ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEKLİSANS TEZİ

Hasan DEMİR

KLORÜRLÜ ORTAMLARDA BAKIRIN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARINA SİSTEİN VE METİYONİN'İN ETKİLERİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2010

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KLORÜRLÜ ORTAMLARDA BAKIRIN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARINA SİSTEİN VE METİYONİN'İN ETKİLERİ

Hasan DEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 02/12/2010 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

……..…….	……	……..
Yard. Doç. Dr Güray KILINÇÇEKER	Prof. Dr. Birgül YAZICI	Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2010YL51

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

KLORÜRLÜ ORTAMLARDA BAKIRIN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARINA SİSTEİN VE METİYONİN'İN ETKİLERİ

Hasan DEMİR

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman :Yard. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER
Yıl: 2010, Sayfa: 133
Jüri :Yard. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER
:Prof. Dr. Birgül YAZICI
:Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN

Bakırın; korozyon davranışlarına klorürlü ortamda farklı derişim ve sıcaklıklarda Metiyonin (Met) ve Sistein (Cys) moleküllerinin inhibisyon etkisi araştırıldı. Bu amaçla potansiyodinamik ve EIS (elektrokimyasal impedans spektroskopi) ölçümleri kullanılmıştır. Korozyon hızı polarizasyon eğrilerinin extrapolasyonu ile belirlenmiştir. Oksit film oluşumunun etkisi, sıcaklık ve derişimin katodik ve anodik süreçlere etkileri belirlenmiştir. Termodinamik özelliklerden ΔG (Serbest entalpi) değeri polarizasyon ve impedans sonuçlarından elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar göstermiştir ki; Met ve Cys molekülleri pH=8,5 da klorür iyonu içeren çözeltilerde bakırın korozyon hızını azaltmaktadır. Diğer taraftan; Met ve Cys molekülleri yüksek sıcaklık ve düşük derişimlerde de koruma sağladığı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bakır, İnhibitör, Metiyonin, Sistein

ABSTRACT

MS THESIS

THE EFFECT OF METHIONINE AND CYSTEINE ON ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF COPPER IN CHLORIDE SOLUTION

Hasan DEMİR

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Güray KILINÇÇEKER
Yılı: 2010. Sayfa: 133
Jury: : Asst. Prof. Dr. Güray KILINÇÇEKER
: Prof. Dr. Birgül YAZICI
: Assoc. Prof. Dr. A. Ali GÜRTEN

The corrosion behavior of copper has been investigated in presence of Methionin (Met) and Cysteine (Cys) molecules, at various temperatures and concentration in highly corrosive chloride solution. For this aim, potentiodynamic and EIS (electrochemical impedance spectroscopy) measurements were used. Corrosion rates have been determined by extrapolating the polarization curves. The role of temperature, concentration and the effect of oxide film formation have been interpreted in aspect of anodic and cathodic processes rate. Thermodynamical properties ΔG (free enthalpy) values have been evaluated with help of current–potential measurement results. The experimental results showed that Met and Cys Cys molecules have decreased the corrosion rate of copper in chloride containing solutions of pH=8.5. On the other hand, Met and Cys molecules provide protection also elvated temperature and low concentration.

Key Words: Copper, Inhibitor, Methionin, Cysteine

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgisiyle, beni motive eden, değerli vakitlerini benimle paylaşan ve her konuda yakın ilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

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

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ. I
ABSTRACT II
TEŞEKKÜR III
İÇİNDEKİLER IV
ÇİZELGELER DİZİNİ VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ X
SİMGELER VE KISALTMALAR XXII
1. GİRİŞ 1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 21
3. MATERYAL VE METOT 33
3.1. Materyal 33
3.2. Metot 34
3.2.1. Deneysel Çalışmalar 34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 37
4.1. Bakırın; %3,5 NaCl'lü Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışları 37
4.1.1. Lineer Polarizasyon Direnci 37
4.1.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi 37
4.1.3. Akım-Potansiyel Eğrileri 39
4.2.Bakırın; 0,01-0,0001 M Metiyonin İçeren Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışları 40
4.2.1. Lineer Polarizasyon Direnci 40
4.2.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi 42
4.2.3. Akım-Potansiyel Eğrileri 47
4.3. Bakırın; 0.01-0.0001 M Sistein İçeren Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışları 50
4.3.1. Lineer Polarizasyon Direnci 50
4.3.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi 53
4.3.3. Akım-Potansiyel Eğrileri 58

4.4. Bakırın; %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin İçeren Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışları…….……61
4.4.1. Lineer Polarizasyon Direnci……..……61
4.4.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi…..……...……...64
4.4.3. Akım-Potansiyel Eğrileri……70
4.5. Bakırın; %3.5 NaCl + 0.01-0.0001 M Sistein İçeren Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışları…….……72
4.5.1. Lineer Polarizasyon Direnci……...……...72
4.5.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi……...……75
4.5.3. Akım-Potansiyel Eğrileri……...……81
4.6. Bakırın; pH sı 8.5 olan Metiyonin, Sistein, %3.5 NaCl+Metiyonin ve %3.5 NaCl + Sistein İçeren Ortamlarda Elde Edilen Akım-Potansiyel Eğrilerinin Karşılaştırılması……..……...83
4.6.1. Bakırın; 0.01-0.0001 M Metiyonin İçeren Ortamlarda Elde Edilen Akım-Potansiyel Eğrilerinin Karşılaştırılması……..….83
4.6.2. Bakırın; %3.5 NaCl+0.01-0.0001 M Metiyonin İçeren Otamlarda Elde Edilen Akım-Potansiyel Eğrilerinin Karşılaştırılması.…….84
4.6.3. Bakırın; 0.01-0.0001 M Sistein İçeren Ortamlarda Elde .dilen Akım Potansiyel Eğrilerinin Karşılaştırılması……..……...85
4.6.4. Bakırın; %3.5 NaCl+0.01-0.0001 M Sistein İçeren Ortamlarda Elde Edilen Akım Potansiyel Eğrilerinin Karşılaştırılması…….85
4.7. Bakırın; %3.5 NaCl' lü Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışlarına Sıcaklığın Etkisi……...87
4.7.1. Lineer Polarizasyon Direnci…….……..87
4.7.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi……...….89
4.7.3. Akım-Potansiyel Eğrileri……92
4.8. Bakırın; 0.01 M Metiyonin'li Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışlarına Sıcaklığın Etkisi…..……...94
4.8.1. Lineer Polarizasyon Direnci……...94
4.8.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi….……95
4.8.3. Akım-Potansiyel Eğrileri……98

