verilir. Metal yüzeyinde inhibitif anyonla kaplanma kesri şu bağıntıdan yararlanılarak hesaplanmaktadır:

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

Burada;

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

Yapılan birçok korozyon araştırmaları sonucunda inhibitörün yapısı ve derişimine bağlı olarak değişik adsorpsiyon izotermlerinin söz konusu olduğu bulunmuştur. Bu izotermi: Freundlich, Langmuir, Temkin, Frumkin, Hill de Boer ve Parson adsorpsiyon izotermidir.

Freundlich İzotermi:

Freundlich izotermiğinde belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı, hızla artar ve daha sonra adsorban yüzeyinin adsorplanan maddenin molekülleriyle dolmasıyla daha yavaş artış gösterir.

$$\theta = K C^n \text{ veya } \log \theta = \log K + n \log C \quad (2.6)$$

eşitliği ile açıklanan izotermde;

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

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

K, n = sabitler

Langmuir İzotermi:

Langmuir izotermi, adsorpsiyon için uygun olan aktif bölgenin sınırlı olduğunu, oluşan filmin monomoleküler olduğunu, adsorpsiyonun tersinir olduğunu ve denge koşullarına ulaştığını açıklar. Teorik temellere dayanır [28].

$$\theta = \frac{q_0 C}{K + C} \quad (2.7)$$

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

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

q_0, K = sabitler

Temkin İzotermi:

$$\theta = \frac{1}{2,303f} \log \frac{1 + aC}{1 + aC \exp(-f)} \quad (2.8)$$

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

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

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

a = sabit

Frumkin İzotermi:

$$\frac{1}{1-\theta} \exp(f\theta) = KC \quad (2.9)$$

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

C = adsorplanan maddenin çözeltideki derişimi (kg/m³)

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

K = sabit

Hill de Boer İzotermi:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp \frac{\theta}{1-\theta} (f\theta) = KC \quad (2.10)$$

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

C = adsorplanan maddenin çözeltideki derişimi (kg/m³)

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

K = sabit

Parson İzotermi:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp \frac{2-\theta}{1-\theta} \exp(-f\theta) = KC \quad (2.11)$$

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

C = adsorplanan maddenin çözeltideki derişimi (kg/m³)

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

K = sabit

[11, 29]

2.9. Literatür Araştırması

Korozyonu azaltıcı yöntemlerden biri olarak kullanılan inhibitörlerle ilgili olarak literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmektedir.

Ashassi-Sorkhabia ve arkadaşları (2004), alanin, glisin ve leusin inhibitörlerinin HCl çözeltisi içerisindeki çeliğin korozyonuna olan etkilerini incelemiştir. Bu üç aminoasidin HCl çözeltisine batırılan çeliğe olan inhibitör etkisi potansiyodinamik polarizasyon metodu ile araştırılmıştır. Katodik ve anodik Tafel eğrileri kullanılarak korozyon hızı, korozyon potansiyeli (E_{cor}) ve korozyon direnci (R_p) belirlenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri incelendiğinde genellikle inhibitör konsantrasyonundaki artışla, korozyon akım yoğunluğunun ve korozyon hızının azaldığı, R_p değerinin ise arttığı görülmüştür. İnhibitör konsantrasyonu arttıkça inhibitörün metal yüzeyine olan adsorpsiyonu artar ve metal korozyondan korunur. E_{cor} grafikleri incelendiğinde, alanin ve glisin 0.01M'dan düşük konsantrasyonlarda bulunduğunda E_{cor} değeri neredeyse sabit bir değer almış ve bu durum hem anodik hem de katodik reaksiyonların etkili olduğunu göstermiştir. Fakat inhibitörler 0.01M'dan daha yüksek konsantrasyonlarda bulunduklarında, E_{cor} daha negatif değerlere kaymıştır. Bu da inhibitörlerin katodik bölgelere adsorplandığını, katodik inhibitör gibi davrandığını gösterir. Leusin varlığında, 0.01M'dan daha düşük konsantrasyonlarda leusin inhibitörü katodik inhibitör gibi, 0.01M'dan daha yüksek konsantrasyonlarda ise anodik inhibitör gibi davranmıştır. Üç gün süreyle farklı konsantrasyonlarda üç aminoasit için ayrı ayrı 0.1M HCl çözeltisi içerisinde tutulan çelik örneklerinin kütle kayıpları belirlenmiştir. Yüzeyin inhibitörle kaplanan kısımları (θ) hesaplanmış ve sonuçlar, bu üç aminoasidin HCl içerisindeki çeliğin korozyonu için çok iyi inhibitörler olduklarını göstermiştir. İnhibitör etkisi %28 - %91'e doğru sıralanmıştır. İnhibitör konsantrasyonu arttıkça, çelik yüzeyini kaplayan inhibitör molekülleri artmış, bu da inhibitör verimliliği (IE)'yi artırmıştır. $\log \theta / (1-\theta)$ 'ya karşı aminoasitlerin $\log C$ değerleri grafiğe geçirildiğinde düzgün bir

eğri elde edilmiştir. Bu da aminoasitlerin metal yüzeyine olan adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğunu göstermiştir. İnhibitör adsorpsiyonunun serbest enerjisi hesaplandığında bulunan değerin 40 kJ/mol' ün altında olması, aminoasitlerin metal yüzeyine olan adsorpsiyonunun fiziksel olduğunu ifade etmektedir [30].

Ashassi-Sorkhabia ve arkadaşları (2005), alüminyum korozyonuna 1M HCl + 1M H₂SO₄ çözeltisi içinde iken bazı aminoasitlerin gösterdikleri inhibitör etkisini incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada, alanin, valin, leusin, metionin, prolin ve triptofan gibi aminoasitler kullanılmıştır. Bu aminoasitler toksik olmayan, oldukça ucuz ve %99'dan daha saf olarak elde edilen inhibitörlerdir. Bunların inhibitör verimliliğine kütle kaybı ölçümleri ve polarizasyon metotları ile karar verilmiştir. Lineer polarizasyon metodunda, asit konsantrasyonunun artışının korozyon hızını arttırdığı görülmüştür. Bütün aminoasitler hem anodik hem de katodik reaksiyonlardan etkilenmiş, bu yüzden de karışık özellik (mixed- type) gösterenler şeklinde sınıflandırılmıştır. İnhibitör yapısında aromatik halkaların, hetero atomların veya uzun zincirli alifatik grupların var olması inhibitör verimliliğinde belirgin bir artışa sebep olmaktadır. Çalışılan aminoasitlerin içerisinde triptofanın diğerlerine oranla en iyi inhibitör verimliliğini sağlamasının sebebi, yapısında fazla nitrojen atomu ve aromatik halka bulundurmasıdır. Bu durum moleküllerin alüminyum yüzeyine olan adsorpsiyonunu artırmıştır. Alüminyum 1M HCl + 1M H₂SO₄ içerisinde inhibitörün var olduğu ve olmadığı durumlar için 3 saat süreyle değişik sıcaklıklarda tutulmasıyla kütle kaybı ölçümleri yapılmıştır. Kullanılan inhibitörlerin yüzeye olan adsorpsiyonları incelendiğinde ise bu inhibitörlerin Langmuir ve Frumkin izotermine uygunluk gösterdiği görülmüştür. Kütle kaybı ölçümleri için kullanılan Al plakalar daha sonra SEM çalışmaları için kullanılmıştır. SEM'den elde edilen şekiller karışık asit çözeltisi içindeki alüminyum korozyonunu önlemede bu aminoasitlerin kullanılabileceğini doğrulamıştır [31].

Ghasemi ve arkadaşları (2006), sülfürik asit çözeltisi içindeki Pb – Sb – Se – As alaşımasının korozyonuna bazı aminoasitlerin inhibitör etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmanın amacı, 1.28 s.g.¹ H₂SO₄ içerisindeki Pb – Sb – Se – As alaşımına karşı kullanılan üç aminoasidin (triptofan, metionin ve pürolin) inhibitör özelliklerinin lineer polarizasyon ve kütle kaybı ölçümleri metotlarından yararlanılarak araştırılması olarak belirlenmiştir. Çizilen lineer polarizasyon eğrilerine bakıldığında, triptofan varlığında konsantrasyon 0.01M'a artırıldığında, E_{cor} değeri pozitif değerlere; 0.1M konsantrasyonda ise negatif değerlere kaymıştır. Metionin varlığında, konsantrasyon 0.01M'a arttırıldığında E_{cor} değeri daha negatif değerlere, 0.1M konsantrasyonda daha pozitif değerlere kaymıştır. Pirolin varlığında ise, pirolin konsantrasyonunda 0.01M'a artış olduğunda E_{cor} değeri sabit kalmıştır. Pirolin konsantrasyonu 0.1M'a artırıldığında ise E_{cor} değerinin daha negatife kaydığı görülmüştür. Yapılan çalışmada bulunan bütün bu değerler kullanılan inhibitörlerin karışık – tür inhibitörler olduğunu göstermiştir. 25°C 'de 0.1M konsantrasyonda kullanılan aminoasitleri inhibitör verimliliği açısından triptofan > metionin > pürolin şeklinde sıralanmıştır. Kütle kaybı ölçümleri, 24 saat boyunca (aminoasitlerin var olduğu ve olmadığı durumlar için) 1.28 s.g. H₂SO₄ içindeki kurşun alaşım çubuklarının 10mA/cm² akım yoğunluğu ile galvanostatik olarak polarize edilmesi sonucu yapılmıştır. Sonuçlar sıcaklık arttıkça kurşun alaşımasının çözünmesinde artış olduğunu göstermiştir. Bundan dolayı aminoasitlerin adsorpsiyonunun da azaldığı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan, kurşun alaşımındaki kütle kaybının katılan inhibitörün türüne ve konsantrasyonuna bağlı olduğu görülmüştür. Korozyon verileri ele alındığında kullanılan aminoasitlerin kurşun alaşım yüzeyindeki adsorpsiyonunun, Langmuir izotermine uygunluk gösterdiği sonucuna varılmıştır [32].

¹ Özgül ağırlık (specific gravity)

Waheed ve arkadaşları (2006), nötr haldeki klorür çözeltileri içindeki Cu – Ni alaşımlarının amino asitler ile yapılan korozyon kontrolünü incelemişlerdir. Bu çalışmada, nötral klorür çözeltileri içindeki teknolojik ve oldukça yaygın kullanılan iki tür Cu – Ni alaşımının korozyonu ve korozyonla mücadelesi araştırılmıştır. Bunlar Cu – 5Ni olarak adlandırılan sadece %5 Ni içeren düşük Ni alaşımı ve Cu – 65Ni olarak adlandırılan %65 Ni içeren yüksek Ni alaşımıdır. Korozyon inhibitörü olarak doğal yollardan meydana gelen bir seri amino asit araştırılmıştır. Açık devre potansiyel ölçümü, polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) gibi farklı elektrokimyasal yöntemler kullanılmıştır. Bu çalışmada, alifatik amino asitlerden glisin, alanin ve leusin; sülfür içeren amino asitlerden sistein; temel amino asitlerden lizin ve histidin; son olarak da asidik amino asitlerden ise glutamik asit kullanılmıştır. Korozyon potansiyeli, E_{cor} ve korozyon akım yoğunluğu i_{cor} ; potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden bulunmuştur. Korozyon direnci, R_{cor} , hem polarizasyon deneylerinden hem de empedans bilgilerinden hesaplanmıştır. Korozyon önleme verimliliği, η , amino asitin var olduğu ve olmadığı durumlardaki korozyon akım yoğunluklarının değerlerinden elde edilmiştir. Açık – devre potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Bu kapsamda glisin ve sistein gibi bazı amino asitlerin negatif potansiyel kayması gösteren etkili korozyon önleyici inhibitörler olduğu görülmüştür. Bundan dolayı bu inhibitörler katodik inhibitör olarak davranmışlardır. Amino asitler düşük Ni içerikli alaşımlarda (Cu – 5Ni) özellikle daha etkili olmuşlardır. Burada korozyon inhibitör etkinlikleri yaklaşık %85 olarak kaydedilmiştir. Korozyon önleyici proseslerin mekanizmaları, amino asitlerin aktif korozyon sitelerine adsorpsiyonu ve/veya kalay yüzeyinde 3-D tabakası oluşması ile korozyon ürünlerinin çözülmesi olaylarını temel almaktadır. İnhibitör etkinliği bu tabakanın özelliğine bağlıdır. İki adsorpsiyon mekanizmasına sahip sistein, Langmuir İzotermi'ne uymaktadır ve nötral klorür çözeltilerinde Cu – 5Ni 'in korozyonu için oldukça iyi bir inhibitördür. Cu – 5Ni üzerinde sistein adsorpsiyonu mekanizmasının serbest enerjisi -37,81 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu da inhibitörün alaşım yüzeyinde oldukça güçlü bir fiziksel adsorpsiyon gerçekleştirdiğini göstermiştir [33].

El-Rabiee ve arkadaşları (2008), sulu çözeltiler içindeki vanadyumun amino asitler ile yapılan korozyon kontrolünü araştırmışlardır. Bu çalışmada asidik, bazik ve nötral sulu çözeltiler içindeki vanadyum elektrotunun korozyonu için inhibitör olarak, doğal yapıdaki amino asitler kullanılmıştır. Korozyon hızı hesaplanmış ve çevresel olarak güvenli farklı amino asitlerin inhibitör olarak kullanılması ile ortaya çıkan korozyonu engelleme prosesleri araştırılmıştır. Bu çalışmalarda açık devre potansiyel ölçümleri, potansiyodinamik polarizasyon teknikleri ve kimyasal empedans spektroskopisi gibi bilindik elektrokimyasal teknikler kullanılmıştır. Nötral ve bazik çözeltiler için alanin ve glutamik asit oldukça yüksek inhibitör etkinliği E_w (%) göstermiştir. Histidin amino asitindeki heterosilik zincir ve π -elektron karakteri özellikle bazik çözeltilerde metal yüzeye adsorplanmayı sağlamıştır. Glisin, alanin ve valin amino asitlerinin non – polar hidrokarbon yan zincirleri ile birlikte olma durumlarında inhibitör etkinlikleri artar. Yan zincirlerin varlığı kaplanan yüzey alanını arttırdığından inhibitör etkinliği, yan grupların zincir uzunlukları arttıkça artar. Potansiyodinamik polarizasyon deneyleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile doğrulanmıştır. Vanadyum 60 dakika boyunca amino asit olmayan çözeltiye, ayrıca amino asit olan, klor olmayan ve pH=2 olan çözeltiye batırılmıştır. Bu deneyler sonucunda Bode diyagramı çizilmiştir. İncelenen amino asitler arasından örnek olması amacıyla valin için bir adsorpsiyon izotermi çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada, asidik çözeltiler içinde farklı konsantrasyonlardaki valin kullanılmıştır. Valinin korozyon inhibitör etkinliğinin 25mM gibi düşük konsantrasyonlarda yaklaşık %70'e ulaştığı ve valinin vanadyum üzerindeki adsorpsiyonunun Freundlich izotermine en iyi şekilde uyduğu görülmüştür [34].

Barouni ve arkadaşları (2008), nitrik asit çözeltisi içindeki bakır için bazı aminoasitlerin inhibitör etkilerini incelemiştir. Bu çalışmada, 1M HNO₃ içindeki bakırın korozyon davranışı üzerine Arginine (Arg), Cystein (Cys), Glycine(Gly), Lysine (Lys) ve Valin(Val) gibi amino asit (AA) bileşiklerinin etkisi kütle kaybı ve elektrokimyasal polarizasyon ölçümleri yöntemleri kullanılarak test edilmiştir. Kuantum kimyasal hesaplamaları ve inhibitör

etkinliği arasındaki korelasyon, yarı – deneysel metotlar (AM1 ve MNDO) aracılığıyla belirlenmiştir. Sonuçlara göre, Val ve Gly varlığında bakırın korozyon hızında bir artış görölmüştür. Fakat Lys, Arg ve Cys eklenmesiyle korozyon olayı engellenmiştir. İnhibitör etkinliği, inhibitör konsantrasyonu arttıkça artmıştır. $10^{-3}M$ 'da Lys ve Cys 'nin inhibitör etkinliği %54 ve %61 gibi değerlere ulaşmıştır. Bu çalışma Cys' nin diğer test edilen amino asitlere oranla daha etkili olduğunu göstermiştir. Cys'nin yapısındaki –SH varlığı bu inhibitörün etkinliğinde bir artışa sebep olmaktadır. –SH grubu daha çok bir elektron vericidir ve nitrojen atomları yanında adsorpsiyonun bir merkezi olarak kendini sunar. Lys'nin var olduğu durumlarda alifatik zincirdeki nitrojen atomu, metal ile yüzeyin etkileşimini arttırır. Amino asitlerin varlığı, nitrik asit ortamındaki bakırın korozyonuna farklı şekillerde etki etmiştir. İnhibitör etkinlikleri Val (- %15) < Gly (-%4) < Arg (%38) < Lys (%54) < Cys (%61) şeklinde sıralanmıştır. Teorik olan AM1 ve MNDO hesaplamaları deneysel sonuçları desteklemektedir. Moleküler orbitallerinin enerjileri, HOMO(highest occupied molecular orbital energy), LUMO (lowest unoccupied molecular orbital energy) ve aralarındaki fark ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) bulunmuştur. Elde edilen ΔE değerleri Val'dan Cys'e doğru gidildikçe azalmaktadır. Cys inhibitörünün varlığında düşük enerji farkı (ΔE) elde edilmiştir. Bu durumun güçlü adsorpsiyon bağlarından ve belki daha yüksek olan inhibitör etkinliğinden kaynaklandığı söylenebilir [35].

Zhang ve arkadaşları (2008), HCl çözeltilisindeki bakır için kullanılan bazı aminoasitlerin inhibitör etkisini incelemiştir. Bu çalışmada 0.5M HCl çözeltilisi içindeki bakırın korozyonunu engellemek amaçlı kullanılan dört aminoasidin (aspartik asit (Asp), glutamic asit (Glu), asparagin (Asn), glutamin (Gln)) özellikleri üzerinde araştırma yapılmıştır. Bu aminoasitlerin inhibitör etkisi, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. İnhibitör verimliliği, moleküldeki adsorpsiyon sitelerinin sayısına ve onların yük yoğunluğuna, molekül büyüklüğüne ve metal yüzeyi ile olan etkileşim biçimine bağlıdır. Daha fazla N atomu ile adsorpsiyon gerçekteştirmeleri bakımından Gln ve Asn, Glu ve Asp'den daha

etkili inhibitörlerdir. Gln'nin Asn'den daha iyi etkiye sahip olmasının sebebi ise Gln'nin yapısında daha fazla metilen grubu bulundurmasıdır. Demek ki, yan zincirlerin yapısı inhibitör verimliliğini etkilemektedir. Kimyasal yapılarına bağlı olarak elimizdeki dört aminoasidin inhibitör etkilerini $\text{Gln} > \text{Asn} > \text{Glu} > \text{Asp}$ şeklinde sıralayabiliriz. Bu dört aminoasidin bakır yüzeyine olan adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi'ne uygun olduğu görülmüştür. Elde edilen eğrilerin eğimlerinin 0,9933 – 0,9999 arasında değişmesi araştırmacıları bu sonuca götürmüştür. Hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjisi burada gerçekleşen adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. Bu dört aminoasidin adsorpsiyonu inhibitör molekülü ve bakır yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşim sayesinde gerçekleşmiştir. Sinerjistik etki dediğimiz durum bazı iyonların asidik ortamda organik bileşiklere katılıp onların inhibitör etkisini arttırması anlamına gelmektedir. Burada da 10mM Gln içeren 0.5M HCl çözelti içerisine 5mM KI katılması ve Gln'nin inhibitör verimliliğinin %93,74'e çıkarılması sinerjistik etkinin bir sonucu olmuştur [36].

De Souza ve arkadaşları (2008), kafeik asidin doğa dostu yeşil inhibitör olarak yumuşak çelik üzerinde kullanılması konusunu araştırmıştır. Kafeik asit genellikle doğada yaygın bulunan ve özellikle antioksidan ajanı olarak şifalı özelliklere sahip fenilpropenoid yapıda organik bir bileşiktir. pH'ı 2.0 – 8.5 arasındaki çözeltilerdeki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Bu çalışmanın amacı, korozyon inhibitörü olarak kullanılan kafeik asidin varlığı durumunda, H_2SO_4 içerisindeki yumuşak çeliğin korozyonu hakkında bir görüş sağlamaktır. Bu doğal yapıdaki biyolojik molekülün 0.1M H_2SO_4 içindeki yumuşak çeliğin korozyonuna olan etkisi açık devre potansiyel ölçümleri (OCP), potansiyodinamik polarizasyon, kütle kaybı, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve Raman spektroskopisi metotları kullanılarak araştırılmıştır. Değişik kafeik asit konsantrasyonlarında (0.1 – 10mM) 0.1M H_2SO_4 içerisindeki yumuşak çelik elektrotlarının üzerinde meydana gelen anodik ve katodik reaksiyonların kinetiği polarizasyon ölçümleri yolu ile çalışılmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ile E_{cor} değerlerinin, kafeik asit konsantrasyonunda meydana gelen artış ile daha

negatif potansiyellere kaydığı açıkça görölmüştür. Kafeik asit konsantrasyonundaki artış katodik akım yoğunluğunda belirli bir azalmaya sebep olmuştur. Kafeik asidin yumuşak çelik üzerindeki adsorpsiyon prosesini görebilmek için Langmuir, Temkin ve Frumkin adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Elde edilen eğrilerden Langmuir izoterminin en iyi korelasyonu sağladığı görölmüştür. Adsorpsiyon serbest enerjisi de Langmuir izoterminin eğiminden hesaplanmıştır. Metal çözünmesinde sıcaklık en önemli parametredir. Çizilen Arrhenius grafiğinden korozyon prosesinin aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanabilir. Korozyon inhibitörü bulunan ve bulunmayan durumlar için E_a karşılaştırmaları yapılarak inhibitör hareketlerinin mekanizması üzerine bazı sonuçlar elde edilebilir. Kafeik asit varlığında daha düşük E_a değerleri elde edilmiştir. Kafeik asit asidik koşullarda yumuşak çelik için iyi bir inhibitördür. Maksimum inhibitör etkinliği %96 olarak bulunmuştur [37].

Xianghong Li ve arkadaşları (2008), H_2SO_4 çözeltisi içindeki soğuk olarak şekillendirilmiş çeliğin (CRS) korozyonuna, 6 benzilaminopürinin (BAP) inhibitör etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada, pürin türevlerinin N- heterosilik inhibitörlerini geliştirmek için, 1.0M – 7.0M H_2SO_4 içinde korozyon inhibitörü olarak 6-benzilaminopürin (BAP) kullanılmıştır. Çeliğin korozyon hızını ve inhibitörlerin inhibitör verimliliğini (IV) araştırmak için kütle kaybı ve polarizasyon metotları kullanılmıştır. Ayrıca çelik yüzeyi Fourier Transfer Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve Atomik Güç Mikroskobu (AFM) ile incelenmiştir. Kütle kaybı ölçümlerinde konsantrasyon hızının ve inhibitör verimliliğinin BAP konsantrasyonuna karşı grafikleri elde edilmiştir. 1.0 M H_2SO_4 içerisindeki CRS' nin korozyon hızı, BAP konsantrasyonu arttıkça artmıştır. BAP konsantrasyonu arttıkça adsorplanan ve yüzeyi kaplayan inhibitör miktarı arttığından korozyon hızında azalmalar gerçekleşmiştir. Aynı zamanda sıcaklık arttıkça korozyon hızının da arttığı görölmüştür. İnhibitör verimliliğinin ise inhibitör konsantrasyonu arttıkça arttığı, sıcaklık arttıkça ise azaldığı gözlenmiştir. İnhibitörün metal yüzeyine adsorplanması ile ilgili temel bilgiyi adsorpsiyon izotermi ile elde edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen

sonuçlara en uygun Temkin izotermi olmuştur. BAP karışık türde (mixed – type) bir inhibitördür. Hesaplamaların sonunda sistemdeki ΔH değeri negatif bir değer bulunmuştur. Bu da prosesin ekzotermik bir proses olduğunu gösterir. ΔG değerinin de negatif bulunması inhibitörün çelik yüzeyine adsorplanmasının kendiliğinden yürüyen bir olay olduğunu gösterir. ΔS değeri ise pozitif bulunmuştur. Aynı zamanda bu çalışmada kullanılan H_2SO_4 çözeltisinin konsantrasyonunda meydana gelen değişimin korozyon hızına ve inhibitör verimliliğine olan etkisi de araştırılmıştır. Sonuç olarak H_2SO_4 konsantrasyonundaki artışın korozyon hızını arttırdığı ve inhibitör verimliliğini azalttığı sonucuna varılmıştır. Ağırlık kaybı ve polarizasyon eğrileri metotları birbiriyle uygunluk göstermektedir. CRS'nin H_2SO_4 'e batırılmadan önceki yüzeyi, inhibitörsüz H_2SO_4 'e batırıldıktan 6 saat sonraki korozyon ürünleri ile kaplı yüzeyi ve bu yüzeyin yüksekliği, en son olarak da inhibitör katıldığında yüzeyin pürüzlülüğü ve yüksekliği nano boyutlarda incelenmiştir. CRS'nin çözeltiye batırılmadan önceki yüzey pürüzlülüğü 10.70 nm iken inhibitörsüz çözeltide yüzey pürüzlülüğü 142,48 nm'a kadar çıkmıştır. İnhibitör eklenmesiyle bu pürüzlülük 34,86 nm'a düşmüştür [38].

