

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğba ÇİNDİRLİ

**KÜKÜRT İÇEREN AMİNO ASİTLERİN BAKIR YÜZEYİNE
ADSORPSİYON KARAKTERİSTİKLERİNİN ELEKTROKİMYASAL VE
KUANTUM KİMYASAL OLARAK İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2010

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KÜKÜRT İÇEREN AMİNO ASİTLERİN BAKIR YÜZEYİNE
ADSORPSİYON KARAKTERİSTİKLERİNİN ELEKTROKİMYASAL VE
KUANTUM KİMYASAL OLARAK İNCELENMESİ**

Tuğba ÇİNDİRLİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez .../.../2010 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

İmza.....
Prof. Dr. İlyas DEHRİ
DANIŞMAN

İmza.....
Prof. Dr. Birgül YAZICI
ÜYE

İmza.....
Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KÜKÜRT İÇEREN AMİNO ASİTLERİN BAKIR YÜZEYİNE
ADSORPSİYON KARAKTERİSTİKLERİNİN ELEKTROKİMYASAL VE
KUANTUM KİMYASAL OLARAK İNCELENMESİ

Tuğba ÇİNDİRLİ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman :Prof. Dr. İlyas DEHRİ
Danışman2 :Doç. Dr. Muzaffer ÖZCAN
Yıl: 2010, Sayfa: 67
Jüri :Prof. Dr. İlyas DEHRİ
:Prof. Dr. Birgül YAZICI
:Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN

Metiyonin (Met) ve Sistinin (Cys-Cys) 1M HCl çözeltisindeki bakır korozyonuna inhibitör etkileri derişime bağlı olarak incelenmiştir. İnhibitörlerin varlığında ve yokluğunda metalin korozyon davranışını analiz etmek için AC impedans, polarizasyon direnci ölçme ve akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesi yöntemleri kullanılmıştır. Sonuçlar Met ve Cys-Cys in iyi birer inhibitör olduğunu ve 1×10^{-2} M derişimde etkinliklerinin % 82.1 ve % 78.8 ulaştığını göstermiştir. HOMO ekeltronik yoğunluklarının S atomu civarında olduğunu belirlenmesi S atomunun en uygun adsorpsiyon merkezi olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Korozyon inhibitörü, Metiyonin, Sistin, Bakır, İmpedans

ABSTRACT

MS THESIS

ELECTROCHEMICAL AND QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATION OF ADSORPTION CHARACTERISTICS OF SULPHUR CONTAINING AMINO ACIDS ON THE COPPER SURFACE

Tuğba ÇİNDİRLİ

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor :Prof. Dr. İlyas DEHRİ
Supervisor2 :Assoc. Prof. Dr. Muzaffer ÖZCAN
Year: 2010, Pages: 67
Jury :Prof. Dr. İlyas DEHRİ
:Prof. Dr. Birgül YAZICI
:Assoc. Prof. Dr. A. Ali GÜRTEN

The inhibition effects of Methionine (Met) and Cystine (Cys-Cys) on the corrosion of copper in 1M HCl solution investigated in relation to the concentration. AC impedance, polarization resistance measurement and polarization curves measurement techniques were used to analyse the metal corrosion behaviour in the absence and presence of the inhibitors. Results show that Met and Cys-Cys are good inhibitors for copper and their efficiencies reach 82.1% and 78.8% at 1×10^{-2} M. Distribution of the HOMO densities were found in the vicinity of the sulphur atom for the studied inhibitor molecules showing it as most probable adsorption center.

Key Words: Corrosion inhibition, Methionine, Cystine, Copper, Impedance

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgisiyle, beni motive eden, değerli vakitlerini benimle paylaşan ve her konuda yakın ilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen saygıdeğer danışman hocalarım sayın Prof. Dr. İlyas Dehri ve sayın Doç. Dr. Muzaffer Özcan'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimimde beni yönlendiren ve her konuda desteklerini gördüğüm hocalarım sayın Prof. Dr. Mehmet Erbil ve sayın Prof. Dr. Birgül Yazıcı'ya çok teşekkür ederim.

Tüm eğitim öğretim hayatım boyunca beni hep cesaretlendirip destekleyen maddi manevi yardımlarını esirgemeyen ailemin tüm fertlerine tek tek teşekkür ederim.

Çalışmalarımın tüm aşamasında bana olan yardımı, ilgisi ve sevgisi için eşim Hulusi Çifçi'ye sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Korozyon.....	3
1.2. Potansiyel-pH Diyagramları.....	5
1.3. Bakırın Korozyonu.....	6
1.4. Korozyonun Önlenmesi.....	7
1.4.1. Alaşım Yaparak Korozyonun Önlenmesi.....	8
1.4.2. Korozyona Neden Olan Maddeleri Uzaklaştırarak Korozyonun Önlenmesi.....	8
1.4.3 Katodik Koruma İle Korozyonun Önlenmesi.....	9
1.4.4. Anodik Koruma İle Korozyonun Önlenmesi.....	9
1.4.5 Yüzeyin Malzeme İle Kaplanarak Korozyonun Önlenmesi.....	10
1.4.5.1. Metalik Kaplamalar.....	10
1.4.5.2. Organik Veya İnorganik Kaplamalar.....	11
1.5. İnhibitörlerle Koruma.....	11
1.5.1. Adsorplanan Maddelerin Metal Yüzeyindeki Genel Etkileri.....	11
1.5.2. İnhibitör Türleri.....	12
1.5.2.1. Etkidikleri Tepkime Türüne Göre.....	13
1.5.2.1.(1). Anodik İnhibitörler.....	13
1.5.2.1.(2) Katodik İnhibitörler.....	13
1.5.2.1.(3). Karma İnhibitörler.....	14
1.5.2.2. Doğrudan Veya Dolaylı etkilerine Göre.....	14
1.5.2.3. Etki Mekanizmalarına Göre.....	15

1.5.2.4. Organik İnhibitörler	16
1.5.3. İnhibitör Seçimi.....	18
1.6. İnhibitör Etkinliklerinin Adsorpsiyon İzotermi Yardımıyla Belirlenmesi.....	18
1.7. Çalışmanın Amacı.....	21
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	23
3. MATERYAL VE METOT	33
3.1. Materyal.....	33
3.2. Metot	33
3.2.1. Deneysel Çalışmalar	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1. Bulgular	35
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ	67

ÇİZELGE DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 4.1.Çizelge 4.1. Farklı derişimlerde Met ve Cys-Cys içeren ve içermeyen 1 M HCl çözeltilisi içinde Bakır elektrot ile elde edilen R_p ve %İE değerleri.....	55
---	----

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Saf demirin sulu ortamda Pourbaix diyagramı.....	6
Şekil 1.2. 25°C’de Cu için Pourbaix diyagramı.....	7
Şekil 1.3. Metiyonin (a) ve Sistinin (b) moleküler yapıları.....	21
Şekil 4.1. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (●), 1M HCl+1x10 ⁻⁴ M Met çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (○).....	35
Şekil 4.2. 1M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(●),1 M HCl + 1x10 ⁻⁴ M Met çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(○).....	36
Şekil 4.3. 1M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (●), 1M HCl + 5x10 ⁻⁴ M Met çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (○).....	37
Şekil 4.4. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(●),1 M HCl + 5x10 ⁻⁴ M Met çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(○).....	38
Şekil 4.5. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (●), 1M HCl + 1x10 ⁻³ M Met çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (○).....	39
Şekil 4.6. 1M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(●),1 M HCl + 1x10 ⁻³ M Met çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(○).....	40
Şekil 4.7. 1M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (●), 1M HCl + 5x10 ⁻³ M Met çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (○).....	41
Şekil 4.8. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(●),1 M HCl + 5x10 ⁻³ M Met çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(○).....	42
Şekil 4.9. 1M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (●), 1M HCl + 1x10 ⁻² M Met çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (○).....	43
Şekil 4.10. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(●),1 M HCl + 1x10 ⁻² M Met çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(○).....	44

Şekil 4.11. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (●), 1 M HCl + 1x10 ⁻⁴ M Cys-Cys çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (○)...	45
Şekil 4.12. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(●), 1 M HCl + 1x10 ⁻⁴ M Cys-Cys çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(○).....	46
Şekil 4.13. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (●), 1M HCl +5x 10 ⁻⁴ M Cys-Cys çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (○)..	47
Şekil 4.14. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(●),1 M HCl + 5x10 ⁻⁴ M Cys-Cys çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(○).....	48
Şekil 4.15. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (●), 1M HCl + 1x10 ⁻³ M Cys-Cys çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (○).....	49
Şekil 4.16. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(●),1 M HCl + 1x10 ⁻³ M Cys-Cys çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(○).....	50
Şekil 4.17. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (●), 1M HCl+ 5x10 ⁻³ M Cys-Cys çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (○)...	51
Şekil 4.18. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi (●),1M HCl+5x10 ⁻³ M Cys-Cys çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi (○).....	52
Şekil 4.19. 1M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (●), 1M HCl+1x10 ⁻² M Cys-Cys çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (○).....	53
Şekil 4.20. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi (●),1M HCl+1x10 ⁻² M Cys-Cys çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(○).....	54
Şekil 4.21.Elektriksel eşdeğer devre diyagramı.....	55
Şekil 4.22. Met ve Cys-Cys moleküllerinin HOMO elektronik yoğunluk dağılımlarının resimleri a) Metiyonin (Met) b) Sistin (Cys-Cys).....	57

SİMGELER VE KISALTMALAR

Met	: Metiyonin
Cys-Cys	: Sistin
Cu	: Bakır
R_p	: Polarizasyon direnci
CPE	: Sabit faz elementi
W	: Warburg impedansı
İE	: İnhibitör etkinliği
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital

1. GİRİŞ

Korozyon, metal ve alaşımların kimyasal ya da elektrokimyasal olarak termodinamik bakımdan doğada kararlı olduğu bileşiklerine dönüşme eğilimidir. Metal ve alaşımların çevresiyle etkileşerek fazla enerjisini dışarı vermesi, entropisini küçültmesi ve doğadaki kararlı bileşiği haline dönüşmesi şeklinde gerçekleşen doğal bir olaydır (Erbil 1984).

Korozyon, ekonomik açıdan olduğu kadar insan sağlığı bakımından da oldukça önemlidir. Özellikle, korozyon ürünlerinin, besin maddeleri ve ilaçların içine sızması tehlikeli sonuçlar doğurabilmektedir. Korozyon, endüstrinin her bölümünde kendini gösterir. Açık atmosferde bulunan tanklar, depolar, direkler, taşıtlar, iş makineleri, metal aksamdan yapılmış binalar, yeraltı boru hatları, gemiler, iskele ayakları vb. her şey korozyon süreci ile karşı karşıyadır. Korozyon sonucu dayanımını yitirmiş yapıtların, beklenmedik bir zamanda çökmesi iş kazalarına neden olur. Korozyon nedeniyle boşa giden harcamalar, üretim giderlerini de arttırmaktadır. İngiltere’de korozyon ve korozyonun neden olduğu ekonomik kayıp, yıllık 1365 milyon paund olduğu tahmin edilmektedir. Bunun için bilim adamları, korozyon hızının ölçülmesi ve korozyondan korunma önlemlerinin alınabilmesi için sürekli araştırmalar yapmaktadır. Elde edilen veriler doğrultusunda yeni alaşımlar veya istenildiği takdirde korozyon sürecine müdahaleler söz konusu olmaktadır (Gerengi, 2008).

İnhibitörler, metal yüzeyinde film oluşturarak ya da metalin bulunduğu ortamda, bazı değişimlere olanak sağlayarak metalin korozyonuna engel olan kimyasallardır. Korozyona neden olan çözünmüş oksijen miktarını ve pH gibi faktörleri metal lehine değiştiren inhibitörler sanayinin hemen her alanında kullanılmaktadır. İnhibitör kullanımının, sanayideki gelişiminin izlenmesi amacıyla son derece önemli bilgiler edinilmiştir. Toplamda 1982 yılında, inhibitörler için 600 milyon \$ harcanırken, 1999 yılında bu miktarda 466 milyon \$ gibi bir artış söz konusu olmuştur. Korozyon kayıpları ülkelerin gayri milli hasılanın yaklaşık %3,5 - %4,5 ’u kadardır. 1970 yılında ABD de korozyon kaybı 70 milyar dolar olarak

hesaplanmıştır. 1982 yılında bu kayıp 126 milyar dolar seviyesine kadar yükselmiştir (Üneri, 1998).

Korozyonu önleme çalışmalarında inhibitör uygulamalarının önemi çok büyüktür. Birçok kimyasal madde, bazı teknik metal ve alaşımların korozyona karşı korunmasında kullanılmaktadır. Etkin inhibitörler, son yıllara kadar, belirli kimyasal maddeler denenerek içlerinden seçilmiştir. Bazen de, yapılan korozyon araştırmaları sırasında kullanılan bazı kimyasal maddelerin inhibitör olarak etkidikleri saptanmıştır. İnhibitörlerin etki mekanizmaları bilinmediği sürece yeni inhibitörlerin bulunması zor ve çoğunlukla şansa bağlıdır (Gerengi, 2008).

Kimyasal maddelerin yapısal özellikleri düşünülerek yapılan bir çok inhibitör araştırması, inhibitör etkinliklerinin, moleküllerin yapılarına ve molekül üzerinde bulunan polar gruplara bağlı olduğunu göstermiştir (Mernari ve ark., 1998; Bentiss ve ark., 1999; Elkadi ve ark., 2000). Herhangi bir maddenin inhibitör olarak etkiyip etkmediğinin araştırılmasından çok, son yıllarda, denetimli inhibitörler elde edilmeye çalışılmaktadır (Wang ve ark., 1999). Etkinliği arttırıcı özel grupların moleküllerde bulunmasına özen gösterilmektedir.

Geçiş metalleri ve bunların alaşımları teknikte çok kullanıldığı için bunların korozyona karşı korunmaları da önemlidir. Bilindiği gibi geçiş metallerinin elektron yörüngelerinde çiftlenmemiş elektronlar vardır. Büyük bir olasılıkla, elektronlarından bazılarını bu yörüngelerle ortak kullanabilecek biçimde yüzey sıkıca bağlanabilen maddeler etkin birer inhibitör olmaktadır. Birçok deney sonucu bunu doğrulamıştır (S.L.Li ve ark., 1999).

Bakır ve bakır alaşımı olan bronz insanların ilk kullandıkları metal malzemelerdendir. Bakırdan daha yüksek dayanımlı olan bronzun M.Ö. 2500 yıllarında üretilmesiyle, günlük kullanım araçlarında metal malzemelerden yararlanılmaya başlanmıştır. Dolayısıyla Bronz Çağı insanlar için önemli bir aşamadır. Tarihin ilk zamanlarından orta çağa kadar, insanlar tarafından en fazla kullanılan metal olan bakır, demirin silah yapımında kullanılması ile yerini demir metaline bırakmıştır (Muratoğlu, 2008).

19. yüzyılın sonuna doğru, elektroteknikğin gelişmesiyle elektriği çok iyi ileten saf bakıra duyulan gereksinmeyi giderek arttırmıştır. Diğer taraftan bakır daha

çok elektrolitik arıtma, yani elektrik enerjisi yardımıyla elde edildiğinden, elektroteknik ve bakır üretimi birbirlerini karşılıklı destekleyerek gelişmişlerdir (Muratoğlu, 2008).

1.1. Korozyon

Korozyon genel anlamda, malzemenin bulunduğu ortamda özelliklerini kaybederek parçalanması ve kullanılmaz hale gelmesidir. Korozyon kavramını, daha çok metal ve alaşımlarının çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları sonucu bozulmalarını tanımlamak için kullanılır.

Metallerin büyük bir kısmı su ve atmosfer etkisine dayanıklı olmayıp normal koşullar altında bile korozyona uğrayabilirler. Korozyon kavramını bu denli karmaşık ve dolaysıyla içinden çıkılmaz hale getiren tek sebep, metallerin minimum enerji seviyesinde kalma istekleridir. Yani tüm metaller doğada mineral olarak buldukları hale dönüşme eğilimindedirler.

Mineraller söz konusu metallerin en düşük enerji taşıyan halidir. Bu mineraller, özel metalürjik metotlarla ve enerji harcanarak metal haline getirilir. Ama bu durum geçicidir. Metallerin çoğu element halinde termodinamik olarak kararlı değildir. Uygun bir ortam bulunması halinde üzerinde taşıdığı enerjiyi geri vererek doğada bulunduğu eski haline dönmeye çalışır.

Korozyon olayı endüstrinin her bölümünde kendini gösterir. Bugün, aşağıda belirtilen nedenlerle metalik korozyonun önemi daha da artmaktadır;

- Teknolojinin bütün alanlarında metallerin kullanılması,
- İnşaat sektörünün hızlı bir şekilde çelik konstrüksiyona yönelmesi,
- Dünya nüfusundaki hızlı artışın metal üretimiyle paralellik göstermesi,
- Korozyona uğrayan cihazların bozulması veya arızalanması sonucu endüstri üretimin azalması,
- Korozyon ürünü malzemelerin insan sağlığı ve çevre açısından son derece zararlı olduğunun iyice anlaşılması,
- Yeraltı maden yataklarının hızla tükeniyor olması gerçeği (Gerengi, 2008).

Korozyon, elektriksel ara yüzey olarak adlandırılan elektrot/elektrolit ara yüzeyinde olur. Elektriksel ara yüzey terimi bir elektrolitin sınırında fazlar arasındaki bölgeyi oluşturan iyonlar, yönlenmiş dipoller ve elektronların sıralanışını anlatmak için kullanılır.

Elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde yürüyen tepkimeler başlıca beş kademe gerçekteşir:

Difüzenme: Elektrolit içerisindeki iyon ve moleküller elektrot yüzeyine doğru difüzenir.

Adsorpsiyon: Yüzeye ulaşan iyon ve moleküller yüzeyde adsorbe olurlar.

Reaksiyon Kademesi: Yüzeyde adsorbe durumdaki maddeler elektrokimyasal tepkimeye uğrarlar.

Desorpsiyon: Yüzeyde oluşan ürünler metal yüzeyinden ayrılırlar.

Geriye Difüzenme: Desorbe olan maddeler yüzeyden çözelti derinliklerine doğru difüzenirler.

Son basamakta elektrot yüzeyinin serbest hale geçmesiyle yukarıda sıralanan basamaklar yeni bir iyon (molekül) için tekrarlanır. Korozyon tepkimeleri elektrot/elektrolit ara yüzeyinde metalin çözünmesi şeklinde gerçekteşir. Yukarıda değinilen ve yüzeyde tepkime vermek üzere difüzyonla gelip tepkime ürünlerinin desorpsiyonu ile olayın sürmesini sağlayan iyonlar daha çok katodik tepkimeyi üstlenirler. Korozyon olaylarında hem katodik tepkime ürünlerinin hem de korozyon ürünlerinin yüzeyden uzaklaşması yüzeyin daha sonraki tepkimesi için açık kalmasını sağlar ve olay sürer (Palmanak, 2009).

Elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde meydana gelen tepkimelerde en önemli basamak adsorpsiyon kademesidir. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tür adsorpsiyon vardır. Fiziksel adsorplanmada iyon veya moleküller, yüzeyde Van der Waals kuvvetleri ile tutunurlar. Bu tür adsorpsiyonlarda adsorplanma ısıları düşüktür.

Kimyasal adsorplanmada adsorbe olan iyonlar veya moleküller yüzeyde Valans kuvvetleri tarafından tutulmaktadır. Bu kuvvetler, fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden daha güçlü olup, kimyasal adsorpsiyon ısıları da fiziksel adsorpsiyon ısılarına kıyasla çok fazladır (Erbil, 1984).

1.2. Potansiyel – pH Diyagramları

Korozyon olayları, metallerin standart elektrot potansiyelleri dizisine göre beklediğimizden çok daha karışıktır. Bir metal için, çözünme potansiyellerine bakarak korozyona uğraması beklenen metalin korozyona uğramadığı ve tersine korozyona uğraması beklenen metalin korozyona uğramadığı görülebilir.