4.9. Bakırın; 0.01 M Sistein'li Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışlarına Sıcaklığın Etkisi……..……..100
4.9.1. Lineer Polarizasyon Direnci…….……100
4.9.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi…….……..101
4.9.3. Akım-Potansiyel Eğrileri…….…….104
4.10. Bakırın; %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin İçeren Ortamlardaki. Elektrokimyasal Davranışlarına Sıcaklığın Etkisi……...106
4.10.1. Lineer Polarizasyon Direnci…….……..106
4.10.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi…….……108
4.10.3. Akım-Potansiyel Eğrileri…….……...111
4.11. Bakırın; %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein İçeren Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışlarına Sıcaklığın Etkisi……...112
4.11.1. Lineer Polarizasyon Direnci…….……..112
4.11.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi…….……114
4.11.3. Akım-Potansiyel Eğrileri…….……...118
4 .12. Bakırın Farklı Sıcaklıklarda; pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl, 0.01 M Metiyonin, 0.01 M Sistein, %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin ve %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein İçeren Ortamlarda Elde edilen Nyquist Diyagramlarının Karşılaştırılması.....119
4.12.1. Bakırın; % 3.5 NaCl İçeren ortamlarda elde edilen Nyquist Diyagramlarının Karşılaştırılması……..…….119
4.13. Bakırın Farklı Sıcaklıklarda; pH sı 8.5 olan Ortamlarda Elde edilen Akım Potansiyel Eğrilerinin Karşılaştırılması…….122
4.14. Bakırın Yüzey Görüntüleri…….125
4.15. Katodik Reaksiyonlar…….127
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER ……131
KAYNAKLAR……133
ÖZGEÇMİŞ……139

ÇİZELGE DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1. 25^0C de sulu ortamlardaki bakırın termodinamik eğilimleri……..…...19

Çizelge 4.1. Bakırın 298 K de; pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl, 0.01-0.0001 M Metiyonin, 0.01-0.0001 M Sistein, %3.5 NaCl+0.01-0.0001 M Metiyonin ve %3.5 NaCl+0.01-0.0001 M Sistein çözeltisinde elde edilen korozyon potansiyeli,(Ecor); polarizasyon direnci,(Rp); lineer polarizasyon direnci,(*Rp); -1.000 V potansiyel altındaki akım değeri, +0.056 V potansiyel altındaki akım değeri ve inhibitör yüzdesi (I) değerleri……..87

Çizelge 4.2. Bakırın 308, 318 ve 328 K de; pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl, 0.01 M Metiyonin, 0.01 M Sistein, %3.5 NaCl+0.01 M Metiyonin ve %3.5 NaCl+0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen korozyon potansiyeli,(Ecor); polarizasyon direnci,(Rp); lineer polarizasyon direnci,(*Rp); -1.000 V potansiyel altındaki akım değeri, +0.056 V potansiyel altındaki akım değeri ve inhibitör yüzdesi (I) değerleri...124

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle elde edilen akım-potansiyel eğrisi örneği…… 13
Şekil 1.2. Metal/çözelti ara yüzeyinin elektronik eşdeğeri olan devre Şeması…… 14
Şekil 1.3. AC yöntemiyle elde edilen kompleks diyagramın şematik gösterimi... 15
Şekil 1.4. Sırasıyla Sistein ve Metiyonin'in açık molekül şekilleri…….....18
Şekil 4.1. 298 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi..……...37
Şekil 4.2. 298 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……38
Şekil 4.3. 298 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……38
Şekil 4.4. 298 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi…….…….....…39
Şekil 4.5. 298 K de 0.01M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi ……..…….....40
Şekil 4.6. 298 K de 0.005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi …….…….40
Şekil 4.7. 298 K de 0.001M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi ……..…….41
Şekil 4.8. 298 K de 0.0005M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi …….41
Şekil 4.9. 298 K de 0.0001M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi ……..……....42
Şekil 4.10. 298 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……...42
Şekil 4.11 298 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……..……...43
Şekil 4.12. 298 K de 0.005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı…….……...43
Şekil 4.13. 298 K de 0.005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı…….……...44

Şekil 4.14. 298 K de 0.001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……...44
Şekil 4.15. 298 K de 0.001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……...45
Şekil 4.16. 298 K de 0.0005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……...45
Şekil 4.17. 298 K de 0.0005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……...46
Şekil 4.18. 298 K de 0.0001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……...46
Şekil 4.19. 298 K de 0.0001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……...47
Şekil 4.20. 298 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım potansiyel eğrisi……47
Şekil 4.21. 298 K de 0.005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım potansiyel eğrisi……48
Şekil 4.22. 298 K de 0.001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım potansiyel eğrisi……48
Şekil 4.23. 298 K de 0.0005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım potansiyel eğrisi……49
Şekil 4.24. 298 K de 0.0001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım potansiyel eğrisi……49
Şekil 4.25. 298 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi ……....50
Şekil 4.26. 298 K de 0.005 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi ……....50
Şekil 4.27. 298 K de 0.001 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon direnci……....51
Şekil 4.28. 298 K de 0.0005 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi …….....51

Şekil 4.29. 298 K de 0.0001 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi …….....52
Şekil 4.30. 298 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı…….……...52
Şekil 4.31. 298 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı…….53
Şekil 4.32. 298 K de 0.005 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı…….....53
Şekil 4.33. 298 K de 0.001 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı…….....54
Şekil 4.34. 298 K de 0.0005 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı…….....54
Şekil 4.35. 298 K de 0.0005 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı…….....55
Şekil 4.36. 298 K de 0.001 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı…….....55
Şekil 4.37. 298 K de 0.0005 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı…….....56
Şekil 4.38. 298 K de 0.0001 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı…….....56
Şekil 4.39. 298 K de 0.0005 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı…….....57
Şekil 4.40. 298 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……..57
Şekil 4.41. 298 K de 0.005 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……..58
Şekil 4.42. 298 K de 0.001 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……..58
Şekil 4.43. 298 K de 0.0005 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……..59
Şekil 4.44. 298 K de 0.0001 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……..59

Şekil 4.45. 298 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi ……..……..60
Şekil 4.46. 298 K de %3.5 NaCl + 0.005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi ……..……..60
Şekil 47. 298 K de %3.5 NaCl + 0.001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi …….....61
Şekil 4.48. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi …….....61
Şekil 4.49. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi ……...62
Şekil 4.50. 298 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……..…..62
Şekil 4.51. 298 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……....63
Şekil 4.52. 298 K de %3.5 NaCl + 0.005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……....63
Şekil 4.53. 298 K de %3.5 NaCl + 0.005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……64
Şekil 4.54. 298 K de %3.5 NaCl + 0.001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……64
Şekil 4.55. 298 K de %3.5 NaCl + 0.001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……65
Şekil 4.56. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı…….....65
Şekil 4.57. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı…….....66
Şekil 4.58. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı…….66
Şekil 4.59. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı…….67

Şekil 4.60. 298 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……...67
Şekil 4.61. 298 K de %3.5 NaCl + 0.005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi…….....68
Şekil 4.62. 298 K de %3.5 NaCl + 0.001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi…….....68
Şekil 4.63. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……...69
Şekil 4.64. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……...69
Şekil 4.65. 298 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi ……...70
Şekil 4.66. 298 K de %3.5 NaCl + 0.005 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi …….……..70
Şekil 4.67. 298 K de %3.5 NaCl + 0.001 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi …….……..71
Şekil 4.68. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0005 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi …….……..71
Şekil 4.69. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0001 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi …….……..75
Şekil 4.70. 298 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……..…..72
Şekil 4.71. 298 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……73
Şekil 4.72. 298 K de %3.5 NaCl + 0.005 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……....73
Şekil 4.73. 298 K de %3.5 NaCl + 0.005 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……....74
Şekil 4.74. 298 K de %3.5 NaCl + 0.001 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……....74
Şekil 4.75. 298 K de %3.5 NaCl + 0.001 M Sistein çözeltisinde elde edilen