Kumar Shukla ve arkadaşları (2009), streptomisin HCl çözeltisi içindeki yumuşak çelik üzerine olan inhibitör etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada ise streptomisin 1N HCl çözeltisi içindeki yumuşak çeliğe olan inhibitör etkisi Tafel polarizasyonu, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve kütle kaybı ölçümleri yoluyla araştırılmıştır. Streptomisin veba için ve diğer anti-tüberküloz ilaçlar ile birlikte tüberkülozun iyileştirilmesinde kullanılmaktadır. Kütle kaybı yöntemine bakıldığında, 200 – 500 ppm arasında kullanılan bütün konsantrasyon değerlerinde streptomisin HCl çözeltisi içindeki yumuşak çeliğin korozyonunu engellediği görülmüştür. Maksimum inhibitör verimi, 35°C'deki 1N HCl çözeltisine 500 ppm inhibitör katılmasıyla görülmüştür. 500 ppm konsantrasyondaki streptomisin inhibitörünün verimliliği %88,5 olarak bulunmuştur. Korozyon hızı, 500 ppm streptomisin eklendiği durumda 44,8 mm/y 'dan 5,2 mm/y değerine düşmüştür. Streptomisin için C_{inh} 'ün C_{inh} / θ 'ya karşı grafiği çizildiğinde düzgün bir doğru elde edilmiştir. Bu çizilen eğrinin

Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olduğu gözlenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda streptomisin eklenmiş 1N HCl içindeki yumuşak çelik için Tafel polarizasyon eğrileri çizilmiştir. Bu eğrilerden streptomisin konsantrasyonu arttıkça korozyon akımının azaldığı sonucuna varılmıştır. İnhibitörün karışık türde (mixed-type) bir inhibitör gibi davranmasından dolayı ise E_{cor} (korozyon potansiyeli) değerinde bir değişme olmadığı görülmüştür. Cilalanmış yumuşak çelik yüzey morfolojisi, bu yumuşak çeliğin 1N HCl içindeki inhibitör varken ve yok iken ki yüzey morfolojisi Atomik Güç Mikroskobu (AFM) tekniği ile araştırılmıştır. Cilalanmış yumuşak çeliğin ortalama yüzey pürüzlülüğü 48 nm ve inhibitörsüz 1N HCl içindeki yumuşak çeliğin yüzeyi ise 471 nm olarak hesaplanmıştır. Fakat çözeltiye uygun konsantrasyonda inhibitör eklenmesiyle bu pürüzlülüğün 143 nm'a düştüğü görülmüştür [39].

Shudian Deng ve arkadaşları (2010), sülfürik asit çözeltisi içindeki çelik için Nitrotetrazolium Mavi Klorit (NTBC)'nin korozyon inhibitörü olarak kullanılması konusunu incelemişlerdir. Bu çalışmada nitrotetrazolium mavi klorit (NTBC)'in 0.5 M H_2SO_4 içinde bulunan soğuk şekillendirilmiş çelik (CRS) üzerine olan inhibitör etkisi kütle kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) methodları kullanılarak araştırılmıştır. N-heterosilik bileşikler asidik ortam için en etkili korozyon inhibitörü olarak bilinmektedirler. Kabul edilen şu ki, N-heterosilik bileşikler, molekül yapılarındaki üçlü ya da birleşik çift bağlar ya da aromatik halkaların yanında nitrojen hetero atomları yoluyla da çelik yüzeyine adsorplanmaktadırlar. Ayrıca, N-heterosilik organik inhibitörünün inhibitör etkinliği, moleküldeki aromatik sistemlerin ve elektronegatif atomların sayısı arttıkça artmaktadır. Korozyon hızı, NTBC konsantrasyonunun 0'dan 0.1 mM'a çıkarılması sonucunda 20.18'den 0.87 $g\ m^{-2}\ h^{-1}$ kadar bir azalma göstermiştir. Bu durum kullanılan inhibitörün CRS yüzeyindeki adsorpsiyon alanının inhibitör konsantrasyonu ile arttığını göstermektedir. İnhibitör konsantrasyonu 0.04 mM değeri civarına ulaştığında, inhibitör konsantrasyonundaki artış ile birlikte korozyon hızında kayda değer bir

değişim görülmemektedir. Maksimum E_w (inhibitör etkinliği) değeri konsantrasyonun 0.1 mM olduğu durumlarda %95.7 olarak hesaplanmıştır. Konsantrasyonun 0.01 mM olduğu durumlarda bile %71.1'den fazla E_w değeri elde edilmiştir. Konsantrasyon 0.04 mM'ın üzerinde olduğunda %90'dan fazla verim elde edilmiştir. Bütün bunlar NTBC'nin 0.5 M H_2SO_4 içindeki CRS için oldukça iyi bir inhibitör olduğunu göstermiştir. İnhibitörün CRS yüzeyine olan adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uygundur. NTBC varlığında E_{cor} değerinde belirgin bir değişiklik yoktur. Bu durum da NTBC'nin karışık türde (mixed-type) inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. İnhibitör hareketi geometrik blok etkisinden ileri gelmiştir. Yani inhibitör hareketi, korozyona uğrayan metal yüzeyindeki reaksiyon alanının indirgenmesinden ileri gelmektedir [40].

Abdel – Gaber ve arkadaşları (2011), tuzlu su içerisindeki çelik yüzeyini korumak amacıyla doğal bir inhibitör olarak, ekstre edilmiş zeytin yaprağı kullanmışlardır. Zeytin yaprağı; kafeik asit, pkomarik asit, vanilik asit, vanilin, luteolin, diosmetin, rutin, luteolin-7-glukosit, apigenin-7-glukosit ve diosmetin-7-glukositin yanısıra oleuropein ve onun hidrosityrosol ve tyrosol gibi türevlerini içeren aktif bileşiklere sahiptir. Bu çalışmanın amacı elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), potansiyodinamik polarizasyon, kronoampermetre teknikleri ve mikroskopik analizler kullanılarak alkali $CaCl_2$ tuzlu su çözeltisi içerisindeki çelik için yeni ve çevre dostu bir inhibitör olan zeytin yaprağı özünün korozyona olan etkilerinin araştırılmasıdır. Kronoampermetre eğrileri, 40 derecede farklı konsantrasyonlardaki zeytin yaprağı ekstraktlarının var olduğu ve olmadığı durumlar için elde edilmiştir. Ekstrenin olmadığı durumlar için eğriler temelde üç bölgeye ayrılmaktadır. Bunlar; çekirdeklenme, büyüme ve elektrot yüzeyindeki toplam kapsama alanıdır. Mikrografik resimlerde olduğu kadar kronoampermetre ve empedans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar zeytin yaprağı ekstresinin çekirdeklenme basamağını engellemek suretiyle önleyici olarak davrandığını göstermiştir. Çekirdeklenme süresinin artırılması, var olan kalsiyum iyonları ile ekstre edilmiş moleküllerin kompleks oluşturmasını

sağlamaktadır. Tuzlu su çözeltisindeki çelik için zeytin yaprağı ekstresinin 50 ve 100 ppm olduğu durumlar ve çözelti içerisinde ekstre bulunmadığı durumlar için potansiyodinamik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Eğrilerden, korozyon prosesinin oksijen indirgenme reaksiyonunun kontrolü altında olduğu, zeytin yaprağı ekstresi eklendiğinde korozyon potansiyel (E_{cor}) değerinin daha pozitif değerlere kaydığı ve korozyon akım yoğunluğu değerinin (i_{cor}) azaldığı görülmüştür. Bu da eklenen inhibitörün anodik türde bir inhibitör olduğunu göstermiştir. Fakat zeytin yaprağı ekstresi konsantrasyonu 100 ppm'e çıkarıldığında korozyon akım yoğunluğu değerinde dolayısıyla korozyon hızında çok az değişim gözlenmiştir. Literatürde bu inhibitörle yapılan başka bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu yeni, çevre dostu ve güvenli inhibitörün soğutma suyu sistemlerinin artırılmasında kullanılmasının uygun olduğuna inanılmaktadır [41].

Ali Döner ve arkadaşları (2011), sülfürik asit çözeltisi içerisindeki yumuşak çeliğin korozyonu için korozyon inhibitörü olarak tiyazollerini kullanmışlar, bu inhibitörün teorik ve deneysel çalışmalarını yapmışlardır. Bu çalışmada, 1 M H_2SO_4 içindeki yumuşak çelik için 2-amino-5-merkaptotiyadiazol (2A5MT) ve 2-merkaptotiyazolin (2MT) moleküllerinin inhibitör etkileri potansiyodinamik polarizasyon, lineer polarizasyon direnci ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. 2A5MT ve 2 MT inhibitörlerinin etkili inhibitörler oldukları ve inhibitör etkinliklerinin konsantrasyona bağlı olduğu görülmüştür. Tiyazoller, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine güçlü bir şekilde adsorplanmasını ve yüzeyde koruyucu film oluşturmasını sağlamıştır. Potansiyodinamik eğriler 2A5MT ve 2MT'nin karışık türde (mixed-type) inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. İnhibitör adsorpsiyonlarının Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluk gösterdiği, ΔG değerlerinin 2A5MT ve 2MT için sırasıyla -37.99 ve -36.59 kJ/mol olduğu görülmüştür. Bu durum çelik yüzeyindeki her iki inhibitör adsorpsiyonunun, düzenli kovalent bağ oluşturmak üzere inhibitör moleküllerinden metal yüzeyine transfer (kimyasal adsorpsiyon) ya da yük paylaşımı kadar elektrostatik etki (fiziksel adsorpsiyon) ile de gerçekleştiğini göstermiştir.

Adsorpsiyon sabiti (K_{ads}) değerinin yüksek ve ΔG değerinin negatif olması tiyazol moleküllerinin güçlü bir Şekilde yumuşak elik yüzeyine adsorplandığı konusunda fikir vermiŐtir. SEM ve AFM mikrografikleri, inhibitör moleküllerinin elik yüzeyinde güçlü bir koruyucu film oluŐturduęunu göstermiştir [42].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Maddeler

- a. Kazan Çeliği
- b. %37'lik HCl
- c. %96'lık H_2SO_4
- d. Saf su
- e. Standart kalomel elektrot (SCE)
- f. Platin elektrot

3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

- a. Potansiyostat Cihazı (Powersuite 2.40)
- b. Bilgisayar
- c. Su Zımparası
- d. Deney (korozyon) Hücresi: Isıtıcı ceketli beher
- e. Sirkülasyonlu Su Banyosu

3.3. Kullanılan Elektrolitler

Amino Asitler

D- (-) mandelikasit, D-alanin, D-L aspartikasit, D-fenilalanin, D-valin, Glisin, Glikolikasit, L-metionin, L-arjinin, L- asparjin monohidrat, L-sisteinhidroklorürmonohidrat, L-sistin, L-histidin, L-leusin, N-asetil- L-sistein, Oksalik asit.

3.4. Deney Elektrotlarının Hazırlanması

Çalışma elektrodu hazırlanırken öncelikle bakır tel, kazan çeliği numuneye lehimlenmiş ve akım iletimi sağlanmıştır. Kullanılan kazan çeliği % 0.15 C, % 0.03 Si, %0.35 Mn, %0.05 P, %0.05 S ve %99,37 Fe içermektedir. Daha

sonra elik örnek bir silindir kap içine yerleştirilerek üzerine polyester reçinesi dökülmüştür. Polyester reçinenin donması için bir süre beklenerek, numunenin polyesterle kaplanması sağlanmıştır. Daha sonra çeliğin yüzeyi zımparalanarak polyesterden temizlenmiştir. Böylece deney çalışmaları sırasında kullanılacak çalışma elektrodu hazırlanmıştır. Elektrokimyasal lmlerde karşıt elektrot olarak platin levha elektrot kullanılmıştır. 1 cm² yüzey alanına sahip Pt levhaya Pt tel kaynatılarak dış bağlantı için Cu tele lehimlenmiştir. Daha sonra platin tel üzerinde cam eritilerek, bakır telin çözelti ile teması kesilmiştir. Referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot kullanılmıştır.

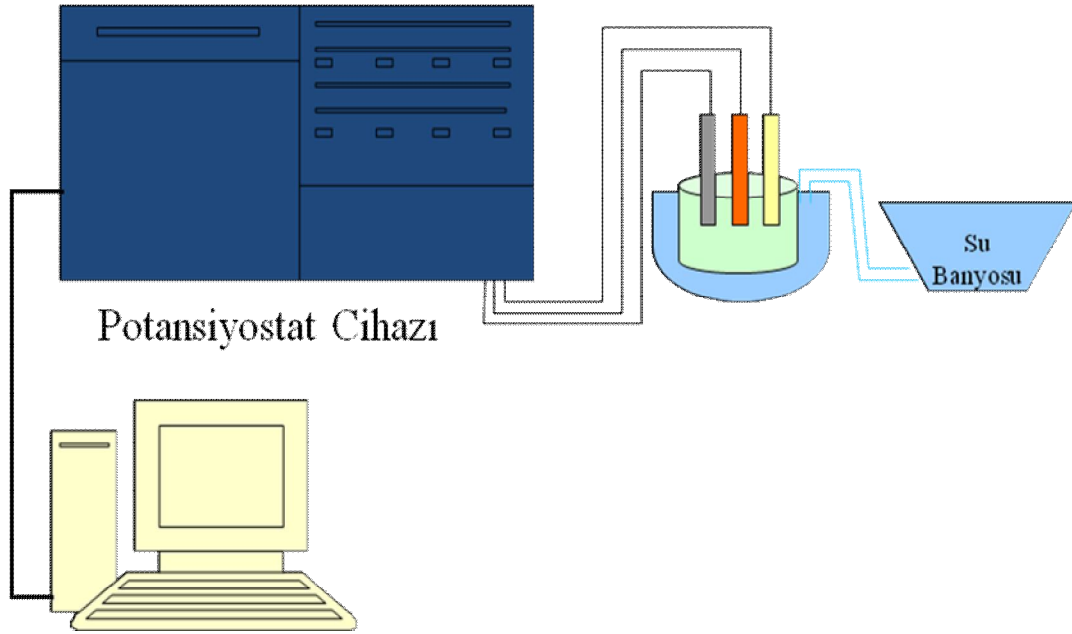
3.5. Deneylerin Yapılışı

Deney hücresi olarak ısıtıcı ceketli beher kullanılmıştır. Potansiyostatik yöntemle akım potansiyel eğrilerinin elde edilebilmesi için kullanılan düzenek şekil 3.1’de gösterilmektedir. Beher, damıtık su ile hazırlanan çözelti ile doldurulmuştur. Behere alışma elektrodu olarak hazırlanan kazan çeliği elektrot, karşıt elektrot görevini yapan platin levha elektrot ve referans elektrot olan kalomel elektrot yerleştirilmiştir. Çalışma elektrodu ile platin elektrot yüzeyleri karşılıklı gelecek şekilde belirli uzaklıkta, kalomel elektrot ise çalışma elektroduna olabildiğince yakın yerleştirilmiştir. Elektrotlar potansiyostata ilgili yerlerinden bağlanarak devre kurulmuştur. Tüm deneylerde elektrotların çözelti içindeki konumu sabit tutulmaya çalışılmıştır. Deneyler 25, 35, 45 ve 55⁰C sıcaklıkta ve atmosfere açık olarak yapılmıştır. Sıcaklık, ısıtıcı ceketli deney hücresi yardımıyla sabit tutulmuştur.

alışmalar sırasında çeşitli inhibitörlerin konsantrasyonları, 100 ppm – 3000 ppm arasında değiştirilmiştir. Hazırlanan elik elektrodun potansiyeli, her bir çözeltide kalomel elektrotu karşı ölçüldükten sonra ± 300 mV aralığında potansiyel – akım eğrileri potansiyostatik yöntemle elde edilmiştir. Elde edilen akım – potansiyel eğrilerinden yararlanılarak, daha önce açıklanan

yöntemlerle (Bölüm 2) korozyon hızları ve her bir ortam için inhibitör etkileri belirlenmiştir.

Tüm deneyler sonuçların doğruluğunu kontrol amacı ile en az iki defa tekrarlanmıştır.



Şekil 3.1. Deney Düzeneği

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Kapalı ortamların korozif özelliklerinin giderilmesinde çoğu zaman ortama az miktarda inhibitör katılması yoluna gidilmektedir. Birçok halde korozyona karşı dayanıklı fakat pahalı olan metal yerine, inhibitör kullanılarak daha ucuz bir metalin kullanılması mümkün olabilmektedir [7]. İnhibitör olarak amino asitlerin kullanılmasının temel nedeni ise ucuz olmalarıdır. Ayrıca amino asitler sulu ortamda tamamen çözülebilmeleri, yüksek saflıkta hazırlanabilir olmaları ve düşük miktarlarda yüksek verim sağladıkları için tercih edilmektedirler [4].

Yapılan çalışmada, kazan çeliğinin asidik ortamdaki korozyonunu önlemek amacıyla hazırlanan %0.5'lik HCl çözeltisinde çeşitli amino asitlerle deneyler gerçekleştirilmiştir. Öncelikle 1000 ppm ve 35 derecede çeşitli inhibitörler ile çalışılmış ve verimi yüksek olan inhibitörlerle 25, 35, 45 ve 55°C sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Sonrasında yine yüksek verim elde edilen inhibitörlerin 100 - 3000 ppm aralığındaki farklı konsantrasyonları için deneyler yapılmıştır. Çalışılan inhibitörler; D- (-) Mandelikasit, D-Alanin, D-L Aspartikasit, D-Fenilalanin, D-Valin, Glisin, Glikolikasit, L-Metionin, L-Arjinin, L-Asparjinmonohidrat, L-Sisteinhidroklorürmonohidrat, L-Sistin, L-Histidin, L-Leusin, N-Asetil- L-Sistein, Oksalik Asit'tir. L-Sisteinhidroklorürmonohidrat, L-Sistin, N-Asetil- L-Sistein ve L-Metionin inhibitörlerinden yüksek verim elde edilmiştir. Daha sonra, yüksek verim elde edilen bu dört inhibitör ile %0.5'lik H₂SO₄ çözeltisinde benzer deneyler yapılmıştır.

İnhibisyon adsorpsiyonla gerçekleşmektedir. Bu yüzden adsorpsiyon izotermi çizilerek metal yüzeyindeki inhibitör adsorpsiyonunun hangi izoterme göre gerçekleştiği belirlenmiştir. İnhibitörlerin $\ln i - 1/T$ grafikleri çizilmiş, Arrhenius Eşitliği (Eş. 4.3.) yardımıyla aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

4.1. Kazan Çeliğinin %0.5 HCl Çözeltisindeki Korozyon Parametreleri

Hazırlanan %0,5'lik HCl çözeltisi içerisine daldırılan kazan çeliğinin korozyon hızını belirlemek üzere potansiyostatik yöntemle katodik polarizasyon eğrileri ve lineer polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Deneyler 25°C, 35 °C, 45°C ve 55°C için tekrarlanmıştır. Katodik polarizasyon ve lineer polarizasyon eğrilerine ait grafikler sırasıyla Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de, elde edilen sonuçlar ise Çizelge 4.1.'de verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, 25 °C'de korozyon hızının 2,23 mA iken 55 °C'de 35,6 mA olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlardan da açıkça görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça HCl çözeltisi içerisindeki kazan çeliğinin korozyon hızı da artmaktadır. Ayrıca sıcaklık arttıkça korozyon potansiyeli de daha negatif değerlere doğru kaymaktadır. Herhangi bir reaksiyonun hızının sıcaklıkla değişimi Arrhenius Eşitliği (Eş. 4.1) ile verilmektedir [43].

$$r = k e^{-E_a/RT} \quad (4.1)$$

r: Reaksiyon Hızı k: Reaksiyon Hız Sabiti

E_a : Aktivasyon Enerjisi R: Gaz Sabiti (8,314 J/mol K)

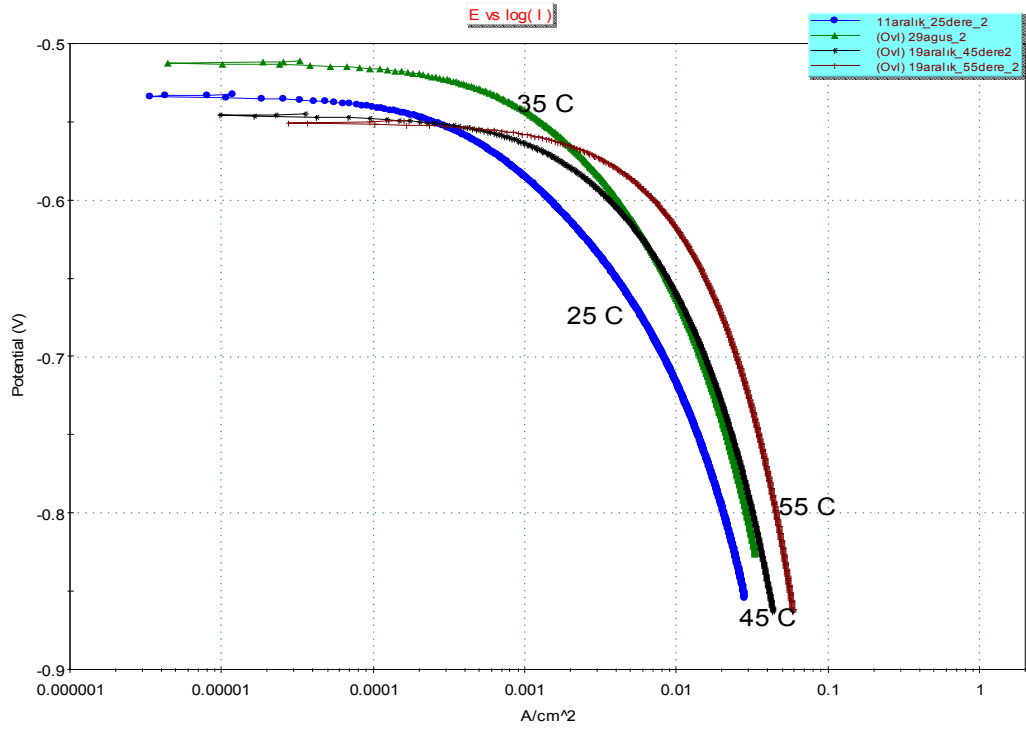
T: Mutlak Sıcaklık (K)

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

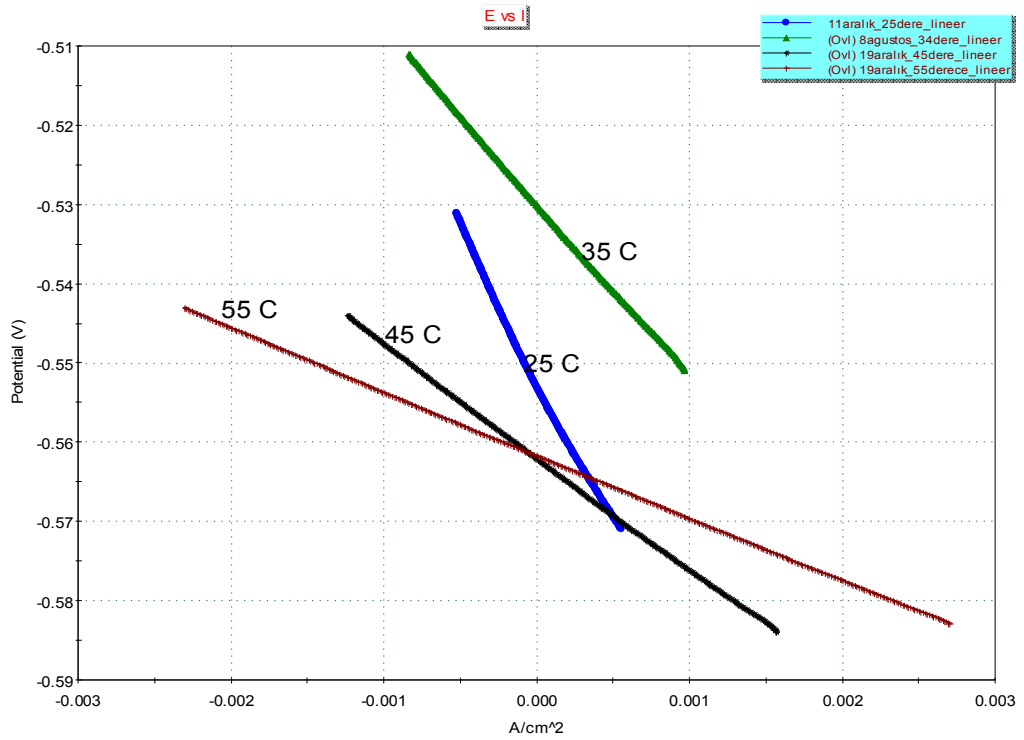
$$i = k e^{-E_a/RT} \quad (4.2)$$

$$\ln i = (E_a/RT) + \ln k \quad (4.3)$$

Çizilen $\ln i - 1/T$ grafiği Şekil 4.3.'te verilmiştir. Grafiğin eğiminden çeliğin korozyonunun aktivasyon enerjisi 41 400 J/mol olarak hesaplanmıştır. Çizelgelerde verilen korozyon akımı (i_{cor}) ve inhibitör verimi (İV) değerlerinden 1 no'lu olanlar katodik polarizasyon, 2 no'lu olanlar ise lineer polarizasyon deneyleri sonucu elde edilen korozyon hızı ve inhibitör verimlerini ifade etmektedir.