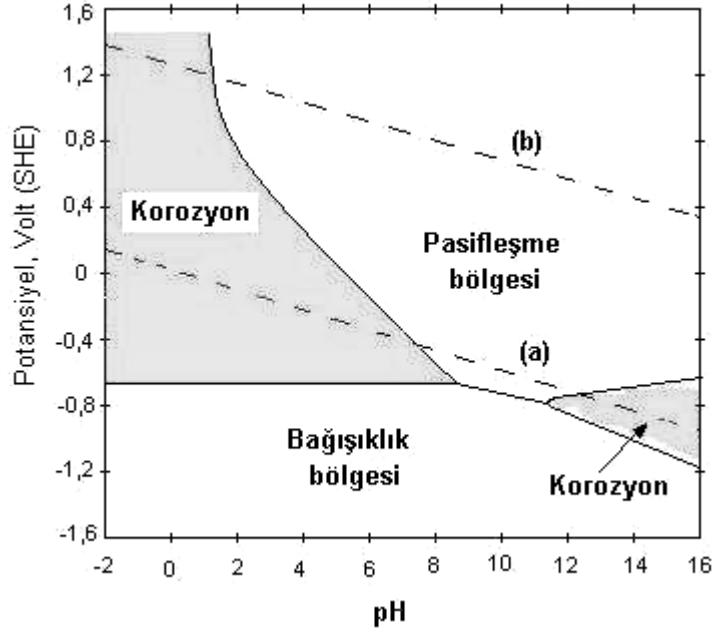
Pourbaix ve arkadaşları tarafından birçok elementlerin 25°C sıcaklığı için Pourbaix çizgileri çizilmiş ve Pourbaix Atlası adı altında yayınlanmıştır. Pourbaix çizgelerinde elektrokimyasal termodinamikten yararlanılmaktadır. Yani kimyasal termodinamik hesaplarında kullanılan basınç (P) ve derişime (C), ek olarak elektrot potansiyeli (E), veya elektromotor kuvvetten yararlanılmaktadır. Bu çizelgelerde söz konusu korozyon olayında ortamın pH'ı elektrot potansiyellerine karşı çizelgelere geçirilmiştir. Ayrıca korozyon sırasında iyonlara ayrışma varsa iyonlaşma sabiti, az çözünüyorsa onun çözünürlük sabitinden yararlanılmıştır.

Bir metalin sulu çözeltilerinde korozyon bakımından aktif veya pasif halde olduğu, çözeltinin pH derecesi ve metalin çözelti içindeki elektrot potansiyeli grafiğe geçirilerek kesin şekilde belirlenebilir. İlk olarak Marcel Pourbaix tarafından ortaya konulan bu potansiyel – pH diyagramları Pourbaix Diyagramları olarak bilinir. Bu diyagramlar söz konusu olan ortamda olası kimyasal reaksiyonlar göz önüne alınarak her bir bileşenin kararlı halde olduğu bölgeler termodinamik yöntemlerle hesaplanarak belirlenmiştir (Gerengi, 2008).

Pourbaix diyagramları, söz konusu olan metalin sulu çözeltiler içinde korozyona uğramadığı bölgeyi kesinlikle ortaya koyar. Metalin korozyona uğramasının mümkün olduğu bölgelerde ise, gerçekte korozyon olayı gözlenmeyebilir. Bu bölgelerde metal termodinamik olarak kararlı halde değildir. Ancak korozyon hızı çok yavaş olabilir veya korozyon reaksiyonu fiziksel olarak engelleyen (örneğin pasifleşme veya kabuk oluşması gibi) kinetik bir olay söz konusudur. Pourbaix diyagramları kullanılırken bu durum gözden kaçırılmamalıdır (Gerengi, 2008).

Şekil 1.1.'de görüleceği gibi, diyagramda üç bölge söz konusudur. Metal bağışıklık koşullarında ise korozyon olayından söz edilmez. Metalin pasif bölgede

olduğu saptanmışsa korozyon olanaklıdır. Pasif bölgede korozyon hızı son derece az olduğu için, metalin korozyona uğramadığı kabul edilir (Pourbaix, 1973).



Şekil 1.1. Saf demirin sulu ortamda Pourbaix diyagramı

1.3. Bakırın Korozyonu

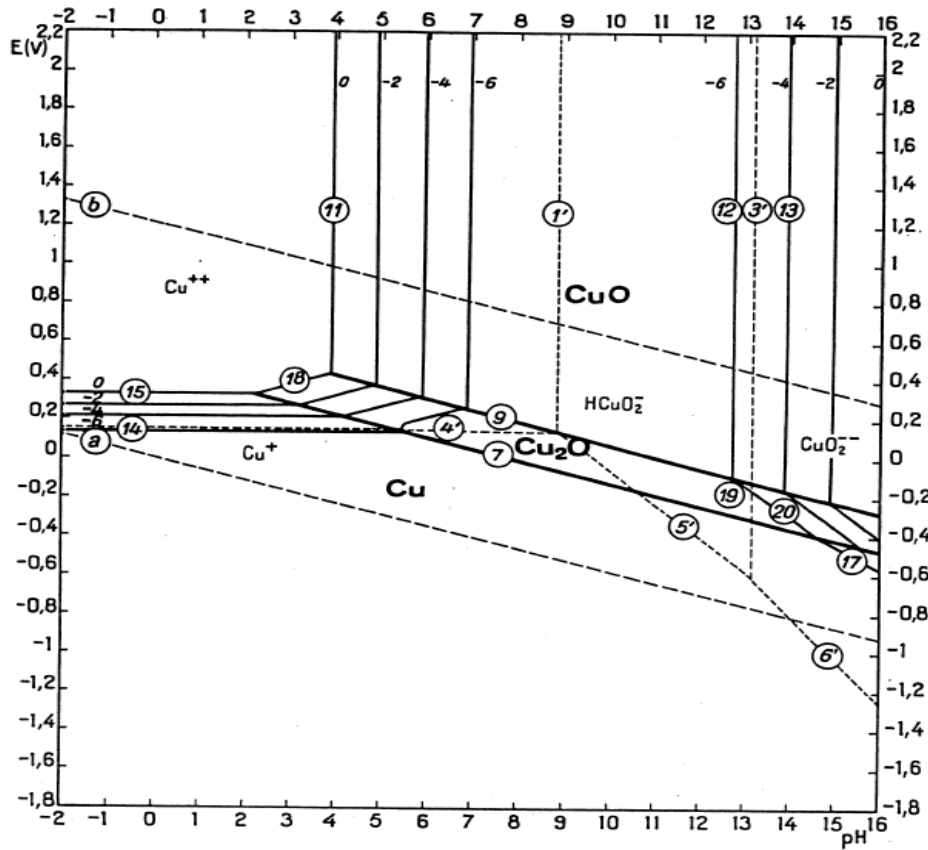
Bakır nispeten soy bir metaldir, yükseltgenlerle karışık olmayan serbest çözeltilerle aşınmamaktadır. Ancak bakır, yükseltgenler içeren asidik veya derişik bazik çözeltilerle aşınmaktadır. Hemen hemen nötr veya seyreltik bazik çözeltilerde oksit tabakasının oluşmasıyla metal pasifleşir ve metalin korozyonu engellenmiş olur.

Asidik ve bazik yükseltgen çözeltilerin varlığında bakırın aşınmasının tamamen engellenmesi pH'a bağlı olarak katodik korumayla mümkündür.

Oksijensiz suda bakır hiç bir suretle aşınmamaktadır. Çözünmüş hava metalin oksit tabakasıyla kaplanmasına neden olmaktadır. Oluşan tabaka yeşilimsi kahverenginde olup yükseltgenme uzatıldıkça renk koyulaşmaktadır. Bu şartlar altında tabakanın koruyucu olup olmadığı bilinmemektedir. Belirli durumlarda kahve-yeşil tabakada gözenek olmakta, bu da metali belirli derecede saldırıya mümkün kılmakta; yani diğer bir deyimle korozyon meydana gelmektedir. Suda

çözünmüş karbonik asidin varlığı koruyucu bakır oksit tabakasının oluşmasını engellemektedir.

Amonyum tuzları veya siyanürlerin varlığında Cu^+ iyonları çok kararlı kompleksler verirler. Bu nedenle bakırın korozyon alanı Şekil 1.2.'dan oldukça büyüktür. Bu ortamlarda pasiflik alanı hemen hemen tamamıyla ortadan kaybolmakta ve bağışıklık alanının üst sınırı oldukça düşük elektrot potansiyellerine kaymaktadır. Bu özellikler tamamıyla yükseltgenlerin yokluğunda kuvvetli bakır korozyonundan dolayı meydana gelmektedir.



Şekil 1.2. 25°C'de Cu için Pourbaix diyagramı(Pourbaix, 1973)

1.4. Korozyonun Önlenmesi

Korozyonla uğranılan kayıpların geri kazanılmasında izlenecek temel ilke bu alanda mevcut bilgi ve deneyimlerin en iyi biçimde kullanılmasıdır. Hangi

maddelerin, hangi koşullarda hangi metaller için etkili olacağını belirlenmesi deneysel çalışmaların yapılmasını gerektirir. (Çoban, 2006).

Metaller üzerinde, aşınma oluşturan korozyondan korunmanın değişik yolları vardır.

Bunlar;

Alaşım yaparak,

Korozyon oluşturan maddeleri uzaklaştırarak,

Katodik koruma,

Anodik koruma,

Yüzeyin bir başka maddeyle kaplanmasıyla yapılan korozyondan korunmadır.

1.4.1. Alaşım Yaparak Korozyonun Önlenmesi

Katık elemanı olarak korozyona dayanıklı, malzemeler kullanıldığı takdirde alaşımın özellikleri değiştiğinden korozyon dayanımı da artacaktır. Alaşım yaparak korunma ekonomik olarak pahalıya mal olan bir yöntemdir, paslanmaz çelikler bunun en güzel örneğidir. Çeliklere paslanmaması için katılan krom maliyeti etkiler. Alaşım elemanı olarak krom çelikten önce yüzeyde oksit tabakası oluşturarak çeliği oksitlenmeye karşı korumuş olur. Pahalı olmasına karşılık korozyondan korunmanın en iyi yoludur (Çoban, 2006).

1.4.2. Korozyona Neden Olan Maddeleri Uzaklaştırarak Korozyonun Önlenmesi

Korozyonu meydana getiren sudaki oksijenin bir miktarını uzaklaştırmak mümkündür. Özellikle kalorifer tesisatında kullanılan suyun oksijeni bu şekilde düşürülebilir. Potasyum katılmış su kullanıldığında otomobil radyatörlerinde korozyon önlenir (Çoban, 2006).

1.4.3. Katodik Koruma ile Korozyonun Önlenmesi

Anot konumunda ki malzemelerin konumu değiştirilerek yapılan korunmadır. Malzemenin iyonlaşarak (-) yük kazanmasını önlemek için kendisi (-) yüklü duruma getirilir. Bunun içinde malzemeye dışarıdan doğru bir akım verilir.

Katodik korunmanın bir diğer yöntemi ise, korozyona uğrayacağı düşünülen ortama malzemedan daha kolay korozyon etkisinde kalabilecek başka bir malzeme konulmasıyla gerçekleştirilir. Örnek olarak kalorifer kazanlarının içine çinko malzeme konularak yapılan koruma gösterilebilir. Çinko, kazanı oluşturan malzemedan daha kolay aşınacağı için, diğer malzemeleri korozyona karşı korumuş olur (Çoban,2006).

1.4.4. Anodik Koruma ile Korozyonun Önlenmesi

Galvanik anot, bir yapıyı katodik olarak korumak üzere kullanılan ve bulunduğu ortamda pozitif iyon halinde çözünerek akım üretimini sağlayan elektrottur.

Korozyona uğramakta olan bir metale kendinden daha aktif olan bir metal (galvanik anot) bağlanacak olursa, bu durumda katot reaksiyonu için gerekli olan elektronlar galvanik anot olarak bağlanan metalin kendiliğinden yürüyen yükseltgenme reaksiyonu ile sağlanır. Böylece korunan metal yüzeyindeki bütün anodik reaksiyonlar tam olarak durur. Galvanik anotlu katodik koruma da bu temel ilkeye dayanır.

Bir çelik boru hattını galvanik anotlarla katodik olarak korumak için, boru hattına kendinden daha aktif bir metal örneğin magnezyum anot bağlanır. Böylece oluşan galvanik pilde magnezyum anot, çelik boruda katot olur. Anotta magnezyum çözünerek elektron açığa çıkarır. Bu elektronlar katodik reaksiyon elektron ihtiyacını karşılar. Sistemin kendiliğinden çalışabilmesi için anot ve katot arasında devre direncini yenebilecek kadar bir potansiyel farkın olması gerekir (Çoban, 2006).

1.4.5. Yüzeyin Malzeme ile Kaplanarak Korozyonun Önlenmesi

Korozyonu engellemek için, son yıllarda en çok gelişen korunma yöntemleri bu grupta toplanır. Dış etkiler malzeme yüzeyinde, istenmeyen bozukluklara meydan vermemesi için, dış etkilere dayanıklı malzeme ile kaplanır.

Koruyucu malzemeleri iki grupta toplamak mümkündür: metaller ve organik maddeler.

1.4.5.1. Metalik Kaplamalar

Ekonomik yönüyle, alaşım yapmak yerine korozyona dayanıklı metaller korunacak yüzeylere elektroliz yoluyla kaplanır. Kaplama işleminde kullanacağımız metallerin seçim sırası şu şekilde sıralanır:

Çinko Kurşun Krom Nikel

Kadmiyum Bakır Kalay Altın

Elektrolitik kaplamaların özellikleri kaplama koşullarına hayli duyarlıdır.

Kaplama banyosunun bileşimi, sıcaklığı ve kaplama akım yoğunluğu önemli etkenlerdir. Bu koşullar kontrol edilerek arzulanan sertlik ve parlaklıkta kaplamalar elde edilir. Banyo sıcaklığının artırılması üzerine sertlik düşer. Böylece yumuşak, parlak olmayan ve belirli olasılıklarla çatlaksız kaplamalar elde edilir. Kullanıcı amacına uygun olarak bu özellikler arasında bir seçim yapma durumundadır.

Metal kaplamalar kaplanmış oldukları metal yüzeyin elektrokimyasal özelliklerini değiştirerek korozyonu önler. Metal kaplamalar yüzeyi (özellikle çelik yüzeyi) korozyondan iki ayrı şekilde korur.

1. Kaplama metali ortama daha dayanıklıdır.
2. Kaplama metali, kaplandığı metale göre anottur ve metali katodik olarak korur.

Kaplama olarak hangi metalin seçileceğine aşağıdaki faktörler göz önüne alınarak ekonomik değerlendirme sonucu değer verilir:

1. Korozyon şiddeti
2. Yapının ömrü

3. Malzemenin biçimi ve boyutları
4. Metalik faktörler
5. Yüzeyin dekoratif görünümü(Çoban, 2006)

1.4.5.2. Organik veya İnorganik Kaplamalar

Metal yüzeyini kaplayarak iletken ortamla bağlantısını kesmek, metali korozyona karşı korumak için uygulanan en yaygın yollardan biridir. Kaplama için organik ya da metalik boyalar tercih edilebilir.

Kaplama işleminin organik boylarla yapıldığı durumda yüzeyin sıkı kapatılması zorunludur. Aksi durumda, çukur korozyonuna sebep olabileceği için, boyanmamış koşullara göre daha kötü durumlar ortaya çıkabilir.

Metalik boyların tercih edildiği durumlarda boya içindeki metalin, korunması istenilen metale göre potansiyeli de önem kazanmaktadır. Korunmak istenilen metale göre daha soy karakterli metal içeren boylar ile yüzeyin çok iyi kapatılması sağlanabilir. Yüzeyde kalacak çok küçük bir açıklık, büyük anot küçük katot etkisi ile metalin hızla delinmesine yol açacaktır.

Korozyona karşı dayanıklı olması ve ekonomik olması nedeni ile birçok uygulamada, metallerin yüzeyleri daha soy ve dayanıklı metaller ile ince bir tabaka halinde kaplanabilir (Altunbaş, 2008).

1.5. İnhibitörlerle Koruma

1.5.1. Adsorplanan Maddelerin Metal Yüzeyindeki Genel Etkileri

Ortama az miktarda eklendiğinde korozyonu yavaşlatan ya da durduran maddelere inhibitör denir (Erbil, 1984). Bazı inhibitörler yüzeyde adsorplanarak etkin olurlar, ama metal yüzeyinde adsorplanan her madde inhibitör değildir. Metal yüzeyindeki etkilerine göre, değişik oranlarda etkin olan inhibitörler veya katalizörler olabilirler. Beklenen etkileri şu biçimde özetlemek olanaklıdır:

- a. Normal kapatma etkisi yapabilir:

Yüzeyde adsorplanan maddenin hiçbir özelliği olmayabilir. Yüzeyi kapatarak korozyon tepkimelerinin olacağı aktif yüzeyi küçültür. Bunun sonucu korozyon hızı yavaşlar. Böyle bir kapatma etkisi iki ayrı biçimde düşünülebilir.

1. Adsorplanan maddenin yüzeyi kapatma kesri $\theta \rightarrow 1$ e yaklaşır. Başka bir deyişle, yüzeyin tamamına yakın bir kısmı kapatıldığı için, yüzeyde olması beklenen tepkimelerin hızı yavaşlar.

2. Yüzeyin çok küçük bir kesri kapatılır, ($\theta \ll 1$). Ama kapatılan yüzey, yüzeyin özellikle aktif noktaları olduğu için korozyon yavaşlar.

Her iki durumda da korozyon hızı yavaşladığı için, akım potansiyel eğrilerinde kayma olur.

b. Yüzeyde adsorplanan madde yüzeyi aktifleştirebilir veya kendisi aktif olabilir. Bu koşullarda da değişik olasılıklar söz konusudur:

1. Kapatılmamış yüzeyde normal elektrot tepkimeleri sürebilir,(normal kapatma etkisinde olduğu gibi).

2. Kapatılmış metal yüzeyinde, adsorplanan maddenin katodik indirgenmesi veya anodik yükseltgenmesi olabilir.

3. Kapatılmış yüzeyde normal elektrot tepkimeleri de sürebilir. Böyle durumlarda gözlenen akım, hem elektrot tepkimelerinden, hem de yan tepkimelerden ileri geldiği için, eklenen maddenin gerçek elektrot tepkimesini yavaşlatıp yavaşlatmadığını, başka bir deyişle ne oranda etkin bir inhibitör olduğunu anlamak zordur. Eklenen madde katalizör bile olabilir.

Aktifleştirici bir kaplanma olmuşsa, esas tepkime kaplanmış yüzeyde yürür.

1.5.2. İnhibitör Türleri

İnhibitörler değişik biçimde sınıflandırılabilirler. Örneğin maddenin anodik veya katodik yarı tepkimeyi yavaşlatmasına göre, yüzeyde doğrudan veya bazı ara tepkimelerden sonra etkin olmasına göre veya etki mekanizmalarına göre aşağıdaki sınıflara ayırmak olanaklıdır (Erbil, 1984).

1.5.2.1. Etkidikleri Tepkime Türlerine Göre

1.5.2.1.(1). Anodik İnhibitörler

Bir inhibitör sadece anodik reaksiyonu önliyorsa, ya anot yüzeyinde adsorplanan pozitif yüklü iyonlar nedeniyle metal iyonlarının çözeltiliye geçişi zorlaşmakta ya da elektrodun pasifleşmesi sonucu korozyon reaksiyonunun süreceği aktif alan azalmaktadır. Ortama anodik inhibitör eklenmesiyle korozyon akımı azalır ve korozyon potansiyeli artı yöne kayar.

Nötür ortamlarda çoğunlukla karşılaşılan ve oldukça etkin olan pasifleşme halinde, aktif yüzeyin azalması nedeniyle genel korozyon hızı azalır. Ancak bu azalma yüzeyin hala aktif olan noktaları için geçerli değildir. Toplam yüzeye göre hesaplanan korozyon akım yoğunluğu küçülürken aktif noktalardaki artar. Aktif yüzeyle pasif yüzey toplamı daima sabit ve toplam yüzeye eşit olduğundan aktif noktalardaki hız artışı aktif yüzeyin küçülmesi ile orantılıdır. Olay kısaca küçük anot büyük katot etkisine indirgenebilir.

Anodik inhibisyonun mekanizması, pasifleşen bir metalin polarizasyon diyagramı kullanılarak açıklanabilir.

1.5.2.1.(2). Katodik İnhibitörler

Anodik inhibitörlerin tersine, katodik inhibitörler metal yüzeyini kısmen pasifleştirme gibi bir özelliğe sahip değildirler. Katodik inhibitörler, oksijen iyonlaşması, oksijenin katoda difüzyonu ve hidrojen iyonlarının indirgenmesi gibi katodik reaksiyonların basamaklarının ilerleme hızını yavaşlatarak korozyon hızını azaltırlar. Bu olaylar ise metal yüzeyinde bölgesel korozyon oluşturmazlar. Ortama katodik inhibitör eklenmesiyle korozyon akımı azalır ve korozyon potansiyeli eksi yöne kayar.

Katodik inhibitörün korozyon hızını yavaşlatması iki türlü olabilir.

- a. Metal yüzeyinde katot reaksiyonunun sürdüğü alan küçüldüğü için hız azalır.
- b. Katodik reaksiyon basamaklarından biri yavaşlatılarak korozyon hızı azaltılır.

Katodik reaksiyon basamaklarından bir veya bir kaçının yavaşlatılması halinde elektrodun polarizlenebilirliği de değişir. Bu değişim dolaylı olarak korozyon hızının azalmasına neden olur.