Bode Diyagramı……75
Şekil 4.76. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0005 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……75
Şekil 4.77. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0005 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……76
Şekil 4.78. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0001 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……76
Şekil 4.79. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0001 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……77
Şekil 4.80. 298 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım- potansiyel eğrisi……..77
Şekil 4.81. 298 K de %3.5 NaCl + 0.005 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım- potansiyel eğrisi……..78
Şekil 4.82. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0001 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım- potansiyel eğrisi……..78
Şekil 4.83. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0005 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım- potansiyel eğrisi……..79
Şekil 4.84. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0001 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım- potansiyel eğrisi……..79
Şekil 4.85. 298 K de 0.01-0.0001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım -potansiyel eğrisi……...80
Şekil 4.86. 298 K de %3.5 NaCl+0.01-0.0001 Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……...…80
Şekil 4.87. 298 K de 0.01-0.0001 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……81
Şekil 4.88. 298 K de %3.5 NaCl+0.01-0.0001 Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi…….....82
Şekil 4.89. 308 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi……..84
Şekil 4.90. 318 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi …….....84

Şekil 4.91. 328 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi …….……....85
Şekil 4.92. 308 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……...85
Şekil 4.93. 308 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı…..……..86
Şekil 4.94. 318 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……...86
Şekil 4.95. 318 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……...87
Şekil 4.96. 328 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……...87
Şekil 4.97. 328 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……...88
Şekil 4.98. 308 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi…..88
Şekil 4.99. 318 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……..89
Şekil 4.100. 328 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……..89
Şekil 4.101. 308 K de 0.01.M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi ……..…..……....90
Şekil 4.102. 318 K de 0.01.M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi ……..…….90
Şekil 4.103. 328 K de 0.01.M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi ……...……....91
Şekil 4.104. 308 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……...91
Şekil 4.105. 308 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……...92
Şekil 4.106. 318 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……...92
Şekil 4.107. 318 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……...93
Şekil 4.108. 328 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı…….....93
Şekil 4.109. 328 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……...94

Şekil 4.110. 308 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……..……94
Şekil 4.111. 318 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım potansiyel eğrisi……..……95
Şekil 4.112. 328 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım potansiyel ğrisi……...…..95
Şekil 4.113. 308 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon direnci…….....96
Şekil 4.114. 318 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon direnci…….....96
Şekil 4.115. 328 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi…….....97
Şekil 4.116. 308 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……...97
Şekil 4.117. 308 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……...98
Şekil 4.118. 318 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……...98
Şekil 4.119. 318 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……...99
Şekil 4.120. 328 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……...99
Şekil 4.121. 328 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı…….100
Şekil 4.122. 308 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……...…100
Şekil 4.123. 318 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……...…101
Şekil 4.124. 328 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……...101

Şekil 4.125. 308 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi ……...……102
Şekil 4.126. 318 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi ……..……..…102
Şekil 4.127. 328 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi ……...…103
Şekil 4.128. 308 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……103
Şekil 4.129 308 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı…….104
Şekil 4.130. 318 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……104
Şekil 4.131. 318 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……105
Şekil 4.132. 328 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……105
Şekil 4.133. 328 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……106
Şekil 4.134. 308 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……...106
Şekil 4.135. 318 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……...107
Şekil 4.136. 328 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……...107
Şekil 4.137. 308 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi ……...108
Şekil 4.138. 318 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi ……...108
Şekil 4.139. 318 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi ……..…….109

Şekil 4.140. 308 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……....109
Şekil 4.141. 308 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……110
Şekil 4.142. 318 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı……110
Şekil 4.143. 318 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……111
Şekil 4.144. 328 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı…….....111
Şekil 4.145. 328 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı……112
Şekil 4.146. 308 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi……...112
Şekil 4.147. 318 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi…….....113
Şekil 4.148. 328 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi…….....113
Şekil 4.149. %3.5 NaCl içeren ortamlarda elde edilen Nyquist Diyagramları…....114
Şekil 4.150. 0.01 M Metiyonin içeren ortamlarda elde edilen Nyquist Diyagramları ……114
Şekil 4.151. 0.01 M Sistein içeren ortamlarda elde edilen Nyquist Diyagramları..115
Şekil 4.152. %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin içeren ortamlarda elde edilen Nyquist Diyagramları ……...115
Şekil 4.153. %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein içeren ortamlarda elde edilen Nyquist Diyagramları ……..….116
Şekil 4.154. 298 K de ; %3.5 NaCl (a), 0.01 M Metiyonin (b), 0.01 M Sistein (c), %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin (d) ve %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein (e) içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri……116

Şekil 4.155. 308 K de ; %3.5 NaCl (a), 0.01 M Metiyonin (b), 0.01 M Sistein (c),

%3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin (d) ve %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein (e) içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri……117

Şekil 4.156. 318 K de ; %3.5 NaCl (a), 0.01 M Metiyonin (b), 0.01 M Sistein (c), %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin (d) ve %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein (e) içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri……..117

Şekil 4.157. 328 K de ; %3.5 NaCl (a), 0.01 M Metiyonin (b), 0.01 M Sistein (c), %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin (d) ve %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein (e) içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri……..118

Şekil 4.158. Bakırın, NaCl(a), Metiyonin(b), Sistein(c), NaCl + Metiyonin(d) ve NaCl + Sistein(e) içeren pH= 8.5 da ve 298 K de elde edilen SEM görüntüleri şekil 4.de verilmiştir……..119

Şekil 4.159. Bakırın, NaCl(a), Metiyonin(b), Sistein(c), NaCl + Metiyonin(d) ve NaCl + Sistein(e) içeren pH= 8.5 da ve 298 K de elde edilen SEM görüntüleri şekil 4.159. de verilmiştir……...121

SİMGELER VE KISALTMALAR

Met	: Metiyonin
Cys	: Sistein
Cu	: Bakır
R_p	: Polarizasyon direnci
I	: İnhibitör etkinliği

1. GİRİŞ

Korozyon doğal bir afettir. Sınırlı doğal kaynakların korozyonla kaybedilmesi, insanlığın refahı için kullanılması gereken enerjinin, yatırımın, emeğin israfıdır. Bu kaybın milli gelirin % 3-5'i olduğu tahmin edilmektedir. Doğal bir olayın önlenmesi ise bu olayı tanımakla olanaklıdır. Korozyon olayları son derece değişik ve karmaşık faktörlere bağlı olduğundan bu günün koşullarında bu olayı tamamen önlemek olanaksızdır. Ancak, insanlığın geleceğini de çok yakından ilgilendiren bu olaya kayıtsız da kalınamaz. Korozyon olayları herkesçe bilindiği, etkenleri tanındığı takdirde önemli ölçüde azaltılabilir.