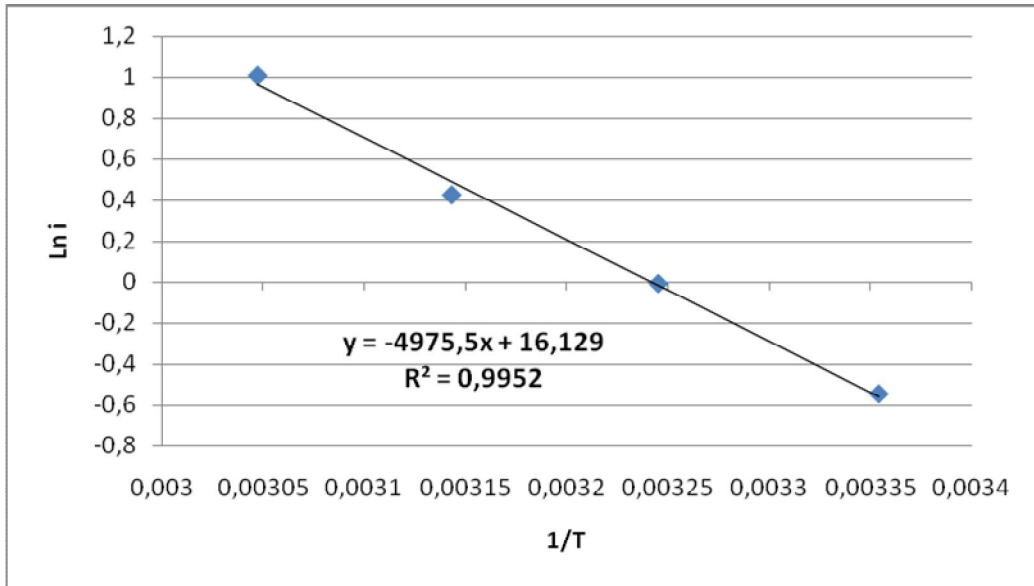
Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklar için kazan çeliğinin kütlece %0,5 HCl çözeltisi içinde elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklar için kazan çeliğinin kütlece %0,5 HCl çözeltisi içinde elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

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

Sıcaklık (°C)	E _{cor} (mV/SCE)	İ _{cor} 1 (mA)	İ _{cor} 2 (mA)
25	-534	2,230	0,580
35	-512	4,910	0,992
45	-546	10,700	1,530
55	-548	35,600	2,740



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

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

Kazan eliğinin korozyonunu önlemek amacıyla inhibitör olarak amino asitler kullanılmıştır. Kullanılan amino asitler: D- (-) Mandelikasit, D-Alanin, D-L Aspartikasit, D-Fenilalanin, D-Valin, Glisin, Glikolikasit, L-Metionin, L-Arjinin, L- Asparjinmonohidrat, L-Sisteinhidroklorürmonohidrat, L-Sistin, L-Histidin, L-Leusin, N-Asetil- L-Sistein, Oksalik asittir. Bu inhibitörler kütlege %0,5'lik HCl ortamına 1000 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Potansiyometrik ölçümler yapılarak korozyon hızları ve inhibitör verimleri bulunmuş, elde edilen sonuçlar izelge 4.2.'de gösterilmiştir. Çizelgeye göre inhibitör etkinliği belli bir değerin üzerinde olan L- Metionin, L-Sistin, L Sistein-hidroklörürmonohidrat, N-Asetil- L-Sistein inhibitörleri ile farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda deneyler yapılmasına karar verilmiştir.

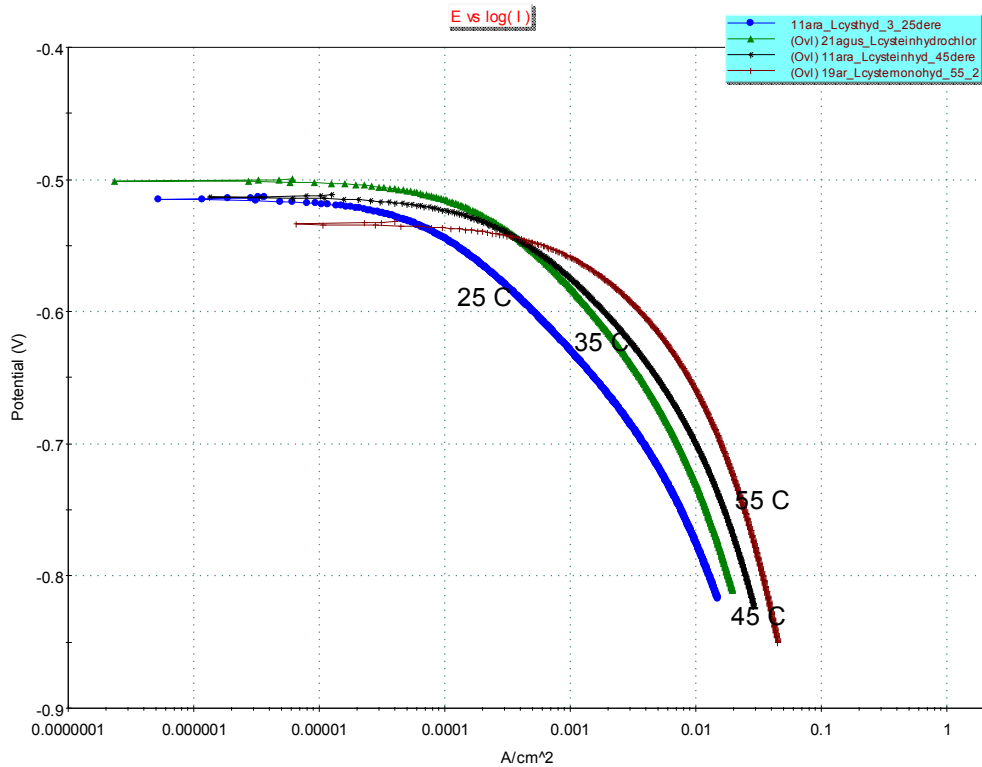
Potansiyometrik ölçümlerin sonucunda katodik ve lineer polarizasyon eğrileri çizilmiştir. Elde edilen veriler birbirine yakındır. Bu nedenle deney sonuçlarının değerlendirilmesi, katodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen sonuçlara göre yapılmıştır. Elde edilen lineer polarizasyon eğrileri ise EK-1'de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Kütlece %0,5 HCl ortamında 35°C sıcaklıkta 1000 ppm sabit amino asit konsantrasyonunda kazan çeliğinin korozyon parametreleri

İnhibitör Adı	Ecor (mV)	İcor 1 (mA)	İcor 2 (mA)	İV 1 (%)	İV 2 (%)
D - (-) Mandelikasit	-523	5,480	1,090	-12	-10
D-Alanin	-518	4,240	0,748	14	25
DL- Aspartik Asit	-511	4,530	0,882	8	11
D-Fenilalanin	-546	4,170	0,963	15	3
D-Valin	-517	4,230	0,805	14	19
Glisin	-521	3,490	0,819	29	17
Glikolikasit	-508	4,020	0,753	18	24
L - Metionin	-510	0,810	0,335	84	66
L-Arjinin	-521	3,220	0,669	34	33
L-Asparjin monohidrat	-518	3,500	0,715	29	28
L-Sisteinhidroklorür monohidrat	-505	0,637	0,157	87	84
L-Sistin	-505	0,952	0,199	81	80
L-Histidin	-512	3,040	0,671	38	32
L-Leusin	-515	4,330	0,871	12	12
N-Asetil-L-Sistein	-545	0,822	0,250	83	75
Oksalik Asit	-518	3,850	0,886	22	11

4.3. L-Sisteinhidroklorürmonohidrat

İlk olarak L-Sisteinhidroklorürmonohidratın, kütlece %0,5 HCl çözeltisindeki kazan çeliğinin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda ve 1000 ppm konsantrasyonda deneyler yapılmıştır. Potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.4.'te, lineer polarizasyon eğrileri ise EK – 1 (Şekil 1.1)'de verilmiştir. Daha sonra inhibitör etkinliğinin konsantrasyonla değişimini incelemek amacıyla çözeltiye 100 – 3000 ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda L- Sisteinhidroklorürmonohidrat ilave edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda yapılan potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.5'te, lineer polarizasyon eğrileri ise EK – 1 (Şekil 1.2.)'de verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait deney sonuçları Çizelge 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. L-Sisteinhidroklorürmonohidrat için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

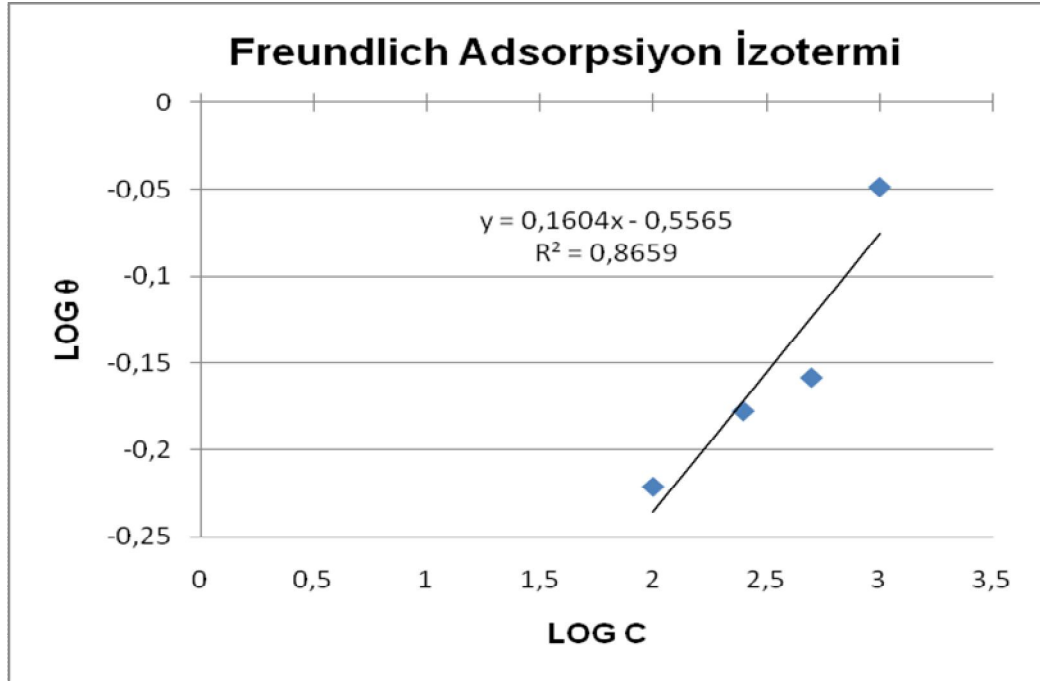
Sıcaklık arttıkça korozyon akımının arttığı, korozyon potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı gözlenmiştir. Verim, 25°C sıcaklıkta %90 olarak elde edilmiştir. Sıcaklık arttıkça korozyon akımı değerlerinde küçük artışlar meydana gelmiş, fakat inhibitör verimlerinin değişmediği gözlenmiştir. Metalin inhibitörsüz ortamda elde edilen korozyon akımı değerlerinin fazla olması, inhibitör verimlerinin değişmemesine sebep olmuştur.

Verim, 1000 ppm konsantrasyonda %90 olarak elde edilmiştir. 1000ppm inhibitör konsantrasyonuna kadar inhibitör veriminin arttığı, daha yüksek konsantrasyonlarda daha fazla artmadığı görülmüştür. İnhibitör verimi, 2000 ve 3000 ppm'de sırasıyla %83 ve %85 olarak bulunmuştur.

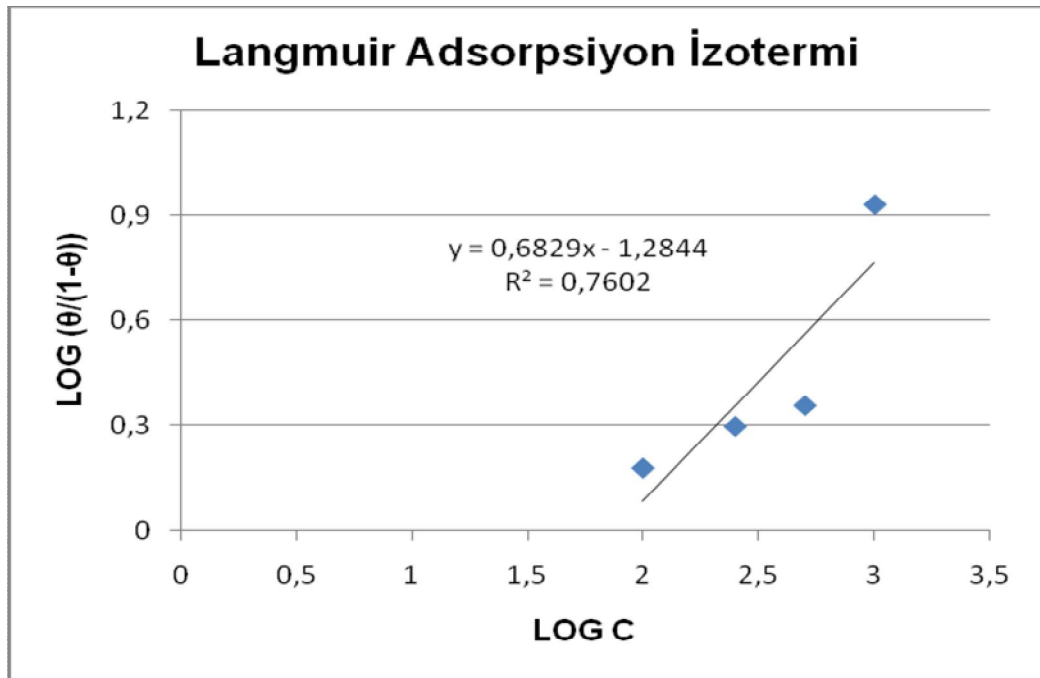
Çizelge 4.3.'e bakıldığında çalışılan inhibitörün 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyondaki korozyon potansiyellerinin birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Bu durum bize L-Sisteinhidroklorürmonohidrat inhibitörünün karışık türde (mixed – type) bir inhibitör olduğunu göstermektedir [39].

Organik inhibitörlerin yapısında bulunan ve yüzeye adsorplanmayı sağlayan nitrojen, oksijen, sülfür ve fosfor gibi hetero atomların etkinlikleri $O < N < S < P$ olarak sıralanmaktadır [32]. Ayrıca inhibitörlerin yüksek molekül ağırlıklarına sahip olmaları yüzeye olan inhibisyonlarında etkili olmaktadır [10]. Şekil 2.3'te molekül yapısı verilen L-Sisteinhidroklorürmonohidrat, içerisinde azot atomunun yanı sıra HS^- iyonunun bulunması ve yüksek molekül ağırlığına sahip olması nedeniyle etkili bir inhibitördür.

L-Sisteinhidroklorürmonohidrat'ın adsorpsiyonun hangi tür izoterme uygun olduğunu belirlemek amacıyla Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri çizilmiştir. Şekil 4.6.'da verilen izotermelerden ve R değerlerinden görüleceği üzere L-Sisteinhidroklorürmonohidrat'ın metal yüzeyindeki adsorpsiyonu Freundlich izotermine (Şekil 4.6.a) uygunluk göstermektedir.



(a)

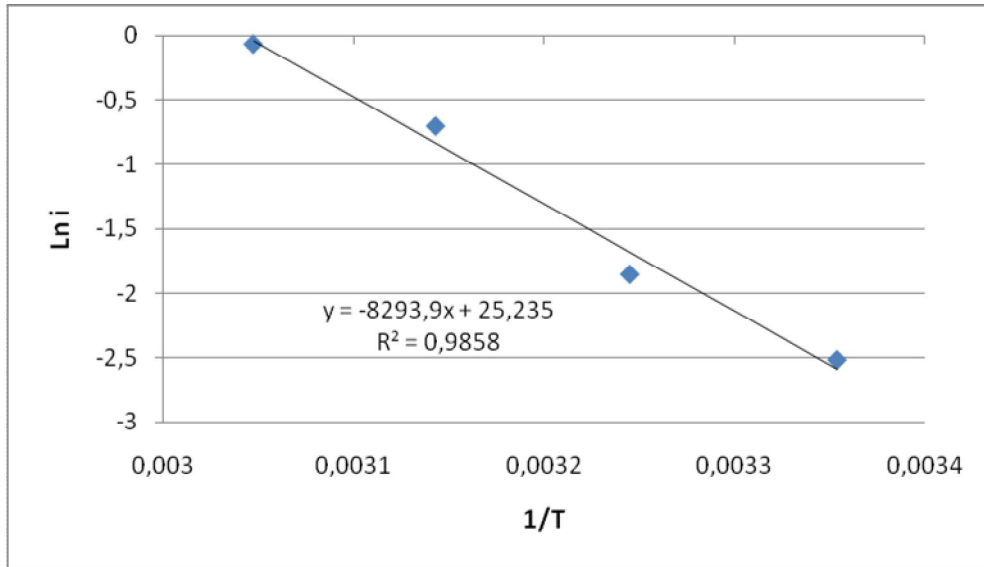


(b)

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

Freundlich adsorpsiyon izotermine göre bir adsorbantın yüzeyi üzerinde bulunan adsorplama alanları heterojendir yani adsorban yüzeyi farklı türdeki adsorplama alanlarından oluşmaktadır [44]. Freundlich izotermelerinde belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı önce hızla artar. Daha sonra adsorban yüzeyinin adsorplanan maddenin molekülleriyle dolmasıyla daha yavaş artış gösterir [29].

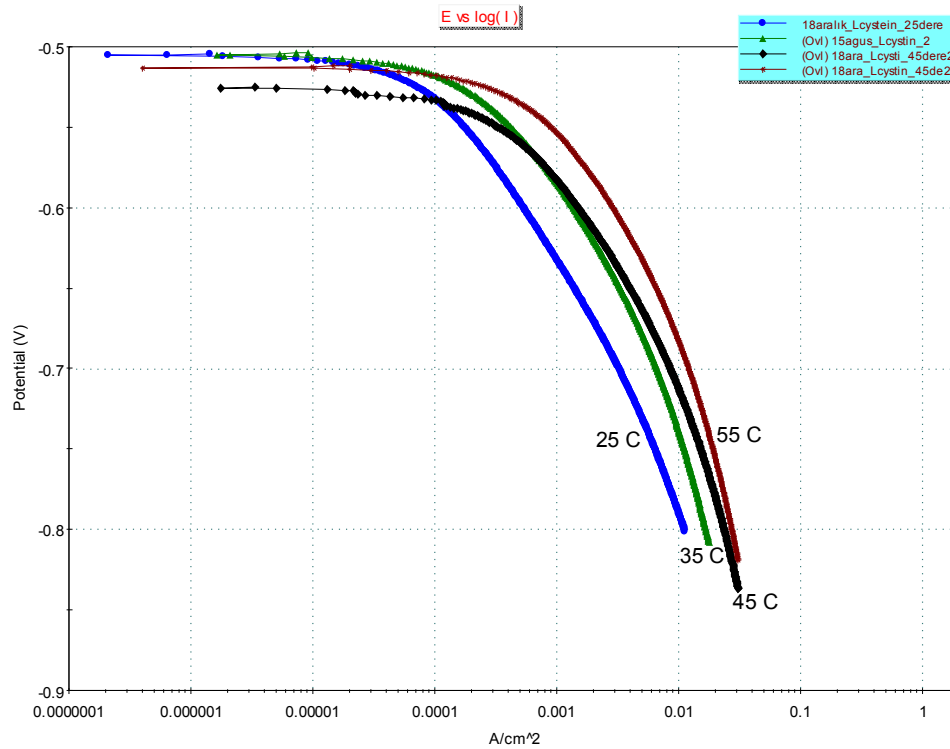
L-Sisteinhidroklorürmonohidrat'ın 1000 ppm'de Şekil 4.7.'de verilen $\ln i - 1/T$ grafikleri çizilmiş, Arrhenius denklemi (Eş.4.3.) yardımıyla aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır. Kütlece %0,5 HCl + 1000 ppm L-Sisteinhidroklorürmonohidrat çözeltisi için aktivasyon enerjisi 69 000 J/mol olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisinin yüksek olması korozyon reaksiyonunun gerçekleşmesinin daha zor olduğunu göstermektedir. Yani metalin çözünmesi zorlaşmış böylelikle korozyon hızı da azalmıştır.



Şekil 4.7. Kütlece %0,5 HCl + 1000 ppm L-Sisteinhidroklorürmonohidrat çözeltisi için elde edilen $\ln i - 1/T$ grafiği

4.4. L-Sistin

İlk olarak L-Sistin'in kütlegece %0,5 HCl çözeltisindeki kazan çeliğinin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda ve 1000 ppm konsantrasyonda deneyler yapılmıştır. Potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.8.'de, lineer polarizasyon eğrileri ise EK – 1 (Şekil 1.3)'de verilmiştir. Daha sonra inhibitör etkinliğinin konsantrasyonla olan değişimini incelemek amacıyla çözeltiye 100 – 3000 ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda L- Sistin ilave edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda yapılan potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.9'da, lineer polarizasyon eğrileri ise EK – 1 (Şekil 1.4.)'de verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait deney sonuçları Çizelge 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.8. L-Sistin için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

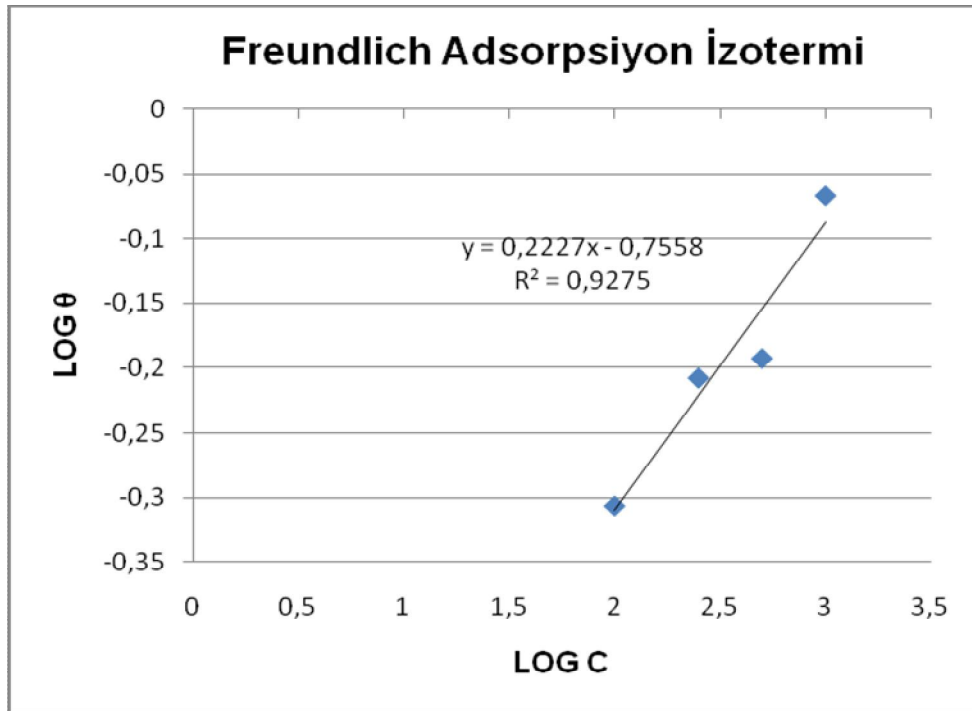
Sıcaklık arttıkça korozyon akımı değerlerinde çok küçük artışlar gözlenmiştir. 25°C'de inhibitör verimi %86 olarak hesaplanmış, sıcaklığın 55°C olduğu durumda ise L-Sistin inhibitöründen %92 verim elde edilmiştir. Bu da L-Sistin inhibitörünün yüksek sıcaklıklarda çalışmaya uygun bir inhibitör olduğunu göstermiştir.

Verim, 1000 ppm konsantrasyonda %86 olarak elde edilmiştir. İnhibitör veriminin 2000 ve 3000 ppm'de azaldığı, sırasıyla %77 ve %78 değerlerinde sabitlendiği görülmüştür.