Polarizasyon eğrileri üzerine katodik inhibitörün etkisi incelendiğinde, ortama katodik inhibitörün eklenmesiyle anodik polarizasyon eğrisinin eğiminin bundan etkilenmediği fakat katodik polarizasyon eğrisinin eğiminin değiştiği görülür.

Katodik inhibitörler bölgesel korozyona neden olmadığı ve böylece korozyon yoğunluğunu arttırmadığı için tamamen güvenli inhibitörlerdir. Çözelti içinde yetersiz miktarlarda bulunsalar bile bir tehlike söz konusu değildir.

1.5.2.1.(3) Karma İnhibitörler

Karma inhibitörler hem anodik hem de katodik reaksiyonlar üzerine etkirler. Bu nedenle etkilerini ölçülen potansiyele göre tahmin etmek zordur. İnhibitörün ortamda bulunmadığı ve ortamda bulunduğu koşullarda saptanan korozyon akımları arasındaki farktan etkinlikleri saptanabilir. Çoğu zaman korozyon potansiyelleri fazla değişmez, sistemin özelliklerine göre, anodik ya da katodik inhibitörlerin de karma inhibitör gibi davranması olanaklıdır.

1.5.2.2. Doğrudan veya Dolaylı Etkilerine Göre

Bazı inhibitörler doğrudan yüzeye adsorplanarak etkin oldukları halde bazıları yüzeyde bazı elektrot tepkimelerine katılırlar ve tepkime sonunda oluşan yeni ürün ya da ürünler inhibitör olarak etkirler. Doğrudan etkinlik gösteren ve düşük

adsorpsiyon ısılarıyla yüzeyde fiziksel olarak adsorplanan inhibitörlere birincil (primer), yüksek adsorpsiyon ısı ile yüzeyde kimyasal olarak adsorplanan ve bir elektrot tepkimesi sonucu etkin olabilen inhibitörlere ikincil (sekonder) inhibitörler denilmektedir. Birincil inhibitörler ortamda hiçbir değişikliğe uğramazlar. İkincil inhibitörler kimyasal değişime uğrarlar ve son ürünler korozyon tepkimelerini yavaşlatır.

Örneğin, onyum katyonlarının katot yüzeyinde adsorplanmaları beklenirken anot yüzeyinde adsorplandığı ve anodik akımı küçülttüğü gözlenmiştir (Erbil, 1984). Bu durum:



Tepkimesine göre katyonun hidrojen bırakması ile açıklanmaktadır. Potansiyelin artmasıyla tepkime sağa kaymakta ve oluşan yüksüz molekül, yapısındaki polarlaşma sonucu anot yüzeyinde adsorplanmaktadır. Bu tür bir etki, onyum katyonlarının ikincil inhibitör olduğunu gösterir. Ama, ortamdaki eksi yüklü iyonların anot yüzeyinde adsorplanması sonucu yüzeyde eksi yüklü bir tabakanın oluşması ve onyum katyonlarının bu tabaka üzerine ikinci bir tabaka olarak adsorplanması da olasıdır. Bu durumda inhibitör birincildir.

Bir inhibitörün birincil mi yoksa ikincil mi olduğunu anlamak kolay değildir. Ancak, çok özel koşullarda, her türlü etkenin denetlendiği ortamlarda ve bazı özel tekniklerle hangi tür olduğu tahmin edilebilir.

1.5.2.3. Etki Mekanizmalarına Göre

Inhibitörler, doğrudan veya dolaylı olarak, anodik ve katodik tepkimeler üzerine olan etkilerinin biçimine göre de sınıflandırılmaktadır. Mekanizmalarını tam olarak saptamanın olanaksızlığı nedeniyle böyle bir sınıflandırmanın ancak kuramsal

değeri vardır, deneysel sonuçları yorumlamakta yardımcı olabilir. Mekanizmalarına göre, şu üç sınıfta toplanabilir:

- (1) Sınır Yüzeyi İnhibitörleri
- (2) Elektrolit Filmi İnhibitörleri
- (3) Zar İnhibitörleri

1.5.2.4. Organik İnhibitörler

Organik inhibitörler anodik ya da katodik olarak sınıflandırılmaları mümkün olmayan korozyon inhibitörlerinin büyük bir çoğunluğunu oluştururlar. Bazı durumlarda organik inhibitörlerin yalnızca katodik ya da yalnızca anodik etki yaptığı görülse de genel bir kural olarak, organik inhibitörler yeterli konsantrasyonda bulduklarında korozyona uğrayan metalin tamamına etki ederler. Anodik ve katodik bölgelerde metalin potansiyeline, inhibitör molekülü boyutlarına ve yapısına bağlı olarak yüzeyde değişik oranlarda adsorplanır. Organik inhibitörlerin etkileri genellikle yüzeyi kapatarak korozif ortamla etkileşebilecek yüzey alanını azaltmalarından ibarettir. Bu nedenle genellikle inhibitör etkinliği madde konsantrasyonu arttıkça artar. Çözünür bir organik maddenin metal yüzeyinde adsorplanması halinde yüzeyde oluşacak film gözle görülemeyen bir kaç molekül kalınlığında ince bir filmidir. Ancak çözünmeyen bir inhibitör katkısı ile çok daha kalın bir film oluşması sağlanabilir.

Organik maddelerin inhibitör özelliği gösterebilmeleri için öncelikle metal yüzeyinde adsorplanmaları gerektiğine göre, adsorplanabilme özelliklerinin yapıları ile olan ilişkileri ve adsorplanabilme potansiyelleri çok önemlidir. İnhibitör adsorpsiyonu ile metal yüzeyinde bir yük dağılımı oluşacak ve iyonik çift tabakanın belirli bir potansiyeli olacaktır. Çift tabaka potansiyelinin büyüklüğü ve işareti de elektrot reaksiyonlarının kinetiğini değiştirebilecektir. Çift tabaka potansiyelinin iki farklı işarete (+ ve -) olabilmesi ve belirli büyüklüklerinin olması sıfır başlangıç noktasının olması gerektiğini ortaya çıkarır. Her metale özgü olmak üzere, iyonik çift tabakanın oluşmadığı bir sıfır-yük potansiyeli tanımlanmış olup, bu potansiyel

yüzeyde adsorplanan maddelerce değiştirilebilir (Erbil, 1984). Metal yüzeyinde adsorplanan organik moleküllerin, yani inhibitörlerin derişimlerine ve türlerine bağılı olarak sıfır-yük potansiyelini değıştirme miktarlarından yararlanılarak inhibitör etkinliklerinin saptanması yolu özellikle inhibitör araştırmalarında sıkça uygulanan bir yöntemdir.

Metal yüzeyinde iyonik çift tabaka oluşumunda öncelikle adsorplanan su molekülleri kuvvetli polarize dipoller halinde bulunacağından organik maddelerin adsorpsiyonunu engeller. Bu nedenle organik maddeler sıfır-yük potansiyelinde en çok adsorplanırlar. Elektrolit içerisine yüzey aktif maddeler eklenirse iyonik tabakanın işaretini ve potansiyelini değıştirebileceğinden elektrodun adsorpsiyon kapasitesi de değışir. Sıfır-yük potansiyelinin her metal için sabit olmayışı ve bir çok faktörden etkilenmesi bir dezavantajdır.

Organik molekülün yapısında bulunan fonksiyonel grupların etkisi tam olarak bilinmemekle birlikte, deneysel sonuçlar bu grupların inhibitör etkinliğini arttırdığını göstermektedir. Organik molekülde; $-OH$, $-CHO$, $-COOH$, $-CN$, $-SN >CO$, $-NH_3$, SO_3 gibi gruplar, ya da çift bağı üçlü bağı, ortaklanmamış elektronlar varsa, madde ile metalin kolayca etkileşeceğı ve sıfır yük potansiyelini değıştirerek etkinliğı arttırdıkları bilinmektedir.

Organik moleküllerde bulunan fonksiyonel grupların etkisi, elektron yoğunluğunun bu gruplar üzerinde daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Bir çok organik molekül, azot, sülfür, oksijen, selenyum ya da fosfor gibi atomlar içeren en az bir fonksiyonel gruba sahiptir. Sözü edilen atomlar oldukça elektronegatif gruplar olup, aromatik hidrokarbonlar ya da siklik bileşikler gibi üzerinde elektron dağılımının sürekli değıştiğı moleküllerde bile polarlaşmayı kolaylaştırmaktadır. Fonksiyonel gruplarda bulunan bazı elementlerin adsorpsiyona katkılarının aşağıdaki sıraya göre değıştiğı ileri sürülmektedir:

Selenyum > sülfür > azot > oksijen

İyonizasyon potansiyellerinin de atom üzerindeki elektron yoğunluğunun bir ölçüsü olduğı ileri sürülmektedir. Düşük iyonizasyon potansiyeline sahip molekül daha iyi adsorplanmalıdır (Erbil,1984; Stoyanova, 2002).

1.5.3. İnhibitör Seçimi

Metal korozyonuna etkiyen faktörler çok çeşitli olduğundan inhibitör uygulamalarında başarı sağlayabilmek için bazı ilkelere dikkat edilmesi gerekmektedir. Metalin türü, ortamın bileşimi, çözeltinin pH ı, çözeltinin havalandırılıp havalandırılmadığı, ortamda bulunması muhtemel mikroorganizmalar, çözelti sıcaklığı, dizayn vb. etkin faktörlerdir (Erbil, 1984). Koşullar ayarlandığı zaman inhibitör kullanmadan bile korozyonu önlemek olanaklıdır.

İnhibitör az miktarda kullanıldığı zaman ekonomik olur, bu nedenle inhibitör seçiminden uygulama kolaylığına kadar en elverişli koşulların ayarlanması gerekir.

1.6. İnhibitörlerin Etkinliklerinin Adsorpsiyon İzotermleri Yardımıyla Belirlenmesi

Metal yüzeyine adsorplanan maddeler, fiziksel olarak adsorplanmışlarsa aktivasyon enerjisine olan gereksinim düşüktür. Ama, kimyasal bir adsorpsiyonda yeterli bir aktivasyon enerjisine gereksinim vardır. Metal yüzeylerinin, inhibitör tarafından kaplanma kesri, çözelti içindeki inhibitör derşimi ile orantılı olduğu gibi enerji gereksinimine de bağlıdır. İnhibitör derişimi ile yüzeyin kaplanma kesri arasındaki ilişkiler, çeşitli bilim adamlarınca, adsorpsiyon izotermleri olarak matematik bağıntılar halinde verilmiştir. Esasta kaplanma kesrinin inhibitör derişimi ile değişimini belirten bu izotermler, bazı katsayılar ve düzeltme terimleriyle birbirlerinden ayrılmaktadır (Erbil, 1980).

Fiziksel bir adsorpsiyonu belirten Langmuir adsorpsiyon izotermine göre kaplanma kesri ile inhibitör derişimi arasındaki bağıntı şöyledir (Abd-El-Nabey ve ark., 1996):

$$\theta / (1-\theta) = K[I] \quad (1.2.)$$

Burada θ , yüzey kaplanma kesri, I , çözeltildeki inhibitör derişimi ve K adsorpsiyon denge sabitidir. Görüldüğü gibi $\theta / (1-\theta) - [I]$ değişimi doğrusaldır. Deneysel sonuçların bu değişimi doğrulaması adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu gösterir. Kapanma kesrinin çok küçük olduğu ($\theta \ll 1$) ve çok büyük ($\theta \approx 1$) olduğu koşullarda adsorpsiyonun bu izoterme uyduğu kabul edilmektedir (Erbil, 1980).

Diğer bir çok izoterm, Langmuir adsorpsiyon izotermine benzer biçimde olup, deneysel sonuçlara uyarlığı sağlamak için bazı yeni terimler ve katsayılar eklenerek türetilmişlerdir ve türeten araştırmacının adı ile anılırlar. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Frumkin adsorpsiyon izotermine göre kapanma kesri ile inhibitör derişimi arasındaki bağıntı şöyledir (Abd-El-Nabey ve ark., 1996):

$$(\theta / [1-\theta]) \exp -2a\theta = K[I] \quad (1.3.)$$

Burada θ , yüzey kaplanma kesri, a , yüzeyin heterojenliğini ve adsorpsiyon tabakasındaki moleküler etkileşimleri tanımlayan terim, I , çözeltildeki inhibitör derişimi ve K adsorpsiyon denge sabitidir. Eşitliğin yeniden düzenlenmesiyle aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir.

$$\ln\{(\theta / [1-\theta]) / [I]\} = \ln K + 2a\theta \quad (1.4.)$$

Eğer deneysel sonuçlar Frumkin adsorpsiyon izotermine uyuyorsa $\ln\{(\theta / [1-\theta]) / [I]\} - \theta$ değişimi doğrusaldır.

Flory-Huggins adsorpsiyon izotermine göre kapanma kesri ile inhibitör derişimi arasındaki bağıntı şöyledir (Abd-El-Nabey ve ark., 1996):

$$\theta / X(1-\theta)^x = K[I] \quad (1.5.)$$

Burada θ , yüzey kaplanma kesri, X, bir inhibitör molekülü ile yer değiştiren adsorbe su molekülü sayısıdır, I, çözeltideki inhibitör derişimi ve K adsorpsiyon denge sabitidir. Eşitliğin yeniden düzenlenmesiyle aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir.

$$\log(\theta / [I]) = \log XK + X\log(1-\theta) \quad (1.6.)$$

Görüldüğü gibi $\log(\theta / [I]) - X\log(1-\theta)$ değişimi eğimi X ve keseni $\log XK$ olan bir doğrudur.

İnhibitör etkinliklerinin saptanması için uygulanan yöntemler, genel olarak korozyon hızı ölçme yöntemleri ile tamamen aynıdır. Bir inhibitörün doğası ve uygulama koşulları ne olursa olsun, etkinliği, korozyon hızını azaltma miktarı ile belirlenir. Bir inhibitörün etkinliği, herhangi bir ortamda söz konusu inhibitörün bulunduğu ve bulunmadığı iki ayrı koşulda ölçülecek korozyon hızlarının karşılaştırılmasıyla elde edilir.

$$E = (R_o - R_i) / R_o \quad (1.7.)$$

E:inhibitörün etkinliği, R_o :inhibitörün bulunmadığı koşullardaki hız, R_i :inhibitörün bulunduğu koşullardaki hız.

İnhibitör etkinliklerinin adsorpsiyon izotermi yardımıyla belirlenmelerinde, korozyon tepkimelerinin kinetik hız bağıntılarını adsorpsiyon izotermi ile birlikte düşünmek gerekir. Her şeyden önce kaplanma kesrinin, inhibitörün koruma yüzdesine eşit alınması gerekmektedir. Böylece ilk adımda, inhibitörün adsorplandığı metal yüzeyinde korozyon tepkimelerinin durduğu kabul edilmektedir. Bölüm 1.5.1 de bunun her zaman doğru olmadığı belirtilmişse de, düşünme kolaylığı sağlamak için, böyle bir varsayım zorunludur (Erbil, 1984). Buna göre kaplanma kesri, θ , için:

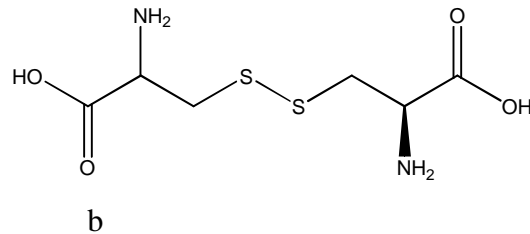
$$\theta = 1 - \left(\frac{\text{İnhibitörlü koşullardaki korozyon hızı}}{\text{İnhibitörsüz koşullardaki korozyon hızı}} \right) \quad (1.8.)$$

bağıntısı yazılmalıdır. Tepkime hızı yüzeyin kaplanma kesri ile, yüzeyin kaplanma kesri de inhibitör derişimi ile orantılıdır. Varsayıma göre yüzeyin kaplanma kesri büyüdükçe korozyon tepkimelerinin hızı küçülecektir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda yapılan deneylerin sonuçlarından θ kaplanma kesri hesaplanıp, adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğu grafikler çizilerek saptanabilir.

1.7. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada asidik ortamda bakır yüzeyine adsorpsiyon karekteristikleri incelenen (Ismail, 2007) sistein'in elektrokimyasal davranışları tekrar incelenerek, bulguların literatürle uygunluğu sağlandıktan sonra, bu madde standart alınarak metiyonin ve sistinin adsorpsiyon karekteristikleri incelenecektir. Böylece son iki maddenin elektrot yüzeyindeki adsorpsiyon davranışlarının molekül yapısı ve fonksiyonel grupların konumuna bağlılığı belirlenecektir. Adsorpsiyon karekteristikleri incelenen moleküller için adsorpsiyon mekanizması üzerine moleküler yapının etkisini araştırmak ve moleküllerin olası adsorpsiyon merkezlerini belirlemek için bazı kuantum kimyasal hesaplamalar da yapılacaktır.

Çalışılacak moleküllerin yapıları Şekil 1.3. de verilmiştir.



Şekil 1.3. Metiyonin (a) ve Sistinin (b) moleküler yapıları.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Anna Maria Beccoria ve Ark., (1996) 25°C sıcaklıkta 6.5 ppm oksijen içeriğiyle %3.5 NaCl çözeltisinde 3(trimetoksisilil)propan-1-tiyol (TMSPT) ün bakır korozyonundaki inhibitör etkileri incelenmiştir. Kütle kaybı ve elektrokimyasal testler artan TMSPT konstrasyonlarıyla TMSPT ün inhibitör etkisinin arttığını ve artan daldırma süresiyle azaldığını göstermiştir. TMSPT hem anodik inhibitör özelliği (bakır yüzeyinde adsorbsiyon film oluşturarak) göstermiş hemde katodik inhibitör özelliği (koroziyon çözeltideki çözünmüş oksijen miktarını azaltarak) göstermiştir.

G. P. Cicileo ve Ark., (1998) 8-hidroksikinolin (HQ) in doğal sulu NaCl çözeltisinde bakırın korozyonuna inhibitör etkisi incelenmiştir. İnhibitörün varlığında ve yokluğunda metalin korozyon davranışını analiz etmek için elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemleri kullanılmıştır. XPS, FTIR ve SEM-EDX kullanılarak yapılan yüzey analizi mekanik yönlerin aydınlatılmasına ve ilgili inhibitör etkinliğinin değerlendirilmesine olanak sağlamıştır. Bakır korozyonunun inhibe edilmesinde önemli bir rol oynayan Cu(II)-inhibitör komplekslerinin yüzeyde koruyucu bir film oluşturduğu belirlenmiştir.

G. P. Cicileo ve Ark., (1999) Bakırın korozyon davranışı oksim grubuna ait iki organik inhibitör ile (salisilaloksim (SO) ve benzoinksim (BO)) sulu NaCl çözeltisinde incelenmiştir. Kütle kaybı ölçümleri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) bakırın korozyonuna organik bileşiklerin inhibitör etkisini analiz etmek için kullanılmıştır. İnhibitörlerin varlığında ve yokluğunda bakır alt tabakasının şekli tarayıcı elektron mikroskobu (SEM), (FTIR) ve X-RAY fotoelektron (XPS) spektroskopileri ise yüzey filmini karakterize etmek için kullanılmıştır. Bakır yüzeyini tamamen kaplayan Cu(II)-inhibitör kompleksi bulunmuştur. İlk aşamada bakır oksitleri metale yapışık olarak oluşmuştur sonra bakır çözünmesi aşamasında inhibitör mekanizması, Cl⁻ veya OH⁻ iyonlarının hareketini önleyen bakır yüzeyine yakın duran Cu(II) iyonlarının birleştirici özelliği

ile hem de organik kompleks yüzey filminin engelleyici hareketiyle ilgili olduğu açıklanmıştır.

S. L. Li ve Ark., (1999) Bazı schiff bazlarının N,N'-o-fenilen-bis(3-metoksi-salisilidinimin) (V-oph-V), N-2-hidroksifenil-(3-metoksi-salisilidinimin) (V-bso), N-4-fenilkarbazid-(3-metoksi-salisilidinimin)(V-psd),N,N'-o-fenilen-bis(salisilidinimin) (S-oph-S) , N,N'-p-fenilen bis(salisilidinimin) (S-pph-S) ve N-4-fenilkarbazid-(salisilidinimin)(S-psd) bakırın korozyonu üzerine inhibitör etkisi 1,0 M NaCl çözeltisinde potansiyostatik polarizasyon metodu ve AC impedans tekniği kullanılarak incelenmiştir. Kuantum kimyasının korozyon inhibitörleri seçimindeki yeterliliğini incelemek için altı tür schiff baza kuantum kimyasal hesaplamaları uygulanmıştır. Molekül orbitallerinin enerjileri ve katsayıları yarı ampirik MINDO/3 metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen teorik sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılmış ve inhibitör etkinliği ve kuantum parametreleri (HOMO enerjisi) arasındaki ilişkileri incelenmiştir.