Korozyon, metallerin içinde bulundukları ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlara girerek metalik özelliklerini kaybetmeleri olayıdır. Teknikte kullanılan metallerin çoğu oksijen, su, sülfürlü, fosfatlı, bileşikler gibi birçok maddelere karşı büyük ilgi gösterirler. Bu gibi maddelerle metaller tepkime vererek metalik doğalarını değiştirirler. Söz konusu değişim, termodinamik olarak en kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimlerinden kaynaklanır. Bütün metaller doğada mineral olarak bulundukları hale dönüşmek eğilimindedir. Bilindiği gibi metaller doğada oksitleri, sülfürleri v.b. gibi değişik bileşikleri halinde bulunurlar. Metal haline getirilirlerken uygulanan metalurjik işlemlerle doğaları değiştirilmiştir. Enerji kapasiteleri arttırılmış, entropileri büyültülmüş ve bu şekilde metalik yapıyı sağlamak üzere enerji sarf edilmiştir. Bir metali termodinamik bir sistem olarak düşünürsek, üretimleri sırasında verilen enerjiyle kararsız bir sistem halindedir. Çevresiyle etkileşerek fazla enerjisini dışarı vermesi, entropisini büyültmesi ve doğadaki kararlı bileşiği haline dönüşmesi doğal bir olaydır. Bu nedenle korozyon olayları enerji açığa çıkararak kendiliğinden yürür. Bazı soy metaller hariç teknolojik öneme sahip bütün metal ve alaşımlar korozyona uğrayabilir.

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 (Bockris ve Reddy, 1970).

Elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde yürüyen tepkimeler başlıca beş kademede gerçekleşir (Perkin, 1970; Moore, 1974).

a) Difüzlenme: Elektrolit içerisinde bulunan iyon ve moleküller elektrod yüzeyine doğru difüzlenir,

b) Adsorplanma: Elektrolit içerisinden gelen ve yüzeye kadar difüzlenmiş moleküller yüzeyde adsorbe olur,

c) Reaksiyon Kademesi: Yüzeye adsorbe olan moleküller elektrokimyasal tepkimeye uğrar,

d) Desorplanma: Elektrokimyasal tepkime sonucu yüzeyde oluşan ürünler desorbe olur,

e) Geriye difüzlenme: Desorbe olmuş ürün molekülleri, yüzeyden çözelti içine doğru difüzlenir.

Bu döngünün tamamlanması ile birlikte yeni bir tepkimeyi başlatmak üzere elektrot yüzeyi serbest hale geçer ve yukarıda belirtilen tepkimeler yeni iyonlarla belirtilen sırayla tekrarlanır.

Korozyon tepkimeleri elektrot/elektrolit ara yüzeyinde metalin çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Korozyon ürünlerinin yüzeyden uzaklaşması korozyonun sürmesini sağlar. Yukarıda değinilen ve yüzeyde tepkime vermek üzere difüzyonla gelip tepkime ürünlerinin desorpsiyonu ile olayın sürmesini sağlayan iyonlar daha çok katodik tepkimeyi üstlenenlerdir. Korozyon olaylarında hem katodik tepkime ürünlerinin hem de korozyon ürünlerinin uzaklaşması yüzeyin daha sonraki tepkimesi için açık kalmasını sağlar ve elektrolit içerisinde bulunan diğer iyon ve moleküller aracılığıyla elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde olay aynı şekilde devam eder.

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 tutulur (Fried ve Ark., 1977).

Bu tür adsorpsiyonlarda adsorplanma ısıları düşüktür (Perkin, 1970).

Kimyasal adsorplanmada adsorbe olan moleküller ve iyonlar yüzeyde Valans kuvvetleri tarafından tutulmaktadır. Bu kuvvetler, fiziksel adsorpsiyon

kuvvetlerinden daha güçlü olup, kimyasal adsorpsiyon ısıları da fiziksel adsorplanma ısılarına kıyasla çok fazladır (Erbil, 1980).

Metal yüzeyine adsorplanan iyon ya da moleküllerin genel etkileri korozyonda büyük önem taşır. Ortama az miktarda eklendiğinde korozyonu yavaşlatan ya da durduran iyon veya moleküllere inhibitör denir (Erbil, 1980).

Bazı inhibitörler metal yüzeyinde adsorplanarak etkin olurlar. Metal yüzeyinde adsorplanan her iyon inhibitör değildir. Adsorplanan iyon ya da moleküller metal yüzeyindeki etkilerine göre, değişik derişimlerde etkin olan inhibitörler veya katalizörler olabilirler.

Metal yüzeyine adsorplanan moleküllerin adsorpsiyonu sonucu beklenen etkileri şu biçimde özetlemek olanaklıdır (Lorenz ve El. Miligy, 1975 ve Erbil, 1980).

I. Metal yüzeyinde normal kapatma etkisi yapabilirler: Yüzeyde adsorplanan iyonların hiçbir özelliği olmayabilir. Yüzeyi kapatarak korozyon tepkimelerinin olacağı aktif yüzeyi küçültür. Bunun sonucu korozyon hızı yavaşlar. Böyle bir kapatma etkisi, yüzeyin tamamen kapatılması veya yüzeyin aktif noktalarının kapatılması halinde kendini gösterir. Her iki durumda da korozyon hızı yavaşladığı için akım-potansiyel eğrilerinde kaymalar olur.

II. Metal yüzeyinde adsorplanan iyonlar yüzeyi aktifleştirebilirler veya kendisi aktif olabilir: Bu koşullarda değişik olasılıklar söz konusudur:

a) Kapatılmamış yüzeyde normal elektrot tepkimeleri sürebilir,

b) Metal yüzeyinde adsorplanan iyonların katodik indirgenmesi veya anodik yükseltgenmesi olabilir,

c) Kapatılmış yüzeyde normal elektrot tepkimeleri de sürebilir. Böyle durumlarda gözlenen akım, hem elektrot tepkimelerinden hem de yan tepkimelerden ileri geldiği için, eklenen iyonların gerçek elektrot tepkimesini yavaşlatıp yavaşlatmadığını anlamak zordur, katalizör olması dahi olanaklıdır.

Yüzeyde aktifleştirici bir kaplama olmuşsa, esas tepkime kaplanmış yüzeyde olur. Böyle koşullarda anodik veya katodik tepkimenin aktifleşme enerjisinin iki ayrı enerji engeline bağlı olduğu kabul edilmektedir (Bockris ve Lorenz, 1971).

Bu enerji de elektrot/elektrolit ara yüzeyi ile metal yüzeyine adsorplanan iyonun oluşturduğu tabakadan meydana gelmektedir (Lorenz ve El. Miligy, 1975).

Korozif ortama az miktarda eklendiklerinde metalin bulunduğu ortamla tepkimesini etkin olarak denetleyen, korozyon hızını azaltan veya durduran maddeler inhibitör olarak adlandırıldığı daha önce belirtilmişti. Metal cinsinin değiştirilmesinin ekonomik olmadığı hallerde, çevrenin korozif özelliğini azaltmak amacıyla inhibitör kullanılması yoluna gidilmektedir. Özellikle soğutma sularında olduğu gibi kapalı sistemlerde, inhibitör kullanımı korozyonla mücadelede en ekonomik yöntemi oluşturmaktadır.

Çok çeşitli tip ve bileşimde inhibitör mevcuttur. İnhibitör olarak adlandırılan maddeler korozyon reaksiyonundan sorumlu olan elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği üzerine etkiyebildikleri oranda korozyon hızını değiştirirler. İnhibitörler etkidikleri elektrokimyasal reaksiyonun türüne göre Evans tarafından üç gruba ayrılmıştır. Toplam korozyon reaksiyonunun anodik dalını yavaşlatan inhibitörler " anodik inhibitör ", katodik dalının yavaşlatanlar "katodik inhibitör", her iki dalını da birlikte yavaşlatabilenler ise "karma inhibitörler" olarak adlandırılmışlardır.

