

**ASİT ÇÖZELTİSİ İÇİNDE 1050 ÇELİĞİNİN KOROZYONUNUN
AMİNO ASİTLERLE KONTROLÜ**

Efe Erbil KIRKOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Şubat 2013

ANKARA

Efe Erbil KIRKOĞLU tarafından hazırlanan “ASİT ÇÖZELTİSİ İÇİNDE
1050 ÇELİĞİNİN KOROZYONUNUN AMİNO ASİTLERLE KONTROLÜ”

adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



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

Prof Dr. Ahmet BİÇER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Zariye MİSİRLİOĞLU

Kimya Anabilim Dalı, A.Ü.

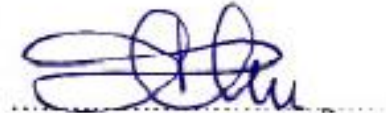


Tez Savunma Tarihi: 27/2/2013

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

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü Y.



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.

Efe Erbil KIRKOĞLU

**ASİT ÇÖZELTİSİ İÇİNDE
1050 ÇELİĞİNİN KOROZYONUNUN AMİNO ASİTLERLE KONTROLÜ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Efe Erbil KIRKOĞLU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Şubat 2013

ÖZET

Bu çalışmada 1050 çeliğinin kullanıldığı sistemlerde asitlerin kullanımı sırasında meydana gelen korozyon olaylarının önlenmesi amaçlanmıştır. 1050 çeliğinin korozyonunu önlemek için, kütlece %0,5 HCl çözeltisi içinde L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat, L-Cystine (L-Cys2), N-Acetyl - L-Cysteine, L-Arginine, D-Alanine, L-Methionine, L-Asparagine Monohydrate, Glycolic Acid, D-Valine, D-Phenylalanine, L-Aspartic Acid, DL-Aspartic Acid, D(-)-Mandelic Acid, L-Leucine, Oxalic Acid Dihydrate inhibitörleri ile çalışılmıştır. Tafel ekstrapolasyonu ve Lineer polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmiş ve inhibitör verimleri hesaplanmıştır.

Kütlece %0,5 HCl çözeltisi içerisinde 25°C sıcaklık ve 1000 ppm'de çeşitli inhibitör ile çalışılmış, bunlar arasında L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat, N-Acetyl-L-Cysteine, L-Cystine (L-Cys2), L-Methionine inhibitörlerinden yüksek verim elde edilmiştir. Bu inhibitörlerin etkinlikleri ise sırasıyla %91, %90,3, %88,4 ve %86,1 olarak bulunmuştur. 25°C sıcaklıkta yüksek verime sahip bu inhibitörlerin daha yüksek sıcaklıklarda da etkili olup olmadıklarının incelenmesi amacıyla 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarda çalışılmış ve yüksek sıcaklarda da diğer inhibitörlere göre daha etkili oldukları belirlenmiştir. Verimi belli bir değerin üstünde olan bazı inhibitörlerin farklı konsantrasyonlardaki etkinliklerini de incelemek amacıyla 25°C sıcaklık

ve 500 - 3000 ppm aralığındaki farklı konsantrasyonlarda deneyler yapılmıştır. Yüksek verime sahip olan L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat, L-Cystine (L-Cys2) için en yüksek verimler 25 °C'de 3000 ppm'de sırasıyla %94 ve %91,7 olarak elde edilmiştir. N-Acetyl-L-Cysteine ve L-Methionine için en yüksek verimler ise % 91,6 (30°C, 2000 ppm) ve % 86,1 (25 °C, 1000 ppm) olarak elde edilmiştir.

%0,5 H₂SO₄ çözeltisi içerisinde yüksek verime sahip olan L-Cystine (L-Cys2), L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat, N-Acetyl-L-Cysteine için 25°C, 30 °C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarda ve 1000 ppm'de ve 25°C'de, 2000 ppm ve 3000 ppm'de sabit inhibitör konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. En yüksek verimler L-Cystine, L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat ve N-Acetyl-L-Cysteine için 25°C sıcaklıkta 3000 ppm'de sırasıyla % 88,6, %83, %82,7 olarak elde edilmiştir.

Aminoasitlerin adsorpsiyon yoluyla metal yüzeyi ile etkileşime geçtiği düşünülerek, adsorpsiyon izotermi çizilmiş ve genel olarak adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu tespit edilmiştir.

İnhibitörlerin Aktivasyon enerjilerini (E_a) hesaplamak amacıyla sabit inhibitör derişiminde inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlar için $\ln i - 1/T$ grafikleri çizilmiştir. İnhibitör içermeyen ortama ait aktivasyon enerjisi, inhibitör içeren ortamdaki aktivasyon enerjisinden düşük çıkmıştır. Bu sonuç, inhibitörlü ortamda metalin çözünmesinin zorlaştığını, korozyon reaksiyonunun daha zor gerçekleşeceğini ve sonuç olarak korozyon hızını azaltacağını göstermektedir. Sonuç olarak, inhibitörün koruyuculuğu aktivasyon enerjisi ile de desteklenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.041
 Anahtar Kelimeler : İnhibitör, amino asitler, korozyon, 1050 çeliği
 Sayfa Adedi : 157
 Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

**CONTROL OF 1050 STEEL CORROSION WITH AMINO ACIDS
IN ACIDIC SOLUTIONS**

(M.Sc. Thesis)

Efe Erbil KIRKOĞLU

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

February 2013

ABSTRACT

In this study, the aim was the prevention of corrosion of systems working with acids which was made 1050 steel. For prevention of 1050 steel corrosion in wt %0.5 of HCl solution used aminoacids. Some which were L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat, N-Acetyl-L-Cysteine, L-Cystine (L-Cys2), L-Arginine, D-Alanine, L-Methionine, L-Asparagine Monohydrate, Glycolic Acid, D-Valine, D-Phenylalanine, L-Aspartic Acid, DL-Aspartic Acid, D(-)-Mandelic Acid, L-Leucine (L-Lue), Oxalic Acid Dihydrate . The inhibition efficiencies and corrosion rate were calculated with the use of Tafel extrapolation method and Linear polarization method.

Various inhibitors were used in wt %0.5 of HCl solution at 25°C and 1000 ppm. Among them L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat, N-Acetyl-L-Cysteine, L-Cystine (L-Cys2), L-Methionine were provided high inhibitor efficiency. Inhibitor efficiency was found %91, %90.3, %88.4 and %86.1 respectively. The experiments were made which was high inhibitor efficiency at 25°C, on the purpose of how effective these inhibitors at high temperatures, there were an some other experiments at 30°C, 40°C and 50°C, it was found that these inhibitors which were again most effective at high temperatures according to other inhibitors. After that, the experiments were made with inhibitors which have a point of above some efficiency at concentrations between 500 – 3000 ppm

at 25°C. High inhibitor efficiency was obtained for L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat and L-Cystine (L-Cys2) at 3000ppm at 25°C which were %94 ve %91.7, respectively; for N-Acetyl-L-Cysteine and L-Methionine which were % 90.3 (30°C at 2000 ppm) and % 86.1 (25°C at 1000 ppm).

In wt %0,5 of H₂SO₄ solution, the experiments were made with inhibitors which have high efficiency which were L-Cystine (L-Cys2), L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat and N-Acetyl-L-Cysteine at 1000 ppm at 25°C, 30 °C, 40°C and 50°C and 25°C at 2000 ppm and 3000 ppm. For L-Cystine, L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat and N-Acetyl-L-Cysteine, the maximum inhibitor efficiency was found % 88.6, %83.0, %82.7 at 3000 ppm at 25°C.

To be thought of the aminoacids affect with adsorption at the metal surface. So, adsorption isotherms plotted. Generally Adsorption izotherms obeys Langmuir and Freundlich isotherms.

With the intention of calculating Activation Energy (Ea), there were plotted Lni - 1/T graphs for absence or presence of inhibitor 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 dissolution of metal becomes harder at the presence of inhibitor, corrosion reaction becomes harder and consequently corrosion rate decrease. Thus, protection effect was supported with activation energy, too.

Science Code : 912.1.041
 Keywords : Inhibitors, amino acids, corrosion, 1050 steel
 Page Number : 157
 Adviser : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bana her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Mübeccel ERGUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel araştırmalarımnda benimle aynı alanda daha önce çalışıp, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım arkadaşlarım olan, Sayın Hülya BOZ ve Sayın Fehmiye Esra YIKMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel araştırmalarımnda bana yardımcı olan ve lisans araştırma dersi deneylerini birlikte yürüttüğümüz Kerem AKYOL, Meltem TANIŞ, Simay ÇETİNKAYA ve Orkun ÇEVİKER'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca öğrenim hayatım boyunca benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen çok sevdiğim aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xx
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.....	7
2.4. Korozyondan Korunma Yöntemleri.....	10
2.5. Korozyon İnhibitörleri ve Sınıflandırılması.....	11
2.5.1. İnhibitörlerin sınıflandırılması.....	12
2.5.2. Amino asitler.....	19
2.5.3. İnhibitör etkinliğinin belirlenmesi.....	20
2.5.4. İnhibitör etkisinin elektrokimyasal mekanizması.....	22
2.6. Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri.....	24
2.6.1. Kütle kaybı yöntemi.....	24
2.6.2. Elektrokimyasal yöntemler.....	25
2.7. Akım Potansiyel Eğrilerini Elde Etme Yöntemleri.....	27
2.7.1. Galvanostatik yöntem.....	27
2.7.2. Potansiyostatik yöntem.....	28
2.8. Adsorpsiyon.....	34

Sayfa

2.8.1. Adsorpsiyon izotermi.....	37
2.9. Aktivasyon Enerjisi Verim İlişkisi.....	41
2.10. İnhibitörün Yüzeye Adsorpsiyonu ve Verimliliğini Etkileyen Faktörler..	42
2.11. Literatür Araştırması.....	48
3. KULLANILAN MATERYAL VE METOT.....	58
3.1. Kullanılan Maddeler.....	58
3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	58
3.3. Deney Elektrotlarının Hazırlanması.....	59
3.4. Deneylerin Yapılışı.....	60
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	62
4.1. 1050 Çeliğinin %0,5 HCl Çözeltisindeki Korozyon Parametreleri.....	64
4.2. 1000 ppm İnhibitör İçeren kütlece %0,5 HCl Çözeltisi İçindeki İnhibitör Verimleri.....	66
4.2.1. L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate (L-Cysteine HCl H ₂ O).....	69
4.2.2. L-Cystine (L-Cys ₂).....	76
4.2.3. N-Acetyl-L-Cysteine (NAC).....	81
4.2.4. L-Methionine (L-Met).....	85
4.2.5. L-Arginine (L-Arg).....	90
4.2.6. D-Phenylalanine (D-Phe).....	95
4.2.7. L-Asparagine Monohydrate(L-Asn-OH·H ₂ O).....	99
4.2.8. D-Valine (D-Val).....	102
4.3. 1050 Çeliğinin %0,5 H ₂ SO ₄ Çözeltisindeki Korozyon Parametreleri.....	106
4.4. İnhibitör İçeren %0,5 H ₂ SO ₄ Çözeltisi İçindeki İnhibitör Verimleri.....	108
4.4.1 L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate (L-Cysteine HCl H ₂ O)....	109
4.4.2. L-Cystine (L-Cys ₂).....	113
4.4.3. N-Acetyl-L-Cysteine (NAC).....	118

	Sayfa
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	123
KAYNAKLAR.....	127
EKLER.....	132
EK – 1. HCl Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri.....	133
EK – 2. H ₂ SO ₄ Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri.....	151
ÖZGEÇMİŞ.....	157

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Kütlece %0,5 HCl ortamında değişik sıcaklıklarda 1050 çeliğinin korozyon parametreleri.....	66
Çizelge 4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan aminoasitlerin kimyasal formül ve molekül ağırlıkları.....	67
Çizelge 4.3. Kütlece %0,5 HCl ortamında 25°C sıcaklıkta 1000 ppm sabit amino asit konsantrasyonunda 1050 çeliğinin korozyon parametreleri.....	68
Çizelge 4.4. Kütlece %0,5 HCl ortamında L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	72
Çizelge 4.5. Kütlece %0,5 HCl ortamında L-Cystine konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	78
Çizelge 4.6. Kütlece %0,5 HCl ortamında N-Acetyl-L-Cystein konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri	83
Çizelge 4.7. Kütlece %0,5 HCl ortamında L-Methionine konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	88
Çizelge 4.8. Kütlece %0,5 HCl ortamında L-Arginine konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	93
Çizelge 4.9. Kütlece %0,5 HCl ortamında D-Phenylalanine konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	98
Çizelge 4.10. Kütlece %0,5 HCl ortamında L-Asparagine Monohydrate konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	101
Çizelge 4.11. Kütlece %0,5 HCl ortamında D-Valine konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	105
Çizelge 4.12. Kütlece %0,5 H ₂ SO ₄ ortamında değişik sıcaklıklarda 1050 çeliğinin korozyon parametreleri.....	107

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.13. Kütlece %0,5 H ₂ SO ₄ ortamında L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	112
Çizelge 4.14. Kütlece %0,5 H ₂ SO ₄ ortamında L-Cystine konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	116
Çizelge 4.15. Kütlece %0,5 H ₂ SO ₄ ortamında N-Acetyl-L-Cystein konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri.....	121

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Çeşitli korozyon türleri.....	8
Şekil 2.2. Bir organik inhibitörün metal yüzeyinde adsorpsiyonu.....	18
Şekil 2.3. Aminoasitlerin genel yapıları.....	20
Şekil 2.4. Kullanılan amino asitlerin yapıları.....	21
Şekil 2.5. Bir korozyon hücresinin polarizasyon eğrileri (Evans diyagramı)	22
Şekil 2.6. Anodik polarizasyon eğrisinde çeşitli inhibitörlerin korozyon hızı üzerine etkisi.....	23
Şekil 2.7. Katodik polarizasyon eğrisinde ve karma inhibitörlerde inhibitörlerin korozyon hızı üzerine etkisi.....	23
Şekil 2.8. Galvanostatik yöntemle elde edilen akım potansiyel eğrisi.....	28
Şekil 2.9. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri	30
Şekil 2.10. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu.....	31
Şekil 2.11. Polarizasyon direnci eğrisi.....	33
Şekil 3.1. 1050 Çeliği.....	59
Şekil 3.2. Deney düzeneği.....	61
Şekil 4.1. 1050 çeliğinin kütlece %0,5 HCl çözeltisi içinde farklı sıcaklıklar için elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	65
Şekil 4.2. 1050 çeliğinin kütlece kütlece %0,5 HCl çözeltisi içinde farklı sıcaklıklar için elde edilen lineer polarizasyon eğrileri.....	65
Şekil 4.3. Kütlece %0,5 HCl çözeltisi içinde $\ln i - 1/T$ grafiği.....	66
Şekil 4.4. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için 500 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	69

Şekil	Sayfa
Şekil 4.5. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	70
Şekil 4.6. L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	70
Şekil 4.7. L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	71
Şekil 4.8. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde. L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için langmuir adsorpsiyon izotermini.....	74
Şekil 4.9. Kütlece %0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için Freundlich adsorpsiyon izotermini.....	74
Şekil 4.10. Kütlece %0,5 HCl + 1000 ppm L-Cysteine Hydrochloride çözeltisi için elde edilen $\ln i - (1/T)$ grafiği.....	75
Şekil 4.11. Kütlece %0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Cystine için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	76
Şekil 4.12. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Cystine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	77
Şekil 4.13. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Cystine için freundlich adsorpsiyon izotermini.....	79
Şekil 4.14. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Cystine için langmuir adsorpsiyon izotermini.....	80
Şekil 4.15. Kütlece %0,5 HCl + 2000 ppm L-Cystine çözeltisi için elde edilen $\ln i - (1/T)$ grafiği.....	80
Şekil 4.16. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde N-Acetyl-L-Cystein için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	81
Şekil 4.17. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde N-Acetyl-L-Cystein için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	82

Şekil	Sayfa
Şekil 4.18. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde N-Acetyl-L-Cysteine için freundlich adsorpsiyon izotermi.....	84
Şekil 4.19. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde N-Acetyl-L-Cysteine için langmuir adsorpsiyon izotermi.....	84
Şekil 4.20. Kütlece %0,5 HCl + 2000 ppm N-Acetyl-L-Cysteine çözeltisi için elde edilen $\ln i - (1/T)$ grafiği.....	85
Şekil 4.21. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Methionine için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	86
Şekil 4.22. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Methionine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	86
Şekil 4.23. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Methionine için freundlich adsorpsiyon izotermi.....	89
Şekil 4.24. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Methionine için langmuir adsorpsiyon izotermi.....	90
Şekil 4.25. Kütlece %0,5 HCl + 1000 ppm L-Methionine çözeltisi için elde edilen $\ln I - (1/T)$ grafiği.....	90
Şekil 4.26. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Arginine için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	91
Şekil 4.27. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Arginine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	91
Şekil 4.28. L-Arginine'nin guanidine fonksiyonel grubu.....	92
Şekil 4.29. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Arginine için freundlich adsorpsiyon izotermi.....	94
Şekil 4.30. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde) L-Arginine için langmuir adsorpsiyon izotermi.....	94
Şekil 4.31. Kütlece %0,5 HCl + 2000 ppm L-Arginine çözeltisi için elde edilen $\ln I - (1/T)$ grafiği.....	95

Şekil	Sayfa
Şekil 4.32. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde D-Phenylalanine için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	95
Şekil 4.33. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde D-Phenylalanine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	96
Şekil 4.34. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde D-Phenylalanine için freundlich adsorpsiyon izotermini.....	97
Şekil 4.35. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde D-Phenylalanine için langmuir adsorpsiyon izotermini.....	97
Şekil 4.36. Kütlece %0,5 HCl + 2000 ppm D-Phenylalanine çözeltisi için elde edilen $\ln I - (1/T)$ grafiği.....	97
Şekil 4.37. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Asparagine Monohydrate için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	99
Şekil 4.38. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Asparagine Monohydrate için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	100
Şekil 4.39. Kütlece %0,5 HCl + 2000 ppm L-Asparagine Monohydrate çözeltisi için elde edilen $\ln I - (1/T)$ grafiği.....	102
Şekil 4.40. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde D-Valine için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	103
Şekil 4.41. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde D-Valine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	103
Şekil 4.42. Kütlece %0,5 HCl + 2000 ppm D-Valine çözeltisi için elde edilen $\ln I - (1/T)$ grafiği.....	104
Şekil 4.43. 1050 çeliğinin kütlece %0,5 H ₂ SO ₄ çözeltisi içinde farklı sıcaklıklar için elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	106
Şekil 4.44. 1050 çeliğinin kütlece kütlece %0,5 H ₂ SO ₄ çözeltisi içinde farklı sıcaklıklar için elde edilen lineer polarizasyon eğrileri.....	107

Şekil	Sayfa
Şekil 4.45. Kütlece %0,5 HCl çözeltisi içinde $\ln i - 1/T$ grafiği.....	107
Şekil 4.46. Kütlece % 0,5 H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	109
Şekil 4.47. Kütlece % 0,5 H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	110
Şekil 4.48. Kütlece % 0,5 H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde L-Cysteine hydrochloride Monohydrate için freundlich adsorpsiyon izotermini.....	111
Şekil 4.49. Kütlece % 0,5 H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde L-Cysteine hydrochloride Monohydrate için Langmuir adsorpsiyon izotermini.....	111
Şekil 4.50. Kütlece %0,5 H ₂ SO ₄ + 1000 ppm L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate çözeltisi için elde edilen $\ln I - (1/T)$ grafiği.....	113
Şekil 4.51. Kütlece % 0,5 H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde L-Cystine için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	114
Şekil 4.52. Kütlece % 0,5 H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde L-Cystine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	114
Şekil 4.53. Kütlece % 0,5 H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde L-Cystine için freundlich adsorpsiyon izotermini.....	117
Şekil 4.54. Kütlece % 0,5 H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde L-cystine için langmuir adsorpsiyon izotermini.....	117
Şekil 4.55. Kütlece %0,5 H ₂ SO ₄ + 1000 ppm L-Cystine çözeltisi için elde edilen $\ln I - (1/T)$ grafiği.....	118
Şekil 4.56. Kütlece % 0,5 H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde N-Acetyl-L-Cystein için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	119
Şekil 4.57. Kütlece % 0,5 H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde N-Acetyl-L-Cystein için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	119

Şekil	Sayfa
Şekil 4.58. Kütlece % 0,5 H_2SO_4 çözeltisi içerisinde N-Acetyl-L-Cystein için freundlich adsorpsiyon izotermi.....	120
Şekil 4.59. Kütlece % 0,5 H_2SO_4 çözeltisi içerisinde N-Acetyl-L-Cystein için langmuir adsorpsiyon izotermi.....	122
Şekil 4.60. Kütlece %0,5 H_2SO_4 + 1000 ppm N-Acetyl-L-Cystein çözeltisi için elde edilen $\ln I - (1/T)$ grafiği.....	122

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
C	Adsorplanan maddenin çözeltideki derişimi
E_{corr}	Korozyon potansiyeli
E_a	Aktivasyon enerjisi
E_d	Denge potansiyeli
I_{corr}	Korozyon akımı
I_o	İnhibitörsüz ortamdaki korozyon hızı
I_{inh}	İnhibitörlü ortamdaki korozyon hızı
IV	İnhibitör verimliliği
K	Adsorpsiyon denge sabitini
R_p	Polarizasyon direnci
T	Sıcaklık
β_a	Anodik reaksiyon Tafel eğimi
β_c	Katodik reaksiyon Tafel eğimi
θ	Yüzey kaplanma kesri
Θ	Yüzeyin kaplanma kesri
ΔE	Potansiyel farkı

Kısaltmalar	Açıklama
AA	Amino Asit
AC	Alternatif Akım Empedans Yöntemi
ADS	Adsorpsiyon

Kısaltmalar	Açıklama
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
D-VAL	D-Valine
D-PHE	D-Phenylalanine
DL-ASP	DL-Aspartic Acid
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
HCl	Hidroklorik Asit
HNO₃	Nitrik Asit
H₂SO₄	Sülfirik Asit
INH	İnhibitör
KI	Potasyum İyodür
L-ARG	L-Arginine
L-ASP	L-Aspartic Acid
L-ASN-OH·H₂O	L-Asparagine Monohydrate
L-LUE	L-Leucine
L-CYSTEINE HCL H₂O	L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat
L-CYS2	L-Cystine
L-MET	L-Methionine
MTI	Methionine
MPY	Kütle Kaybı (yılda mil olarak azalma mil/yıl)
NAC, AAC	N-Acetyl-L-Cysteine
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
SCE	Standart kalomel elektrot

1. GİRİŞ

Korozyon, genel anlamda metal ve alaşımlarının çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları sonucu bozunmaları ve doğada bulunan en kararlı hallerine dönme eğilimi davranışı içine girmeleridir.

Metaller içinde bulundukları ortam şartlarına bağlı olarak çevreleriyle reaksiyona girerek değişen oranlarda korozyona uğrarlar. Korozyonun neden olduğu hasarlar nedeniyle metaller zamanla kullanılamaz hale gelerek işletme dışı kalabilir ve sonuç olarak ekonomik kayıplar meydana gelir. Korozyon teknolojisi korozyon biliminden yararlanmaktadır ama birçok korozyon olayı halen tam olarak anlaşılamamıştır. Bu nedenle korozyon üzerine araştırmalar son yıllarda yoğunlaşmıştır.

Korozyonu önlemek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar arasında yaygın kullanılan yöntemlerden biri de metal yüzeyinde bir adsorpsiyon tabakası oluşturarak korozyonu yavaşlatan veya durduran inhibitörlerdir. İnhibitörler, korozif ortama eklendiğinde metal ile çevresi arasında oluşan reaksiyona etki ederek, reaksiyon hızını yavaşlatırlar. İnhibitörler olarak kullanılan aminoasitlerin çevreye ve sağlığa zarar vermemeleri, düşük konsantrasyonlarda yüksek verim sağlamaları ve ucuz olmaları onların kullanımlarını daha cazip hale getirmektedir.

Bu tezde yapılan deneysel çalışmalarda, daha önceki literatür çalışmaları incelenmiş ve çevreye zararı olmayan amino asitlerin korozyonu önlemek için etkili bir inhibitör olarak kullanılabileceğine karar verilmiştir. Bu amaçla 1050 çeliğinin asidik ortamdaki korozyonunu önlemek amacıyla hazırlanan kütlece %0,5'lik HCl (hidroklorik asit) ve kütlece %0,5'lik H₂SO₄ (sülfürik asit) çözeltisinde çeşitli amino asitlerle deneyler gerçekleştirilmiştir. Parametre olarak inhibitör derişimi ve sıcaklık değişimi seçilmiştir. Elektrokimyasal tekniklerden yararlanılarak inhibitörlü ve inhibitörsüz çözelti ortamındaki katodik ve lineer polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerden yararlanılarak korozyon hızları ve korozyon verimleri ölçülerek değişen koşullarda hangi inhibitörlerin daha verimli oldukları saptanmaya çalışılmıştır.

Arrhenius denkleminde yararlanılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Ayrıca, Adsorpsiyon izoterm grafikleri çizilerek inhibitörlerin hangi adsorpsiyon izotermine uyduklarına karar verilmiştir [1].

2. KURAMSAL TEMELLER ve LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Korozyon Tanımı ve Önemi

Metal ve alaşımlarının çoğunlukla sulu ve gaz ortamlardan oluşan çevreleri ile girdikleri elektrokimyasal ve kimyasal tepkimeler sonucu uğradıkları hasar, korozyon olarak adlandırılır.

Korozyon yavaş seyreden bir olay olduğundan zararlı sonuçlarının ortaya çıkması da uzun zaman almaktadır. Bu olgu, metalik yapıların tasarımında korozyonun göz ardı edilmesinin başlıca nedenlerinden biridir.

Sanayide kullanım alanı bulan metallerin büyük çoğunluğu atmosferik hava ve zeminin de kapsandığı çok farklı ortamlarda kararlılıklarını kaybederler. Altın ve platin dışındaki metallerin tamamı doğada oksitlenmiş halde bulunurlar. Çünkü metal ve alaşımlarının kararlı halleri olan bileşik hallerine dönme eğilimleri yüksek olduğundan kimyasal değişime uğrar ve bozunurlar. İçinde bulundukları ortamla reaksiyona girmeleri sonucu, dışarıdan enerji vermeye gerek olmadan, doğadaki durumlarına dönme eğilimleri korozyon olayının arkasındaki itici güçtür.

Korozyon doğrudan ürün kaybına yol açabildiği gibi (delinmiş depo veya borulardan örneğin petrol veya su kaybı), ürünü kirleterek (korozyon ürünlerinin ana ürüne karışması) kullanılmaz hale de getirebilir.

Emniyet faktörü korozyon açısından önem arz eden bir diğer etmedir. Örneğin, korozyonun neden olabileceği beklenmedik malzeme bozunmaları yüksek basınçlı kazan ve benzeri yapıların patlayarak çevresindeki canlı veya cansız yapılara zarar vermesine neden olabilir.

Korozyonun doğrudan ve dolaylı olarak yol açtığı ekonomik kayıplar, korozyonun önemini belirleyen en önemli göstergedir. Doğrudan kayıpların en önde gelen kaynağı korozyona karşı verilen savaşta başvuru olan önlemlerdir. Korozyona

dayanıklı malzemeler, yüzey kaplamaları, etkenliği azaltmak amacıyla saldırgan ortama yapılan ilaveler ve görevini yapamayacak derecede bozunmuş parçaların yenileri ile değiştirilmeleri bir anlamda korozyonun fiyatını oluşturmaktadır. Gerçekte, korozyon sanayide yatırım ve üretim maliyetlerini belirleyen başlıca etmenlerdendir. Bazı tahminlere göre, korozyonun bir ulusa maliyeti gayri safi milli hasılanın % 3,5 – 5,0'ine ulaşmaktadır. Türkiye için bu değerin % 4,5'dan daha az olmadığına ilişkin tahminler vardır.

Günümüzde yaşanan en önemli sorunlardan biri, korozyon ve doğurduğu sonuçlar hakkındaki bilgi yetersizliğinin endişe verici boyutta sürüp gitmesidir. Bu durumun düzeltilmesi gündeminizdeki en önemli konu olmalıdır. Açıktır ki, korozyona karşı verilecek uğraş, üniversiteler, endüstri, devlet ve sivil toplum örgütlerinin yer aldığı uyumlu bir yaklaşım içinde başarıya ulaşabilir. Korozyon çalışmaları ekonomik, güvenlik ve kaynakların korunması açısından önem kazanmaktadır.

Hızla büyüyen sanayi üretimiyle birlikte artan çevre kirliliği ve üretim güvenliği ilgili endişelerin giderek arttığı günümüzde, bilim adamları, araştırmacılar ve mühendisler düşen görev korozyonun etkin kontrolünü sağlayacak yeni ve verimli teknikleri geliştirip bu teknikleri sanayi üretiminde hayata geçirmektir [1, 2].

2.2. Korozyon Reaksiyonları

Bir korozyon olayının yürüyebilmesi için bazı temel koşulların bir araya gelmesi gerekir. Bu koşullar özetle şu şekilde sıralanabilir;

1. Anot ve katot bölgeleri olmalıdır.
2. Anot ve katot arasında potansiyel farkı olmalıdır (Bir boru hattı veya geminin dış yüzeyinde bu potansiyel farkını doğuran koşullar olabilir).
3. Anot ve katodu birleştiren elektronik iletken (ya da metalik iletken) bir yol bulmalıdır (Normal olarak bu boru hattının ya da geminin kendisidir).

Yani korozyon olayı, aralarında elektriksel ve elektrolitik temas ve potansiyel fark oluşmuş iki metalik bölge veya nokta arasında gerçekleşir. Bu bölge veya noktalardan potansiyel bakımından daha soy olanın yüzeyinde katodik reaksiyon, daha aktif olan diğer bölge veya noktada ise anodik reaksiyon meydana gelir.

Anodik Reaksiyonda, metal atomlarının negatif yük kaybederek pozitif yüklü metal iyonlarına dönüşürler. Bu olay metalin çözünmesine karşılık gelir (Eş. 2.1) ve sonuç olarak elektron üretilir. Anotta metal korozyona uğrayıp oksitlenir. Korozyon ve elektroliz olayları tersinir değildir. Bu nedenle tepkimeler bir okla “→” gösterilir.



Katodik Reaksiyonda ise metal iyonlarının redüklenmesine (indirgenme) karşılık gelir ve anodik reaksiyonda üretilen elektronlar harcanırlar.



Eş. 2.1 ve Eş. 2.3’deki reaksiyonlar sonucu meydana gelen elektrik akımı çözelti içinde iyonlarla ve metal içinden de elektronlarla taşınır. Denge halinde, bu eşitliklerde yürüyen reaksiyonlar karşılıklı olarak anot ve katot bölgelerini oluşturur. Bu iki bölge arasında son derece küçük bir potansiyel farkı etkisi ile denge akımı bir bölgeden diğerine akar. Oksidasyon yani korozyon reaksiyonu hızı, redüksiyon (bu durumda metal iyonlarının metal haline dönüşmesi) reaksiyon hızları birbirine tam olarak eşit olacaktır [3, 5].

Metalik korozyonda yürüyen çeşitli indirgenme reaksiyonları (Katodik tepkimeler) vardır. Bunların başlıcaları şu şekildedir;

Hidrojen çıkışı,



Asidik ortamlarda oksijen indirgenmesi,



Nötr veya bazlı ortamlarda oksijen indirgenmesi,



Metal iyonu indirgenmesi



Metal Çökmesi (Metal açığa çıkması)



En çok karşılaşılan katodik reaksiyon Eş. 2.4 ile gösterilen reaksiyondur. Çözelti hava ile temas halinde ise Eş 2.5 ve Eş 2.6 reaksiyonları ortaya çıkacaktır. Fakat oksijen indirgenmesi çok genel bir tepkimedir. Havaya değmekte olan herhangi bir çözelti içinde bu tepkime yürüyebilir. Metal indirgenmesi ise katodik reaksiyon olarak daha nadir görülür. Bu tür reaksiyonlara daha çok kimyasal proseslerde karşılaşılmaktadır. Hepsinin ortak yönü ise elektron tüketen reaksiyonlar olmalarıdır. Korozyon sırasında birden çok yükseltgenme ve indirgenme tepkimesi yürüyebilir. Ayrıca bir alaşım korozyona uğrayınca da zaman onun içinde bulunan metaller kendi iyonlarını oluşturarak çözeltiliye geçebilirler [1, 4].

Korozyon sırasında gerçekleşen anodik ve katodik reaksiyonlar karşılıklı olarak birbirine bağlıdır. Bu nedenle bu iki reaksiyondan birinin ortadan kaldırılmasıyla korozyonu azaltmak mümkündür. Aynı şekilde saf olmayan bir asit çözeltisinde bulunan iyonlar (Örneğin; Fe^{3+}) çözeltiliden uzaklaştırılabilirse çözelti daha az koroziv olur. Benzer şekilde ortamda bulunan havayı çözeltiliden uzaklaştırmakla oksijen indirgenme reaksiyonu bertaraf edilebilir ve korozyon hızı azaltılmış olur. İçinde hava çözülmemiş su veya deniz suyu gibi bir ortamda herhangi katodik reaksiyon olamayacağı için demir korozyona uğramaz [4].

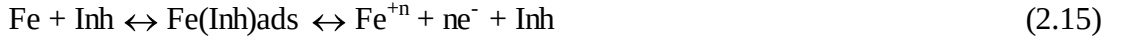
Çeliğin sülfürik asitli ortamda korozyon reaksiyonu da şu şekilde verilmiştir;



$(OH^-)_{ads}$ iyonları adsorbe sudan oluştuğu varsayımı yapılırsa,



Asit çözeltisi içinde inhibitör varlığı halinde çeliğin korozyon prosesinin aşamaları ise aşağıdaki gibidir [22];



2.3. Korozyon Türleri

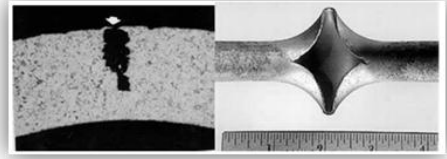
Farklı metaller içinde bulundukları ortamın özelliklerine göre çeşitli şekillerde korozyona uğramaktadırlar. Korozyon gözle görülebilir olabildiği gibi malzemenin içerisinde gözle görülmeden zarara yol açabilen şekilde de olabilmektedir. Bunlardan başlıcaları aşağıdaki gibidir:

- Homojen Dağılımlı (Genel-Uniform) Korozyon
- Galvanik (Metal Çifti) Korozyon
- Aralık (Crevice) Korozyonu
- Çukurcuk (Pitting) Korozyonu
- Taneler Arası (Intergranular) Korozyon (mikroskobik)
- Gerilmeli Korozyon Çatlama (Stress Corrosion Cracking)
- Çatlak Korozyonu
- Seçimli Aşınma (Selective Leaching&Parting) Korozyonu
- Erozyon Korozyonu
- Sürtünme (Fretting) Korozyonu
- Mikrobiyolojik Korozyon
- Hidrojen Hasarları-Hidrojen Kırılganlaşması

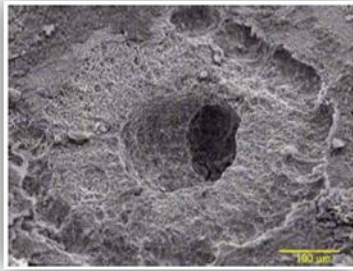
Korozyonun en bilinen şekli üniform korozyondur. Bu türde her noktada korozyon aynı şekilde yürür. Normal olarak korozyon olayının bu şekilde yürütmesi beklenir. Metal kalınlığı her noktada aynı şekilde incelir [3]. Şekil 2.1’de çeşitli korozyon türleri resimsel olarak verilmiştir.



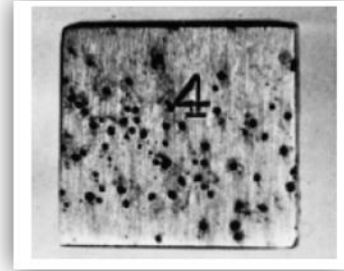
Farklı metallerin oluşturduğu *galvanik korozyon*



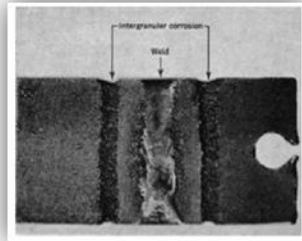
Metalde *çatlak korozyonunun oluşumu* ve *çatlak*



Paslanmaz çeliklerde çok sık rastlanan *pitting korozyonu*



304 tip bir paslanmaz çeliğin asidik bir ortamda korozyona uğraması (*Çukur korozyonu*)



Paslanmaz çeliğin kaynak bölgesinde *taneler arası Korozyonu*



Farklı görünümelerde *aralık korozyonu*

Şekil 2.1. Çeşitli korozyon türleri

Üniform korozyon olayı fazla tehlike oluşturmaz. Atmosferik korozyonda olduğu gibi metal kalınlığı her noktada aynı kalır ve malzeme hesaplanan ömrüne kadar dayanıklılığını korur. Üniform korozyonun yol açtığı metal kaybı diğer korozyon türlerine oranla yüksektir. Fakat en az korkulan korozyon türüdür. Diğer korozyon türlerinde yüzeyin bazı bölümlerinde korozyon hızı çok yüksek değerlere ulaşır. Bunun sonucunda o bölgeler beklenenden çok daha önce korozyon nedeniyle delinir ya da kırılır [3, 4].

Galvanik ya da metal çifti korozyonunda korozif ya da iletken bir ortama birbirine benzemeyen iki metal daldırılırsa aralarında genellikle bir potansiyel farkı doğar. Böyle iki metal birbirlerine bir iletkenle bağlandıkları zaman ya da başka türlü birbirlerine bağlanırlarsa bu potansiyel farkı altında elektronlar birinden diğerine doğru akar. Korozyona karşı dayanıklılığı az olan metalin korozyonu bağlanmamış duruma oranla genellikle artar ve daha dayanıklı olanın korozyonu azalır. Az dayanıklı metal anot, daha dayanıklı olan katot olur. Bu tip korozyonlarda katot ya hiç korozyona uğramaz ya da çok az korozyona uğrar. Elektrik akımı birbirine benzemeyen metallerle ilgili olduğundan bu tip korozyona bu ad verilmiştir.

Aralık korozyonu metal yüzeyindeki yarıklar, aralıklar içinde ya da metal yüzeyinde örtülmüş yerlerde şiddetli bir şekilde yerel korozyon olmasıyla gerçekleşir. Genel olarak dar bölgelerdeki durgun çözeltiler ile conta yüzeyleri, yüzeydeki birikintiler, cıvata ve perçin başlarının altındaki aralıklar ile ilgilidir.

Taneler arası korozyondaki durum, eğer alaşım korozyona uğruyorsa yüzeyin her yerinde aşınma genellikle aynı olur. Çünkü örgü sınırlarının korozyona yatkınlığı metalin diğer kısımlarından genellikle biraz daha büyüktür. Ama bazı koşullar altında tanelerin ara yüzeyleri tepkimelere çok yatkın olurlar. Bu durumun sonucunda da korozyon olayı gerçekleşir. Metaller kristaller halinde bulunurlar. Bu kristal yapıları metallerin taneler arasında ki korozyonunda etkilidir.

Çatlak korozyonundaki durum ise, metal yüzeyinde bulunan ince bir çatlak, dar bir aralık, cep veya iki levha arasında kalan boşluk içine çevrede bulunan elektrolitin

girmesi zor olduğundan bu dar alanlar durgun bir bölge oluşturmaktadır. Bu nedenle de bu bölgelerde korozyon hızı normal yüzeylere göre daha fazladır.

Korozyon sonucu metal yüzeyinde meydana gelen delikcikler ya da çukurcukların oluşmasıyla meydana gelen korozyon türü Çukurcuk (Pitting) korozyonudur. Karıncalanma olarak da bilinirler. Oluşan çukurlar büyük ya da küçük olabileceği gibi genellikle küçüktürler. Çukurlar birbirlerinden uzak olabilecekleri gibi birbirlerine yakın da olabilirler, eğer birbirlerine yakın olurlarsa pürüzlü bir yüzey görüntüsü verirler. Genel olarak çukurların çapları derinlikleri kadar ya da ondan küçüktür. Gizlice oluşan en yıkıcı korozyon türüdür. Çoğu kez çukurcukları bulmak onların küçüklükleri ve üzerlerinin korozyon ürünleri ile kapanması nedeniyle güç olur. Bu nedenle çukur sayısı ve derinliğini belirlemek son derece güçtür [1, 3].

2.4. Korozyondan Korunma Yöntemleri

Değişik ortam koşulları içerisinde bulunan metalik bir yapının korozyonunu önlemek ya da korozyon oranını azaltmak amacıyla alınabilecek önlemler 3 ana başlık altında toplanabilmektedir. Bunlar;

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

Katodik koruma metalleri korozyondan korumada kullanılan en etkili yöntemlerden biridir. Katodik koruma, korunacak metali oluşturulacak bir elektrokimyasal hücrenin katodu haline getirerek metal yüzeyindeki anodik akımların giderilmesi işlemidir. Temel ilkeleri elektrokimyasal korozyon teorisine dayanır. Buna göre bir

elektrokimyasal hücreden net bir akım geçtiğinde anotta oksidasyon reaksiyonu, katotta buna eşdeğer olacak şekilde redüksiyon reaksiyonu yürür. Böyle bir sistem içinde katot bölgesinde hiçbir korozyon reaksiyonu meydana gelmez. Bu teoriye dayanarak metalin yüzeyindeki anodik bölgeler katot haline dönüştürülerek korozyon olayı kesin bir şekilde önlenabilir. Boru hatları, gemiler, limanlar vb. toprak ve su gibi elektrolit ortamlarına gömülmüş ya da daldırılmış yapılara uygulanabilirler.

Anodik korumada aynı katodik koruma da olduğu gibi metale dıştan bir akım uygulanarak koruma sağlanır. Anodik koruma esas olarak bir pasifleştirme işlemi olarak kabul edilir. Bu nedenle ancak pasifleşme özelliği olan metallere uygulanabilir. Anodik olarak metali korumak için potansiyostat kullanılması gereklidir. Anodik korumanın başlıca üstünlüğü az akıma gereksinim duyar ve çok korozif ortamlara uygulanabilir. Koruyucu kaplama yapmak amacıyla kullanılan organik boya vb. boyalar ise korozyonu önlemek amacıyla kullanılan en basit ve en ucuz yöntemdir.

Korozyonu önlemek amacıyla kullanılan yöntemler arasında çevrenin değiştirilmesi veya korozif etkilerinin azaltılmasına en iyi örnek ise inhibitör kullanımıdır. İnhibitör kullanarak korozyon hızını çok düşük seviyelere indirmek mümkün olmaktadır [1, 3].

2.5. Korozyon İnhibitörleri ve Sınıflandırılması

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

İnhibitörler bir veya birkaç mekanizma aracılığı ile etki göstererek korozyonu önlemektedirler. Bunlardan başlıcaları;

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 şeklindedir [3, 6].

2.5.1. İnhibitörlerin sınıflandırılması

İnhibitörler etki ettikleri reaksiyonlara, etkime biçimlerine, inhibisyonun farklı şekilde gerçekleşmesine ve yapılarına göre sınıflandırılabilirler.

Etki ettikleri reaksiyona göre

Metal yüzeyinde kuvvetle tutunan inhibitörlerden bir bölümü anodik reaksiyonların, diğerleri de katodik reaksiyonların olduğu yerlerin yüzey alanını daraltarak korozyon olayını yavaşlatır.

Anodik İnhibitörler: Genel olarak anodik inhibitörler anyonlardır. Anyonlar anot bölgelerine doğru göç ederler, çoğu kez oksijenin de etkisiyle metali pasifleştirirler. Anodik inhibitörler genelde ortofosfat, silikat, nitrit ve kromat gibi inorganik özellikte olan inhibitörlerdir. Anodik tafel eğrisinin eğimini değiştirerek korozyon hızını azaltırlar.

Anodik inhibitörler çok etkin ve geniş çapta kullanılmakta iseler de, istenmeyen bazı özelliklere sahiptirler. İnhibitör miktarı yeterli olmadığı ya da giderek azaldığı zaman tüm anot yüzeyinin örtülemeyişi durumla karşılaşılır. Bunun sonucu olarak küçük anot ve büyük katot çifti durumu ortaya çıkar. Bu durum çok tehlikelidir ve çukur korozyonu gözlenir. Bu nedenle anodik inhibitörlere *tehlikeli inhibitörler* de denir. Anodik yavaşlatıcılar metalin korozyon potansiyelini soyaştırırlar ve büyük oranda

pozitif kaydırırlar. Anodik inhibitörlerin etki mekanizması iki şekildedir [2, 4, 7]. Bunlar oksitleyici olan ve olmayan anyonlar şeklinde aşağıdaki gibidir;

-Oksitlenme yoluyla pasifleşme sağlayan kromat, nitrit gibi *oksitleyici* anyonlardır. Eğer gerekli olan miktardan daha az inhibitör kullanılırsa, çukur tipi korozyona neden olabilirler.

-Metal ile birleşerek yüzeyde pasif bir film oluşturan fosfat, molibdat gibi *oksitleyici özelliği olmayan* iyonlardır. Eğer gerekli olan miktardan daha az inhibitör kullanılırsa çukur tipi korozyona neden olabilirler.

Ortofosfat ve silikatlar içinde bulundukları ortam içerisinde yeterli miktarda kalsiyum sertliği olması halinde koruyucu film oluşmasına yardım eden koruyucu film oluşturan anodik inhibitörlerdendir. Bu iki tür inhibitörden farklı olarak nitrit ve kromatlar yumuşak sularda etkindirler. Kromatlar çok etkin inhibitörlerdir. Çelik, bakır ve birçok metaller için suda iyi koruma sağlarlar [3, 7].

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 çözünmüş oksijen derişimi düşük olduğunda inhibitör ile pasifleştirme sağlamanın güçleştiği bilinmektedir [6].

Katodik İnhibitörler: Genel anlamda bu tür inhibitörler katyonlardır. Katot yüzeyine göç ederler. Kimyasal veya elektrokimyasal olarak çökerek yüzeyi yalıtırlar. Katodik tafel eğrisinin eğimini değiştirerek korozyon hızını azaltırlar.

Asitli çözeltilerde demirin çözünmesini engelleyen As^{3+} ve Sb^{3+} iyonlarının hidrojenin açığa çıkma tepkimesini engelledikleri sanılmaktadır. Katodik indirgemeyi denetleyen tepkime oksijenin indirgenmesi gibi başka bir tepkimeyse etkin değildir [4, 7].

Karbonat ve Çinko sülfatlarda katodik inhibitörler arasındadır. Katodik tepkime ürünü olan bazla birleşerek zor çözünen bileşiklere dönüşürler. Karbonatlar kalsiyum ile CaCO_3 , çinko sülfat ise Zn(OH)_2 çökeleği oluşturarak katodik reaksiyonları yavaşlatırlar [3, 7].

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 negatif değerlere kaydırır.

Karma inhibitörler: Çeşitli inhibitörlerin etkinliği oksijen ya da kalsiyum inhibitörleri ile daha çok artmaktadır. Araştırmalar iki inhibitörün birlikte eklenmesinin inhibitör etkisini artırdığını göstermiştir. Anodik ve katodik tafel eğrisinin eğimini değiştirerek korozyon hızını azaltırlar [1].

Bu tip karma inhibitörler çoğu kez kromat ya da nitrit gibi oksitleyici bir madde ile ortofosfat ya da silikat gibi çöktürücü bir maddeden oluşurlar. Örnek olarak otomobil radyatörlerinde en sık kullanılan nitrit + benzoat karışımı, tuzlu suda etkin olan kromat + ortofosfat karışımı verilebilir. Birçok durumda polifosfat + kromat karışımında olduğu gibi anodik ve katodik inhibitörler birlikte kullanılırlar [1, 4, 6].

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 tip inhibitörler arasındadır. Yüzeyde bir mikromet 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 [3, 9].

Korozif Tüketiciler (Oksijen bağlayıcılar): Adında da anlaşılacağı üzere bu tip inhibitörler elektrolit içerisindeki çözünmüş oksijeni bağlarlar ve sonuç olarak katodik reaksiyonu yavaşlatırlar.

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. Kapalı devre kazan sularında genel olarak hidrazin kullanılmaktadır [1, 3, 7].

Buhar fazı inhibitörleri (Gaz inhibitörler):

Uçucu korozyon inhibitörleri olarak da bilinirler. Organik adsorpsiyon tipi inhibitörlere çok benzerler ve çok yüksek buhar basıncına sahiptirler.

Bunun sonucu olarak metallerin atmosferik korozyonunu önlemek için kullanılabilirler. Ortamı bazikleştirerek korozyonu önlerler. Kullanılırken korunacak metalin yakınına yerleştirilirler. Süblimasyon ve kondanzasyon ile metal yüzeyine geçerler. Bu tür inhibitörler ancak kapalı sistemlerde etkilidirler.

Bu inhibitörler buhar basınçları yüksek olan alifatik ve siklik amin ve nitritlerdir. Nitrit iyonuna benzer şekilde pasifleşmeye neden olurlar. Morfolin ise bu tarz inhibitörler arasında nötralize etmek amacıyla kullanılır. Emdirilmiş ambalaj kağıtları korozyonunu azaltmak için paketlemede kullanılırlar [1, 3, 7].