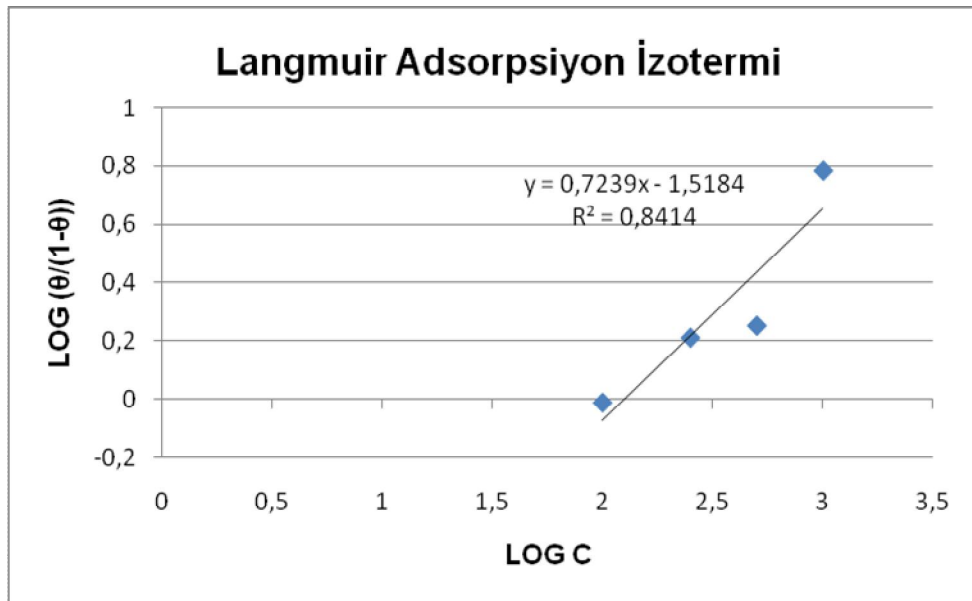
En fazla bilinen asit inhibitörleri, yapısında N, S ve O bulunan organik bileşiklerdir. Bunların içerisinde azot içeren heterosilik bileşikler asit içeren ortamda çeliği korumada etkilidir [35]. Kükürt de iyi bir elektron verici ve yüksek bağ oluşturma eğilimine sahip iyi bir atomdur. Bu durum bize Şekil 2.3'te molekül yapısı verilen L-Sistin inhibitörünün etkili bir inhibitör olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.4.'e bakıldığında çalışılan inhibitörün 25°C sıcaklıkta korozyon potansiyellerinin konsantrasyon arttıkça daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir. Bu durum bize L-Sistin inhibitörünün anodik türde bir inhibitör olduğunu göstermektedir.

L-Sistin'in adsorpsiyonun hangi tür izoterme uygun olduğunu belirlemek amacıyla Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri çizilmiştir. Şekil 4.10.'da verilen izotermelerden ve R değerlerinden görüleceği üzere L-Sistin'in metal yüzeyindeki adsorpsiyonu Freundlich izotermine uygunluk göstermektedir. Yani metal yüzey tarafından adsorplanan inhibitör miktarı, önce hızla artmakta, daha sonra metal yüzeyinin inhibitör molekülleriyle dolmasıyla daha yavaş artış göstermektedir.



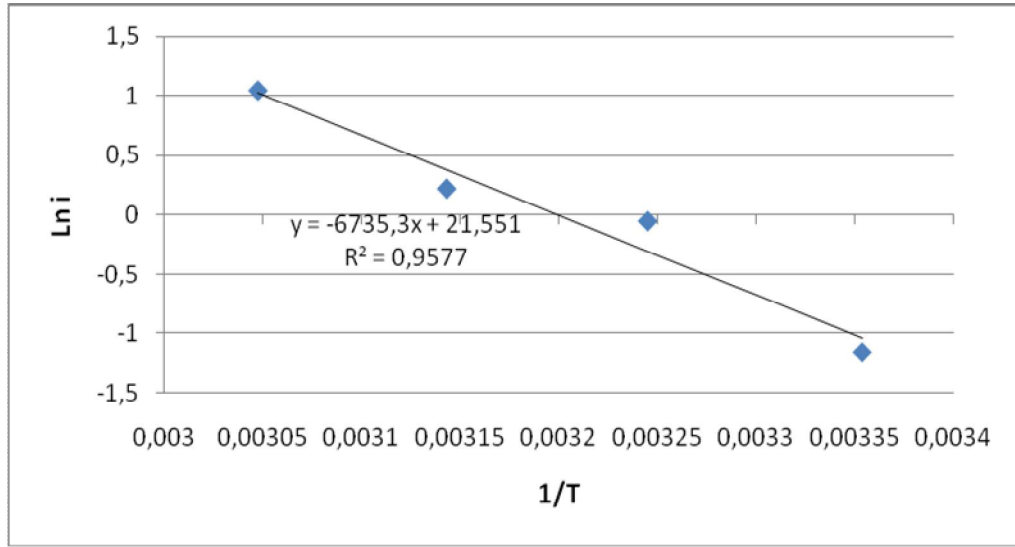
(a)



(b)

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

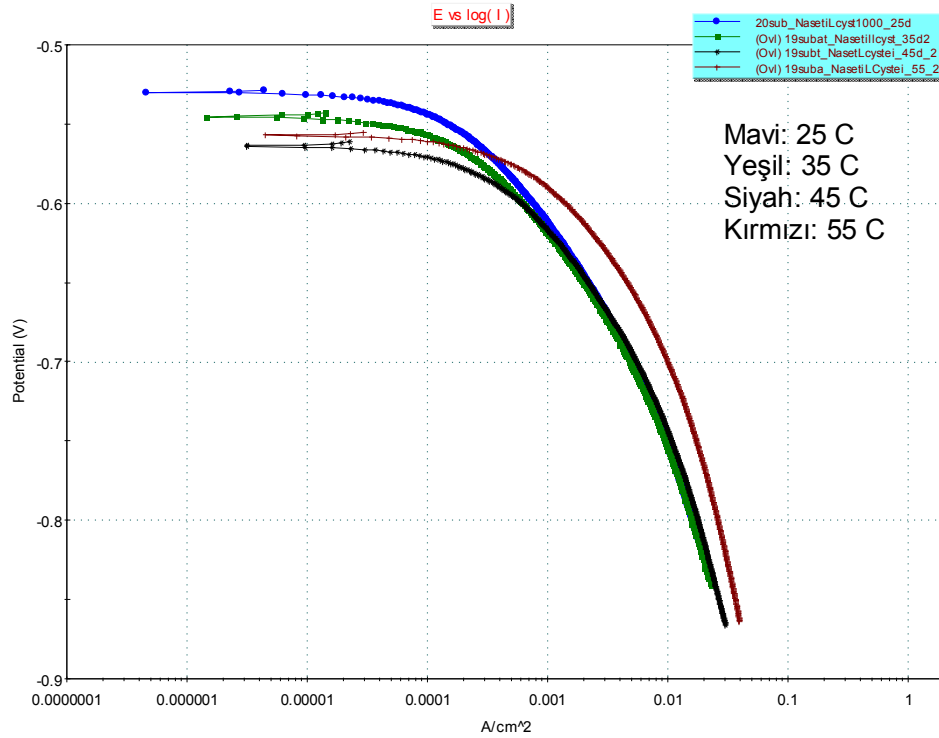
L-Sistin'in 1000 ppm'de Şekil 4.11.'de verilen $\ln i - 1/T$ grafikleri çizilmiş, Arrhenius denklemi (Eş. 4.3) yardımıyla aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır. Kütlece %0,5 HCl + 1000 ppm L-Sistin çözeltisinde aktivasyon enerjisi 56 000 J/mol bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi değerinin inhibitörsüz ortamdan daha yüksek olması koruma sağlandığını göstermiştir.



Şekil 4.11. Kütlece %0,5 HCl + 1000 ppm L-Sistin çözeltisi için elde edilen $\ln i - 1/T$ grafiği

4.5. N-Asetil-L-Sistein

N-Asetil-L-Sistein'in k  t  ce %0,5 HCl   z  ltisindeki kazan çeliğinin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. 25  C, 35  C, 45  C ve 55  C sıcaklıklarda ve 1000 ppm konsantrasyonda deneyler yapılmıştır. Potansiyometrik   l   mler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.12.'de, lineer polarizasyon eğrileri ise EK – 1 (Şekil 1.5)'de verilmiştir. Daha sonra inhibitör etkinliğinin konsantrasyonla değişimini incelemek amacıyla çözültiye 100 – 3000 ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda N-Asetil-L-Sistein ilave edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda yapılan potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.13'de, lineer polarizasyon eğrileri ise EK – 1 (Şekil 1.6.)'de verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait deney sonuçları   izelge 4.5'te gösterilmiştir.

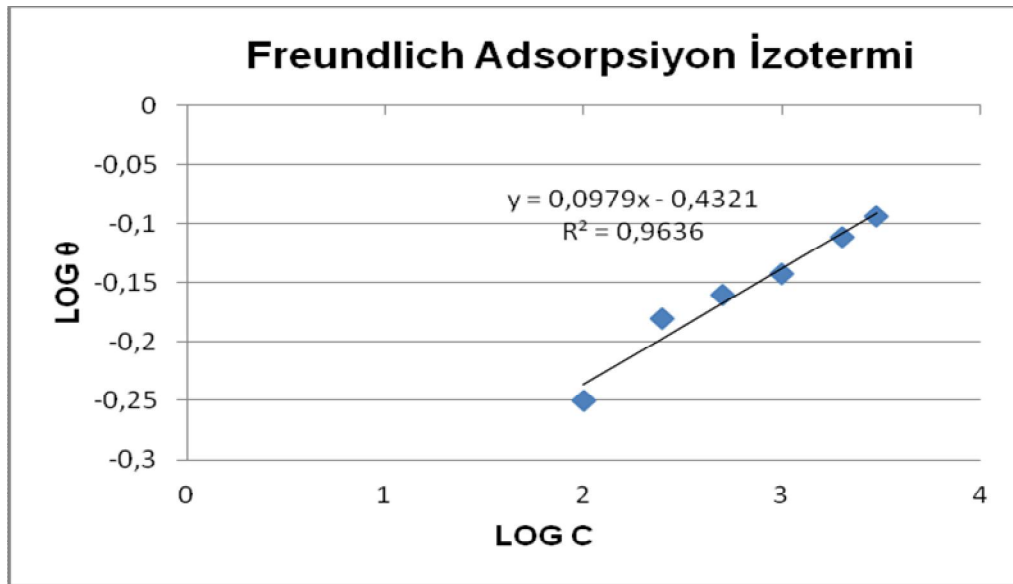


Şekil 4.12. N-Asetil-L-Sistein için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

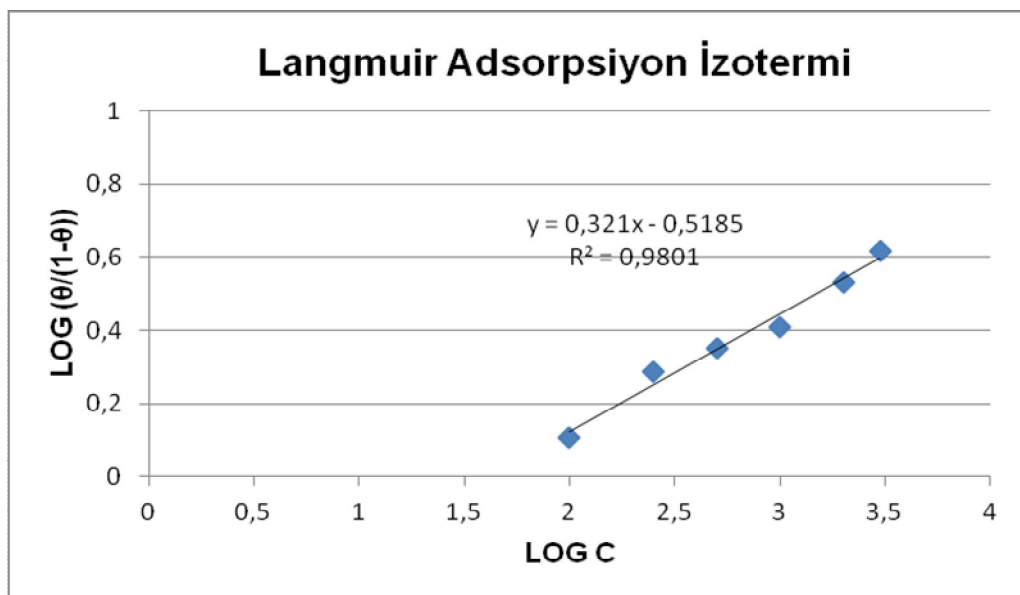
Sıcaklık arttıkça korozyon akım değerlerinde çok küçük artışlar gözlenmiştir. N-Asetil-L-Sistein inhibitöründen 55°C sıcaklıkta da %89 verim elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta metalin %0,5 HCl çözeltisi içindeki korozyon hızı oldukça yüksek olduğundan, bu küçük artışlar inhibitör verimini değiştirmemiştir. Bu durum, sanayide yapılan yıkama işlemlerinde N-Asetil-L-Sistein inhibitörünün yüksek sıcaklıklarda etkili bir inhibitör olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Konsantrasyon arttıkça korozyon akımı azalmış, verim artmıştır. 3000 ppm konsantrasyonda %81 verim elde edilmiştir. N-Asetil-L-Sistein'in yapısında bulunan yan zincirlerin varlığı kaplanan yüzey alanını arttırdığından inhibitör etkinliğini de arttırmaktadır (Şekil 2.3.).

N-Asetil-L-Sistein'in adsorpsiyonun hangi tür izoterme uygun olduğunu belirlemek amacıyla Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri çizilmiştir. Şekil 4.14.'te verilen izotermelerden ve R değerlerinden görüleceği üzere N-Asetil-L-Sistein'in metal yüzeyindeki adsorpsiyonu Langmuir izotermine uygunluk göstermektedir. Bu durumda, adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmadığı, tüm adsorpsiyonun aynı mekanizma ile gerçekleştiği, her adsorbe edilen kompleksin aynı yapıya sahip olduğu ve adsorpsiyonda yüzeyin monomoleküler bir tabaka ile kaplandığı kabul edilmektedir [44].



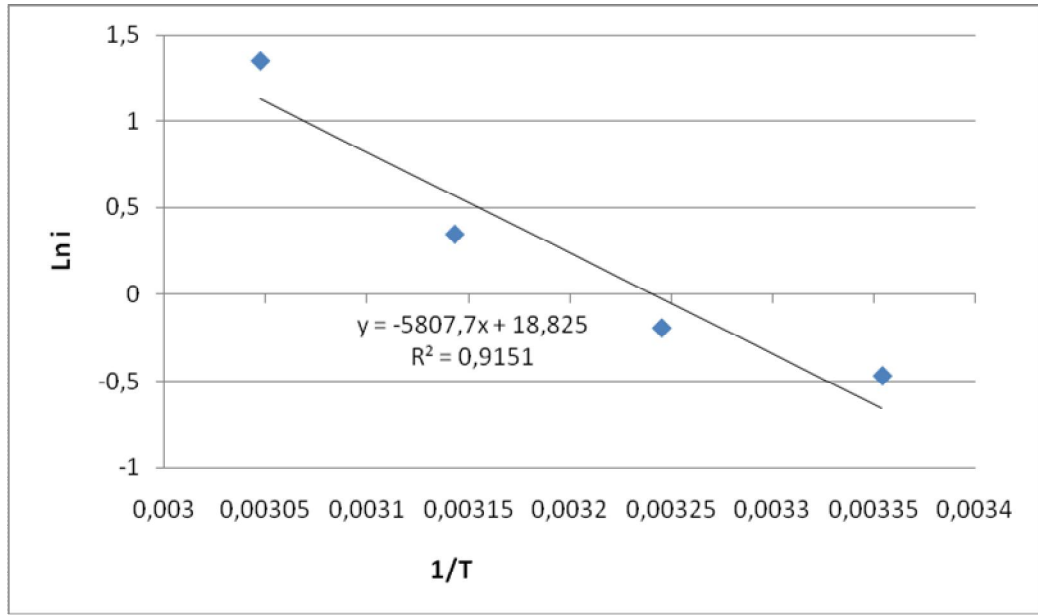
(a)



(b)

Şekil 4.14. a)N-Asetil-L-Sistein Freundlich adsorpsiyon izotermi grafiği
b)N-Asetil-L-Sistein Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği

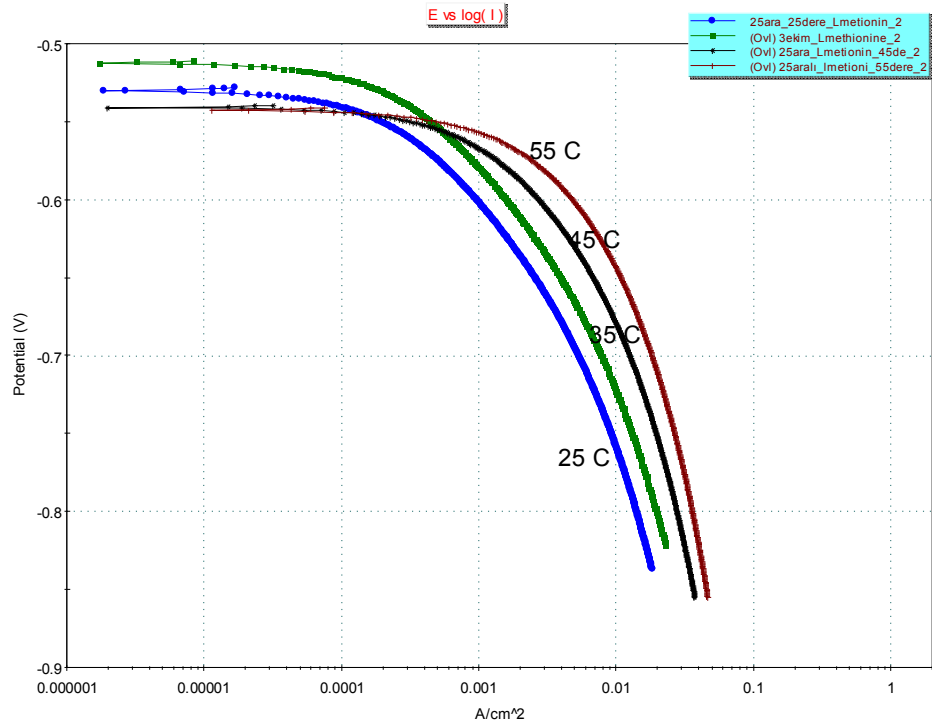
N-Asetil-L-Sistein'in 1000 ppm'de Şekil 4.15.'de verilen $\ln i - 1/T$ grafikleri çizilmiş, Arrhenius denklemi (Eş. 4.3.) yardımıyla aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır. Kütlece %0,5 HCl + 1000 ppm N-Asetil-L-Sistein çözeltisinde aktivasyon enerjisi 48 300 j/mol bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi inhibitörsüz ortamdakinden daha yüksek olması bize korozyon hızının azaldığını yani korumanın gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.15. Kütlece %0,5 HCl + 1000 ppm N-Asetil-L-Sistein çözeltisi için elde edilen $\ln i - 1/T$ grafiği

4.6. L - Metionin

L-Metionin'in k  t  ce %0,5 HCl   z  ltisindeki kazan çeliğinin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. 25  C, 35  C, 45  C ve 55  C sıcaklıklarda ve 1000 ppm konsantrasyonda deneyler yapılmıştır. Potansiyometrik   l  mler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.16.'da, lineer polarizasyon eğrileri ise EK – 1 (Şekil 1.7)'de verilmiştir. Daha sonra inhibitör etkinliğinin konsantrasyonla değişimini incelemek amacıyla çözültiye 100 – 3000 ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda L-Metionin'in ilave edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda yapılan potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.17'de verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait deney sonuçları   zelge 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. L-Metionin için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

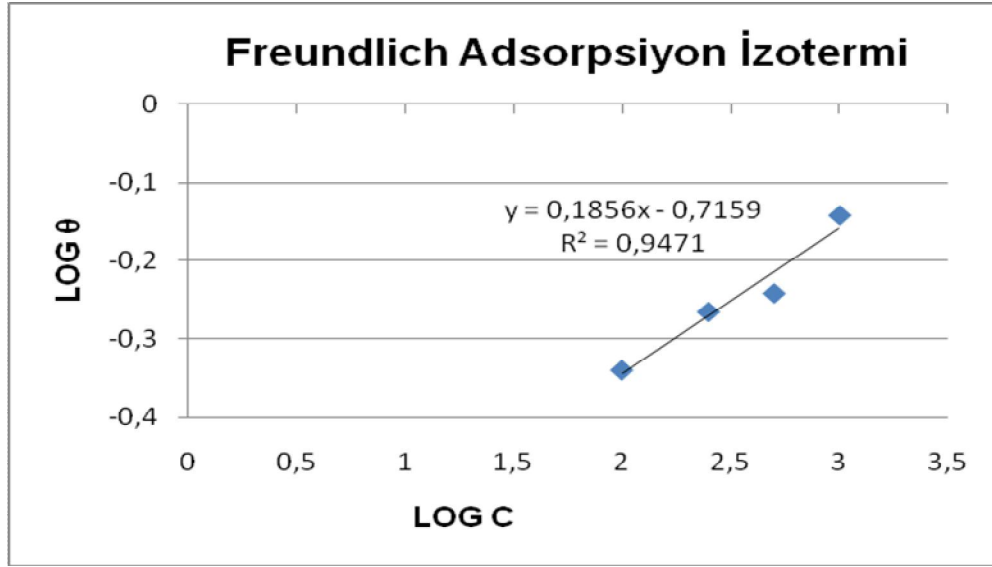
Sıcaklık yükseldikçe korozyon akımının arttığı, verimin ise düştüğü görülmüştür. Verim 35°C sıcaklıkta %84 olarak elde edilmiştir. L-Metionin inhibitörünün veriminin 45°C ve 55°C gibi yüksek sıcaklıklarda oldukça azaldığı gözlenmiştir.

İnhibitörün 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyondaki korozyon potansiyellerinin birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Bu durum bize L-Metionin inhibitörünün karışık türde (mixed – type) bir inhibitör olduğunu göstermektedir.

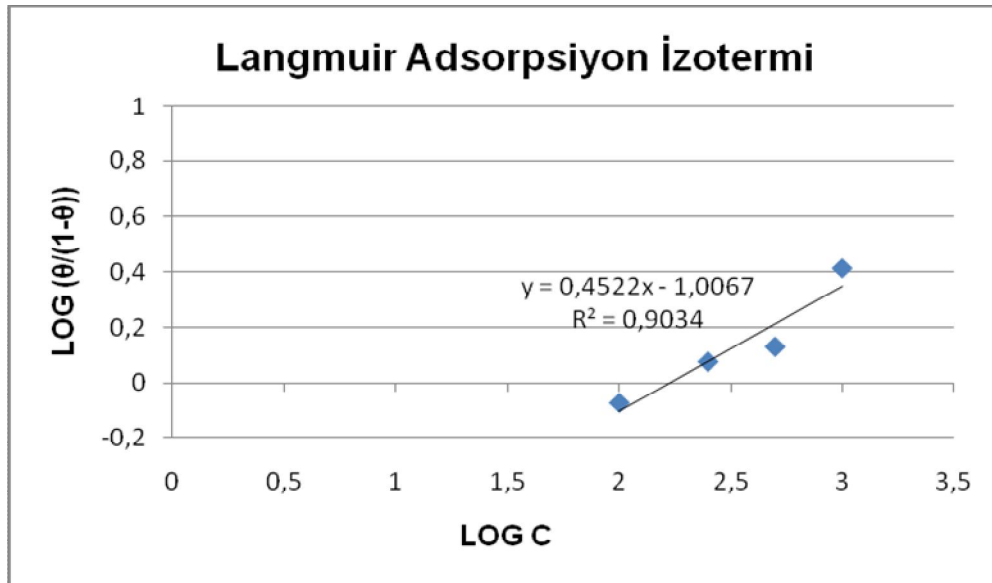
Konsantrasyon arttıkça korozyon akımı azalmış, verim artmıştır. Verim, 25°C ve 1000 ppm konsantrasyonda %72 olarak elde edilmiştir. İnhibitör verimi, 2000 ve 3000 ppm’de sırasıyla %62 ve 65 civarında sabit kalmıştır. İnhibitör etkinliğinin konsantrasyonla önemli derecede değişmediği görülmektedir.

İnhibitör etkinliği, bağlandığı alkil kökü olan Metil < Etil < Propil < Butil < Amil sırasına göre artış göstermektedir [4]. L-Metionin inhibitörünün veriminin diğer inhibitörlere göre daha düşük olmasının sebeplerinden biri olarak L-Metionin’in metil grubuna bağlı olmasını gösterebiliriz (Şekil 2.3).

L-Metionin’in adsorpsiyonun hangi tür izoterme uygun olduğunu belirlemek amacıyla Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri çizilmiştir. Şekil 4.18.’de verilen izotermelerden ve R değerlerinden görüleceği üzere L-Metionin’in metal yüzeyindeki adsorpsiyonu Freundlich izoterme uygunluk göstermektedir. Freundlich adsorpsiyon izoterme göre metal yüzeyi üzerinde bulunan adsorplama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorplama alanlarından oluşmaktadır. Ayrıca, metal yüzey tarafından adsorplanan inhibitör miktarı, önce hızla artmakta, daha sonra metal yüzeyinin inhibitör molekülleriyle dolmasıyla daha yavaş artış göstermektedir.