N. Huynh ve Ark., (2002) Karboksibenzotriazol (CBTAH) kökenli bir seri alkali esterlerin (metil, butil heksil, oksil) bakır korozyonuna inhibitör etkieri incelenmiştir. Yapılan testler inhibitör etkinliğinin (IE); konsantrasyona, zaman ve pH bağlı olduğunu göstermiştir. pH~0 da benzer şartlar altında oksil ve heksilin inhibitör etkinlikleri benzotriazolün inhibitör etkinliğinden oldukça yüksek bulunmuştur. pH yaklaşık 8 e kadar arttıkça her bir esterinin inhibitör etkinliği düşmüştür, fakat pratik kullanım için uygunluğunu korumuştur. pH~0 olan asidik sülfat çözeltisinde inhibitör etkinliği şu sıradadır: oksil>heksil>butil>metil. Fakat normale yakın çözeltilerde (pH~8) bu sıra tersine döndüğü belirlenmiştir.

Houyi Ma ve Ark., (2003) Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) aracılığı ile dört yüzey aktif maddenin setiltrimetilamonyumbromür (CTAB), sodyum dodesil sülfat, sodyum oleat ve TWEEN-80 bakırın korozyon davranışına inhibitör etkisi havalandırılmış 0,5 mol/dm³ H₂SO₄ çözeltisinde incelenmiştir. Bu yüzey aktif maddelerin karma tip inhibitörler özelliği gösterdiği ve bakır yüzeyini elektrostatik adsorpsiyon yoluyla kaplayarak korozyon hızını düşürdükleri bulunmuştur. CTAB bu dört madde içinde bakır korozyonunu en etkili inhibe eden madde olarak bulunmuştur. Bakır yüzeyinin, korozyon potansiyelinde H₂SO₄

çözeltisi içinde (+) yükle yüklendiği saptanmıştır. Bu katodik yüzey aktif madde “CTAB” nin elektrostatik adsorpsiyonu için zararlı olduğu ve CTAB nin en yüksek inhibitör etkinliğinin vermesinin sebebi bromür anyonu ve kuarterner amonyum iyonu arasındaki sinerjik etki olduğu saptanmıştır. $C_{16}H_{33}N(CH_3)_4^+$ iyonu çoğunlukla adsorbe olmuş Br^- iyonlarıyla kaplı bakır yüzeyinde elektrostatik olarak adsorbe edilmiştir. Sulfaktan içeren maddede daldırma zamanı ile birlikte bakırın impedans davranışlarının değiştiği temel alınarak sulfaktanları bakır yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon modeli önerilmiştir.

J.B. Matos ve Ark., (2004) Sisteinin (Cys) oda sıcaklığında H_2SO_4 ortamındaki bakırın korozyon davranışına inhibitör etkisi elektrokimyasal metotlar kullanılarak incelenmiştir. Anodik polarizasyon eğrileri iki farklı bölgeyi göstermektedir: düşük aşırı potansiyel seviyesinde sisteinin anodik çözünme üstünde inhibitör etkisi doğrulanmıştır, yüksek aşırı potansiyel seviyesinde bu amino asidin bakırın anodik çözünmesine etki göstermemiştir. Bakır yüzeyinde film oluşumu olarak varsayılan $10^{-3} mol^{-1}$ den fazla Cys konsantrasyonlarında sınırlı akım gözlenmiştir. Elde edilen elektrokimyasal impedans diyagramları tipik difüzyon gelişimini göstermiştir. Bu sonuçlar bu ortamda bu film aracılığıyla yapılan kütle transferi bakır oksidasyonu için belirleyici adım olduğunu göstermiştir. Cys yokluğunda sülfat ortamı için önerilen bakırın çözünme mekanizmasına göre düşük anodik polarisazyonda bakır yüzeyindeki ana tür $Cu(I)_{ads}$ olduğu bulunmuştur. Bu durum sisteinin inhibitör etkisinin $Cu(I)$ üzerinden olduğunu ve daha yüksek Cys konsantrasyonunda $Cu(I)$ -Cys kompleksi oluştuğu bulunmuştur.

Da-quan Zhang ve Ark., (2004) Yeni sentezlenmiş Bis-(1-benzotriazolymetilen)-(2,5-tiadizolil)-disülfid (BBTD) nin %3 NaCl çözeltisinde ve 0.5 M HCl çözeltilerinde bakır korozyonuna inhibitör etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar BBTD nin %3 NaCl çözeltisinde 0.5 M HCl çözeltisinkinden daha iyi etki gösterdiği tespit edilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları HCl çözeltisinde BBTD nin iyi bir karma inhibitör olduğunu göstermiştir. BBTD nin anodik reaksiyon hızını daha fazla azatlığı bulunmuştur. FT-IR BBTD nin $Cu(I)$ iyonu ile bakır yüzeyinde adsorpsiyonla koruyucu kompleks bir tabaka oluşturarak bakırın korozyona uğramasını engellediğini göstermiştir.

G. Moretti ve Ark., (2004) Trypamine (TA) in 25°C-55°C sıcaklık arasındaki 0,5 M havalandırılmamış H₂SO₄ çözeltisinde ARMCO Fe metalinin korozyon davranışına inhibitör etkisi kısa ve uzun dönem testleri (1, 24, 72 saatlik) potansiyodinamik eğri (PCM) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile incelenmiştir. 10 mM hariç, TA 55 °C, 72 saat bekleme süresinde bile iyi bir inhibitör özelliği göstermiştir. PCM ve EIS ile hesaplanmış bu konsantrasyonda inhibitör yüzdeleri %90-%99 arasında değiştiği ve sıcaklık arttıkça zamanla azaldığı bulunmuştur. TA adsorpsiyonu Bockris-Swinkels' izotermine uyduğu bulunmuştur. Termodinamik veriler daha konsantre çözeltilerde TA in demir yüzeyine kemisorbe olduğunu göstermiştir.

K. F. Khaled ve Ark., (2004) 2-kloroalinin, 2-floroalinin, 2-etoksianilin, 2-etilanilin, 2-metoksianilin ve o-toluidin 0,5 M HCl çözeltisinde bakır için korozyon inhibitörü olarak olası kullanımları incelenmiştir. Bu bileşikler 298 K sıcaklıkta 10⁻³ – 10⁻⁴ M konsantrasyonları arasında incelenmiştir. Bu bileşikler potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleriyle değerlendirilmiştir. Bu bileşikler HCl çözeltisindeki bakır korozyonunu bir dereceye kadar inhibe etmiştir. Bu durumda inhibitör etkinlikleri konsantrasyon artmasıyla birlikte artmıştır. Bu inhibitörler Temkin adsorpsiyon izotermine uymaktadır.

M. Zerfaoui ve ark. (2004) pH sı 5 olan sitrik asit çözeltisinde demirin korozyonuna gilisine, lizin, D-L aspartik asit, arginin ve metiyonin amino asitlerinin inhibitör etkileri, kütle kaybı, polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleriyle araştırılmıştır. Polarizasyon eğrileri metiyoninin katodik bir inhibitor olduğunu göstermiştir. Sonuçlar metiyonin için en etkin derişimin 2x10⁻² M olduğunu ve bu derişimde etkililiğinin %96 olduğu saptanmıştır. Demir yüzeyine metiyonin adsorpsiyonunun Temkin adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur.

H. Ashassi-Sorkhabi ve ark., (2005) 1M HCl + 1M H₂O₄ çözeltisi içinde alüminyumun korozyonuna bazı amino asitlerin inhibitör etkisi, kütle kaybı ölçümü, polarizasyon direnci ölçümü ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) teknikleriyle araştırılmıştır. Alanin, lizin, valin, prolin, metiyonin, triptofan amino asitlerinin

alüminyumun korozyonuna karşı etkin birer inhibitör olarak davrandıkları belirlenmiştir. Amino asitlerin inhibitör davranışına; konsantrasyonun ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Alüminyum yüzeyine amino asitlerin adsorpsiyonun Langmuir ve Frumkin izotermine uygun olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.

A.B. Silva ve ark., (2006) H₂SO₄ çözeltisi içinde paslanmaz çeliğin korozyonuna sistenin inhibitör etkisi, açık devre potansiyeli takibi, anodik polarizasyon eğrileri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve taramalı elektron mikroskopu ölçümleriyle araştırılmıştır. Tüm elektrokimyasal ölçümler sistenin düşük konsantrasyonlarda (10⁻⁶-10⁻⁵ mol/L) inhibitör etkisi göstermediğini ortaya koymuştur. Daha yüksek konsantrasyonlarda (10⁻⁴-10⁻² mol/L) ise korozyon potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığı ve sistenin etkin bir inhibitör gibi davrandığı belirlenmiştir. Korozyon potansiyeli daha negatif bir değerde sabitlenmiştir. Anodik polarizasyon eğrileri sonuçları göre polarizasyon direnci gösterdiği tespit edilmiştir. İmpedans diyagramlarına göre düşük frekans bölgesinde indüktif lup göstermiştir.

El- Sayed M.Sherif., (2006) 2-amino-5-(etil)-1,3,4-tiyadiazol (ATD) ün korozyon inhibitörü olarak bakır korozyonundaki etkisi havalandırılmış, havalandırılmamış ve oksijenlenmiş %3 NaCl çözeltisinde tarayıcı elektron mikroskopisi (SEM), EDX gözlemleriyle birlikte, potansiyodinamik polarizasyon, potansiyostatik akım zaman, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), kütle kaybı ve pH ölçümleri kullanılarak incelenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri bu çözeltilerde ATD nin varlığının katodik, anodik ve korozyon akımlarını aşırı derecede düşürdüğünü göstermiştir. Potansiyostatik akım-zaman ölçümleri ve SEM/EDX gözlemleri de ATD moleküllerinin Cu yüzeyinde kuvvetle adsorbe olduğu bunda bakırın korozyona uğramasını engellediğini göstermektedir. EIS ölçümleri ATD varlığından dolayı yük transfer direncinin arttığını göstermiştir. Kütle kaybı ölçümleri, ATD miktarı 1,0 mM iken %83 olan inhibitör etkinliğinin, ATD nin 5,0mM olmasıyla %94 e çıktığını göstermiştir. Bütün sonuçlar sırayla oksijenlenmiş > havalandırılmış > havalandırılmamış %3 NaCl çözeltilerinde ATD nin bakır için iyi bir korozyon inhibitörü olduğunu göstermiştir.

M. Ehteshamzade ve Ark., (2006) S-E-S ve S-o-ph-S Schiff bazlarının bakır yüzeyindeki inhibitör etkileri klorit ve asidik çözeltilerinde elektrokimyasal teknikler kullanılarak incelenmiştir. İnhibitörlerin konsantrasyonlarının artmasıyla inhibitör etkinliklerinin de arttığı bulunmuştur. Elektrokimyasal çalışmalarını S-o-ph-S nin inhibitör etkinliğinin S-E-S ninkinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. İki Schiff bazında Langmuir izotermine uyduğu ve termodinamik sonuçlar S-E-S e göre S-o-ph-S nin daha negatif adsorpsiyon serbest enerjisine (ΔG) sahip olduğunu göstermiştir.

E. M. Sherif ve Ark., (2006) N-fenil-5-etiltiyo-1,3,4-tiyadiazol (NPPD) ün bakır korozyonuna inhibitör etkinliği, havalandırılmış, havalandırılmamış, oksijenlendirilmiş sulu 0,5 M HCl çözeltisinde taramalı elektron mikroskobu (SEM), EDX gözlemleriyle birlikte potansiyodinamik polarizasyon, potansiyostatik akım-zaman, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve kütle kaybı ölçümleri kullanılarak incelenmiştir. NPPD moleküllerinin bütün çözeltilerde katodik, anodik, korozyon akımlarını azalttığı bulunmuştur. Potansiyostatik akım-zaman ölçümleri, SEM ve EDX araştırmaları Cu(I)-NPPD kompleksi olarak NPPD in Cu yüzeyindeki adsorpsiyonundan dolayı NPPD Cu korozyon akımını durdurduğunu göstermiştir. İmpedans ölçümleri; potansiyodinamik ve potansiyostatik gözlemlerden elde edilen sonuçları doğrulamıştır. Polarizasyon, EIS ve kütle kaybı gözlemlerinden alınan inhibitör etkinliği sonuçları birbirleriyle orantılıdır. Bu sonuçların hepsi incelenen bütün çözeltilerde NPPD nin iyi bir karma inhibitör olduğunu göstermiştir.

E. M. Sherif ve Ark., (2006) 2-amino-5-etiltiyo-1,3,4-tiyadiazol (AETD) ün bakır korozyona inhibitör etkisi havalandırılmış 0.5 M HCl çözeltisinde gravimetrik ve elektrokimyasal teknikler kullanılarak incelenmiştir. 0.5 M HCl çözeltisinde bakırın kütle kaybı ölçümleri AETD nin bakırın korozyon hızını azalttığını göstermiştir. İnhibitör etkinliği AETD nin konsantrasyon artışıyla arttığı bulunmuştur. Potansiyodinamik polarizasyon deneylerinin sonuçları organik moleküllerin varlığından dolayı katodik, anodik ve korozyon akımlarında büyük azalma gösterdiği bulunmuştur. Potansiyostatik akım-zaman ölçümleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX sonuçları AETD nin bakır yüzeyindeki kuvvetli adsorpsiyonundan dolayı bakır çözünmesini azalttığını göstermiştir. Elektrokimyasal

impedans spektroskopisi ölçümleri ise AETD nin varlığında yük transfer direncinin arttığını ve kütle transferinin azaldığını doğrulamıştır.

W. A. Badawy ve ark., (2006) Nötr klorürlü ortamda, Cu-Ni alaşımının korozyonuna bazı amino asitlerin inhibitör etkisi, polarizasyon ve impedans ölçümleriyle araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar glisin gibi basit bir amino asidin Cu-Ni alaşımı için etkin bir korozyon inhibitörü olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Amino asidin çok düşük konsantrasyonunda (0.1 mM) inhibitör etkinliği %85 civarında bulunmuştur. Alaşımın nikel içeriği düşürüldüğünde 2.0 mM sisteinin inhibitör etkinliği oldukça yüksek çıkmıştır (%96). Elektrot/elektrolit arayüzeyi için önerilen eşdeğer devreye göre deneysel veriler teorik verilerle eşleştirilmiştir. Adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğunu belirlemek için farklı adsorpsiyon izotermi denenmiştir. Cu-Ni alaşımı yüzeyinde sisteinin adsorpsiyonu için serbest enerji değişimi değerinin -37.81 kJ/mol olarak bulunması alaşım yüzeyinde kuvvetli bir fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

E.E. Oguzie ve ark., (2007) Sülfürik asit çözeltisi içinde düşük karbon çeliğinin korozyonuna sisteinin (Cys) inhibitör etkisi, elektrokimyasal teknikler ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak araştırılmıştır. EIS sonuçları sisteinin düşük konsantrasyonlarda (0,1-0,5 mM) korozyonu artırdığı, yüksek konsantrasyonlarda (1,0-5,0mM) ise etkin bir inhibitor olarak davrandığını göstermiştir. Polarizasyon eğrileri sisteinin katodik inhibitor olarak davrandığını göstermiştir. Düşük sistein konsantrasyonlarındaki polarizasyon direnci çıplaktakine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir.

K. M. Ismail, (2007) 0.6M NaCl ve 0.1M HCl çözeltisi içinde bakır metali için korozyon inhibitörü olarak sisteinin inhibitör etkisi potansiyodinamik polarizasyon ölçümü, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Sisteinin klorür çözeltisinde %84 civarında inhibitör etkinliği gösterdiği belirlenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri; NaCl ve HCl çözeltisinde sistein varlığının çoğunlukla katodik süreci etkilediği ve korozyon akımını azalttığını göstermiştir. İmpedans verileri elektrot/çözelti arayüzeyi için önerilen eşdeğer devre modeline göre analiz edilmiştir. Elde edilen potansiyodinamik polarizasyon ve impedans ölçümleri sonuçlarının uyum içinde

olduğu bulunmuştur. Bakır yüzeyine sisteinin NaCl ve HCl çözeltilerinde adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu belirlenmiştir. Bakır yüzeyine sistein amino asidinin adsorpsiyonunun serbest enerjisi (-25kj/mol) bulunması metal yüzeyinde kuvvetli fiziksel bir adsorpsiyonu göstermiştir.

M. Scendo (2007) 1,0 M NaCl (pH=6,8) çözeltisinde bakırın korozyonuna purin (PU) konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Araştırmalar, elektrokimyasal polarizasyon metotları, kütle kaybı ölçümleri, elektrokimyasal kuvartz kristal mikrobalsans (EQCM) teknikleri ve tarayıcı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Purin konsantrasyonunun artmasıyla inhibitör etkinliğini (IE) arttırdığı bulunmuştur. Purinin bakır yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir izotermine uyduğu ve bakır yüzeyinde kimyasal adsorpsiyonunun gerçekleştiği bulunmuştur.

E.E. Oguzie ve ark., (2007) H₂SO₄ çözeltisi içinde yumuşak çeliğin korozyonuna metiyoninin inhibitör etkisi ve inhibitör etkinliği üzerine KI ün etkisi, elektrokimyasal tekniklerle araştırılmıştır. Metiyonin metal-çözelti ara yüzeyine adsorpsiyonu ile korozyonun engellendiği bulunmuştur. KI ve metiyonin konsantrasyonlarının arttırılmasıyla inhibitör etkinliğinin arttığı görülmüştür. Yumuşak çelik yüzeyine metiyoninin KI varlığındaki adsorpsiyonu ve Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. İnhibisyon mekanizması metiyonin molekülündeki kükürt ve azot atomlarının varlığı dikkate alınarak tartışılmıştır.

M.A. Kaini ve ark., (2008) H₂SO₄ çözeltisi içinde Pb-Ca-Sn alaşımının korozyonuna metiyonin, sistein, alanin amino asitlerinin inhibitör etkisi, potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), kütle kaybı ölçümü ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) metotlarıyla araştırılmıştır. Amino asitlerin inhibitör davranışına amino asit konsantrasyonu, sıcaklık ve zamanın etkisi araştırılmıştır. EIS sonuçları adsorpsiyon süresinin artmasıyla yük transfer direncinin arttığını göstermiştir. SEM fotoğrafları aşınan yüzey alanının amino asitlerin varlığında azaldığını gösterilmiştir. Bu arada inhibitör veriminin amino asit türüne ve konsantrasyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde 0.1 M sisteinin yüzde inhibitör etkinliğinin 96 dan büyük olduğu bulunmuştur. Alaşım yüzeyine incelenen amino asitlerin adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür.

K. Barouni ve Ark., (2008) Beş amino asidin valin (Val), glisin (Gly), arginin (Arg), lizin (Lys), sistein (Cys) 1 M nitrik asit (HNO₃) çözeltisindeki bakır korozyonundaki inhibitör etkinlikleri kütle kaybı yöntemi, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve polarizasyon ölçümleriyle incelenmiştir. Valin (Val), glisin (Gly) korozyon aşamasını hızlandırdığı, arginin (Arg), lizin (Lys) ve sistein (Cys) ise korozyon olayını inhibe ettikleri tespit edilmiştir. Sisteinin en iyi inhibitör olduğu bulunmuştur. 10⁻³ M da sisteinin etkinliği %61 olarak bulunmuştur. Kuantum kimyasal hesaplamalar ve inhibisyon etkinliği arasındaki bağıntı yarı ampirik metodlar (AM1 ve MNDO) kullanılarak hesaplanmıştır.

H. Tavakoli ve Ark., (2008) Sodyumdodesilbenzenesülfanat (SDBS) ve 2-merkaptobenzoksiazol (2-MBO) H₂SO₄ çözeltisinde bakır korozyonu üstündeki inhibitör etkisi elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), tafel polarizasyon ölçümleri kullanılarak incelenmiştir. 2-MBO ve SDBS karıştırınca sinerjik inhibitör davranışı gösteren konsantrasyon çeşitliliği belirlenmiş ve bu adsorbe olmuş iyonlar arasında elektrostatik etkileşimle sonuçlanmıştır. 2-MBO ve SDBS nin adsorbsiyon davranışlarını tanımlamak için farklı adsorpsiyon izotermeleri belirlenmiştir.

Özcan M. ve ark., (2008) Sülfürik asit çözeltisinde yumuşak çeliğe metiyonin (Met) amino asidinin inhibitör etkisi, Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), Polarizasyon direnci ölçümü, ve Polarizasyon eğrileri ölçümleri metotlarıyla araştırılmıştır. Yumuşak çelik üzerine metiyoninin adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu ve adsorpsiyon serbest enerji değeri -32 kJ/mol olarak tespit edilmiştir.