Inhibisyonun farklı şekilde gerçekleşmesine göre

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

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

Adsorpsiyon yoluyla inhibisyon; Organik inhibitörlerde de olduğu gibi metal yüzeyinde adsorbe olunarak inhibisyon etkisinin gösterilmesidir (Bkz. Bölüm 2.8).

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

Adsorpsiyon inhibisyonunun ikinci mekanizması, metalin aktifliğini azaltarak, metal yüzeyinin tabiatının değişmesine dayanır [3, 4].

Çökelme yoluyla inhibisyon; Nötral çözeltiler içinde korozyon sonucu oluşan metal iyonları yüzeyde bir oksit veya hidroksit bileşiği halinde çökebilir. Bazı inhibitörler bu çökeltilerin metal yüzeyine sağlamca yapışmasına yardımcı olurlar. Böylece oluşan film çevreden metal yüzeyine olan oksijen difüzyonunu önler. Bu tip inhibitörler katodik inhibitör olarak kabul edilirler. Katodik reaksiyonlar sonucu genellikle hidroksil iyonları olduğundan katot bölgesi alkali özelliktedir. Alkali ortamda çökelek oluşturan birçok inhibitör vardır. Örneğin; çinko, magnezyum ve kalsiyum iyonları yüksek pH ortamında kolayca çökelti oluşturabilir [3].

Yapılarına göre

İnorganik inhibitörler: Bu inhibitörler çoğunlukla nötr elektrolitler için kullanılır ve anodik tepkimeye etki ederek metalin pasifleşmesini sağlarlar.

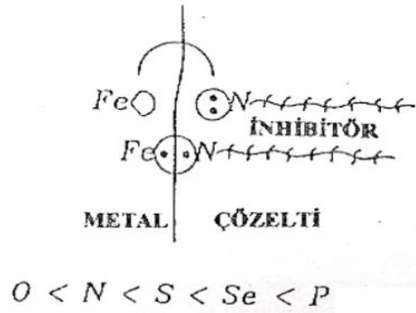
İnorganik inhibitörler arsenik, antimon gibi hidrojen aşırı gerilimi yüksek olan metallerin tuzlarıdır. Çoğunlukla nötr elektrolitler içinde kullanılırlar ve anodik reaksiyon üzerine etki ederek metalin pasifleşmesini sağlarlar.

NaCl'li bir ortamda, Sodyum silikatın, Seryum(III)'le çinkonun korozyonuna karşı kullanıldığı bir çalışmada çinkonun anodik ve katodik reaksiyonlarını $Zn(OH)_2$ ve silikatlardan oluşan koruyucu bir örtüyle koruduğu ve çok düşük $CeCl_3$ derişimlerinde dahi inhibisyonun %95,9 olduğu bildirilmiştir. Klorür iyonlarının varlığında, çinkonun çözünmesiyle oluşan $Zn^{+2} - Cl^- - OH^-$ kompleksinin görülmediği ve çinkonun anodik reaksiyonunu çinko ve sezyum silikatın metal yüzeyine çökmesiyle önlediği ileri sürülmüştür [6, 12].

Organik İnhibitörler(Pikling İnhibitörleri): Organik bileşikler adsorpsiyon inhibitörleri adı verilen inhibitörlerin büyük bir çoğunluğunu oluşturur.

Adsorpsiyon olayı, organik bileşiklerde bulunan ve elektronegatif özellikte olan bazı atomların metal tarafından elektron ortaklığı yapılarak yüzeyde tutunması ile meydana gelir. Böylece metal yüzeyi organik bir film ile kaplanmış olur.

Şekil 2.2'den görüleceği üzere inhibitör molekülünde bulunan bir azot atomunun demir metali ile yapmış olduğu elektron ortaklığı görülmektedir. Atomların metal yüzeyiyle bağ yapma gücünün artan oranla ifadesi Şekil 2.2'de görülmektedir [3].



Şekil 2.2. Bir organik inhibitörün metal yüzeyinde adsorpsiyonu [3].

Organik molekül içeren metal-çözelti arayüzeyinde, dört çeşit adsorpsiyon meydana gelebilir:

- 1) Yüklü metal ile yüklü moleküller arasında elektrostatik etkileşimler,
- 2) Moleküldeki ortaklanmamış elektron çiftleriyle metal arasındaki etkileşimler,
- 3) π -elektronlarının metal ile etkileşimi,
- 4) Tüm etkileşim türlerinin kombinasyonu [12].

İnhibitör ile metal yüzeyi arasında oluşan bağ yapısının özelliklerini belirleyen bazı unsurlar vardır.

Elektronik Karşılıklı Etkileşim Tipi; Fiziksel adsorpsiyon ve Kimyasal adsorpsiyon olmak üzere 2 türlü adsorpsiyon olabilir.

Fiziksel adsorpsiyonda Van der Waals kuvvetleri hakimdir. Kimyasal adsorpsiyonda ise çözelti adsorbe olan molekül veya iyonlar ile metalin kafes birimleri (atomlar, iyonlar) arasında gerçek bir yük transferi ya da yük ortaklanması olur (bkz. Sayfa 36).

Reversibilite; Fiziksel adsorpsiyonda yüzeye bağlanmış molekül veya iyonlar, bunları çözeltilerden uzaklaştırmakla, metal yüzeyinde de kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanmış türler daha kuvvetli bağlanmış olduklarından yüzeyden uzaklaştırılmaları zordur.

Bağ teşekkülünün kinetiği; Fiziksel adsorpsiyon hızlı bir şekilde gerçekleşir. Kompleks moleküllerin uygun bir yönelme yapması veya yüzeye nakledilmesi gibi durumlarda adsorpsiyonun hızlı bir şekilde gelişmesini sınırlamazlar. Fiziksel adsorpsiyon sıcaklıktan nispeten bağımsızdır. Kimyasal adsorpsiyon ise yavaş gelişen bir olaydır ve adsorpsiyon enerjisi fiziksel adsorpsiyona göre daha büyüktür [4].

Bağ teşekkül enerjisi; Fiziksel adsorpsiyonda düşük adsorpsiyon ısı, kimyasal adsorpsiyonda ise daha yüksek bir adsorpsiyon ısı söz konusudur.

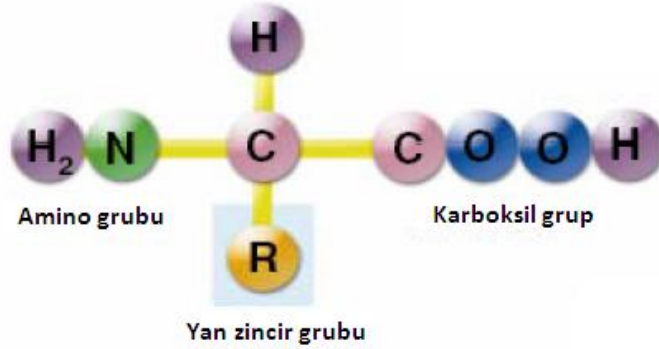
Kararlılık; Kimyasal adsorpsiyonda aynen bir kimyasal bağdaki gibi yük transferi söz konusudur. Bu yüzden bir kimyasal bağ anlamında kararlılık ortaya çıkar. Fiziksel adsorpsiyonda ise böyle kararlı bir durum yoktur.

2.5.2. Amino asitler

Yapılarında hem *amin* hem de *karboksil* fonksiyonel gruplarını içeren moleküllerdir. Aminoasitlerin kovalent bağlarla uç uca eklenmesiyle oluşturdukları kısa polimer zincirler "peptid", uzun polimer zincirler ise "polipeptid" veya "protein" olarak adlandırılırlar.

Sanayide kullanılan özellikle sülfid ve nitrit içeren anorganik inhibitörler bırakıldıkları ortamları zehirlenmekte ve ekolojik yapıyı bozmaktadırlar. Bu nedenle bu gibi inhibitörler doğaya bırakılmadan arıtma işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Fakat aminoasitlerin diğer inhibitörlere göre toksik olmamaları, ucuz olmaları, yüksek saflıkta elde edilebilmeleri, sulu ortamda tamamen çözülebilir olmaları nedeniyle korozyon inhibitörü olarak daha çok tercih edilmektedirler.

Amino asitlerin genel yapıları Şekil 2.3'te, deneyde kullanılan amino asitler ve yapıları ise Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Aminoasitlerin genel yapıları

Aminoasit denildiğinde genellikle aminoalkanoic asit tanımı akla gelir. Karboksilik asit (–COOH) ve amino (–NH₂) fonksiyonel grupları aynı tetrahedral karbona (alfa) bağlanmışlardır. Aminoasitten aminoasite değişen farklı amino grupları da aynı alfa karbonuna bağlanmışlardır [24].

Çözeltinin pH oranına göre amino asit katyonik, anyonik ya da nötral formlarda bulunabilir. Sulu asit çözeltilerinde aminoasitler katyon formlarında, amino grubun protonlanmış halinde bulunurlar. Karboksilik asit (–COOH) ve amino (–NH₂) grupları iyonlaşmaya meyillidirler. İyonlaşabilirliği gösteren iyonik denge reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



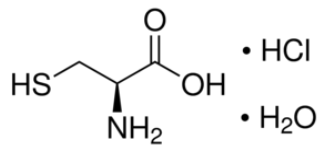
Denge reaksiyonları aminoasitlerin en az 2 asidik grup içerdiğini göstermektedir. Karboksilik grup amino gruba göre daha güçlü asittir [24].

2.5.3. İnhibitör etkinliğinin belirlenmesi

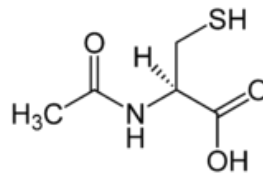
İnhibitör etkinliği, inhibitörün korozyon hızını azaltma derecesini gösteren bir ifadedir. İnhibitör etkinliği, inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda ölçülen korozyon hızı yardımıyla, Eş. 2.20 kullanılarak hesaplanabilmektedir.

Kullanılan amino asitler ve yapıları:

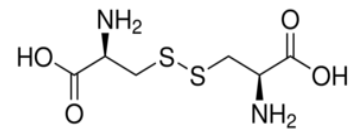
L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate



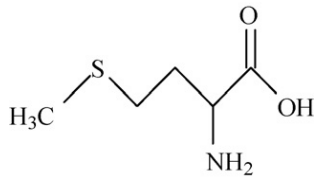
N-Acetyl-L-Cysteine



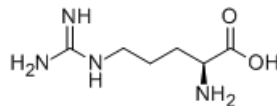
L-Cystine



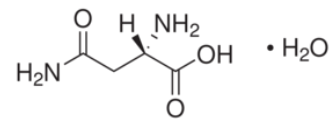
Methionine(L-Methionine)



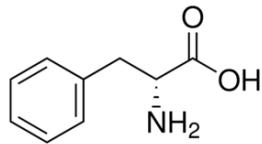
L-Arginine



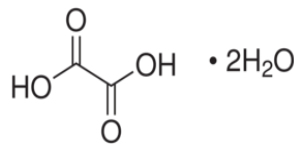
L-Asparagine Monohydrate



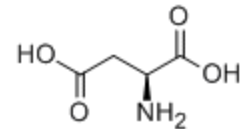
D-Phenylalanine



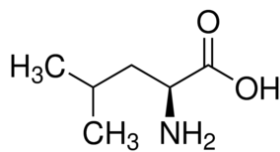
Oxalic Acid Dihydrate



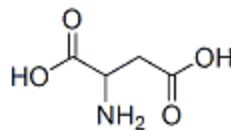
L-Aspartic Acid



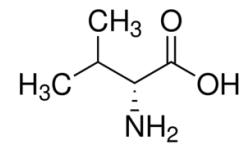
L-Leucine



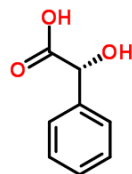
DL- Aspartic Acid



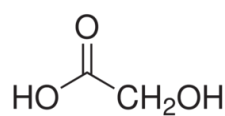
D-Valine



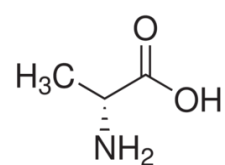
D-Mandelic Acid



Glycolic Acid



D-Alanine



Şekil 2.4. Kullanılan amino asitlerin yapıları

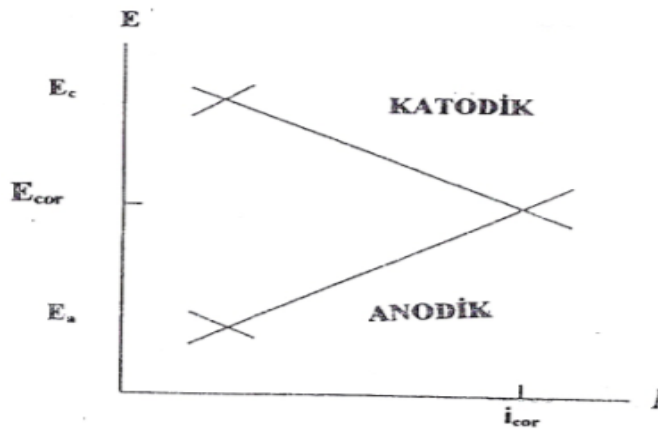
$$\% \text{İnhibitör Etkinliği} = \frac{i_0 - i_{inh}}{i_0} \times 100 \quad (2.20)$$

i_0 = İnhibitörsüz korozyon hızı

i_{inh} = İnhibitörlü korozyon hızı

2.5.4. İnhibitör etkisinin elektrokimyasal mekanizması

Sulu çözeltiler içinde yürüyen korozyon olayları incelenirken katodik ve anodik polarizasyon eğrilerinin çizilmesiyle elde edilen *evans diyagramı*ndan yararlanılır. Çizilen eğrilerin kesim noktası bize korozyon akımını verir. Sonuç olarak eğrilerin eğimi korozyon hızı üzerinde etkili olmaktadır. Bir korozyon hücresinin polarizasyon eğrileri Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.5. Bir korozyon hücresinin polarizasyon eğrileri (Evans diyagramı) [3].

Korozyon hücresinde anodik reaksiyon metalin çözünme reaksiyonu olarak tanımlanır [3].

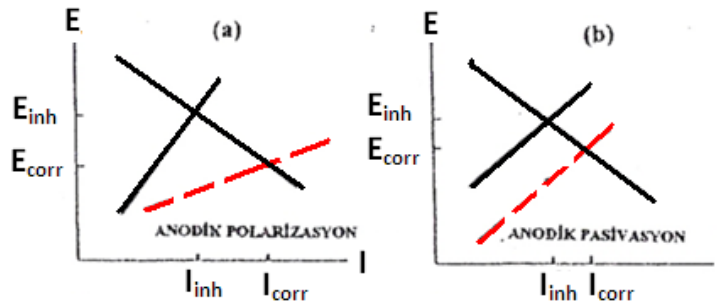


Katot reaksiyonu ise çözünmüş oksijen içeren nötral çözeltilerde oksijen indirgenmesi şeklinde olmaktadır [3].

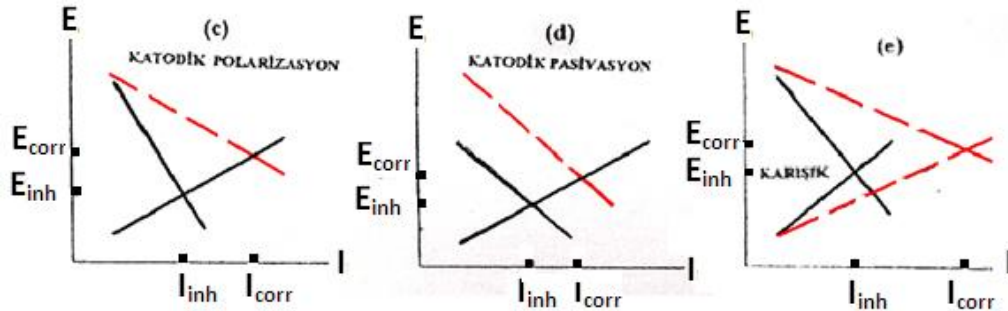


Şekil 2.6'den görüleceği üzere katodik ve anodik polarizasyon eğrilerinin kesim noktasında x ekseninden ölçülen değer korozyon akımını (i_{corr}), y ekseninden ölçülen potansiyel ise anotta ve katotta yürüyen bu iki reaksiyonun dengeye ulaşması ile oluşan denge potansiyeli olan korozyon potansiyelini (E_{corr}) göstermektedir.

Eş. 2.21 ve Eş. 2.22 reaksiyonları sonucu elde edilen grafiklerdeki eğrilerin polarizasyon biçimine göre korozyon hızı (i_{corr}) artar veya azalır [3]. Bu bize eğer bir şekilde polarizasyon eğrilerinin eğimleri değiştirilebilirse korozyon hızının da azaltılabileceğini gösterir. Bunu sağlamanın bir yolu elektrolit içerisine metale uygun inhibitör eklemektir. İnhibitör eklenmesiyle polarizasyon eğrilerin eğimleri artırılıp dikleştikçe korozyon hızı da azaltılabilmektedir. Şekil 2.6 ve Şekil 2.7'de katodik ve anodik polarizasyon eğrisinde çeşitli inhibitörlerin korozyon hızı üzerine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Anodik polarizasyon eğrisinde çeşitli inhibitörlerin korozyon hızı üzerine etkisi



Şekil 2.7. Katodik polarizasyon eğrisinde ve karma inhibitörlerde inhibitörlerin korozyon hızı üzerine etkisi

Şekil 2.6 ve Şekil 2.7’de korozyon hızı, inhibitör katılmadan önce i_{corr} olarak gösterilmiştir. İnhibitör eklenmesiyle oluşan yeni değer ise i_{inh} şeklindedir.

Şekil 2.6’de (a)’da anodik polarizasyon eğrisi eğimi artırılarak korozyon hızı azaltılmaktadır. I_{corr} değeri anodik polarizasyon eğrisinin eğimi daha dik hale geldiğinden korozyon değeri düşüş göstererek i_{inh} değerine düşmektedir.

Şekil 2.6’de (b)’da inhibitör katıldığı halde polarizasyon eğrisinin eğimi değişmemiştir. Fakat inhibitör anot yüzeyini pasifleştirmiş olduğu için, anot potansiyeli daha soy bölgeye doğru kaymaktadır. Bu durumda da korozyon hızında azalma meydana gelmektedir. Anodik inhibitör etkisi ile oluşan bu olayların her ikisinde de korozyon potansiyeli pozitif yöne kaymaktadır [3].

Şekil 2.7’de (c)’da katodik polarizasyon eğrisi eğimi artırılarak korozyon hızı azaltılmaktadır. I_{corr} değeri katodik polarizasyon eğrisinin eğimi daha dik hale geldiğinden korozyon değeri düşüş göstererek i_{inh} değerine düşmektedir.

Şekil 2.7’de (d)’de (b) grafiğine benzer bir durum yaşanmıştır. (c) ve (d)’de görülen her iki katodik polarizasyon eğrisinde de korozyon potansiyeli negatif yöne kaymış ve korozyon hızı azalmıştır. Şekil 2.7’de (e) grafiğinde ise, karma inhibitör adı verilen inhibitörlerde olduğu gibi anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin eğimleri artış göstermiştir.

2.6. Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri

2.6.1. 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. Kütle azalması metalin korozif ortamda kalma süresi ve yüzey alanının

büyüklüğü ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle, kütle kaybına bağlı korozyon hızı, birim alan başına birim zamanda kütle azalmasının olarak verilir [25, 26].

Bu yöntemde, kütle kaybı testleri için hazırlanmış ve yüzeyi temizlenmiş numune tartıldıktan sonra, korozi 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. Yöntemin dezavantajı uzun deney süreleri gerektirmesidir. Sağlıklı sonuçlar elde edilemediği gibi anlık korozyon hızları belirlenemez [11].

2.6.2. Elektrokimyasal yöntemler

Korozyona uğrayan metal üzerindeki anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımın ölçülmesi ile korozyonun derecesinin belirlendiği yöntemlerdir. Akım veya potansiyelden birinin kontrollü olarak değiştirilmesi ile akım – potansiyel eğrileri elde edilir.

Kütle kaybı yöntemi kullanılmayan sistemlerin korozyon hızların belirlenmesinde elektrokimyasal yöntemler kullanılır. Ölçümler kısa sürede elde edilir ve belirlenmesi zor olan düşük korozyon hızlarının doğru olarak ölçülmesi mümkündür.

Elektrokimyasal deneylerde küçük bir numune parçası kullanılarak korozyon konusunda pek çok bilgi edinilebilir. Ancak çizilen eğrilerin yorumlanması çok dikkatle yapılmalıdır.

Son zamanlara kadar korozyon hızının ölçülmesi kütle azalmasının belirlenmesine dayanıyordu. Bu yöntemle korozyon hızının belirlenmesi uzun zaman almaktadır ve ortalama hız verir. Son zamanlarda gelişen elektrokimyasal yöntemler sayesinde korozyon hızını ölçmek anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinden biri ya da ikisinin birlikte kullanılmasına dayanmaktadır [1, 3].

Korozyon olaylar bir tek çözünme tepkimesinden oluşmaz. Elektrot yüzeyinde birçok indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi birlikte yürür. Özellikle alaşımlar için bu tepkimeler daha çok karmaşıktır. Bu yüzden elektrokimyasal yöntemlerle korozyon olayı incelenirken tüm sistemin davranışını topluca gösteren karma potansiyel kuramından yararlanılır. Tek bir elektrokimyasal olayda, yükseltgenme akımının indirgenme akımına eşit olduğu potansiyele denge potansiyeli (E_d), iki veya daha fazla indirgenme ve yükseltgenme tepkimesinin birlikte yürüdüğü bir ortamda toplam indirgenme akımının toplam yükseltgenme akımına eşit olduğu potansiyele ise korozyon potansiyeli (E_{corr}) denir. Korozyon potansiyelinde net bir akım ölçülemez. Çünkü anodik reaksiyon hızı, katodik reaksiyon hızına eşittir ve net bir akım oluşmaz. Toplam anodik akım, toplam katodik akıma eşit olduğundan bu akım okunmaz. Bu nedenle deneysel yöntemlerden biri olan tafel ekstrapolasyonu gibi yöntemlerde bazı bilgilere ulaşabilmek için tafel bölgesinin çizgisel kısmı, korozyon potansiyeline ekstrapole edilir. Korozyon akımının elektrodun yüzey alanına bölünmesiyle elde edilen akım yoğunluğu olan ve doğrudan ölçülmeyen bu akıma korozyon akımı (i_{corr}) denir.

Elektrokimyasal olarak korozyon hızının tayininde kullanılmakta olan yöntemlerin aşağıdaki koşulları sağlaması halinde doğru sonuç verebileceği göz önünde tutulmalıdır.

- 1.Elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyon aktivasyon kontrolünde olmalıdır.
- 2.Elektrolit içinde direnç düşüşü olmamalı, elektrot yüzeylerinde kabuklaşma meydana gelmemelidir.
- 3.Konsantrasyon polarizasyonu söz konusu olmalıdır.
- 4.Korozyon potansiyeli her iki reaksiyonun tersinir potansiyellerinden yeteri kadar uzak olmalıdır.
- 5.Metalik yüzey üzerinde katodik ve anodik bölgeler birbirinden ayrı olmayıp, bütün metal aynı anda hem anot hem de katot olmalıdır.
- 6.Elektrot yüzeyinde bir başka kimyasal reaksiyon meydana gelmemelidir.

Elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen akım-potansiyel eğrileri, galvanostatik ve potansiyostatik yöntem adı verilen metodlarla elde edilmektedir [27].

2.7. Akım Potansiyel Eğrilerini Elde Etme Yöntemleri

2.7.1. Galvanostatik yöntem

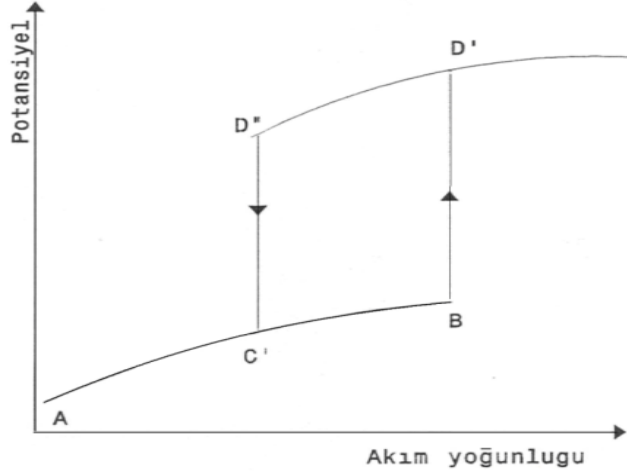
Polarizasyon eğrilerinin elde edilmesinde yakın zamana kadar galvanostatik yöntem kullanılmaktaydı. Bu yönteme göre anodik ya da katodik polarizasyon eğrisi elde edilmek üzere incelenen metal anot olarak bağlanarak belirli bir akım, R direnci değiştirilerek bu elektroda uygulanır ve onları karşılayan potansiyeller yüksek dirençli bir voltmetre ile ölçülür [1]. Başka bir deyişle, yöntemde değişen akıma göre çalışma elektrodunun potansiyelinde gözlenen değişim incelenmektedir. Galvanostatik yöntemde galvanostat adı verilen cihazlar kullanılır. Akım – potansiyel eğrilerinin elde edilmesi ise yarı kararlı ve kararlı galvanostatik yöntem olmak üzere başlıca iki yöntemle yapılır.

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

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

Her farklı akım değerine karşılık gelen bir potansiyel vardır. Uygulanan akım yoğunluğu aktif – pasif dönüşüm için geçerli olan kritik akım yoğunluğuna ulaştığında potansiyel, ani bir değişimle transpasif bölgeye kaydığından dolayı (Şekil 2.8) transpasif bölgenin başladığı nokta olan çukur oluşma potansiyeli güvenilir bir şekilde elde edilememektedir. Bu yüzden pasif bölgede metalin durumu

incelenemez. Fakat akım potansiyel eğrisinin aktif ve transpasif bölgesini izlemek mümkün olmaktadır [6]. Galvanostatik yöntemle elde edilen akım potansiyel eğrisi Şekil 2.8’da verilmiştir.



Şekil 2.8. Galvanostatik yöntemle elde edilen akım potansiyel eğrisi

2.7.2. Potansiyostatik yöntem

Polarizasyon eğrilerini elde etmek için geniş ölçüde potansiyostatik yöntem kullanılmaktadır. Potansiyostatlar bir yandan elektroliz devresine akım veren bir elektrik kaynağıdır. Diğer yandan elektroliz hücresinde söz konusu metalin potansiyelini önceden belirlenen bir değerde tutmak için gereken akım şiddetini özel düzenleyici aracılığıyla ayarlarlar.

Bu yöntemde potansiyel belirli bir hızla değiştirilip, akımın değişimi gözlenerek akım-potansiyel eğrileri elde edilir. Polarizasyon eğrileri elle çizilebildiği gibi otomatik kaydedicilerle de çizilebilir [1, 3].

Potansiyostatik yöntem: Potansiyel belirli bir hızla değiştirilerek, beklemeden akım değerleri alınır. Potansiyelin sürekli değişimiyle akım değeri ölçülür. Potansiyel aralığı taranırken 1 mV/dk, 50 mV/dk, 1000 mV/dk gibi geniş aralıklarda, elde edilmek istenen hassasiyete göre taramalar yapılabilmektedir. Her potansiyel basamağında dengenin kurulması için yeteri kadar beklenmediğinden potansiyostatik

yöntemde elektrokimyasal denge kurulamamaktadır. Kısa sürede sonuç alındığından daha çok tercih edilirler.

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

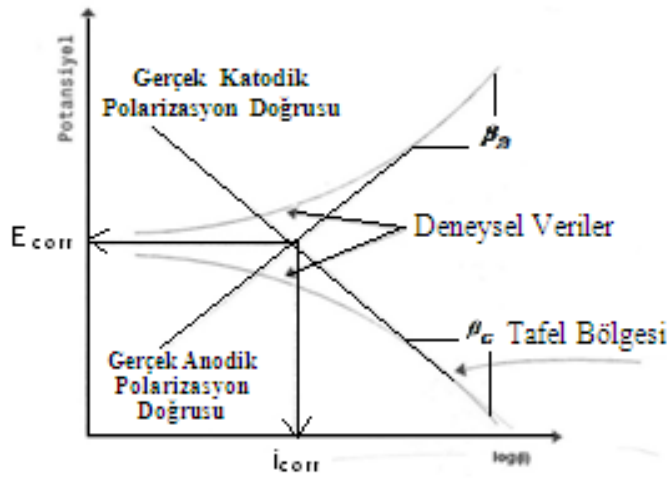
Kararlı potansiyostatik yöntem; Potansiyel belirli miktarlarda değiştirilerek, akım sabit kalıncaya kadar beklenir. Akım sabit kalınca potansiyel tekrar arttırılır. Bu yöntem yarı kararlı yöntemin yavaşlatılmış biçimidir. Bu yöntemde uygulanan her potansiyelde yeteri kadar beklendiğinden, potansiyel yavaş bir şekilde değiştirildiğinden denge tam olarak kurularak pasifliğin değişimini diğer yöntemlere daha ayrıntılı şekilde incelemek mümkündür.

Karma potansiyel kuramı korozyon hızı belirlenmesi için uygulanan 3 yönteme temel oluşturur. Bunlar;

- 1.Tafel ekstrapolasyonu yöntemi
- 2.Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi
- 3.Lineer polarizasyon yöntemi ya da polarizasyon direnci yöntemi [1, 6].

Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi

Bu yöntemde korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik tafel eğrileri deneysel olarak belirlenir. Bunların çizgisel kısımları uzatılarak kesim noktalarından o sistem için korozyon hızı i_{corr} ve korozyon potansiyeli E_{corr} belirlenir [1]. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri grafiği Şekil 2.9'de verilmiştir.



Şekil 2.9. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri [21].

Katodik Polarizasyon Eğrisinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi

Bu yöntemde polarizasyon eğrisi yalnız katodik dal için elde edilir. Katodik polarizasyon eğrisi tercih edilir, çünkü ölçülmesi daha kolaydır.

Platin gibi inert bir metalden yapılan yardımcı elektrot aracılığıyla deney elektroduna katodik akım verilir. Devreden geçen akım bir ampermetre yardımıyla ölçülür. Bu ölçümler basit galvanostatik yöntemle yapılamaz bu nedenle potansiyostatik yöntem tercih edilir.

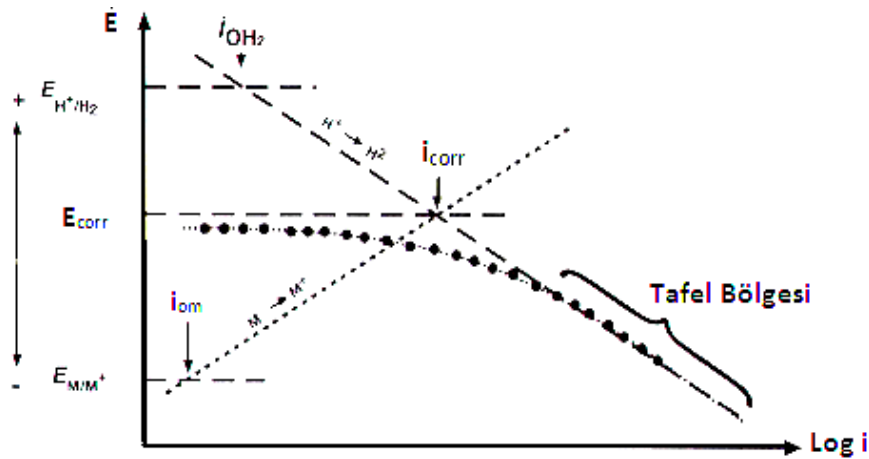
Eğri küçük akımlarda çizgisel değildir ama yüksek akımlarda yarı logaritmik çizimde çizgisel olur. Uygulanan katodik akım indirgenme olayını karşılayan akımla yükseltgenme ya da çözünme olayını karşılayan akım arasındaki farka eşittir. Yüksek akım yoğunluklarında uygulanan akım gerçek uygulamada katodik akıma yaklaşır, çünkü ilgili anodik akım ihmal edilebilir.

Şekil 2.10'den de görüleceği üzere oldukça yüksek akım yoğunluklarında, uygulanan akım yoğunluklarının hidrojen çıkışı akım yoğunluğuna gerçekte özdeş olduğunu göstermektedir. Bu tip polarizasyon ölçülerinden yararlanarak korozyon hızı belirlemek için Tafel bölgesinin çizgisel kısmı, korozyon potansiyeline ekstrapole

edilir. Korozyon potansiyelinde hidrojen çıkış hızı, metalin çözünme hızına eşittir. Bu nokta sistemin akım yoğunluğu ile belirtilen i_{corr} korozyon hızını karşılar.

İdeal koşullar altında Tafel ekstrapolasyon yönteminin duyarlılığı kütle azalması yöntemine eşittir ya da ondan büyüktür. Bu teknik ile çok küçük korozyon hızlarını belirlemek ve sistemin korozyon hızını sürekli olarak denetlemek mümkün olacaktır.

Yöntemde kısa sürede sonuç alabilmesine ve duyarlılık derecesinin yüksek olmasına rağmen yöntemin uygulamasında sınırlamalar vardır. Yöntem yalnız bir indirgenme reaksiyonu içeren sistemlere uyulanabilmektedir. Çünkü birden çok indirgenme olayının yürüdüğü sistemlerde Tafel bölgesinde sapma olur. Özetle, katodik polarizasyon eğrisi Tafel bölgesinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu çok yararlıdır ve özellikle direnç polarizasyonu nedeniyle anodik tafel eğrisi elde edilemiyorsa korozyon hızının çabuk belirlenmesinde kullanılabilmektedir. Şekil 2.10 oldukça yüksek akım yoğunluklarında, uygulanan akım yoğunluklarının hidrojen çıkışı akım yoğunluğuna gerçekte özdeş olduğunu göstermektedir. Bu tip polarizasyon ölçülerinden yararlanarak korozyon hızı belirlemek için Tafel bölgesinin çizgisel kısmı, korozyon potansiyeline ekstrapole edilir. Korozyon potansiyelinde hidrojen çıkış hızı, metalin çözünme hızına eşittir ve bu nokta, sistemin akım yoğunluğu ile belirtilen korozyon hızını (i_{corr}) karşılar [1]. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu [49].

Lineer Polarizasyon Direnci Yöntemi

Korozyona uğrayan bir metalin düşük aşırı gerilimlerde potansiyeli ile uygulanan dış akım arasında lineer bir bağıntı olması bir yöntemin genel ilkesini oluşturmaktadır. E-i doğrusunun korozyon potansiyeline yakın olan bölgedeki eğimi polarizasyon direnci (R_p) olarak adlandırılır.

Korozyon potansiyeli dolaylarında (korozyon potansiyelinin 10 mV altı ve üstü) korozyon akımı, elektrot potansiyelinin lineer bir fonksiyonudur. Aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen bir sistemde korozyon potansiyeli dolayında uygulanan Δi akımı etkisiyle oluşan ΔE potansiyel farkı arasında Eş. 2.23’de gösterildiği gibi bir çizgisel bağıntı bulunmaktadır [1, 6].

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,3(i_{corr})(\beta_a + \beta_c)} \quad (2.23)$$

Eşitlikte ;

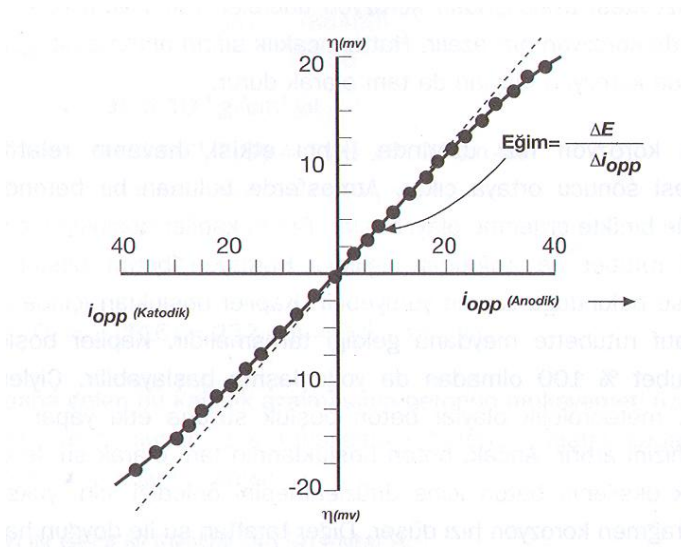
i_{corr} = korozyon akım yoğunluğu

β_a, β_c = anodik ve katodik reaksiyonların Tafel sabitleri

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

Bu çizgisel bağıntı en çok ± 10 mV’a kadar uygulanabilmektedir. Genel olarak 7 mV’dan sonra çizgisellikten sapmalar görülecektir [1]. Yöntem hem alternatif akım hem de doğru akım tekniğine uygulanmaktadır. Doğru akım tekniğinde, karşılaştırma elektrodu tekniği, birbirine benzer metallerden yapılmış iç elektrot tekniği, en çok 2 özdeş elektrottan yapılmış elektrot teknikleri gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır.

Anodik ve katodik reaksiyonların Tafel eğimleri bilindiği takdirde Eşitlik 2.23’ten yararlanılarak $\Delta E / \Delta i$ ’ler yardımıyla korozyon hızı hesaplanabilir. Polarizasyon direnci eğrisi Şekil 2.11’de verilmiştir.



Şekil 2.11. Polarizasyon direnci eğrisi [6].

Tafel ekstrapolasyon yönteminin dezavantajları lineer polarizasyon direnci yöntemiyle giderilebilir. Polarizasyon direnci yönteminin uygulanması kolaydır, kullanılan aygıtlar diğer yöntemlere oranla daha ucuza sağlanabilir. Belirlenmesi kolay olmayan çok küçük korozyon hızları (1mpy'ye kadar) ölçülebilir. Salt korozyon hızı söz konusu değilse, bağlı korozyon hızı söz konusu ise bu yöntemle çok duyarlı sonuçlara ulaşılabileceği görülmüştür. Bu yöntemle prosesin her noktası dışardan kontrol edilebilir.

Avantajları olduğu kadar dezavantajları da olan bir yöntemdir. Bu yöntem ancak iletkenliği yüksek olan elektrolitler için uygulanabilir. Deney ile elde edilen polarizasyon direncinden korozyon hızına geçebilmek için ayrıca tafel sabitlerinin de bilinmesi gerekir. Bu sabitler her elektrolit için farklıdır. Bu nedenle elektronik ölçüm yapan cihazların elektrolit cinsi değişikçe yeniden kalibre edilmesi gerekir [1, 3].

Alternatif Akım Empedans Yöntemi (AC)

Son yıllarda geniş kullanım alanı bulan alternatif akım empedans ölçme tekniği ile de korozyon hızı belirlenebildiği gibi, kaplamaların korozyon direnci, dielektrik

ölçümleri, elektro organik sentezde adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmaları saptanabilir. AC yöntemi ile korozyon hızının bulunmasının esası Stern – Geary eşitliğindeki (Eş. 2.24) 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 [27]. Eşitlikteki R_p polarizasyon direnci düşük ve yüksek frekanslarda ölçülen empedanslar arasındaki farktır.

$$i_{corr} = \frac{\beta a \times \beta c}{2,3(\beta a + \beta c)} \times (1/R_p) \quad (2.24)$$

2.8. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması ya da maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasıyla iyon ve moleküllerin bir maddenin yüzeyine tutunması olayı şeklinde birçok tanımı bulunmaktadır. Bahsedilen ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya bir başka sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilir.

Adsorpsiyon işleminde adsorplanan türlere yani yüzeye tutunan maddelere adsorban yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise adsorbenttir. Diğer bir anlamıyla tutan maddedir. Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi, adsorban ve adsorbentin etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlıdır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler. İyi bir adsorbentin temel özelliği ise birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır.

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 tepkimelerdeki en önemli basamak adsorpsiyon kademesidir [6].

Adsorplanacak maddenin molekül yapısı başta olmak üzere, molekülü oluşturan grupların yeri, adsorbe olan maddenin çözeltideki çözünürlüğü, adsorbe olan partikülün molekül büyüklüğü, adsorbanın yüzey alanı, ortamdaki maddelerin karşılıklı temas süreleri, ortam koşulları (sıcaklık, pH), karıştırma hızı gibi özellikler adsorpsiyonun derecesini etkilemektedir.

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

Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası (metal yüzeyi ile çözeltideki yüklü tanecikler) düşük çekim (elektrostatik çekim) gücünden veya Van der Waals kuvvetlerinden meydana gelmektedir. Bu kuvvetler zayıflardır. Bu yüzden fiziksel adsorpsiyonla adsorban yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinin belirli bir yerine bağlanmamıştır ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir. Eğer metal yüzeyi pozitif yüklü ise negatif yüklü taneciklerin adsorpsiyonu kolaylaşır. Pozitif yüklü tanecikler de negatif yüklü diğer taneciklerle, örneğin metal yüzeyine adsorplanmış asit anyonu ile birlikte hareket ederek pozitif yüklü metal yüzeyini koruyabilir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlü olup, denge çok kolay kurulmaktadır. Düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir, adsorplanmış mol başına 10 kcal kadardır ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır [5, 29, 30].

Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür. Fiziksel adsorpsiyon ısının artırılması veya basıncının düşürülmesiyle kolaylıkla geriye döndürülebilir. Adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler. Fiziksel adsorpsiyon tersinir ve konsantrasyonun düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılır [31, 32].

Kimyasal adsorpsiyon (Chemisorption) veya aktive edilmiş adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları (metal yüzeyi ile inhibitör molekülleri) arasındaki yük paylaşımı ya da yük transferi gibi gerçek bir reaksiyondan meydana gelir. Elektron transferi düşük enerjili ve boş orbitalleri olan geçiş metalleri ile serbest elektronlara sahip atom ya da atomlar içeren organik moleküllerin varlığında gerçekleşebilir. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorban arasında genellikle kovalent bağ olan kimyasal bağlanma vardır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Yüksek sıcaklıkta kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir. Oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Çoğu zaman kimyasal adsorpsiyon, katının bütün yüzeyinde olmayıp aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini göstermektedir [5, 33].

Kimyasal adsorpsiyon belli bir aktivasyon enerjisini gerektirir ve bu sebeple yavaş bir süreçtir. Bunun yanı sıra Van der Waals adsorpsiyonu hiç aktivasyon enerjisi gerektirmez ve bu sebeple kemisorpsiyondan daha hızlı bir şekilde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Fakat yüksek sıcaklıklara ısıtma ile molekül ayrılması sağlanır.

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

Artan sıcaklık ile fiziksel adsorpsiyonun hızı hızlı bir şekilde azalırken, kimyasal adsorpsiyon ise adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır. Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon olayı genellikle sıcaklık yükseltilmesi ile azaldığı halde, kimyasal adsorpsiyon, adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalma gösterebilir [31, 33].

Ayrıca inhibitör içeren bir ortamda belirlenen aktivasyon enerjisi (E_a) değeri inhibitör içermeyen ortamda belirlenen aktivasyon enerjisi değerine kıyasla daha yüksek ise; bu durum inhibitör moleküllerinin yüzeye fiziksel adsorpsiyonları ile ilişkilendirilir. Adsorplanmış inhibitör molekülleri metal yüzeyindeki aktif bölgeleri perdelemektedir. Eğer inhibitör içeren bir ortamda belirlenen E_a değeri inhibitör içermeyen ortamda belirlenen E_a değerine kıyasla daha düşük ya da değişmiyor ise bu durum inhibitör moleküllerinin yüzeye kimyasal adsorpsiyonları ile ilişkilendirilmiştir. Çünkü moleküldeki enerjinin bir kısmı kimyasal reaksiyon için kullanılmaktadır [43].

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

- 1-) Yüklü metal ile yüklü moleküller arasında elektrostatik etkileşimler,
- 2-) Moleküldeki ortaklanmamış elektron çiftleriyle metal arasındaki etkileşimler,
- 3-) π -elektronlarının metal ile etkileşimi ve metaldeki boş d orbitali,
- 4-) Tüm etkileşim türlerinin kombinasyonu [22].

2.8.1. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon olayı bir denge reaksiyonundan oluşmaktadır. Bu olay sırasında oluşan adsorpsiyon dengesi ise adsorpsiyon izotermi adı verilen bağıntılarla ifade edilebilmektedir. Adsorpsiyon izotermi adsorbanın birim kütlesine adsorbe olan madde miktarıyla dengedeki çözelti konsantrasyonu veya denge basıncı arasındaki ilişkiyi temsil eder.

Çözelti belirli bir miktardaki adsorbent ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorplayıcı yüzeyindeki konsantrasyonla dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki konsantrasyonu sabit kalır. Bir adsorbent ile adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun fonksiyonu olarak ifade edilir. Sabit sıcaklıkta denge durumunda çözeltide kalan çözünen konsantrasyonuna karşı, birim adsorbent

ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek *adsorpsiyon izotermi* adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir.

Adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğunun belirlenmesi için inhibitör derişimi (C) ile yüzeyin kaplanma kesri (Θ) arasındaki bağıntının bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon izotermi çizilirken öncelikle kaplanma kesri hesaplanır. Kapanma kesri, inhibitörün koruma yüzdesine eşit alınarak, inhibitörün adsorplandığı metal yüzeyinde korozyon tepkimelerinin durduğu kabul edilmektedir. Metal yüzeyinde inhibitif anyonla kaplanma kesri Eş. 2.25 yardımıyla ifade edilebilir [29].

$$\theta = 1 - \left[\frac{i_{\text{inhibitörlü}}}{i_{\text{inhibitörsüz}}} \right]_{\text{sabit E}} \quad (2.25)$$

Eş. 2.25’de “i” simgesi korozyon akımını ifade etmektedir. Deneysel olarak inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlardan elde edilerek hesaplanan korozyon akımı değerleriyle θ değeri bulunur, sonrasında adsorbsiyon izotermi bağıntılarından yararlanılarak inhibitörün adsorpsiyonunun hangi izoterme daha iyi uygunluk gösterdiğini belirlemek amacıyla deneysel veriler izoterm denklemlerine uygulanır.

Adsorplanan her madde inhibitör değildir. Metal yüzeyindeki etkilerine göre inhibitör veya katalizör olabilirler. İnhibitör olarak etkiyen maddeler çoğunlukla metal yüzeyinde adsorplanarak etkileşime geçerler. Adsorplanan maddelerin metal yüzeyindeki genel etkileri şu şekilde olabilir;

1.Kapatma Etkisi; Yüzeyde kapatma etkisi yapabilirler. Adsorplanan madde yüzeyi kapatarak korozyon tepkimelerinin gerçekleştiği aktif yüzeyi küçültür. Kapatma olayı ya adsorplanan madde yüzeyin tamamına yakın kısmını kapatarak kapatma kesri ($\Theta \approx 1$) yüzeydeki reaksiyonların hızı yavaşlama şeklinde olur ya da yüzeyin küçük bir kısmının kapatılmasıyla da ($\Theta \ll 1$) yüzeydeki aktif noktaların kapatılmasıyla reaksiyon hızının ve korozyon hızının yavaşlamasıyla olur.

2.Aktiflik; Adsorplanan madde, yüzeyi aktif hale getirebilir veya kendisi aktif olabilir. Kapatılmamış yüzeyde elektrot tepkimeleri sürebileceği gibi, kapatılmış yüzeyde adsorplanan maddenin anodik yükseltgenmesi veya katodik indirgenmesi de olabilir. Ya da kapatılmış yüzeyde normal elektrot tepkimeleri sürebilir. Bu durumlarda adsorplanan maddenin korozyon hızını yavaşlatıp yavaşlatmadığını anlayamayabiliriz, çünkü meydana gelen akım yan tepkimelerden ve elektrot tepkimelerinden meydana gelmiştir ve inhibitör olabileceği gibi katalizörde olabilme ihtimali vardır.

Belli bir şarttaki izoterm bir modele uyarken başka şartlarda ise bu modele uymamaktadır. İnhibitörün yapısı ve derişimine bağlı olarak Freundlich, Langmuir, Temkin, Frumkin, Hill de Boer, Flury - Huggins ve Parson gibi birçok adsorpsiyon izotermi geliştirilmiştir. Korozyon reaksiyonlarında en genel kullanım gören izoterm Langmuir ve Freundlich denklemleridir [4, 24].

Langmuir İzotermi

Langmuir izotermine göre, adsorbent üzerinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge mevcuttur. Adsorpsiyon tek tabaka şeklinde oluşur, adsorpsiyon için uygun olan aktif bölge sınırlıdır. Oluşan film monomolekülerdir. Adsorpsiyon tersinirdir ve denge koşullarına ulaşıldığı kabul edilir. İzoterm göre maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan hiçbir molekülün hareket etmediği doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.

Katı yüzeyinde heterojen bölgeler bulunmaz. Adsorpsiyon hızı adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbentin örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılıdır. Eşitlik (2.26)'daki gibi ifade edilir;

$$\theta = \frac{q_0 C}{K + C} \quad (2.26)$$

Diğer izotermeler Langmuir adsorpsiyon izotermine benzemektedir. Bazı yeni terimler ve katsayılar eklenerek türetilmişlerdir.