İnhibitörler korozyondan sorumlu reaksiyonun kinetiğini değiştirdiğinden, etkinliğin ve etki mekanizmasının sağlıklı olarak belirlenebilmesi için korozyon reaksiyonunun kinetik mekanizmasının sağlıklı olarak bilinmesi gerekir. Korozyon inhibitörleri üzerine yapılan araştırmalar inhibitörlü ve inhibitörsüz elektrolitler için de metalin çözünme mekanizması ile ilgili temel düzenliklerdeki değişmelerin saptanması ve inhibitör etkinliklerinin molekül mekanizmasının belirlenmesi konularında yoğunlaştırılmıştır.

İnhibitörlerin etki mekanizmaları göz önüne alındığında organik inhibitörler ve inorganik inhibitörler olmak üzere inhibitörleri başlıca iki sınıfa da ayırabiliriz. İnorganik inhibitörler çoğunlukla nötür elektrolitler içinde kullanılırlar ve anodik reaksiyon üzerine etki ederek metalin pasifleşmesini sağlarlar. Nötür elektrolitler içinde katodik depolarizatör olan O_2 ortamdan

tamamen uzaklaştırılmadıkça, korozyonun yavaşlatılması için sadece katodik reaksiyon kinetiğinin değişimine bağlı önemli bir etkiye çok az rastlanır. Organik inhibitörler çoğunlukla asit elektrolitler içinde kullanılırlar. Metal yüzeyinde oluşturdukları adsorpsiyon tabakası fazla kararlı olmaz ve etki mekanizmaları moleküler yapılarıyla ilgili olarak çok farklıdır. Organik inhibitörlerin kullanımı halinde adsorpsiyon ve katodik reaksiyonun kinetiği üzerine etki çok önemlidir. Asit elektrolitler içinde, H^+ iyonun ya da bir başka soy metal iyonunun indirgenmesi reaksiyonu olan katodik reaksiyonunun hızı azaltılarak korozyon hızı küçültülebilir. Korozyon hızını azaltmanın bir başka yolu da katodik reaksiyona katılan maddenin ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Bazı inhibitörlerin etkileri de sadece bundan ibarettir.

İnhibitör uygulamalarının yapılacağı ortamlar, katı, sıvı ya da gaz olabilir. Her birisi için inhibitör uygulanabilirliği farklıdır. Çoğunlukla kapalı devre çalışan sulu sistemlerde inhibitörlerle koruma yapılabileceği düşünülebilirse de sulu olmayan ortamlarda da uygulama yapmak olanaklıdır. Teknikte kullanılabilirlikleri açısından daha çok organik yapıdaki inhibitörlerin kullanımları da son zamanlarda hızla artmaktadır. Organik inhibitörler metal yüzeylerine adsorbe olarak metalin çözünme ve metal yüzeyinde indirgenme tepkimelerini azaltabildikleri gibi metali pasifleştirerek korozyon hızının azalmasına da neden olabilirler (Kaesche, 1985).

Birinci tip inhibitörler metalin tüm yüzeyine adsorplanabildikleri için genel olarak çift etkiye sahiptirler, yani hem anodik hem de katodik olayları engellerler (Rozenfeld, 1981, Granese, 1992).

Özellikle de geçmiş dönemdeki araştırmaları kullanılan organik inhibitörlerin etkinliklerinin, ortamdaki derişimleriyle orantılı bir şekilde değişim gösterdiğini ortaya koymuştur (Fontana, Greene, 1978).

Ama sonuç olarak, yeterli konsantrasyonda bulunduklarında korozyona uğrayan metalin tamamına etki ederler. Anodik ve katodik bölgelerde metalin potansiyeline, inhibitör molekülü boyutları ve yapısına bağlı olarak yüzeyde değişik oranlarda adsorplanır.

Organik moleküllerin etki mekanizmalarında yer alan özelliklerin başında metal yüzeyini kaplayabilmeleri geldiğine göre, bu konuda moleküler yapıda yer alan fonksiyonel gruplar ön plana çıkmaktadır. Bu gruplar sayesinde organik madde metalik yüzeydeki iyonik çift tabakaya etki ederek metalin sıfır yük potansiyelini değiştirebilir. Organik maddelerin yapısında yer alan fonksiyonel grupların korozyona olan etkileri tam olarak belirlenememiş olmasına rağmen genel olarak inhibisyon etkinliğinin artmasına neden oldukları bilinmektedir.

İhibitörlerin etkinlikleri; çeşitli bilim adamlarınca, adsorpsiyon izotermleri olarak matematik bağıntılar halinde verilmiştir. Fiziksel bir adsorpsiyonu belirten Langmuir izotermine göre kaplanma kesri ile inhibitör derişimi arasındaki bağıntı şöyledir:

$$\log (\theta / 1-\theta) = \log a + K \qquad (1.1)$$

Burada θ; yüzey kaplanma kesri, a; inhibitör aktifliği ve K bir sabittir. Görüldüğü gibi $\log (\theta / 1-\theta)$ - $\log a$ değişimi doğrusaldır. Deney sonuçlarının bu değişimi doğrulaması adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu gösterir. Kaplanma kesrinin çok küçük ($\theta << 1$) ve çok büyük ($\theta \sim 1$) olduğu koşullarda adsorpsiyonun bu izoterme uyduğu kabul edilmektedir. Langmuir izotermine uyan adsorpsiyonun enerjisi çok düşüktür.

Daha çok kimyasal bir adsorpsiyonu belirten Temkin izotermi ise şu bağıntı ile verilmektedir:

$$\theta = B \log a + C \qquad (1.2)$$

Burada θ yine kaplanma kesri, a; inhibitör aktifliği, B ve C sabitlerdir. Temkin adsorpsiyon izoterminin daha çok orta büyüklükteki kaplanma kesirlerinde ($0,2 < \theta < 0,8$) geçerli olduğu kabul edilmektedir ve adsorpsiyon enerjisi oldukça yüksektir.

Diğer birçok izotermler, bu izotermlere benzer biçimde olup, deneysel sonuçlara uyarlığı sağlamak için bazı yeni terimler ve katsayılar eklenerek türetilmişlerdir ve türeten araştırmacının adı ile anılırlar.

İnhibitör etkinliklerinin adsorpsiyon izotermleri yardımıyla belirlenmelerinde, korozyon tepkimelerinin kinetik hız bağıntılarını adsorpsiyon izotermleri ile birlikte düşünmek gerekir. Fiziksel adsorpsiyonda kaplanma kesri, inhibitörün koruma yüzdesine eşit alınabilir. Böylece ilk adımda, inhibitörün adsorplandığı metal yüzeyinde korozyon tepkimelerinin durduğu kabul edilmektedir. Bunun her zaman doğru olmadığı belirtilmişse de, düşünme kolaylığı sağlamak için, böyle bir varsayım zorunludur. Buna göre kaplanma kesri, θ , için:

$$\theta = 1 - \frac{\text{İnhibitörlü koşullardaki korozyon hızı}}{\text{İnhibitörsüz koşullardaki korozyon hızı}} \qquad (1.3)$$

bağıntısı yazılmalıdır. Tepkime hızı yüzeyin kaplanma kesriyle, yüzeyin kaplanma kesri de inhibitör derişimi ile doğru orantılıdır. Varsayımına 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. Diğer taraftan, bu tür grafikler çizmek için elde yeterli veri olmadığında, korozyon tepkimelerinin kinetik hız bağıntılarından yararlanılır. Kinetik hız bağıntıları yardımıyla inhibitörsüz koşullarda sağlanan bazı sonuçların inhibitör etkisiyle ne biçimde değiştiğini saptamak olanaklıdır. Çeşitli izotermlerin olası olduğu sınır koşullar, kinetik sonuçlar üzerinde de açıklanabilir.