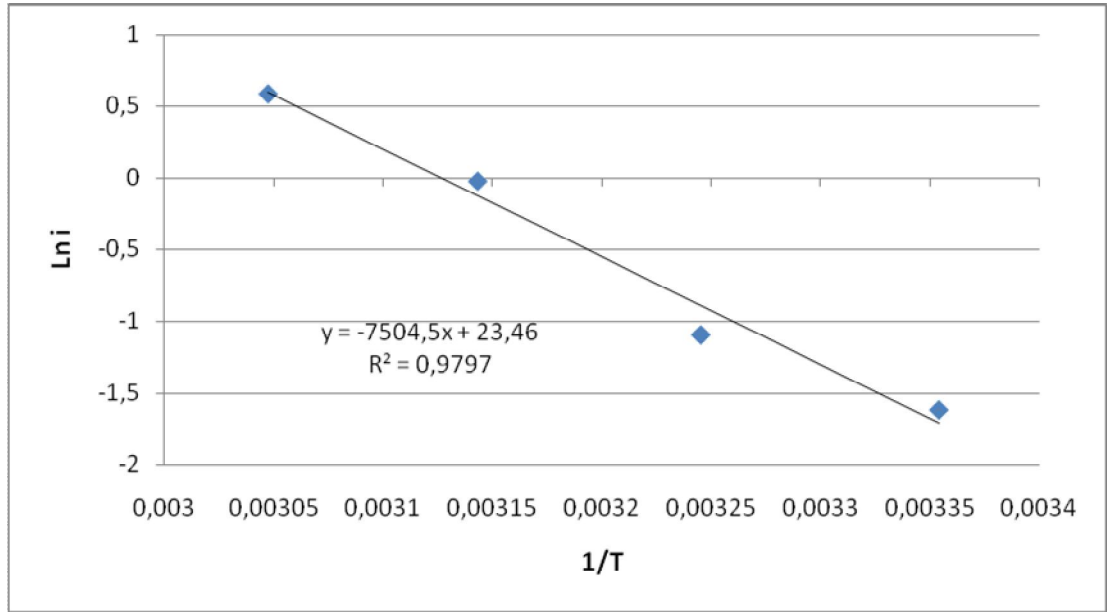
(a)



(b)

Şekil 4.18. a) L-Metionin Freundlich adsorpsiyon izotermi grafiği
b) L-Metionin Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği

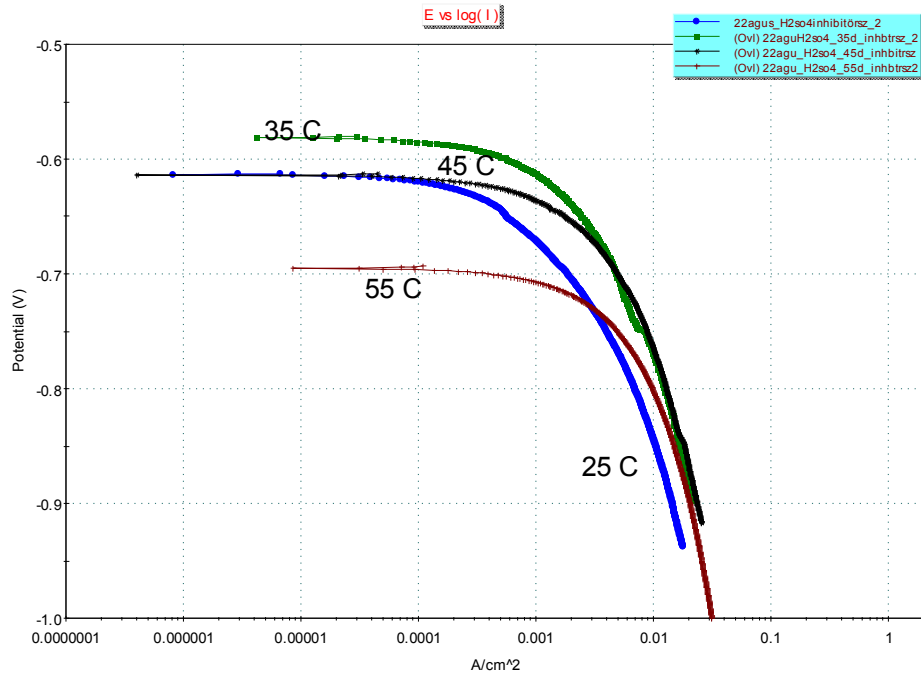
L-Metionin'in 1000 ppm'de Şekil 4.19.'da verilen $\ln i - 1/T$ grafikleri çizilmiş, Arrhenius denklemi yardımıyla aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır. Kütlece %0,5 HCl + 1000 ppm L-Metionin çözeltisinde aktivasyon enerjisi 62 400 j/mol bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi inhibitörsüz ortamdakinden daha yüksektir. Bu durum bize korozyon hızının azaldığını yani korumanın gerçekleştiğini göstermektedir.



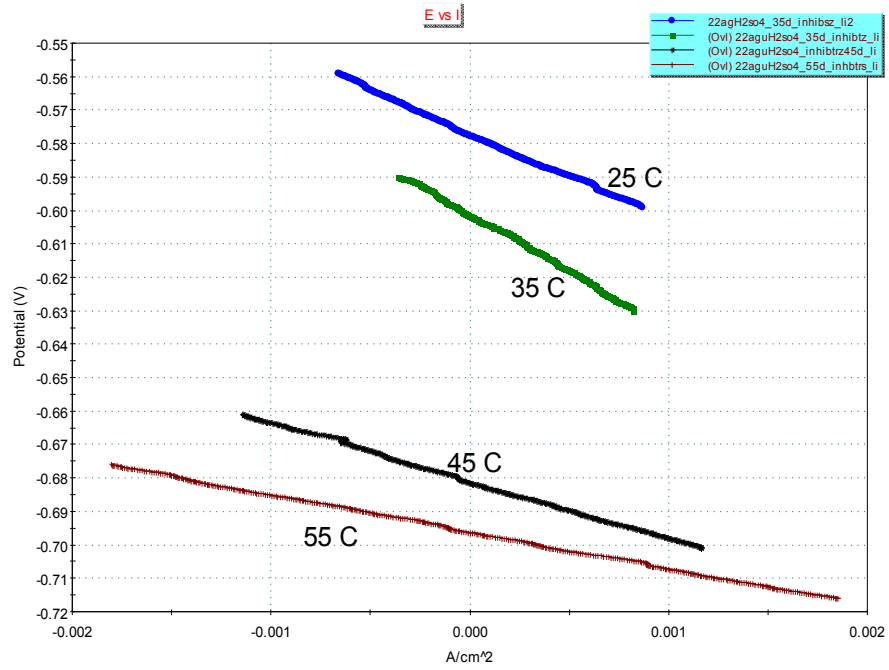
Şekil 4.19. Kütlece %0,5 HCl + 1000 ppm L-Metionin çözeltisi için elde edilen $\ln i - 1/T$ grafiği

4.7. Kazan Çeliğinin %0.5 H₂SO₄ Çözeltisindeki Korozyon Parametreleri

Hazırlanan %0,5'lik H₂SO₄ çözeltisi içerisine daldırılan kazan çeliğinin korozyon hızını belirlemek üzere potansiyostatik yöntemle katodik polarizasyon eğrileri ve lineer polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Deneyler 25°C, 35 °C, 45°C ve 55°C için tekrarlanmıştır. Katodik polarizasyon ve lineer polarizasyon eğrilerine ait grafikler sırasıyla Şekil 4.20. ve Şekil 4.21.'de, elde edilen sonuçlar ise Çizelge 4.7.'de verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, 25°C'de korozyon hızının 4,11 mA iken 55°C'de 27,2 mA olduğu görülmüştür. Sıcaklık artıkcı kazan çeliğinin korozyon potansiyeli negatif değerlere kaymakta olup, korozyon hızında da artış gözlenmiştir. Herhangi bir reaksiyonun hızının sıcaklıkla değişimi Arrhenius eşitliği (Eş. 4.3) ile verilmektedir [43]. Bu eşitlik kullanılarak çizilen $\ln i - 1/T$ grafiği Şekil 4.22.'te verilmiştir. Grafiğin eğiminden çeliğin korozyonunun aktivasyon enerjisi 51 600 j/mol olarak hesaplanmıştır.



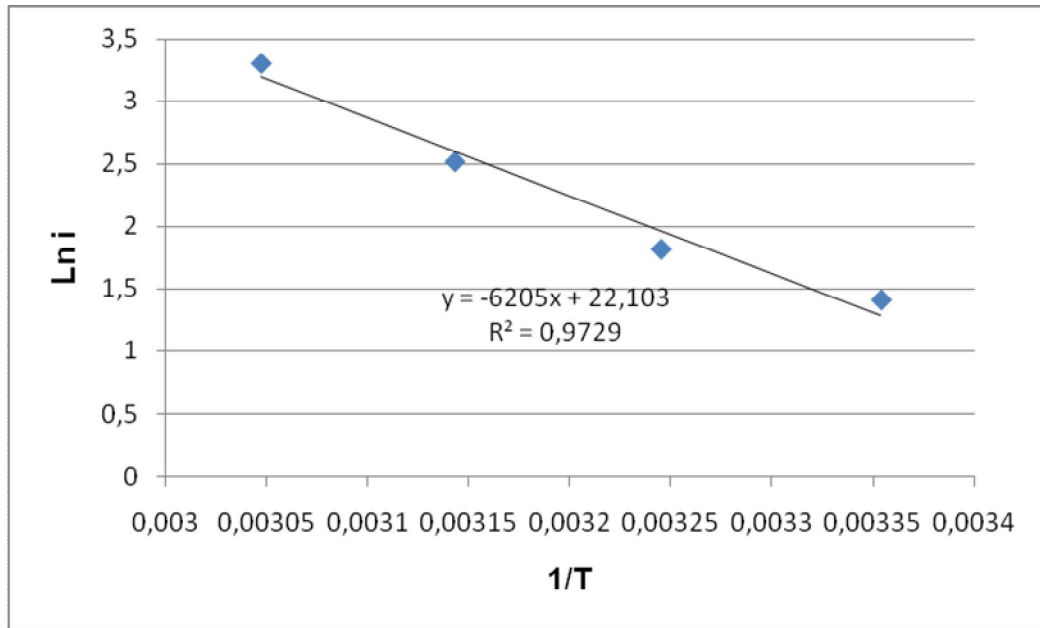
Şekil 4.20. Farklı sıcaklıklar için kazan çeliğinin küttelece %0,5 H₂SO₄ çözeltisi içinde elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.21. Farklı sıcaklıklar için kazan çeliğinin kütlece %0,5 H₂SO₄ çözeltisi içinde elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.7. Kütlece %0,5 H₂SO₄ ortamında değişik sıcaklıklarda kazan çeliğinin korozyon parametreleri

Sıcaklık (°C)	E _{cor} (mV/SCE)	İ _{cor} 1 (mA)	İ _{cor} 2 (mA)
25	-613	4,110	0,716
35	-581	6,150	0,837
45	-682	12,400	1,350
55	-693	27,200	1,970



Şekil 4.22. %0,5 H₂SO₄ çözeltisi içinde Ln i – 1/T grafiği

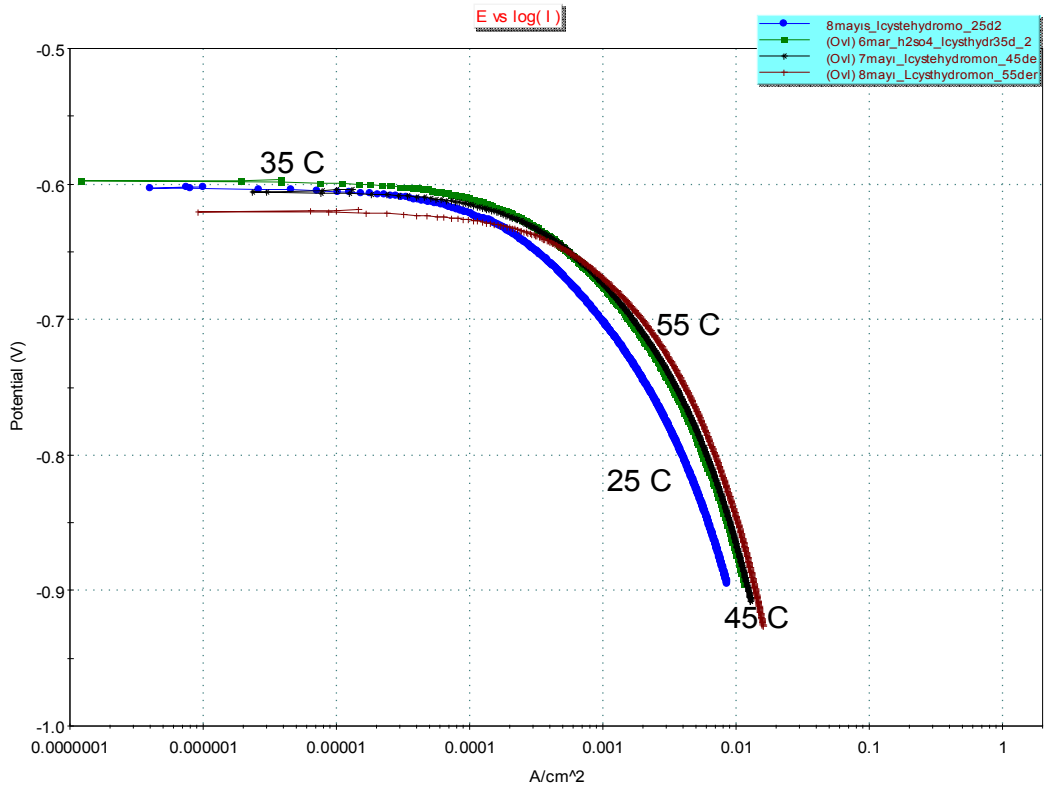
4.8. İnhibitör İçeren %0,5 H₂SO₄ Çözeltisi İçindeki İnhibitör Verimleri

HCl ortamında, kazan çeliğinin korozyonu için en etkili inhibitörü tespit amacıyla toplam 16 farklı inhibitör ile deneyler yapılmıştır. L- Metionin, L- Sistin, L Sisteinhidroklorürmonohidrat ve N-Asetil- L-Sistein inhibitörleriyle yüksek verim elde edilmiştir. Daha sonra yüksek verim elde edilen bu dört inhibitör ile %0,5 H₂SO₄ çözeltisi içerisinde farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda deneyler yapılmasına karar verilmiştir. Deneyler her bir inhibitör için 25°C, 35 °C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda yapılmış, sonrasında çözeltiliye 100, 250, 500, 1000, 2000 ve 3000 ppm olmak üzere değişik konsantrasyonlarda inhibitörler ilave edilmiştir.

Potansiyometrik ölçümlerin sonucunda katodik ve lineer polarizasyon eğrileri çizilmiştir. Deney sonuçlarının değerlendirilmesi, katodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen sonuçlara göre yapılmıştır. Elde edilen lineer polarizasyon eğrileri ise EK-2'de verilmektedir.

4.9. L-Sisteinhidroklorürmonohidrat

İlk olarak L-Sisteinhidroklorürmonohidratın, kütlece %0,5 H_2SO_4 çözeltisindeki kazan çeliğinin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda ve 1000 ppm konsantrasyonda deneyler yapılmıştır. Potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.23'te, lineer polarizasyon eğrileri ise EK – 2 (Şekil 2.1)'de verilmiştir. Daha sonra inhibitör etkinliğinin konsantrasyonla değişimini incelemek amacıyla çözeltiye 100 – 3000 ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda L- Sisteinhidroklorürmonohidrat ilave edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda yapılan potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.24'te, lineer polarizasyon eğrileri ise EK – 2 (Şekil 2.2.)'de verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait deney sonuçları Çizelge 4.8'de gösterilmiştir.



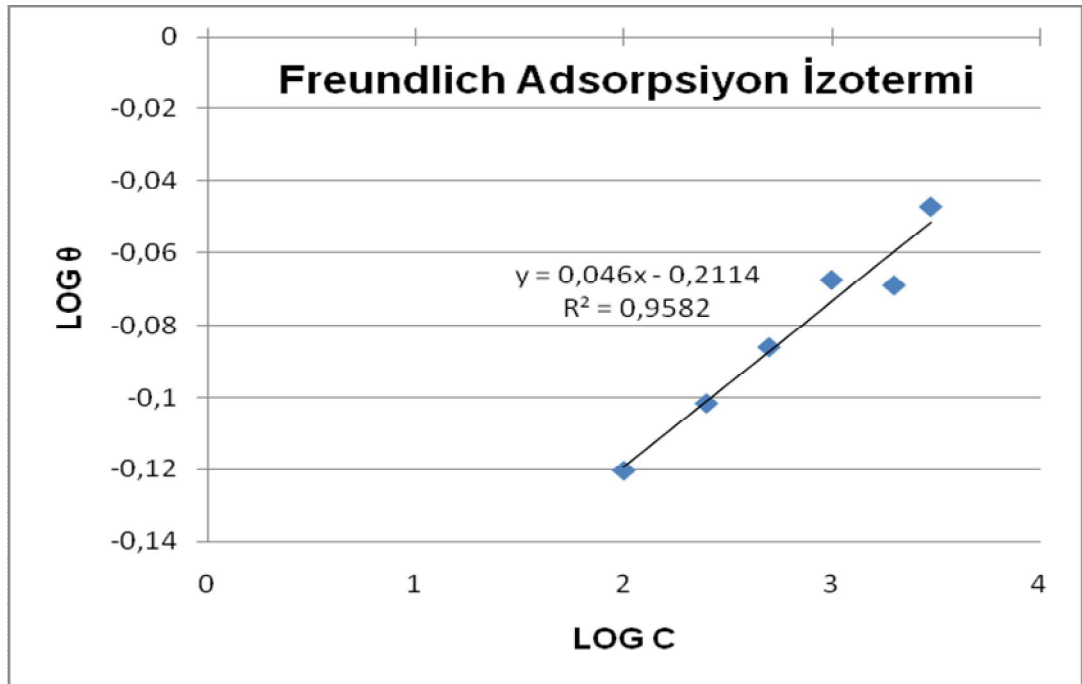
Şekil 4.23. L-Sisteinhidroklorürmonohidrat için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Sıcaklık arttıkça korozyon akımının arttığı, korozyon potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı gözlenmiştir. Verim, 25°C sıcaklıkta %86 olarak elde edilmiştir. Sıcaklık arttıkça korozyon akımı değerlerinde artış, inhibitör verimlerinde ise azalma gözlenmesine rağmen, 55°C sıcaklıkta verim %75 olarak hesaplanmıştır. Bu durum L-Sisteinhidroklorürmonohidrat inhibitörünün %0,5 H₂SO₄ ortamında yüksek sıcaklıklarda da etkili bir inhibitör olduğunu göstermektedir.

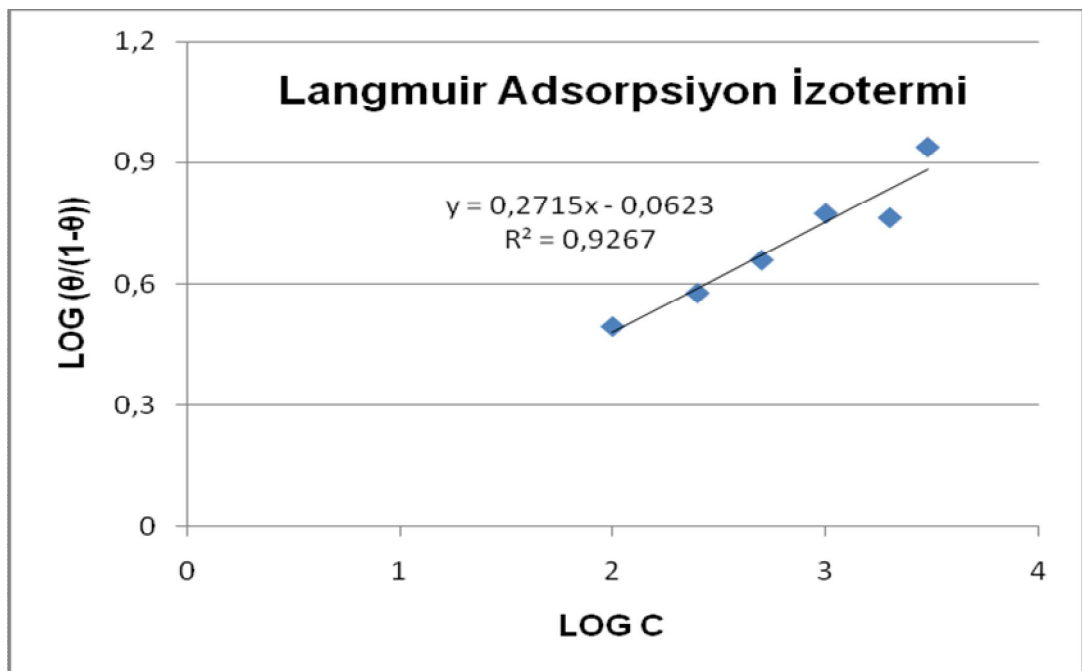
100 ppm inhibitör konsantrasyonunda %76 olarak hesaplanan inhibitör verimi küçük artışlar ile 3000 ppm konsantrasyonda %90'a kadar çıkmıştır.

Bir organik bileşiğin inhibitör olarak verimi, metal yüzeyine olan adsorplanabilme yeteneğine bağlıdır. Şekil 2.3.'te görüldüğü üzere L-Sisteinhidroklorürmonohidratın yapısında bulunan yan gruplar yüzey alanını genişleterek adsorplanmayı kolaylaştırmıştır. Ayrıca yüksek molekül ağırlığına sahip olması da yüzeye olan inhibisyonu artırmıştır.

Çizelge 4.7.'e bakıldığında çalışılan inhibitörün 25°C sıcaklıktaki korozyon potansiyellerinin konsantrasyon arttıkça daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir. Bu durum bize L-Sisteinhidroklorürmonohidrat inhibitörünün H₂SO₄ çözeltisi içerisinde anodik türde bir inhibitör gibi davrandığını göstermektedir. L-Sisteinhidroklorürmonohidrat'ın adsorpsiyonun hangi tür izoterme uygun olduğunu belirlemek amacıyla Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri çizilmiştir. Şekil 4.25.'da verilen izotermelerden ve R değerlerinden görüleceği üzere L-Sisteinhidroklorürmonohidrat'ın metal yüzeyindeki adsorpsiyonu daha çok Freundlich izoterme uygunluk göstermektedir.



(a)

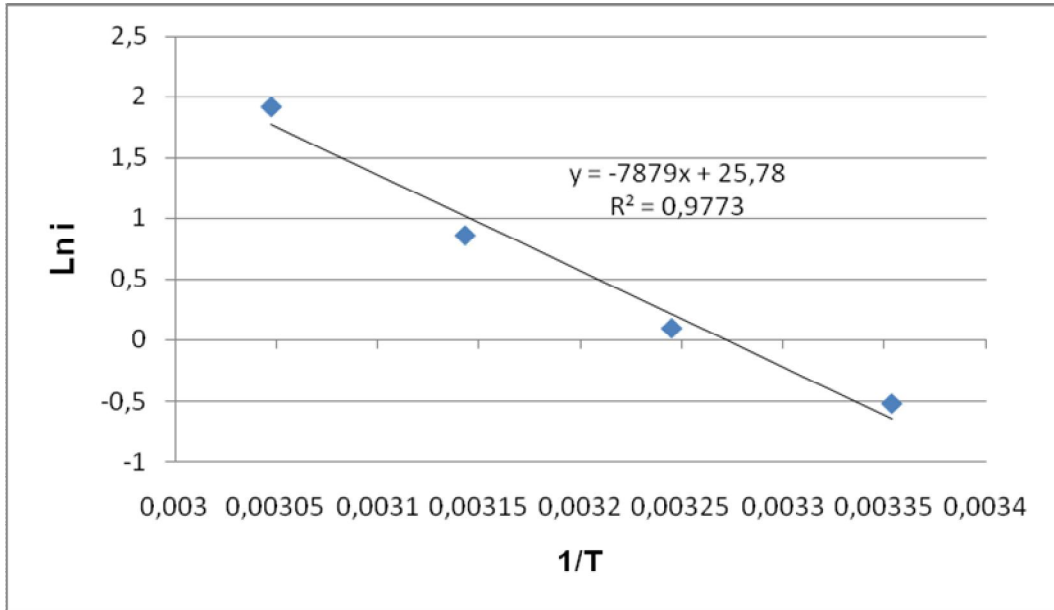


(b)

Şekil 4.25. a) L-Sisteinhidroklörürmonohidrat Freundlich adsorpsiyon izotermi
b) L-Sisteinhidroklörürmonohidrat Langmuir adsorpsiyon izotermi

Buna göre; metal yüzeyinde bulunan adsorplama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorplama alanlarından oluşmaktadır. Ayrıca, metal yüzeyi tarafından adsorplanan inhibitör miktarı, önce hızla artmakta, daha sonra metal yüzeyinin inhibitör molekülleriyle dolmasıyla daha yavaş artış göstermektedir.