Freundlich İzotermi

Yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşmelerin meydana gelebileceği göz önüne alınarak türetilen bir diğer izoterm Freundlich izotermidir. Adsorbanın (metal yüzeyinin) değişik adsorpsiyon potansiyellerinde heterojen bir yüzeye sahip olduğu kabul edilmiştir. Bu izoterme göre belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı önce hızla artar. Daha sonra adsorban yüzeyinin adsorplanan maddenin molekülleriyle dolmasıyla daha yavaş artış gösterirler.

Freundlich eşitliği ampirik temellere dayanmaktadır. Eş. 2.27'deki gibi ifade edilir [35].

$$\theta = K C^n \text{ veya } \log \theta = \log K + n \log C \quad (2.27)$$

Temkin İzotermi

Temkin izotermi yüksüz moleküllerin heterojen yüzeye kimyasal adsorpsiyonunu karakterize eder. Adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimler söz konusudur. Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısı dikkate alınarak geliştirilmiştir. Eşitlik (2.28)'deki gibi ifade edilirler.

$$\theta = \frac{1}{2,303 f} \log \frac{1 + aC}{1 + aC \exp(-f)} \quad (2.28)$$

Frumkin İzotermi

Frumkin adsorpsiyon izotermi Langmuir izotermine bir uzantısıdır. Adsorplanan moleküllerin birbirleriyle etkileştiği, yeni moleküllerin adsorpsiyonunu itme ve çekim

kuvvetleriyle etkilediğinden bahseder. Eş. 2.29'daki gibi gösterilirler.

$$\frac{1}{1-\theta} \exp(f\theta) = KC \quad (2.29)$$

Parson İzotermi

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

Hill de Boer İzotermi

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp \frac{\theta}{1-\theta} (f\theta) = KC \quad (2.31)$$

Flory – Huggins İzotermi

$$\text{Log}(Q/C) = \text{Log } xK + x \text{Log } (1-\theta) \quad (2.32)$$

$\text{Log}(Q/C) - x \text{Log}(1-\theta)$ değişimi, eğimi x ve kayması (xK) olan bir doğruyu ifade eder.

Genel olarak eşitliklerde;

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

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

x = Bir inhibitör molekülü ile yer değıştiren adsorbe su molekülü sayısı,

f = kaplama kesrine ve adsorplanan madde miktarına bağlı serbest enerji parametresi,

K , adsorpsiyon denge sabitini, a , n , q_0 , K ise diğer sabitleri ifade etmektedir.

2.9. Aktivasyon Enerjisi Verim İlişkisi

Literatürde bir inhibitörün yüzde inhibisyon etkinliği (%İE) değerinin sıcaklığa bağılılığı ve o inhibitörün varlığında belirlenen aktivasyon enerjisi (E_a) arasındaki ilişkiye göre inhibitörler üç gruba ayrılmıştır [20].

- a) Sıcaklığın artmasıyla %İE değerleri azalan inhibitörler: Bu tür inhibitörlerin varlığında belirlenen E_a değerleri, inhibitör içermeyen ortamda belirlenen E_a değerinden daha yüksektir.
- b) %İE değerleri sıcaklığın değişmesiyle değişmeyen inhibitörler,
- c) Sıcaklığın artmasıyla %İE değerleri artan inhibitörler: Bu tür inhibitörlerin varlığında belirlenen E_a değerleri, inhibitör içermeyen ortamda belirlenen E_a değerinden daha düşüktür.

2.10. İnhibitörün Yüzeye Adsorpsiyonu ve Verimliliğini Etkileyen Faktörler

Korozyon inhibisyonu aktif alanlarda aminoasit moleküllerinin adsorpsiyonuna ve/veya korozyon ürünlerinin alaşım yüzeyinde çökmesiyle olur. İnhibisyon derecesi aminoasit moleküllerinin doğası ve alaşım yüzeyinin durumuna bağlıdır. Organik inhibitörün metal yüzeyindeki adsorpsiyonunun ilk aşaması, Eş. 2.33'de gösterildiği üzere, metal yüzeyinde adsorplanmış bir ya da daha fazla su molekülünün yer değiştirmesi ile olduğu kabul edilmektedir.



İnhibitörün sonradan ortamdaki Fe^{2+} iyonlarıyla metal yüzeyinde kaynaştığı ve metal inhibitör kompleksleri oluşturduğu kabul edilmektedir.



Oluşan kompleksin metalin çözünmesini inhibe edeceği ya da katalizleyeceği kompleksin bağlı çözünürlüğüne bağlıdır. Çünkü düşük konsantrasyonlarda metal iyonlarıyla inhibitörün kompleks oluşturması için gereken miktar yetersiz kalabilir. Fakat yüksek konsantrasyonlarda daha fazla inhibitör molekülü kompleks oluşumu için uygun olacaktır ve sonradan yüzey tabakalarının çözünürlüğünü azaltarak inhibisyon etkisini artırdığı varsayılmaktadır [51, 52].

Ayrıca molekül hacminin artması da inhibisyon verimini artırmaktadır. Çünkü bu artış metalle yüzey arasındaki bağlanabilirlik alanını artırmaktadır.

İnhibitör kullanımıyla korozyonun önlenmeye çalışıldığı ortamlarda, çalışılan metalin türü, aynı ortamda bulunan farklı metal çeşitleri, çalışılan çözeltinin sıcaklığı, pH, ortamdaki korozif maddelerin konsantrasyonu, ortama eklenen inhibitörlerin konsantrasyonu, çalışılan ortamın açık ya da kapalı bir ortam olması gibi faktörler inhibitörün etkinliğini etkilemektedir [14, 23].

Sıcaklık arttıkça genellikle korozyon hızı artış gösterir. Bu sebepten dolayı da inhibitör verimi azalır. Çözeltinin sıcaklığı arttıkça oksijen miktarı azaldığından korozyon hızı düşmektedir.

Çalışılan metalin türü önemlidir, çünkü her metal farklı elektronik yapıda olduğu için inhibitörlerle etkileşimleri de farklı olacaktır. Benzer şartlara sahip bir ortamda inhibitörler bir metalde aşındırıcı etki yapabileceği gibi farklı bir metalde inhibitör etkisi gösterebilir.

Ortamın pH'ı değiştikçe inhibitörün etkinliği değişir. Asidik ortamda iyi bir etkinliğe sahip olan bir inhibitörün nötr ya da bazık ortamlardaki etkinliği düşük olabilir ya da etkisiz olabilir.

Inhibitörlerin etkinliği çalışılan konsantrasyonun artmasıyla genellikle artar. Fakat *en az miktarla en yüksek inhibitör verimi elde etmek* kuraldır. Çünkü eğer konsantrasyon arttıkça birbirine yakın verimler elde ediliyorsa daha düşük konsantrasyonda inhibitör kullanılması daha akılcıdır. Böylelikle maliyetlerde azaltılabilir. Fakat ortama ilk eklenen miktar, metal yüzeyinde film oluşturmak için harcanır, bu nedenle inhibitör kayıplar göz önüne alınarak çözelti içinde daima yeterli miktardaki konsantrasyonda bulunmalıdır.

Kapalı veya açık bir ortamda bulunabilecek oksijenin konsantrasyonu, korozyon hızını arttırabilir. Pasif durumdaki metallerde ortamdaki oksijen miktarı korozyonu

genellikle etkilememesine rağmen, pasifleşme özelliği göstermeyen metallerde durum farklı olup oksijen miktarı arttıkça korozyon hızı artmaktadır.

Ayrıca ortamda bulunan farklı iyonlar korozyon hızını etkilemektedir. Bu amaçla KI, Zn^{2+} gibi iyonlar korozyon hızını azaltabildiği gibi ve klor gibi elementler korozyon hızını artışına neden olur. Sanayi ortamında en çok sorun çıkaran kirliliklerden biri klorür veya bileşikleridir.

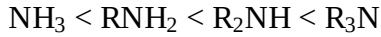
Organik inhibitörlerle sağlanan inhibisyon oranına etki eden faktörler genel olarak şöyle sıralanabilir [6];

- Organik bileşiğin kapladığı alan,
- Karbon zincirinin uzunluğu,
- Metale bağlanma kuvveti,
- Fonksiyonel grupların sayısı ve bağ cinsi,
- Metal yüzeyinde çözünmeyen katı kompleks oluşumu,
- Bileşiklerin konformasyon yapıları vb.

Organik inhibitörler genellikle, metal yüzeyinde adsorplanarak metalin çözünmesini azaltırlar. Bu tipteki inhibitörler metalin bütün yüzeyinde adsorplandıklarından genellikle çift etkiye sahiptirler. Hem anodik hem de katodik reaksiyonları engellerler. Fakat etkileri birbirinin aynı değildir. Bu inhibitörler 3 grupta toplanabilir.

- Organik nitrit ve aminler gibi azot içeren bileşikler,
- HS^- ya da S^{2-} ya da halkada kükürt içeren bileşikler,
- Hem kükürt hem azot içerenler.

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



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

Çoğu kez inhibitörün etkinliği molekül kütlesi ile artar. Ayrıca, Kükürt içeren inhibitörler için inhibitör etkisi, kükürtün bağlı olduğu alkil köküne göre aşağıdaki sıraya göre artar [7]:

Metil < Etil < Propil < Butil < Amil

Inhibitörün kimyasal yapısındaki üçlü bağlar, aromatik halka ve O, N, S, P gibi atomlar adsorpsiyonun derecesinde önemli rol oynamaktadır. Halkalı organik bileşiklerin inhibitör etkinliği elektronegatifliğin artışına paralel olarak yapılarındaki atomlara göre aşağıdaki gibi artış gösterirler. Bu bileşikler metal yüzeyine kolayca adsorbe olarak bariyer film oluştururlar, sonuç olarak fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon prosesleriyle korozyon oranını düşürürler [3, 13, 14].

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

Pikling inhibitörleri olarak hizmet eden bileşikler molekülün metal yüzeyine kendi kendine bağlanabilmesini sağlayan organik N, amin, S ve -OH grupları gibi uygun polar grup ya da grupları gerektirir. Molekülün büyüklüğü yönlenmesi, biçimi ve elektriksel yükü inhibisyon üzerinde etkili olur. Pikling aminoasitinin anyonu da ayrıca adsorbe olan filme katılırlar. Bu yüzden anyonun değişmesi halinde inhibisyon verimi de değişir.

Organik moleküllerde bulunan, ikili ve üçlü bağlar ve eşlenmemiş elektronlar, -OH, -COH, -COOH, -SN, -CO gibi gruplar madde ile metalin kolayca etkileşmesini sağlayarak etkin bir inhibisyon meydana getirebilirler [4, 15].

-NH₂ grubu içeren bileşikler ortamın pH derecesine göre asidik ortamlarda yüksüz halde kalamayıp ilk birkaç dakikada metal ve çözelti arasında kontakt kurduğu ve

yüzeyde katyonik forma geçtiği rapor edilmiştir. Katodik polarizasyon koşullarında molekülleri adsorpsiyonunda protonlanmış ürünlerin elektrot yüzeyinde adsorpsiyonunun elektrostatik etkileşim nedeniyle daha çok tercih edilir olduğu görülmüştür [16].

Organik bir adsorbantın metal / çözelti ara yüzeyine adsorpsiyonu çözelti içindeki organik moleküllerin metal yüzeyindeki çift tabaka bölgesinde su molekülleri ile yer değiştirmesi sonucu gerçekleşmektedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan amino asitlerin yapılarında $-NH_2$ grubu bulunmaktadır. Önceki literatür çalışmalarında asidik ortamda aminlerin ve azot içeren organik yapıların, serbest elektronlarını kullanarak bir H^+ iyonu bağlayabileceği ve pozitif yük kazanarak katyonik hale geçebileceğinden bahsedilmiştir. Yani inhibitörlerin yapısında bulunan $-NH_2$ grupları, $-NH_3^+$ (protonize) haline dönüşecektir. Organik moleküllerin bahsedilen su molekülleriyle yer değiştirmesi sonucu, organik moleküller daha büyük hacime sahip olduklarından bu tabakanın kalınlığı da değişebilmektedir [17-20].

Çeliğin ve demir gibi metallerin, *asidik* çözeltilerdeki korozyon hızını azaltan amino asitler vardır. Bu amino asitler; moleküller arasında çoklu bağlar oluşturan ve metal yüzeyinde adsorpsiyonu sağlayan oksijen, kükürt ve azot gibi hetero atomları içerir. Yapısında üçlü bağlar, aromatik halkalar, alifatik grupların uzun zincirli hallerinin ve hetero atomlar bulunan bu amino asitlerin inhibisyon etkinliği diğerlerine göre önemli ölçüde artırdıkları bilinmektedir. İnhibitörün atomlarının sahip olduğu geometrik yapıların ve hetero atomların birbirine göre konumlarının inhibisyon üzerine etkili olduğunu ve bu heteroatomların (N, O, S) negatif yükleri arttıkça donör olarak daha iyi bir etkileşim gösterdiklerini, özellikle de S atomu içeren inhibitörlerde diğer inhibitörlere göre bu etkinin daha da arttığı ve inhibitörlerin daha iyi bir yüzey adsorpsiyonu gösterdikleri gözlenmiştir. Çünkü kükürt içeren inhibitörler genellikle azot bileşiklerinden daha etkindirler. Çünkü kükürt azottan daha iyi elektron vericidir ve bağ oluşturma eğilimi daha büyüktür.

Korozyon olayında inhibitörler yukarıda bahsedildiği gibi elektron bağışlayıcı olup, metal yüzeyi de bu elektronları kabul eden taraftır. Bu inhibitörler, hetero atomlardaki

(Azot, Oksijen, Kükürt vb.) eşleşmemiş elektron çiftleri \ aromatik halkadaki p elektronları vasıtasıyla metal yüzeyindeki atomlardaki boş d orbitalleri arasındaki e^- bağışlayıcı - kabul edici etkileşimleri temelinde metal yüzeyinde adsorplanmakta olduğu kabul edilmiştir. Örneğin; aromatik halkaya sahip olan inhibitörlerde halkadaki elektron ve hetero atomlardaki elektron çiftleri metal orbitalleriyle birleşerek adsorpsiyonu kolaylaştırırlar. Yani kısaca inhibitörler moleküldeki aktif alanlar ve metal yüzeyi arasındaki elektron transferi yardımıyla metal yüzeyine adsorplanmaktadır. İnhibitör metal yüzeyine adsorbe olunca korozyon prosesinde aktif noktaları bloke ederler, böylelikle aşındırıcı ortamdaki serbest metal bölgeleri küçülür. İnhibitör molekülü ve metal yüzeyi arasındaki bağlanma enerjisi de ne kadar fazla olursa da inhibitör o kadar kolay adsorplanıp inhibisyon verimini artıracaktır [14, 40, 54].

Organik inhibitörlerin yapısında bulunan ve yüzeye adsorplanmayı sağlayan bazı hetero atomların etkinlikleri ise $O < N < S < P$ şeklinde sıralanmaktadır. Görüldüğü üzere adsorpsiyonunun aminoasitlerin sahip olduğu bu fonksiyonel grupların fizikokimyasal özelliklerine ve atomun elektron yoğunluğu gibi özelliklere bağlı olduğu görülmüştür. Metalik korozyonda inhibitör olarak kullanılan bu organik maddelerin verimi, maddenin sahip olduğu molekül yapısına bağlı olduğu gibi çevrenin karakterine, metal yüzeyiyle etkileşimin cinsine de bağlıdır [46, 50, 53].

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

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

olduğu serbest elektron çiftleri nedeniyle adsorpsiyonda başrol (major) oynamış ve yüksek inhibisyonu sağlamıştır [55, 56].

İnhibisyon olayının açıklanmasında, hidrojen bağı oluşumu yanında ortamdaki çözünmüş oksijen varlığında elektrot yüzeyinde pasif oksit filmi oluşumunu derecesi de önem arz etmektedir. Bu nedenle en etkili olarak kabul edilen inhibitörler, içerisinde çözünmüş oksijen bulunan çözeltilerde okside olmuş yüzeyle daha kolay hidrojen bağı kurabilen inhibitörlerdir. Yani, elektrot yüzeyinde oluşan Oksit filminin varlığının, okside olmuş yüzeyle aminoasit arasında oluşan hidrojen bağları yardımıyla elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu arttığını düşünülmektedir. Oksit filmi varlığında adsorpsiyon, aminoasit molekülleri ile yüzeyde okside olmuş türler arasındaki hidrojen bağı oluşumu yardımıyla desteklenmektedir. Bu tip adsorpsiyonun protonlanmış tüm N atomu içeren inhibitörlerde ve N + S atomlarını birarada içeren, Ör; Cysteine ve türevleri gibi inhibitörlerde daha yaygın olduğu düşünülmektedir. N ve S atomundaki pozitif yükler, bu iki atom hidrojen bağları oluşturmaya daha çok yardımcı olurlar. Protonlanmamış yapıda bulunan N ve S atomları ise direkt kemisorpsiyon ya da yüzeydeki okside olmuş türlerle hidrojen bağı yardımıyla adsoplanmanın olduğu düşünülmektedir. Adsorpsiyonun kapsamı metal yüzeyinin doğasına bağlı olarak değişiklik göstermektedir [21].

Kaplanma kesri (Θ), inhibitörün koruma yüzdesine eşit alınır ve inhibitörün adsorplandığı metal yüzeyinde korozyon tepkimelerinin durduğu kabul edilmekteydi [38]. Yani bu değer 1'e ne kadar yakın olursa metal yüzeyindeki tepkimelerin gerçekleşeceği aktif yüzeyinde, o kadar küçüleceğini gösterir [38].

2.11. Literatür Araştırması

Korozyon olayının öneminin giderek arttığı günümüzde bilim dünyasında korozyonu önlemek amacıyla araştırmalar devam etmektedir. Bilim adamları çalışmalarında sanayide kullanılan farklı metal türleri üzerinde maruz kalınan ortamın (asidik, bazik vb.) korozif etkilerini incelemek amacıyla farklı aminoasitlerle çalışmalar

yapmaktadır. Bunlar arasında asidik ortamda yapılan bazı araştırma sonuçları aşağıda verilmiştir;

Silva ve arkadaşları, 304 Paslanmaz çeliğinin 1 molar H_2SO_4 çözeltisi içindeki korozyonunun önlenmesi amacıyla yaptıkları deneysel çalışmalarda Cystein amino asitinin korozyonu önlemedeki etkisini incelemek amacıyla açık devre potansiyel ölçümleri, anodik polarizasyon eğrileri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve SEM tekniklerinden yararlanmışlardır. Elektrokimyasal ölçümlerde 10^{-6} - 10^{-4} mol/l konsantrasyon aralığı gibi düşük konsantrasyonlarda ve sisteinsiz ortamlardaki davranışlar gözlenmiş ve metal pasifleşmiştir (pasifleşmiş çelik yüzeyi). Fakat 10^{-4} - 10^{-2} mol/l konsantrasyon aralığı gibi daha yüksek Cystein konsantrasyonlarında düşük konsantrasyonlarda gözlenen davranış değişerek korozyon potansiyeli daha negatif değerlere kaymış ve sabitlemiştir. Anodik polarizasyon eğrilerinde aktif bir bölge belirlenmiştir. Elektrokimyasal empedans diyagramlarında (EIS) daha düşük polarizasyon direnci görülmüştür. Sonuç olarak yüksek konsantrasyonlardaki sistein varlığının 304L paslanmaz çelik yüzeyini elektrokimyasal olarak aktive ettiği, pasif tabakanın çözünerek pasifleşme tabakasının önlediği ve paslanmaz çelikte anodik çözünme gerçekleştiği gözlenmiştir [36].

Quan Zang ve arkadaşları, bakırın 0,5M HCl çözeltisi içindeki koroziyon davranışlarını Potansiyometrik Polarizasyon ve Elektrokimyasal Empedans spektroskopisi (EIS) yöntemlerini kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada bakırın korozyonunu önleme amaçlı kullanılan amino asitler, Aspartik asit (Asp), Glutamic asit (Glu), Asparagin (Asn), Glutamin (Gln) şeklindedir. 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 gerçekleştirmeleri 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 dört aminoasidin inhibitör etkilerini $Gln > Asn > Glu > Asp$ şeklinde sıralayabiliriz.

Ayrıca koruma derecesi de artan konsantrasyonla artmaktadır. Sinerjik etki dediğimiz durum bazı iyonların asidik ortamda organik bileşiklere katılıp onların inhibitör etkisini arttırması anlamına gelmektedir. Bu amaçla Glutamin ve KI arasındaki sinerjik etki incelenmiştir. Ortama eklenen iyot koruma verimini önemli derecede artırmıştır. 10mM Gln içeren 0,5M HCl çözelti içerisine 5mM KI katılması ve Gln'nin inhibitör verimliliğinin %93,74'e çıkarılması sinerjik etkinin bir sonucu olmuştur. Ayrıca sonuçlar aminoasitlerin bakır üzerine fiziksel adsorplandığını göstermektedir. Potansiyometrik polarizasyon sonuçları dört amino asitin karma inhibitör olduğunu göstermiştir. Bu dört aminoasidin bakır yüzeyine olan adsorpsiyonunun Langmuir izotermi'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 [37].

Barouni ve arkadaşları, amino asitlerin 1M HNO₃ çözeltisi içindeki bakırın korozyonuna inhibisyon etkisini kütle kaybı ve elektrokimyasal polarizasyon ölçümü yöntemlerini kullanarak incelemişlerdir. Çalışmada bakırın korozyon davranışı üzerine Arginine (Arg), Cystein (Cys), Glycine (Gly), Lysine (Lys) ve Valine (Val) gibi amino asit (AA) bileşiklerinin etkisi, kütle kaybı ve elektrokimyasal polarizasyon ölçümleri yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Sonuçlara göre, Val ve Gly varlığında bakırın korozyon hızında bir artış görülmüştür. Fakat Lys, Arg ve Cys eklenmesiyle korozyon olayı engellenmiştir. İnhibitör etkinliği, inhibitör konsantrasyonu arttıkça artmıştır. 10⁻³M '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 azot atomları yanında adsorpsiyonun bir merkezi olarak kendini sunar. Lys'nin var olduğu durumlarda alifatik zincirdeki azot 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 [38].

M.Zerfaoui ve arkadaşları sitrik asit ortamında demirin korozyonunun aminoasitler kullanılarak önlenmesi incelemiştir. Çalışmalarında kullandıkları amino asit bileşikler ise, Glisine, Leusine, DL-Aspartik Asit, Arginine ve Methionine şeklinde olup, bu inhibitörlerin koruyucu etkilerini, saf demirin sitrik asit çözeltisinde (pH=5) korozyonuna etkisini; ağırlık kaybı, polarizasyon ve EIS ölçümleriyle araştırmışlardır. İnhibitörler arasında en iyi inhibitörün Methionine olduğu bulunmuştur. İnhibitörün etkinliği 2×10^{-2} M (1500 ppm) konsantrasyonda %96'ya ulaşmıştır. Methionine'nin formülündeki yapısındaki kükürt atomu, sahip olduğu serbest elektron çiftleri nedeniyle adsorpsiyonda çok önemli rol oynamıştır. Glisindeki H atomu yerine Leusinde $(CH_3)_2CHCH_2$ geçmiştir ve bu durum inhibisyonu artırıcı etki yapmıştır. Arginine'deki alkil radikalindeki N atomu tautomerik ve sterik etki nedeniyle inhibisyonu artırmıştır. Molekülün sahip olduğu karbonil bileşiklerinin keto ve enol adı verilen özel tipteki yapı izomerleri arasında denge halinde birbirlerine dönüşüm olayı mevcuttur. Bu olaya tautomerleşme denir. Bir karbon atomunun etrafında büyük hacimli grupların bulunması sterik etki olarak tanımlanır. Aspartik asidin içerdiği β pozisyonundaki karboksilik grup aktif oksijen nedeniyle, leusine göre verimi artırmıştır. İnhibitör verimleri ise Glisine < Leusine < Aspartik Asit < Arginine < Methionine şeklindedir. İnhibitörsüz ortamdaki aktivasyon enerjisi 28,5 kJ/mol şeklinde bulunmuştur. Bu değer 0,001 M metionin içeren ortamdakinden (60,6 kJ/mol) oldukça düşük bulunmuştur. Aradaki büyük fark (31,2 kJ/mol) adsorpsiyonun kemisorpsiyon olduğunu göstermiştir. Polarizasyon ölçümleri test edilen bileşiklerin katodik inhibitörler olarak davrandığını göstermiştir. Methionine'nin demir yüzeyinde Temkin izoterm modeline göre adsorplandığı belirlenmiştir. Ayrıca pH ve sıcaklığın etkileri de çalışılmıştır [39].

N.H. Helal ve arkadaşları kurşunun sulu çözeltielerde 2, 7, 12 gibi farklı pH'larda korozyonu ve korozyon inhibisyonunu içeren bir çalışma yürütmüşlerdir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda gerçekleşen korozyonu Polarizasyon ve impedans teknikleri kullanılarak ölçmüşlerdir. İnhibisyon verimleri 0.025M aminoasit

konsantrasyonunda incelenmiştir. Aminoasitler özellikle Glutamik asit kurşunun korozyonunda nötral ve bazik solüsyonlarda tutarlı şekilde inhibisyon verimi göstermişlerdir. Nötral çözeltilerde Glutamik asitin inhibisyon verimi %87'ye ulaşmıştır. Korozyon inhibisyon prosesinin aminoasit moleküllerinin metal yüzeyinde adsorpsiyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. Nötral çözeltilerde inhibisyon verimleri ise artan oranlarda sırasıyla Cysteine < Histidine < Glycine < Valine < Alanine < Glutamik Asit şeklinde bulunmuştur. Serbest enerjiler değişik koşullarda ölçülmüştür. Sonuçlar glutamik asit içeren kurşun çözeltisinde serbest enerji -2.9 kJ/mol olarak bulunması metal yüzeyine fiziksel olarak adsorplandığı göstermiştir. Ayrıca inhibitörlerin adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür [40].

P.Lowmunkhong ve arkadaşları Tryptamine aminoasiti içeren 0.5M Hidroklorik asit çözeltisinde 30°C'de Paslanmaz çeliğin korozyonunu incelemişlerdir. Çalışmada lineer polarizasyon, potansiyometrik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniklerini kullanmışlardır. İnhibisyon verimi 500 ppm Tryptamine içeren ortamda %97 olarak ölçülmüştür. Farklı tryptamine konsantrasyonlarında paslanmaz çeliğin katodik ve anodik polarizasyon eğrileri inhibitörün karışık tip inhibitör olduğunu göstermiştir. Tryptamine'nin adsorpsiyon serbest enerjisi -35,07 kJ mol⁻¹ olarak ölçülmüş ve inhibitörün adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür [41].

Quan Zhang ve arkadaşları toksik olmayan bir inhibitör olan Methionine'nin hidroklorik asit içeren ortamda bakır üzerine korozi etkisini incelemişlerdir. Çalışmada cyclic voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), Potansiyodinamik polarizasyon teknikleri kullanılmış olup ayrıca çinko iyonlarının verime etkisini de incelemişlerdir. Methionine'nin 0,5M hidroklorik asit içeren ortamda bakır üzerine koruyucu etkisi sınırlı kalmış olup Zn²⁺ iyon eklenmesiyle inhibisyon veriminin %92' ye ulaştığı görülmüştür. Methionine'nin bakır yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir izotermi ile uyumluluk göstermektedir. Bakır üzerine Methionine'nin ölçülen adsorpsiyon serbest enerjisinin -26 kJ mol⁻¹ olması bakır yüzeyine kuvvetli fiziksel olarak gerçekleştiğini göstermektedir [42].

Oizie ve arkadaşları 0,5M Sülfirik Asit içeren ortamda Methionine'nin paslanmaz çelik üzerine koroziif etkisini ve verimin iyot iyonu eklenmesiyle değişimini incelemişlerdir. Çalışmalarında elektrokimyasal teknikler kullanılmışlardır. AFM yüzey morfolojik resimlerinden, 5/5 optimum [KI]/[MTI] optimum oranlarında, küçük miktarlarda KI eklenmesiyle, verimin önemli oranda arttığını görmüşlerdir. KI'nın sinerjik etkisinin metal yüzeyine I^{-1} iyonlarının elektrostatik etkileşimle MTI kationlarının adsorpsiyonunu artırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Potansiyodinamik polarizasyon verileri, inhibitörün karışık tip inhibitör olduğunu göstermiş olup sonuçlar Temkin ve Langmuir izotermine uymaktadır [43].

G.Moretti ve arkadaşları, Tryptophan'nın 0,5M sülfirik asit içeren ortamda 20-50°C sıcaklık aralığında bakır üzerine olan koroziif etkisini incelemişlerdir. Çalışmalarda potansiyodinamik, spektrofotometrik ve gravimetrik metotlar kullanılmıştır. Özellikle yüksek konsantrasyonlarda ($10^{-2}M$, 30°C) tryptophan'nın bakır için önemli bir inhibisyon etkisine sahip olduğu görülmüştür. Kısa süreli ölçümlerde sıcaklık yükseldikçe korozyon derecesi çok fazla değişim göstermemiştir. Uzun süreli ölçümlerde de aynı durum söz konusu olup inhibisyon yüzdesi 0,5M'lık sülfirik asit çözeltisinde $10^{-2}M$ konsantrasyonda %80 civarında olduğu görülmüştür. Sonuçlar Tryptophan'nın iyi inhibitör performansı sergilediğini göstermektedir. 20-50°C aralığında, 1 saatlik testler için Tryptophan Bokris-Swinkels' izotermine uygunluk göstermiştir [44].

Ashassi-Sorkhabi ve arkadaşları, 0,1M HCl içeren çözeltide çeliğin korozyonunu önlemek için alanine, glisine ve leusine'nin inhibitif etkisini potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle araştırmışlardır. Anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemiyle korozyon hızı, korozyon potansiyeli (E_{corr}) ve korozyon direnci (R_p) belirlenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri incelendiğinde inhibitör konsantrasyonundaki artışla genellikle korozyon akım yoğunluğunun ve korozyon hızının azaldığı, R_p değerinin ise arttığı görülmüştür. Leucine ve Glisine 0,0001M konsantrasyonda korozyon hızını artırmıştır. E_{corr} grafikleri incelendiğinde, Alanin ve glisinde 0,01M'dan daha düşük konsantrasyonlarda korozyon potansiyelinin yaklaşık sabit kaldığı ve buna bağlı olarak hem katodik hem de anodik

inhibitör etkisi gösterdiği görülmüştür. Inhibitörler 0,01M'dan daha yüksek konsantrasyonlarda bulunduklarında, E_{corr} daha negatif değerlere kaymıştır. Bu da inhibitörlerin katodik bölgelere adsorplandığını, katodik inhibitör gibi davrandığını gösterir. Leucine'in 0,01M'dan daha düşük konsantrasyonlarda katodik inhibitör özelliği gösterdiği, 0,01M'dan daha yüksek konsantrasyonlarda anodik inhibitör özelliği gösterdiği bulunmuştur. Asit konsantrasyonunun artması korozyon hızı ve akım yoğunluğunda artışa, korozyon direncinde düşüşe neden olmuştur. Artan asit konsantrasyonu ile Alanine ve Glisine'de korozyon potansiyelleri daha pozitif değerlere ilerlemiş ve anodik reaksiyon hızı azalmıştır. Leucine'de asit konsantrasyonunun 0,0001M'dan 0,001M'a yükselmesiyle korozyon potansiyeli negatif değerlere kaymıştır. 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 verimi %28 - %91 aralığında sıralanmıştır. Amino asitlerin metal yüzeyinde adsorpsiyonu, fonksiyonel gruplarına göre değişmiştir. İnhibitör konsantrasyonu arttıkça, çelik yüzeyini kaplayan inhibitör molekülleri artmış, bu da inhibitör verimliliği (IV)'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. Bu sonuçlardan metal yüzeyinde adsorplanan moleküller arasında bir etkileşim olmadığı bulunmuştur. İnhibisyon etkinliği amino asit türüne ve konsantrasyonuna bağlı bulunmuştur. İnhibitör adsorpsiyonunun serbest enerjisi hesaplandığında bulunan değer 40 kJ/mol'ün altında olması, aminoasitlerin metal yüzeyine olan adsorpsiyonunun fiziksel olduğunu göstermektedir [45].

Ashassi-Sorkhabi ve arkadaşları, alüminyumun 1M HCl + 1M H₂SO₄ çözeltisindeki korozyonuna karşı toksik olmayan, oldukça ucuz ve %99'dan daha saf olarak elde edilen inhibitör çeşitlerinden olan Alanine, Leucine, Valine, Proline, Methionine ve Tryptophan gibi bazı amino asitlerin yavaşlatma etkisi ağırlık kaybı ölçümleri, polarizasyon ve SEM tekniklerini kullanarak araştırmışlardır. Çalışmada, inhibitör

konsantrasyonunun etkisini ve inhibitörlerin sıcaklığa bağlı davranışı araştırılmıştır. İnhibisyon verimi, inhibitör konsantrasyonu arttıkça artmış, sıcaklık arttıkça düşmüştür. Lineer polarizasyon metodunda, asit konsantrasyonunun artışının korozyon hızını arttırdığı görülmüştür. Bütün aminoasitler hem anodik hem de katodik reaksiyonları etkilenmiş, bu yüzden de karma inhibitör özelliği göstermiştir. Aminoasitlerde $S-CH_3$ grubunun bulunmasının inhibisyonu artırıcı etki yaptığı, ayrıca inhibitör yapısında aromatik halkaların, hetero atomların veya uzun zincirli alifatik grupların var olması inhibisyonu artırıcı etki yaptığı belirlenmiştir. Çalışılan aminoasitlerin içerisinde triptofanın diğerlerine oranla en iyi inhibitör verimliliğini sağlamanın sebebi, yapısında fazla azot atomu ve aromatik halka bulundurmasıdır. Bu durum moleküllerin alüminyum yüzeyine olan adsorpsiyonunu artırmıştır. Methionine'deki kükürt, prolindeki alifatik zincir, Alanin, Leucine ve Valine'deki polar olmayan zincir ve fonksiyonel grupların büyüklüğü inhibisyonu artırmıştır. 1M HCl + 1M H₂SO₄ içinde 0.1M aminoasit derişimi için 25 °C'de inhibitör verimi; Tryptophan > Methionine > Proline > Leucine > Valine > Alanine şeklinde bulunmuştur. Alüminyum 1M HCl + 1M H₂SO₄ içerisinde inhibitörlü ve inhibitörsüz durumlar için 3 saat süreyle değişik sıcaklıklarda tutularak, kütle kaybı ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca aktivasyon enerjilerinin düşük olması adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. Karma inhibitörler olduğu, inhibisyonun adsorpsiyon yoluyla gerçekleştiği ve 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 [46].

M.M El Rabie ve arkadaşları Vanadyumun sulu çözeltilerinde aminoasitlerin korozyon kontrolüne etkisini incelemişlerdir. Çalışmalar aminoasit içeren ve içermeyen ortamlarda, farklı pH'larda, asidik, bazik ve nötral sulu çözeltiler içindeki vanadyum elektrotunun korozyonu için inhibitör olarak Glycine, Alanine, Valine, Histidine, Glutamic Asit ve Cysteine gibi aminoasitler kullanılarak, açık devre potansiyel ölçümleri, potansiyodinamik polarizasyon teknikleri ve kimyasal empedans

spektroskopisi gibi elektrokimyasal teknikler kullanılmıştır. Cl^{-1} 'in özellikle asit içeren çözeltilerde korozyon inhibisyon verimi incelenmiştir. Korozyon hızı hesaplanmış ve çevresel olarak güvenli farklı amino asitlerin inhibitör olarak kullanılması ile ortaya çıkan korozyonu engelleme prosesleri araştırılmıştır. Nötral ve bazik solüsyonlarda, amino asit inhibitörlerinin varlığının korozyon direncini arttırdığı görülmüştür. Buna rağmen nötral ve bazik çözeltiler için alanin ve glutamik asit oldukça yüksek inhibitör etkinliği (%) göstermiştir. 25mM gibi düşük konsantrasyonlarda bile Glutamik asit ve Histidine'nin iyi inhibitör etkisi gösterdikleri saptanmıştır. İnhibitör veriminin aminoasitin iskelet yapısı ve içerdiği gruplara göre değişiklik gösterdiği görülmüştür. Histidine amino asitindeki heterosilik zincir ve π -elektron karakteri özellikle bazik çözeltilerde metal yüzeye adsorplanmayı sağlamıştır. Glisine, Alanine ve Valine 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. Çalışmada, asidik çözeltiler içinde farklı konsantrasyonlardaki Valine kullanılmıştır. Valine'nin korozyon inhibitör etkinliğinin 25mM gibi düşük konsantrasyonlarda yaklaşık %70'e ulaştığı görülmüştür. Ortamda bulunan klor varlığı aminoasitlerin katodik bölgelerdeki adsorpsiyonunda korozyon oranını yükselttiği görülmüştür. Adsorpsiyon tabakasının kalınlığı impedans ölçümlerinden de anlaşıldığı üzere aminoasit içeren solüsyonlara metalin daldırılma süresiyle paralellik göstermektedir. Potansiyodinamik polarizasyon deneyleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile doğrulanmıştır. Vanadyum 60 dakika boyunca amino asit içermeyen boş çözeltiliye, ayrıca amino asit olan, klor olmayan ve pH=2 olan çözeltiliye batırılmıştır. Bu deneyler sonucunda Bode diyagramı çizilmiştir. İncelenen amino asitler arasından örnek olması amacıyla valin için bir adsorpsiyon izotermi çalışması yapılmıştır. Valine'nin vanadyum üzerindeki adsorpsiyonunun Freundlich izotermine en iyi şekilde uyduğu görülmüştür. Asidik çözeltilerde vanadyumun ölçülen serbest enerjisi -9.4 kJ/mol olmuştur. Bulunan bu sonuçlar aminoasit moleküllerinin Vanadyum yüzeyine siddetli fiziksel adsorpsiyonu olduğunu göstermektedir [47].

A.Badawy ve arkadaşları aminoasitlerin Cu-Ni Alaşımları üzerine sulu nötral klorürlü ortamlarda inhibitör etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada polarizasyon ve impedans teknikleri kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar nötral klorür çözeltilerinde glycine gibi basit aminoasitlerin koruyucu etki gösterdiği görülmüştür. 0,1Mm %85'lik inhibisyon verimi elde edilmiştir. Düşük nikel içeren alaşımlarda (Cu-5Ni) 2,0mM Cystine varlığında %96 gibi yüksek bir korozyon inhibisyon verimi elde edilmiştir. Korozyon inhibisyon prosesinin mekanizması aminoasitlerin aktif bölgedeki adsorpsiyonuna ve alaşım yüzeyinde oluşan 3 boyutlu tabakaların oluşumuna bağlı olduğu görülmüştür. Cu-5Ni alaşımı için Cysteine en iyi inhibitör etkisini göstermiş, adsorpsiyon serbest enerjisi -31,81 kJ/mol olarak elde edilmiş ve alaşım yüzeyine inhibitörün kuvvetli fiziksel adsorpsiyon yaptığı görülmüştür [48].

3. MATERYALLER ve METOD

3.1. Kullanılan Maddeler

- a. %37'lik HCl
- b. %95-97'lik H₂SO₄
- c. Saf Su
- d. Çeşitli Aminoasitler*
- d. Çalışma Elektrodu (1050 Çeliği)
- e. Standart Kalomel Elektrot (SCE)
- f. Platin Elektrot

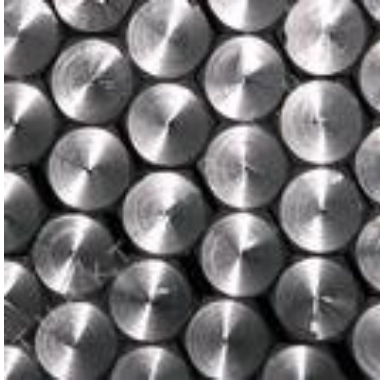
3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

- a. Taramalı Potansiyostat
- b. Dijital Multimetre DM - 7241
- c. Bilgisayar
- d. Su Zımparası
- e. Deney (Korozyon) Hücresi: Isıtıcı Ceketli Reaktör + Beher
- f. Termostatlı Isıtıcı Manyetik Karıştırıcı

* L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat (L-Cysteine HCl H₂O), L-Cystine (L-Cys₂,RSSR), N-Acetyl-L-Cysteine (NAC, Acetylcysteine, ACC), L-Arginine (L-Arg), D-Alanine (D-Ala), L-Methionine (L-Met, CH₃SR), L-Asparagine Monohydrate (L-Asn-OH·H₂O), Glycolic Acid, D-Valine (D-Val), D-Phenylalanine (D-Phe), L-Aspartic Acid (L-Asp), DL-Aspartic Acid (DL-Asp), D(-) - Mandelic Acid, L-Leucine (L-Lue), Oxalic Acid Dihydrate.

3.3. Deney Elektrotlarının Hazırlanması

Deneylerde çalışma elektrodu olarak 1050 çeliği kullanılmıştır. 1050 çeliğinin kimyasal bileşimi kütlece % olarak aşağıdaki tabloda verilmiştir.



Metalin Türü; İmalat Çeliği

Metalin Kimyasal Alaşım Bileşenleri
(% Fe Hariç);

C	Si	Mn	P _{max}	S _{max}	Cr	Mo	Ni
0,42	0,15	0,50	0,045	0,045	-	-	-

Şekil 3.1. 1050 çeliği

1050 çelikleği alaşımsız çeliklerdendir. İçerdikleri yüksek oranda karbon miktarından dolayı karbon çelikleri olarak da bilinirler.

Kullanım Alanları; Cer kancaları, Dişliler, Kazmalar, Civatalar, Miller ve Şaftlar yapımı; Taşıt, motor, makine ve aparat yapımında orta zorlamalı parçalar; Kalıp setleri.

Bu çalışmada 3'lü elektrot sistemi kullanılmış olup, bu elektrotların hazırlanışları aşağıdaki gibidir;

Çalışma Elektrotu; Bu elektrot hazırlanırken öncelikle 2,5 mm'lik bakır tel, 1050 çeliğinden hazırlanmış silindir numunenin kalbine matkapla açılan yol kullanılarak birleştirilerek sağlamlığı ve elektrik akım iletimi kontrol edilmiştir. Daha sonra çelik bir silindirik plastik kap içine yerleştirilmiştir. Silindirik numune, reaksiyonun gerçekleşeceği tek taban alanı sonradan zımparalanarak açığa çıkarılabilecek şekilde kaba düzgünce yerleştirilerek, üzerine *elektrik iletkenliği olmayan* polyester reçinesi dökülmüştür. Reçinenin tam donması için 3 tam günlük bekleme süresinden sonra reçine ile kaplanmış numune reçinenin döküldüğü plastik kaptan ayrılmıştır.

Son olarak 1050 çeliğinin 1,45 cm çapına ve 1,6404 cm² yüzey alanına sahip dairesel yüzey zımparalanarak reçineden temizlenmiş, parlatılmış ve saf su ile yıkanarak reçineden iyice arındırılmış yüzey ortaya çıkarılmıştır. Böylece deneysel çalışmalar sırasında kullanılacak çalışma elektrotu hazırlanması tamamlanmıştır.

Platin Elektrot; Elektrokimyasal ölçümlerde karşıt elektrot olarak platin levha elektrot kullanılmıştır. 1 cm² yüzey alanına sahip Pt levhaya, Pt tel kaynatılmış ve potansiyostat ile dış bağlantı için Cu tele lehimlenmiştir. Sonrasında platin tel üzerinde cam eritilerek, bakır telin çözelti ile teması kesilmiştir.

Referans Elektrot; Doygun kalomel elektrot kullanılmıştır.

3.4. Deneylerin Yapılışı

Deney hücresi olarak ısıtıcı ceketli reaktör içerisinde, cam beher kullanılmıştır. Potansiyostatik yöntemle akım potansiyel eğrilerinin elde edilebilmesi için kullanılan düzenek Şekil 3.2’de gösterilmektedir.

Beherin içerisinde 3’lü elektrot sistemi kullanılmış olup, bu elektrotlar çalışma elektrodu olarak hazırlanan 1050 çeliğinden hazırlanan çalışma elektrotu, karşıt elektrot görevini yapan platin levha elektrot ve referans elektrot olan kalomel elektrot şeklindedir. Çalışma elektrodu ile platin elektrot yüzeyleri karşılıklı olarak paralel gelecek şekilde belirli uzaklıkta, kalomel elektrot ise çalışma elektroduna olabildiğince yakın ve aynı hizaya gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Elektrotlar potansiyostatla ilgili yerlerinden bağlanarak devre kurulmuştur.

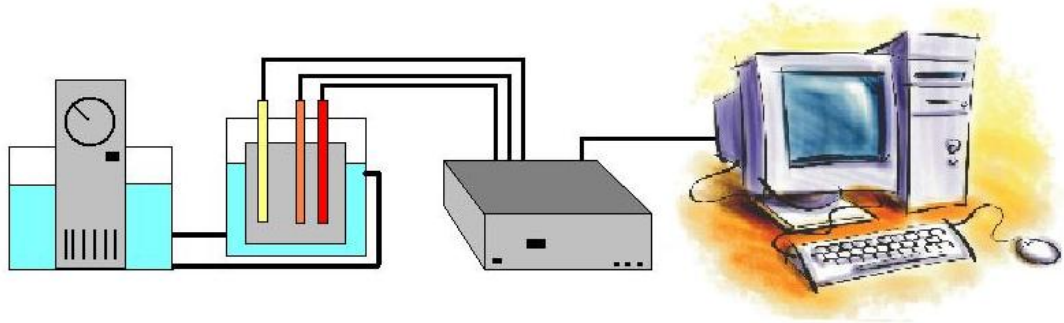
Tüm deneylerde benzer tekrarlanabilir sonuçları elde etmek amacıyla elektrotların çözelti içindeki konumu her seferinde sabit tutulmaya çalışılmıştır.

Beher, damıtık su ile hazırlanan kütlece %0,5’lik HCl ve kütlece %0,5’lik H₂SO₄ çözeltileri inhibitörlü ya da inhibitörsüz çözeltiler ile doldurulduktan sonra, deneyler

farklı konsantrasyonlarda 25°C , 30°C , 40°C ve 50°C sıcaklıkta ve atmosfere açık olarak yapılmıştır.

Sıcaklık, ısıtıcı ceketli deney hücresi yardımıyla sabit tutulmuştur. Çalışmada kullanılan inhibitörlerin konsantrasyonları, 500 ppm – 3000 ppm arasında değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çelik elektrodun potansiyeli, her bir çözeltide kalomel elektrota karşı ölçüldükten sonra, -300 mV ile $+300\text{ mV}$ aralığında tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle ve -10 mV ile $+10\text{ mV}$ aralığında lineer polarizasyon direnci yöntemiyle potansiyostatik yöntemle potansiyel – akım eğrileri elde edilmiştir. Daha önceden elde edilen sonuçlara göre kaynaklarda ve literatürlerde de benzer aralıklarda çalışıldığı görülmüştür [1, 59].

Elde edilen akım – potansiyel eğrilerinden yararlanılarak, daha önce açıklanan yöntemlerle (Bölüm 2) korozyon hızları, korozyon verimleri ve her bir ortam için inhibitör etkileri belirlenmiştir. Tüm deneyler tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek amacıyla en az üç defa tekrarlanmıştır.



Şekil 3.2. Deney düzeneği

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalarda ilk aşama, 1050 çeliğinin asidik ortamlardaki korozyonunu önlemek amacıyla hazırlanan kütlece %0,5'lik HCl çözeltisi ortamına çeşitli aminoasitlerin ilave edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda, sıcaklık değişimi 25°C, 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıkları seçilerek incelenmiştir.

İlk olarak, 25°C sıcaklıkta 1000 ppm konsantrasyonda çeşitli aminoasitler ile çalışılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlardan yararlanılarak inhibitör etkinlikleri hesaplanmış ve verimi belli bir değerin üzerinde olan aminoasitler seçilerek deneylere devam edilmiştir.

İnhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla değişimini gözlemlemek için 2000 ppm'de 25°C, 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarda ölçümler alınmıştır. Sonrasında inhibisyon etkinliğinin konsantrasyonla değişimini daha geniş aralıkta gözlemleyebilmek için 25°C sıcaklıkta 250 - 3000 ppm aralığındaki farklı konsantrasyonlarla deneylere devam edilmiştir.

1000 ppm konsantrasyonla yapılan çalışmalarda L-Cystine (L-Cys2), L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate, N-Acetyl-L-Cysteine, L-Methionine, L-Arginine, L-Asparagine Monohydrate, D-Phenylalanine, D-Valine aminoasitlerinden belli bir değerin üzerinde verim elde edilmiştir.

Kullanılan inhibitörler arasında kütlece %0,5'lik HCl çözeltisi içerisinde L-Cystine (L-Cys2), L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate ve N-Acetyl-L-Cysteine'den yüksek verimler elde edildiği için ikinci aşama olarak, bu 3 inhibitör ile %0,5'lik H₂SO₄ çözeltisi ortamında 25°C, 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarında 1000 ppm konsantrasyonunda ve 25°C sıcaklığında 2000 ppm ve 3000 ppm konsantrasyonlarında benzer deneylerle çalışmalara devam edilmiştir.

İnhibisyon adsorpsiyonla gerçekleştiği varsayılarak, çalışılan her inhibitör için adsorpsiyon izotermi çizilmiş ve metal yüzeyindeki inhibitör adsorpsiyonunun

hangi izoterme göre gerçekleştiği belirlenmiştir.