M.Behpour ve Ark., (2008) İki yeni Schiff bazın SB₁: 2-((-1-metil-3-[(2-sülfanilfenil)imino]butylidene)amino)-1-benzentiol SB₂: 2-((-1,2-difenil-2-[(2-sülfanilfenil)imino]etildien)amino)-1-benzentiol HCl çözeltisindeki bakır korozyonuna inhibitör etkisi incelenmiştir. Schiff bazlar sentezlenmiş ve bakır korozyonu için inhibitör olarak incelenmiştir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve tafel polarizasyon ölçümlerinin sonuçları iki bileşiginde iyi inhibitörler olduğunu göstermiştir. Polarizasyon eğrileri incelenen her iki Schiff bazının karma inhibitör özelliği gösterdiği ortaya çıkmıştır. SB₁ ve SB₂ arasında inhibitör etkinliği farklılıkları kimyasal yapılarıyla ilişkilendirilmiştir. Bakır üzerine

Schiff bazların adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur

Da-Quan Zhang ve ark., (2009) 0,5 M HCl çözeltisi içinde bakır metali için korozyon inhibitörü olarak metiyonin (Met) korozyon inhibitörü davranışı voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Metiyonin 0,5 M HCl çözeltisinde bakır korozyonunda sınırlı engelleme göstermiştir. Zn^{+2} iyonu varlığı inhibitör etkinliğini %92'ye kadar çıkardığı belirlenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon ve impedans ölçümlerinden alınan sonuçlar yüksek derecede paralellik göstermiştir. Metiyoninin bakır yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur. Metiyoninin bakır yüzeyine adsorpsiyon serbest enerjisi (-26 kJ/mol) bakır yüzeyinde güçlü bir fiziksel adsorpsiyonunu göstermiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3. 1. Materyal

Metiyonin (Met) ve Sistin (Cys-Cys) in bakırın 1M HCl çözeltisi içerisindeki korozyon davranışı üzerine farklı derişim ve sıcaklıklardaki etkilerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda kullanılan materyaller:

İnhibitör etkinlikleri araştırılacak maddeler: Metiyonin (Met) ve Sistin (Cys-Cys) dir.

HCl: Merck marka olup, deney ortamlarının hazırlanmasında kullanıldı.

Bakır elektrot: Çalışma elektrodu olarak kullanıldı. Bütün ölçümler aynı elektrot kullanılarak yapıldı. Bakır elektrodun bir tabanı açık kalacak şekilde dışı polyesterle kaplanarak ve elektriksel iletkenlik bu elektroda tutturulan bir bakır tel ile sağlandı.

Platin elektrot: Yardımcı elektrot olarak kullanıldı.

Ag/AgCl elektrot: Referans elektrot elektrot olarak kullanıldı.

Metal parlatici: Çalışma elektrodunun yüzeyi parlatılmak için kullanıldı. Çalışma elektrodunun yüzeyini parlatmak için 600, 800 ve 1200 gritlik zımpara kâğıtları kullanıldı.

Termostatlı ısıtıcı: Çalışılan ortamların sıcaklığını istenilen değerde sabit tutmak için kullanıldı.

AC İmpedans Analizörü: CHI 604A marka olup elektrokimyasal ölçümler yapmak için kullanıldı.

3.2.Metot

3.2.1.Deneysel Çalışmalar

Alternatif akım impedansı, polarizasyon direnci belirlenmesi ve akım potansiyel eğrilerinin elde edilmesi yöntemleri kullanılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirildi. Ölçümler üç elektrot tekniği kullanılarak yapıldı. Ölçümler 1×10^{-7}

$2M$, $5 \times 10^{-3}M$, $1 \times 10^{-3}M$, 5×10^{-4} ve $1 \times 10^{-4}M$ adsorpsiyon karakteristikleri incelenen maddelerden içeren ve içermeyen ortamlarda $25\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıkta gerçekleştirildi.

Alternatif Akım İmpedansı Yöntemi: Yöntem, metal çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım impedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir eşdeğer devre tasarlanarak yük transfer direnci belirlenmeye çalışıldı. Alternatif akım impedansı tekniği kullanılarak Nyquist diyagramları uygun frekans aralığında elde edildi.

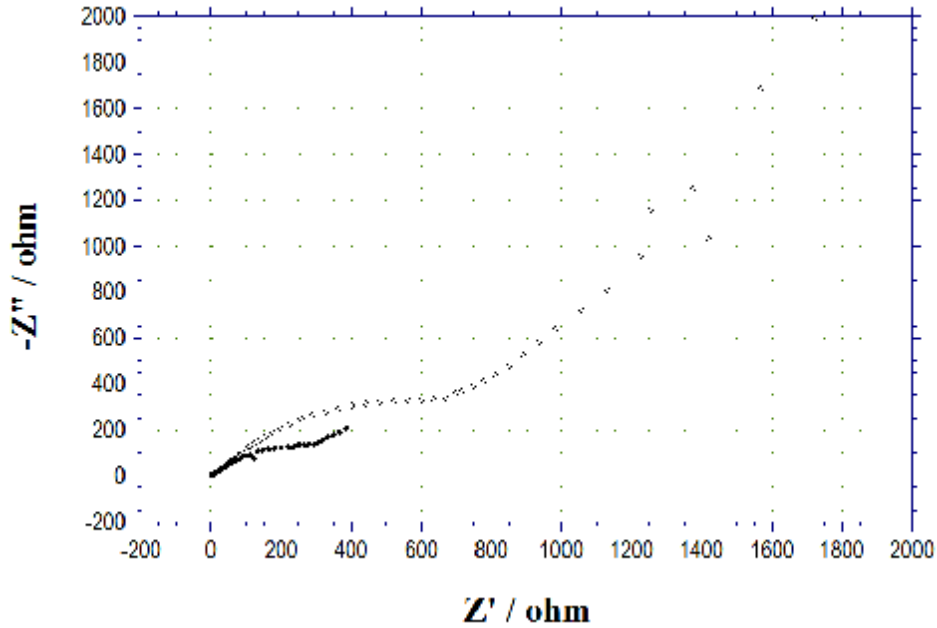
Polarizasyon Direnci Belirlenmesi: Yöntemin teorisi, $E_{kor} \pm 10mV$ aralığında uygulanacak potansiyellerin yüzeyde neden olacağı değişimlerin ihmal edilebileceğini ve bu aralıkta akım ile potansiyel arasında çizgisel bir değişim olduğunu söylemektedir. Bu çalışmada metal/çözelti ara yüzeyinde kararlı bir dengenin oluşması için beklenen süre sonunda korozyon potansiyeli ölçülerek ve korozyon potansiyelinden $10mV$ daha negatif değerden başlanarak, $10mV$ daha pozitif potansiyele kadar olan aralık $0,001V/s$ tarama hızı ile taranarak elde edilen E-I eğrilerinden R_p değerleri hesaplandı.

Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi: Çalışma elektroduna uygulanan akımlara karşılık meydana gelen potansiyel değişimleri bir referans elektroda karşı ölçülerek akım potansiyel eğrileri elde edilir. Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve katodik yönde elde edilen polarizasyon eğrileri yarı logaritmik eşelde çizgiseldir ve doğrusal kısım korozyon potansiyeline ekstrapole edilirse her doğrunun kesişme noktası korozyon akımının logaritmasını verir. Buradan i_{kor} hesaplanır. Ancak, yöntemin güvenilir olabilmesi için doğrusal kısmın, korozyon potansiyelinden en az $40-50mV$ sonra başlaması ve akım en az 10 kat artıncaya kadar sürmesi gerekir. Çalışılan ortamlarda $E_{kor} \pm 250mV$ potansiyel aralığında akım potansiyel eğrileri elde edilerek kendi aralarında kıyaslandı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Bulgular

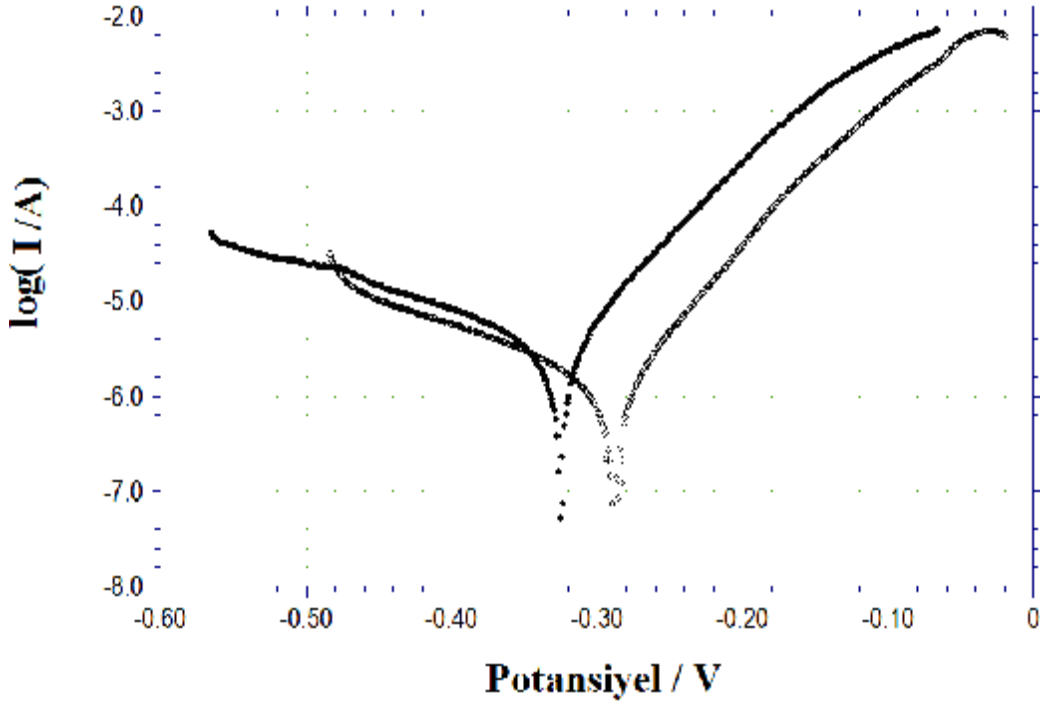
1 M HCl asit çözeltisi içinde bakır elektrotla elde edilen Nyquist diyagramı ile aynı ortama 1×10^{-4} M metiyonin (Met) eklenmesiyle elde edilen Nyquist diyagramı birlikte Şekil 4.1. de verilmiştir. Met içermeyen ortamda elde edilen 430 ohm luk polarizasyon direnci (R_p) değeri ortama 1×10^{-4} M Met eklenmesi ile 1461 ohm a yükselmiştir. Şekil 4.1. de görüldüğü gibi ortama Met eklenmesiyle Nyquist diyagramında yüksek frekans bölgesinde kapasitif lup, düşük frekans bölgesinde Warburg impedansı oluşmuştur.



Şekil 4.1. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (●), 1M HCl+ 1×10^{-4} M Met çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (○).

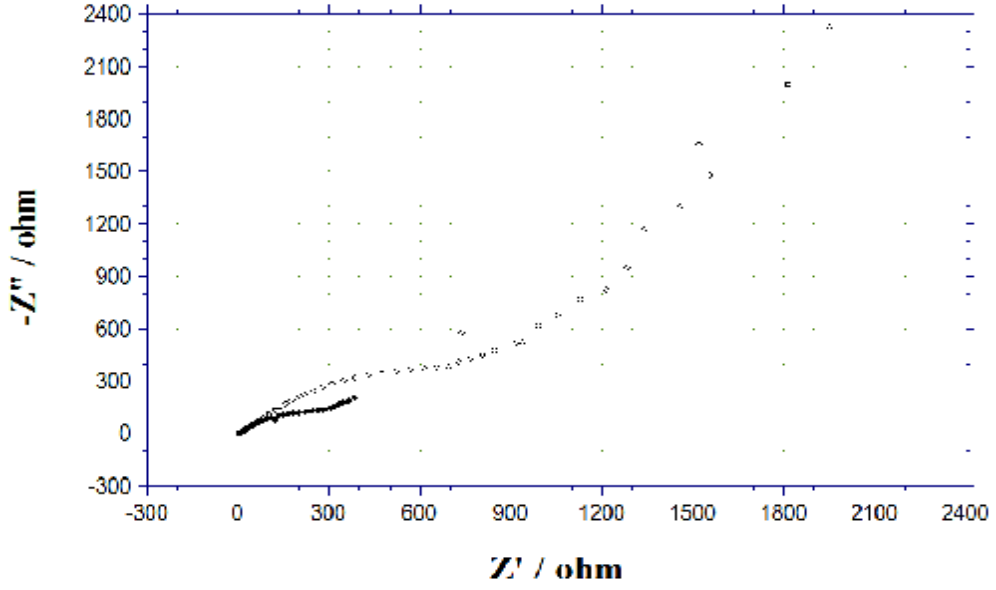
1 M HCl çözeltisi içinde bakır elektrotla elde edilen akım potansiyel eğrisi ile aynı ortama 1×10^{-4} M metiyonin (Met) eklenmesiyle elde edilen akım potansiyel eğrisi birlikte Şekil 4.2. de verilmiştir. Ortamda Met bulunmadığı koşullarda sıfır akım potansiyeli -0.325 V, ortama Met eklenmesiyle sıfır akım potansiyeli -0.288 V tur. Ortama eklenen Met, inhibitörsüz ortamdaki sıfır akım potansiyelini 0.037 V daha pozitif değere kaydırarak yüzeyde belirli oranda koruma yapmıştır. Şekil 4.2 de

görüldüğü gibi Met katodik bölgede -0.352 V- -0,478 V potansiyel aralığında akım değerindeki azalma çok azken, anodik bölgede akım değerinde belirli oranda azalma görülmektedir.



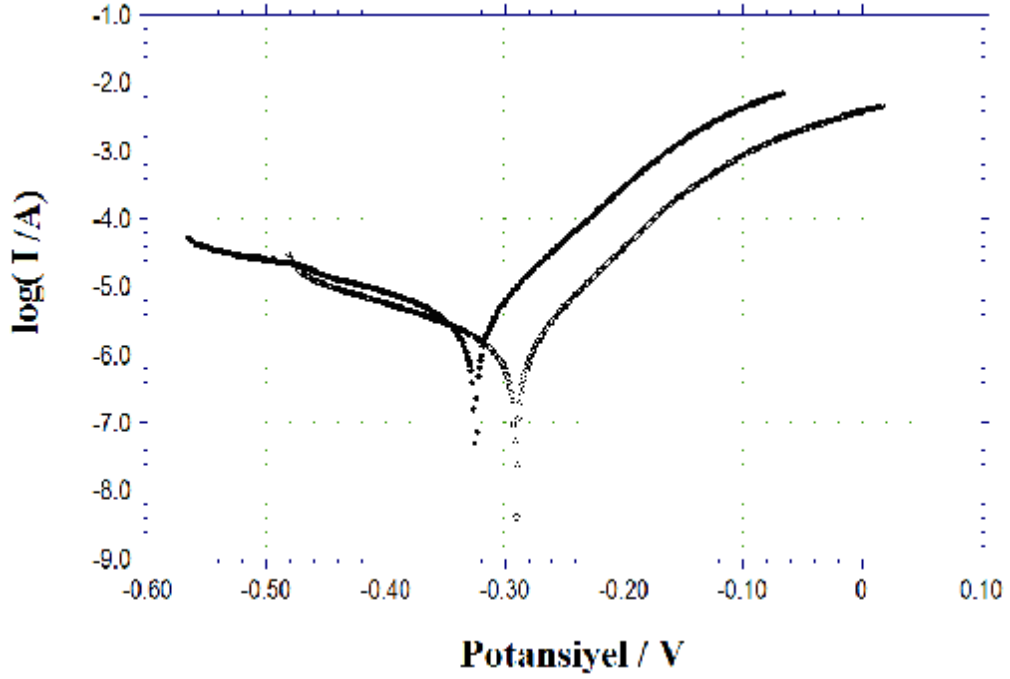
Şekil 4.2. 1M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(●),1 M HCl + 1×10^{-4} M Met çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(○).

1 M HCl çözeltisi içinde bakır elektrotla elde edilen Nyquist diyagramı ile aynı ortamda 5×10^{-4} M metiyonin (Met) eklenmesiyle elde edilen Nyquist diyagramı birlikte Şekil 4.3. de verilmiştir. Met içermeyen ortamda elde edilen 430 ohm luk polarizasyon direnci (R_p) değeri ortama Met eklenmesi ile 1545 ohm a yükselmiştir. Ortama Met eklenmesiyle Nyquist diyagramında yüksek frekans bölgesinde kapasitif lup, düşük frekans bölgesinde Warburg impedansı görülmektedir.



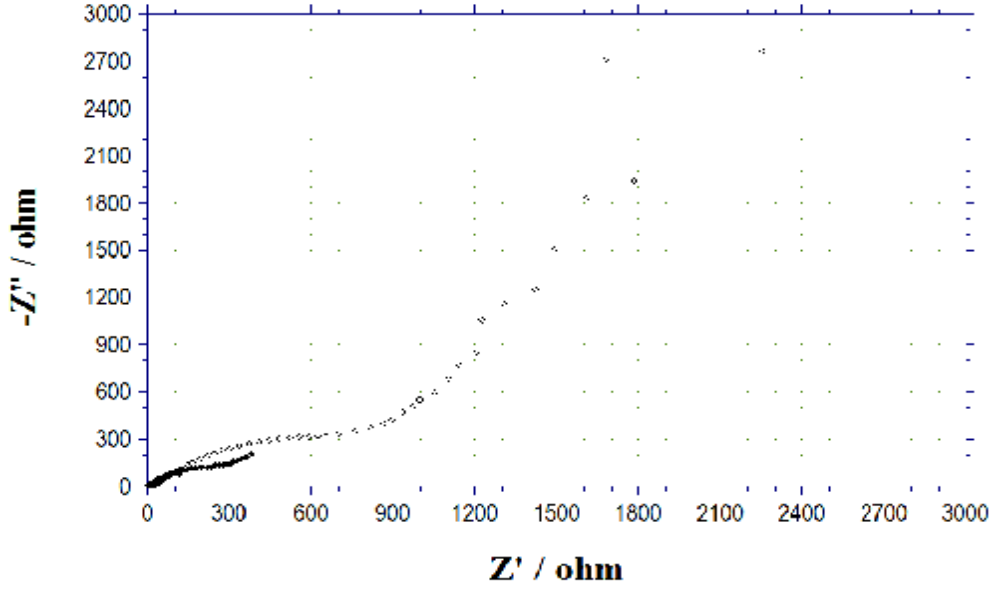
Şekil 4.3. 1M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (●), 1M HCl + 5×10^{-4} M Met çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (○).

1 M HCl çözeltisi içinde bakır elektrotla elde edilen akım potansiyel eğrisi ile aynı ortamda 5×10^{-4} M metiyonin (Met) eklenmesiyle elde edilen akım potansiyel eğrisi birlikte Şekil 4.4. de verilmiştir. Ortama Met eklenmesiyle sıfır akım potansiyeli -0.325 V tan, -0.290 V a kaymıştır. Ortama eklenen Met, inhibitörsüz ortamdaki sıfır akım potansiyeli 0.035 V daha pozitif değere kaydırarak yüzeyde belirli oranda koruma yaptığı görülmektedir. Şekil 4.4. de görüldüğü gibi Met katodik bölgede akım değerindeki azalma 1×10^{-4} M Met e göre daha azken, anodik bölgede akım değerinde belirli oranda azalma görülmektedir.



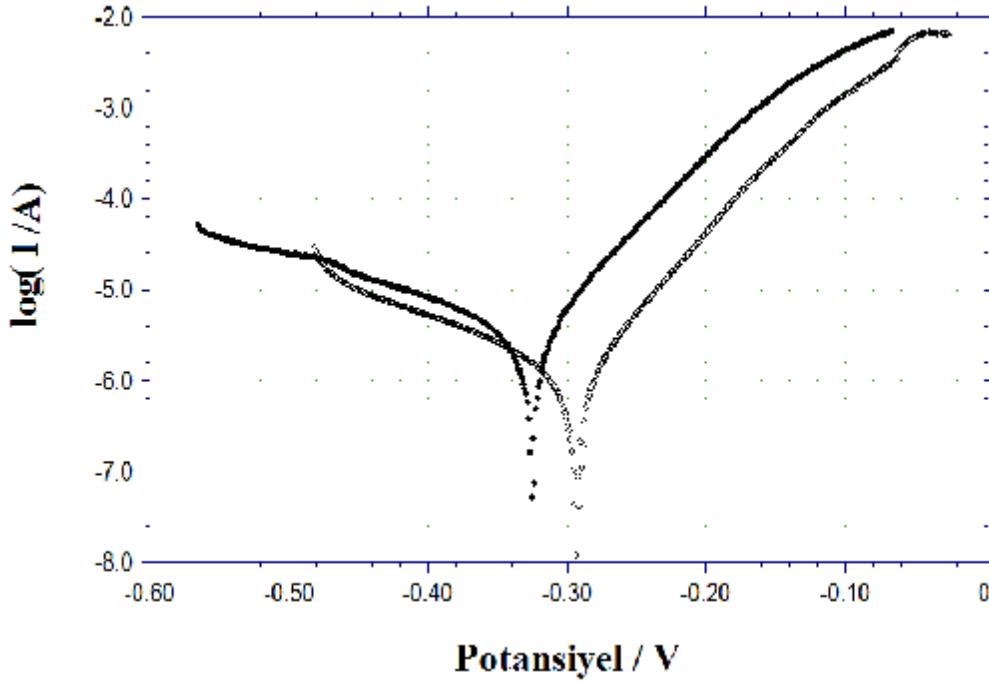
Şekil 4.4. 1M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(●),1 M HCl + 5×10^{-4} M Met çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(o).