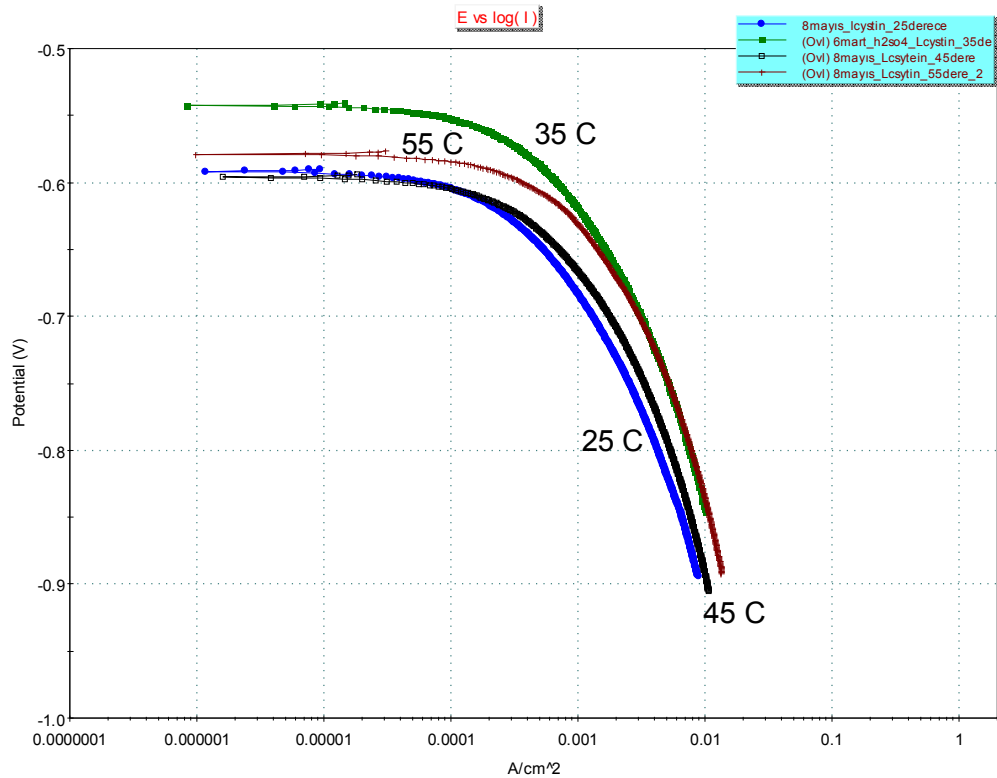
L-Sisteinhidroklorürmonohidrat'ın 1000 ppm'de Şekil 4.26.'da verilen $\ln i - 1/T$ grafikleri çizilmiş, Arrhenius denklemi (Eş. 4.3) yardımıyla aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır. Kütlece %0,5 H_2SO_4 + 1000 ppm L-Sisteinhidroklorürmono-hidrat çözeltisi için aktivasyon enerjisi 65 500 j/mol olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisinin yüksek olması korozyon reaksiyonun gerçekleşmesinin daha zor olduğunu göstermektedir. Yani metalin çözünmesi zorlaşmış böylelikle korozyon hızı da azalmıştır.



Şekil 4.26. Kütlece %0,5 H_2SO_4 + 1000 ppm L-Sisteinhidroklorürmonohidrat çözeltisi için elde edilen $\ln i - 1/T$ grafiği

4.10. L-Sistin

İlk olarak L-Sistin'in kütlegece %0,5 H_2SO_4 çözeltisindeki kazan çeliğinin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda ve 1000 ppm konsantrasyonda deneyler yapılmıştır. Potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.27.'de, lineer polarizasyon eğrileri ise EK – 2 (Şekil 2.3)'de verilmiştir. Daha sonra inhibitör etkinliğinin konsantrasyonla olan değişimini incelemek amacıyla çözeltiye 100 – 3000 ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda L- Sistin ilave edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda yapılan potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.28'de, lineer polarizasyon eğrileri ise EK – 2 (Şekil 2.4.)'de verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait deney sonuçları Çizelge 4.9'da gösterilmiştir.

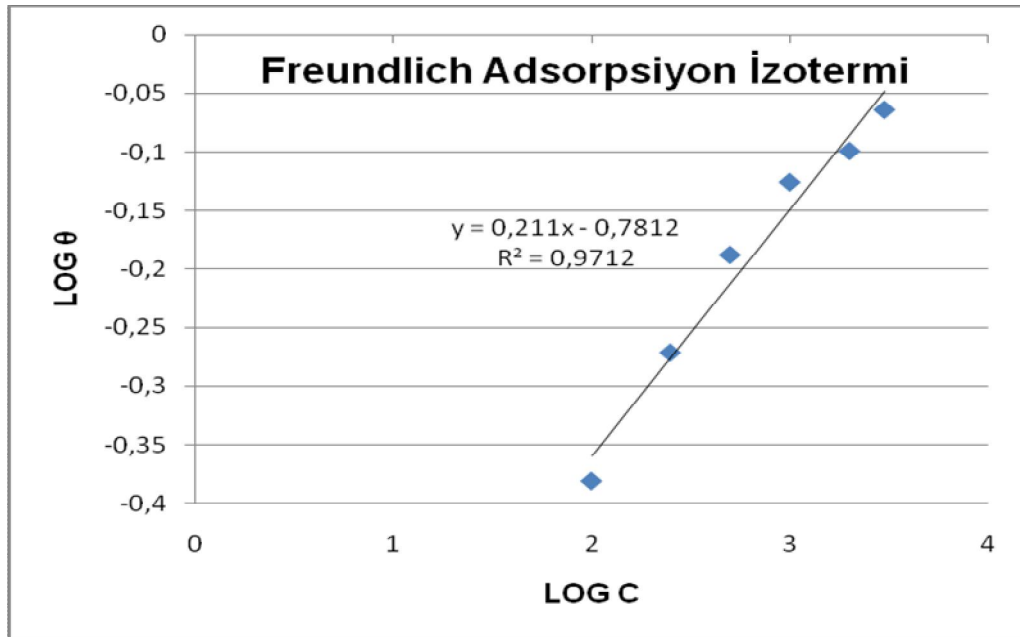


Şekil 4.27. L-Sistin için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

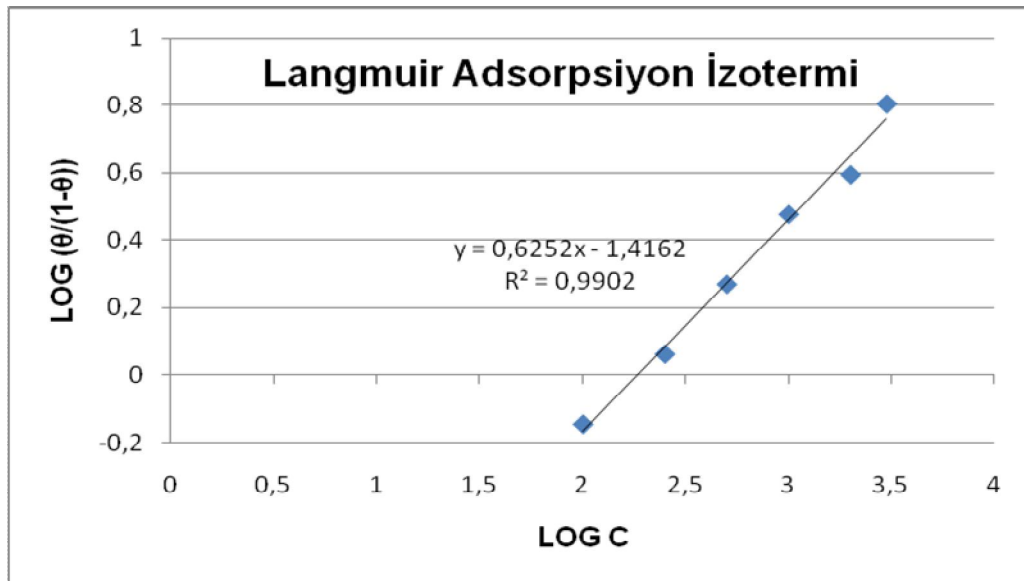
Sıcaklık arttıkça korozyon akımı değerlerinde artışlar gözlenmiştir. 25°C’de inhibitör verimi %75 olarak hesaplanmış, sıcaklığın 55°C olduğu durumda ise L-Sistin inhibitöründen %70 verim elde edilmiştir.

L-Sistin inhibitörü için konsantrasyon arttıkça korozyon hızı azalmış, inhibitör verimi artmıştır. Korozyon potansiyelinin konsantrasyon arttıkça daha pozitif değerlere kayması, bu inhibitörün anodik inhibitör olduğunu göstermektedir. Verim 3000 ppm’de %86 değerlerine ulaşmıştır.

Şekil 4.29.’da verilen Langmuir ve Freundlich izotermelerinden ve R değerlerinden görüleceği üzere L-Sistin’in metal yüzeyindeki adsorpsiyonu Langmuir izotermine uygunluk göstermektedir. Buna göre, L-Sistin inhibitörü metal yüzeyinde doymuş tek bir homojen tabaka oluşturur. Maksimum adsorplama, metal yüzeyine bağlanan moleküllerin hiçbirinin hareket etmediği ve doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorplamadır.



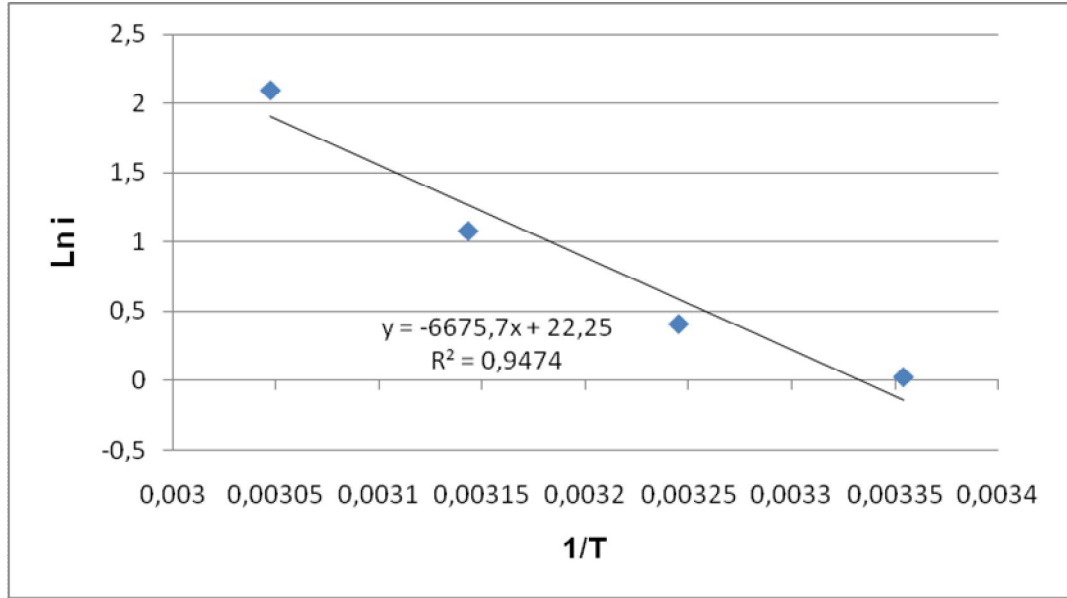
(a)



(b)

Şekil 4.29. a) L-Sistin Freundlich adsorpsiyon izotermi grafiği
 b) L-Sistin Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği

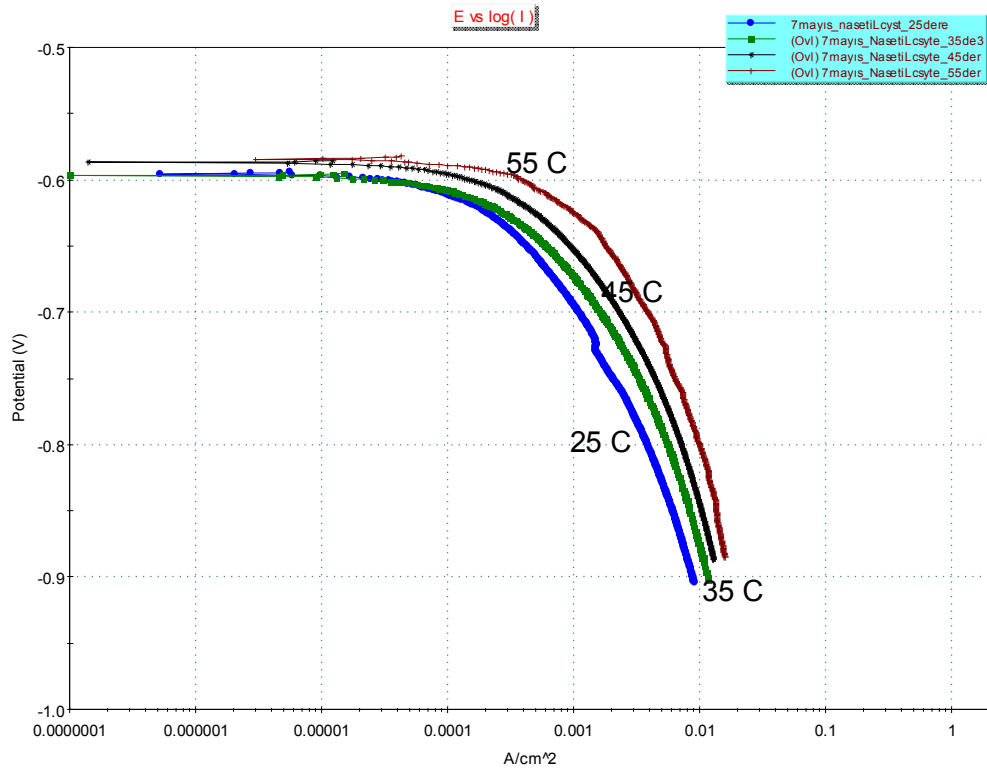
L-Sistin'in 1000 ppm'de Şekil 4.30.'da verilen $\ln i - 1/T$ grafikleri çizilmiş, Arrhenius denklemi (Eş. 4.3) yardımıyla aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır. Kütlece %0,5 H_2SO_4 + 1000 ppm L-Sistin çözeltisinde aktivasyon enerjisi 55 500 j/mol bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi değerinin inhibitörsüz ortamdan daha yüksek olması koruma sağlandığını göstermiştir.



Şekil 4.30. Kütlece %0,5 H_2SO_4 + 1000 ppm L-Sistin çözeltisi için elde edilen $\ln i - 1/T$ grafiği

4.11. N-Asetil-L-Sistein

N-Asetil-L-Sistein'in k  t  ce %0,5 H₂SO₄   z  ltisindeki kazan çeliğinin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. 25  C, 35  C, 45  C ve 55  C sıcaklıklarda ve 1000 ppm konsantrasyonda deneyler yapılmıştır. Potansiyometrik   l  mler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.31.'de, lineer polarizasyon eğrileri ise EK – 2 (Şekil 2.5)'de verilmiştir. Daha sonra inhibitör etkinliğinin konsantrasyonla değişimini incelemek amacıyla çözültiye 100 – 3000 ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda N-Asetil-L-Sistein ilave edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda yapılan potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.32'de, lineer polarizasyon eğrileri ise EK – 2 (Şekil 2.6.)'de verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait deney sonuçları   izelge 4.10'da gösterilmiştir.

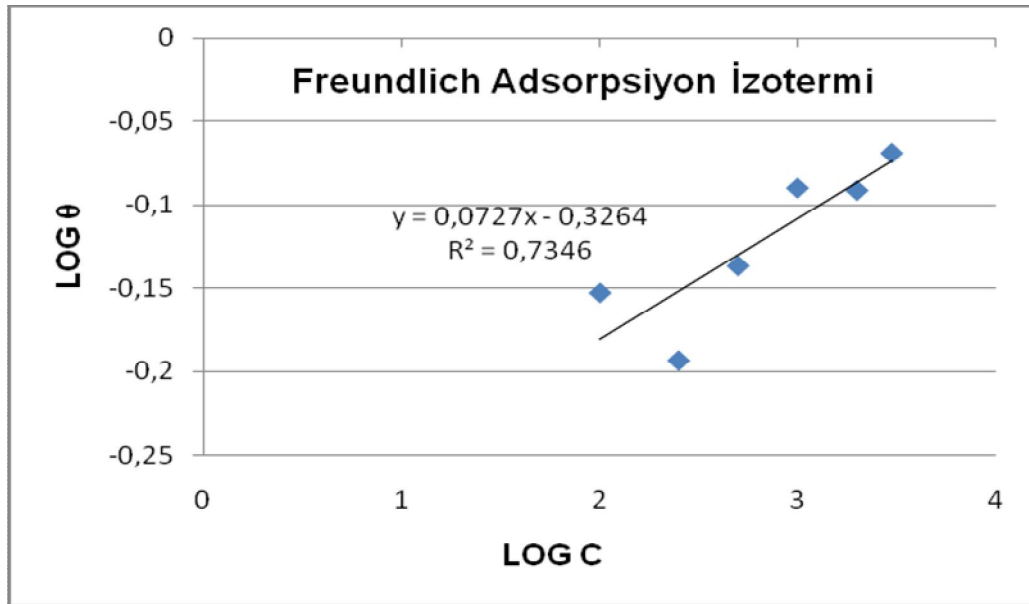


Şekil 4.31. N-Asetil-L-Sistein için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

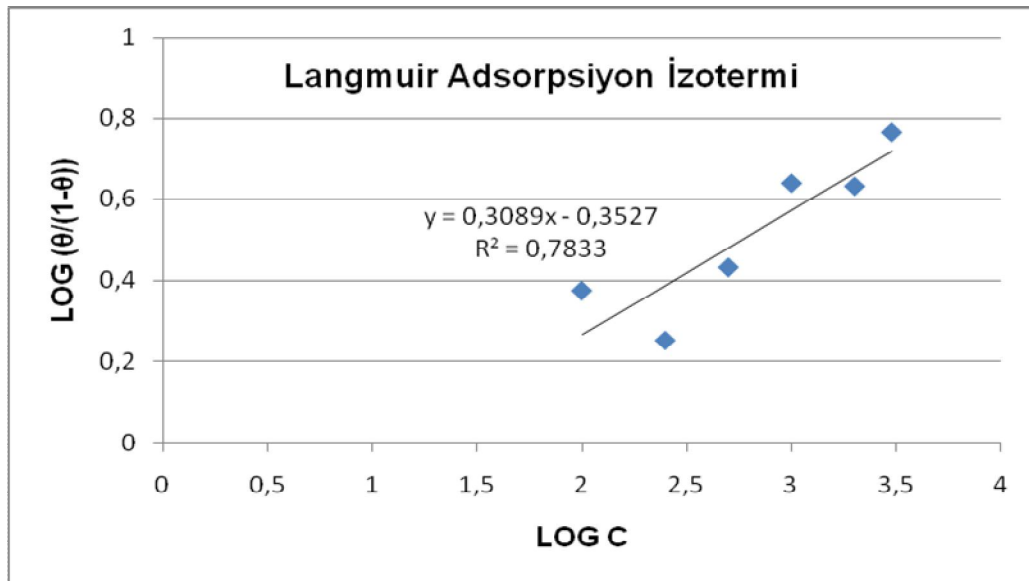
Sıcaklık arttıkça korozyon akım değerlerinde artışlar gözlenmiştir. N-Asetil-L-Sistein inhibitöründen 25°C sıcaklıkta %81, 55°C sıcaklıkta ise %65 verim elde edilmiştir. Bu durum, sanayide yapılan yıkama işlemleri için N-Asetil-L-Sistein inhibitörünün 45°C'den yüksek sıcaklıklarda etkili bir inhibitör olmadığını göstermektedir.

Konsantrasyon arttıkça korozyon akımı azalmış, verim artmıştır. 3000 ppm konsantrasyonda %85 verim elde edilmiştir. Çizelge 4.9.'a bakıldığında çalışılan inhibitörün 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyondaki korozyon potansiyellerinin genelde birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Bu durum bize N-Asetil-L-Sistein inhibitörünün karışık türde (mixed – type) bir inhibitör olduğunu göstermektedir [39].

Şekil 4.33.'te verilen izotermelerden ve R değerlerinden görüleceği üzere N-Asetil-L-Sistein'in metal yüzeyindeki adsorpsiyonu Langmuir izotermine uygunluk göstermektedir.



(a)

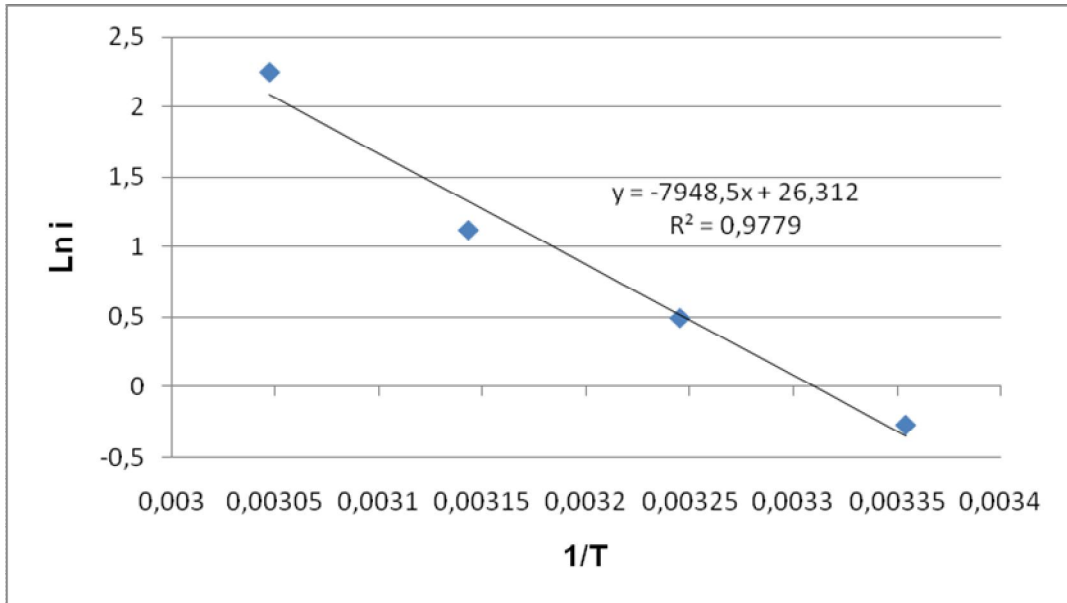


(b)

Şekil 4.33. a)N-Asetil-L-Sistein Freundlich adsorpsiyon izotermi grafiği
 b)N-Asetil-L-Sistein Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği

Buna göre, N-Asetil-L-Sistein molekülleri arasında herhangi bir etkileşimin olmadığı, tüm adsorpsiyonun aynı mekanizma ile gerçekleştiği, her adsorbe edilen kompleksin aynı yapıya sahip olduğu ve adsorpsiyonda yüzeyin monomoleküler bir tabaka ile kaplandığı kabul edilebilir.

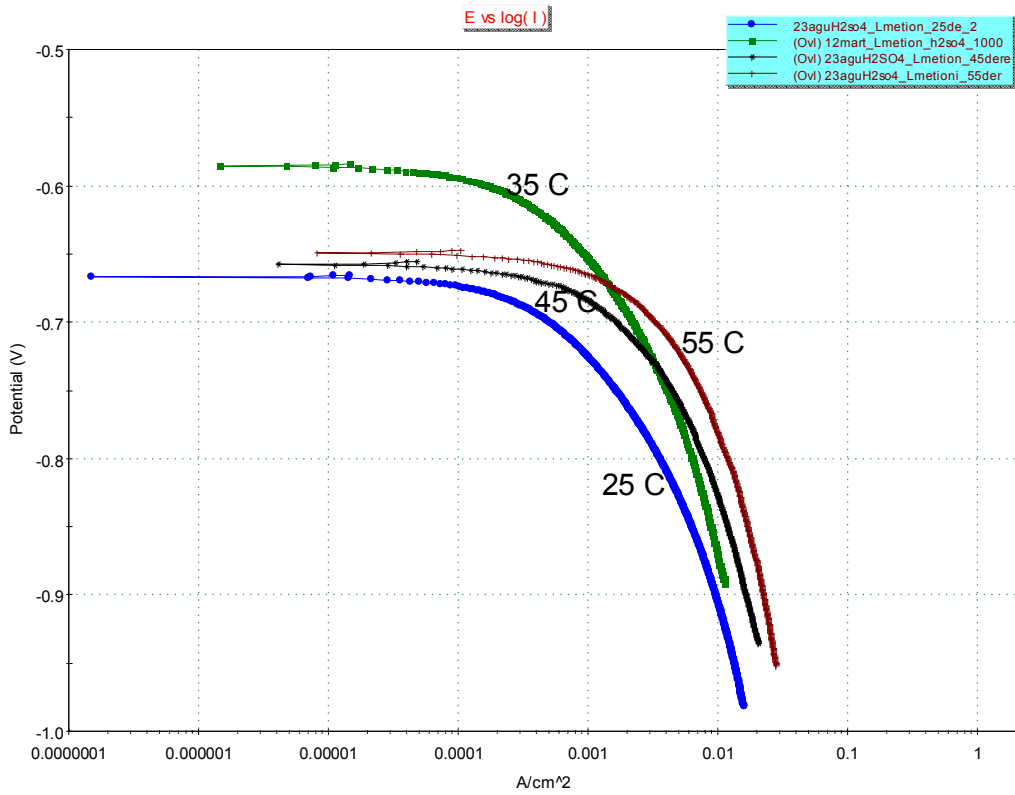
N-Asetil-L-Sistein'in 1000 ppm'de Şekil 4.34.'de verilen $\ln i - 1/T$ grafikleri çizilmiş, Arrhenius denklemi (Eş. 4.3) yardımıyla aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır. Kütlece %0,5 H_2SO_4 + 1000 ppm N-Asetil-L-Sistein çözeltisinde aktivasyon enerjisi 66 000 j/mol bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi inhibitörsüz ortamdakinden daha yüksek olması bize korozyon hızının azaldığını yani korumanın gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.34. Kütlece %0,5 H_2SO_4 + 1000 ppm N-Asetil-L-Sistein çözeltisi için elde edilen $\ln i - 1/T$ grafiği

4.12. L - Metionin

L-Metionin'in küttelece %0,5 H₂SO₄ çözeltisindeki kazan çeliğinin korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda ve 1000 ppm konsantrasyonda deneyler yapılmıştır. Potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.35.'te, lineer polarizasyon eğrileri ise EK – 2 (Şekil 2.7)'de verilmiştir. Daha sonra inhibitör etkinliğinin konsantrasyonla olan değişimini incelemek amacıyla çözeltiye 100 – 3000 ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda L-Metionin'in ilave edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda yapılan potansiyometrik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.36'da, lineer polarizasyon eğrileri ise EK – 2 (Şekil 2.8.)'de verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait deney sonuçları Çizelge 4.11'de gösterilmiştir.