Herhangi bir reaksiyonun hızının sıcaklıkla değişimi ve aynı zamanda korozyon akımı ile aktivasyon enerjisi (E_a) arasındaki ilişki Arrhenius Eşitliği ile hesaplanabilmektedir [60, 61]. Bu amaçla inhibitörlerin aktivasyon enerjilerini hesaplamak için Arrhenius eşitliğinden yararlanılmıştır. Arrhenius eşitliği Eş. 4.1 ile aşağıda gösterilmiştir.

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

r: Reaksiyon Hızı

k: Reaksiyon Hız Sabiti

E_a : Aktivasyon Enerjisi

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

T: Mutlak Sıcaklık (K) ifade etmektedir.

Bu eşitlik korozyon hızı için düşünüldüğünde “r” ifadesinin yerine korozyon hızını simgeleyen akım yoğunluğu “i” kullanılırsa Eş. 4.2, ifadenin logaritması alınır da Eş. 4.3 elde edilir.

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

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

Bu eşitlikten yararlanılarak da $\ln i - (1/T)$ grafikleri çizilmiş ve grafik eğimlerinden inhibitörlerin aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Çizelgelerde korozyon potansiyeli E_{corr} , korozyon akımı i_{corr} ve inhibitör verimi (etkinliği), (IV) simgeleri ile belirtilmiş olup bu değerlerden 1 no’lu olanlar lineer polarizasyon, 2 no’lu olanlar ise katodikpolarizasyon eğrileri yardımıyla elde edilen korozyon hızı ve inhibitör etkinliklerini ifade etmektedir. Çalışmanın tamamında, tekrarlanabilir sonuçlar gözlenene kadar deneylere devam edilmiştir.

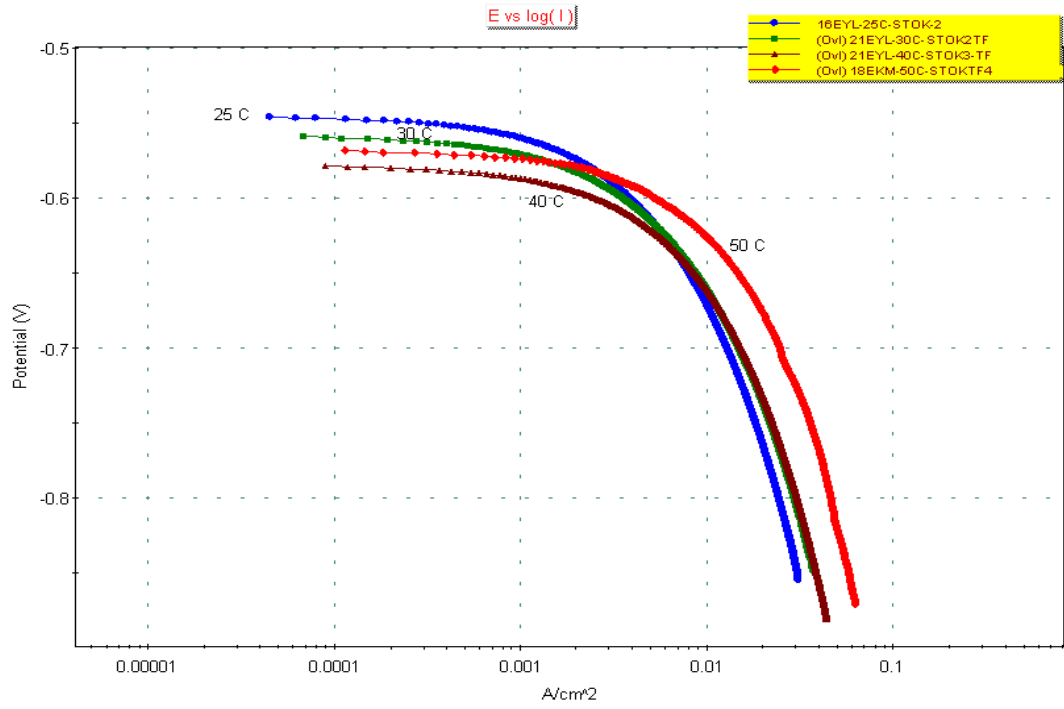
Lineer polarizasyon direnci yöntemine göre amino asitlerin konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri ve grafikler, kütlece %0,5 HCl ortamı için EK-1'de, kütlece %0,5 H₂SO₄ ortamı içinse EK-2'de verilmiştir.

4.1. 1050 Çeliğinin %0.5 HCl Çözeltisindeki Korozyon Parametreleri

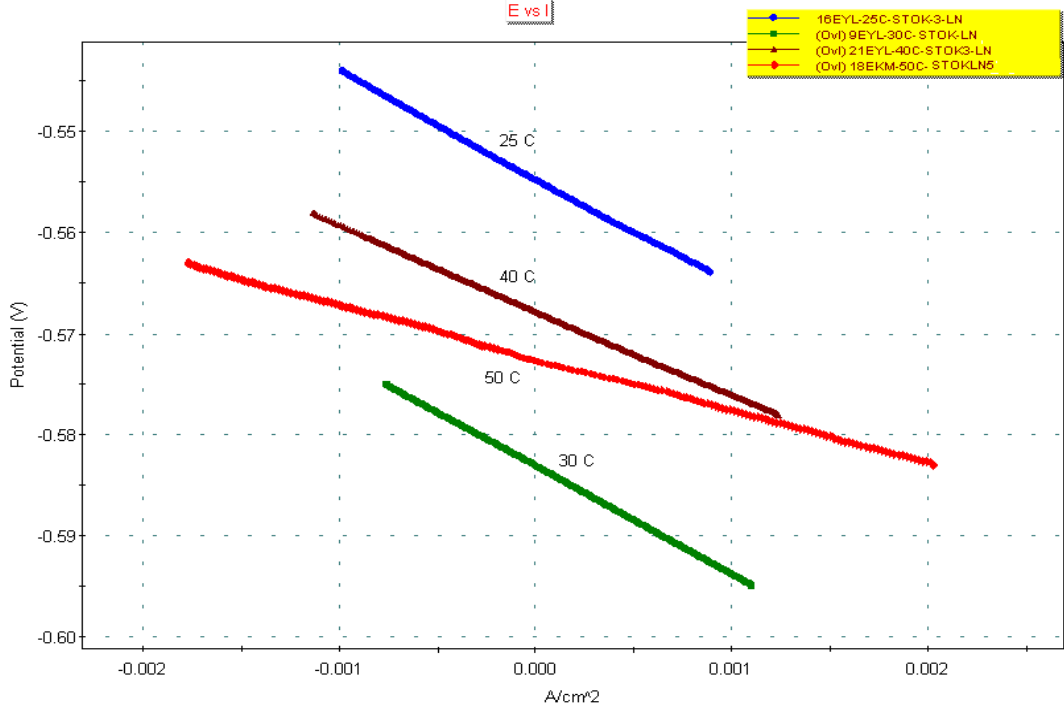
Hazırlanan kütlece %0,5'lik HCl çözeltisi içerisine daldırılan 1050 çeliğinin korozyon hızını belirlemek amacıyla inhibitörsüz ortamda potansiyostatik yöntemle lineer polarizasyon eğrileri ve katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. 25°C, 30 °C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarında, her sıcaklık için *tekrarlanabilir sonuçlar* gözlenene kadar deneylere devam edilmiştir.

%0,5'lik HCl çözeltisi için inhibitör kullanılmadan elde edilen 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 hızı 13,9 mA şeklinde iken, 50 °C'de 85 mA'e çıktığı gözlenmiştir. Sonuçlardan da görüleceği üzere sıcaklık arttıkça 1050 çeliğinin korozyon hızı da artış göstermektedir. Ayrıca sıcaklık artışıyla korozyon potansiyeli de daha negatif değerlere kaymaktadır.

Arrhenius denklemi yardımıyla çizilen $\ln i - 1/T$ grafiği Şekil 4.3'de verilmiştir. Grafiğin eğiminden yararlanılarak elde edilen aktivasyon enerjisi 56787 j/mol olarak bulunmuştur.



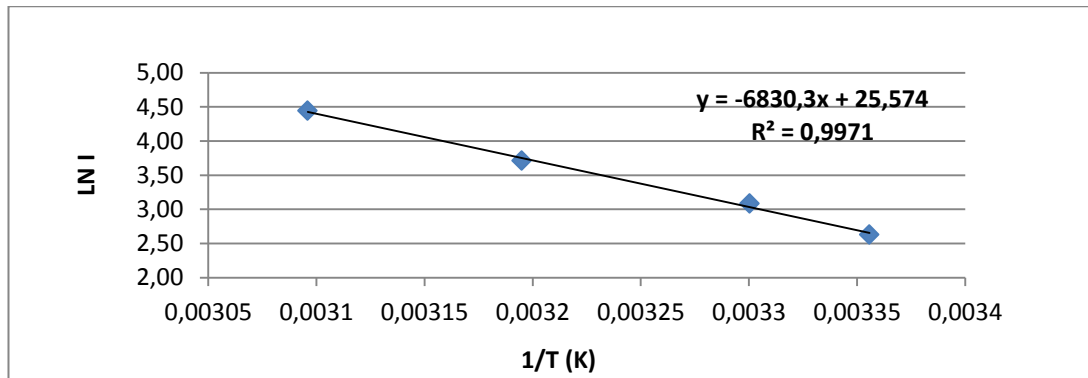
Şekil 4.1.1050 çeliğinin kütlece %0,5 HCl çözeltisi içinde farklı sıcaklıklar için elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.2.1050 çeliğinin kütlece %0,5 HCl çözeltisi içinde farklı sıcaklıklar için elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.1. Kütlece %0,5 HCl ortamında değişik sıcaklıklarda 1050 çeliğinin korozyon parametreleri

Sıcaklık(⁰ C)	E _{corr} (mV)	I _{corr1} (mA)	I _{corr2} (mA)
25	-480	1,850	13,865
30	-559	2,122	21,840
40	-527	2,720	40,847
50	-569	4,186	85,043



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

Kütlece %0,5 HCl ortamında farklı sıcaklıklarda çizilen $\ln i - 1/T$ grafiği için parametreler EK-1 Çizelge 1.1’de verilmiştir.

4.2. 1000 ppm İnhibitör İçeren Kütlece %0,5 HCl Çözeltisi İçindeki İnhibitör Verimleri

Korozyonu önlemek amacıyla çalışmalarda inhibitör olarak aminoasitler kullanılmış olup, çalışmada kullanılan aminoasitler Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan aminoasitlerin kimyasal formül ve molekül ağırlıkları

No	İnhibitör Adı	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (g mol ⁻¹)
1	L-Cystine (L-Cys2)	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ S ₂	240,30
2	L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate (L-Cysteine HCl H ₂ O)	C ₃ H ₇ NO ₂ S•HCl•H ₂ O	175,64
3	L-Arginine (L-Arg)	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	174,20
4	N-Acetyl-L-Cysteine (ACC, NAC, NACYS, Acetylcysteine)	C ₅ H ₉ NO ₃ S	163,20
5	D-Phenylalanine (D-Phe)	C ₉ H ₁₁ NO ₂	165,19
6	D(-)-Mandelic Acid	C ₈ H ₈ O ₃	152,14
7	L-Asparagine Monohydrate (L-Asn-OH•H ₂ O)	C ₄ H ₈ N ₂ O ₃ •H ₂ O	150,13
8	L-Methionine(L-Met)	C ₅ H ₁₁ NO ₂ S	149,21
9	L-Aspartic Acid (L-Asp)	C ₄ H ₇ NO ₄	133,11
10	DL-Aspartic Acid (DL-Asp)	C ₄ H ₇ NO ₄	133,11
11	L-Leucine (L-Lue)	C ₆ H ₁₃ NO ₂	131,17
12	Oxalic Acid Dihydrate	C ₂ H ₂ O ₄ · 2H ₂ O	126,07
13	D-Valine (D-Val)	C ₅ H ₁₁ NO ₂	117,15
14	D-Alanine (D-Ala)	C ₃ H ₇ NO ₂	89,09
15	Glycolic Acid	C ₂ H ₄ O ₃	76,05

Bu inhibitörler kütlece %0,5'lik HCl ortamına 1000 ppm konsantrasyonda ilave edilmiştir. Potansiyostatik ölçümler yapılarak korozyon hızları ve inhibitör etkinlikleri bulunmuş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'de gösterilmiştir. Molekül yapılarına da bakılarak, inhibitör etkinliği belli bir değerin üzerinde olan L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate, N-Acetyl-L-Cysteine, L-Methionine, L-Cystine (L-Cys2), L-Arginine, L-Asparagine Monohydrate, D-Phenylalanine, D-Valine inhibitörleri ile farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda deneylere devam edilmesine karar verilmiştir.

Çizelge 4.3. Kütlece %0,5 HCl ortamında 25°C sıcaklıkta 1000 ppm sabit amino asit konsantrasyonunda 1050 çeliğinin korozyon parametreleri

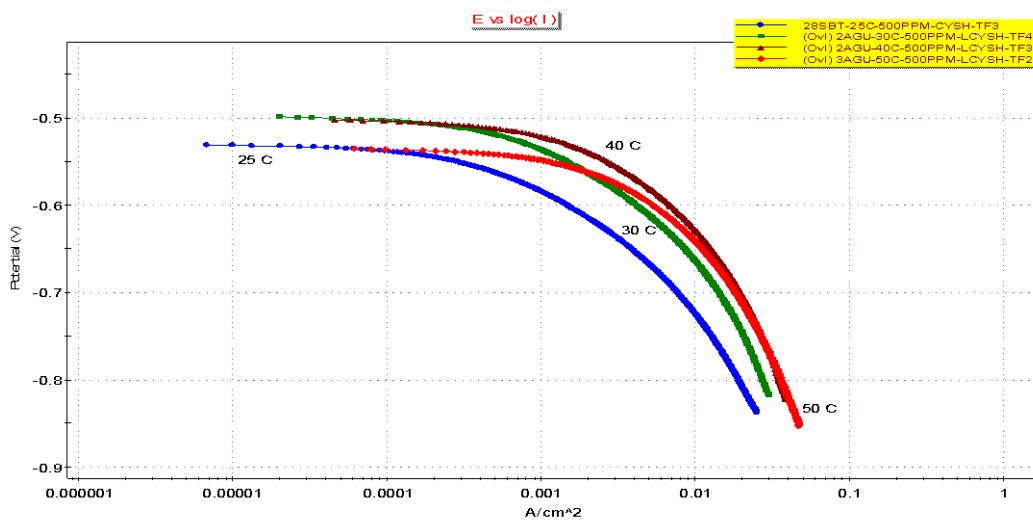
No	İnhibitör Adı	E _{corr} (mV)	β _a (mV)	β _c (mV)	i _{corr 1} (mA)	IV 1 (%)	i _{corr2} (mA)	IV 2 (%)
1	L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate (L-Cysteine HCl H₂O)	-532	3097	234	0,289	84,4	1,242	91,0
2	N-Acetyl-L-Cysteine (NAC)	-576	345	209	0,383	79,3	1,351	90,3
3	L-Cystine (L-Cys₂)	-524	251	304	0,412	77,7	1,603	88,4
4	L-Methionine(L-Met)	-535	2978	279	0,541	70,8	1,931	86,1
5	L-Arginine (L-Arg)	-546	4555	355	0,998	46,1	3,697	73,3
6	L-Asparagine Monohydrate (L-Asn-OH·H₂O)	-588	9906	389	1,223	33,9	6,438	53,6
7	D-Phenylalanine (D-Phe)	-556	6379	466	0,994	46,3	7,706	44,4
8	Oxalic Acid Dihydrate	-557	5849	453	1,641	11,3	8,408	39,4
9	L-Aspartic Acid (L-Asp)	-571	2959	384	0,965	47,8	8,581	38,1
10	L-Leucine (L-Lue)	-558	9115	489	1,201	35,1	9,036	34,9
11	DL-Aspartic Acid (DL-Asp)	-556	7695	485	1,298	29,8	9,040	34,8
12	D-Valine (D-Val)	-561	8600	372	1,170	36,8	9,539	31,2
13	D(-)-Mandelic Acid	-527	11177	580	1,332	28,0	10,902	21,4
14	Glycolic Acid	-566	8912	493	1,118	39,6	10,933	21,1
15	D-Alanine (D-Ala)	-569	3905	473	1,528	17,4	13,183	4,9

Potansiyostatik ölçümlerin sonucunda katodik ve lineer polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Katodik polarizasyon ve lineer polarizasyon eğrileri yardımıyla elde edilen sonuçlar birbirine paralellik gösterdiği için deney sonuçlarının değerlendirilmesi katodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen değerlere göre yapılmıştır. Lineer polarizasyon yöntemine göre elde edilen parametreler ve eğriler EK-1’de sunulmuştur.

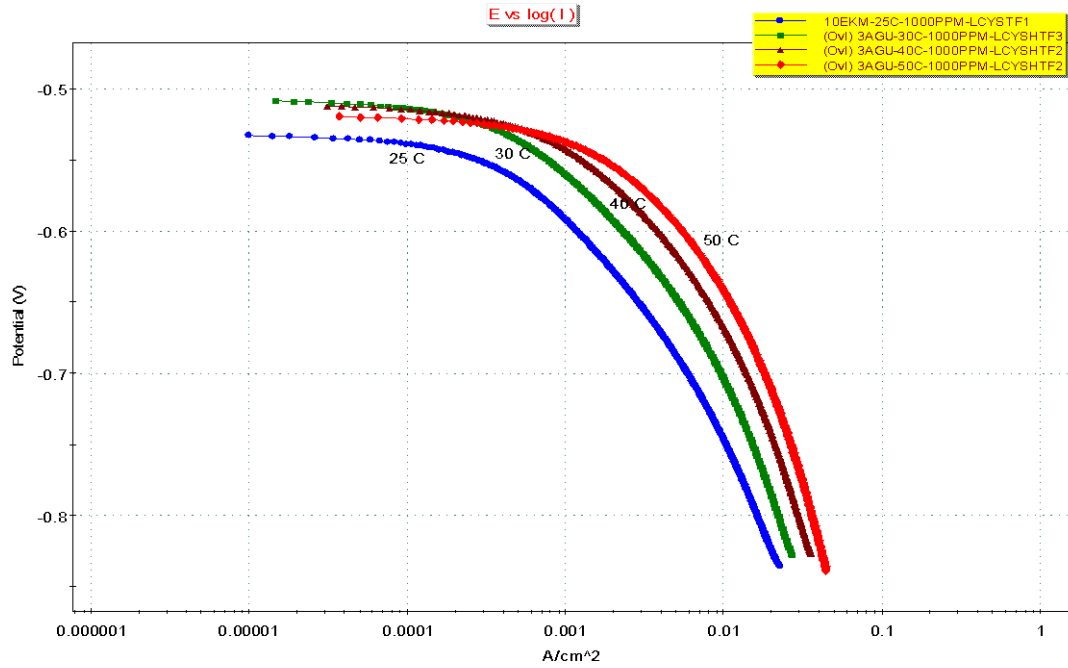
4.2.1. L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate

1050 çeliğinin kütlece % 0,5 HCl çözeltisinde kullanılan inhibitörün inhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla değişimini gözlemlemek için Bölüm 4’de belirtilen 25°C, 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarda 500 ppm, 1000 ppm ve 2000 ppm konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Değişik sıcaklıklarda farklı konsantrasyonlarda yapılan potansiyostatik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da, lineer polarizasyon eğrileri ise EK-1’de Şekil 1.1, Şekil 1.2 ve Şekil 1.3’de verilmiştir.

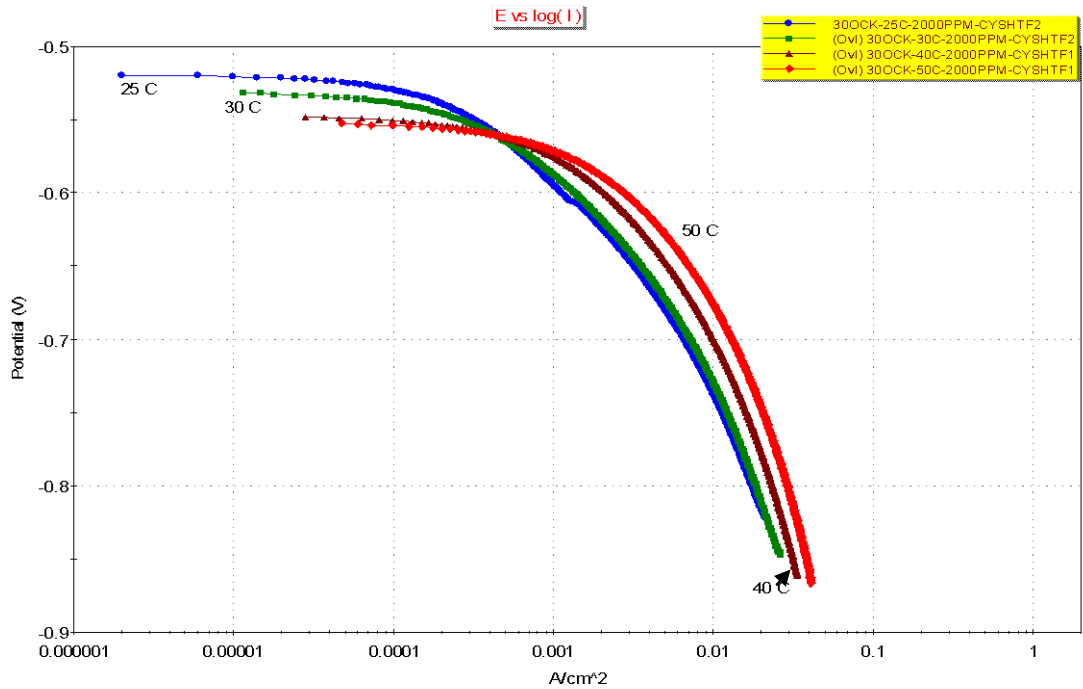
Inhibitörün etkinliğinin konsantrasyonla değişimini gözlemleyebilmek amacıyla ortama 25°C’de 250 – 3000 ppm konsantrasyonları arasında farklı konsantrasyonlarda L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate ilave edilerek deneyler yapılmıştır. 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda yapılan potansiyostatik ölçümlerden elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.7’de, lineer polarizasyon eğrileri ise EK-1 Şekil 1.4’de verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait toplu deney sonuçları ise Çizelge 4.4’de gösterilmiştir. Lineer polarizasyon metoduna göre toplu deney sonuçları ise EK-1 Çizelge 1.4’de gösterilmiştir.



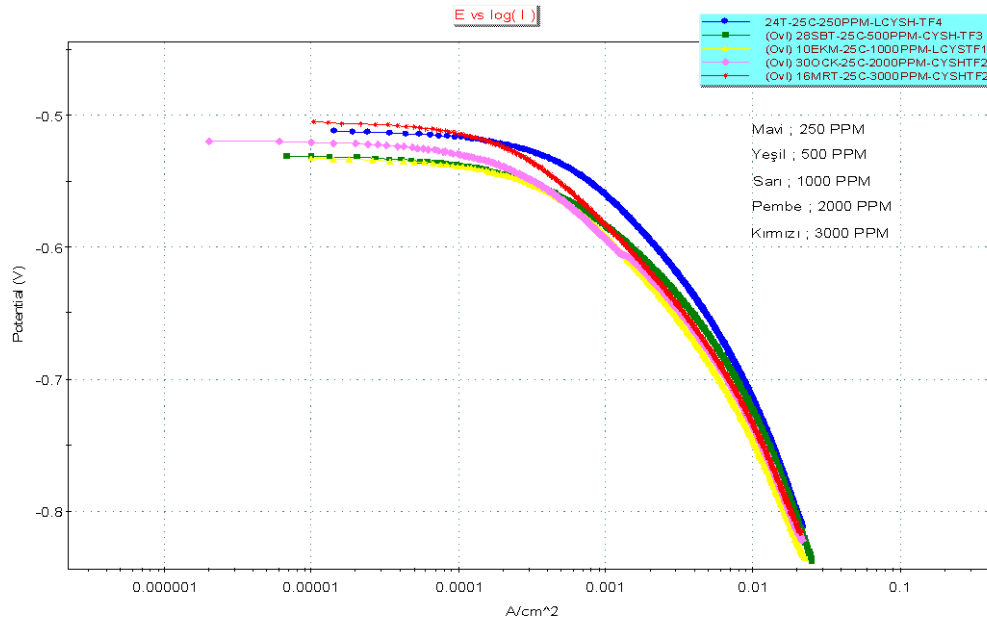
Şekil 4.4. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için 500 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.5. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.6. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.7. L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için 25°C sıcaklık vefarklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.4'den görüleceği üzere, 25°C'de inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon akımındaki azalışa bağlı olarak korozyon hızı azalmış, inhibitör etkinliği artış göstermiştir. 1000 ppm ve daha yüksek konsantrasyonlarda 25°C için %91'in üzerinde verim elde edilmiştir. 2000 ppm ve 3000 ppm konsantrasyonlarında elde edilen verimler yaklaşık değerler olduğundan, bu sonuçlar bize inhibitörün belli bir değerden yüksek konsantrasyonlarda inhibitör etkinliğini çok artırmayacağı için, daha düşük konsantrasyonlarda da çalışılarak yüksek verimler elde edilebileceği göstermiştir.

Inhibitör etkinliğinin sıcaklıkla değişimini incelemek için 500 ppm, 1000 ppm ve 2000 ppm konsantrasyonlarda değişen sıcaklıklarda (25°C, 30°C, 40°C ve 50°C) deneyler yapılmıştır. Sonuçlara bakıldığında her konsantrasyon için sıcaklık arttıkça verimin düştüğü ama 50°C için bile en küçük %81 değerine düştüğü gözlenmiştir. 25°C sıcaklıkta korozyon potansiyellerinin konsantrasyon arttıkça daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir. Bu durum bize L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate inhibitörü bu ortam koşullarında anodik bir inhibitör gibi davrandığını göstermektedir [31].

Çizelge 4.4. Kütlece %0,5 HCl ortamında L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
L-Cysteine HCl H ₂ O (ppm)	25°C			30°C			40°C			50°C		
	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)
250	-536	2,525	81,8									
500	-529	1,728	87,5	-498	3,995	81,7	-499	12,364	69,7	-527	16,140	81,0
1000	-532	1,242	91,0	-510	2,678	87,7	-515	5,762	85,9	-530	13,630	84,0
2000	-520	0,969	93,0	-529	2,407	89,0	-540	4,683	88,5	-545	9,833	88,4
3000	-502	0,834	94,0									

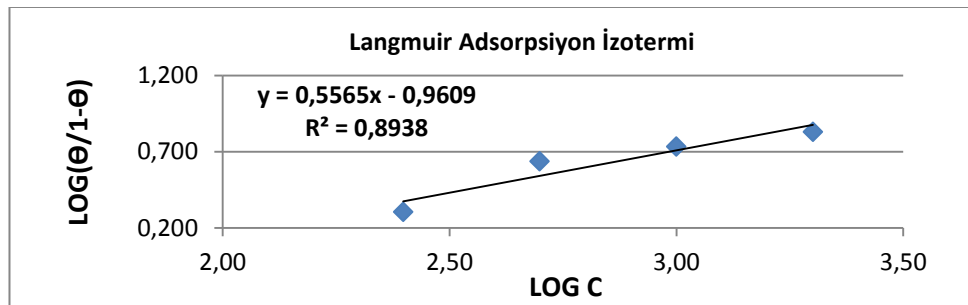
Şekil 2.4'te görüldüğü üzere *L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate* yapısı diğer aminoasitlerde de olduğu gibi *amin* (NH_2) ve *karboksil* ($-\text{COOH}$) gruplarını içerdiği gibi ayrıca karbon atomuna bağlı $-\text{SH}$ (mercapto, thiol) grubunu içermektedir. Ayrıca yapısında *hidrat* (H_2O) ve *hidroklorit* (HCl) gruplarını da barındırmaktadır. İnhibitör yapısında bulunan yan zincirlerin varlığı kaplanan yüzey alanını arttırdığından inhibitör etkinliğini de arttırmaktadır. Bu yan gruplar yüzey alanını genişleterek adsorplanmayı kolaylaştırmıştır. Bölüm 2.10'da bahsedildiği üzere $-\text{NH}_2$ grubundaki azot atomu, sahip olduğu ortaklanmamış elektron çiftinden dolayı adsorpsiyonda önemli rol oynamıştır, N dışındaki bir diğer ve en uygun adsorpsiyon merkezi olan kükürt atomu yardımıyla aminoasitlerin yüzeyde tutunduğu kabul edilmiştir. Özellikle $-\text{SH}$ grubu daha iyi elektron verici yapıdadır ve azot atomları yanında adsorpsiyonun bir merkezi olarak kendini sunarak, metal yüzeyindeki adsorpsiyonda metal yüzeyiyle güçlü birleşmeye olanak sağlamıştır ve aktif alanları daha fazla bloke edilmesini sağlamıştır. Hetero atom etkinlik sıralamasında da S ve N atomlarının inhibisyon etkinlikleri Oksijene göre daha iyidir. Özellikle bu atomların (N, S) bir arada bulunması anodik inhibitör özelliği gösteren bu inhibitörde anodik çözünme reaksiyonunun güçlü inhibisyonunda başrol oynamışlardır. Ayrıca $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ gibi gruplar da madde ile metalin kolayca etkileşmesini sağlayarak etkin bir inhibisyon meydana getirebilirler [16, 50].

Literatürde yüksek molekül ağırlıklarının inhibisyonunda etkili olduğundan bahsedilmiştir. Bu nedenle *L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate*'ın molekül ağırlığının yüksek olmasının verimin yüksek çıkmasında etkili olduğu düşünülmektedir [11].

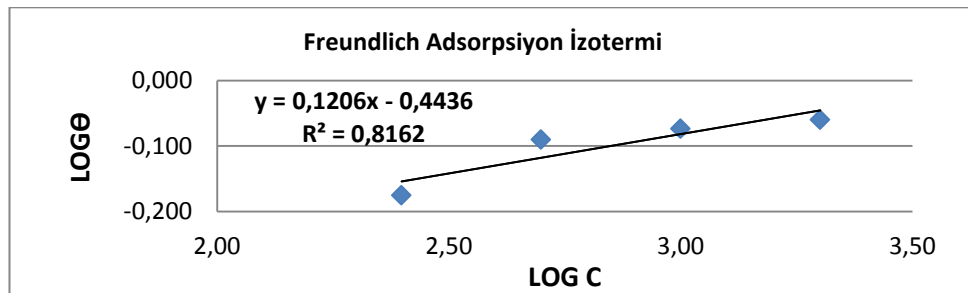
L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için inhibitörün iyi etkinlik sergilediği konsantrasyon aralığında hesaplanan kaplanma kesrinin ortalama 0,86 ve üzerinde olması yüzeyin iyi bir şekilde kaplandığını desteklemektedir. Bölüm 2.10'da bahsedildiği üzere inhibitör metal yüzeyine adsorbe olmuş ve korozyon prosesinde aktif noktaları bloke edip aşındırıcı ortamdaki serbest metal bölgeleri küçültmüştür [40].

L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate'ın adsorpsiyonun hangi tür izoterme uygun olduğunu belirlemek amacıyla da Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri çizilmiştir. İzotermeler Şekil 4.8'da ve Şekil 4.9'da verilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermelerinden ve R değerlerinden görüldüğü gibi L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate'ın 1050 çeliği yüzeyindeki adsorpsiyonu Langmuir izoterme (Şekil 4.8) uygunluk göstermektedir.

Bölüm 2.8.1'de de anlatıldığı gibi, 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. L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate 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 [57].



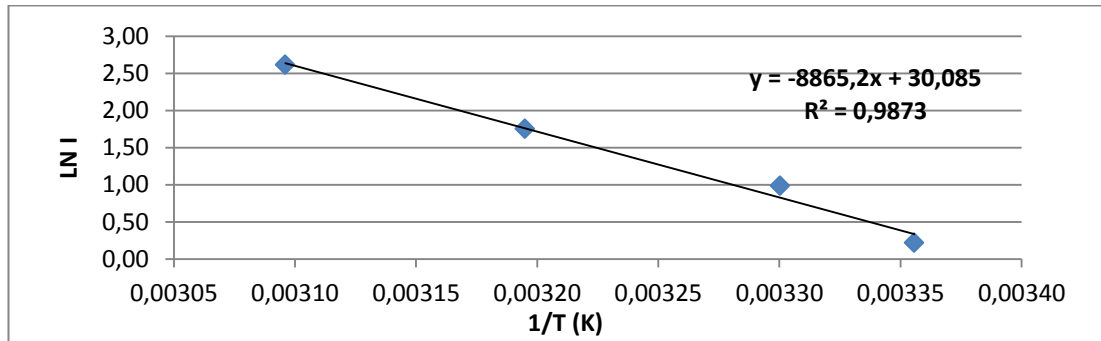
Şekil 4.8. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için Langmuir adsorpsiyon izoterme



Şekil 4.9. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için Freundlich adsorpsiyon izoterme

1000 ppm'de L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için $\ln I - 1/T$ grafikleri çizilmiş (Şekil 4.10), daha sonra grafiğin eğiminden yararlanılarak Arrhenius denklemi (Eş. 4.1) yardımıyla inhibitörün aktivasyon enerjisi 73705 j/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin inhibitörsüz kütlege %0,5 HCl'den yüksek olması inhibitörlü ortamda metalin çözünmesinin zorlaştığını, korozyon reaksiyonunun daha zor gerçekleşeceği ve sonuç olarak da korozyon hızını azaltacağını göstermektedir. Böylelikle inhibitörün koruyuculuğu aktivasyon enerjisi ile de desteklenmiştir.

L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate içeren bir ortamda belirlenen aktivasyon enerjisi ($E_a=73705$ j/mol) değeri inhibitör içermeyen ortamda belirlenen 56787 j/mol değerine kıyasla daha yüksektir; bu durum Bölüm 2.8'de bahsedildiği gibi inhibitör moleküllerinin yüzeye fiziksel adsorpsiyonları ile ilişkilendirilir. Adsorplanmış inhibitör molekülleri metal yüzeyindeki aktif bölgeleri perdelemektedir. Fiziksel adsorpsiyon sıcaklıktan nispeten bağımsızdır [43, 51].



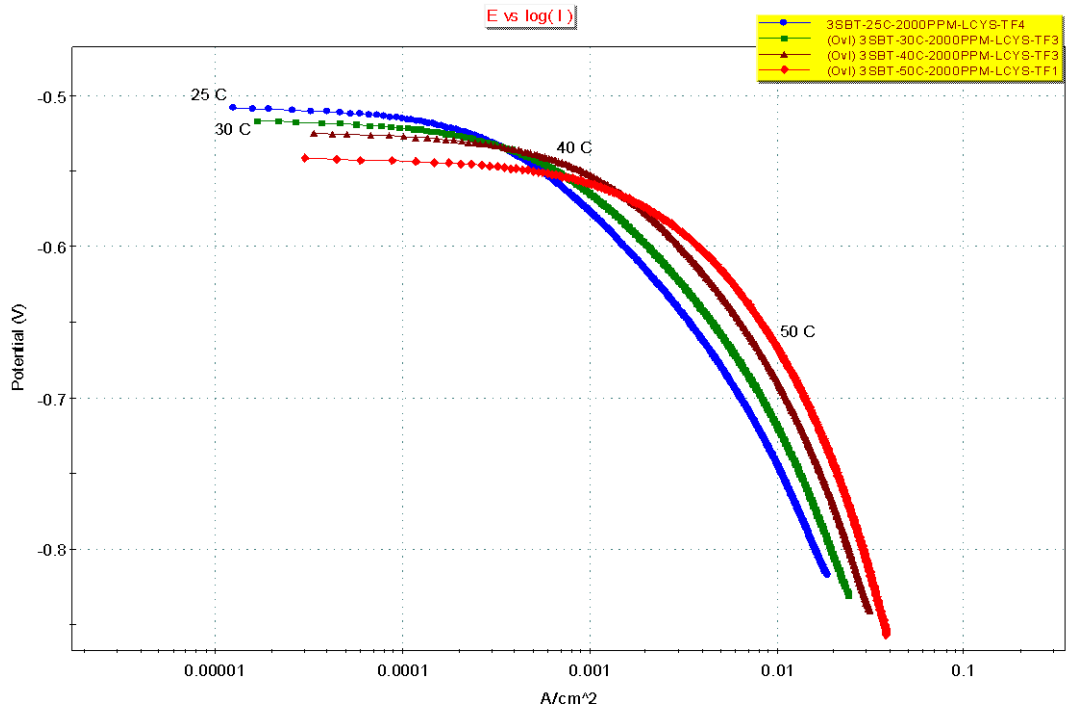
Şekil 4.10. Kütlege %0,5 HCl + 1000 ppm L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate çözeltisi için elde edilen $\ln I - (1/T)$ grafiği

Özetle, ortama inhibitör eklenmesi, inhibitörün yüzeyi bloke etkisi yardımıyla, metalin anodik çözünme reaksiyonunda olduğu gibi, katodik hidrojen çıkış reaksiyonunu azaltmaktadır. Bu durum inhibitörlerin inhibitif etkisinin adsorpsiyona ve elektrot yüzeyindeki bariyer film oluşumunun kalitesine bağlı olduğunu göstermektedir. L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate'ın etkinliğinin yüksek çıkması bahsi geçen bariyer filmin yüzeyi iyi bir şekilde kapladığını göstermektedir [21].

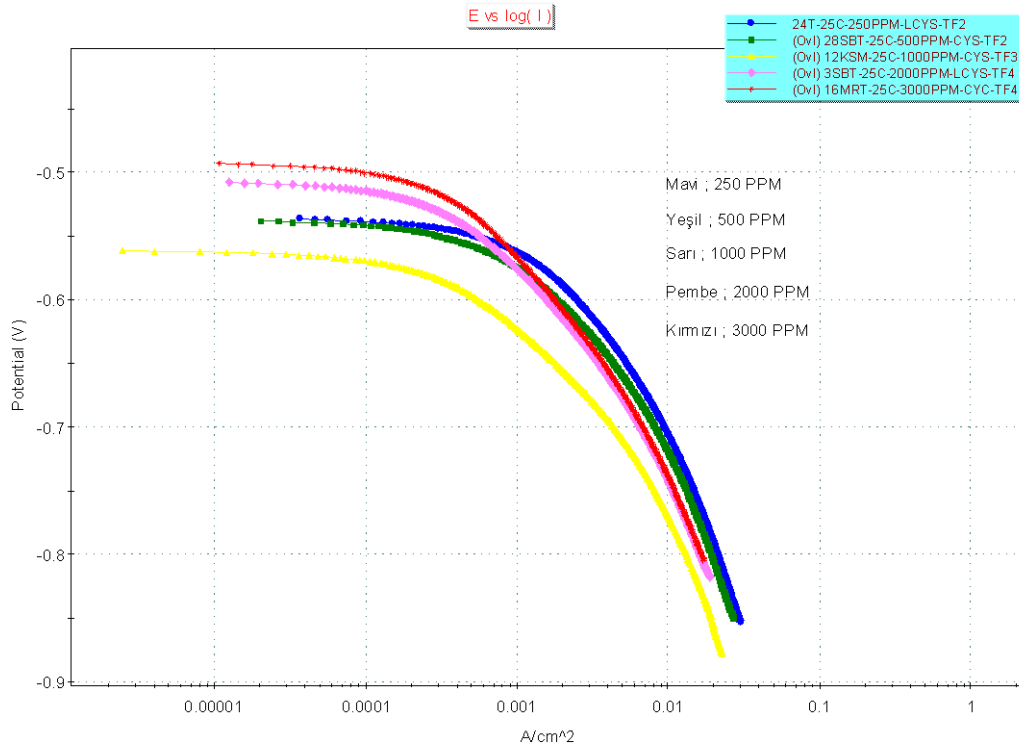
4.2.2. L-Cystine (L-Cys2)

1050 çeliğinin kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisindeki inhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla değişimini gözlemlemek için 2000 ppm konsantrasyonunda belirlenen farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Potansiyostatik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.11’de, lineer polarizasyon eğrileri ise EK-1 Şekil 1.5’de verilmiştir.

Inhibitör etkinliğinin konsantrasyonla değişimini gözlemleyebilmek amacıyla ortama 25°C’de 250 – 3000 ppm arasında farklı konsantrasyonlarda L-Cystine ilave edilerek deneyler yapılmıştır. Değişik konsantrasyonlarla yapılan potansiyostatik ölçümlerden elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.12, lineer polarizasyon eğrileri ise EK-1 Şekil 1.6’de verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait toplu deney sonuçları ise Çizelge 4.5’te gösterilmiştir. Lineer polarizasyon metoduna göre toplu deney sonuçları ise EK-1 Çizelge 1.5’de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Cystine için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.12. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Cystine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.5'den görüleceği üzere, inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon akımındaki azalışa bağlı olarak korozyon hızı azalmış ve inhibitör etkinliği artış göstermiştir. 25 °C'de verimler özellikle 2000 ppm ve yüksek konsantrasyonlarda aşağı yukarı aynı kalmıştır. Bu sonuçlar bize inhibitörün belli bir değerden yüksek konsantrasyonlarda verimi çok artırmayacağı bu nedenle daha düşük konsantrasyonlarda da yüksek inhibitör etkinliğiyle çalışılabileceğini göstermiştir. Konsantrasyona bağlı olarak en yüksek verim %91,7 ile 3000 ppm'de elde edilmiştir. İnhibitör etkinliğinin sıcaklıkla değişimini incelemek için 2000 ppm'de belirlenen sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Sıcaklık arttıkça inhibitör etkinliğinde küçük oranda düşüşler görülmekle birlikte 50°C sıcaklıkta bile verim % 85,9 olarak bulunmuştur.

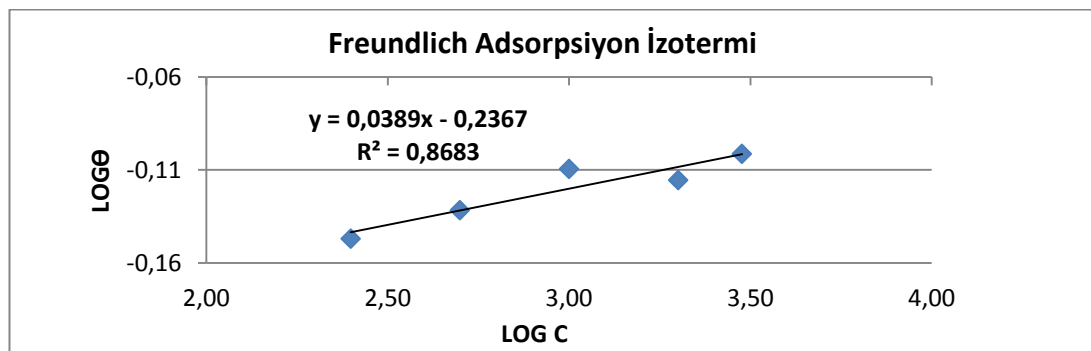
L-Cystine inhibitörü, L-Cysteine Hydrochloride inhibitöründe olduğu gibi bu ortam koşullarında anodik inhibitör şeklinde davranmıştır.

Çizelge 4.5. Kütlece %0,5 HCl ortamında L-Cystine konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

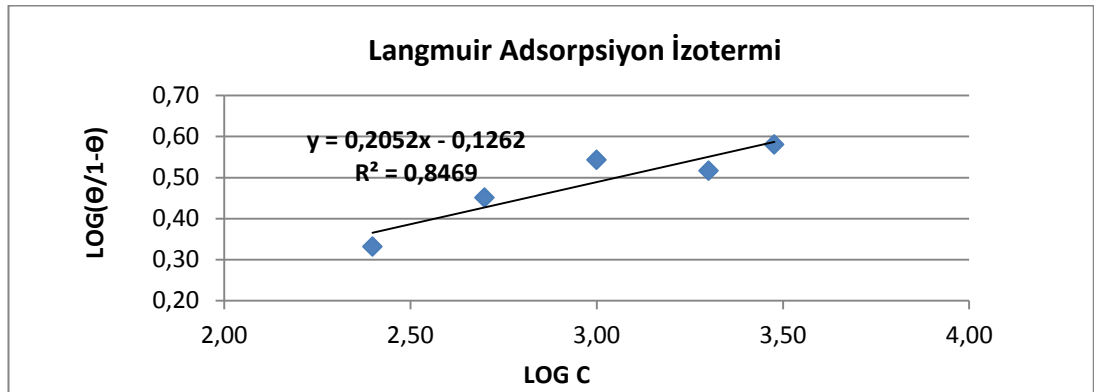
İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
L-Cystine (ppm)	25°C			30°C			40°C			50°C		
	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)
250	-539	4,138	70,2									
500	-537	3,759	72,9									
1000	-524	1,603	88,4									
2000	-506	1,260	90,9	-513	2,562	88,3	-524	5,677	86,1	-530	11,952	85,9
3000	-495	1,144	91,7									

Şekil 2.4'te görüldüğü üzere *L-Cystine* inhibitörü 2 tane *Cysteine* yapısının sülfür atomlarının aralarında kovalent bağ oluşturarak *disülfid* yapısını oluşturup, birleşmesiyle meydana gelen *dimerik* bir aminoasittir. Bu inhibitör diğer aminoasitlerde olduğu gibi amin ve karboksil gruplarından oluşur. Bölüm 2.10'da bahsedildiği üzere yan zincirlerin varlığı ve inhibitörün sahip olduğu dimerik yapıdaki yan gruplar yüzey alanını genişleterek adsorplanmayı kolaylaştırarak inhibitör etkinliğini arttırmaktadır. Ayrıca inhibitörün ikişer adet -S ve -N atomunu içermesi inhibitör molekülünün metal yüzeyiyle bağlanma enerjisini daha fazla artırıp yüzeye daha iyi adsorplandığını ve inhibisyon verimini artırdığı düşünülmektedir. *L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate* gibi *L-Cystine* inhibitöründe hem S hem N atomunun her ikisine de sahip olmasıyla anodik çözünme reaksiyonunun güçlü inhibisyonunda başrol oynamışlardır.

L-Cystine için çizilen langmuir ve freundlich izotermi Şekil 4.13'de ve Şekil 4.14'te verilmiştir. İzotermiye göre R değerlerinden görüldüğü gibi *L-Cystine*'in 1050 çeliği yüzeyindeki adsorpsiyonu Freundlich izotermine (Şekil 4.13) uygunluk göstermektedir. Freundlich adsorpsiyon izotermine göre bir adsorbantın yüzeyi üzerinde bulunan adsorplama alanları heterojendir yani adsorban yüzeyi farklı türdeki adsorplama alanlarından oluşmaktadır. Freundlich izotermiğinde belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı önce hızla artar. Daha sonra adsorban yüzeyinin adsorplanan maddenin molekülleriyle dolmasıyla daha yavaş artış gösterir [35, 57].

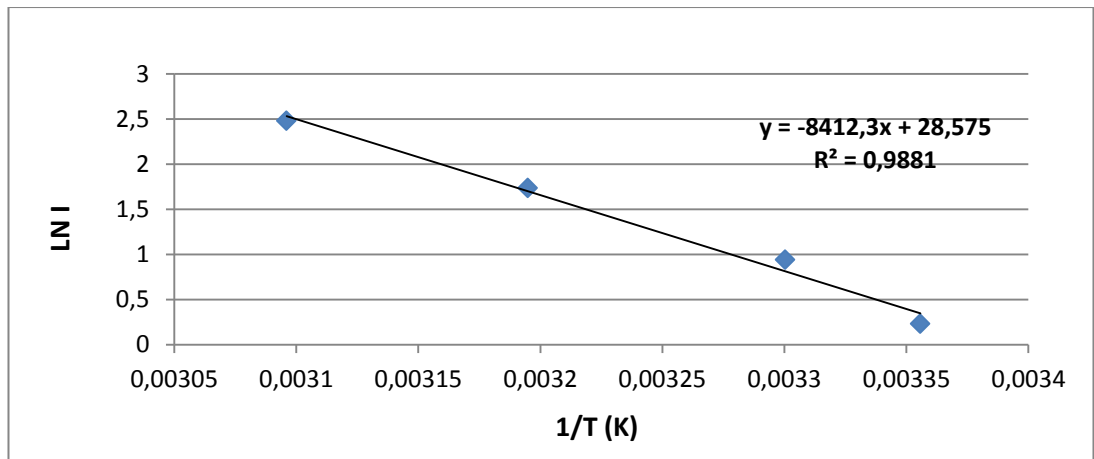


Şekil 4.13. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde *L-Cystine* için freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.14. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Cystine için langmuir adsorpsiyon izotermi

2000 ppm'de L-Cystine için $\ln I - 1/T$ grafikleri çizilerek (Şekil 4.15) aktivasyon enerjisi (E_a), 69940 j/mol olarak hesaplanmıştır. Böylelikle inhibitörün koruyuculuğu aktivasyon enerjisi ile de desteklenmiştir. Ayrıca Bölüm 2.8'de bahsedildiği gibi inhibitör molekülleri yüzeye fiziksel olarak adsorplanmıştır. Bölüm 2.10'de bahsedildiği kaplanma kesrinin (Θ), etkin olunan konsantrasyonlar için ortalama 0,77 ve üzerinde olması yüzeyin iyi bir şekilde kaplandığını desteklemektedir. Daha önce bahsedildiği gibi inhibitörün molekül ağırlığının yüksek olmasının da inhibitör etkinliğinin yüksek çıkmasında etkili olduğu düşünülmektedir.