Metal yüzeyinde adsorplandıkları zaman inhibitör etkisi gösterebilen maddelerin etki mekanizmaları ve etkin olma koşulları, adsorplanan maddenin ve söz konusu maddenin türüne, pH'a, sıcaklığa ve ortamlarda bulunan değişik iyonlara bağlıdır. Bir başka deyişle çözeltilerdeki iyon-metal etkileşmeleri;

ortamın bileşimi, metalin türü, sıcaklık ve pH'la değişmektedir. İyon-metal etkileşmelerinin kolay anlaşılabilmesi için denel sonuçları baz alarak ilk açıklayan Freundlich (1880–1941)'dir. Freundlich ve Erbil'e (1991) göre iyon-metal etkileşmeleri aşağıdaki amprik bağıntılarla açıklanmaktadır. Şöyle ki**:**

A) Korozyon Hızının Ortam Bileşiminden Etkilenmemesi Hali: Korozyon hızı ortam ve malzemeye bağlı sabitlerle (A ve T) şu şekilde ifade edilmektedir:

$$\log C_R = K + A/T \qquad (1.4)$$

Burada C_R; korozyon hızı, A ve K; ortam ve malzemeye özgü sabitler, T; sıcaklıktır. Bu bağıntıya göre ortamın bileşimi değişse de korozyon hızı sabit kalmaktadır. Ancak sıcaklığa bağlılık söz konusu olabilir. Sulu ortamlarda H^+ ve OH^- iyonları doğal olarak bulunacağından metal yüzeyinde adsorplanarak metalle etkileşecek ve asitli ortamlarda asit korozyonu, kuvvetli bazik koşullarda alkali korozyonu olacak ve zayıf bazik koşullarda ise büyük olasılıkla yüzeyin bir hidroksit tabakası ile kapatılmasını sağlayacaklardır. Bu durumlarda H^+ ve OH^- iyonları dışında bir iyon metal yüzeyine ulaşamıyordur. Yani adsorpsiyon enerjisi H^+ ya da OH^- iyonlarının etkisinden çok farklı olmadığı için her hangi bir etki saptanamamaktadır. Ortam bileşimine bağlı bir korozyon hızı değişiminin gözlenmediği bir başka durum da metalin pasif olduğu koşullardır. OH^- iyonları ve O_2 etkisi ile ya da başka kimyasalları yardımıyla oluşan pasif tabaka, söz konusu kimyasallar ya da iyonlar tarafından bozulmamakta ve pasiflik koşulları etkili olup, ortamdaki maddeler etkisiz görülmektedir.

Ortamın kimyasal bileşiminden başka, sıcaklık, basınç, ortamın hareket hızı v.b. koşullar da dikkate alındığında yukarıda yapılan genelleme geçerli olmayabilir. Ancak, kapsamlı bir genelleme yapılamayacağı için, yukarıda değinilen parametrelerden ortam bileşimine ek olarak sıcaklığı da dikkate alarak genellemeler biraz daha genişletilebilir.

B) Korozyon Hızının Elektrolit Derişimi ve Sıcaklıkla Artması Hali: Korozyon hızı, ortamdaki kimyasal maddenin derişimi ile artıyorsa aşağıdaki genel bağıntı ile ifade etmek olanaklıdır.

$$\log C_R = K + n \log C - A/T \quad (1.5)$$

Burada, C; kimyasal maddenin derişimi, A, K ve n malzeme ve kimyasal maddelere özgü sabitlerdir. Yukarıdaki eşitlik irdelenirse elektrolit derişimi arttıkça korozyon hızının da arttığı sonucuna varılabilir.

C) Korozyon Hızının Elektrolit Derişimiyle Azalması ve Sıcaklıkla Artması Hali: Korozyon hızı, artan kimyasal madde derişimine bağlı olarak azalıyor ise aşağıdaki genel bağıntı ile ifade edilebilir.

$$\log C_R = K - n \log C - A/T \quad (1.6)$$

Burada gene, C; kimyasal maddenin derişimi, A, K ve n metale ve ortama özgü sabitlerdir. Genel verilerle büyüklükleri tahmin edilebilir. Eğer eşitlik irdelenirse elektrolit derişimi arttıkça korozyon hızının da azaldığı sonucu çıkarılabilir.

D) Korozyon Hızının Elektrolit Derişimiyle Artması ve Sıcaklıkla Azalması Hali:

$$\log C_R = K + n \log C + A/T \quad (1.7)$$

Burada, C; kimyasal maddenin derişimi, A, K ve n metale ve ortama özgü sabitlerdir. Genel verilerle büyüklükleri tahmin edilebilir. Eğer eşitlik irdelenirse elektrolit derişimi arttıkça korozyon hızının da arttığı sonucu çıkarılabilir.

E) Korozyon Hızının Hem Elektrolit Derişimi Arttıkça Hem de Sıcaklık Arttıkça Azalması Hali:

$$\log C_R = K - n \log C + A/T \quad (1.8)$$

Burada gene, C; kimyasal maddenin derişimi, A, K ve n metale ve ortama özgü sabitlerdir. Genel verilerle büyüklükleri tahmin edilebilir. Eğer eşitlik irdelenirse elektrolit derişimi ve sıcaklık arttıkça korozyon hızının da arttığı sonucu çıkarılabilir.

Değişik durumlar için verilen yukarıdaki 1.4, 1.5, 1.6, 1.7 ve 1.8 numaralı ampirik bağıntılar genel korozyon koşullarını yaklaşık olarak ifade etmekle birlikte yerel korozyon koşulları hakkında önemli bir anlamı yoktur. Ancak, yerel korozyon koşulları içinde sistemlere özgü genellemeler yapılabilir. Örneğin, pasifleşen bir metalin Cl^- iyonları derişimine bağlı olarak gösterdiği çukur korozyonu eğilimi buna bir örnektir. Bilindiği gibi Cl^- iyonu derişimi arttıkça çukur korozyonu eğilimi artar ve çukur sayısı artarken çukur derinliği azalır. Limit bir derişimden sonra da çukur oluşumu gerçekleşmez ve olay genel korozyona döner.

Kısaca, çeşitli malzemelerin korozyon hızının ortamdaki kimyasal madde derişimi (C) ve sıcaklığa (T) bağlılığını genel olarak aşağıdaki bağıntı ile ifade etmek olanaklıdır:

$$\log C_R = K \pm \sum (n_i \log C_i) \pm \frac{A}{T} \qquad (1.9)$$

Burada, K, A ve n ortam ve metale özgü sabitler olup, A, aktivasyon enerjisini içerir. n ise kimyasal maddenin etkinlik derecesidir. İyon türüne bağlı farklı etkiler cebirsel toplam olarak ifade edilmiştir.

Ancak, her malzemenin kullanılacağı ortamdaki davranışlarını iyi takip edebilmek için, ortam ve malzemeye özgü parametrelerin deneysel olarak belirlenmesi gerekir.