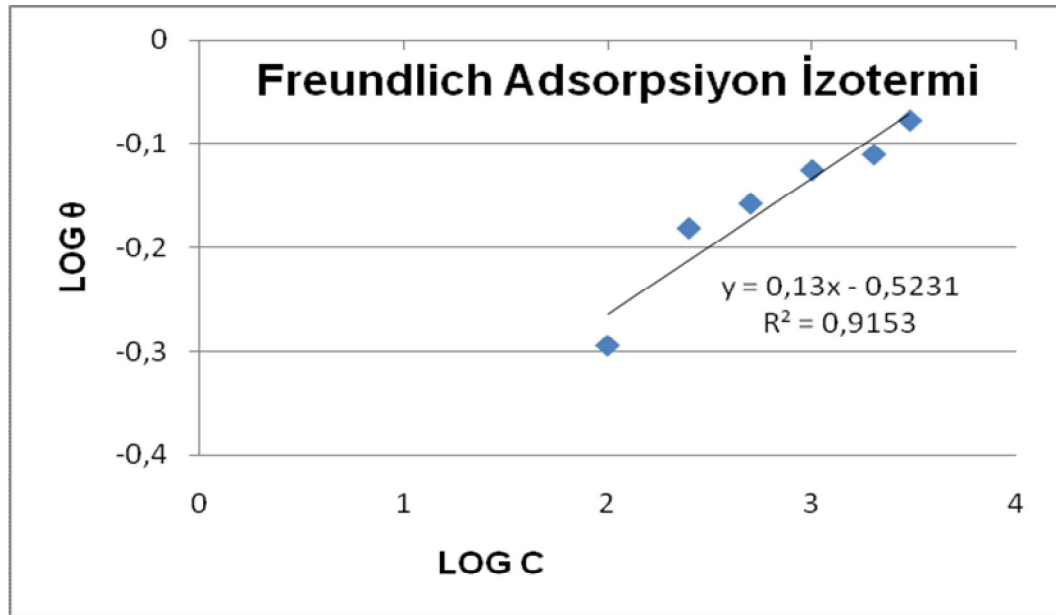


Şekil 4.35. L-Metionin için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

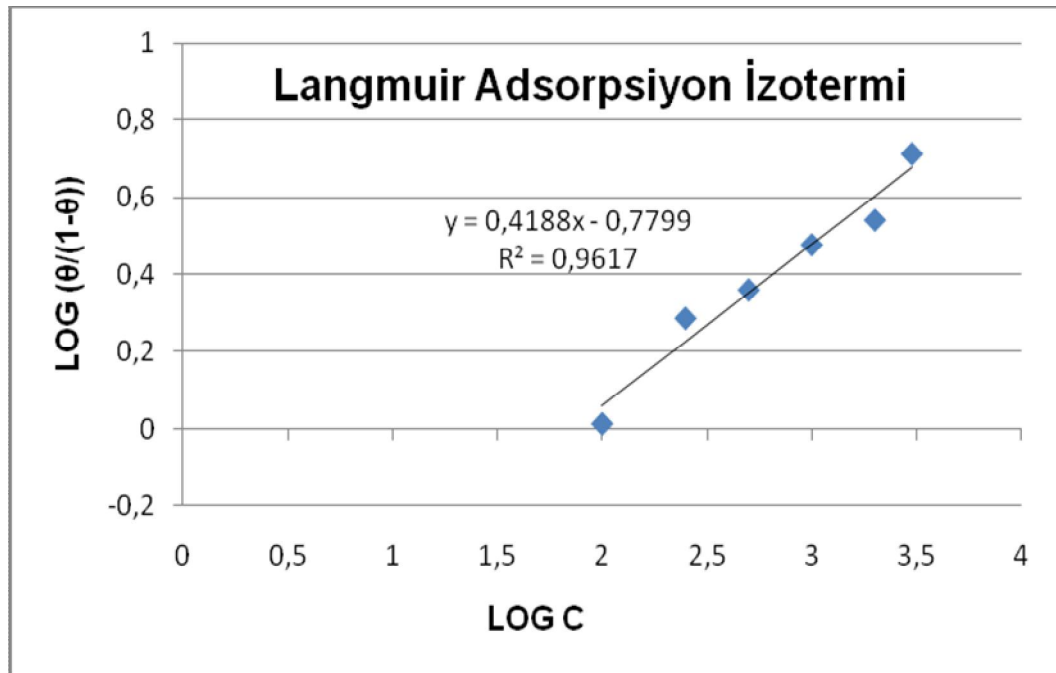
Sıcaklık yükseldikçe korozyon akımının arttığı, verimin ise düştüğü görülmüştür. Verim 25°C sıcaklıkta %75 olarak elde edilmiştir. L-Metionin inhibitörünün veriminin 45°C ve 55°C gibi yüksek sıcaklıklarda oldukça azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, L-Metionin inhibitörünün sanayide yapılan yıkama işlemleri için yüksek sıcaklıklarda etkili bir inhibitör olmadığını göstermektedir.

Konsantrasyon arttıkça korozyon akımı azalmış, verim artmıştır. Verim, 25°C ve 100 ppm konsantrasyonda %51 olarak elde edilmiştir. İnhibitör verimi, 3000 ppm'de %84'e yükselmiştir. İnhibitör etkinliğinin konsantrasyonla önemli ölçüde değiştiği görülmektedir.

L-Metionin'in adsorpsiyonun hangi tür izoterme uygun olduğunu belirlemek amacıyla Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri çizilmiştir. Şekil 4.37.'de verilen izotermelerden ve R değerlerinden görüleceği üzere L-Metionin'in metal yüzeyindeki adsorpsiyonu Langmuir izotermine uygunluk göstermektedir.



(a)

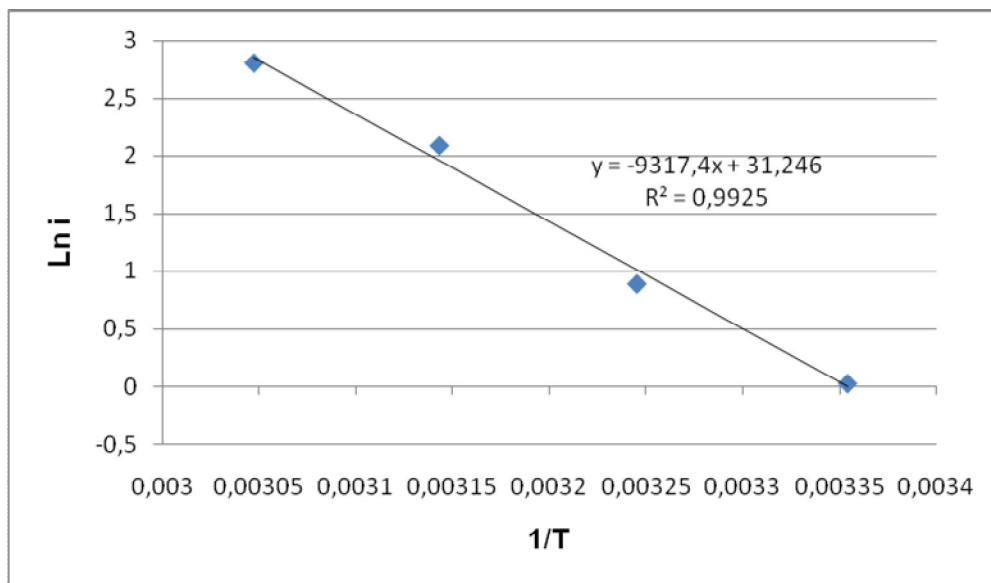


(b)

Şekil 4.37. a) L-Metionin Freundlich adsorpsiyon izotermi grafiği
b) L-Metionin Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiği

Langmuir modeline göre, L-Metionin inhibitörü metal yüzeyinde doymuş tek bir homojen tabaka oluşturur. Maksimum adsorplama, metal yüzeyine bağlanan moleküllerin hiçbirinin hareket etmediği ve doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorplamadır.

L-Metionin'in 1000 ppm'de Şekil 4.38.'de verilen $\ln i - 1/T$ grafikleri çizilmiş, Arrhenius denklemi yardımıyla aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır. Kütlece %0,5 H_2SO_4 + 1000 ppm L-Metionin çözeltisinde aktivasyon enerjisi 77 500 j/mol bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi inhibitörsüz ortamdakinden daha yüksektir. Bu durum bize korozyon hızının azaldığını yani korumanın gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.38. Kütlece %0,5 HCl + 1000 ppm L-Metionin çözeltisi için elde edilen $\ln i - 1/T$ grafiği

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

a) Kazan çeliğinin asidik ortamdaki korozyonunu önlemek amacıyla D- (-) mandelikasit, D-alanin, D-L aspartikasit, D-fenilalanin, D-valin, Glisin, Glikolikasit, L-metionin, L-arjinin, L- asparjin monohidrat, L-sisteinhidroklorürmonohidrat, L-sistin, L-histidin, L-leusin, N-asetil- L-sistein, Oksalik asit inhibitörleri ile çalışılmıştır.

- Tüm inhibitörler ile kütlece %0,5'lik HCl çözeltisi içerisinde 35 derece sıcaklık ve 1000 ppm konsantrasyonda yapılan deneylerde L-sisteinhidroklorür-monohidrat, N-asetil- L-sistein, L-sistin ve L-metionin inhibitörlerinden en yüksek verim elde edilmiştir. İnhibitör etkinlikleri sırasıyla %87, %83, %81 ve %84 olarak hesaplanmıştır.
- 1000 ppm sabit konsantrasyon ve 25°C - 55°C arası sıcaklık aralığında yapılan çalışmalarda L sisteinhidroklorürmonohidrat, N-asetil- L-sistein, L-sistin inhibitörlerinin eklendiği ortamda sıcaklık artışı ile birlikte verimde dikkat çekici bir azalma görülmemiştir. Ancak L-metionin eklenen ortamda sıcaklık arttıkça inhibitör veriminin düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak, bu inhibitörler yüksek sıcaklıklarda etkili inhibitörlerdir.
- Yüksek verim elde edilen inhibitörler ile 25°C sıcaklık ve 100 - 3000 ppm aralığındaki farklı konsantrasyonlarda yapılan deneylerde L-Sisteinhidroklorürmonohidrat, L-Sistin ve L-Metionin için 100 – 1000 ppm arasında inhibitör veriminde düzenli bir artış gözlenmiş, 1000ppm'de en yüksek verimler elde edilmiştir. İnhibitör verimleri sırasıyla; %90, %86 ve %72'dir. Buna karşın 2000 ve 3000 ppm konsantrasyonlarında ise verimin azaldığı görülmüştür. N-Asetil-L-Sistein inhibitöründe ise konsantrasyon arttıkça inhibitör etkinliği artmış, 3000 ppm'de yaklaşık %81 verim elde edilmiştir.
- L-Sisteinhidroklorürmonohidrat, L-Sistin ve L-Metionin'in metal yüzeyindeki adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermine; N-

Asetil-L-Sistein'in adsorpsiyonunun ise Langmuir adsorpsiyon izoterminde uygun olduğu görülmüştür.

- Aktivasyon enerjileri inhibitörsüz ortam için 41 400 j/mol; L-Sisteinhidroklorürmonohidrat, L – Metionin, L – Sistin ve N-Asetil-L-Sistein için sırasıyla 69 000 j/mol, 62 400 j/mol, 56 000 j/mol, 48 300 j/mol olarak hesaplanmıştır. Böylece inhibitörlerin korozyona karşı koruma sağladığı sonucuna varılmıştır.

b) Verimi yüksek çıkan L-Sisteinhidroklorürmonohidrat, L – Metionin, L – Sistin ve N-Asetil-L-Sistein inhibitörleri ile kütlece %0,5 H₂SO₄ çözeltisinde çalışılmıştır.

- 1000 ppm konsantrasyon ve 25°C-55°C sıcaklık aralığında deneyler yapılmış, 25°C sıcaklıkta L-Sisteinhidroklorürmonohidrat, L – Metionin, L – Sistin ve N-Asetil-L-Sistein inhibitörleri için sırasıyla %86, %75, %75 ve %81 verim elde edilmiştir. Sıcaklık arttıkça korozyon akımı değerlerinde artış görülmüş, ancak inhibitör verimlerinde önemli bir azalma gözlenmemiştir.
- L-Sisteinhidroklorürmonohidrat, L – Metionin, L – Sistin ve N-Asetil-L-Sistein ile 25°C ve farklı konsantrasyonlarda yapılan deneylerde 100 – 1000 ppm arasında inhibitör veriminde düzenli bir artış gözlenmiş, en yüksek verimler 3000ppm'de elde edilmiştir. İnhibitör verimleri sırasıyla; %90, %84, %86 ve %75'dir
- L-Sisteinhidroklorürmonohidrat'ın metal yüzeyindeki adsorpsiyonunun Freundlich izoterminde; N-Asetil-L-Sistein, L-Sistin ve L-Metionin'in adsorpsiyonunun ise Langmuir izoterminde uygun olduğu görülmüştür.
- Aktivasyon enerjileri inhibitörsüz ortam için 51 600 j/mol; L-Sisteinhidroklorürmonohidrat, L – Metionin, L – Sistin ve N-Asetil-L-Sistein için

sırasıyla 65 500 j/mol, 77 500 j/mol, 55 500 j/mol, 66 000 j/mol olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar korumanın sağlandığını göstermektedir.

Bundan sonra yapılacak çalışmalarda, HCl ve H₂SO₄ ortamında amino asitlerin ikili karışımları ile deneyler yapılabileceği gibi farklı metaller ve/veya yıkamada kullanılan farklı çeşit çözeltiler ile inhibitör etkinlikleri incelenebilir. Bu parametrik incelemelerden yararlanılarak deneysel tasarım uygulanabilir.

KAYNAKLAR

1. Erbil, M., "Korozyon İnhibitörleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması", **Segem**, Ankara, 184 (1985).
2. Yalçın, H., Koç, T., "Betonarme Demirlerinin Korozyonu ve Önlenmesi", **Gazi Üniversitesi**, Ankara, 173-177 (2004).
3. Keleş, H., "Yumuşak Çeliğin Asidik Ortamdaki Korozyonuna Bazı Organik Maddelerin İnhibitör Etkilerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, **Çukurova Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı**, Adana, 1 - 2 (2008).
4. Üneri, S., "Korozyon ve Önlenmesi", **Korozyon Derneği**, Ankara, 246 – 249 (1998).
5. Yalçın, H., Koç, T., "Korozyon ve Katodik Koruma", **Gazi Üniversitesi**, Ankara, 15-22 (1995).
6. Saklakoğlu, N., "Korozyon Ders Notu", **Celal Bayar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü**, Manisa, 84 – 92 (2010).
7. Yalçın, H., Koç, T., "Mühendisler İçin Korozyon", **TMMOB Kimya Mühendisleri Odası**, Ankara, 1-17 (1998).
8. Brasunas, A. Des., "Corrosion Basics an Introduction", **An Official Nace Publication Houston**, 127 – 134, (1984).
9. Kiracı, E., "Bazı Aromatik Hidrazinlerin Yumuşak Çeliğin Hidroklorik Asit Ortamındaki Korozyonuna İnhibitör Etkinliklerinin Kuantum Kimyasal İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Kimya Anabilim Dalı**, 14 – 18, (2005).
10. Topal, E., "Bazı Amino Asitlerin Sulu Çözeltilerde Paslanmaz Çeliğin Korozyonu Üzerine İnhibitör Etkilerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 8-10, 28, 35-37, (2007).
11. Badioğlu, N., "İnhibitör Etkinliğinin Ortam Parametrelerine Bağlı Olarak İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 8-10, 28, 35-37, (2008).
12. Evans, V.R., "The Corrosion and Oxidation of Metals Scientific Principles and Proctical Applications", 1 – 17, 536 – 659 (1967).
13. Abdebal, M.S., El Miligiy, A.A., Reiners, G. And Lorenz, W.J., "**Elektrochemica Acta**", 20, 507 – 512 (1975).

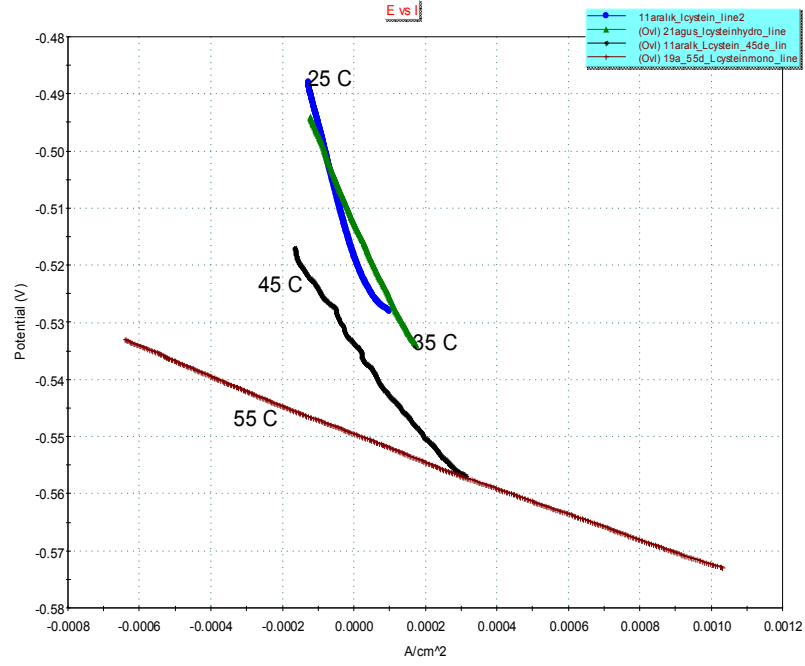
14. Polat, S., "Klor İçeren Sulu Çözeltilerde İnhibitör Etkinliklerinin Belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 19-20,31, (2005).
15. Maayta, A. H., Al-Rawashdeh, N. A. F., "Inhibition of acidic corrosion of pure aluminum by some organic compounds", **Corrosion Science**, 1129-1140, (2004).
16. Uyar, T., "Organik Kimya", **Palme Yayıncılık**, Ankara, 485-488, (1998).
17. Bölük, T., "Folium Salviae (Adaçayı) ve Radix (Liquiritae) Glycyrrhizae (Meyan Kökü)'nin Civa Çeliğinin Korozyonu Üzerine İnhibitör Etkisinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana, 11, (2005).
18. Yalçinkaya, S., "POLİ (PİROL – KO – o – TOLUIDİN)'in Elektrokimyasal Sentezi Karakterizasyonu ve Demirli Malzemeler Üzerinde Korozyon Performansının Belirlenmesi", Doktora Tezi, **Çukurova Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı**, Adana, 15 - 30 (2008).
19. Yalçın, H., Koç, T., "Elektrokimya", **Palme Yayıncılık**, Ankara, (2007).
20. Gülensoy, B. A., "Doğalgaz Boru Hatlarında Uygulanan Korozyon Tedbirleri ve Kayseri Doğalgaz Hatlarındaki Uygulamaların İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kayseri, 3 – 10, (2006).
21. Kelly, R. G., Scully, J. R., Shoesmith D. W., Buchheit, R. G., "Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering", **Marcel Dekker**, New York, 4-6, (2003).
22. Akkum, V., "Galvanik Anotla Yapılan Katodik Koruma Uygulamalarında Anot Verimliliğinin Belirlenmesi ve Ölçülmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Çukurova Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı**, Adana, 2 - 10 (2006).
23. Doğan, T., "Bakırın, Klorürlü Ortamdaki Elektrokimyasal Davranışlarına Glikoz, Maltoz, Nişasta ve Sodyum Bütiratın Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, **Çukurova Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı**, Adana, 1 - 15 (2005).
24. Fontana, M. G., "Corrosion Engineering", **McGRAW-HILL**, New York, 4-5, 499-503, (1986).
25. Yalçın H., Koç, T., "Betonarme Demirlerinin Korozyonu ve Önlenmesi", **Gazi Üniversitesi**, Ankara, 173-177 (2004).

- 26.Üneri S., “Korozyon Test ve Kontrolleri, Elektrokimyasal Yöntemler”, Ankara, (1987).
- 27.Berkem, A.R., Baykut, S, “Fizikokimya”, **İstanbul Üniversitesi**, İstanbul, 787-797, (1975).
- 28.Geankoplis, C. J., “Transport Processes and Unit Operations”, **Prentice-Hall**, New Jersey, 698-699, (1993).
- 29.Turan, A. Y., “Düşük Karbonlu Çeliğin Sodyum Klorürlü Ortamlarda Çukur Oluşma ve Kritik Çukur Oluşma Potansiyellerinin Potansiyostatik Yöntemle Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 32-33, (1988).
- 30.H. Ashassi - Sorkhabia, M.R. Majidib, K. Seyyedia, “Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution”, **Applied Surface Science**, 225: 176–185 (2004).
- 31.H. Ashassi-Sorkhabi, Z. Ghasemi, D. Seifzadeh, “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 (2005).
- 32.Z. Ghasemi, A.Tizpar, “The inhibition effect of some amino acids towards Pb-Sb-Se-As alloy corrosion in sulfuric acid solution”, **Applied Surface Science**, 252: 3667–3672 (2006).
- 33.Waheed A. B., Khaled M. I., Ahlam M. F., “Corrosion control of Cu–Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids”, **Electrochimica Acta**, 51: 4182–4189, (2006)
- 34.El-Rabiee, M.M., Helal, N.H., Abd El-Hafez, Gh.M., Badawya, W.A., “Corrosion control of vanadium in aqueous solutions by amino acids”, **Journal of Alloys and Compounds**, 459:466–471, (2008).
- 35.Barouni, K., Bazzi, L., Salghi, R., Mihit, M., Hammouti, B., Albourine, A., El Issami, S., “Some amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid solution”, **Materials Letters**, 62: 3325–3327, (2008).
- 36.Zhang, D.Q., Cai, Q.R., He, X, M., Gao, L.X., Zhou, G.D., “Inhibition effect of some amino acids on copper corrosion in HCl solution”, **Materials Chemistry and Physics**, 112: 353–358, (2008).
- 37.Souza, F.S., Spinelli, A., “Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel”, **Corrosion Science**, (2008).

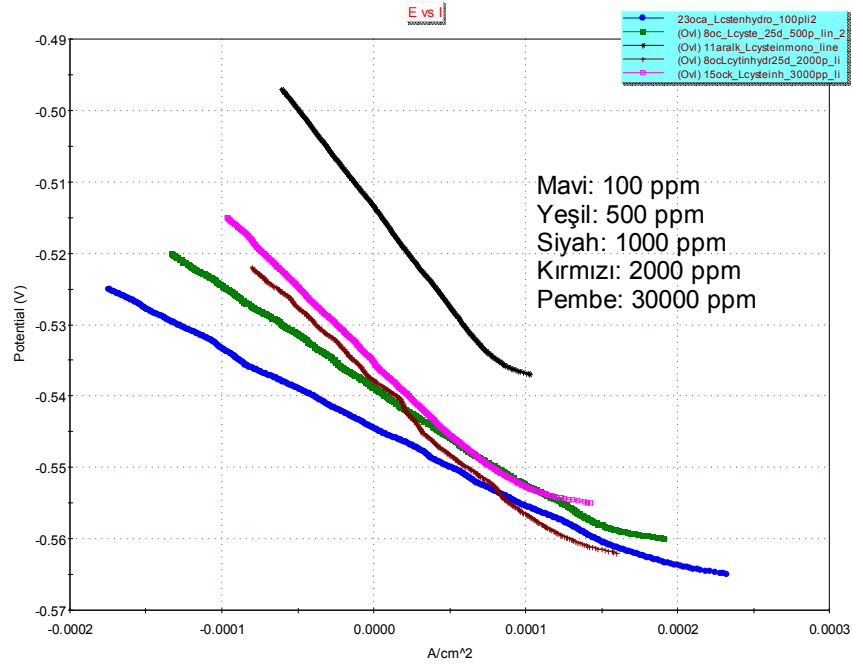
38. Li, X., Deng, Fu, H., Muc, G., "Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution", **Corrosion Science**, (2008).
39. Shukla, S. K., Singh, A. K., Ahamad, I., Quraishi M.A., "Streptomycin: A commercially available drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution", **Materials Letters**, 63: 819–822, (2009).
40. Deng, S., Li, X., Fu, H., "Nitrotetrazolium blue chloride as a novel corrosion inhibitor of steel in sulfuric acid solution", **Corrosion Science**, 52: 3840 – 3846, (2010).
41. Abdel–Gaber, A, M., Abd-El-Nabey, B.A., Khamis, E., Abd-El-Khalek, D.E., "A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution", **Desalination**, (2011).
42. Döner, A., Solmaz, R., Özcan, M., Kardaş, Gülfeza., "Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solutions", **Corrosion Science**, 53: 2902 – 2913, (2011).
43. Levenspiel, O., "Chemical Reaction Engineering", **John Wiley & Sons**, Ankara, 27, (1999).
44. Aldatmaz, A., "Bazı Killerin Çözelti Ortamında Yağ Asitlerini Adsorplama Kapasiteleri", Yüksek Lisans Tezi, **Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Van, 8-12,(2006).