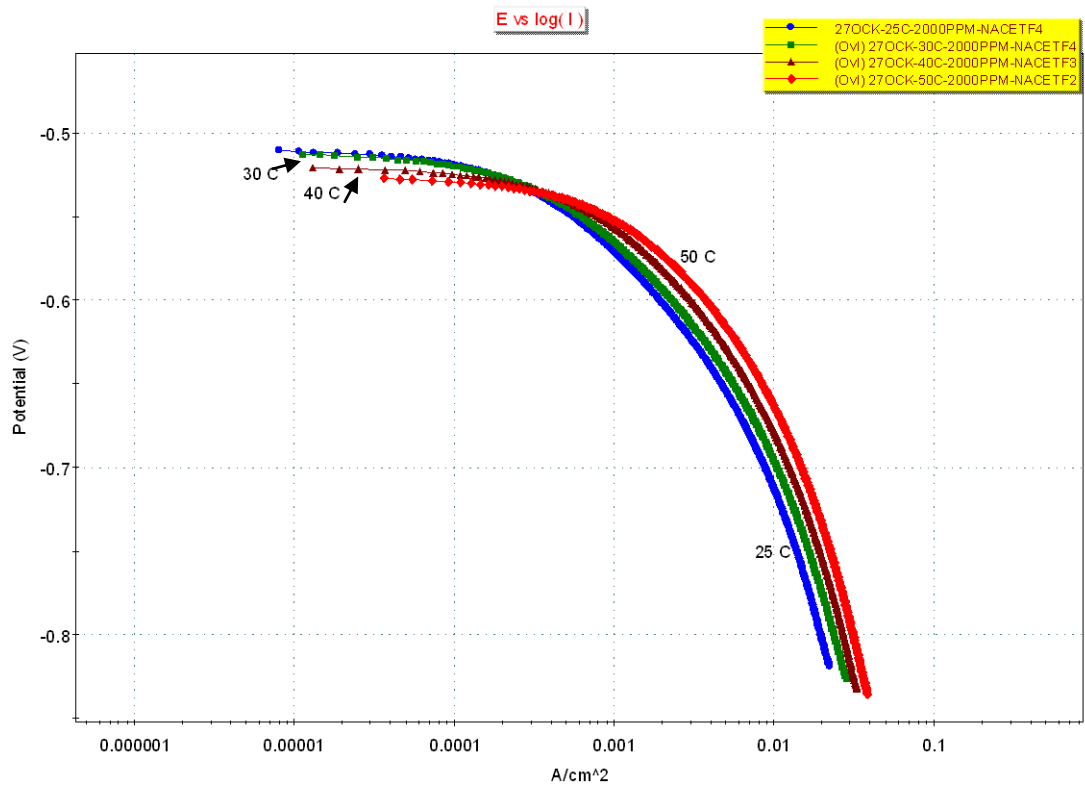


Şekil 4.15. Kütlece %0,5 HCl + 2000 ppm L-Cystine çözeltisi için elde edilen $\ln I - (1/T)$ grafiği

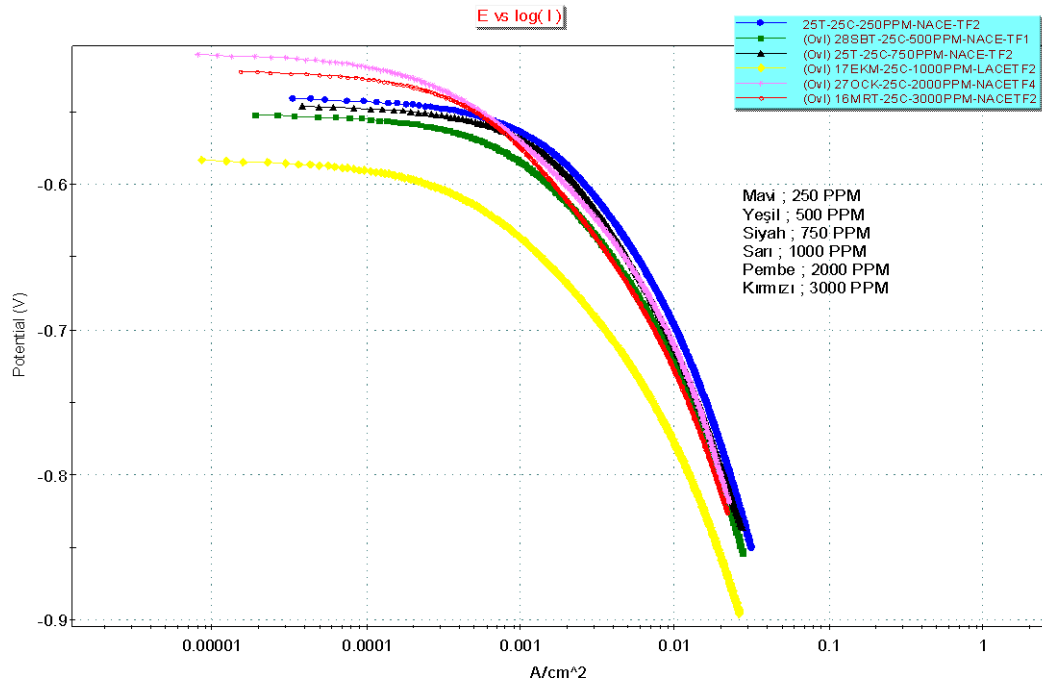
4.2.3. N-Acetyl-L-Cysteine

1050 çeliğinin kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisindeki inhibisyon etkinliğinin N-Acetyl-L-Cystein için sabit konsantrasyonda inhibitör etkinliğinin sıcaklıkla değişim grafiği Şekil 4.16'te, lineer polarizasyon eğrileri ise EK-1 Şekil 1.7'de verilmiştir.

N-Acetyl-L-Cystein için inhibitör etkinliğinin sabit sıcaklıkta konsantrasyonla değişim grafiği ise Şekil 4.17'de, lineer polarizasyon eğrileri ise EK-1 Şekil 1.8'de verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait genel toplu sonuçları ise Çizelge 4.6'da gösterilmiştir. Lineer polarizasyon metoduna göre toplu deney sonuçları ise EK-1 Çizelge 1.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde N-Acetyl-L-Cystein için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.17. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde N-Acetyl-L-Cystein için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.6'dan da görüleceği üzere, inhibitör konsantrasyonu arttıkça 1000 ppm'e kadar korozyon akımındaki azalışa bağlı olarak korozyon hızı azalmış, sonrasında düzenli bir değişim gözlenmemiştir. Konsantrasyona bağlı olarak en yüksek verim %90,3 ile 1000 ppm'de elde edilmiştir.

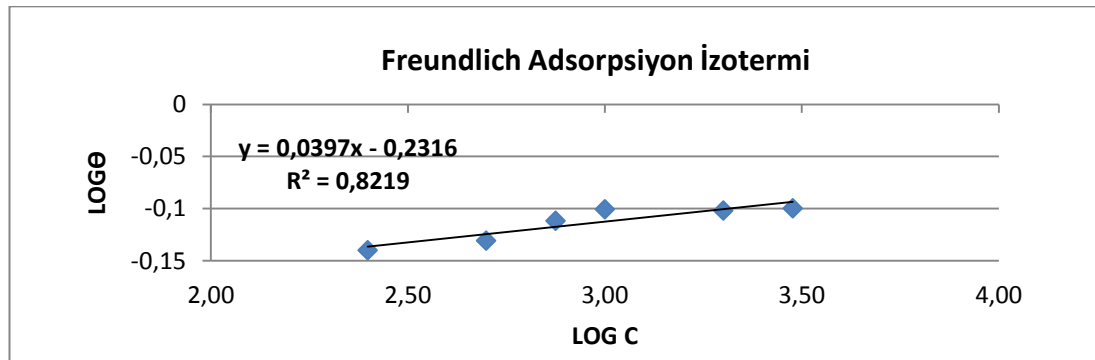
İnhibitör etkinliğinin sıcaklıkla değişimini incelemek için 2000 ppm de 25°C, 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıkta deneyler yapılmıştır. Sıcaklık arttıkça önemli bir değişim gözlenmemiştir. İnhibitör etkinlikleri %85'li değerlerin üzerinde olup, en yüksek verim %91,6 ile 30°C sıcaklıkta bulunmuştur. Bu inhibitörde korozyon potansiyellerinde konsantrasyona bağlı düzenli bir değişim görülmemiştir. Şekil 2.4'de görüldüğü gibi, Cysteine türevlerinden olan N-Acetyl-L-Cysteine yapısında karbonil grubuna tek bağ yaparak bağlanmış *metil grubunu* içeren fonksiyonel bir grup olan *asetil grubunu* içerir. Bu fonksiyonel grupta azot atomuna bağ yapmıştır. Ayrıca bu inhibitör karbon atomuna tek bağ yapan *-SH*, *amino* ve *karboksil* gruplarından oluşur.

Çizelge 4.6. Kütlece %0,5 HCl ortamında N-Acetyl-L-Cystein konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

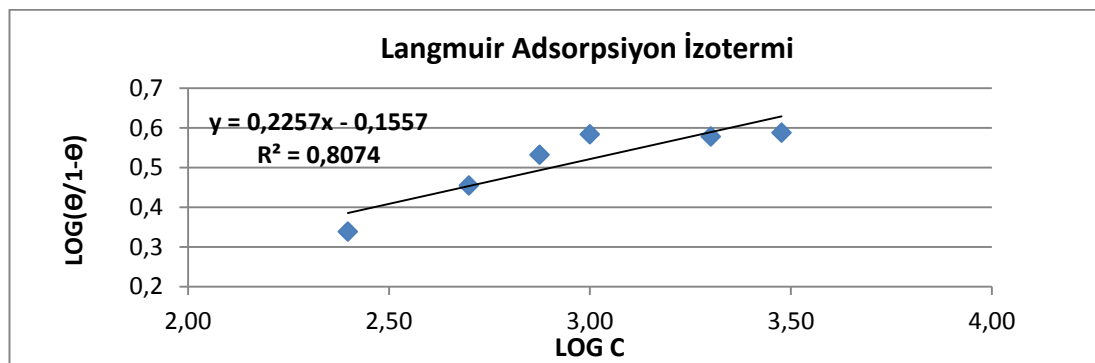
İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
NAC (ppm)	25°C			30°C			40°C			50°C		
	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)
250	-540	4,511	67,5									
500	-547	4,136	70,2									
750	-526	3,158	77,2									
1000	-576	1,351	90,3									
2000	-512	1,65	88,1	-513	1,843	91,6	-519	6,106	85,1	-523	8,859	89,6
3000	-528	1,763	87,3									

Daha öncede bahsedildiği gibi yapıdaki yan gruplar yüzey alanını daha da genişleterek adsorplanmayı kolaylaştırmıştır. *L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate* inhibitöründe bahsedildiği gibi $-SH$ grubu metal yüzeyiyle güçlü birleşmeye olanak sağlayarak aktif alanların daha fazla bloke edilmesine yardımcı olmuştur. Ayrıca, Amino grubuna bağlanmış olan *asetil* ($-COCH_3$) grubunun varlığı halinde karbonil gruptaki oksijenin metal yüzeyiyle etkileşimi yardımıyla N-Acetyl-L-Cysteine'in adsorpsiyonunun arttığı görülmüştür [55].

N-Acetyl-L-Cystein için çizilen Langmuir ve Freundlich izotermi Şekil 4.18'da ve Şekil 4.19'da verilmiştir. İzotermlerden ve R değerlerinden görüldüğü gibi L-Cystine (L-Cys2)'in 1050 çeliği yüzeyindeki adsorpsiyonu Bölüm 4.2.2'de bahsedildiği gibi Freundlich izotermine (Şekil 4.18) uygunluk göstermektedir.

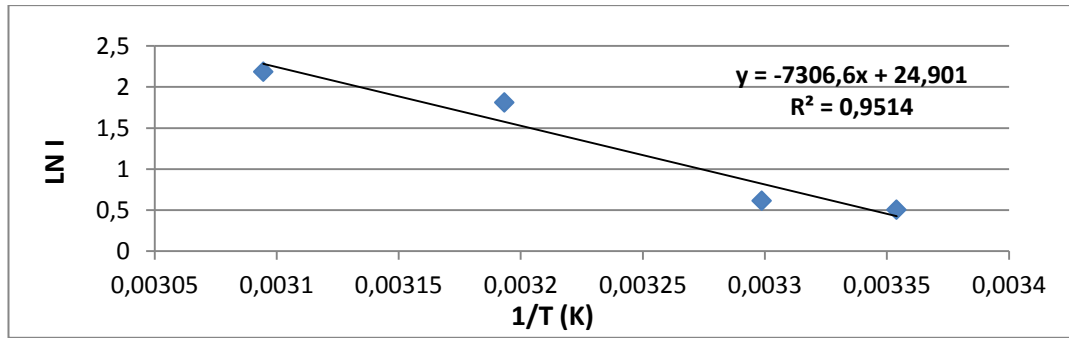


Şekil 4.18. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde N-Acetyl-L-Cysteine için freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.19. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde N-Acetyl-L-Cysteine için langmuir adsorpsiyon izotermi

2000 ppm’de N-Acetyl-L-Cysteine için $\ln I - 1/T$ grafikleri çizilmiş (Şekil 4.20) daha sonra grafiğin eğiminden yararlanılarak Arrhenius denklemi (Eş. 4.1) yardımıyla inhibitörün aktivasyon enerjisi (E_a), 60747 j/mol olarak hesaplanmıştır. Bölüm 2.8’de bahsedildiği gibi inhibitör molekülleri yüzeye fiziksel olarak adsorplanmıştır. Bölüm 2.10’de bahsedildiği etkin inhibitör konsantrasyonlarında kaplanma kesrinin (Θ) ortalama 0,79 ve üzerinde olması yüzeyin iyi bir şekilde kaplandığını desteklemektedir. Daha önce de bahsedildiği gibi inhibitörün molekül ağırlığının yüksek olmasının inhibitör etkinliğinin yüksek çıkmasında etkili olduğu düşünülmektedir.



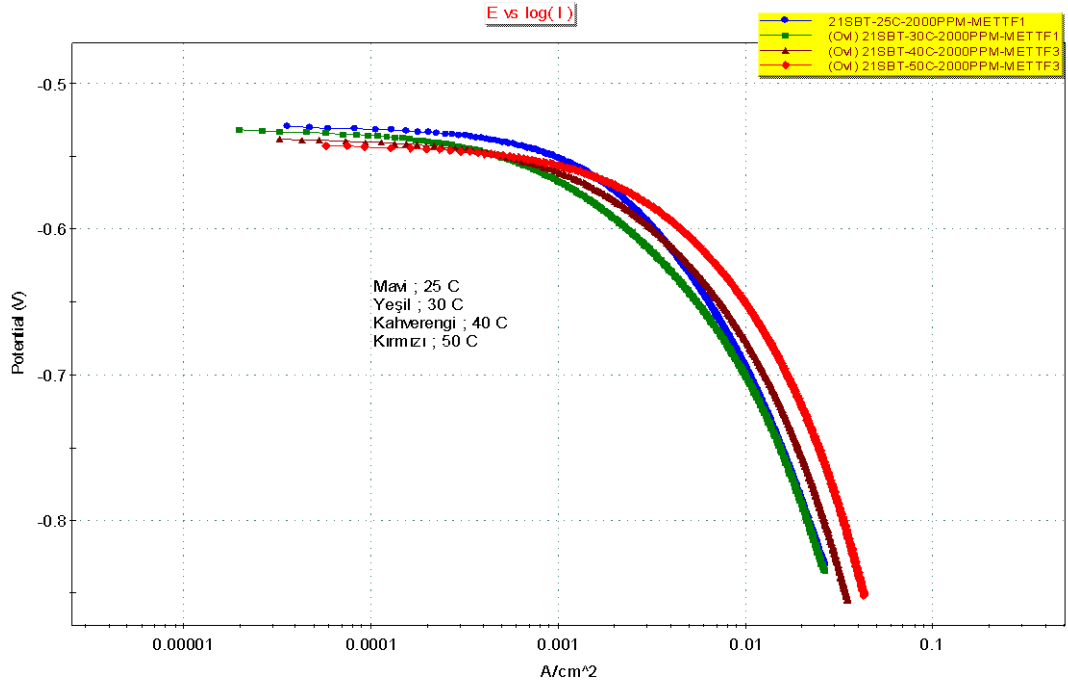
Şekil 4.20. Küttelece %0,5 HCl + 2000 ppm N-Acetyl-L-Cysteine çözeltisi için elde edilen $\ln I - (1/T)$ grafiği

4.2.4. L-Methionine

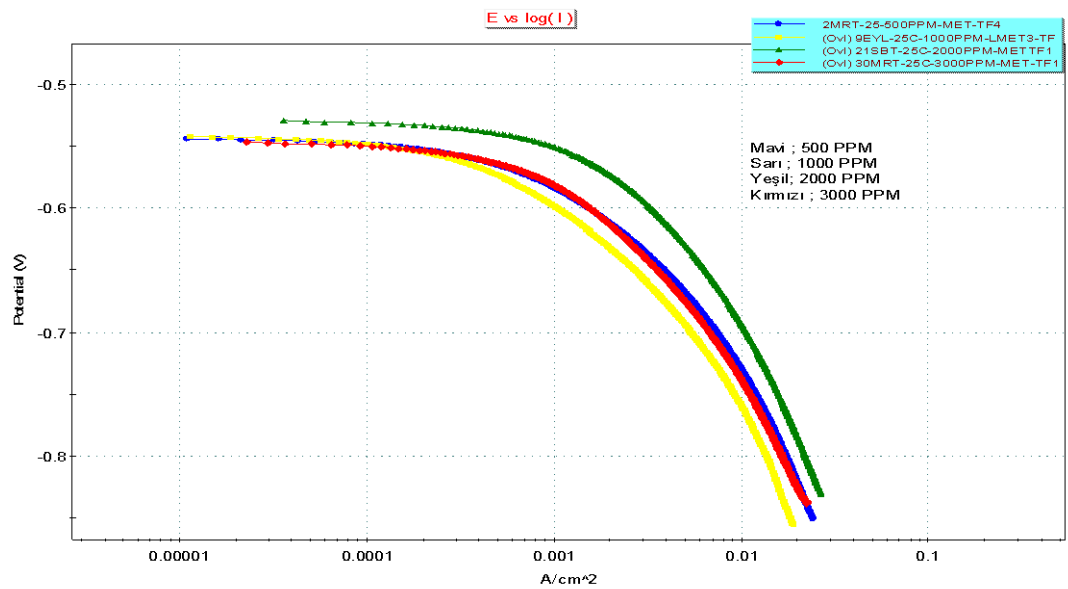
1050 çeliğinin küttelece % 0,5 HCl çözeltisi içerisindeki inhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla değişimini gözlemlemek için 2000 ppm konsantrasyonunda belirlenen farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Değişik sıcaklıklarda yapılan potansiyostatik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.21’de, lineer polarizasyon eğrileri ise EK-1 Şekil 1.10’da verilmiştir.

Inhibitör etkinliğinin konsantrasyonla değişimini gözlemleyebilmek amacıyla ortama 25°C’de 500-3000 ppm arasında farklı konsantrasyonlarda L-Methionine ilave edilerek deneyler yapılmıştır. Potansiyostatik ölçümlerden elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.22’de, lineer polarizasyon eğrileri ise EK-1 Şekil 1.11’de verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait deney sonuçları ise

Çizelge 4.7’de gösterilmiştir. Lineer polarizasyon metoduna göre toplu deney sonuçları ise EK-1 Çizelge 1.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.21. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Methionine için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.22. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Methionine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.7'den de görüleceği üzere, inhibitör konsantrasyonu arttıkça inhibitör etkinliğinde düzenli bir değişim gözlenmemiştir. En yüksek verim %86,1 ile 1000 ppm'de elde edilmiştir.

İnhibitör etkinliğinin sıcaklıkla değişimini incelemek için 2000 ppm'de farklı sıcaklıklarla yapılan ölçümler sonucu, sıcaklık artışıyla 40°C'ye kadar verim artış göstermiştir. En yüksek verim 40°C sıcaklıkta % 74,1 olarak gerçekleşmiştir.

Methionine ile yapılan önceki çalışmalar, S atomundaki eşleşmemiş çift elektronları yardımıyla metal yüzeyinde Fe – Inh kompleksi oluşturarak anodik alanlardaki adsorplanmanın kolaylaştırıldığını söylemektedir. Daha önceki inhibitörler gibi –NH₂ grubunun adsorpsiyon prosesine N atomundaki muhtemel ortaklanmamış elektron çiftleri ve S, N gibi iki adsorpsiyon merkezi yardımıyla aminoasit adsorpsiyon prosesine katılması güçlü bir inhibisyon gerçekleşmesini sağlamıştır [55, 58].

Kullanılan amino asitlerin yapıları birbirine benzemektedir. Örneğin L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate –SH grubu bulunurken L-Methionine'de –S yapısı bulunmaktadır. İnhibitör yapısındaki bu kükürt atomu, sahip olduğu serbest elektron çiftleri nedeniyle adsorpsiyonda çok önemli rol oynamıştır. Yan zincirlerin varlığı önceki inhibitörlerde olduğu gibi inhibisyonu artırmıştır. L-Methionine içerdiği karboksil grubu yanında hem (–NH₂) hem de kükürt atomuna bağlı (–S–CH₃) gruplarını içermektedir. N-Acetyl-L-Cysteine'de amino grubuna bağlanmış olan asetil (–COCH₃) grubunun varlığı inhibisyonu artırmıştı. Burada da metil grubunun (–CH₃) L-Methionine de olduğu gibi S atomuna bağlandığı durumlarda, bu grup adsorplanma tabakasının stabilitesini etkileyerek, organik bileşiklerin hacimsel büyüklüklerini değiştirerek sterik etki adı verilen bir etki oluşturmaktadır. Bu etki moleküllerin girdiği tepkimelerin türlerinin ve mekanizmalarını belirleyici rol oynamaktadır. Yan grupların sayısının ve dolayısıyla molekülün hacimsel büyüklüğünün artması adsorplanma için daha çok alan oluşturmaktadır.

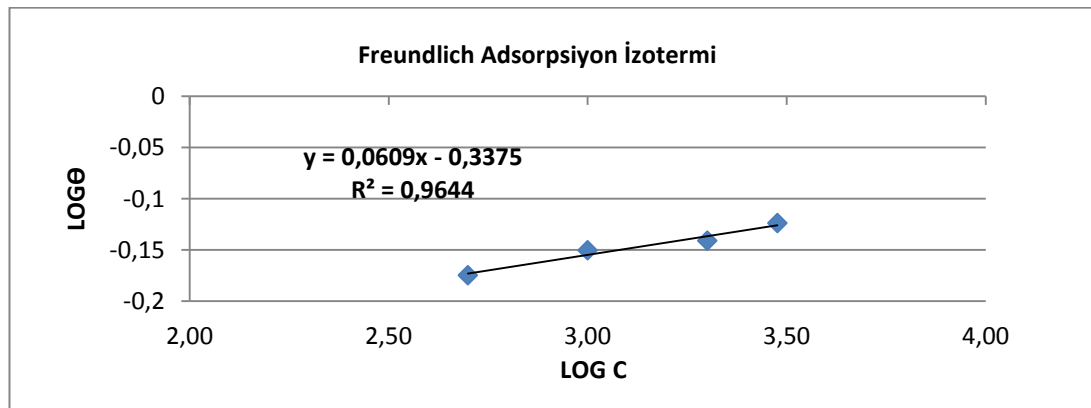
Çizelge 4.7. Kütlece %0,5 HCl ortamında L-Methionine konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
Methionine (ppm)	25°C			30°C			40°C			50°C		
	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	iv (%)
500	-546	5,779	58,3									
1000	-535	1,931	86,1									
2000	-531	4,829	65,2	-540	6,848	68,6	-538	10,590	74,1	-542	15,380	62,4
3000	-545	2,975	78,5									

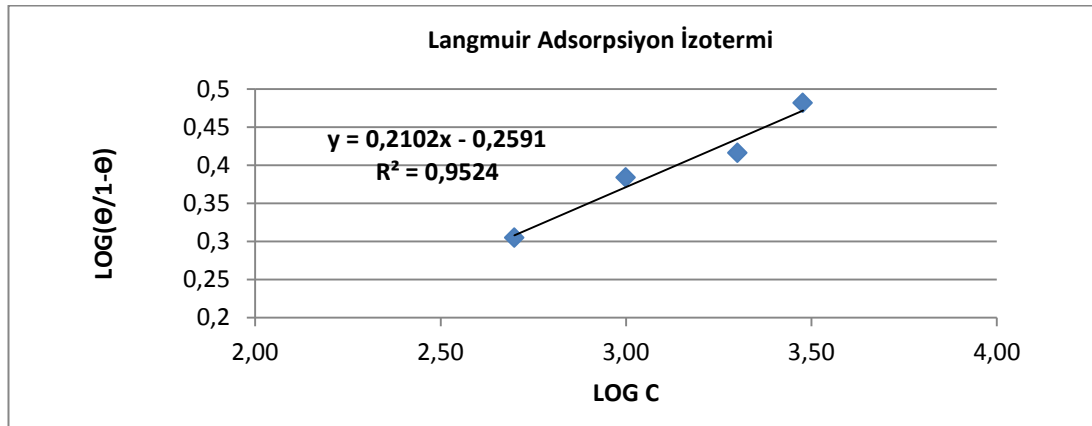
Ayrıca inhibitör etkinliği bağlandığı alkil köküne göre de değişim göstermektedir. Uzun alifatik zincirde inhibisyonun diğer aminoasitlere göre artmasını sağlamıştır. Daha öncede bahsedildiği gibi yüksek molekül ağırlıkları da inhibisyonda etkili olmuştur. Kaplanma kesri (Θ) değerinin ortalama 0,73'lü değerler ve üzerinde çıkması Bölüm 2.10'de bahsedildiği üzere yüzeyde koruyucu tabakanın oluştuğunu göstermektedir [16, 39]. Ayrıca korozyon potansiyellerinde konsantrasyona bağlı düzenli bir değişim görülmemiştir.

L-Methionine için çizilen Langmuir ve Freundlich izotermi Şekil 4.23'de ve Şekil 4.24'te verilmiştir. İzotermi ve R değerlerinden görüldüğü gibi L-Methionine'in 1050 çeliği yüzeyindeki adsorpsiyonu Bölüm 4.2.2'de bahsedildiği ve L-Cystine (L-Cys2) inhibitörü gibi Freundlich izotermine (Şekil 4.23) uygunluk göstermektedir.

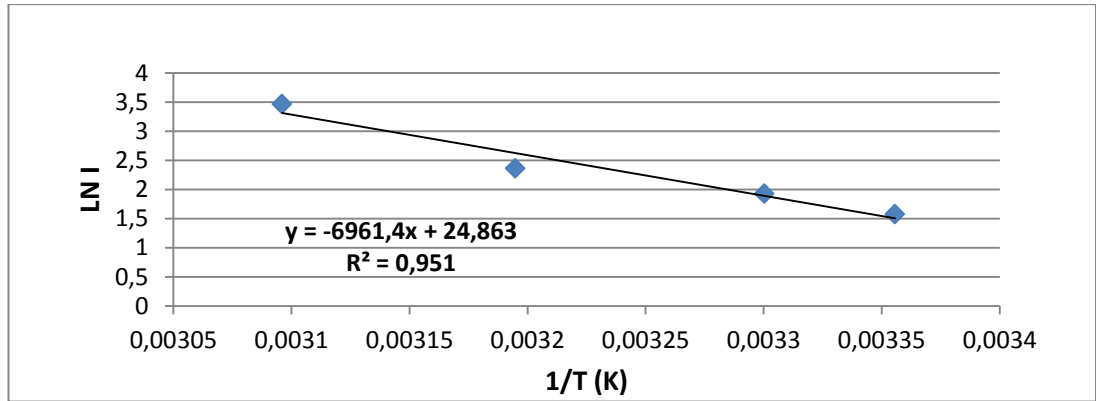
2000 ppm'de L-Methionine'nin $\ln I - 1/T$ grafikleri (Şekil 4.25) çizilerek elde edilen inhibitörün aktivasyon enerjisi (E_a), 57873 j/mol olarak hesaplanmıştır. Daha önceki aktivasyon enerjisinin inhibitörsüz ortamdan yüksektir. Bölüm 2.8'da bahsedildiği gibi fiziksel adsorpsiyon gerçekleşmiştir.



Şekil 4.23. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Methionine için freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.24. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Methionine için langmuir adsorpsiyon izotermi



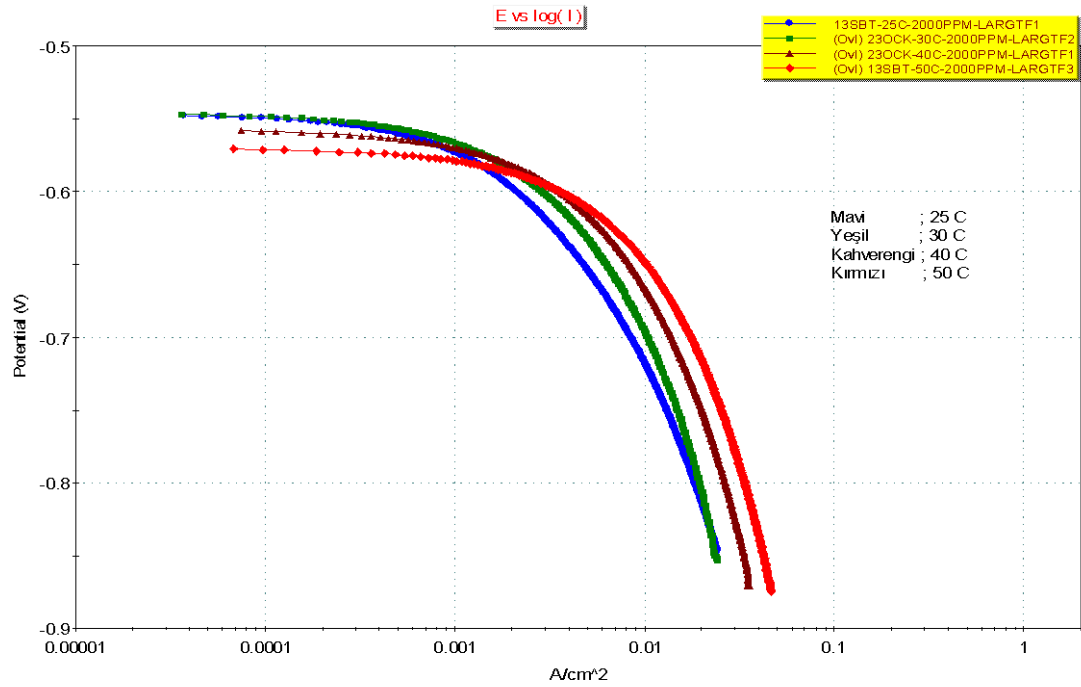
Şekil 4.25. Kütlece %0,5 HCl + 1000 ppm L-Methionine çözeltisi için elde edilen Ln I – (1/T) grafiği

4.2.5. L-Arginine

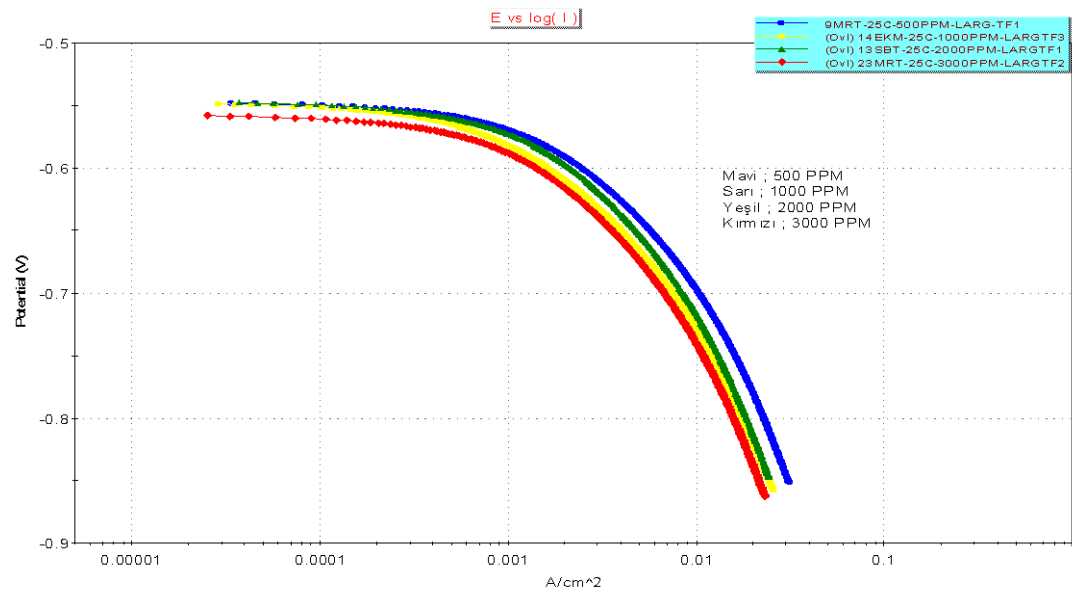
1050 çeliğinin kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisindeki inhibisyon etkinliğinin L-Arginine için sabit konsantrasyonda inhibitör etkinliğinin sıcaklıkla değişim grafiği Şekil 4.26'da, lineer polarizasyon eğrileri ise EK-1 Şekil 1.12'de verilmiştir.

Inhibitör etkinliğinin konsantrasyonla değişimini gözlemleyebilmek amacıyla ortama 25°C'de 500 – 3000 ppm arasında farklı konsantrasyonlarda L-Arginine ilave edilerek deneyler yapılmıştır. Değişik konsantrasyonlarla yapılan potansiyostatik ölçümlerden elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.27'de, lineer polarizasyon eğrileri ise EK-1 Şekil 1.13'te verilmiştir. Farklı sıcaklık ve

konsantrasyonlara ait toplu deney sonuçları ise Çizelge 4.8’de gösterilmiştir. Lineer polarizasyon metoduna göre toplu deney sonuçları ise EK-1 Çizelge 1.8’de gösterilmiştir.



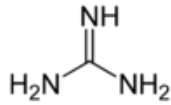
Şekil 4.26. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Arginine için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.27. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Arginine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.8'den görüleceği üzere, inhibitör konsantrasyonu arttıkça düzenli bir değişim gözlenmemiştir. En yüksek verim ise %65,2 ile 1000 ppm'de elde edilmiştir. İnhibitör etkinliğinin sıcaklıkla değişimini incelemek için 2000 ppm'de belirlenen sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Sıcaklık arttıkça inhibitör etkinliği 30°C'ye kadar artış göstermiştir. En yüksek verim % 56,7 ile 30°C'de bulunmuştur.

Şekil 2.4'de görüldüğü gibi, *L-Arginine* aminoasiti yapısında sahip olduğu *amin* ve *karboksil* grupları dışında, 3 karbondan oluşan alifatik zincirden sonra merkezden uzak olarak yapıya bağlanan *guanidine* grubundan oluşmaktadır. Bölüm 2.10'da bahsedildiği gibi -NH₂ grubundaki azot atomu, sahip olduğu ortaklanmamış elektron çiftinden dolayı inhibisyonu artırmaktaydı, *L-Arginine*'nin *guanidine* fonksiyonel grubundaki 3 azot atomu ve karbonil grubunun bağlı olduğu karbona bağlı olan -NH₂ grubundaki azot atomu sayesinde inhibisyon artmıştır. Bir karbon atomunun etrafında büyük hacimligrupların bulunması ise sterik etkiye yol açtığından, *L-Arginine*'deki *guanidine* grubundaki C atomları etrafındaki gruplar da sterik etki nedeniyle inhibisyonu artırmıştır [59].



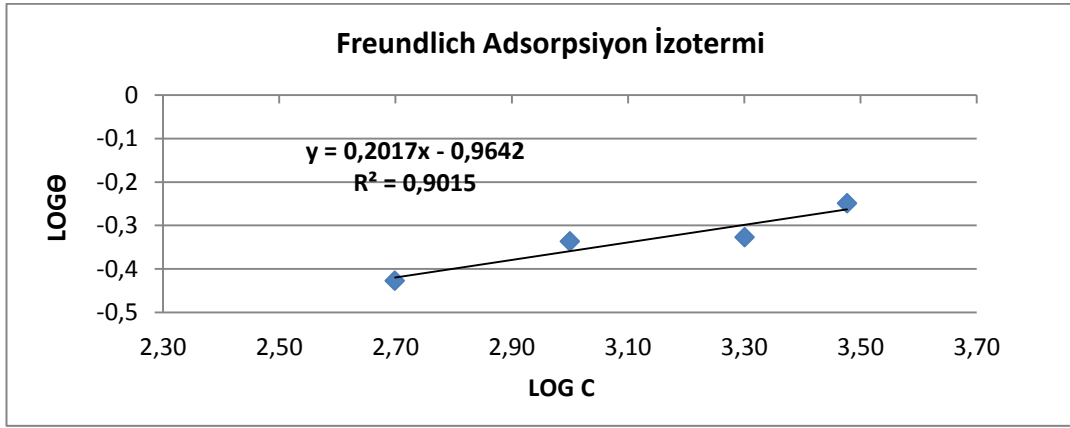
Şekil 4.28. *L-Arginine*'nin *guanidine* fonksiyonel grubu

L-Arginine inhibitörünün etkinliğinin önceki dört aminoasite göre daha düşük olmasının nedenlerinden birinin azot atomu ile birlikte yapının kükürt atomunu içermemesi olduğu düşünülmektedir. Korozyon potansiyellerinde konsantrasyona bağlı düzenli bir değişim görülmemiştir. Daha öncede bahsedildiği gibi yüksek molekül ağırlıkları da inhibisyonunda etkili olmuştur.

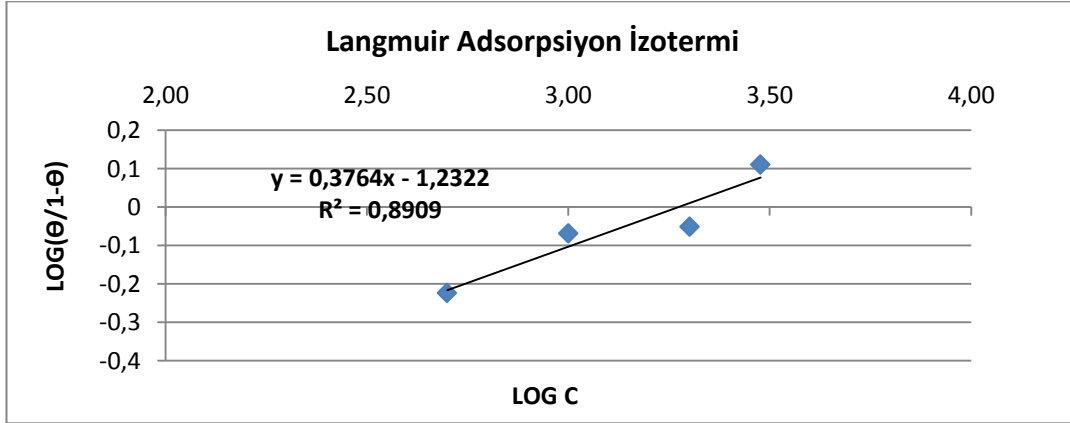
Çizelge 4.8. Kütlece %0,5 HCl ortamında L-Arginine konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
L-Arg (ppm)	25°C			30°C			40°C			50°C		
	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)
500	-549	8,423	39,2									
1000	-546	4,823	65,2									
2000	-539	6,143	55,7	-545	9,459	56,7	-557	17,757	56,5	-567	43,795	48,5
3000	-557	4,954	64,3									

L-Arginine için çizilen Langmuir ve Freundlich izotermi Şekil 4.29'da ve Şekil 4.30'da verilmiştir. İzotermiçlerden ve R değçerlerinden görüldüğü gibi L-Cystine'in 1050 çeliğı yüzeyindeki adsorpsiyonu Bölüm 4.2.2'de bahsedildiğı ve L-Cystine (L-Cys2) inhibitörü gibi Freundlich izotermine (Şekil 4.29) uygunluk göstermektedir.

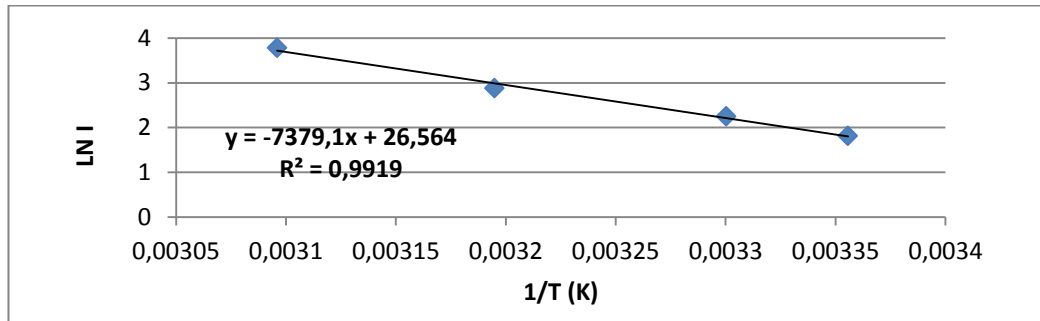


Şekil 4.29. Küttelece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Arginine için freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.30. Küttelece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Arginine için langmuir adsorpsiyon izotermi

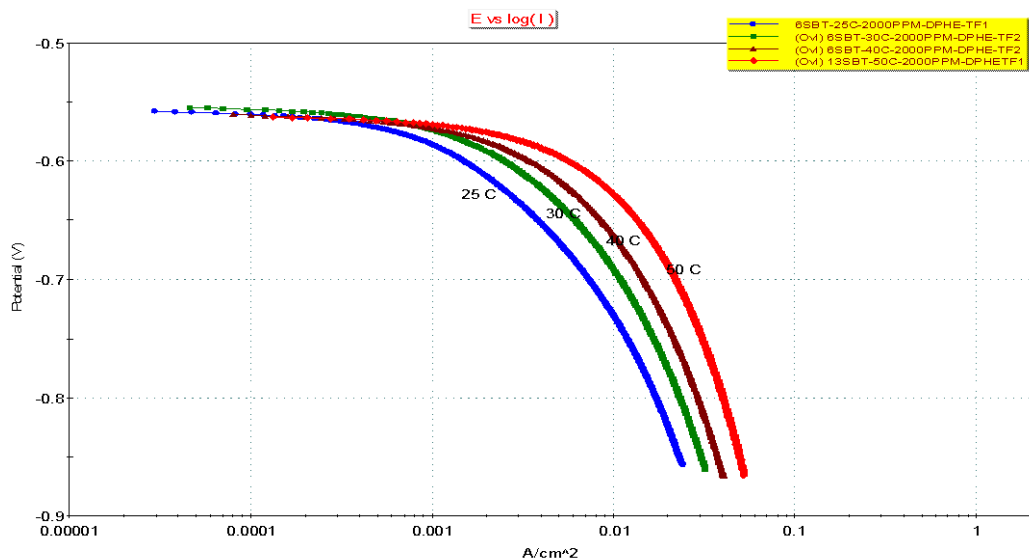
2000 ppm'de L-Arginine için Ln I – 1/T grafikleri çizilerek (Şekil 4.31), inhibitörün aktivasyon enerjisi (Ea), 61350 j/mol olarak hesaplanmıştır. Bölüm 2.8'de bahsedildiğı gibi inhibitör molekülleri yüzeye fiziksel olarak adsorplanmıştır.



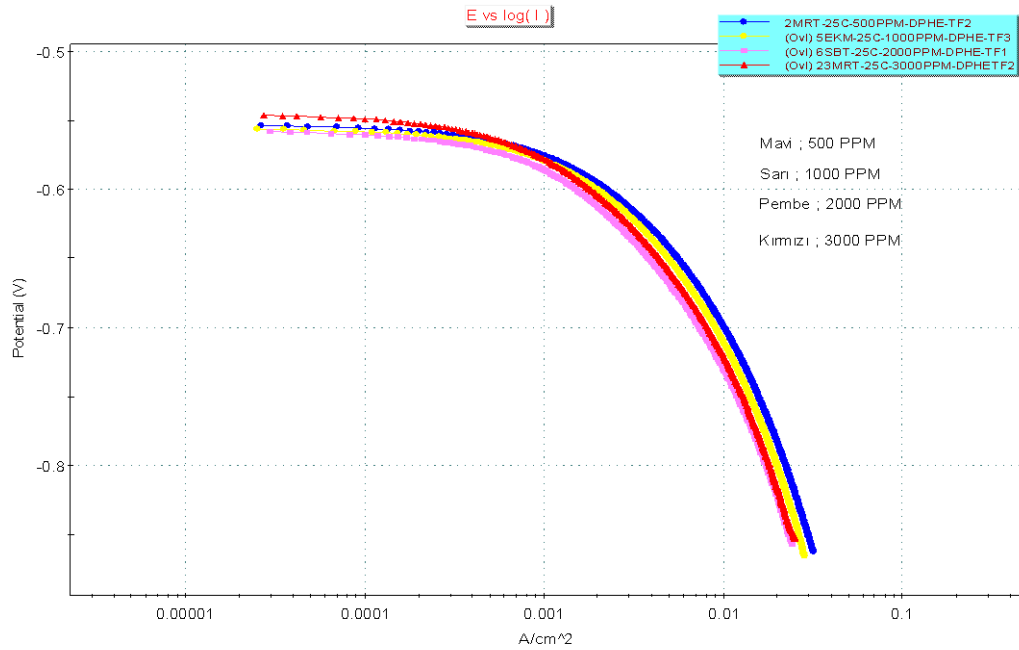
Şekil 4.31. Kütlece %0,5 HCl + 2000 ppm L-Arginine çözeltisi için elde edilen $\ln I - (1/T)$ grafiği

4.2.6. D-Phenylalanine

1050 çeliğinin kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisindeki inhibisyon etkinliğinin D-Phenylalanine için sabit konsantrasyonda inhibitör etkinliğinin sıcaklıkla değişim grafiği Şekil 4.32’de, lineer polarizasyon eğrileri ise EK-1 Şekil 1.14’da verilmiştir. D-Phenylalanine için inhibitör etkinliğinin sabit sıcaklıkta konsantrasyonla değişim grafiği ise Şekil 4.33’te, lineer polarizasyon eğrileri ise EK-1 Şekil 1.15’te verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait toplu deney sonuçları ise Çizelge 4.10’da gösterilmiştir. Lineer polarizasyon metoduna göre toplu deney sonuçları ise EK-1 Çizelge 1.9’da gösterilmiştir.



Şekil 4.32. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde D-Phenylalanine için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.33. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde D-Phenylalanine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

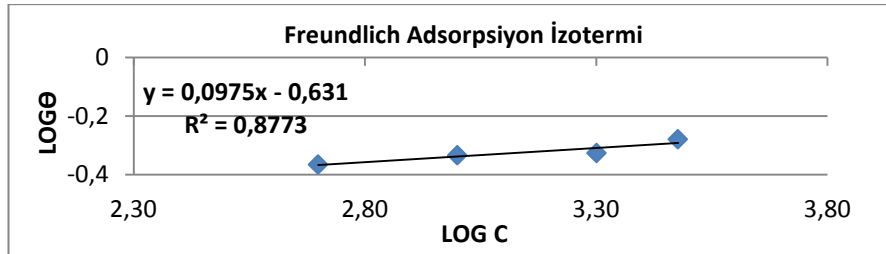
Çizelge 4.9'dan görüleceği üzere, inhibitör konsantrasyonu arttıkça düzenli bir değişim gözlenmemiştir. En yüksek verim %58,8 ile 2000 ppm'de elde edilmiştir.

İnhibitör etkinliğinin sıcaklıkla değişimini incelemek için 2000 ppm'de 25°C, 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıkta deneyler yapılmıştır. Sıcaklık arttıkça verimde azalış gözlenmiş ve en yüksek verim % 58,8 ile 25°C'de bulunmuştur.

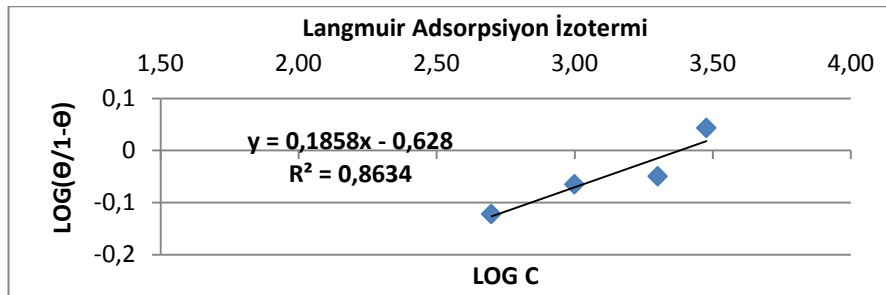
Şekil 2.4'de görüldüğü gibi, D-Phenylalanine inhibitörü yapısında *aromatik* yapıda olan *benzil* grubu, *amin* ve *karboksil* gruplarını içermektedir. Korozyon potansiyellerinde konsantrasyona bağlı düzenli bir değişim görülmemiştir.