Örnek olarak, nötür elektrolitler içinde metallerin korozyonunu önlemek ya da yavaşlatmak için inhibitörlerden veya pasifleştiricilerden yararlanılabilir. İnhibitör korozyonu yavaşlatan olduğuna göre, pasifleştiriciler de inhibitördür.

Her pasifleştirici bir inhibitör olduğu halde, herhangi bir inhibitör pasifleştirici olabilir ya da olmayabilir.

Nötür elektrolitler içinde bir inhibitör anodik reaksiyon kinetiğine etkiyerek korozyonu yavaşlatıyorsa, etki mekanizması büyük bir olasılıkla pasiflikle ilişkilidir. Pasifleşmiş bir metal yüzeyinde pasifleştirici tabaka boyunca iyon transferi zor olacağından katodik reaksiyon da dolaylı olarak etkilenir. Bu nedenle bir metal için öncelikle pasiflik karakteristiklerinin bilinmesinde yarar vardır.

Yüksek korozyon eğilimine karşın, bazı metaller korozyona dayançlı diyebileceğimiz ölçüde yavaş çözünebilirler. Potansiyel-pH diyagramlarından kolaylıkla anlaşılabileceği üzere, bu tür metallerin başlıca özelliği üst yüzeyde koruyucu bir film oluşturmalarıdır. Bu şekilde pasifleşen metalin korozyon hızında da bir düşüş meydana gelir. Bu tabakanın yapısı ve oluşumunu sağlayan mekanizmalar hakkında çok farklı ve bazen birbirleriyle çelişen teori ve yaklaşımlar vardır.

Çözelti içindeki anodik reaksiyon ürünlerinin artması metalin pasifliğini dolaylı olarak etkiler. Yüzeyde oluşan bileşiğin çözünürlüğü az olduğunda metal yüzeyi dolayında oluşan iyonlar tuz oluşturarak yüzeyde çökelirler ve böylece hızlı bir akım azalmasına neden olurlar. Bu olaya "tuz pasifliği" denir ve gerçek pasifliğin sağlanmasını kolaylaştırır (Rozenfeld ve Ark., 1981).

Ortamda bulunan bileşenlerin de (iyonlar ya da moleküller) metaller üzerindeki etkisi oldukça karmaşık olup, korozyonu; kimyasal madde derişimi, sıcaklık, pH, iyon türü ve çözünmüş oksijen gibi ortam parametrelerine bağlılığı, genel olarak belirli bir kurala uymamaktadır (Bockris ve Reddy, 1977).

Sulu ortamlarda H^+ ve OH^{--} iyonları doğal olarak bulunmaktadır. Bu iyonlar, metal yüzeyinde adsorplanarak metalle etkileşirler ve asitli ortamda asit korozyonu, kuvvetli bazik koşullarda alkali korozyonuna sebep olurlar (Leckie ve Uhling, 1966).

Doğada var olan metallerin miktarının sınırlı miktarda olmasından ötürü, korozyon hızının uygun yöntemlerle belirlenmesi ve korozyona karşı alınacak

önlemler sonucu korozyon hızındaki azalmanın belirlenmesi yadsınamaz ölçüde önem kazanmaktadır. Korozyon hızı, basit analitik yöntemlerle belirlenebileceği gibi elektrokimyasal yollarla da belirlenebilir. Analitik yöntemler, zaman alıcı yöntemler olmakla birlikte, korozyona uğrayan metalin çözünmesi sırasında meydana gelen olayları kolaylıkla yorumlanabilmesi yönüyle de oldukça kullanışlıdır.

Elektrokimyasal yoldan korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metal üzerindeki anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımın ölçülmesidir. Korozyon olayının kolay anlaşılmasını sağlamak üzere örnek gösterdiğimiz pil modelinde geçen akımın çok küçük dirençli bir galvanometre yardımıyla doğrudan ölçülmesi olanaklıdır. Ancak, gerçekte anot ve katot yüzeyleri birbirinden ayrılamadığından, bu iki kutup arasından geçen ve "korozyon hızı" olarak adlandırılan akımın dolaylı yoldan ölçülmesi gerekir.

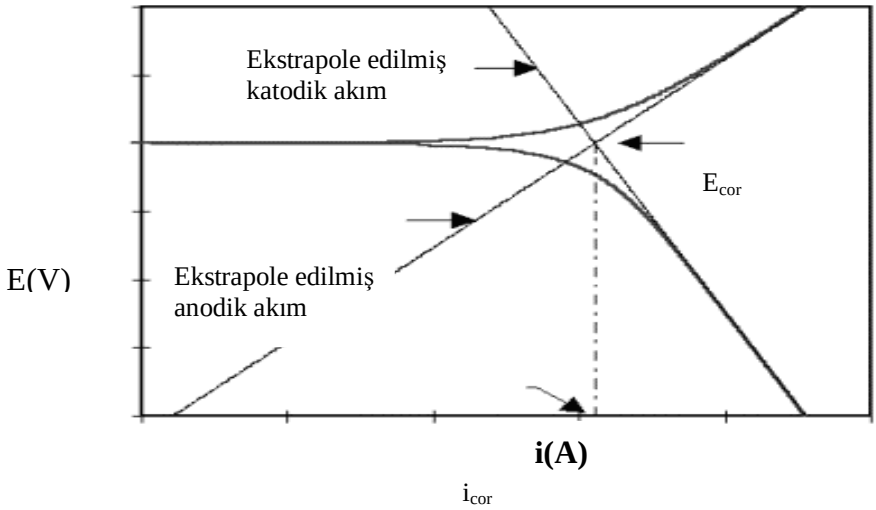
Dolaylı yoldan korozyon hızı ölçülmesinin de özü akım-potansiyel ölçülmesidir. Akım ya da potansiyelden biri denetimli olarak uygulanarak diğerinin değişimi kaydedilir. Korozyon hızını belirleme yöntemlerinden "Tafel Eğrilerinin Ekstrapolasyonu" yönteminde de, korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve katodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir. Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlediği akım, korozyon akımıdır. Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle elde edilen elektrokimyasal veriler kullanılarak elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden korozyon akımı ve potansiyelinin nasıl bulunduğuna dair bir örnek diyagram Şekil 1.1.'de verilmiştir. Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının belirlenmesi için Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi laboratuar koşullarında kolayca uygulanabildiği halde pratikte bazı zorlukları vardır.

Bir başka elektrokimyasal korozyon hızı belirleme yöntemi olan, akım-potansiyel eğrilerinin oluşturulup, bunların yorumlanması temeline dayanan "Polarizasyon Direnci" yönteminde ise küçük bir potansiyel aralığında yüzey az miktarda polarize edilir ve akım-potansiyel eğrileri elde edilir. Bu sayede, akım-

potansiyel eğrilerinden, korozyon hızı hakkında daha güvenilir bilgi edinilebilir.

Korozyon hızı ölçmelerinde doğru ve hızlı ölçme sağlayan yöntemler önemlidir. Bunun içinde daha çok elektrokimyasal yöntemlerin uygulandığı daha önceden belirtilmişti. Ancak, bu yöntemlerle elde edilen sonuçların doğruluğu tartışmalıdır. Zira, söz konusu yöntemlerin doğası gereği dıştan uygulanan gerilim, metalin yüzey yapısını bozmaktadır. Ayrıca, elektrokimyasal ölçüm sonuçlarının değerlendirilebilmesi için korozyon kinetiğinin iyi bilinmesi gerekir.