EKLER

EK-1. HCl Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri

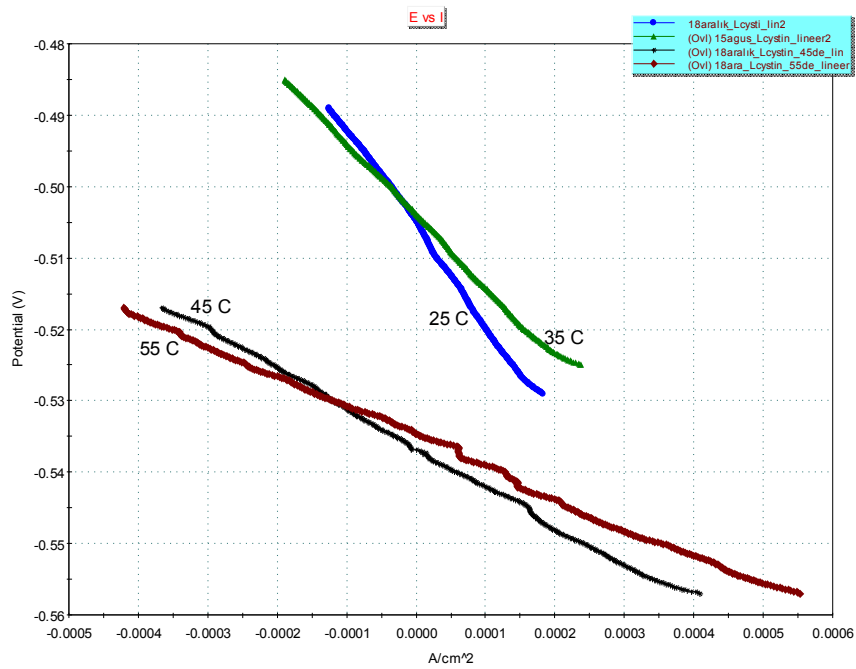


Şekil 1.1. L-Sisteinhidroklorürmonohidrat için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

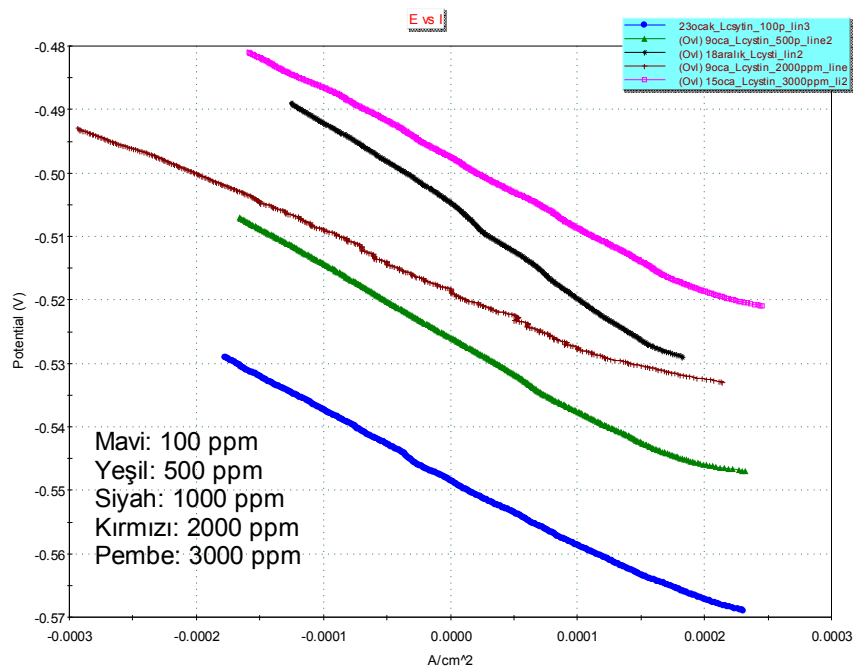


Şekil 1.2. L-Sisteinhidroklorürmonohidrat için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

EK-1. (Devam) HCl Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri

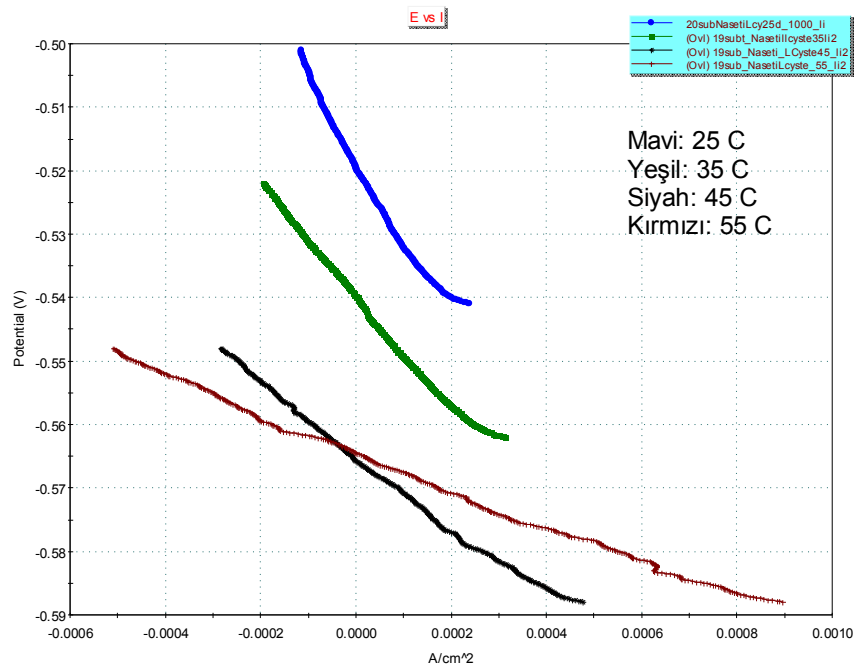


Şekil 1.3. L-Sistin için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

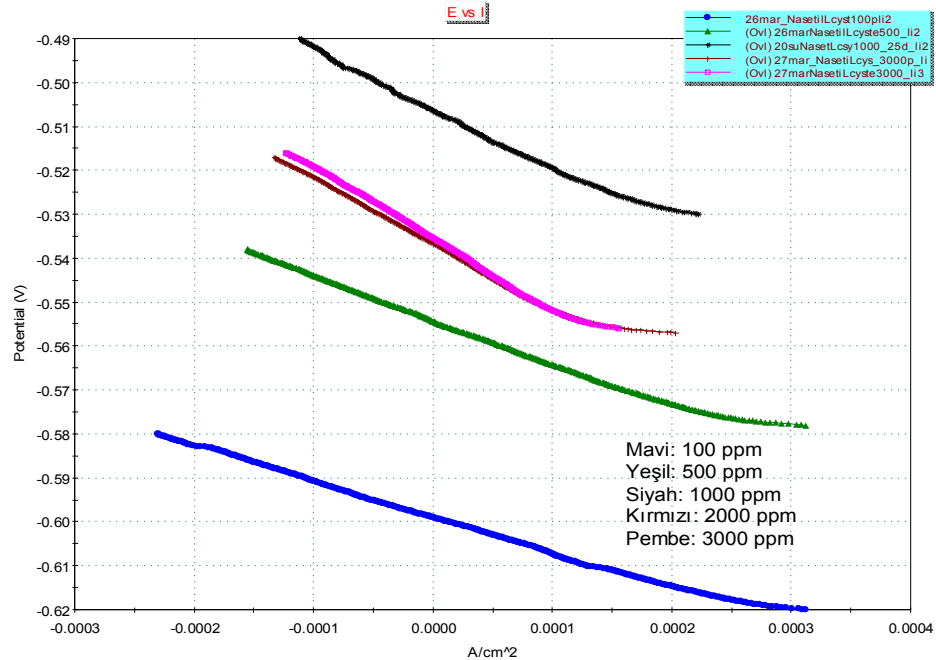


Şekil 1.4. L-Sistin için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

EK-1. (Devam) HCl Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri

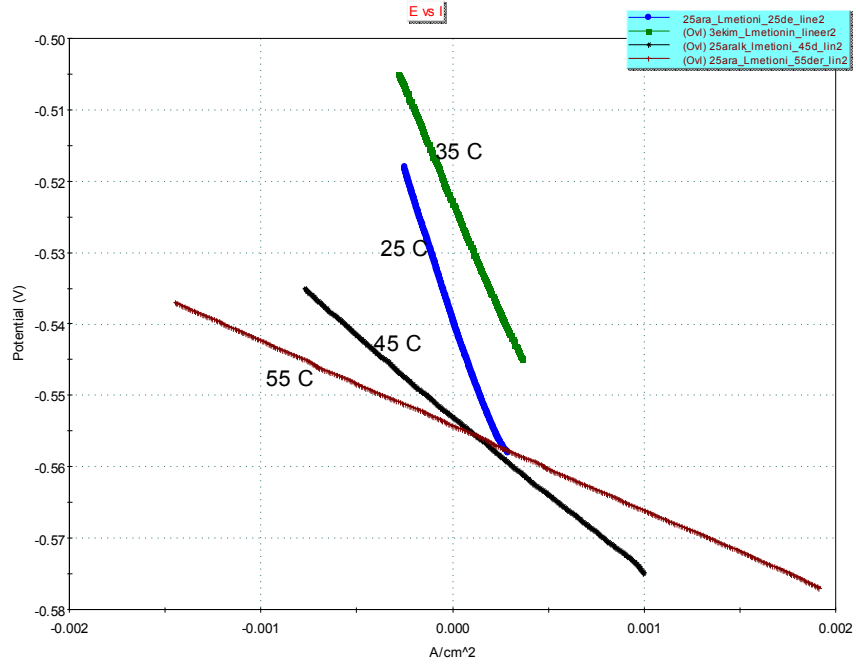


Şekil 1.5. N-Asetil-L-Sistein için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

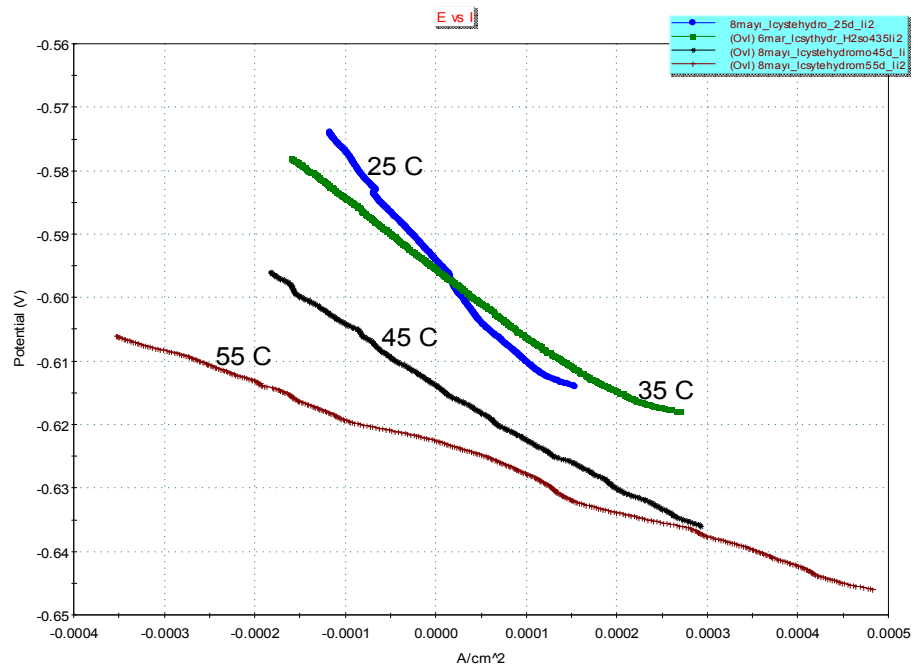


Şekil 1.6. N-Asetil-L-Sistein için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

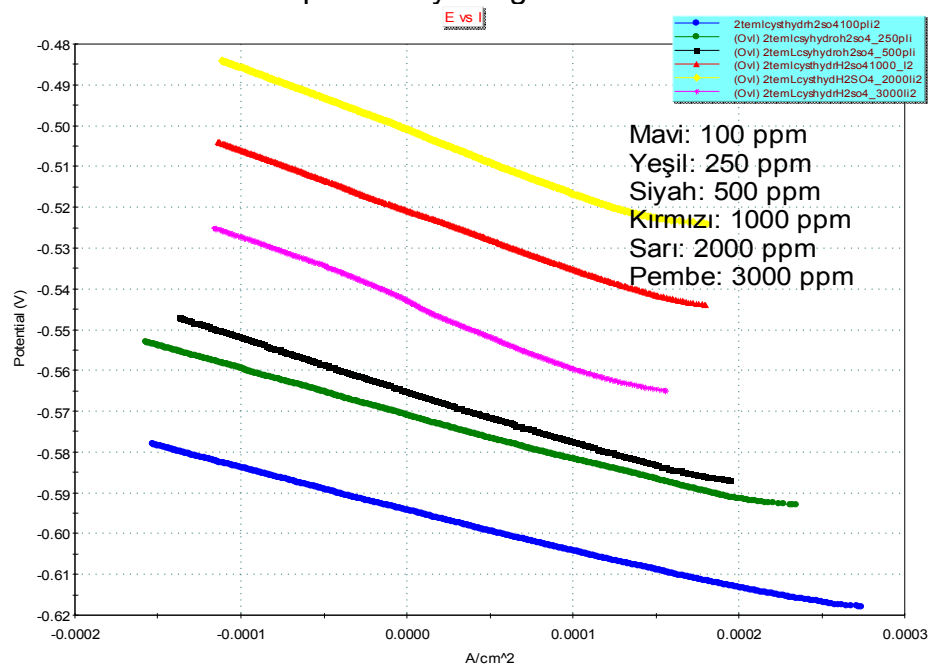
EK-1. (Devam) HCl Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri



EK – 2. H₂SO₄ Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri

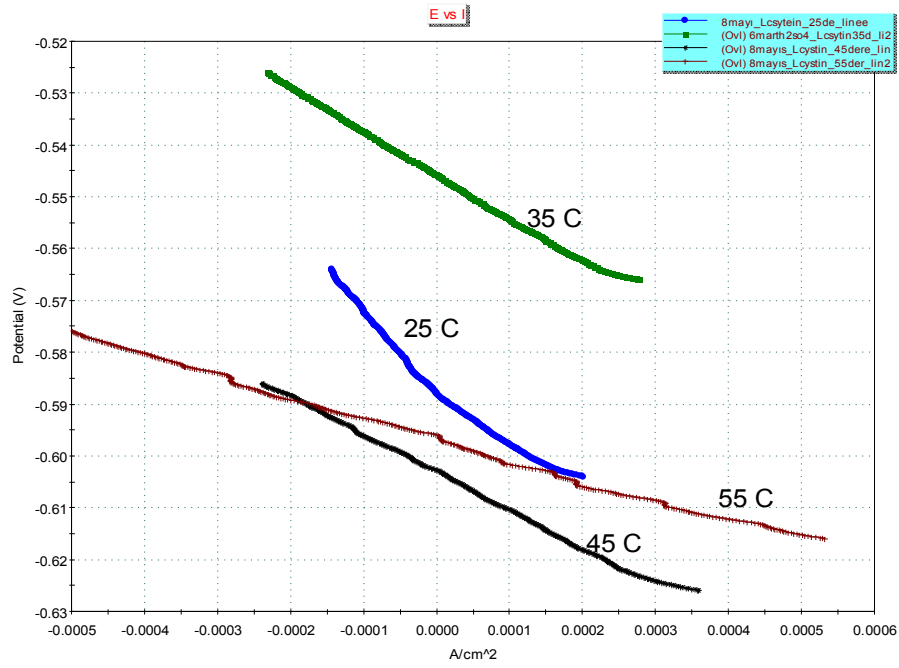


Şekil 2.1. L-Sisteinhidroklorürmonohidrat için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

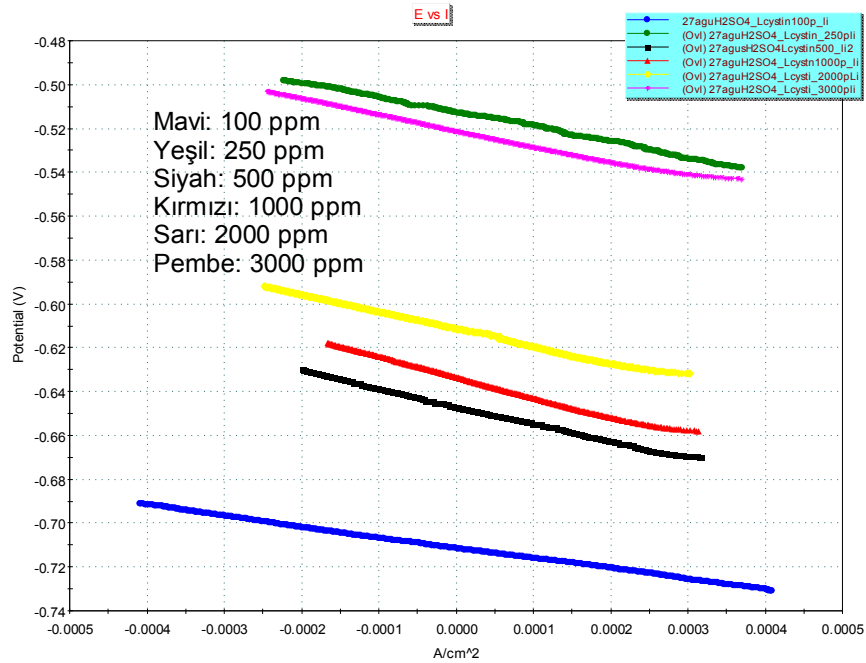


Şekil 2.2. L-Sisteinhidroklorürmonohidrat için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

EK – 2. (Devam) H₂SO₄ Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri

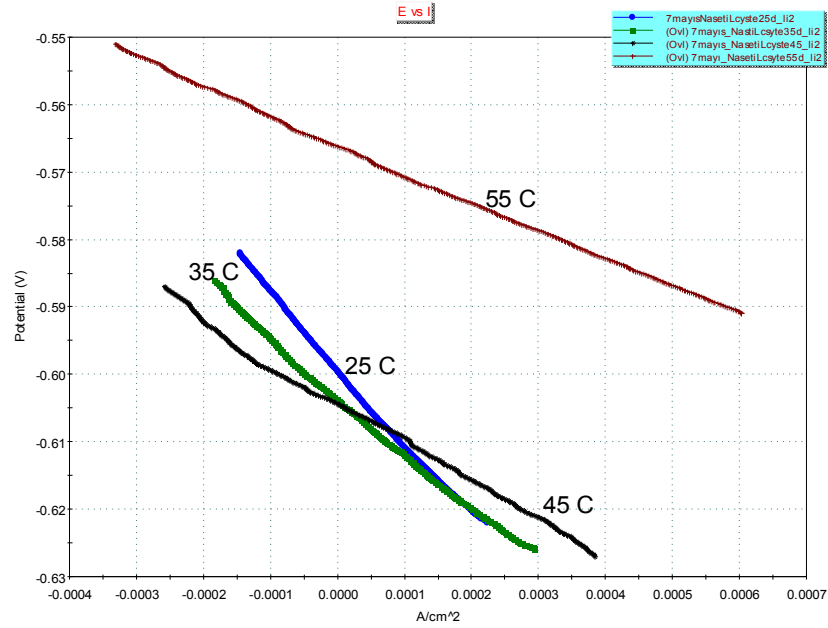


Şekil 2.3. L-Sistin için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

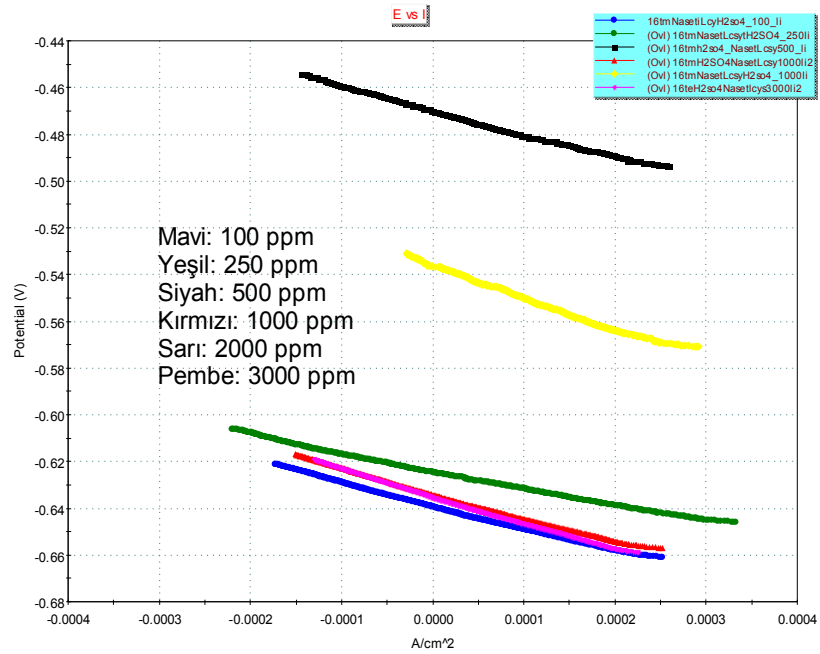


Şekil 2.4. L-Sistin için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

EK – 2. (Devam) H₂SO₄ Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri

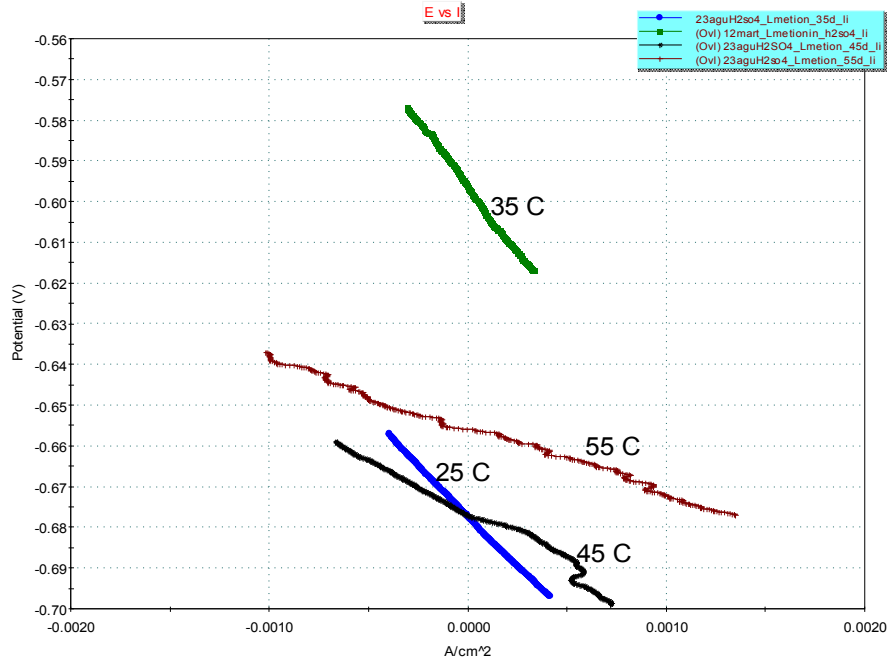


Şekil 2.5. N-Asetil-L-Sistein için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

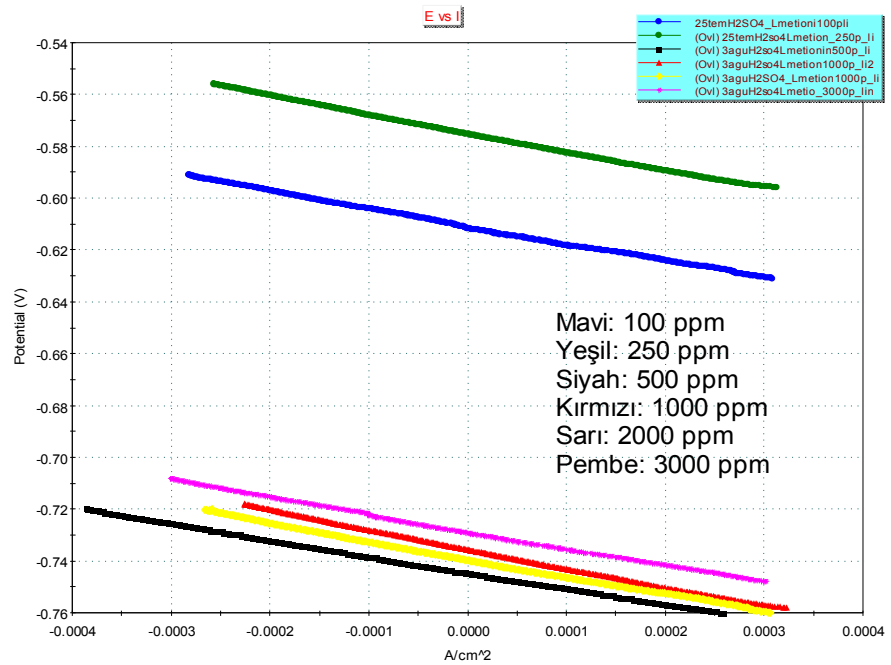


Şekil 2.6. N-Asetil-L-Sistein için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

EK – 2. (Devam) H₂SO₄ Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri



Şekil 2.7. L-Metionin için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri



Şekil 2.8. L-Metionin için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BOZ, Hülya
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 18.07.1984, ÇORLU
Medeni hali : Bekâr
Telefon : 0 (536) 591 20 71
e-mail : hulyaboz_59@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Müh. Bölümü	2008
Lise	Hacı Fahri Zümbül Anadolu Lisesi	2002

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2009 – 2011	TürkMMMB	Ar-Ge Uzmanı
2011-	Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı	İş Müfettiş Yrd.

Yabancı Dil

İngilizce