D-Phenylalanine'in adsorpsiyonun hangi tür izoterme uygun olduğunu belirlemek amacıyla Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri çizilmiştir. İzotermeler Şekil 4.34'de ve Şekil 4.35'te verilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermelerinden ve R değerlerinden görüldüğü gibi L-Asparagine Monohydrate 1050

çeliği yüzeyindeki adsorpsiyonu Bölüm 4.2.2’de bahsedildiği gibi Freundlich izoterminde (Şekil 4.34) uygunluk göstermektedir.

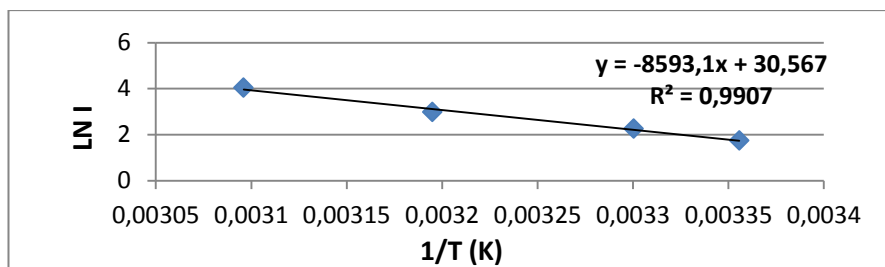


Şekil 4.34. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde D-Phenylalanine için Freundlich adsorpsiyon izotermin



Şekil 4.35. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde D-Phenylalanine için Langmuir adsorpsiyon izotermin

2000 ppm’de D-Phenylalanine’in $\text{Ln } I - 1/T$ grafikleri çizilmiş (Şekil 4.36) daha sonra grafiğin eğiminden yararlanılarak Arrhenius denklemi (Eş. 4.1) yardımıyla inhibitörün aktivasyon enerjisi (E_a), 71443 j/mol olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon fiziksel olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.36. Kütlece %0,5 HCl + 2000 ppm D-Phenylalanine çözeltisi için elde edilen $\text{Ln } I - (1/T)$ grafiği

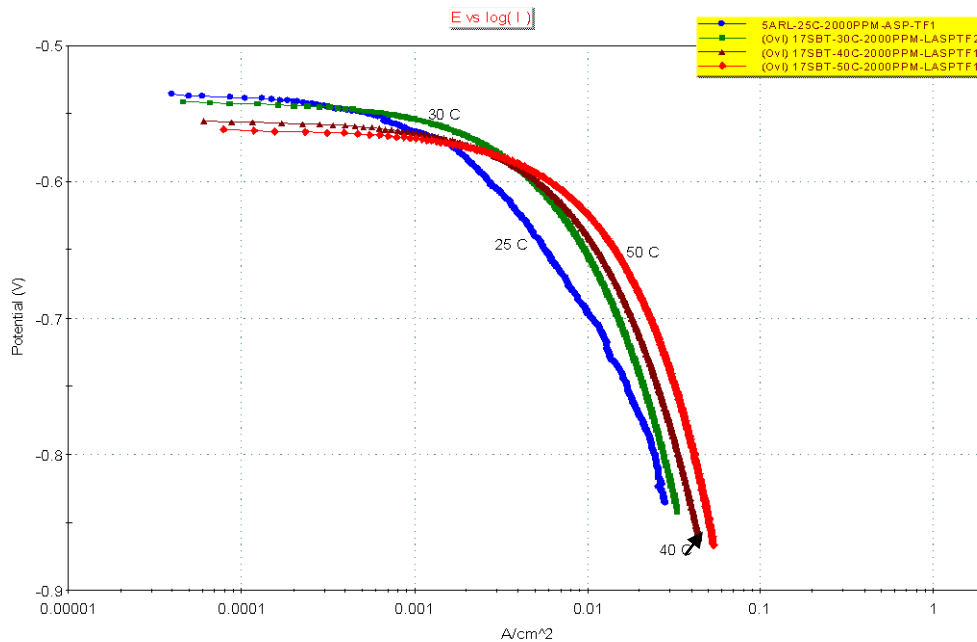
Çizelge 4.9. Kütlece %0,5 HCl ortamında D-Phenylalanine konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
D-Phe (ppm)	25°C			30°C			40°C			50°C		
	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)
500	-554	8,629	37,8									
1000	-556	7,706	44,4									
2000	-547	5,706	58,8	-554	9,591	56,1	-559	19,595	52,0	-562	56,660	33,4
3000	-547	6,184	55,4									

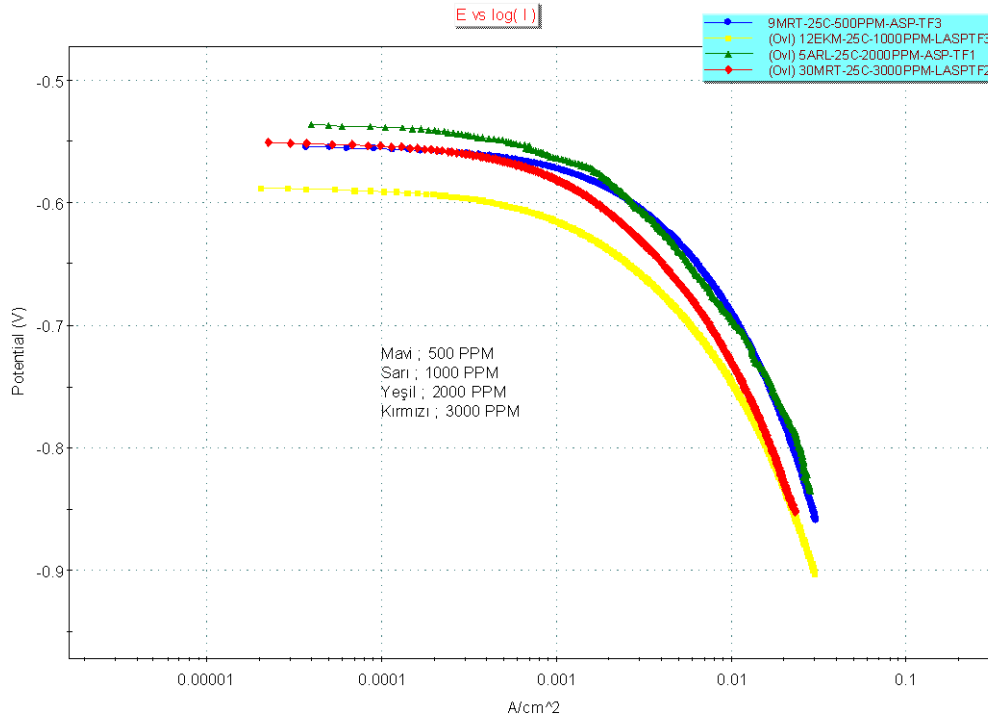
4.2.7.L-Asparagine Monohydrate

1050 çeliğinin kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisindeki inhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla değişimini gözlemlemek için 2000 ppm konsantrasyonunda belirlenen farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Değişik sıcaklıklarda yapılan potansiyostatik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.37’de, lineer polarizasyon eğrileri ise EK-1 Şekil 1.16’da verilmiştir.

Inhibitörün etkinliğinin konsantrasyonla değişimini gözlemleyebilmek amacıyla ortama 25°C’de 500 – 3000 ppm arasında farklı konsantrasyonlarda L-Asparagine Monohydrate ilave edilerek deneyler yapılmıştır. Potansiyostatik ölçümlerden elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.38’te, lineer polarizasyon eğrileri ise EK-1 Şekil 1.17’de verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait toplu deney sonuçları ise Çizelge 4.10’da gösterilmiştir. Lineer polarizasyon metoduna göre toplu deney sonuçları ise EK-1 Çizelge 1.10’da gösterilmiştir.



Şekil 4.37. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Asparagine Monohydrate için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.38. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Asparagine Monohydrate için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.10'dan görüleceği üzere, inhibitör konsantrasyonu arttıkça 3000 ppm'e kadar korozyon hızı azalmış dolayısıyla inhibitör etkinliği artmıştır. En yüksek verim %55,1 olarak edilmiştir.

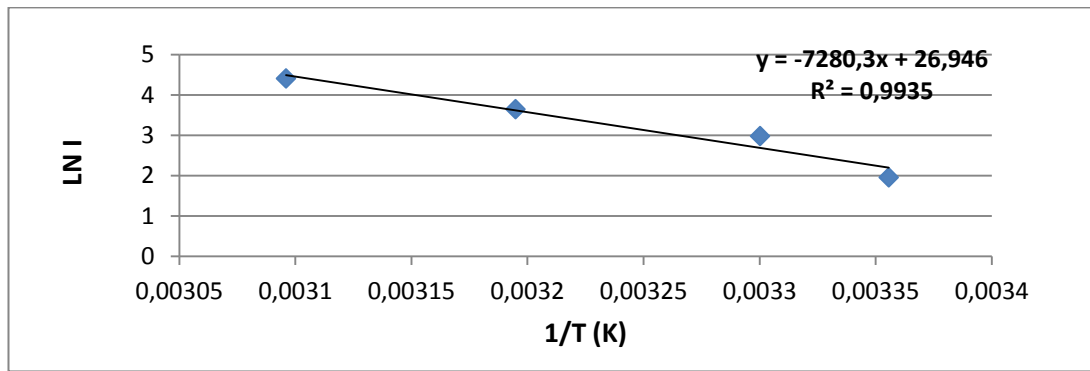
İnhibitör etkinliğinin sıcaklıkla değişimini incelemek için 2000 ppm'de 25°C, 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıkta deneyler yapılmıştır. Sıcaklık arttıkça inhibitör etkinliğinde azalış gözlenmiş ve en yüksek verim % 49,1 ile 25°C sıcaklıkta bulunmuştur.

Şekil 2.4'de görüldüğü gibi, *L-Asparagine Monohydrate* yapısında *karboksil* grubuyla birlikte 2 adet *amin* grubundan ve *hidrat* yapısından oluşmaktadır. İnhibitör etkinliği, moleküldeki adsorpsiyon sitelerinin sayısına ve onların yük yoğunluğuna bağlıdır. Bu nedenle Daha fazla N atomu ile adsorpsiyon gerçekleştirmeleri bakımından L-Arginine inhibitörünü, L-Asparagine Monohydrate'a göre daha verimli kılmaktadır.

Çizelge 4.10. Kütlece %0,5 HCl ortamında L-Asparagine Monohydrate konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
L-Asn-OH·H ₂ O (ppm)	25°C			30°C			40°C			50°C		
	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)
500	-554	11,065	20,2									
1000	-588	7,091	48,9									
2000	-551	7,057	49,1	-542	19,630	10,1	-554	38,435	5,9	-557	82,260	3,3
3000	-552	6,220	55,1									

25°C sıcaklıkta korozyon potansiyellerinin, konsantrasyon artışıyla sabit kalması, bu inhibitörün *karma inhibitör* olduğunu göstermektedir. 2000 ppm'de L-Asparagine Monohydrate'in $\ln I - 1/T$ grafikleri çizilerek (Şekil 4.39) inhibitörün aktivasyon enerjisi (E_a), 60528 j/mol olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi fiziksel olarak gerçekleşmiştir.

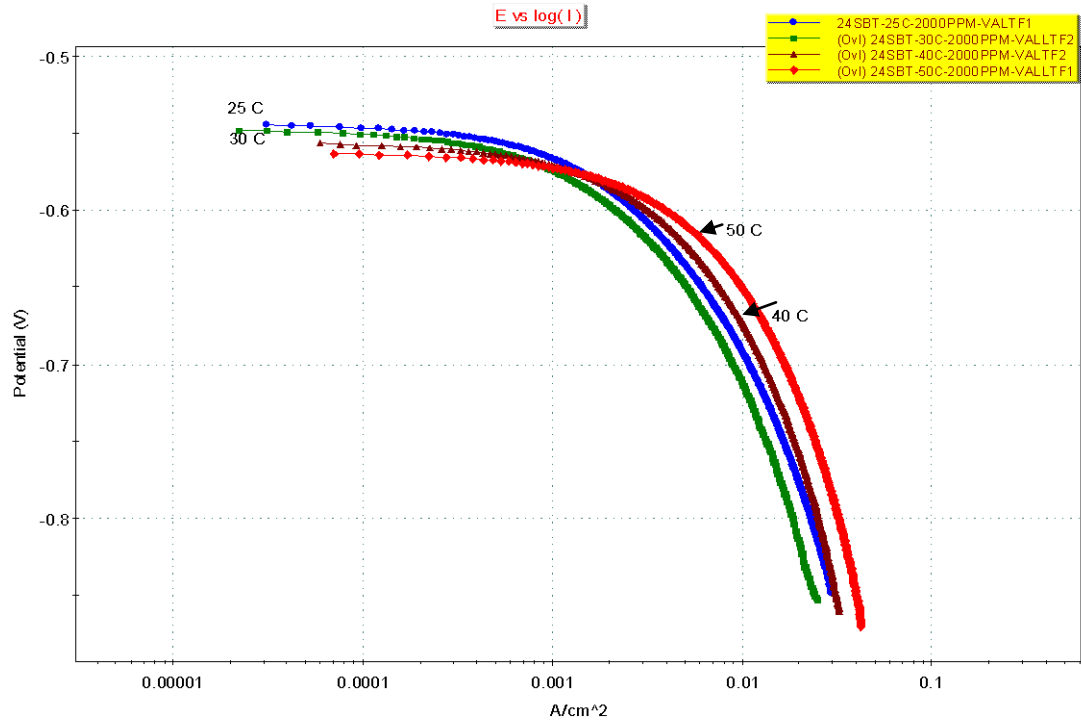


Şekil 4.39. Kütlice %0,5 HCl + 2000 ppm L-Asparagine Monohydrate çözeltisi için elde edilen $\ln I - (1/T)$ grafiği

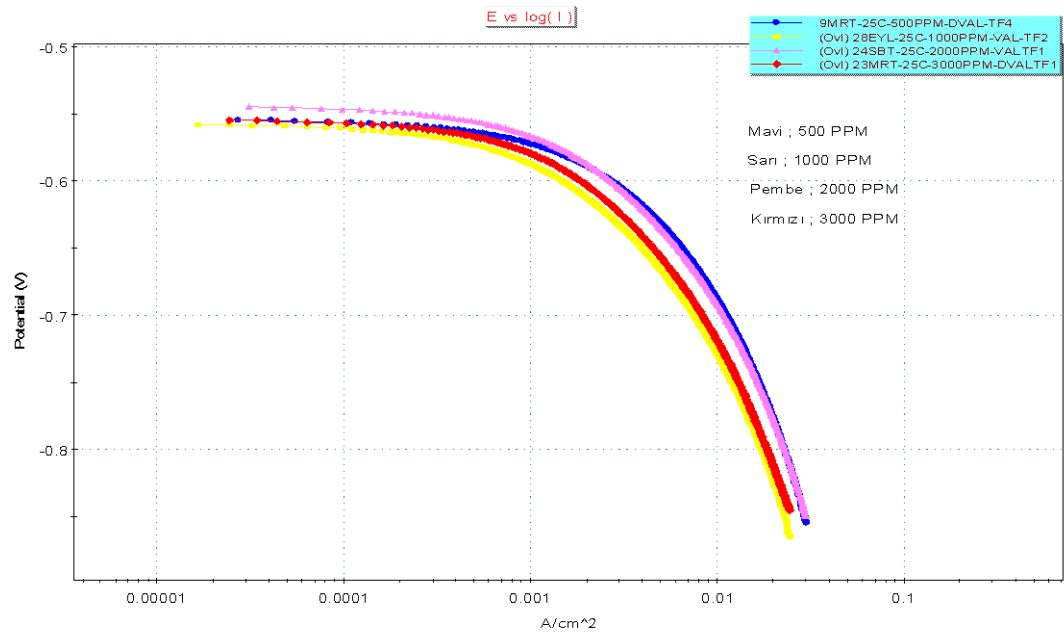
4.2.8. D-Valine

1050 çeliğinin kütlice % 0,5 HCl çözeltisi içerisindeki inhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla değişimini gözlemlemek için 2000 ppm konsantrasyonunda belirlenen farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Değişik sıcaklıklarda yapılan potansiyostatik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.40'ta, lineer polarizasyon eğrileri ise EK-1 Şekil 1.18'de verilmiştir.

Inhibitör etkinliğinin konsantrasyonla değişimini gözlemleyebilmek amacıyla ortama 25°C'de 500 – 3000 ppm arasında farklı konsantrasyonlarda D-Valine ilave edilerek deneyler yapılmıştır. Potansiyostatik ölçümlerden elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.41'te, lineer polarizasyon eğrileri ise EK-1 Şekil 1.19'da verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait toplu deney sonuçları ise Çizelge 4.11'de gösterilmiştir. Lineer polarizasyon metoduna göre toplu deney sonuçları ise EK-1 Çizelge 1.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.40. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde D-Valine için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



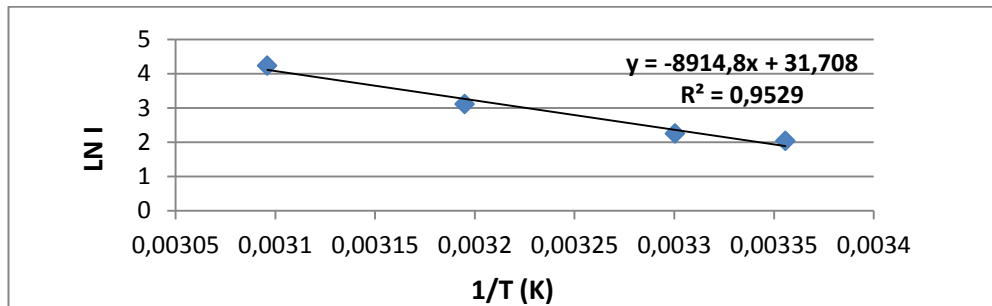
Şekil 4.41. Kütlece % 0,5 HCl çözeltisi içerisinde D-Valine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.11'den de görüleceği üzere, inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon akımına bağlı olarak korozyon hızı azalmış ve dolayısıyla inhibitör etkinliğinde artış gözlenmiştir. En yüksek verim %50,4 ile 3000 ppm de elde edilmiştir.

İnhibitör etkinliğinin sıcaklıkla değişimini incelemek için 2000 ppm'de 25°C, 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıkta deneyler yapılmıştır. Sıcaklık arttıkça düzenli bir değişim gözlenmemiştir. En yüksek verim % 56,6 ile 30°C sıcaklıkta bulunmuştur.

Şekil 2.4'de görüldüğü gibi, *D-Valine* inhibitörü yapısında *amin* ve *karboksil* grupları dışında 2 adet *metil* grubunu barındırmaktadır. Metil grupları sterik etkiye yol açmaktadırlar. Daha öncede L-Methionine inhibitöründe de bahsedildiği gibi bu etki moleküllerin girdiği tepkimelerin türlerinin ve mekanizmalarını belirleyici rol oynamaktadır. D-Phenylalanine yapısında metil grupları yerine farklı olarak benzil halkası içermekteydi. Bölüm 2.10'da anlatıldığı üzere aromatik halkadaki p elektronları vasıtasıyla metal yüzeyindeki atomlardaki boş d orbitalleri arasındaki etkileşim sayesinde D-Phenylalanine'de daha fazla verim elde edilmiştir. Bu nedenle D-Valine'in verimi yetersiz kalmıştır. Korozyon potansiyellerinde konsantrasyona bağlı düzenli bir değişim görülmemiştir.

2000 ppm'de D-Valine'in $\ln I - 1/T$ grafikleri çizilmiş (Şekil 4.42) daha sonra grafiğin eğiminden yararlanılarak Arrhenius denklemi (Eş. 4.1) yardımıyla inhibitörün aktivasyon enerjisi (E_a), 74117 j/mol olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon fizikseldir.



Şekil 4.42. Küttelece %0,5 HCl + 2000 ppm D-Valine çözeltisi için elde edilen $\ln I - (1/T)$ grafiği

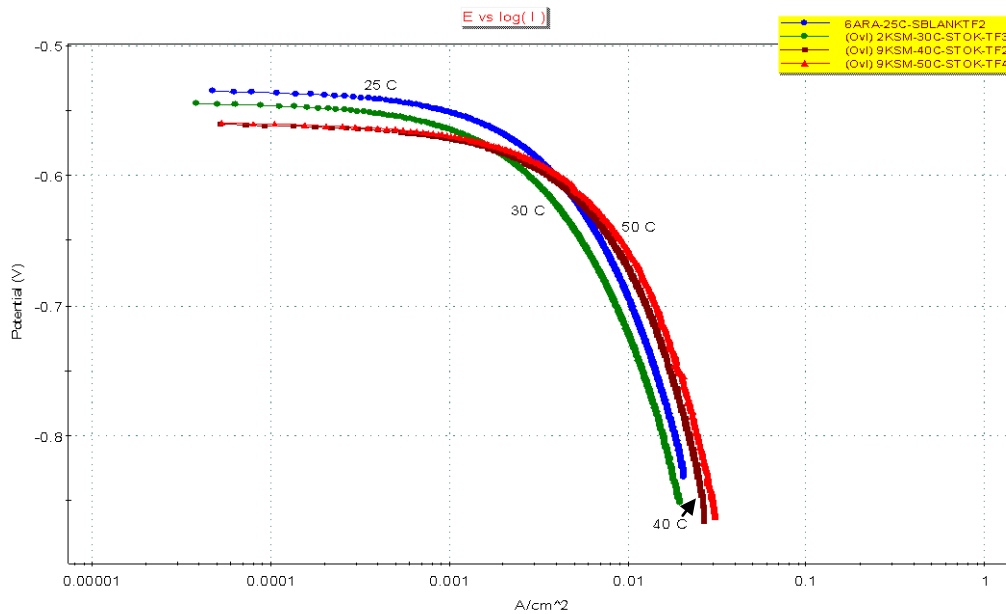
Çizelge 4.11. Kütlece %0,5 HCl ortamında D-Valine konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
(D-Val) (ppm)	25°C			30°C			40°C			50°C		
	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)
500	-555	12,065	13,0									
1000	-561	9,539	31,2									
2000	-543	7,677	44,6	-549	9,475	56,6	-558	22,350	45,3	-567	69,116	18,7
3000	-553	6,873	50,4									

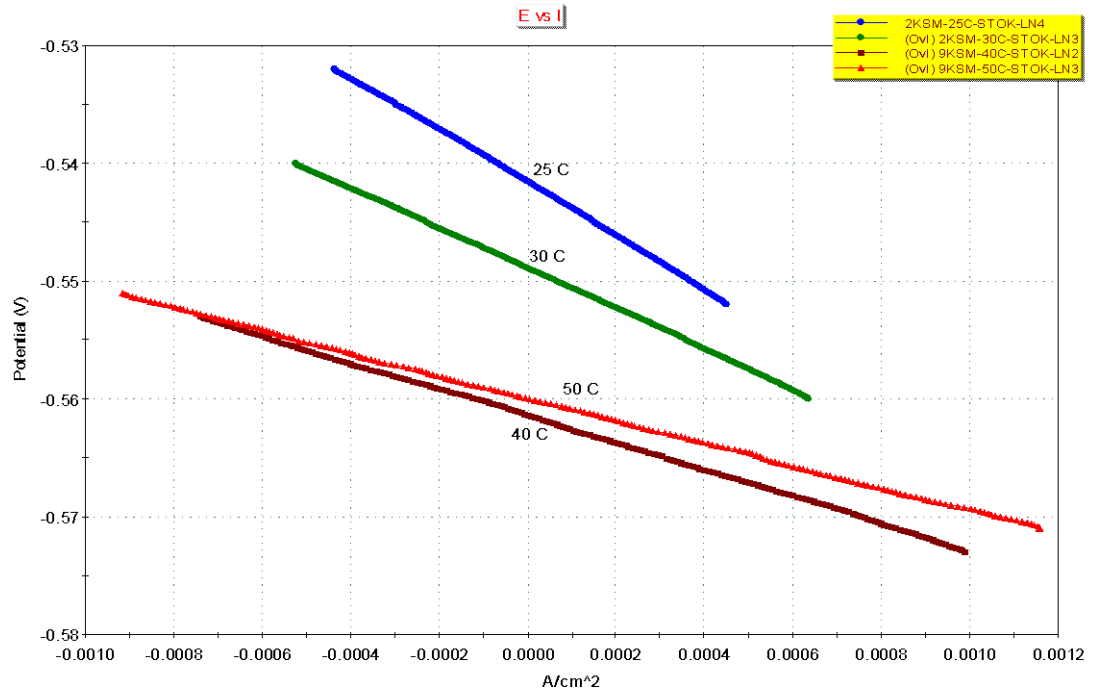
4.3. 1050 Çeliğinin %0.5 H₂SO₄ Çözeltisindeki Korozyon Parametreleri

Yüksek verimli inhibitörlerin Sülfirik asit içindeki inhibitör etkisini belirlemek üzere inhibitör kullanılmadan hazırlanan kütlece %0,5'lik H₂SO₄ çözeltisi içerisine daldırılan 1050 çeliğinin korozyon hızını belirlemek amacıyla potansiyostatik yöntemle deneyler yapılmış, lineer polarizasyon eğrileri ve katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Deneyler 25°C, 30 °C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarında, her sıcaklık için tekrarlanabilir sonuçlar gözlenene kadar deneylere devam edilmiştir. Katodik Polarizasyon ve Lineer Polarizasyon eğrilerine ait grafikler sırasıyla Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'te elde edilen sonuçlar ise Çizelge 4.12'de verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, 25°C'de korozyon hızının 12,5 mA iken, 50°C'de 51,4 mA olduğu gözlenmiştir. Sonuçlardan da görüleceği üzere sıcaklık arttıkça 1050 çeliğinin korozyon hızı da artış göstermektedir. Ayrıca sıcaklık artışıyla korozyon potansiyeli de daha negatif değerlere kaymaktadır.

Arrhenius denklemi (Eş. 4.1) yardımıyla çizilen $\ln i - 1/T$ grafiği Şekil 4.45'de verilmiştir. Grafiğin eğiminden yararlanılarak elde edilen aktivasyon enerjisi 46025 j/mol olarak bulunmuştur.



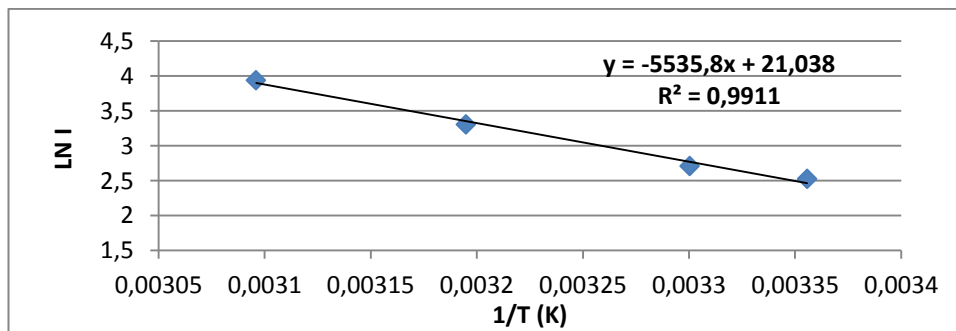
Şekil 4.43. 1050 çeliğinin kütlece %0,5 H₂SO₄ çözeltisi içinde farklı sıcaklıklar için elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.44. 1050 çeliğinin kütlece kütlece %0,5 H_2SO_4 çözeltisi içinde farklı sıcaklıklar için elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.12. Kütlece %0,5 H_2SO_4 ortamında değişik sıcaklıklarda 1050 çeliğinin korozyon parametreleri

Sıcaklık ($^{\circ}C$)	$E_{corr}(mV)$	$I_{corr1}(mA)$	$I_{corr2}(mA)$
25	-543	0,878	12,480
30	-544	1,317	15,043
40	-555	2,001	27,285
50	-558	2,243	51,415



Şekil 4.45. Kütlece %0,5 H_2SO_4 çözeltisi içinde $\ln i - 1/T$ grafiği

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

Kütlece % 0,5 HCl ortamında çalışılan 15 aminoasitten inhibitör etkinlikleri en yüksek olan 3 aminoasitle [L-Cystine (L-Cys2), L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate, N-Acetyl-L-Cysteine] kütlece %0,5 Sülfürik asit ortamında da farklı sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda çalışılmasına karar verilmiştir.

1050 çeliğinin kütlece % 0,5 H₂SO₄ çözeltisi içindeki inhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla değişimini gözlemlemek için 25°C, 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıkta 1000 ppm konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Sabit sıcaklıkta konsantrasyona göre değişimi görebilmek amacıyla 25°C 'de 2000ppm ve 3000 ppm konsantrasyonlarında potansiyostatik yöntemle deneylere devam edilerek, lineer polarizasyon eğrileri ve katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. HCl ortamında olduğu gibi her sıcaklık için tekrarlanabilir sonuçlar gözlenene kadar deneylere devam edilmiştir.

Potansiyometrik ölçümlerle elde edilen Lineer polarizasyon ve Katodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen sonuçlar paralellik gösterdiğinden, deney sonuçlarının değerlendirilmesi Katodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen sonuçlara göre yapılmıştır.

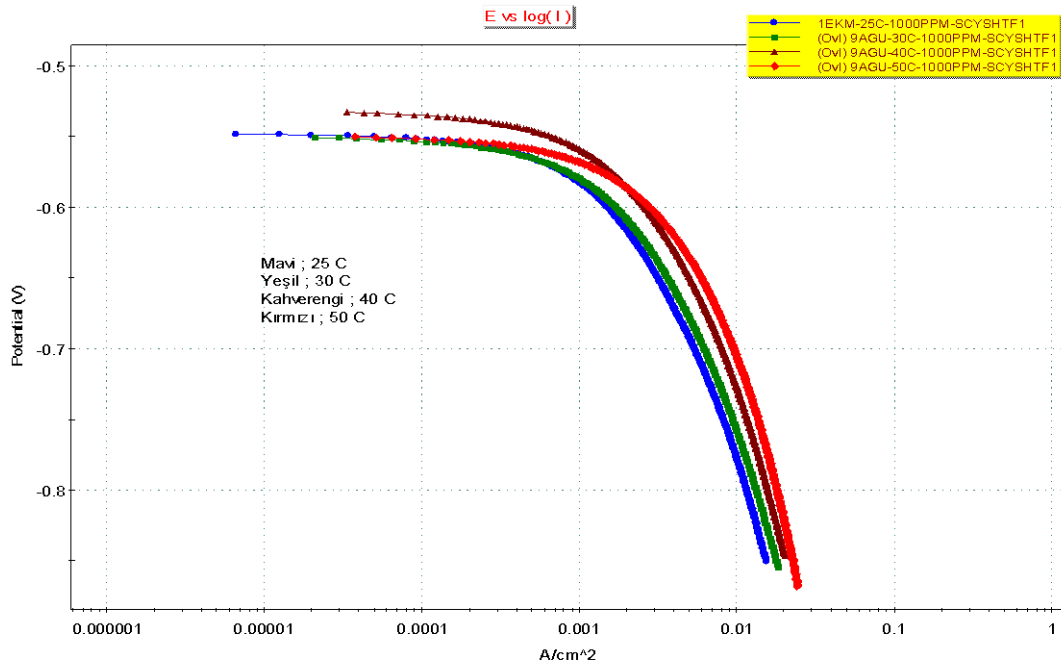
İnhibitörlerin Aktivasyon enerjilerini (Ea) hesaplamak amacıyla HCl ortamında olduğu gibi sabit inhibitör derişiminde inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlar için $\ln i - 1/T$ grafikleri çizilmiştir. Aktivasyon enerjisinin inhibitörsüz ortamdan yüksek olması, inhibitörlü ortamda metalin çözünmesinin zorlaştığını, korozyon reaksiyonunun daha zor gerçekleşeceği ve sonuç olarak da korozyon hızını azaltacağını göstermektedir. HCl ortamında olduğu gibi inhibitörün koruyuculuğu aktivasyon enerjisi ile de desteklenmiştir.

Lineer Polarizasyon Direnci yöntemine göre, kütlece %0,5 H₂SO₄ ortamı için amino asitlerinkonsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreler ve grafikler EK-2'de verilmiştir.

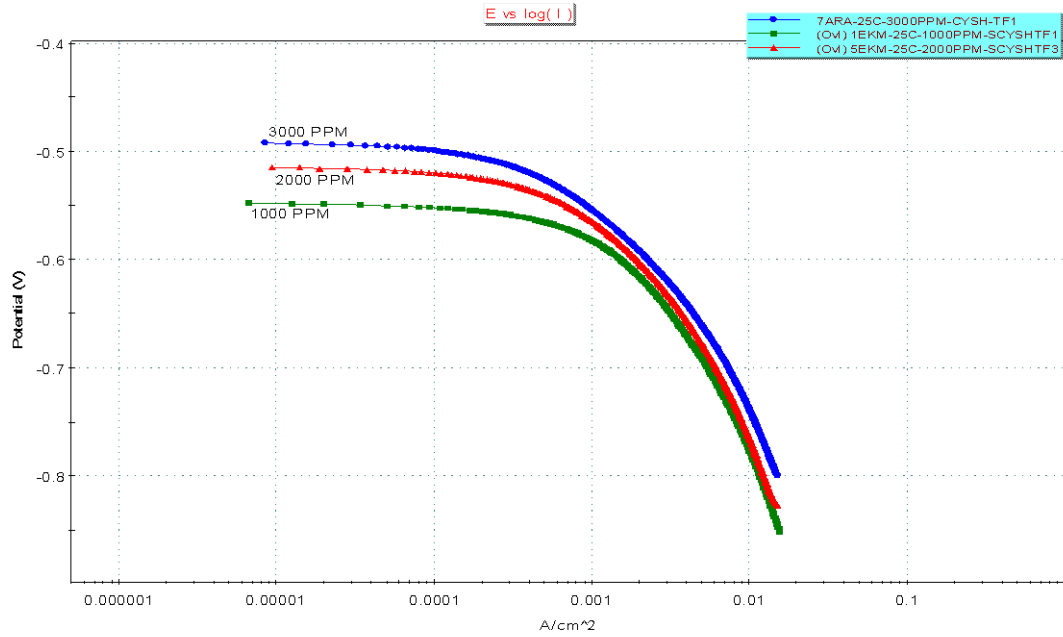
4.4.1 L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate

1050 çeliğinin kütlece % 0,5 H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki inhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla değişimini gözlemlemek için HCl ortamında olduğu gibi 4 farklı sıcaklıkta (25°C, 30°C, 40°C ve 50°C) deneyler yapılmıştır. 1000 ppm konsantrasyonlarında yapılan deneyler sonucu elde edilen potansiyostatik ölçümler yardımıyla çizilen katodik polarizasyon eğrisi Şekil 4.46'da, lineer polarizasyon eğrisi ise EK-2 Şekil 2.1'de verilmiştir.

Inhibitör etkinliğinin konsantrasyonla değişimini gözlemleyebilmek amacıyla 25°C'de farklı konsantrasyonlarda ortama L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate ilave edilerek deneyler sonucu elde edilen potansiyostatik ölçümlerden elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.47'de, farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait toplu deney sonuçları ise Çizelge 4.13'de gösterilmiştir. Lineer polarizasyon metoduna göre toplu deney sonuçları ise EK-2 Çizelge 2.1'de, lineer polarizasyon eğrileri ise EK-2 Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 4.46. Kütlece % 0,5 H_2SO_4 çözeltisi içerisinde L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.47. Kütlece % 0,5 H₂SO₄ çözeltisi içerisinde L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.13'den de görüleceği üzere, inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon akımına bağlı olarak korozyon hızı azalmış ve inhibitör etkinliği artış göstermiştir. Konsantrasyona bağlı olarak en yüksek verim ise %83 ile 3000 ppm'de elde edilmiştir.

İnhibitör etkinliğinin sıcaklıkla değişimini incelemek için 1000 ppm 25°C, 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıkta deneyler yapılmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak önemli bir değişim gözlenmemiştir. Verim en düşük % 68 in üzerinde olmuştur. En yüksek verim ise % 72,1 ile 30°C 'de bulunmuştur.

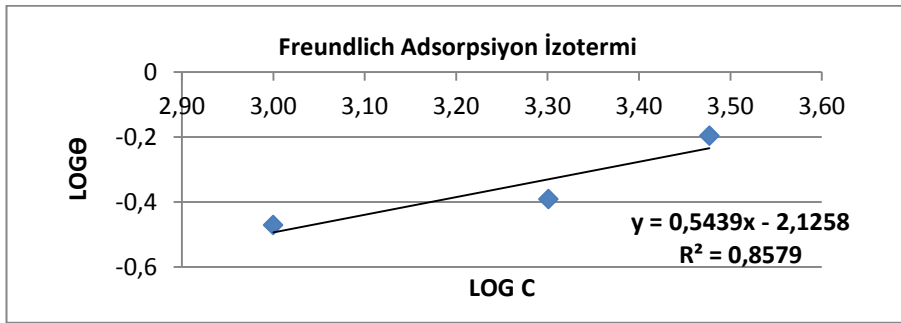
Kütlece %0,5'lik HCl çözeltisinde yapılan deneylerin sonuçlara göre artan konsantrasyonda bu ortamda verimler düşüş göstermiştir (bkz. Sayfa 72). Fakat 3000 ppm'de %83 gibi bir verim elde edilmesi bu inhibitörün bu ortamda yine de etkili olduğunu göstermektedir. L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate inhibitörü %0,5 HCl ortamında olduğu gibi bu ortam koşullarında da anodik türde bir inhibitör gibi davranmaktadır.

Çizelge 4.13. Kütlece %0,5 H₂SO₄ ortamında L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

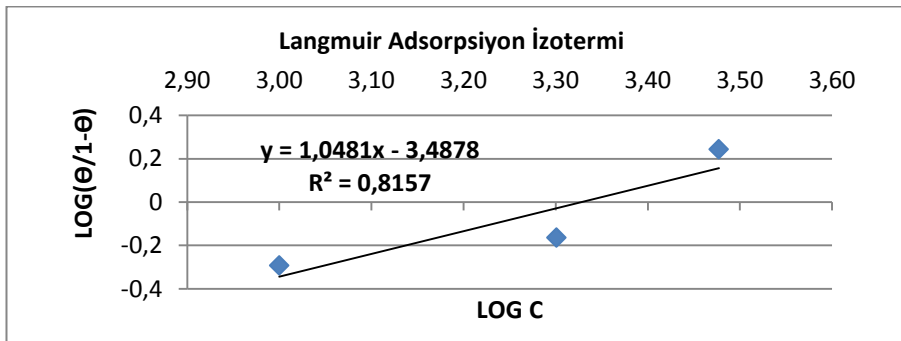
İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
(L-Cysteine HCl H ₂ O) (ppm)	25°C			30°C			40°C			50°C		
	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)
1000	-527	3,631	70,9	-527	4,196	72,1	-530	8,663	68,2	-533	15,460	69,9
2000	-517	3,548	71,6									
3000	-494	2,117	83,0									

L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için çizilen Langmuir ve Freundlich izotermi Şekil 4.48 ve Şekil 4.49'da verilmiştir. İzotermiçlerden ve R değçerlerinden görüldüğü gibi L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate'ın 1050 çeliğı yüzeyindeki adsorpsiyonu %0,5 HCl ortamındaki duruma göre değışim göstermiştir. Önceden inhibitör Langmuir izotermine uyum sağlarken, şimdiki durumda Bölüm 4.2.2'de bahsedildiğı ve L-Cystine (L-Cys2) inhibitörü gibi Freundlich izotermine (Şekil 4.48) uygunluk göstermektedir.

Kaplanma kesri (Θ) bu ortamda %0,5 HCl ortamına göre çok daha düşük çıkmıştır. Buradaki koruyucu etki yüzeyin daha küçük bir kısmının kapatılmasıyla aktif noktaların azaltılmasıyla reaksiyon hızının ve korozyon hızının yavaşlaması şeklinde olmuştur.

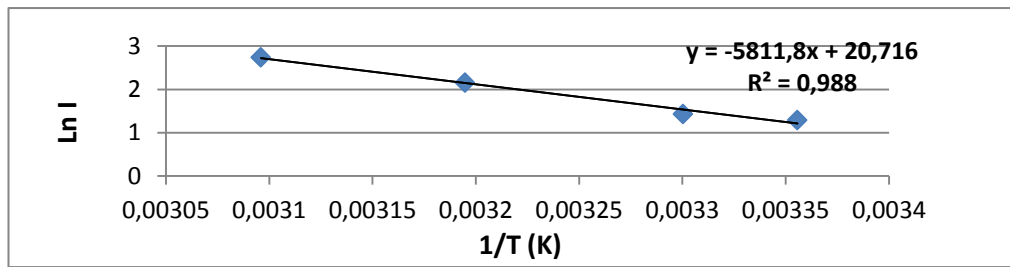


Şekil 4.48. Kütlece % 0,5 H₂SO₄ çözeltisi içerisinde L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.49. Kütlece % 0,5 H₂SO₄ çözeltisi içerisinde L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için langmuir adsorpsiyon izotermi

1000 ppm'de L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate'ın $\ln I - 1/T$ grafikleri çizilmiş (Şekil 4.50), inhibitörün aktivasyon enerjisi (E_a), 48319 j/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin inhibitörsüz (46025 j/mol) ortamdan büyük çıkması inhibitörün koruyuculuğunu koruyuculuğu desteklenmiştir. Adsorpsiyon yine fiziksel olarak gerçekleşmiştir. H_2SO_4 ortamında bu inhibitörün koruyuculuğu önceki HCl asit içeren ortamdaki verimlerine göre daha zayıf kalmıştır.

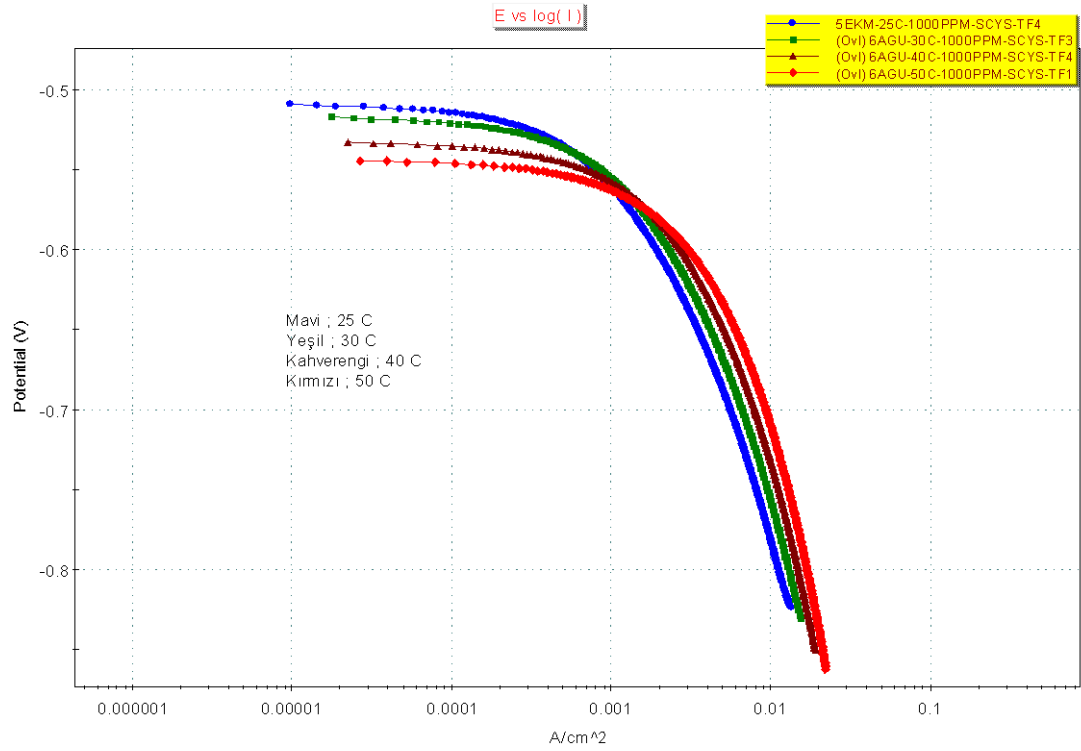


Şekil 4.50. Küttelece %0,5 H_2SO_4 + 1000 ppm L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate çözeltisi için elde edilen $\ln I - (1/T)$ grafiği

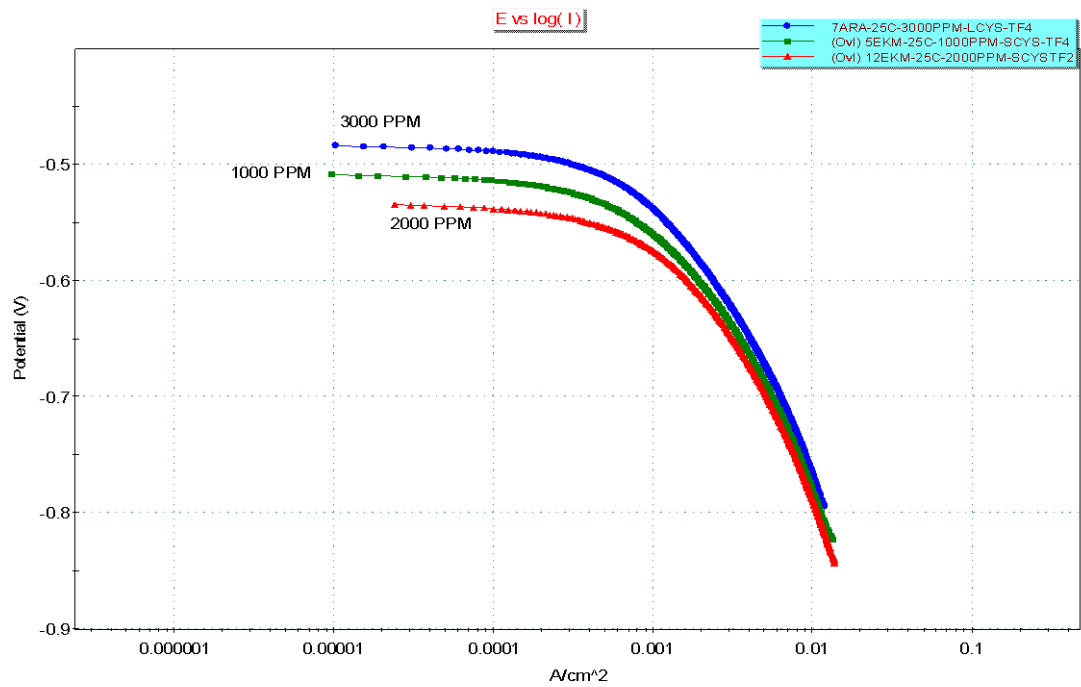
4.4.2. L-Cystine (L-Cys2)

1050 çeliğinin küttelece % 0,5 H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki inhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla değişimini gözlemlemek için 1000 ppm konsantrasyonunda belirlenen farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrisi Şekil 4.51'te, lineer polarizasyon eğrileri ise EK-2 Şekil 2.3 'de verilmiştir.

Inhibitörün etkinliğinin konsantrasyonla değişimini gözlemleyebilmek amacıyla $25^\circ C$ 'de farklı konsantrasyonlarda ortama L-Cystine ilave edilerek deneyler yapılmıştır. Değişik konsantrasyonlarla yapılan potansiyostatik ölçümlerden elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.52'de, lineer polarizasyon eğrileri ise EK-2 Şekil 2.4'de verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait toplu deney sonuçları ise Çizelge 4.14'te gösterilmiştir. Lineer polarizasyon metoduna göre toplu deney sonuçları ise EK-2 Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.51. Kütlece % 0,5 H₂SO₄ çözeltisi içerisinde L-Cystine için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.52. Kütlece % 0,5 H₂SO₄ çözeltisi içerisinde L-Cystine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.14'den de görüleceği üzere, inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon akımına bağlı olarak korozyon hızı azalmış ve inhibitör etkinliği artış göstermiştir. En yüksek verim ise % 88,6 ile 3000 ppm'de elde edilmiştir.

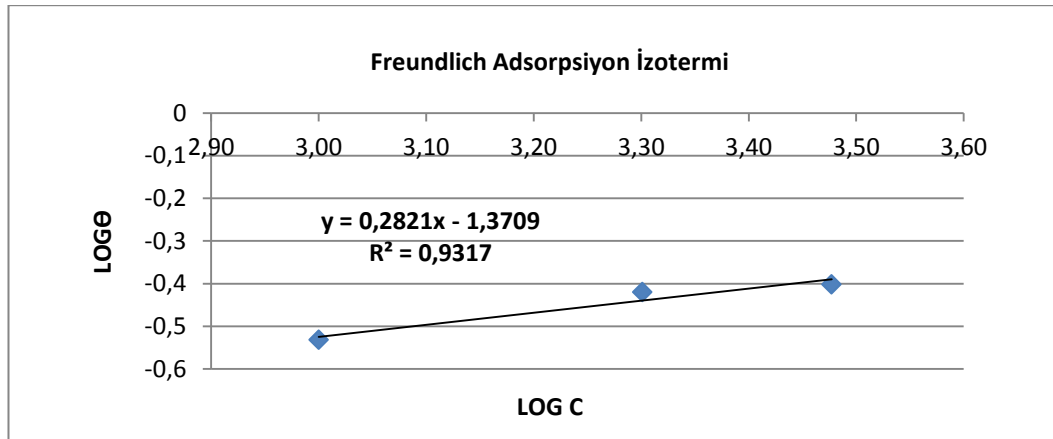
İnhibitör etkinliğinin sıcaklıkla değişimini incelemek için 1000 ppm'de belirlenen sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Artan sıcaklığa bağlı olarak verim azalmış olup, en düşük % 69,3 olmuştur. En yüksek verim ise %77 ile 25°C'de bulunmuştur.