1 M HCl çözeltisi içinde bakır elektrotla elde edilen Nyquist diyagramı ile aynı ortamda 1×10^{-3} M metiyonin (Met) eklenmesiyle elde edilen Nyquist diyagramı birlikte Şekil 4.5. de verilmiştir. Met içermeyen ortamda elde edilen 430 ohm luk polarizasyon direnci (R_p) değeri ortama Met eklenmesi ile 1664 ohm a yükselmiştir. Ortama Met eklenmesiyle Nyquist diyagramında yüksek frekans bölgesinde kapasitif lup, düşük frekans bölgesinde Warburg impedansı görülmektedir.



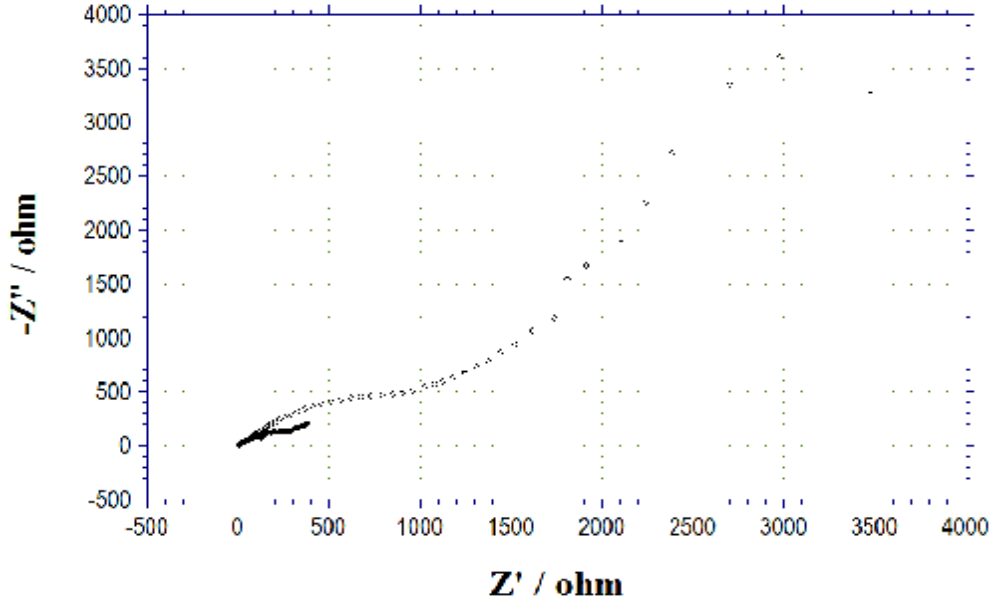
Şekil 4.5. 1M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (●), 1M HCl + 1×10^{-3} M Met çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (○).

1 M HCl çözeltisi içinde bakır elektrotla elde edilen akım potansiyel eğrisi ile aynı ortamda 1×10^{-3} M metiyonin (Met) eklenmesiyle elde edilen akım potansiyel eğrisi birlikte Şekil 4.6. da verilmiştir. Ortamda Met bulunmadığı koşullarda ölçülen sıfır akım potansiyeli -0.325 V iken Met eklenmesiyle sıfır akım potansiyeli -0.293 V olmuştur. İnhibitörsüz ortamdaki sıfır akım potansiyeli Met eklenmesiyle 0.032 V daha pozitif değere kaydırarak Met in yüzeyde belirli oranda koruma yaptığı görülmektedir. Çalışılan potansiyel aralığında Şekil 4.6. da görüldüğü gibi Met katodik bölgede akım değerindeki azalma çok azken, anodik bölgede akım değerinde belirli oranda azalma görülmektedir.



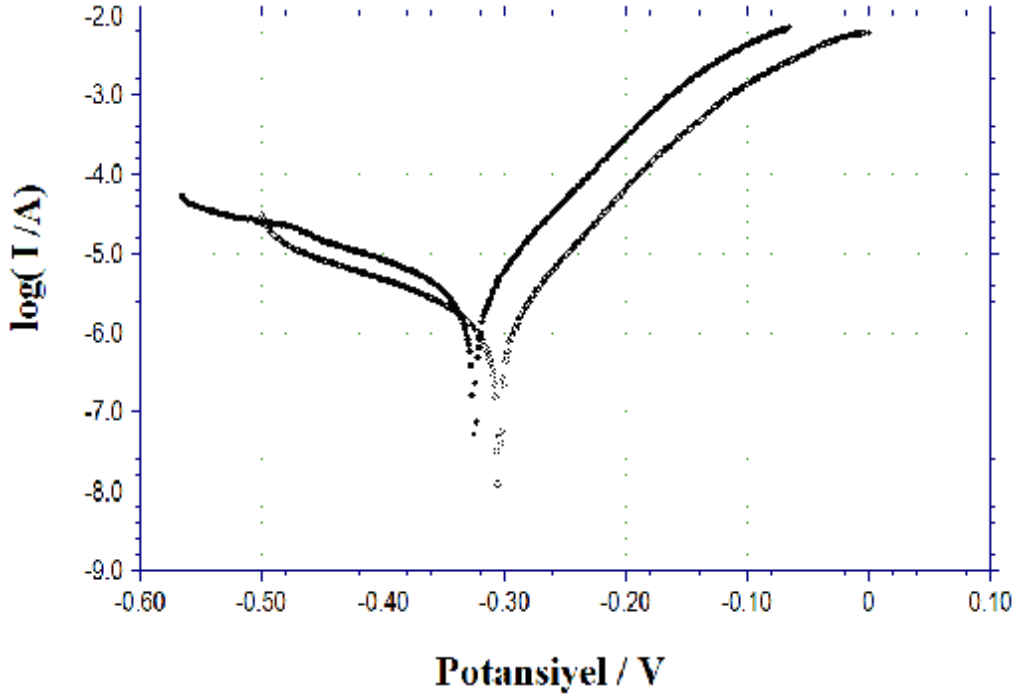
Şekil 4.6. 1M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(●),1 M HCl + 1×10^{-3} M Met çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(○).

1 M HCl çözeltisi içinde bakır elektrotla elde edilen Nyquist diyagramı ile aynı ortamda 5×10^{-3} M metiyonin (Met) eklenmesiyle elde edilen Nyquist diyagramı birlikte Şekil 4.7. de verilmiştir. Met içermeyen ortamda elde edilen 430 ohm luk polarizasyon direnci (R_p) değeri ortama Met eklenmesi ile 2010 ohm a yükselmiştir. Ortama Met eklenmesiyle Nyquist diyagramında yüksek frekans bölgesinde kapasitif lup, düşük frekans bölgesinde Warburg impedansı görülmektedir.



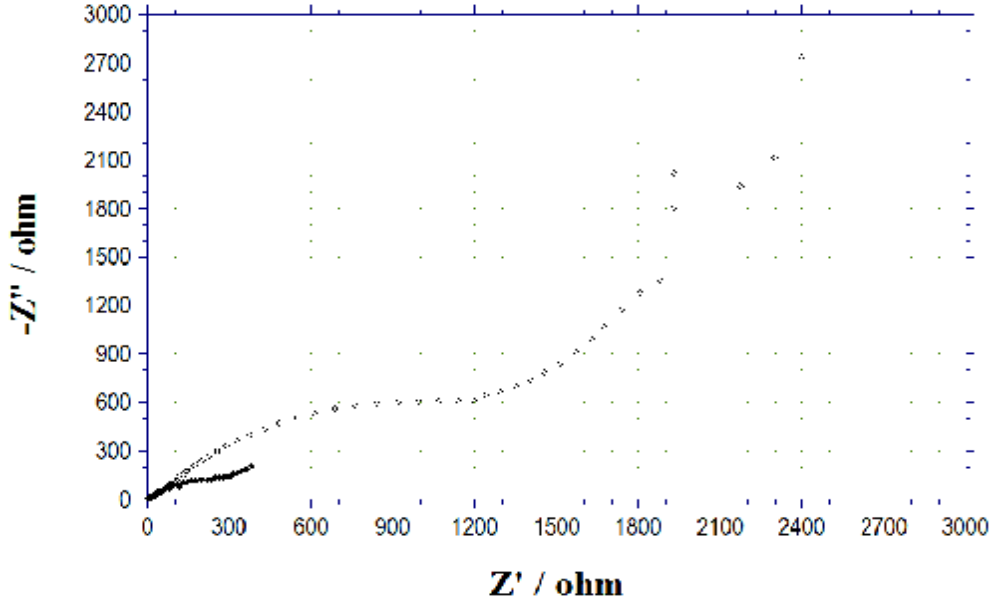
Şekil 4.7. 1M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (●), 1M HCl + 5×10^{-3} M Met çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (○).

1 M HCl çözeltisi içinde bakır elektrotla elde edilen akım potansiyel eğrisi ile aynı ortamda 5×10^{-3} M metiyonin (Met) eklenmesiyle elde edilen akım potansiyel eğrisi birlikte Şekil 4.8. de verilmiştir. Ortamda Met bulunmadığı koşullarda sıfır akım potansiyeli -0.325 V, Met eklenmesiyle sıfır akım potansiyeli -0.305 V tur. Met, inhibitörsüz ortamdaki sıfır akım potansiyeli 0.02 V daha pozitif değere kaydırarak yüzeyde belirli oranda koruma yapmıştır. Çalışılan potansiyel aralığında Şekil 4.8. de görüldüğü gibi Met hem katodik bölgede hemde anodik bölgede akım değerlerinde belirli oranda azalma görülmektedir.



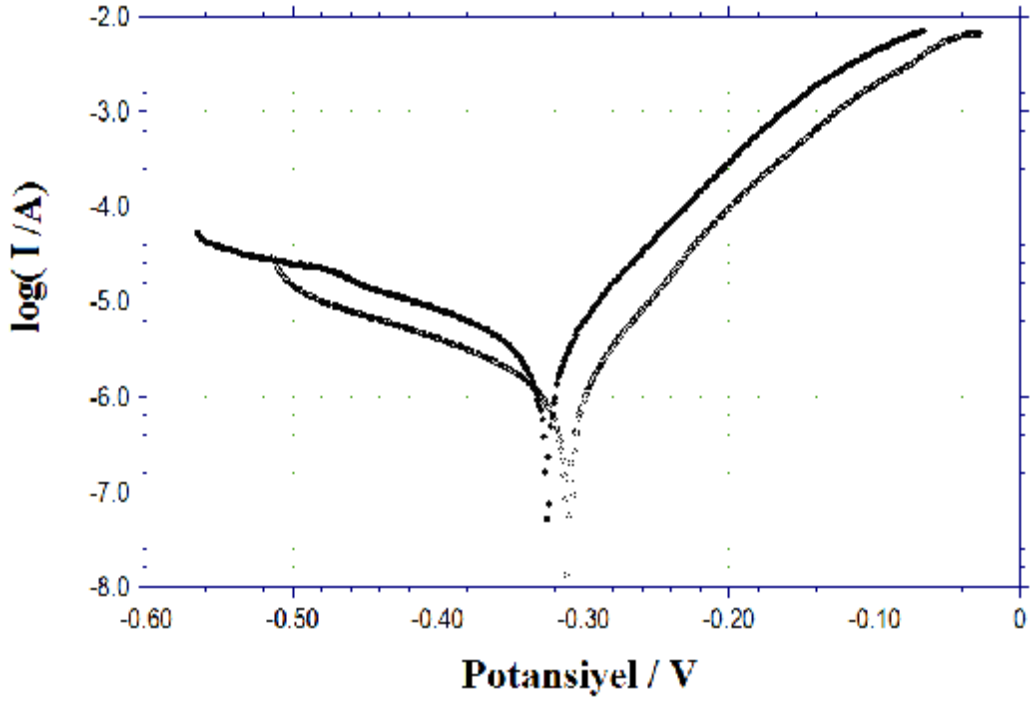
Şekil 4.8. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(●),1 M HCl + 5×10^{-3} M Met çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(o).

1 M HCl çözeltisi içinde bakır elektrotla elde edilen Nyquist diyagramı ile aynı ortamda 1×10^{-2} M metiyonin (Met) eklenmesiyle elde edilen Nyquist diyagramı birlikte Şekil 4.9. da verilmiştir. Met içermeyen ortamda elde edilen 430 ohm luk polarizasyon direnci (R_p) değeri ortama Met eklenmesi ile 2400 ohm a yükselmiştir. Met eklenmesiyle Nyquist diyagramında yüksek frekans bölgesinde kapasitif lup, düşük frekans bölgesinde Warburg impedansı oluşmuştur.



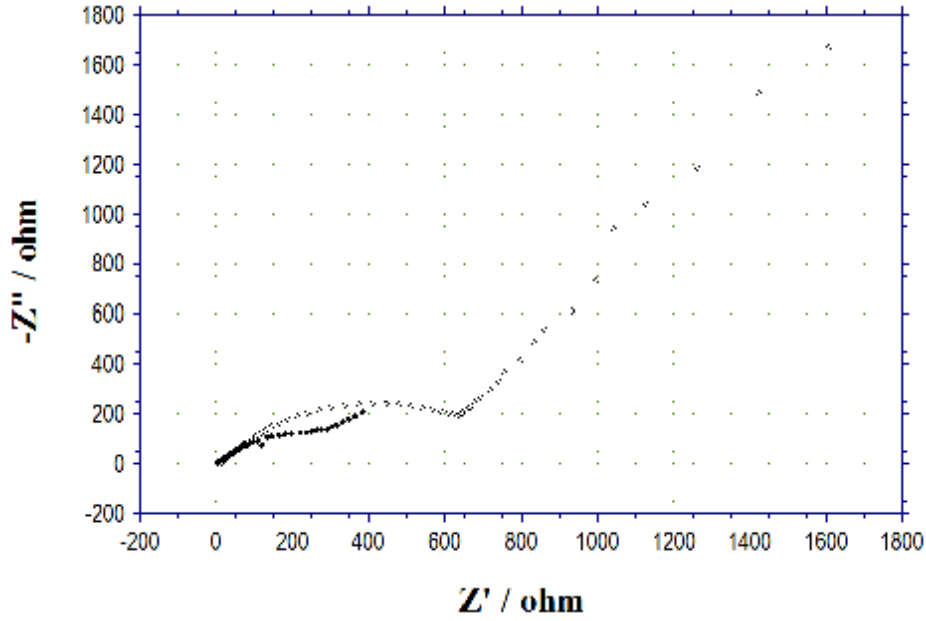
Şekil 4.9. 1M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (●), 1M HCl + 1×10^{-2} M Met çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (○).

1 M HCl çözeltisi içinde bakır elektrotla elde edilen akım potansiyel eğrisi ile aynı ortamda 1×10^{-2} M metiyonin (Met) eklenmesiyle elde edilen akım potansiyel eğrisi birlikte Şekil 4.10. da verilmiştir. Ortamda Met bulunmadığı koşullarda ölçülen sıfır akım potansiyeli -0.325 V, Met eklenmesiyle sıfır akım potansiyeli -0.311 V tur. Met, inhibitörsüz ortamdaki sıfır akım potansiyeli 0.014 V daha pozitif değere kaydırarak yüzeyde belirli oranda koruma yapmıştır. Çalışılan potansiyel aralığında Şekil 4.10. da görüldüğü gibi Met hem anodik hem de katodik bölgede akım değerleri belirli ölçüde azalmıştır.



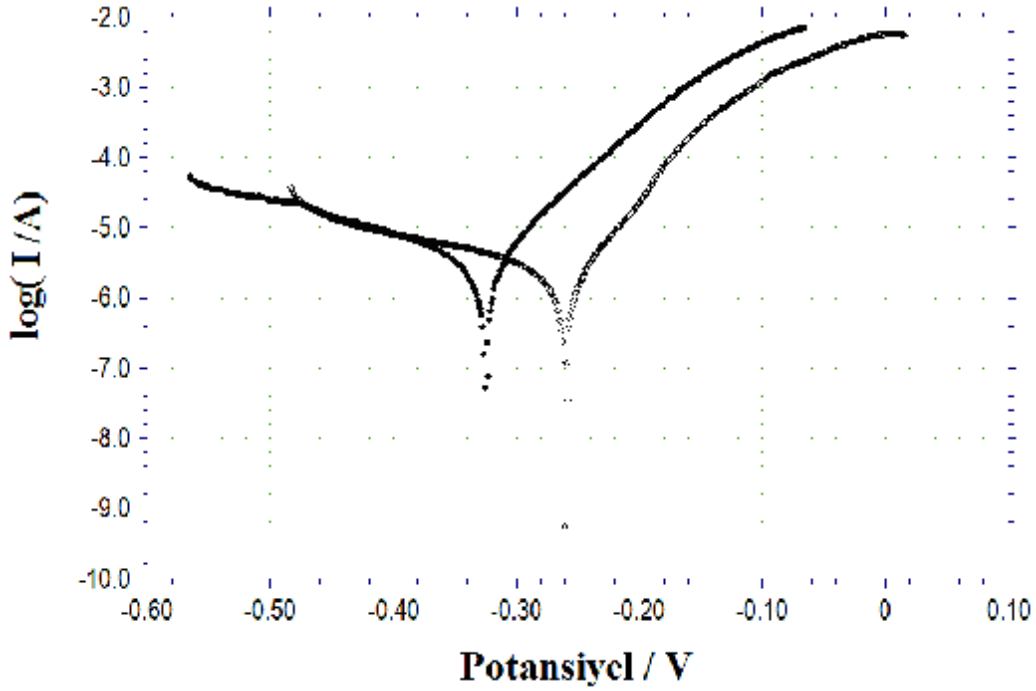
Şekil 4.10. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(●),1 M HCl + 1×10^{-2} M Met çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(o).

1 M HCl çözeltisi içinde bakır elektrotla elde edilen Nyquist diyagramı ile aynı ortamda 1×10^{-4} M sistin (Cys-Cys) eklenmesiyle elde edilen Nyquist diyagramı birlikte Şekil 4.11. de verilmiştir. Cys-Cys içermeyen ortamda elde edilen 430 ohm luk polarizasyon direnci (R_p) değeri ortama Cys-Cys eklenmesi ile 1117 ohm a yükselmiştir. Şekil 4.11 deki Nyquist diyagramında yüksek frekans bölgesinde kapasitif lup, düşük frekans bölgesinde Warburg impedansı görülmektedir.



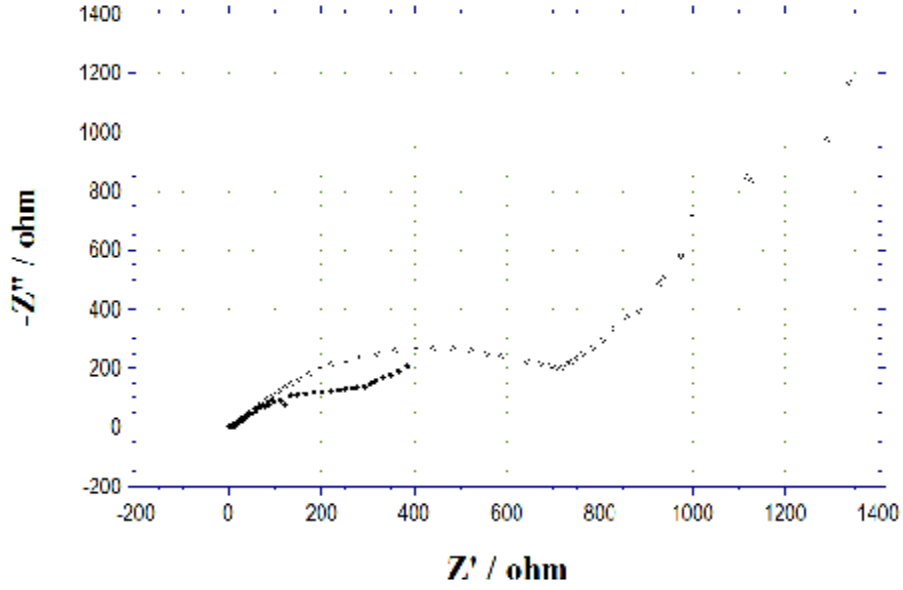
Şekil 4.11. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (●), 1 M HCl + 1×10^{-4} M Cys-Cys çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (○).