Kütlece %0,5'lik HCl çözeltisinde yapılan deneylerin sonuçlara göre artan konsantrasyonda bu ortamda verimler düşüş göstermiştir (bkz. Sayfa 79). Fakat 3000 ppm'de %88,6 gibi bir verim elde edilmesi bu inhibitörün bu ortamda yinede etkili olduğunu göstermektedir. L-Cystine inhibitörü sülfürik asit çözeltisinde diğer inhibitörler göre artan konsantrasyonda genel anlamda en verimli inhibitör olmuştur. Korozyon potansiyellerinde konsantrasyona bağlı düzenli bir değişim görülmemiştir.

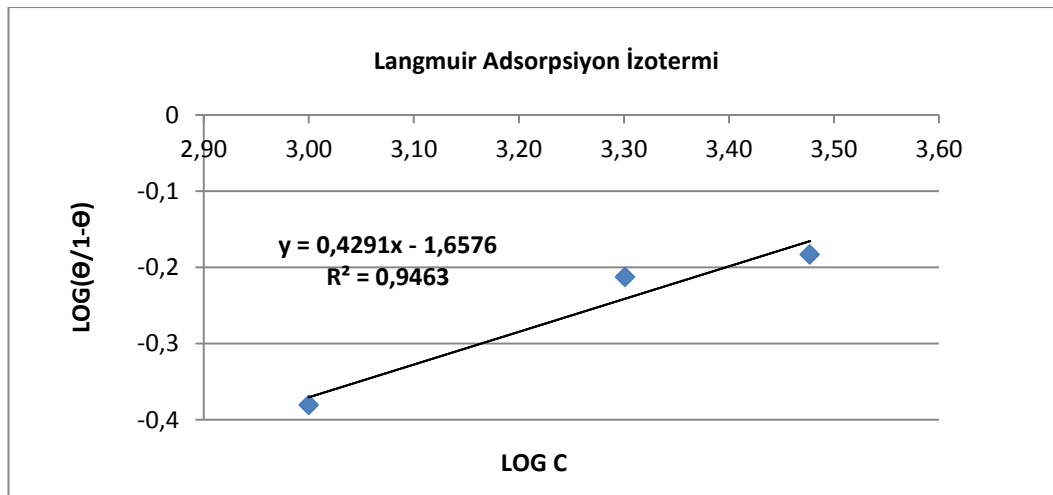
Çizelge 4.14. Kütlece %0,5 H₂SO₄ ortamında L-Cystine konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
(L-Cys) (ppm)	25°C			30°C			40°C			50°C		
	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)
1000	-513	2,869	77,0	-522	4,461	70,3	-530	7,792	71,4	-528	15,790	69,3
2000	-537	2,346	81,2									
3000	-485	1,428	88,6									

L-Cystine için çizilen Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 4.53 ve Şekil 4.54'de verilmiştir. İzotermi ve R değerlerinden görüldüğü gibi L-Cystine'in 1050 çeliği yüzeyindeki adsorpsiyonu HCl ortamındaki duruma zıt olarak Langmuir izotermine (Şekil 4.54) uygunluk göstermektedir.



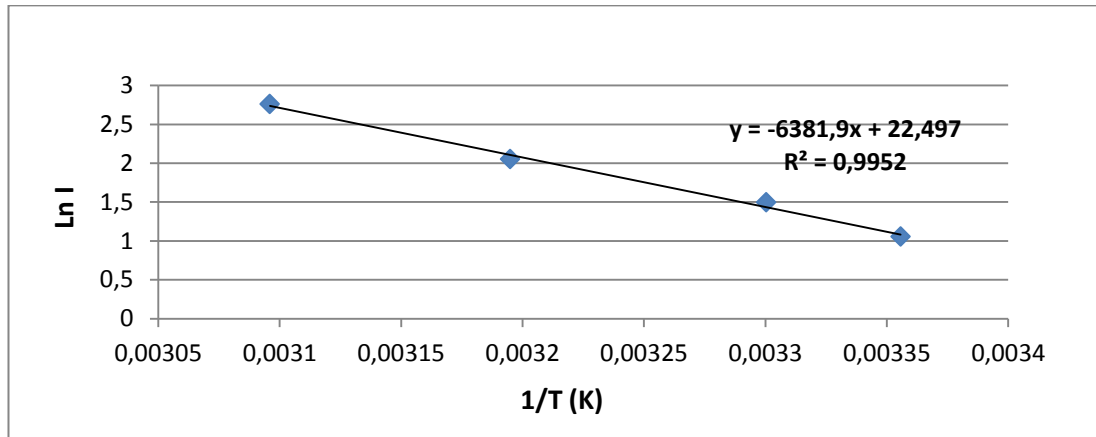
Şekil 4.53. Kütlece % 0,5 H₂SO₄ çözeltisi içerisinde L-Cystine için freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.54. Kütlece % 0,5 H₂SO₄ çözeltisi içerisinde L-Cystine için langmuir adsorpsiyon izotermi

1000ppm'de L-Cystine'in Ln I – 1/T grafikleri çizilmiş (Şekil 4.55) daha sonra grafiğin eğiminden yararlanılarak Arrhenius denklemi (Eş. 4.1) yardımıyla inhibitörün aktivasyon enerjisi (E_a), 53059 j/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin inhibitörsüz (46025 j/mol) ortamdan büyük çıkması inhibitörün

koruyuculuğunu koruyuculuğu desteklenmiştir. Adsorpsiyon yine fiziksel olarak gerçekleşmiştir. H_2SO_4 ortamında bu inhibitörün koruyuculuğu önceki HCl asit içeren ortamdaki verimlerine göre daha zayıf kalmıştır.

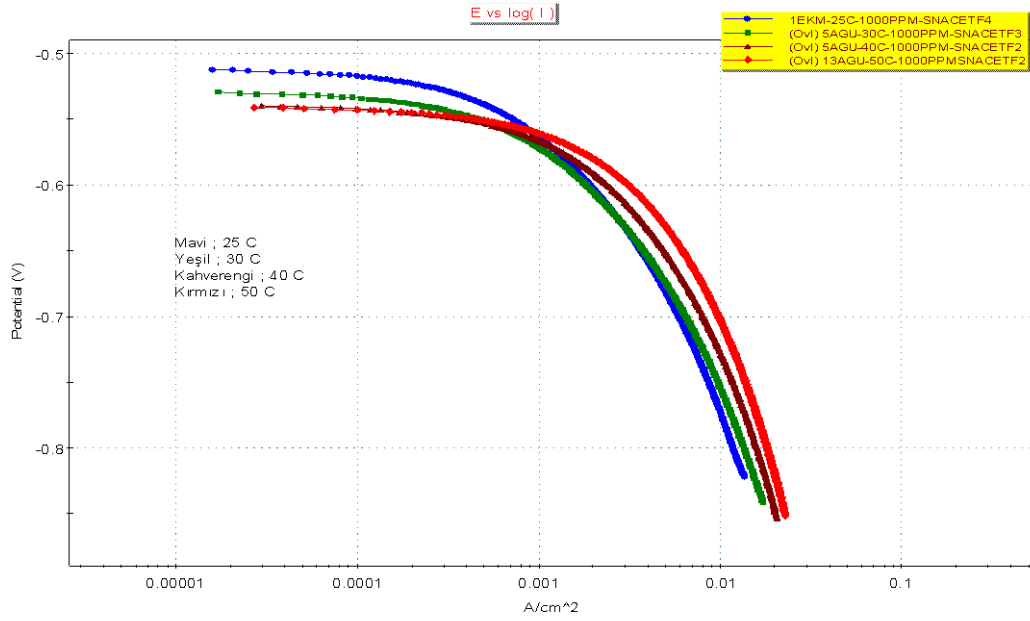


Şekil 4.55. Küttelece %0,5 H_2SO_4 + 1000 ppm L-Cystine çözeltisi için elde edilen $\ln I - (1/T)$ grafiği

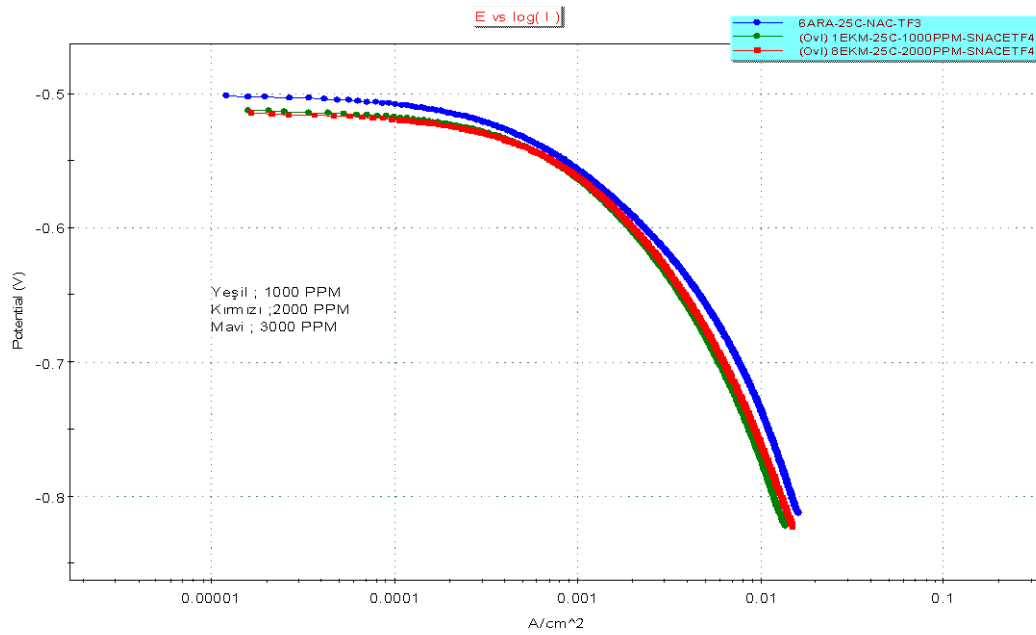
4.4.3.N-Acetyl-L-Cysteine

1050 çeliğinin küttelece % 0,5 H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki inhibisyon etkinliğinin sıcaklıkla değişimini gözlemlemek için 1000 ppm konsantrasyonunda belirlenen farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Potansiyostatik ölçümler sonucu elde edilen katodik polarizasyon eğrisi Şekil 4.56'da, lineer polarizasyon eğrisi ise EK-2 Şekil 2.5'de verilmiştir.

Inhibitörün etkinliğinin konsantrasyonla değişimini gözlemleyebilmek amacıyla ortama $25^\circ C$ 'de farklı konsantrasyonlarda N-Acetyl-L-Cystein ilave edilerek deneyler yapılmıştır. Değişik konsantrasyonlarla yapılan potansiyostatik ölçümlerden elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.57'de, lineer polarizasyon eğrileri ise EK-2 Şekil 2.6'da verilmiştir. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara ait toplu deney sonuçları ise Çizelge 4,15'te gösterilmiştir. Lineer polarizasyon metoduna göre toplu deney sonuçları ise EK-2 Çizelge 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.56. Kütlece % 0,5 H_2SO_4 çözeltisi içerisinde N-Acetyl-L-Cystein için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



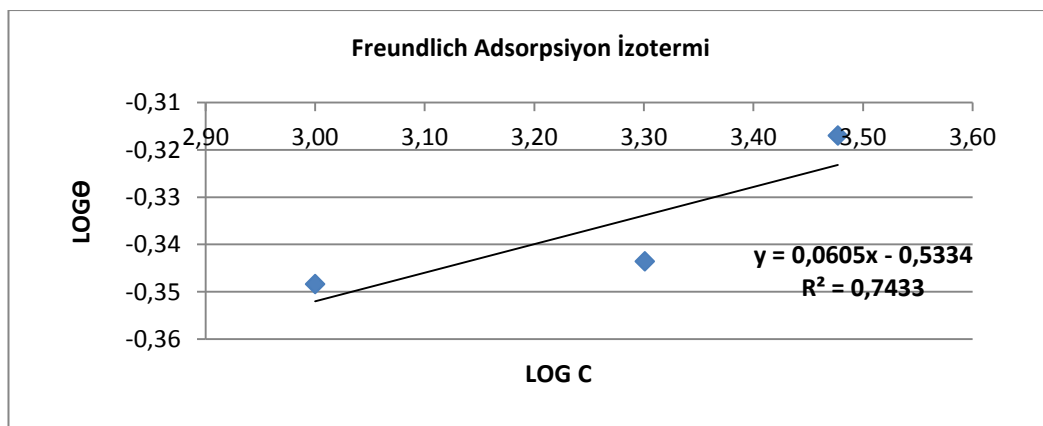
Şekil 4.57. Kütlece % 0,5 H_2SO_4 çözeltisi içerisinde N-Acetyl-L-Cystein için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.15'den görüleceği üzere, inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon akımına bağlı olarak korozyon hızı azalmış ve inhibitör etkinliği artış göstermiştir. En yüksek verim ise % 82,7 ile 3000 ppm'de elde edilmiştir.

İnhibitör etkinliğinin sıcaklıkla değişimini incelemek için 1000 ppm farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Sıcaklığa bağlı önemli bir değişim gözlenmemiştir. Verimin en düşük değeri 30°C'de % 71,8 olmuştur. En yüksek verim ise % 76 ile 25°C'de bulunmuştur. Fakat 50°C'deki verimde %73,8 olarak çıkmıştır.

Kütlece %0,5'lik HCl çözeltisinde yapılan deneylerin sonuçlara göre artan konsantrasyonda bu ortamda verimler düşüş göstermiştir (bkz. Sayfa 84). Fakat 3000 ppm'de %82,7 gibi bir verim elde edilmesi bu inhibitörün bu ortamda yine de etkili olduğunu göstermektedir. Ayrıca N-Acetyl-L-Cystein inhibitörü sülfürik asitli ortamda da anodik türde bir inhibitör gibi davranmıştır.

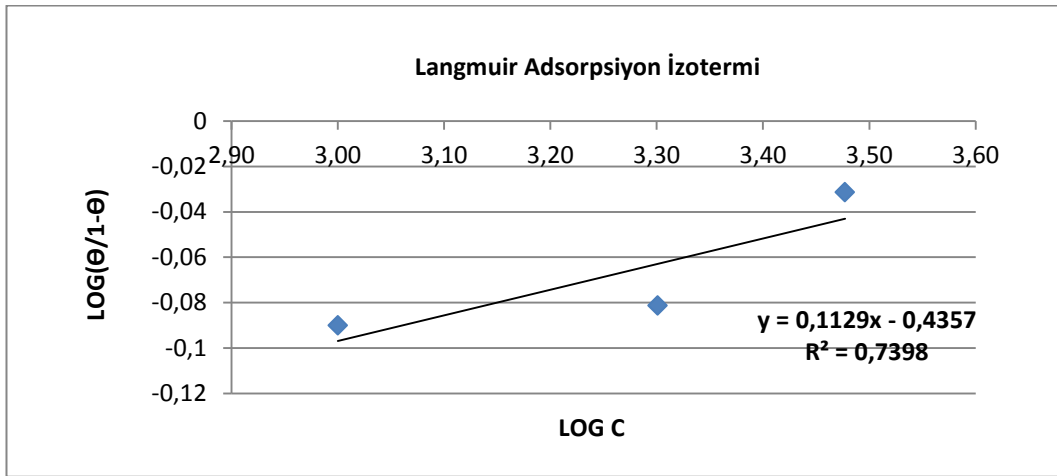
N-Acetyl-L-Cystein için çizilen Langmuir ve Freundlich izotermi Şekil 4.58 ve Şekil 4.59'da verilmiştir. İzotermiçlerden ve R değçerlerinden görüldüğü gibi N-Acetyl-L-Cystein 1050 çeliğı yüzeyindeki adsorpsiyonu Freundlich izotermine (Şekil 4.58) uygunluk göstermektedir.



Şekil 4.58. Kütlece % 0,5 H₂SO₄ çözeltisi içerisinde N-Acetyl-L-Cystein için freundlich adsorpsiyon izotermi

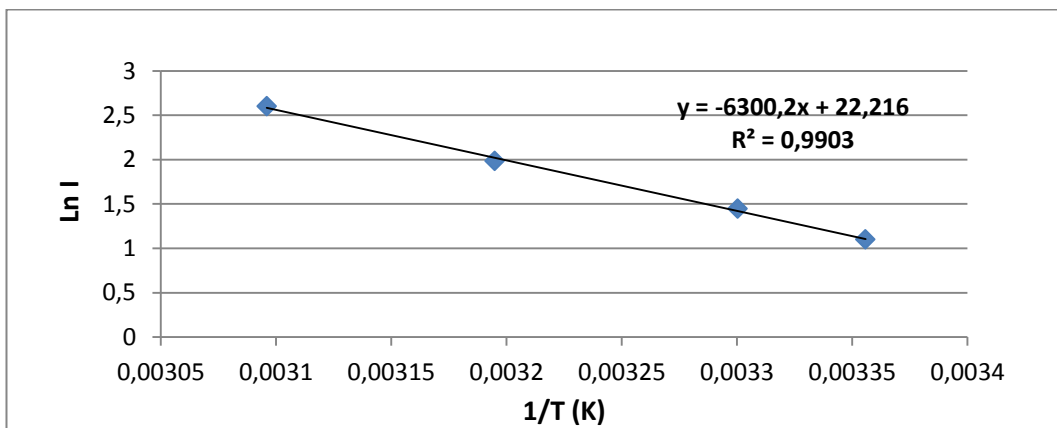
Çizelge 4.15. Kütlece %0,5 H₂SO₄ ortamında N-Acetyl-L-Cystein konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen korozyon parametreleri

İnhibitör	Katodik Polarizasyon Deney Sonuçları											
(NAC)	25°C			30°C			40°C			50°C		
(ppm)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)
1000	-524	2,998	76,0	-535	4,242	71,8	-526	7,270	73,4	-533	13,448	73,8
2000	-520	2,650	78,8									
3000	-500	2,159	82,7									



Şekil 4.59. Kütlece % 0,5 H₂SO₄ çözeltisi içerisinde N-Acetyl-L-Cystein için langmuir adsorpsiyon izotermi

1000 ppm'de N-Acetyl-L-Cystein'in Ln I – 1/T grafikleri çizilmiş (Şekil 4.60) daha sonra grafiğin eğiminden yararlanılarak Arrhenius denklemi (Eş. 4.1) yardımıyla inhibitörün aktivasyon enerjisi (E_a), 52380 j/mol hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin inhibitörsüz (46025 j/mol) ortamdan büyük çıkması inhibitörün koruyuculuğunu koruyuculuğu desteklenmiştir. Adsorpsiyon yine fiziksel olarak gerçekleşmiştir. H₂SO₄ ortamında bu inhibitörün koruyuculuğu önceki HCl asit içeren ortamdaki verimlerine göre daha zayıf kalmıştır.



Şekil 4.60. Kütlece %0,5 H₂SO₄ + 1000 ppm N-Acetyl-L-Cystein çözeltisi için elde edilen Ln I – (1/T) grafiği

5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

a) 1050 çeliğinin korozyonunu önlemek için, kütlece %0,5 HCl çözeltisi içinde L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat, L-Cystine (L-Cys2), N-Acetyl-L-Cysteine, L-Arginine, D-Alanine, L-Methionine, L-Asparagine Monohydrate, Glycolic Acid, D-Valine, D-Phenylalanine, L-Aspartic Acid, DL-Aspartic Acid, D(-)-Mandelic Acid, L-Leucine, Oxalic Acid Dihydrate şeklinde 15 çeşit inhibitör ile çalışılmıştır.

- İlk olarak 25°C sıcaklık ve 1000 ppm'de tüm inhibitörlerle çalışılmış, bunlar arasından L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat, N-Acetyl-L-Cysteine, L-Cystine (L-Cys2), L-Methionine inhibitörlerinden yüksek inhibitör etkinliği elde edilmiştir. Bu inhibitörlerin etkinlikleri ise sırasıyla %91, %90,3 %88,4 ve %86,1 olarak bulunmuştur.

-Yüksek verime sahip bu 4 inhibitörün farklı konsantrasyonlardaki etkinliklerini incelemek amacıyla da 25°C sıcaklık ve 250 - 3000 ppm aralığındaki farklı konsantrasyonlarda deneyler yapılmıştır. L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat, L-Cystine (L-Cys2) için en yüksek verimler 25°C'de 3000 ppm'de sırasıyla %94 ve %91,7 olarak elde edilmiştir. N-Acetyl-L-Cysteine, L-Methionine için sırasıyla 25°C'de 1000 ppm'de %90,3, % 86,1 olarak elde edilmiştir.

- Ayrıca inhibitör etkinliği belirli bir değerin üzerinde olan L-Arginine (L-Arg), L-Asparagine Monohydrate (L-Asn-OH·H₂O), D-Valine (D-Val), D-Phenylalanine (D-Phe) inhibitörlerinin farklı konsantrasyonlardaki etkinliklerini incelemek amacıyla da 25°C sıcaklık ve 500 - 3000 ppm aralığındaki farklı konsantrasyonlarda deneyler yapılmıştır. Bu inhibitörlerden L-Arginine için en yüksek verim 1000 ppm'de %65,2; D-Phenylalanine için 2000 ppm'de % 58,8; L-Asparagine Monohydrate ve D-Valine içinse en yüksek verimler 3000 ppm'de sırasıyla %55,1 ve %50,4 olarak elde edilmiştir.

- 25°C sıcaklıkta belirli bir inhibitör etkinliğinin üstünde olan inhibitörlerin daha yüksek sıcaklıklarda da etkili olup olmadıklarının incelenmesi amacıyla

2000 ppm'de 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarda da çalışılmış, sonuçlara göre L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat, L-Cystine, N-Acetyl-L-Cysteine, L-Methionine inhibitörleri için en yüksek verimleri sırasıyla %93 (25°C), %90,9 (25°C), %91,6 (30°C), %74,1 (40°C) olarak; D-Phenylalanine, L-Arginine, D-Valine, L-Asparagine Monohydrate inhibitörleri için en yüksek verimleri sırasıyla %58,8 (25°C), %56,7 (30°C), %56,6 (30°C), %49,1 (25°C) olarak bulunmuştur.

- Ayrıca kütlece %0,5 HCl çözeltisi içerisinde genel olarak en iyi verimi sergileyen L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat için 500 ppm ve 1000 ppm'de 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarında da çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek verimler her iki konsantrasyon içinde 25°C sıcaklıkta gerçekleşmiş olup bu verimler sırasıyla %87,5, %91 şeklinde gözlenmiştir. 50°C sıcaklıktaki verimler ise 500 ppm ve 1000 ppm için sırasıyla, %81, %84 şeklinde gözlenmiştir.

- L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat inhibitörünün adsorpsiyonu *Langmuir* izoterimine uygunluk gösterirken, L-Cystine, N-Acetyl-L-Cysteine, L-Arginine, D-Phenylalanine içinse *Freundlich* izoterimine uygunluk göstermiştir.

- Kütlece %0,5 HCl çözeltisi içerisinde inhibitörsüz ortam için aktivasyon enerjisi 56787 j/mol olarak elde edilmiştir. L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat, L-Cystine, N-Acetyl-L-Cysteine, L-Methionine inhibitörleri için aktivasyon enerjileri sırasıyla, 73705 j/mol, 69939 j/mol, 60747 j/mol, 57873 j/mol olarak; D-Valine (D-Val), D-Phenylalanine (D-Phe), L-Arginine (L-Arg), L-Asparagine Monohydrate (L-Asn-OH·H₂O) inhibitörleri içinse aktivasyon enerjileri sırasıyla, 74117 j/mol, 71443 j/mol, 61350 j/mol, 60528 j/mol olarak elde edilmiştir.

- Kütlece %0,5 HCl çözeltisi içerisinde L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat, L-Cystine inhibitörlerinin korozyon potansiyelleri konsantrasyon arttıkça daha pozitif değerlere kaydırması *anodik inhibitör* olduklarını göstermiştir.

L-Asparagine Monohidrat içinse korozyon potansiyellerinin konsantrasyonla zamanla sabit kalması *karma inhibitör* olduğunu göstermiştir.

b) İnhibitör etkinliği yüksek çıkan L-Cysteine Hydrochloride Monohidrat, L-Cystine, N-Acetyl-L-Cysteine inhibitörlerinin diğer asitlerdeki etkinliklerini belirlemek amacıyla kütlece %0,5 H₂SO₄ çözeltisi içerisinde de çalışılmıştır.

- Her inhibitör için 1000 ppm 25°C, 30°C, 40°C ve 50°C sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır.
- L-Cysteine Hydrochloride Monohidrat için, 1000 ppm’de sıcaklıkla verimde düşüş gözlenmekle birlikte en yüksek verim % 72,1 ile 30°C’de gözlenmiştir.
- L-Cystine için, 1000 ppm’de sıcaklıkla verimde düşüş gözlenmekle birlikte en yüksek verim % 77 ile 25°C’de gözlenmiştir.
- N-Acetyl-L-Cysteine için, 1000 ppm’de sıcaklıkla verimde bir düşüş gözlendikten sonra 30°C den sonra verimde küçük artışlar gözlenmiştir. En yüksek verim % 76 ile 25°C’de gözlenmiştir.
- İnhibitörlerin konsantrasyonla inhibitör etkinliğindeki artışını gözlemleyebilmek amacıyla 25°C’de 2000 ppm ve 3000 ppm’de de deneyler yapılmıştır. Konsantrasyon artışıyla her inhibitör içinde verimde artış gözlenmiştir. En yüksek verimler ise 3000 ppm’de L-Cystine, L-Cysteine Hydrochloride Monohidrat, N-Acetyl-L-Cysteine için sırasıyla, % 88,6, % 83, % 82,7 olarak elde edilmiştir.
- L-Cystine inhibitörünün adsorpsiyonu *Langmuir* izoterimine uygunluk gösterirken L-Cysteine Hydrochloride Monohidrat, N-Acetyl-L-Cysteine içinse *Freundlich* izoterimine uygunluk göstermiştir.

- Kütlece %0,5 H₂SO₄ c zeltisi içerisinde inhibitörsüz ortam için aktivasyon enerjisi 46024j/mol olarak elde edilmiştir. L-Cystine, N-Acetyl-L-Cysteine, L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat inhibitörleri için aktivasyon enerjileri sırasıyla 53059 j/mol, 52380 j/mol, 48319 j/mol olarak elde edilmiştir.
- Kütlece %0,5 H₂SO₄ c zeltisi içerisinde L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat ve N-Acetyl-L-Cysteine *anodik inhibitör*  zelliği göstermiştir. L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat her iki asit c zeltisi içinde inhibitör cinsi açısından aynı şekilde davranmıştır.

Çalışmaların genelinde aktivasyon enerjisinin, inhibitörsüz asitli ortamdaki değerden daha yüksek olması, inhibitörlü ortamda metalin c z nmesinin zorla tığını, korozyon reaksiyonunun daha zor gerçekleşeceği ve sonuç olarak da korozyon hızını azaltacağını göstermektedir. Böylelikle inhibitörün koruyuculuğu aktivasyon enerjisi ile de desteklenmiştir.

Sonuçlardan da gözleneceği üzere L-Cystine, N-Acetyl-L-Cysteine, L-Cysteine Hydrochloride Monohydrat inhibitörleri kütlece %0,5 HCl ve kütlece %0,5 H₂SO₄ c zeltileri için yüksek verimler sergilemişlerdir. Daha geniş bir araştırma amacıyla, hidroklorik ve sülfürik asit c zeltileri için kütlece farklı oranlarda inhibitör içermeyen (boş) c zeltiler hazırlanıp araştırmalar genişletilebilir ya da farklı asitlerde bu inhibitörlerin inhibisyon etkileri araştırılarak 1050 çeliği için daha geniş alanda sonuçlar elde edilmesi faydalı olabilir. Ayrıca SEM, FT-IR gibi diğer tekniklerden de yararlanılarak yüzey adsorpsiyon ayrıntılı olarak incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. Üneri, S., “Korozyon ve Önlenmesi”, *Korozyon Derneği*, Ankara, 246–249 (1998).
2. Doruk, M., ”Korozyon ve Önlenmesi”, *Odtü Mühendislik Fakültesi*, Ankara, 3-4 (1982).
3. Yalçın, H., Koç, T., “Mühendisler İçin Korozyon”, *TMMOB Kimya Mühendisleri Odası*, Ankara, (1-5) - (2-9), (3-36) - (3-42) (2003).
4. Şengil, A., ”Korozyon”, *İ.T.Ü. Sakarya Mühendislik Fakültesi*, Sakarya, 443-467 (Ekim 1992).
5. Keleş, H., "Yumuşak Çeliğin Asidik Ortamdaki Korozyonuna Bazı Organik Maddelerin İnhibitör Etkilerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı*, Adana, 1-133 (2008).
6. Boz, H., “Organik Maddelerin Asidik Çözeltilerde İnhibitör Etkinliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 8-10, 28, 33-35 (2011).
7. Üneri, S., “Korozyon Mühendisliği”, *Korozyon Derneği*, Ankara, 143-214, 295 (1981).
8. Yalçın, H., Koç, T., “Betonarme Demirlerinin Korozyonu ve Önlenmesi”, *Gazi Üniversitesi*, Ankara, 173–177 (2004).
9. Kiracı, E., “Bazı Aromatik Hidrazinlerin Yumuşak Çeliğin Hidroklorik Asit Ortamındaki Korozyonuna İnhibitör Etkinliklerinin Kuantum Kimyasal İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı*, 14–18 (2005).
10. Saklakoğlu, N., “Korozyon Ders Notu”, *Celal Bayar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü*, Manisa, 84–92 (2010).
11. 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).
12. Aydoğdu, E.,”Metiyoninin ve Sisteinin Fosforoik Asit ortamında Yumuşak Çeliğin Korozyonuna Etkilerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 1-64 (2010).
13. Maayta, A. H., Al-Rawashdeh, N. A. F., “Inhibition of acidic corrosion of pure aluminum by some organic compounds”, *Corrosion Science*, 1129-1140 (2004).

14. Fu, J.J., Li, S.N., Wang, Y., Liu, X.D., Lu, L.D., “Computational and Electrochemical Studies on The İnhibition of Corrosion of Mild Steel by L-Cysteine And its Derivatives”, **J Mater Sci**, 46: 3550–3559 (2011).
15. Polat, S., “Klor İçeren Sulu Çözeltilerde İnhibitör Etkinliklerinin Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 19-20, 31 (2005).
16. Kiani, M.A., Mousavi, M.F., Ghasemi, S., Shamsipur, M., Kazemi, S.H.,” İnhibitory effect of some amino acids on corrosion of Pb–Ca–Sn alloy in sulfuric acid solution”, **Corrosion Science**, 50: 1035–1045 (2008).
17. Bockris, J. O., Reddy, A.K.N., Gamboa-Aldeco, M., “Modern Electrochemistry” **Second Edition Fundamentals Of Electrodics, Kluwer Academic / Plenum Publishers**, New York, 1534 (2000).
18. Ashassi-Sorkhabı, H., Shabanı, Alıgholıpour, B., Seıfsadeh, D., “The Effect Of Some Schiff Bases On The Corrosion Of Aluminum in Hydrochloric Acid Solution”, **Applied Surface Science**, 252: 4039-4047 (2006).
19. Erbil, M., “Korozyon İnhibitörleri Ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması”, **Segem**, Ankara, 148 (1984).
20. Popova, A., Sokolova, E., Raicheva, S., Ve Christov, M., “Ac and Dc Study Of The Temperature Effect On Mild Steel Corrosion in Acid Media in The Presence Of Benzimidazole Derivatives”, **Corrosion Science**, 45: 33-58 (2003).
21. Amin, M.A., Khaled, K.F., Mohsen, Q., Arida, H.A., “A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids”, **Corrosion Science**, 52: 1684–1695 (2010).
22. Keleş, H., ”Yumuşak Çeliğin Asidik Ortamdaki Korozyonuna Bazı Organik Maddelerin İnhibitör Etkilerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana, 1-133 (2008).
23. Oguzie, E.E., Li, Y., Ve Wang, F.H., “Corrosion İnhibition and Adsorption Behaviour of Methionine on Mild Steel in Sulphuric Acid and Synergistic Effect of Iodide Ion”, **Journal of Colloid and Interface Science**, 310: 90-98 (2007).
24. Gece, G., Bilgic, S., “A theoretical study on the inhibition efficiencies of some amino acids as corrosion inhibitors of nickel”, **Corrosion Science**, 52: 3435–3443 (2010).
25. Çatal, S., ”Alüminyumun Yüzeyindeki Oksit Tabakasının Fosforik Asit (H₃PO₄) Anodizing Yöntemiyle Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana, 1-27 (2007).

26. 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).
27. 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).
28. Geankopolis, C. J., “Transport Processes and Unit Operations”, **Prentice- Hall**, New Jersey, 698-699 (1993).
29. Nas, M.Z., ”Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, **Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü**, 1-51 (2006).
30. Savlak, Ö., ”Adsorpsiyon Yöntemi İle Cr (V1) Giderimi ve Aktif Karbonun Elektrokimyasal Rejenerasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 1-14 (2008).
31. Türkaslan, B.E., ”İletken Polimer-Kil Kompozitlerinin Sentezi ve Bu Kompozitlerin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 1-41 (2006).
32. Tarım, E., “Kitosan İle Sulu Çözeltilerden Krom Uzaklaştırması”, Yüksek Lisans Tezi, **Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 1-33 (2011).
33. Şahan, A., “Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 1-45 (2007).
34. Abd El Rehım, S. S., Ibrahim, M.A.M., Khalid, K.F., “The Inhibition of 4-(2'-Amino-5'-Methylphenylazo) Antipyrine on Corrosion of Mild Steel in HCl Solution”, **Materials Chemistry And Physics**, 70: 268–273 (2001).
35. 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).
36. Silva, B. A., Agostinho, S. M. L., Barcia, O. E., Cordeiro, G. G. O., D’Elia, E., “The effect of cysteine on the corrosion of 304L stainless steel in sulphuric acid”, **Corrosion Science**, 48: 3668-3674 (2006).
37. 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).

38. 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).
39. Zerfaoui, M., Oudda, H., Hammouti, B., Kertit, S., Benkaddour, M., "Inhibition of corrosion of iron in citric acid media by aminoacids", **Progress in OrganicCoatings**, 51: 134-138 (2004).
40. Helal, N.H., El-Rabiee M.M., Abd El-Hafez Gh.M., Badawy W.A., "Environmentally safe corrosion inhibition of Pb in aqueous solutions", **Journal of Alloys and Compounds**, 456: 372–378 (2008).
41. Lowmunkhong, P., Ungthararak, D., Sutthivaiyakit, P., "Tryptamine as a corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid solution", **Corrosion Science**, 52: 30–36 (2010).
42. Zhang, D.Q., Cai, Q.R., He, X.M., Gao, L.X., Kim G.S., "Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on copper in HCl and synergistic effect of zinc ions", **Materials Chemistry and Physics**, 114: 612–617 (2009).
43. Oguzie, E.E., Li Y., Wang, F.H., "Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on mild steel in sulfuric acid and synergistic effect of iodide ion", **Journal of Colloid and Interface Science**, 310: 90–98 (2007).
44. Moretti, G., Guidi, F., "Tryptophan as copper corrosion inhibitor in 0,5 M aerated sulfuric acid", **Corrosion Science**, 44: 1995–2011 (2002).
45. Ashassi-Sorkhabi, H., Majidi, M. R., Seyyedi, K., "Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution", **Applied Surface Sci.**, 225: 176–185 (2004).
46. Ashassi-Sorkhabi, H., Ghasemi, Z., Seifzadeh, D., "The inhibition effect of some amino acids towards the corrosion of aluminum in 1M HCl + 1M H₂SO₄ solution", **Applied Surface Science**, 249: 408–418 (2005).
47. 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).
48. Badawy, W. A., Ismail K.M., Fathi A. M., "Corrosion control of Cu–Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids", **Electrochimica Acta**, 51: 4182–4189 (2006).
49. Yalçın, H., Koç, T., "Betonarme Demirlerinin Korozyonu ve Önlenmesi", **Gazi Üniversitesi**, Ankara, 173 – 177 (2004).
50. Ghasemi, Z., Tizpar, A., "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).

51. Badawy, W.A., Ismail, K.M., Fathi, A.M., “Corrosion control of Cu–Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids”, *Electrochimica Acta*, 51: 4182–4189 (2006).
52. Ashassi-Sorkhabi, H., Asghari, E., “Effect of hydrodynamic conditions on the inhibition performance of l-methionine as a “green” inhibitor”, *Electrochimica Acta*, 54 : 162–167 (2008).
53. Zhang, D.-Q., Xie, B. , Gao, L.X, Cai, Q.R. , Joo, H.G. , Lee, K.Y., “Department Intramolecular Synergistic Effect of Glutamic Acid, Cysteine and Glycine Against Copper Corrosion in Hydrochloric Acid Solution”, *Thin Solid Films*, 520: 356 – 361 (2011).
54. El-Deab, M.S., “Interaction of Cysteine and Copper ions on The Surface of iron: EIS, Polarization and XPS Study”, *Materials Chemistry And Physics*, 129: 223–227(2011).
55. Morad, M.S., “Effect Of Amino Acids Containing Sulfur On The Corrosion Of Mild Steel in Phosphoric Acid Solutions Containing Cl^- , F^- and Fe^{3+} Ions: Behavior Under Polarization Conditions”, *Journal Of Applied Electrochemistry*, 35: 889–895(2005).
56. Ismail, K. M.,” Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions”, *Electrochimica Acta*, 52: 7811–7819 (2007).
57. Aldatmaz, A., “Bazı Killerin Çözelti Ortamında Yağ Asitlerini Adsorplama Kapasiteleri“, Yüksek Lisans Tezi, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Van, 8 - 12 (2006).
58. Oguzie, E.E., Lia, Y., Wang, F.H., “Effect of 2-amino-3-mercaptopropanoic acid (cysteine) on the corrosion behaviour of low carbon steel in sulphuric acid”, *Electrochimica Acta*, 53: 909–914 (2007).
59. Okay, G., Yıldırım, Y., “Organik Kimya”, *Bilim Kitabevi*, Ankara, 220, 311 (1999).
60. Zor, S., Yazıcı, B., Erbil, M., “ Inhibition Effects Of LAB And LABS On Iron Corrosion in Chlorine Solutions At Different Temperatures”, *Corrosion Science*, 47: 2700–2710 (2005).
61. Abdallah, M., “Rhodanine Azosulpha Drugs As Corrosion Inhibitors For Corrosion of 304 Stainless Steel in Hydrochloric Acid Solution”, *Corrosion Science*, 44: 717-728 (2002).

EKLER

EK-1. HCl Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri

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

Kütlece %0,5 HCL Çözeltisi(Blank Çözelti)			
i_{corr} (mA)	$\ln i$	T(K)	(1/T)
13,865	2,629	298	0,003356
21,840	3,084	303	0,003300
40,847	3,710	313	0,003195
85,043	4,443	323	0,003096

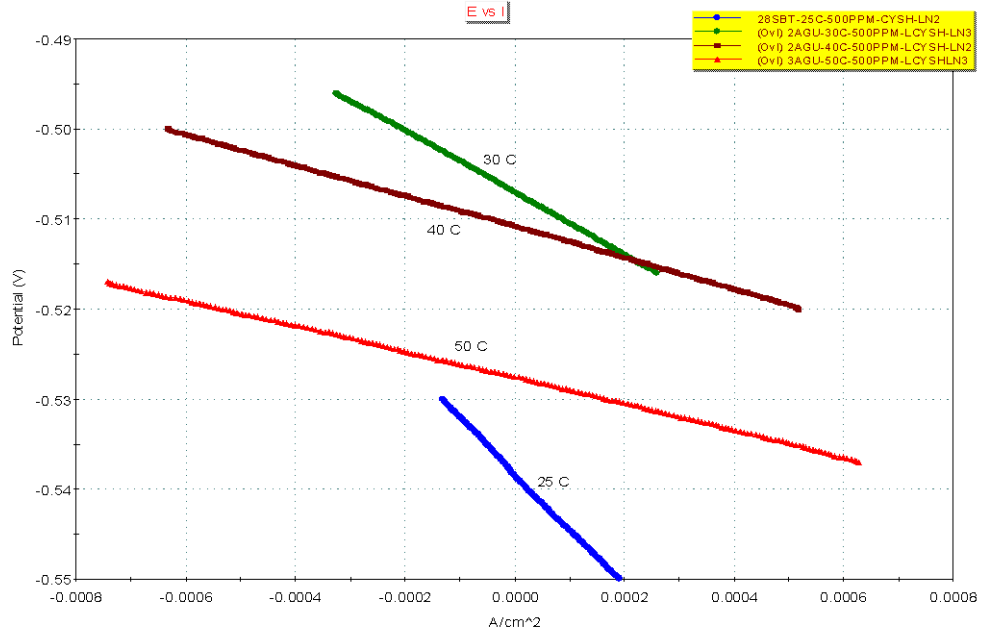
Çizelge 1.2. Kütlece %0,5 HCl ortamında L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için 25C’de değişen konsantrasyonlarda çizilen Freundlich ve Langmuir İzotermi için parametreler

25 °C	L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate					LINEER(μ A)		TAFEL(μ A)	
Q	(Q/1-Q)	LOG Q	LOG(Q/1-Q)	C	LOG C	i_o	i	i_o	i
0,668	2,008	-0,176	0,303	250	2,40	1850	615	13865	2525
0,812	4,316	-0,091	0,635	500	2,70	1850	348	13865	1728
0,844	5,401	-0,074	0,733	1000	3,00	1850	289	13865	1242
0,871	6,741	-0,060	0,829	2000	3,30	1850	239	13865	969
0,852	5,777	-0,069	0,762	3000	3,48	1850	273	13865	834

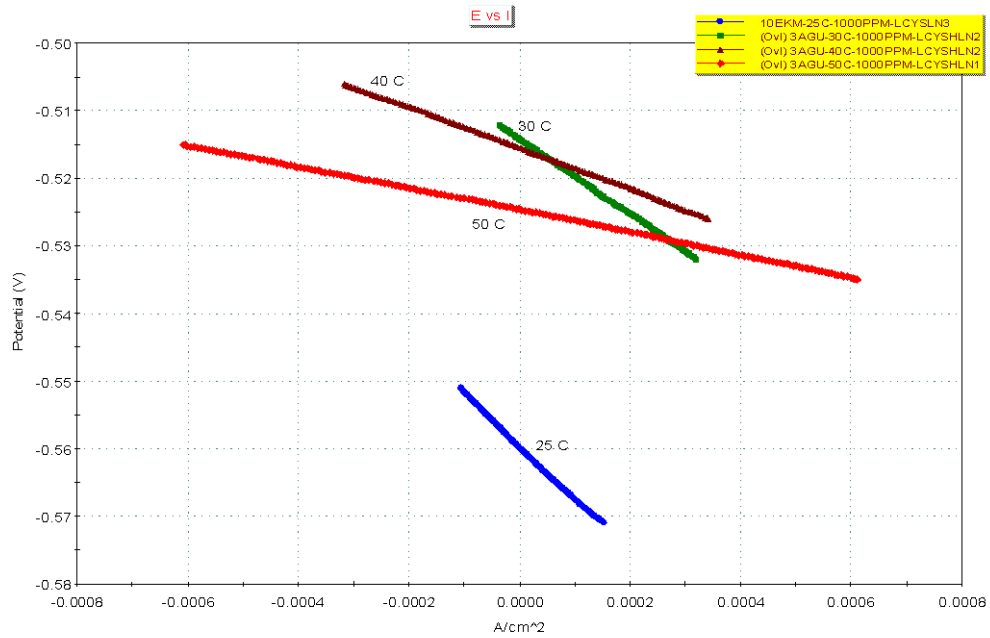
Çizelge 1.3. Kütlece %0,5 HCl ortamında L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için 1000 ppm için değişen sıcaklıklarda çizilen $\ln i - 1/T$ grafiği için parametreler

L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate			
i_{corr}	$\ln i$	T (K)	(1/T)
1,242	0,22	298	0,00336
2,678	0,99	303	0,00330
5,762	1,75	313	0,00319
13,63	2,61	323	0,00310

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

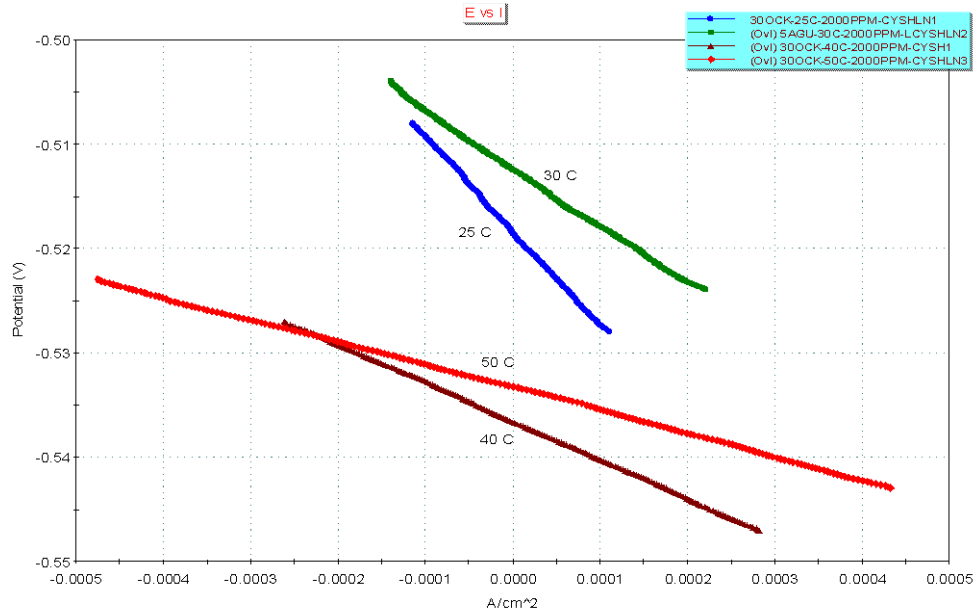


Şekil 1.1. L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için 500 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

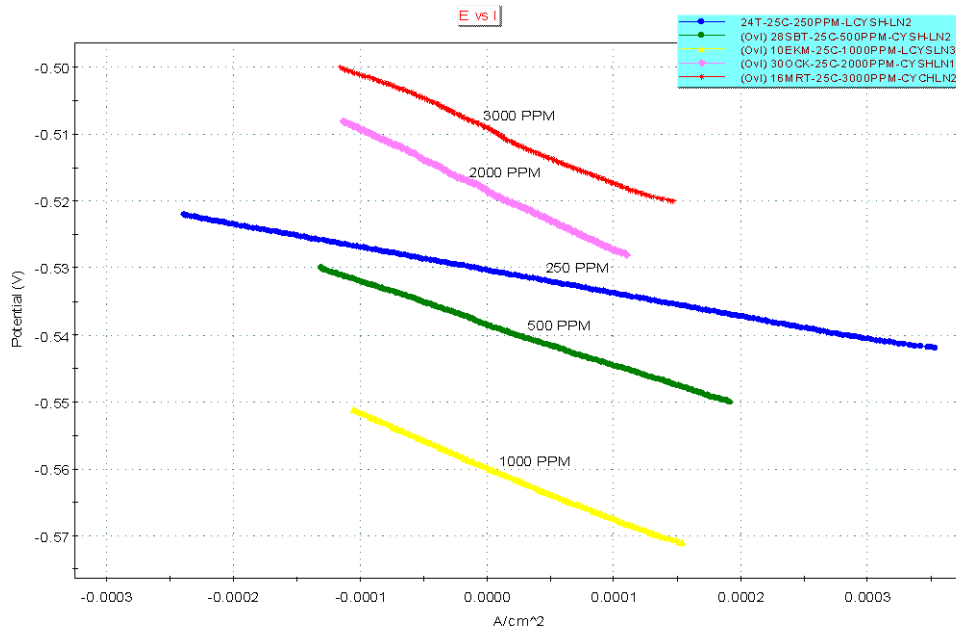


Şekil 1.2. L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

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



Şekil 1.3. L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri



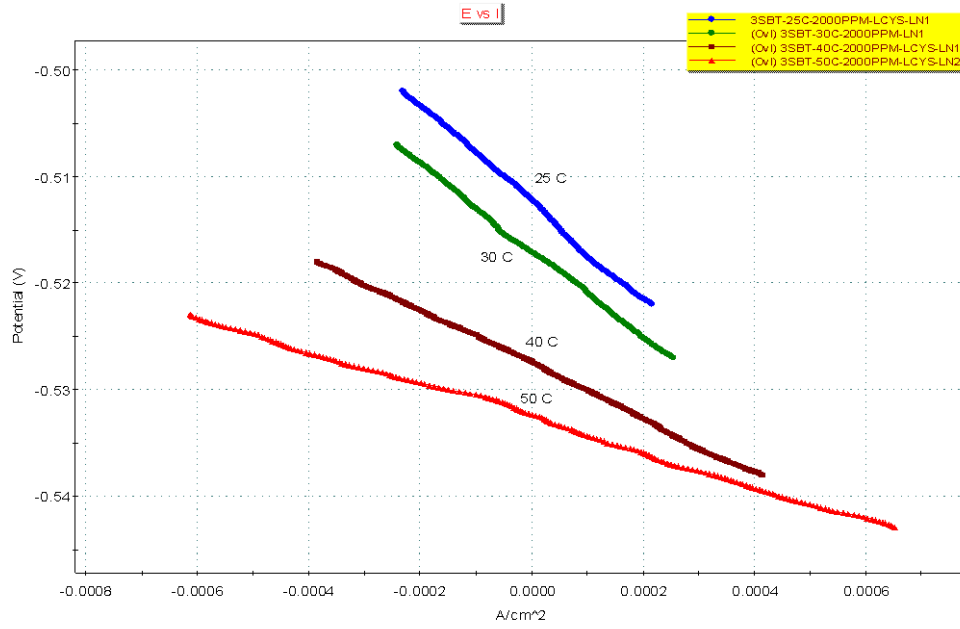
Şekil 1.4. L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