1 M HCl çözeltisi içinde bakır elektrotla elde edilen akım potansiyel eğrisi ile aynı ortamda 1×10^{-4} M sistin (Cys-Cys) eklenmesiyle elde edilen akım potansiyel eğrisi birlikte Şekil 4.12. de verilmiştir. Ortamda Cys-Cys bulunmadığı koşullarda ölçülen sıfır akım potansiyeli -0.325 V, Cys-Cys eklenmesiyle sıfır akım potansiyeli -0.258 V tur. Cys-Cys, inhibitörsüz ortamdaki sıfır akım potansiyeli 0.067 V daha pozitif değere kaydırarak yüzeyde belirli oranda koruma yapmıştır. Çalışılan potansiyel aralığında Şekil 4.12. de görüldüğü gibi Cys-Cys katodik bölgede akım değerinde bir değişiklik olmazken, anodik bölgede akım değerinde belirli oranda azalma görülmektedir.



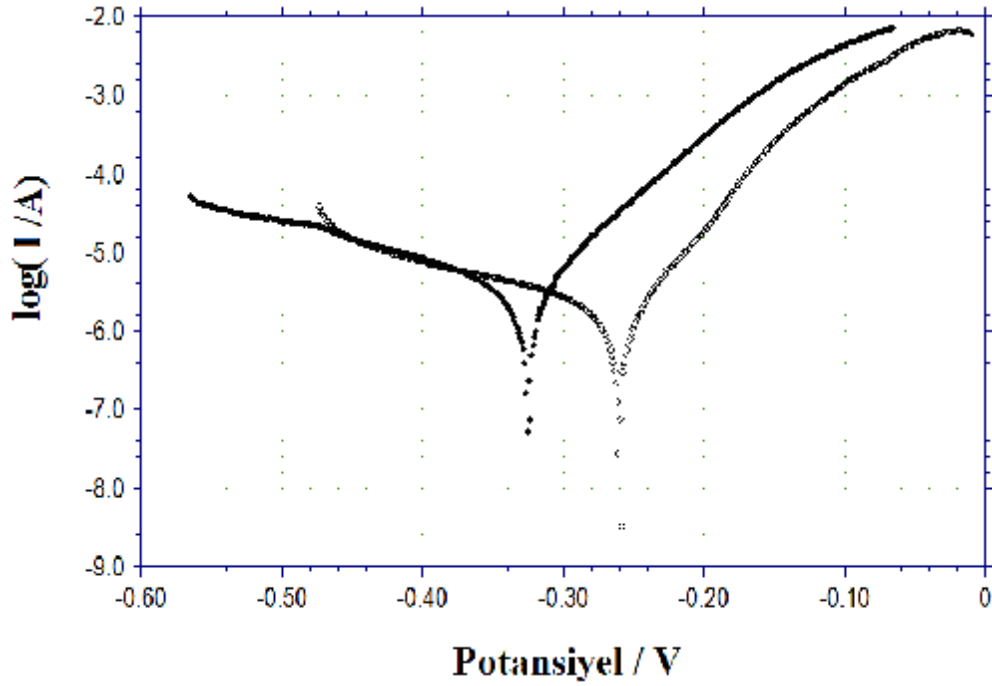
Şekil 4.12. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(●), 1 M HCl + 1×10^{-4} M Cys-Cys çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(○).

1 M HCl çözeltisi içinde bakır elektrotla elde edilen Nyquist diyagramı ile aynı ortamda 5×10^{-4} M sistin (Cys-Cys) eklenmesiyle elde edilen Nyquist diyagramı birlikte Şekil 4.13. de verilmiştir. Cys-Cys içermeyen ortamda elde edilen 430 ohm luk polarizasyon direnci (R_p) değeri ortama Cys-Cys eklenmesi ile polarizasyon direnci 1138 ohm a yükselmiştir. Ortama Cys-Cys eklenmesiyle Nyquist diyagramında yüksek frekans bölgesinde kapasitif lup, düşük frekans bölgesinde Warburg impedansı görülmektedir.



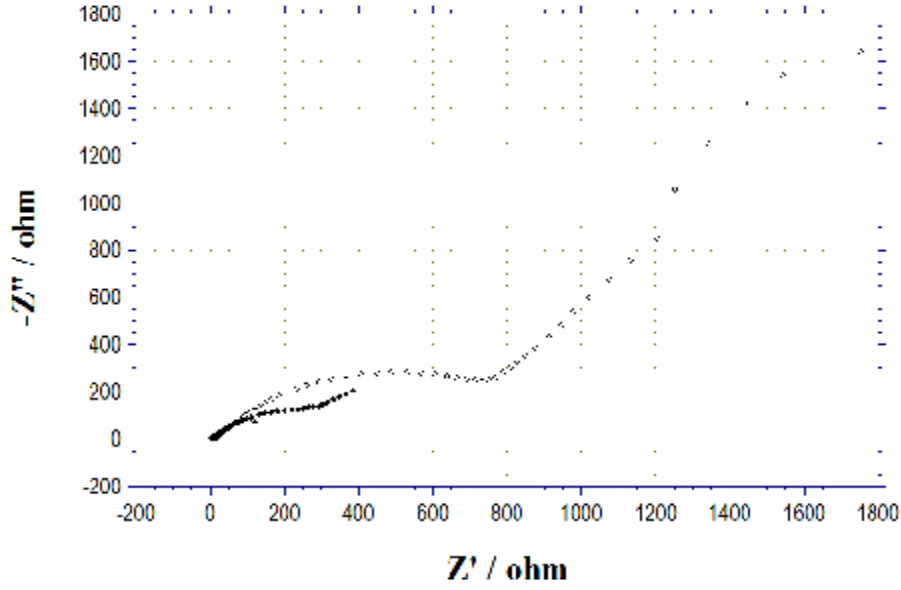
Şekil 4.13. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (●), 1 M HCl + 5×10^{-4} M Cys-Cys çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (○).

1 M HCl çözeltisi içinde bakır elektrotla elde edilen akım potansiyel eğrisi ile aynı ortamda 5×10^{-4} M sistin (Cys-Cys) eklenmesiyle elde edilen akım potansiyel eğrisi birlikte Şekil 4.14. de verilmiştir. Ortamda Cys-Cys bulunmadığı koşullarda sıfır akım potansiyeli -0.325 V, ortama Cys-Cys eklenmesiyle sıfır akım potansiyeli -0.260 V a kaymıştır. Cys-Cys çözeltisi, inhibitörsüz ortamdaki sıfır akım potansiyelini 0.065 V daha pozitif değere kaydırarak yüzeyde belirli oranda koruma yapmıştır. Çalışılan potansiyel aralığında Şekil 4.14. de görüldüğü gibi Cys-Cys katodik bölgede akım değerinde bir değişikliğe neden olmazken, anodik bölgede akım değerinde belirli oranda azalmaya neden olmuştur.



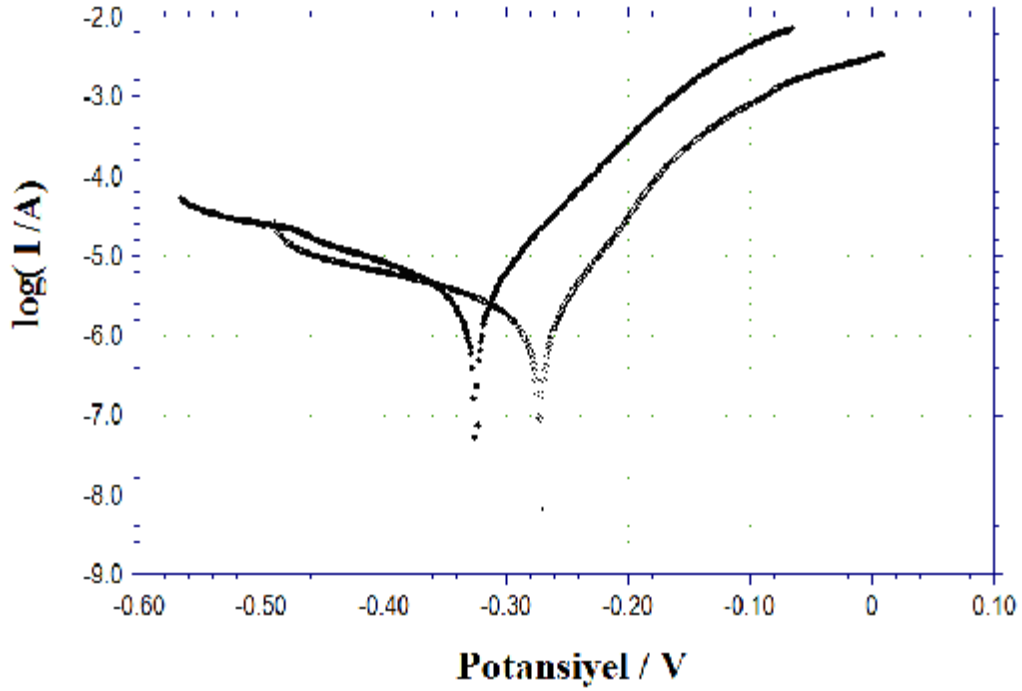
Şekil 4.14. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(●),1 M HCl + 5×10^{-4} M Cys-Cys çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(○).

1 M HCl çözeltisi içinde bakır elektrotla elde edilen Nyquist diyagramı ile aynı ortamda 1×10^{-3} M sistin (Cys-Cys) eklenmesiyle elde edilen Nyquist diyagramı birlikte Şekil 4.15. de verilmiştir. Cys-Cys içermeyen ortamda elde edilen 430 ohm luk polarizasyon direnci (R_p) değeri ortama Cys-Cys eklenmesi ile 1476 ohm a yükselmiştir. Şekil 4.15. deki Nyquist diyagramında yüksek frekans bölgesinde kapasitif lup, düşük frekans bölgesinde Warburg impedansı görülmektedir.



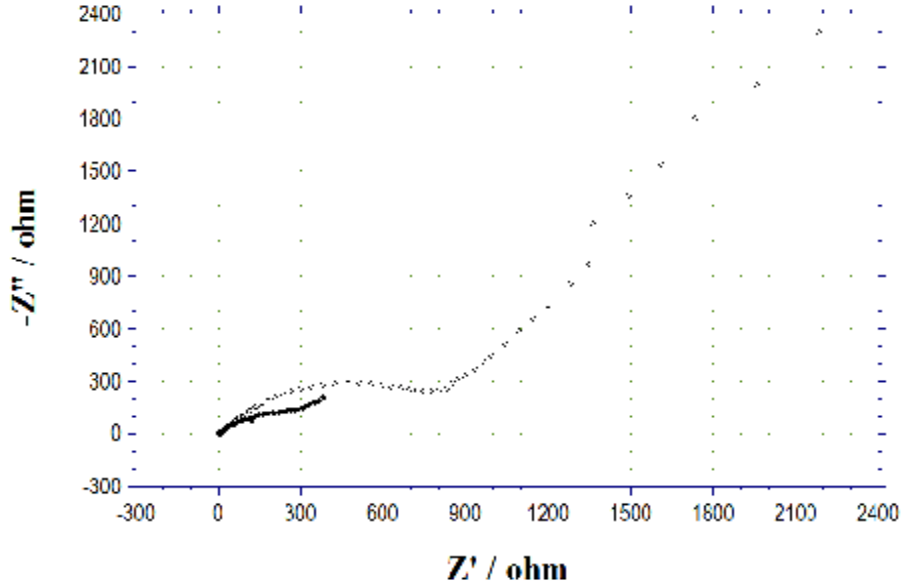
Şekil 4.15. 1M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı(●), 1 M HCl+ 1×10^{-3} M Cys-Cys çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (○).

1 M HCl çözeltisi içinde bakır elektrotla elde edilen akım potansiyel eğrisi ile aynı ortamda 1×10^{-3} M sistin (Cys-Cys) eklenmesiyle elde edilen akım potansiyel eğrisi birlikte Şekil 4.16. da verilmiştir. Ortamda Cys-Cys bulunmadığı koşullarda ölçülen sıfır akım potansiyeli -0.325 V, Cys-Cys eklenmesiyle sıfır akım potansiyeli -0.271 V tur. Cys-Cys, inhibitörsüz ortamdaki sıfır akım potansiyeli 0.054 V daha pozitif değere kaydırarak yüzeyde belirli oranda koruma yapmıştır. Şekil 4.16. de görüldüğü gibi katodik bölgede -0.369 V - -0.489 V potansiyel aralığında akım değerindeki azalma çok azken, anodik bölgede ise akım değerinde azalma oldukça belirgindir.



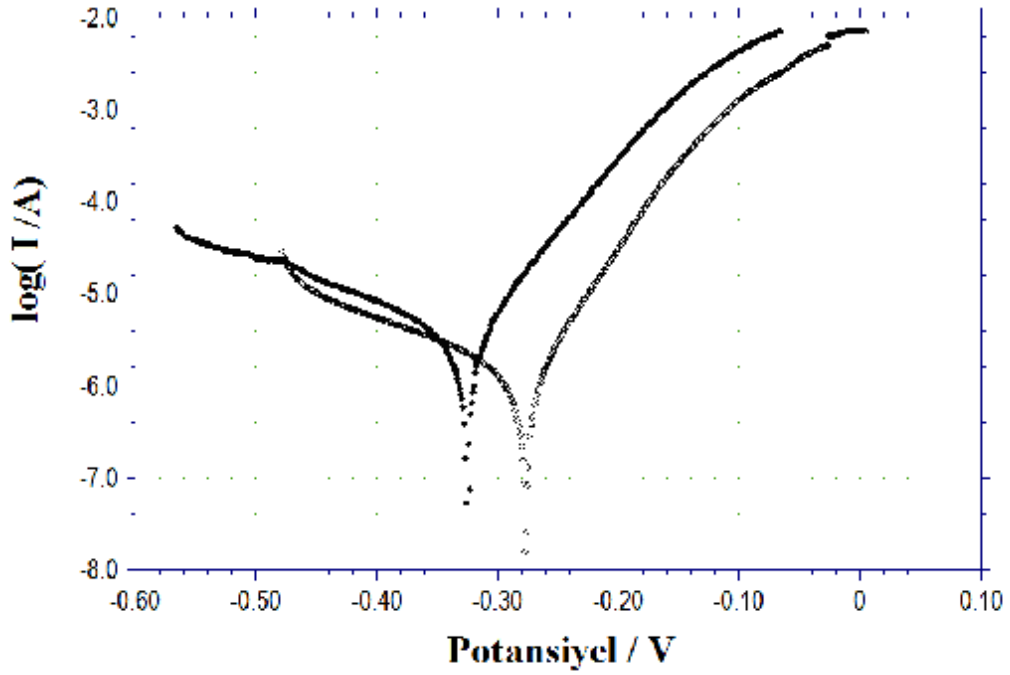
Şekil 4.16. 1M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(●), 1 M HCl+ 1×10^{-3} M Cys-Cys çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi(○).

1 M HCl çözeltisi içinde bakır elektrotla elde edilen Nyquist diyagramı ile aynı ortamda 5×10^{-3} M sistin (Cys-Cys) eklenmesiyle elde edilen Nyquist diyagramı birlikte Şekil 4.17. de verilmiştir. Cys-Cys içermeyen ortamda elde edilen 430 ohm luk polarizasyon direnci (R_p) değeri ortama Cys-Cys eklenmesi ile 1599 ohm a yükselmiştir. Şekil 4.17 de görüldüğü gibi Nyquist diyagramında yüksek frekans bölgesinde kapasitif lup, düşük frekans bölgesinde Warburg impedansı oluşmuştur.



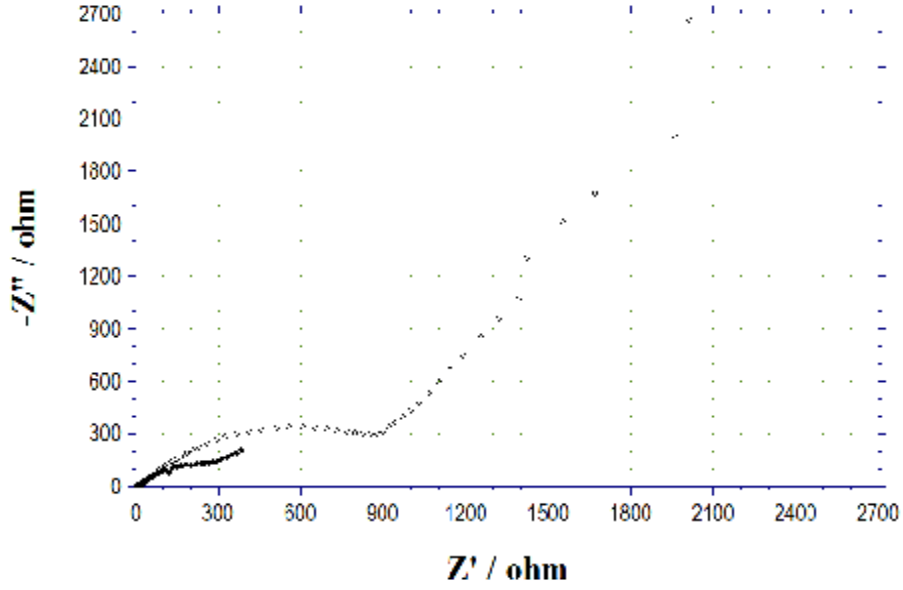
Şekil 4.17. 1M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (●), 1M HCl+ 5×10^{-3} M Cys-Cys çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (○).

1 M HCl çözeltisi içinde bakır elektrotla elde edilen akım potansiyel eğrisi ile aynı ortamda 5×10^{-3} M sistin (Cys-Cys) eklenmesiyle elde edilen akım potansiyel eğrisi birlikte Şekil 4.18. de verilmiştir. Ortamda Cys-Cys bulunmadığı koşullarda ölçülen sıfır akım potansiyeli -0.325 V iken, Cys-Cys eklenmesiyle sıfır akım potansiyeli -0.277 V olmuştur. Cys-Cys, inhibitörsüz ortamdaki sıfır akım potansiyeli 0.048 V daha pozitif değere kaydırarak yüzeyde belirli oranda koruma yaptığı görülmektedir. Çalışılan potansiyel aralığında Şekil 4.18. de görüldüğü gibi Cys-Cys katodik bölgede akım değerindeki azalma çok azken, anodik bölgede akım değerinde belirli oranda azalma görülmektedir.



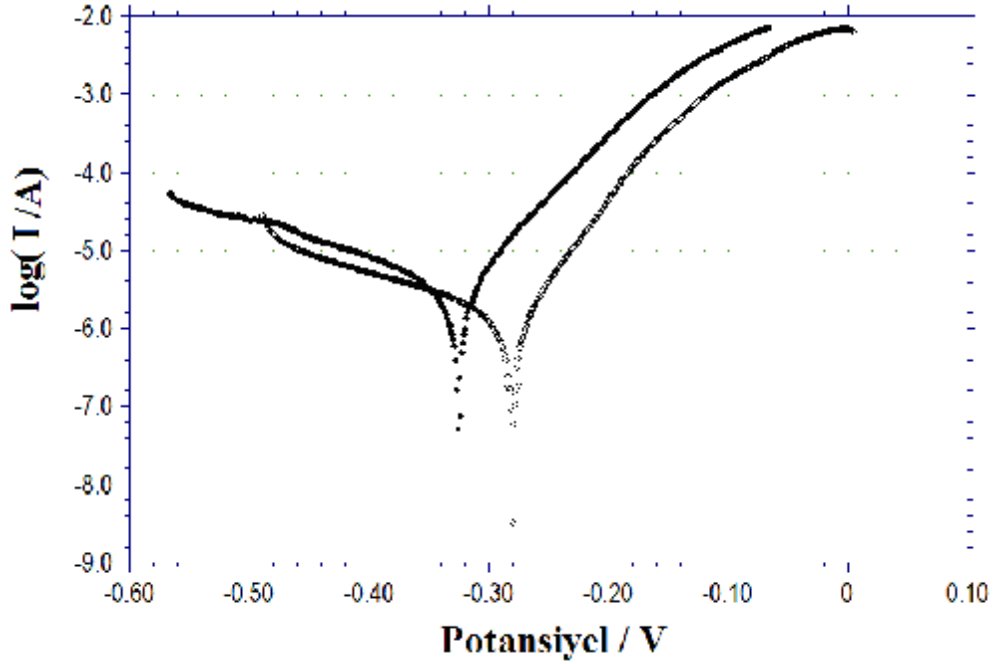
Şekil 4.18. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi (●), 1M HCl+ 5×10^{-3} M Cys-Cys çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi (○).

1 M HCl çözeltisi içinde bakır elektrotla elde edilen Nyquist diyagramı ile aynı ortamda 1×10^{-2} M sistin (Cys-Cys) eklenmesiyle elde edilen Nyquist diyagramı birlikte Şekil 4.19. da verilmiştir. Cys-Cys içermeyen ortamda elde edilen 430 ohm luk polarizasyon direnci (R_p) değeri ortama Cys-Cys eklenmesi ile 2031 ohm a yükselmiştir. Ortama Cys-Cys eklenmesiyle Nyquist diyagramında yüksek frekans bölgesinde kapasitif lup, düşük frekans bölgesinde Warburg impedansı görülmektedir.