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

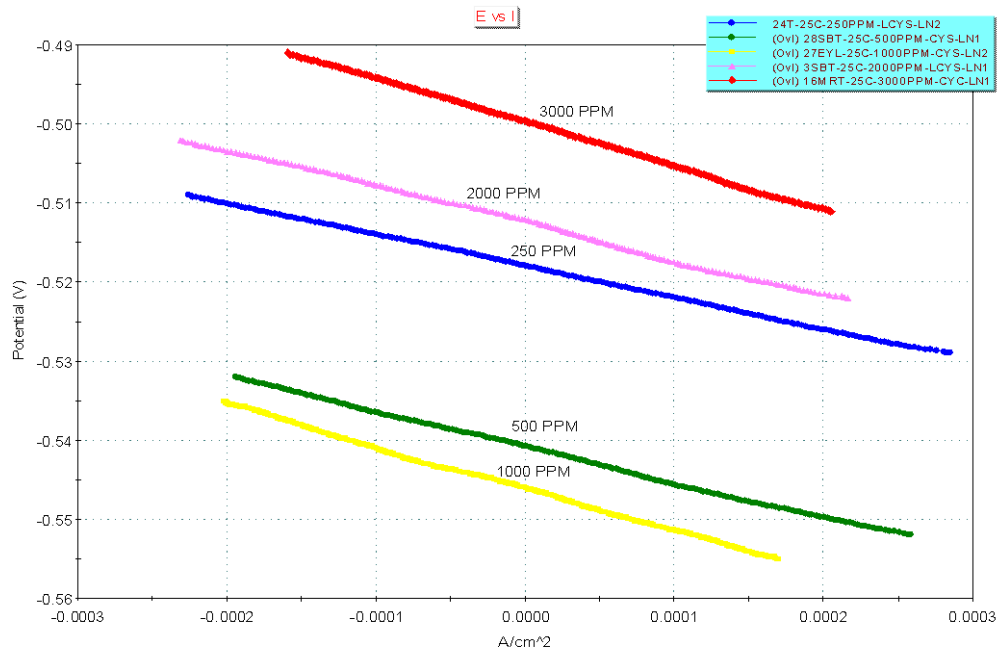
Çizelge 1.4. Kütlece %0,5 HCl ortamında L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen lineer korozyon parametreleri

İnhibitör	Lineer Polarizasyon Deney Sonuçları											
L-Cysteine HCl H ₂ O (ppm)	25°C			30°C			40°C			50°C		
	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)
250	-536	0,615	66,8									
500	-529	0,348	81,2	-498	0,635	70,1	-499	1,282	52,9	-527	1,528	63,5
1000	-532	0,289	84,4	-510	0,442	79,2	-515	0,731	73,1	-530	1,288	69,2
2000	-520	0,239	87,1	-529	0,378	82,2	-540	0,577	78,8	-545	0,970	76,8
3000	-502	0,273	85,2									

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



Şekil 1.5. L-Cystine için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri



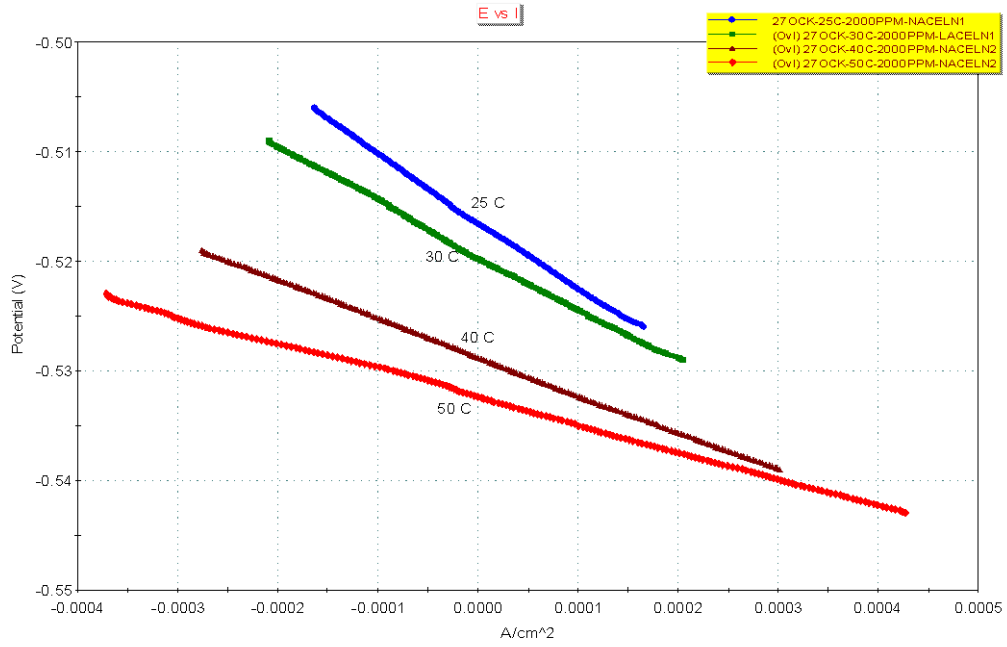
Şekil 1.6. L-Cystine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

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

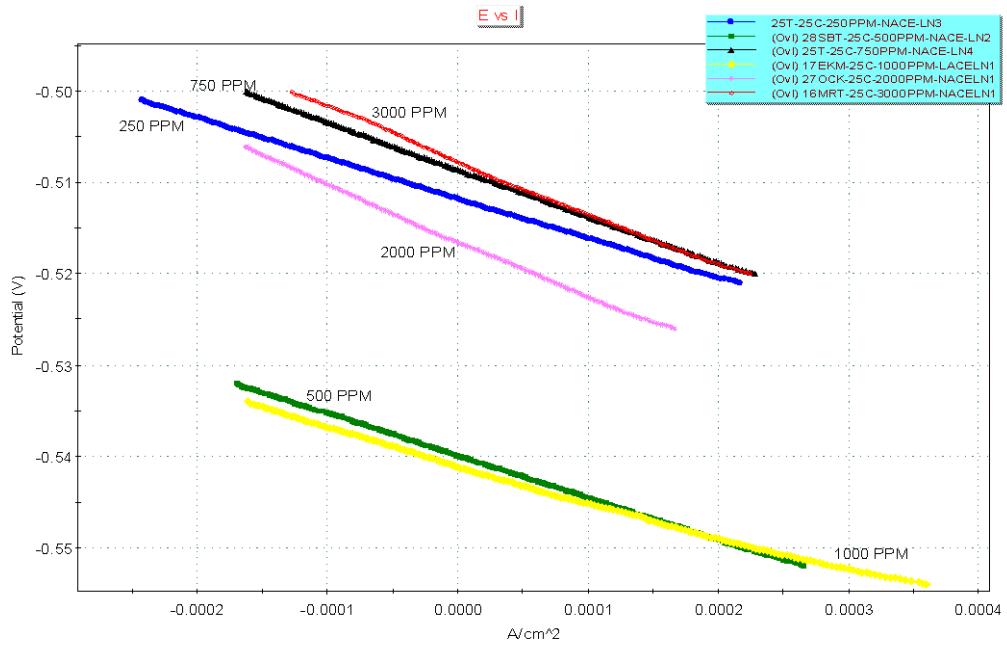
Çizelge 1.5. Kütlece %0,5 HCl ortamında L-Cystine konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen lineer korozyon parametreleri

İnhibitör	Lineer Polarizasyon Deney Sonuçları											
L-Cystine (ppm)	25°C			30°C			40°C			50°C		
	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)
250	-539	0,531	71,3									
500	-537	0,484	73,8									
1000	-524	0,412	77,7									
2000	-506	0,432	76,6	-513	0,503	76,3	-524	0,852	68,7	-530	1,377	67,1
3000	-495	0,385	79,2									

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



Şekil 1.7. N-Acetyl-L-Cystein için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri



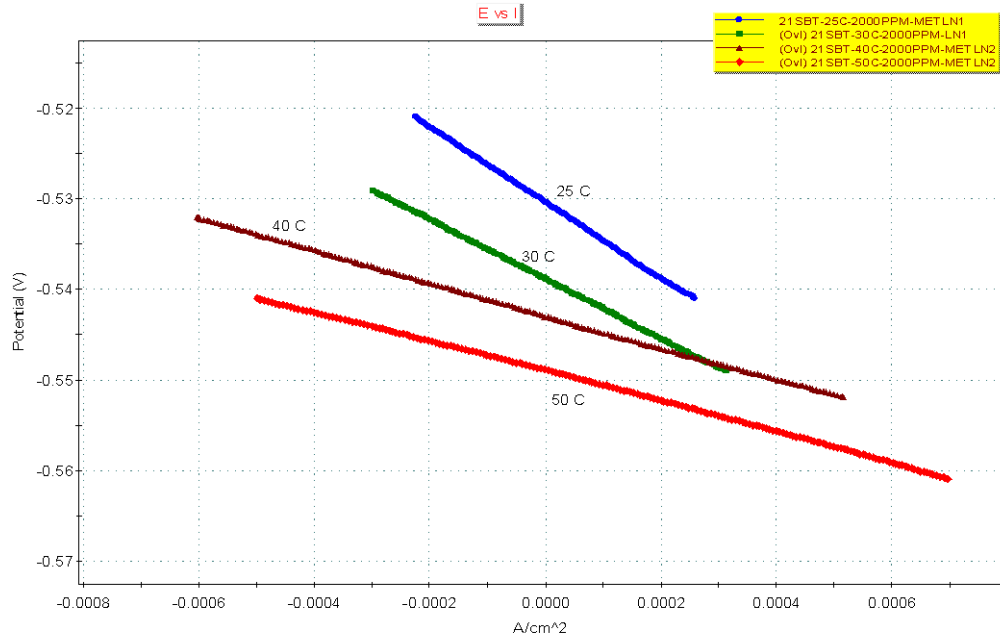
Şekil 1.8. N-Acetyl-L-Cystein için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

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

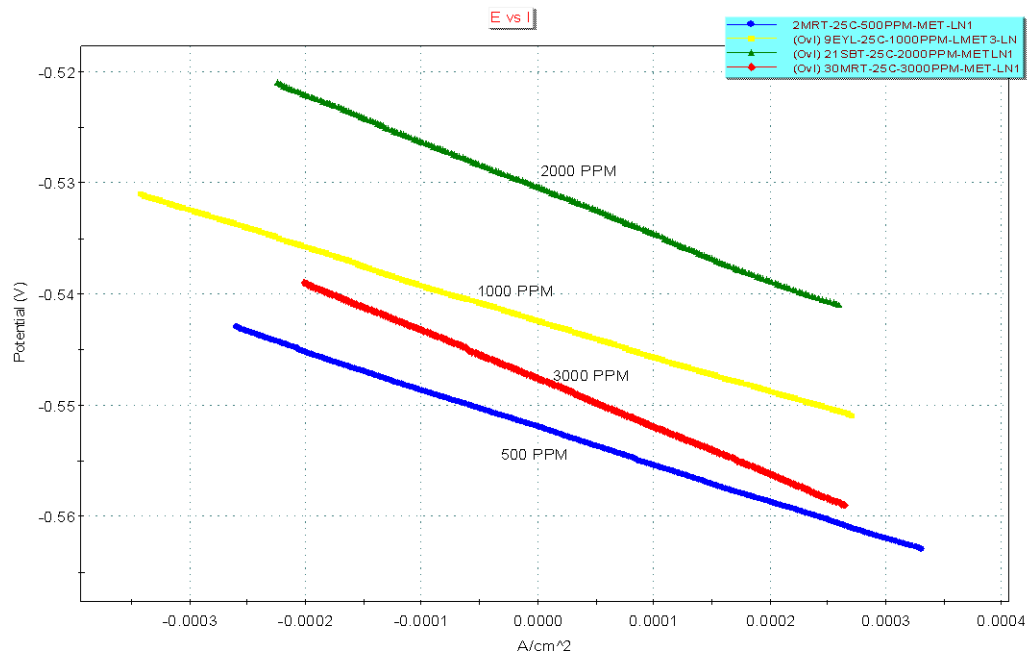
Çizelge 1.6. Kütlece %0,5 HCl ortamında N-Acetyl-L-Cystein konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen lineer korozyon parametreleri

İnhibitör	Lineer Polarizasyon Deney Sonuçları											
NAC (ppm)	25°C			30°C			40°C			50°C		
	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)
250	-540	0,510	72,4									
500	-547	0,481	74,0									
750	-526	0,420	77,3									
1000	-576	0,383	79,3									
2000	-512	0,387	79,1	-513	0,405	80,9	-519	0,635	76,7	-523	0,913	78,2
3000	-528	0,380	79,5									

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



Şekil 1.10. L-Methionine için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri



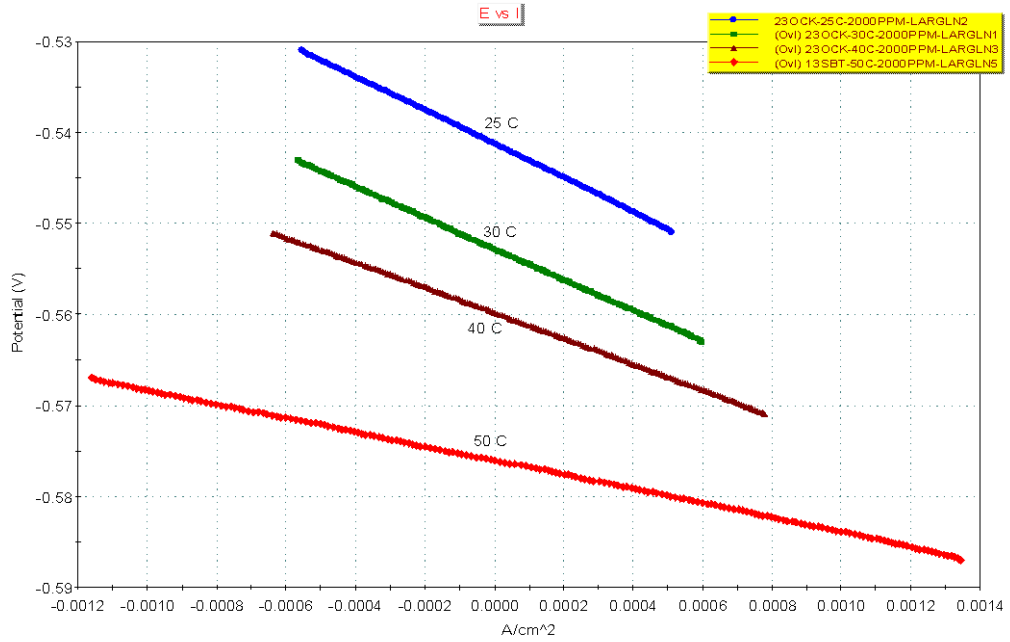
Şekil 1.11. L-Methionine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

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

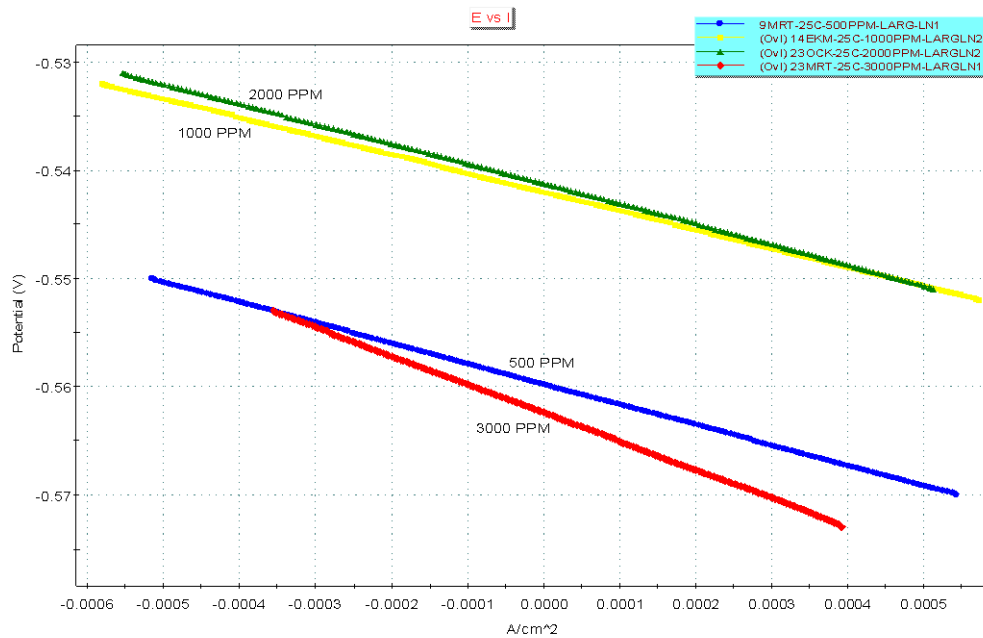
Çizelge 1.7. Kütlece %0,5 HCl ortamında L-Methionine konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen lineer korozyon parametreleri

İnhibitör	Lineer Polarizasyon Deney Sonuçları											
Methionine (ppm)	25°C			30°C			40°C			50°C		
	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)
500	-546	0,613	66,9									
1000	-535	0,541	70,8	-542	0,934	56,0	-560	2,535	6,8	-648	4,143	1,0
2000	-531	0,513	72,3	-540	0,633	70,2	-538	1,154	57,6	-542	1,671	60,1
3000	-545	0,459	75,2									

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



Şekil 1.12. L-Arginine için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri



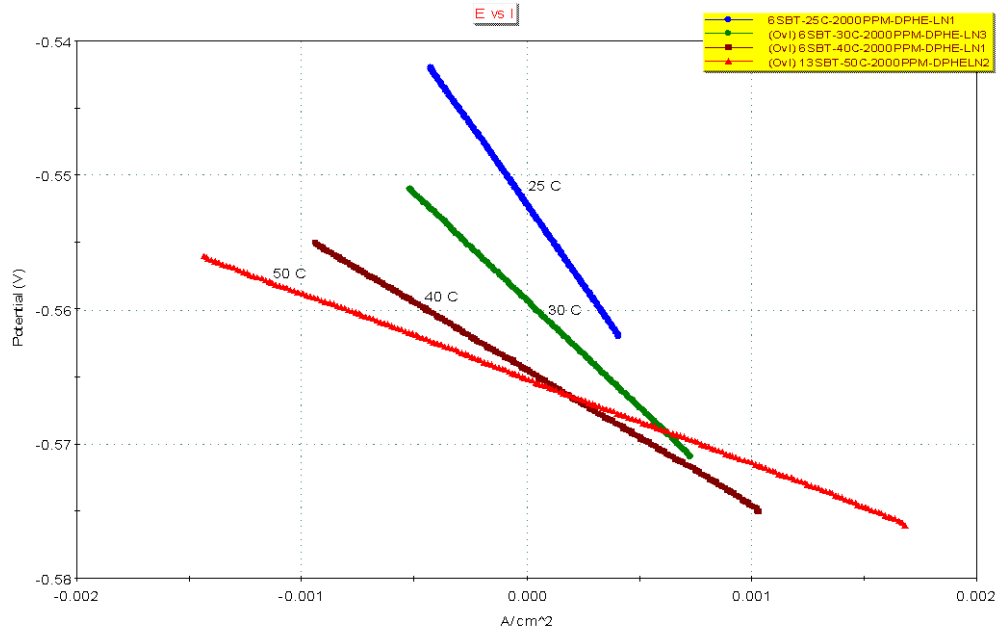
Şekil 1.13. L-Arginine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

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

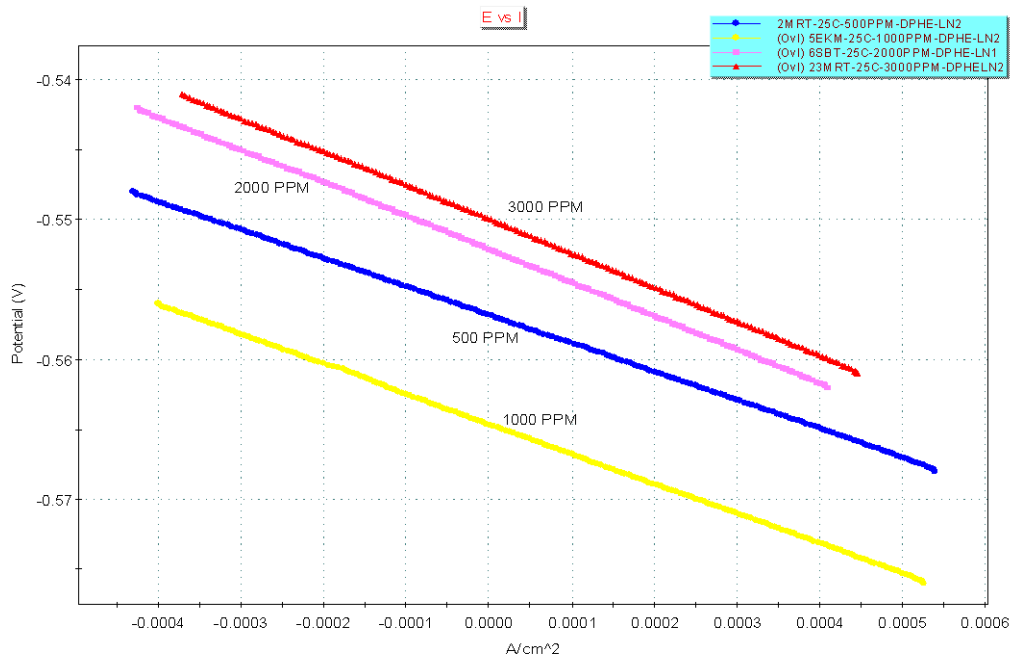
Çizelge 1.8. Kütlece %0,5 HCl ortamında L-Arginine konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen lineer korozyon parametreleri

İnhibitör	Lineer Polarizasyon Deney Sonuçları											
L-Arg (ppm)	25°C			30°C			40°C			50°C		
	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)
500	-549	1,158	37,4									
1000	-546	0,998	46,1									
2000	-539	0,979	47,1	-545	1,184	44,2	-557	1,670	38,6	-567	2,725	34,9
3000	-557	0,808	56,3									

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



Şekil 1.14. D-Phenylalanine için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri



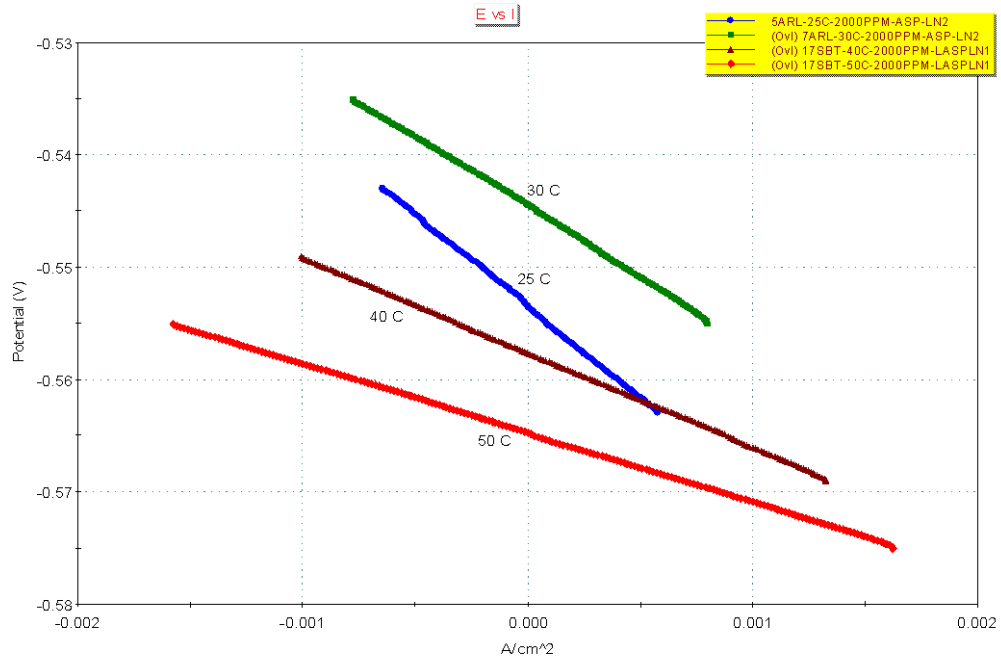
Şekil 1.15. D-Phenylalanine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

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

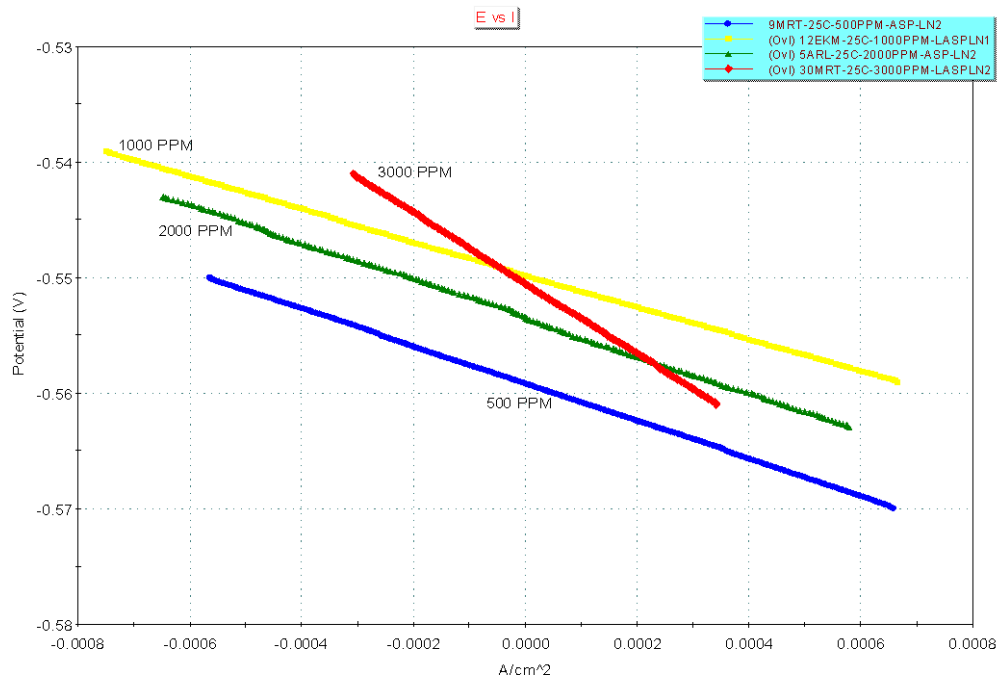
Çizelge 1.9. Kütlece %0,5 HCl ortamında D-Phenylalanine konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen lineer korozyon parametreleri

İnhibitör	Lineer Polarizasyon Deney Sonuçları											
D-Phe (ppm)	25°C			30°C			40°C			50°C		
	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)
500	-554	1,054	43,0									
1000	-556	0,994	46,3									
2000	-547	0,978	47,1	-554	1,343	36,7	-559	2,163	20,5	-562	3,418	18,3
3000	-547	0,879	52,5									

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



Şekil 1.16. L-Asparagine Monohydrate için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri



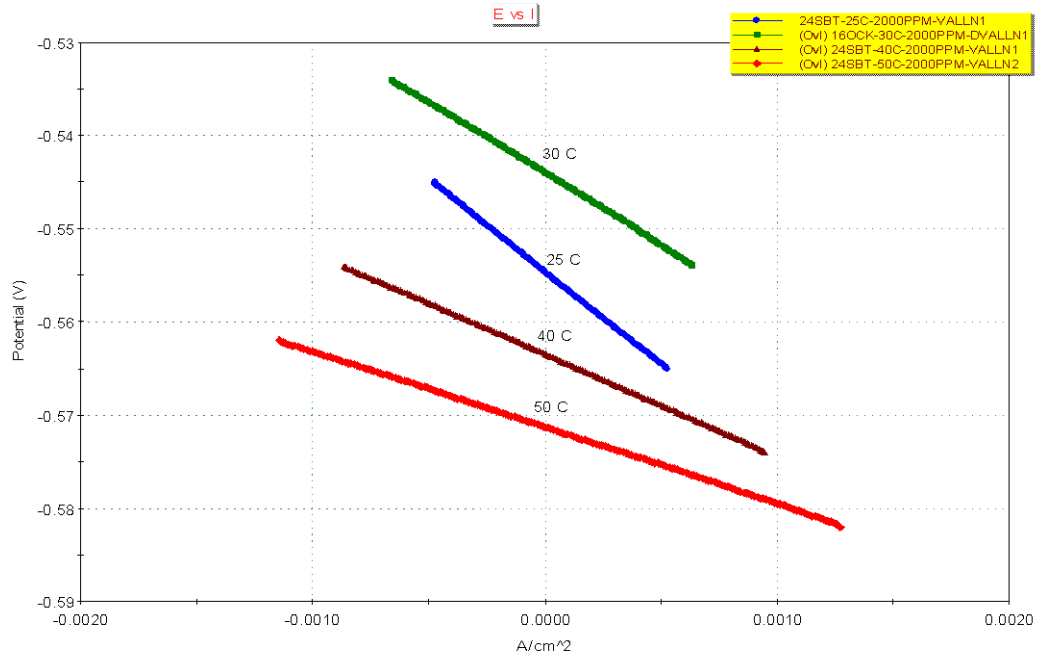
Şekil 1.17.L-Asparagine Monohydrate için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

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

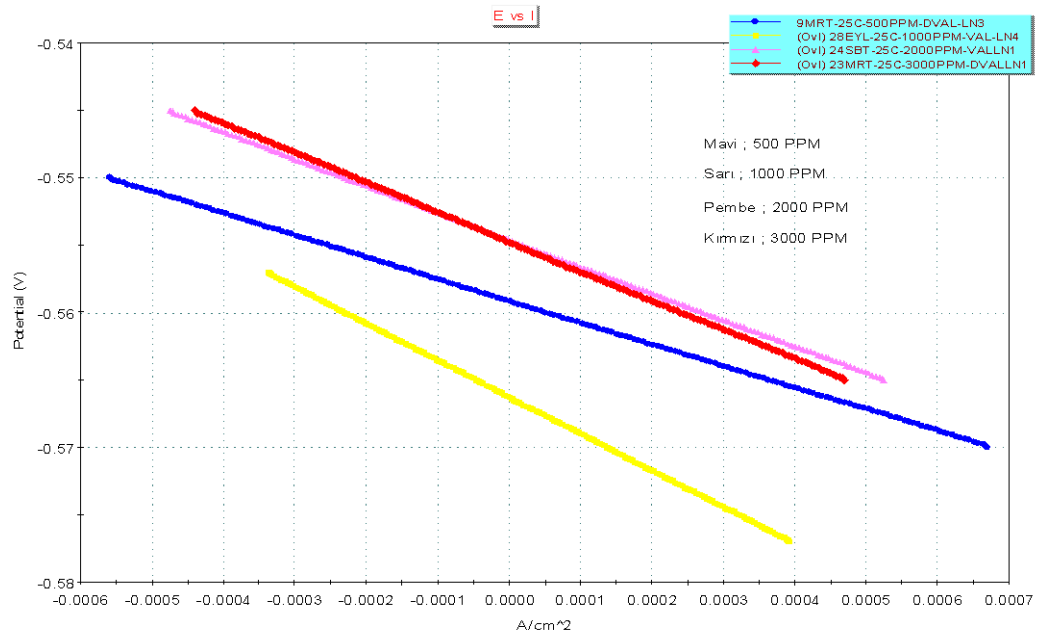
Çizelge 1.10. Kütlece %0,5 HCl ortamında L-Asparagine Monohydratekonsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen lineer korozyon parametreleri

İnhibitör	Lineer Polarizasyon Deney Sonuçları											
L-Asn-OH·H ₂ O (ppm)	25°C			30°C			40°C			50°C		
	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)
500	-554	1,322	28,5									
1000	-588	1,223	33,9									
2000	-551	1,399	24,4	-551	1,775	16,4	-554	2,231	18,0	-557	3,583	14,4
3000	-552	0,757	59,1									

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



Şekil 1.18. D-Valine için 2000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri



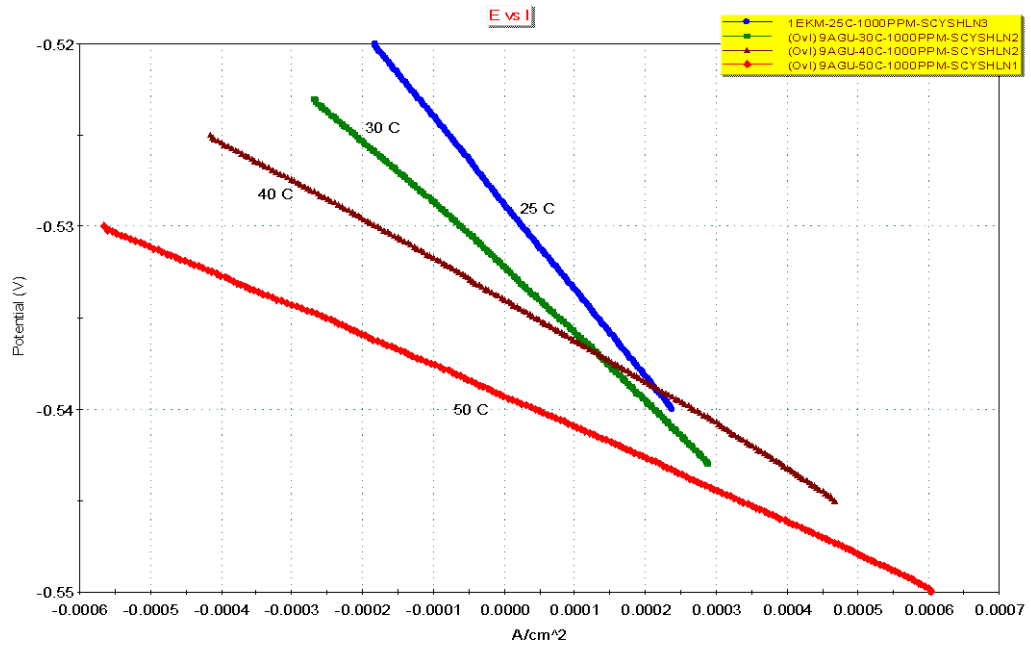
Şekil 1.19. D-Valine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

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

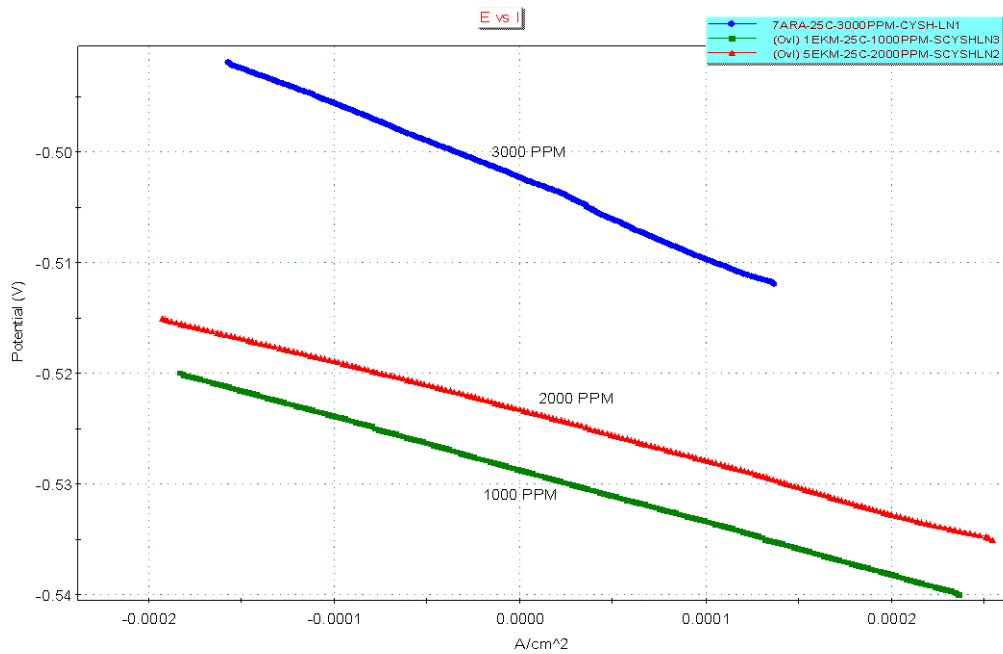
Çizelge 1.11. Kütlece %0,5 HCl ortamında D-Valine konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen lineer korozyon parametreleri

İnhibitör	Lineer Polarizasyon Deney Sonuçları											
(D-Val) (ppm)	25°C			30°C			40°C			50°C		
	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)
500	-555	1,305	29,5									
1000	-561	1,170	36,8									
2000	-543	1,131	38,9	-549	1,393	34,4	-558	1,904	30,0	-567	3,402	18,7
3000	-553	1,023	44,7									

EK – 2. H_2SO_4 Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri



Şekil 2.1. Kütlece %0,5 H_2SO_4 ortamında L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri



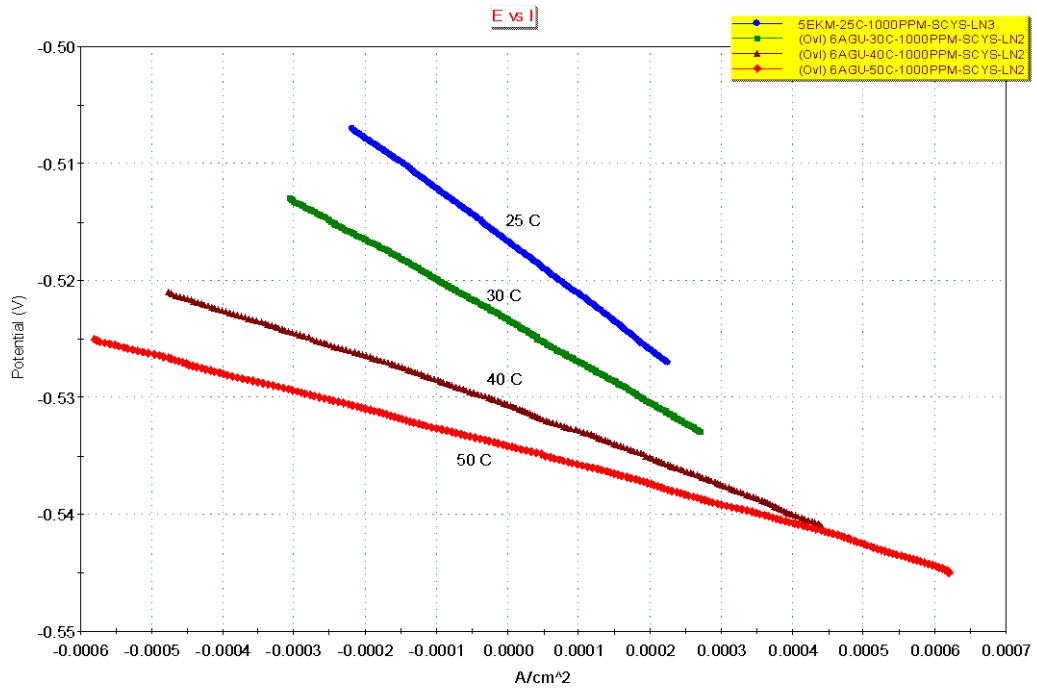
Şekil 2.2. Kütlece %0,5 H_2SO_4 ortamında L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

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

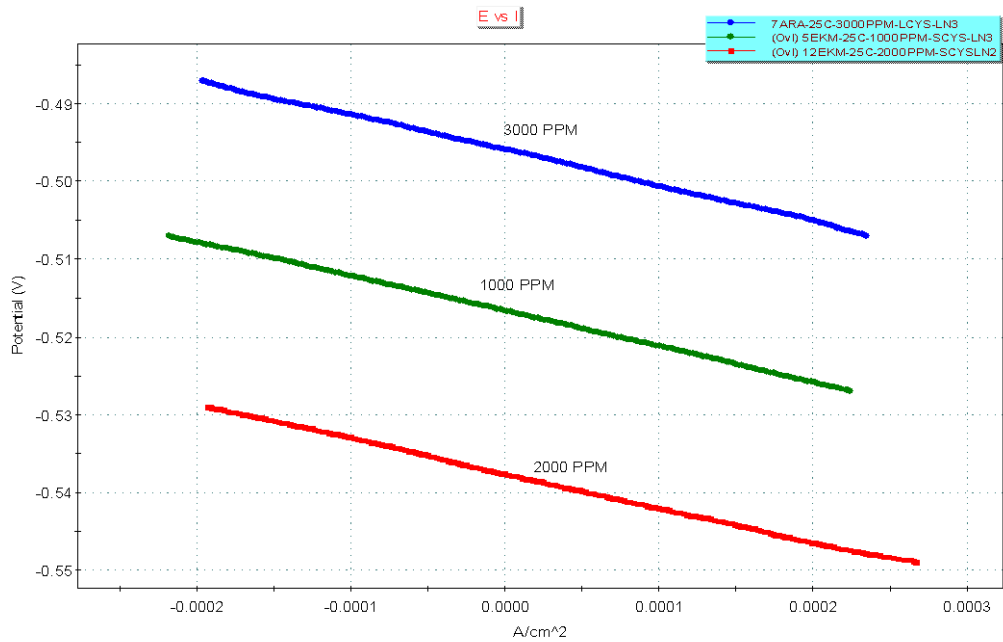
Çizelge 2.1. Kütlece %0,5 H₂SO₄ ortamında L-Cysteine Hydrochloride Monohydrate konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen lineer korozyon parametreleri

İnhibitör	Lineer Polarizasyon Deney Sonuçları											
(L-Cysteine HCl H ₂ O) (ppm)	25°C			30°C			40°C			50°C		
	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)
1000	-527	0,532	39,4	-527	0,608	53,8	-530	0,964	51,8	-533	1,324	41,0
2000	-517	0,477	45,7	-530	0,570	56,7	-526	0,763	61,9	-526	1,137	49,3
3000	-494	0,292	66,7									

EK – 2. (Devam) H_2SO_4 Çözeltisi İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri



Şekil 2.3. Kütlece %0,5 H_2SO_4 ortamında L-Cystine için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri



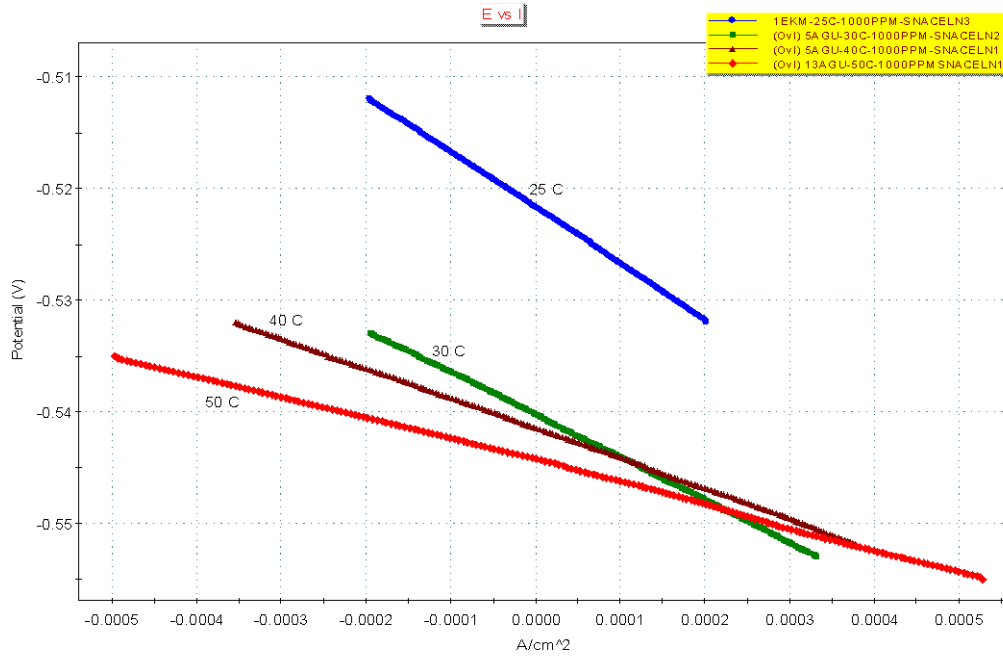
Şekil 2.4. Kütlece %0,5 H_2SO_4 ortamında L-Cystine için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

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

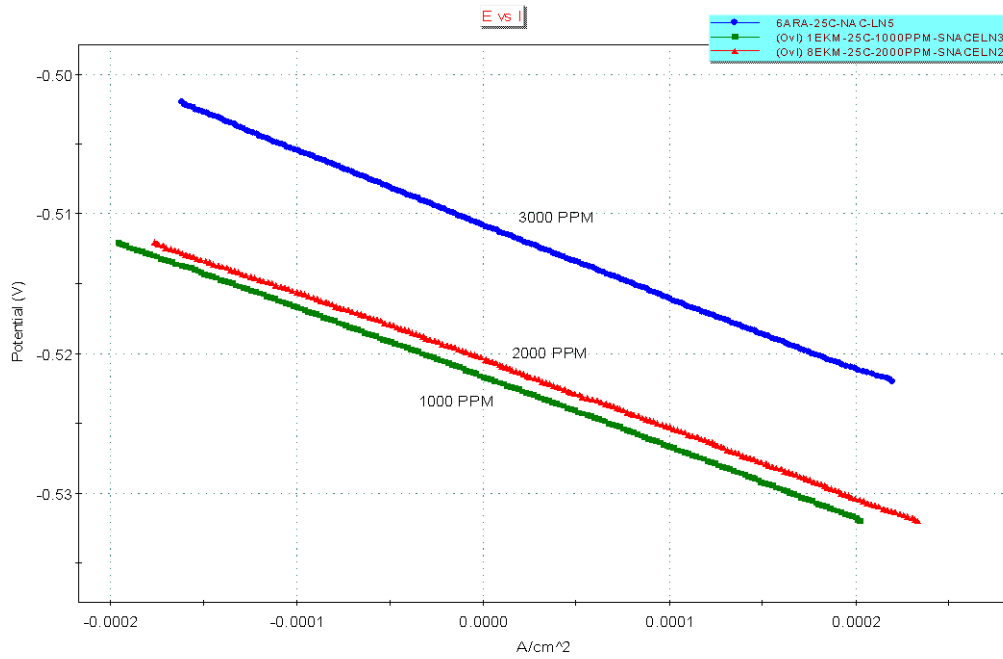
Çizelge 2.2. Kütlece %0,5 H₂SO₄ ortamında L-Cystine konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen lineer korozyon parametreleri

İnhibitör	Lineer Polarizasyon Deney Sonuçları											
(L-Cys)	25°C			30°C			40°C			50°C		
(ppm)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)
1000	-513	0,567	35,4	-522	0,633	51,9	-530	0,932	53,4	-528	1,338	40,3
2000	-537	0,498	43,3	-517	0,687	47,8	-515	0,896	55,2	-526	1,170	47,8
3000	-485	0,485	44,8									

EK – 2. (Devam) H_2SO_4 Çözeltili İçin Lineer Polarizasyon Eğrileri



Şekil 2.5. Kütlece %0,5 H_2SO_4 ortamında N-Acetyl-L-Cystein için 1000 ppm konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri



Şekil 2.6. Kütlece %0,5 H_2SO_4 ortamında N-Acetyl-L-Cystein için 25°C sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

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

Çizelge 2.3.Kütlece %0,5 H₂SO₄ ortamında N-Acetyl-L-Cystein konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişen lineer korozyon parametreleri

İnhibitör	Lineer Polarizasyon Deney Sonuçları											
(NAC)	25°C			30°C			40°C			50°C		
(ppm)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)	Ecorr (mV)	icorr (mA)	IV (%)
1000	-524	0,443	49,5	-535	0,577	56,2	-526	0,821	59,0	-533	1,185	47,2
2000	-520	0,439	50,0	-518	0,581	55,9	-531	0,778	61,1	-532	1,046	53,4
3000	-500	0,416	52,6									

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KIRKOĞLU, Efe Erbil
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 20.07.1985, ANKARA
 Medeni hali : Bekâr
 Telefon : 0 (537) 766 06 12
 e-mail : efer_40@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Anadolu Üniversitesi / İşletme Fak. İşletme Bölümü	2013
Lisans	Gazi Üniversitesi / Müh.Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü	2009
Lise	Gazi Çiftliği Lisesi (Y. D. A)	2004

Sertifikalar

İş Güvenliği Uzmanı (C Sınıfı, 2013)

Yabancı Dil

İngilizce, İspanyonca