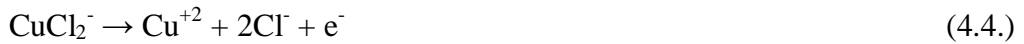
Şekil 4.19. 1M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (●), 1M HCl+ 1×10^{-2} M Cys-Cys çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramı (○).

1 M HCl çözeltisi içinde bakır elektrotla elde edilen akım potansiyel eğrisi ile aynı ortamda 1×10^{-2} M sistin (Cys-Cys) eklenmesiyle elde edilen akım potansiyel eğrisi birlikte Şekil 4.20. de verilmiştir. Ortamda Cys-Cys bulunmadığı koşullarda ölçülen sıfır akım potansiyeli -0.325 V, 1M HCl içeren çözeltiye 1×10^{-2} M Cys-Cys eklenmesiyle sıfır akım potansiyeli -0.279 V tur. Cys-Cys çözeltisi, inhibitörsüz ortamdaki sıfır akım potansiyeli 0.046 V daha pozitif değere kaydırarak yüzeyde belirli oranda koruma yapmıştır. Çalışılan potansiyel aralığında Şekil 4.20. de görüldüğü gibi katodik bölgede akım değerindeki azalma çok azken, anodik bölgede akım değerinde belirli oranda azalma görülmektedir.



Şekil 4.20. 1 M HCl çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi (●), 1M HCl+ 1×10^{-2} M Cys-Cys çözeltisinde elde edilen E-I eğrisi (○).

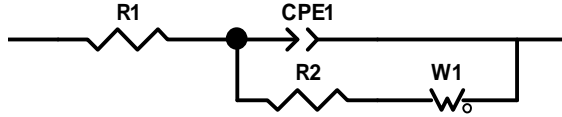
HCl asit ortamında bakırın çözünme mekanizması aşağıdaki gibi önerilmiştir (Da-Quan Zhang ve ark., 2009).



Ortama eklenen inhibitörler bu çözünmeyi yavaşlatarak bakır korozyonundan korumaktadır.

Inhibitör etkinliği araştırılan farklı derişimlerdeki Met ve Cys-Cys in HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramlarında görüldüğü gibi yüksek frekans

bölgesinde kapasitif lup, düşük frekans bölgesinde Warburg impedansı oluşmuştur. Yüksek frekans bölgesinde oluşan lupun kapanmaması yüzeyde sıkı bir filmin oluştuğunu ve iyonların bu filmten metal yüzeyine difüzyonunun zorlaştığını göstermektedir. Bakır elektrot için 1 M HCl çözeltisinde elde edilen eğriler için önerilen elektriksel eşdeğer devre Şekil 4.21. de gösterilmiştir.



Şekil 4.21. Elektriksel eşdeğer devre diyagramı

Bu devrede, CPE₁: sabit faz element, R₁: çözelti direnci, R₂: polarizasyon direnci, W₁: Warburg impedansı temsil etmektedir.

Lineer polarizasyon ölçümleri ile elde edilen polarizasyon direnci değerleri, impedans ölçümleriyle elde edilen değerler ile paralellik göstermiştir. Lineer polarizasyon yöntemleriyle belirlenen polarizasyon direnci (R_p) değerleri ve bu değerler kullanılarak elde edilen yüzde inhibitör etkinliği (%İE) Çizelge 4.1. de verilmiştir.

Polarizasyon ölçümlerinden Met ve Cys-Cys inhibitörlerinin yüzde etkinliği aşağıda verildiği gibi hesaplanmıştır.

$$\text{İE}(\%) = [(R_p - R_p')/R_p] \times 100 \quad (4.5.)$$

Burada R_p ve R_p' sırası ile bakır elektrotun inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlardaki polarizasyon dirençleridir.

Bakırın 1 M HCl çözeltisi içindeki korozyon davranışı üzerine inhibitör etkileri Met ve Cys-Cys in özellikle 1x10⁻² M derişimde erkin inhibitör olarak davrandıkları görülmektedir. İnhibitör etkinliği ise Met > Cys-Cys şeklindedir.

Çizelge 4.1. Farklı derişimlerde Met ve Cys-Cys içeren ve içermeyen 1 M HCl çözeltisi içinde bakır elektrot ile elde edilen R_p ve %İE değerleri

Met Konsantrasyon(M)	R_p (Ω)	%İE	Cys-Cys Konsantrasyon(M)	R_p (Ω)	%İE
0	430	-	0	430	-
1×10^{-4}	1461	70.6	1×10^{-4}	1117	61.1
5×10^{-4}	1545	72.2	5×10^{-4}	1138	62.2
1×10^{-3}	1664	74.2	1×10^{-3}	1476	70.9
5×10^{-3}	2010	78.6	5×10^{-3}	1599	73.1
1×10^{-2}	2400	82.1	1×10^{-2}	2031	78.8

Bulgular kısmında verilen Met ve Cys-Cys inhibitörlerinin farklı derişimlerindeki 1 M HCl çözeltisi içinde bakır elektrotla elde edilen akım potansiyel eğrilerinde görüldüğü gibi özellikle yüksek derişimlerde hem anodik hemde katodik bölgelerde akım değerlerinde azalma görülmektedir. Anodik ve katodik bölgelerde inhibitör eklenmesiyle akım değerlerinin azalması her iki bölgede de adsorpsiyon gerçekleştiğini göstermektedir.

Elde edilen veriler çalışılan her iki molekülün yüzeye adsorplandığını göstermektedir. Her iki molekül için de inhibitör derişimi arttıkça hem polarizasyon direnci hem de yüzde inhibitör etkinliği artmaktadır. Bu sonuçlar artan derişimle yüzeyin daha fazla kapandığını göstermektedir.

Amino asitler moleküler formlarının yanı sıra asit çözeltisinde protonlanmış halde de bulunabilirler. Protonlanma NH_2 grubu üzerinde gerçekleşir. İnhibitörlerin adsorpsiyonu amino asitlerin hem protonlanmış haliyle hem de moleküler haliyle gerçekleşebilir(Özcan ve ark., 2008). Adsorpsiyon, protonlanmış tür için N üzerindeki pozitif yük ile metal yüzeyindeki negatif yükler arasında elektrostatik çekim sonucunda oluşurken, moleküler tür için S kükürt atomu üzerindeki serbest elektronlarını metal yüzeyi ile ortaklaşa kullanarak gerçekleşmektedir.

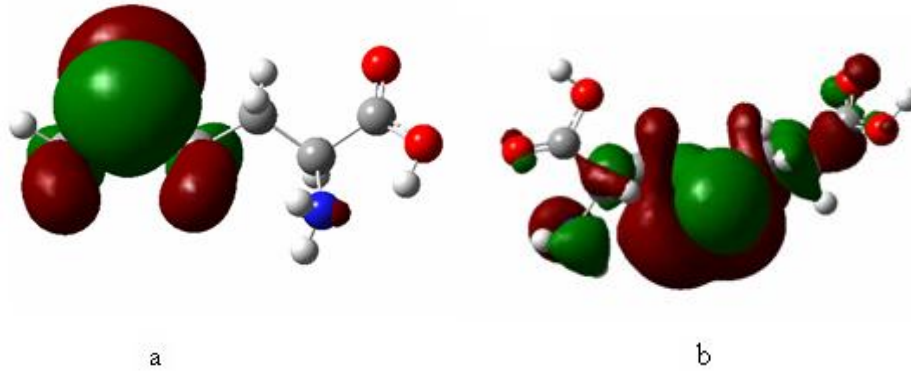
Organik inhibitörler, adsorpsiyon için genellikle reaksiyon merkezi olarak kabul edilen en az bir elektron verici grup içeren bileşiklerdir. Sınır orbital teorisi inhibitör molekülünün adsorpsiyon merkezlerini belirlemede kullanılabilir. En kolay elektron transferi için adsorpsiyon, molekülün yerel bir özelliği olan yumuşaklığının en yüksek değere sahip olduğu kısmından olmalıdır. Bir nükleofil ya da bir elektrofil gibi davranan inhibitör molekülü için yerel yumuşaklık sırasıyla (Özcan, 2005):

$$\tilde{\sigma} = \sigma\rho\text{HOMO} \quad (4.6.)$$

$$\tilde{\sigma} = \sigma\rho\text{LUMO} \quad (4.7.)$$

bağıntısı ile verilir. Burada ρHOMO ve ρLUMO sınır orbitallerinin normalize edilmiş elektron yoğunluklarıdır. Bir inhibitörde olası adsorpsiyon merkezlerini bulmak için elektronik yoğunluğun uzaysal dağılımının bilinmesi gerekmektedir(Özcan, 2005).

Met ve Cys-Cys moleküllerinin en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) elektronik yoğunluk dağılımlarının resimleri Şekil 4.22 de verilmiştir. Şekil 4.22 de görüldüğü gibi Met ve Cys-Cys için HOMO yoğunluğun en yüksek değeri kükürt (S) atomu civarındadır. Bu da metal ile inhibitör arasındaki adsorpsiyonun S atomu üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.22. Met ve Cys-Cys moleküllerinin HOMO elektronik yoğunluk dağılımlarının resimleri a) Metiyonin (Met) b) Sistin (Cys-Cys)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bakırın farklı derişimlerde Met ve Cys-Cys içeren HCl çözeltisindeki elektrokimyasal davranışı araştırılmıştır. Deneysel veriler sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- 1) Bakırın 1M HCl çözeltisi içindeki korozyon davranışı üzerine inhibitör etkisi araştırılan Met ve Cys-Cys özellikle 1×10^{-2} M derişiminde etkin birer inhibitör olarak davranmaktadır. İnhibitör etkinlikleri ise Met > Cys-Cys şeklinde değişmektedir.
- 2) Farklı derişimlerde elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde Met ve Cys-Cys in tüm derişimlerinde akım yoğunluklarını azalttığı görülmektedir. Akım düşüşleri anodik yönlerde gözlenmiştir.
- 3) Polarizasyon direnci (R_p) değerleri çalışılan derişimlerde 1×10^{-4} M, 5×10^{-4} M, 1×10^{-3} M, 5×10^{-3} M, 1×10^{-2} M Met için sırasıyla 1461 ohm, 1545 ohm, 1664 ohm, 2010 ohm, 2400 ohm, Cys-Cys için sırasıyla 1117 ohm, 1138 ohm, 1476 ohm, 1599 ohm, 2031 ohm olarak bulunmuştur.
- 4) AC impedans ölçümleriyle, farklı derişimlerdeki Met ve Cys-Cys'in klorürlü ortamdaki bakır yüzeyine adsorbe olduğu ve polarizasyon direncini arttırdığı bulunmuştur.
- 5) Nyquist diyagramlarında yüksek frekans bölgesinde kapasitif lup, düşük frekans bölgesinde ise Warburg impedansı oluşmuştur. Düşük frekans bölgesinde oluşan Warburg impedans korozyon ürünlerinin metal yüzeyinde bir film oluşturduğunu göstermiştir.
- 6) Çalışılan inhibitör moleküllerinin HOMO elektronik yoğunluk dağılımlarına göre Met ve Cys-Cys için HOMO yoğunluğu kükürt (S) atomu civarındadır. Bu nedenle bakır (Cu) metali ile inhibitör arasındaki adsorbsiyonun kükürt (S) atomu üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- ABD-EL-NABEY, B., A., KHAMIS, E., RAMADAN, M., SH., EL-GINDY, A., 1996. Application of the Kinetic-Thermodynamic Model for Inhibition of Acid Corrosion of Steel by Inhibitors Containing Sulfur and Nitrogen. *Corrosion*, 52:671-679.
- A.B. SILVA, S.M.L. AGOSTINHO, O.E. BARCIA, G.G.O. CORDEIRO, E.D. ELIA, 2006. The effect of cysteine on the corrosion of 304L stainless steel in sulphuric acid, *Corrosion Science* 48 (2006) 3668–3674
- ANNA MARIA BECCARIA AND CRISTINA BERTOLOTTI, 1996. Inhibitory action of 3-trimethoxysilylpropanethiol-1 on copper corrosion in NaCl solutions, PII: s0013-4686(96)00357-x
- BENTISS, F., LAGRENEE, M., TRAISNEL, M., MERNARI, B., ELATTARI, H., 1999. 3,5-bis(n-hydroxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazoles and 3,5-bis(n-aminophenyl)-4-amino-1,2,4-triazoles: A New Class of Corrosion Inhibitors For Mild Steel in 1M HCl Medium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29: 1073-1078.
- ÇOBAN, K., 2006. Ketonik Bazlı Reçinelerle Paslanmaz Çelik Ve Bakırın Korozyonunun Önlenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi
- DA-QUAN ZHANG, LI-XIN GAO, GUO-DING ZHOU, 2004. Inhibition of copper corrosion by bis-(1-benzotriazolymethylene)- (2,5-thiadiazoly)-disulfide in chloride media, *Applied Surface Science* 225 (2004) 287–293
- DA-QUAN ZHANG, QI-RUI CAI, XIAN-MING HE, LI-XIN GAO, GUI SOON KIM, 2009. Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on copper in HCl and synergistic effect of zinc ions, *Materials Chemistry and Physics* 114(2009)612-617
- ELKADI, L., MERNARI, B., TRAISNEL, M., BENTISS, F., LAGRENEE, M., 2000. The Inhibition Action of 3,6-bis(2-metoxiophenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine on the Corrosion of Mild Steel in Acidic Media. *Corrosion Science*, 42: 703-719.

- EL-SAYED M. SHERIF, 2006. Effects of 2-amino-5-(ethylthio)-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in 3% NaCl solutions, Applied Surface Science 252 (2006) 8615–8623
- ERBİL, M., 1980. Demirin Korozyonu Üzerine Bazı Yeni İnhibitörlerin Etkinliklerinin Araştırılması. Ankara Üniversitesi Doçentlik Tezi, Ankara, 117s.
- _____, 1984. Korozyon İnhibitörleri. SEGEM, Ankara, 148.
- _____, 1996. Korozyonun Önlenmesi (M. Erbil, B. Yazıcı, İ. Dehri, Editörler). 5. Korozyon Sempozyumu Bildirileri: 223.
- E.E. OGUZIE, Y. LI, F.H. WANG, 2007. Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on mild steel in sulfuric acid and synergistic effect of iodide ion, Journal of Colloid and Interface Science 310 (2007) 90–98
- _____, 2007. Effect of 2-amino-3-mercaptopropanoic acid (cysteine) on the corrosion behaviour of low carbon steel in sulphuric acid, Electrochimica Acta 53 (2007) 909–914
- E.M. SHERIF, SU-MOON PARK, 2006. Effects of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solutions, Electrochimica Acta 51 (2006) 6556–6562
- _____, 2006. Inhibition of copper corrosion in acidic pickling solutions by *N*-phenyl-1,4-phenylenediamine, Electrochimica Acta 51 (2006) 4665–4673
- GERENGİ, H., 2008. Tafel Polarizasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal impedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemleriyle Düşük Karbon Çeliği (AISI 1026), Pirinç-MM55 ve Nikalium-118 Alaşımlarının Yapay Deniz Suyunda Korozyon Davranışları ve Pirinç Alaşımlarına Benzotriazol'un İnhibitor Etkisinin Araştırılması, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
- G. MORETTI, F. GUIDI, G. GRUON, 2004. Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid, Corrosion Science (2004) 387-403

- G. P. CICLEO, B. M. ROSALES, F. E. VARELA, and J. R. VILCHE, 1998. Inhibitory action of 8-hydroxyquinoline on the copper corrosion process, PII: S0010-398X(98)00090-0
- _____, 1999. Comparative study of organic inhibitors of copper corrosion, *Corrosion Science* 41(1999)1359-1375
- HOUYI MA, SHENHAO CHEN, BINGSHENG YIN, SHIYONG ZHAO, XIANGQIAN LIU, 2003. Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of copper by surfactants in the acidic solutions, *Corrosion Science* 45 (2003) 867–882
- H. ASHASSI-SORKHABI, Z. GHASEMI, D. SEIFZADEH, 2005. The inhibition effect of some amino acids towards the corrosion of aluminum in 1 M HCl + 1 M H₂SO₄ solution, *Applied Surface Science* 249 (2005) 408–418
- H. TAVAKOLI, T. SHAHRABI, M.G. HOSSEINI, 2008. Synergistic effect on corrosion inhibition of copper by sodium dodecylbenzenesulphonate (SDBS) and 2-mercaptobenzoxazole, *Materials Chemistry and Physics* 109 (2008) 281–286
- J.B. Matos, L.P. Pereira, S.M.L. Agostinho, O.E. Barcia, G.G.O. Cordeiro, E. D'Elia, 2004. Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 570 (2004) 91–94
- K. BAROUNI, L. BAZZI, R. SALGHI, M. MIHIT, B. HAMMOUTI, A. ALBOURINE, S. EL ISSAMI, 2008. Some amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid solution, *Materials Letter* 62 (2008) 3325-3327
- KHALED M. ISMAIL, 2007. Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7811–7819
- K.F. KHALED, N. HACKERMAN, 2004. Ortho-substituted anilines to inhibit copper corrosion in aerated 0.5 M hydrochloric acid, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 485–495
- LI, S.L., WANG, Y.G., CHEN, S.H., YU, R., LEI, S.B., MA, H.Y., LIU, D.D., 1999. Some Aspects of Quantum Chemical Calculations for the Study of Schiff

- Base Corrosion Inhibitors on Copper in NaCl Solutions. *Corrosion Science*, 41: 1769-1782.
- MERNARI, B., ATTARI, H.E., TRAISNEL M., BENTISS, F., LAGRENEE, M., 1998. Inhibiting Effects of 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles on the Corrosion for Mild Steel in 1M HCl Medium. *Corrosion Science*, 40(2/3): 391-399.
- MURATOĞLU, S., 2008. Pirinç'in Sulu Çözeltilerdeki Korozyonu, Ankara Üniversitesi
- MUZAFFER OZCAN, FARUK KARADAG, ILYAS DEHRİ, 2008. Investigation of adsorption characteristics of methionine at mild steel/sulfuric acid interface: An experimental and theoretical study, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 316 (2008) 55–61
- M. A. KAINI, M.F. MOUSAVI, S. GHASEMI, M. SHAMSIPUR, S.H.KAZEMI, 2008. Inhibitory effect of some amino acids on corrosion of Pb-Ca-Sn alloy in sulfuric acid solution, *Corrosion Science*, In Press.
- M. BEHPOUR, S.M. GHOREISHI, M. SALAVATI-NIASARI, B. EBRAHIMI, 2008. Evaluating two new synthesized S–N Schiff bases on the corrosion of copper in 15% hydrochloric acid, *Materials Chemistry and Physics* 107 (2008) 153–157
- M. EHTESHAMZADE, T. SHAHRABI, M.G. HOSSEINI, 2006. Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium, *Applied Surface Science* 252 (2006) 2949–2959
- M. SCENDO, 2007. The effect of purine on the corrosion of copper in chloride solutions, *Corrosion Science* 49 (2007) 373–390
- M. ZERFAONI, H. OUDDA, B. HAMMOUTI, S. KERTIT, M. BENKADDOUR, 2004. Inhibition of corrosion of iron in citric acid media by aminoacids, *Progress in Organic Coatings* 51 (2004) 134–138
- N. HUYNH, S.E. BOTTLE, T. NOTOYA, A. TRUEMAN, B. HINTON, D.P. SCHWEINSBERG, 2002. Studies on alkyl esters of carboxybenzotriazole as inhibitors for copper corrosion, *Corrosion Science* 44 (2002) 1257–1276

- ÖZCAN, M., 2005. Tiyoüre ve türevlerinin Yumuşak Çeliğin Asidik Ortamda Korozyonuna Sistemik Etkilerinin Elektrokimyasal Olarak İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi
- SOFUOĞLU, E., 2001. Azot İçeren Bazı Heterosiklik Maddelerin Demirin Asitli Ortamda Korozyonuna İnhibitör Etkilerinin Kuantum Kimyasal İncelenmesi, Osmangazi Üniversitesi
- S.L. LI, Y.G. WANG, S.H. CHEN, R. YU, S.B. LEI, H.Y. MA, DE X. LIU, 1999. Some aspects of quantum chemical calculations for the study of Schiff base corrosion inhibitors on copper in NaCl solutions, Corrosion Science 41 (1999) 1769-1782
- WAHEED A. BADAWEY, KHALED M. ISMAIL, AHLAM M. FATHI, 2006. Corrosion control of Cu–Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids, Electrochimica Acta 51 (2006) 4182–4189
- WANG, D., LI, S., YING, Y., WANG, M., XIAO H., CHEN, Z., 1999. Theoretical and Experimental Studies of Structure and Inhibition Efficiency of Imidazoline Derivatives. Corrosion Science, 41: 1911-1919.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Adana'da doğdu. 2006 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden mezun oldu. 2007 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans programına başladı.