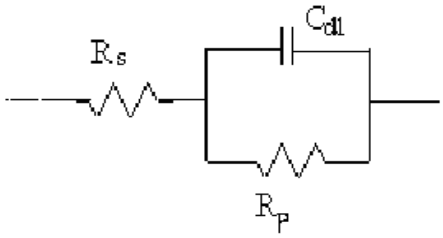
Korozyonun kinetiğini tam olarak saptamak zordur ve dıştan uygulanan gerilimin yüzey olaylarını daha karmaşık hale getireceği açıktır (Erbil, 1987).



Şekil 1.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle elde edilen akım-potansiyel eğrisi örneği.

Uygulan gerilimin en küçük olduğu ve bu nedenle yüzey olaylarının en az etkilendiği polarizasyon direnci yöntemi uygulanabilir niteliktedir. Alternatif Akım İmpedans (AC) yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi çalışmaları yakın geçmişte önem kazanmıştır. AC yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmeyeceğinden daha doğru sonuç vermesi beklenmektedir. Ayrıca yüksek dirençli ortamlarda da ölçüm yapabilmesi, diğer yöntemlere göre bir üstünlük sayılmaktadır. Yöntemin özü, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım impedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka

kapasitesi ve metal yüzeyi ve çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir "elektronik eşdeğer devre" tasarlanarak, polarizasyon direnci belirlenmeye çalışılmaktadır. Basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabakanın C kapasiteli bir kondansatöre eşdeğer olduğu varsayılarak Şekil 1.2.'deki elektronik eşdeğer devre şeklinde tanımlanabilir.



Şekil 1.2. Metal/çözelti ara yüzeyinin elektronik eşdeğeri olan devre şeması.

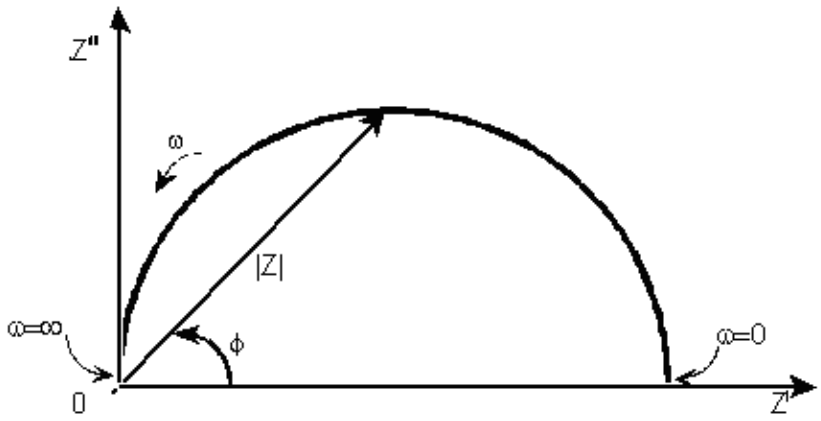
Şekil 1.2.'de verilen şemada, R_s çözelti direncini, C_{dl}, çift tabakanın kapasite eşdeğeri, R_p polarizasyon direnci olarak tanımlanabilir. Böyle bir elenktronik devre için toplam impedans aşağıdaki bağınyı ile hesaplanabilir.

$$Z = R_s + \frac{Rp}{1 + jWCRp} \qquad (1.10.)$$

Bu bağıntıda ise, W alternatif akım frekansını ($W=2\pi f$) göstermektedir ve $j=(-1)^{1/2}$'dir. 1.10. bağıntısının düzenlenmesi ile,

$$Z = R_s + \frac{Rp}{1+(WCRp)^2} - j\,\frac{WCRp^2}{1+(WCRp)^2} \qquad (1.11)$$

bağıntısı elde edilir. Son bağıntının sağ tarafındaki ilk iki terim gerçek impedans (Z'), son terim ise kompleks impedans (Z'') olarak tanımlanır. Bu şekilde elde edilen deneysel veriler aracılığıyla Z' 'e karşı Z'' grafiğe geçirildiğinde Şekil 1.3.'de gösterilen kompleks bir diyagram elde edilir.



Şekil 1.3. AC yöntemiyle elde edilen kompleks diyagramın şematik gösterimi.

Teorik olarak AC yöntemiyle verilen R_p ile korozyon potansiyeli (E_{cor}) arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$R_p^{ac} = \left(\frac{dE}{di}\right).E = E_{cor} + R_d \qquad (1.12)$$

Bu bağıntıda R_d difüz tabaka direncidir ve bunu belirlemek teorik olarak güç olmakla birlikte, R_d'ni bulmak için teorik olarak elde edilmesi beklenen eğri (yarım daire) ile deneysel olarak elde edilen eğriler arasındaki sapmanın kaynağını bulmak gerekir. Bu amaçla, yukarıdaki diyagramın daha çok düşey eksenindeki impedansın sapan kısmı için bazı düzeltme faktörleri sayesinde elektrokimyasal yolla, çözünmekte olan metalin korozyon hızı için güvenilir bilgiler edinilebilir.

Bakır ve alaşımları, eldesi ve ekonomikliği nedeniyle teknikte geniş kullanım alanlarına sahiptir. Ancak en fazla korozyona uğrayan yapı malzemelerinin de başında gelmektedir. Bu metallerle ilgili literatürde verilen korozyon çalışmaları, daha çok bu metallerin anodik polarizasyon davranışları üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalara göre; nötral ve nötrale yakın pH'larda bakır yüzeyinde bakır oksit ve hidroksitlerinin oluşabileceği bilinmektedir. Böyle

oksit ve hidroksit filmlerinin oluşması klorürlü ortamda bakır korozyonundaki olayların daha da karmaşık olmasına yol açar.

Literatürde klorürlü ortamda bakırın çözünme reaksiyonu aşağıdaki şekilde olduğu gibi önerilmiştir (Lee, Nobe, 1986).

$$Cu + Cl^- \rightleftarrows CuCl + e^- \quad (1.13)$$

$$CuCl + Cl^- \rightleftarrows CuCl_2^- \quad (1.14)$$

$$Cu + 2Cl^- \rightleftarrows CuCl_2^- + e^- (yavaş) \quad (1.15)$$

olabilir. Bu arada bakır oksit ve hidroksiti oluşabilir. Katodik tepkimeyi ise oksijenin indirgenmesi ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftarrows 4OH^-$) oluşturur. Yüzeydeki çözünmeyen korozyon ürünleri anodik çözünme ve oksijen indirgenmesi reaksiyonlarının hızını azaltabilir. Pek çok çalışmada, klorürlü çözeltilerde, meydana gelen korozyon ürünü olarak bakırın bakır kompleksi şeklinde bulunduğu bildirilmektedir. Anodik çözünme hızının $CuCl_2^-$'nin çözeltiye difüzyon hızıyla orantılı olduğu, düşük klorürlü ortamlarda başlangıçta $CuCl$ oluşabileceği daha sonra $CuCl_2^-$ halinde çözünmenin süreceği, yüzeyde çözünmeyen korozyon ürünlerinin bulunmasının oksijen indirgenmesini önleyemeyeceği anlatılmıştır.

Ayrıca NaCl içeren alkali (pH=9) çözeltilerde bakırın anodik polarizasyonla (–1.500 V - +0.150 V) çizilen akım-potansiyel eğrilerinde en az üç potansiyel bölgesinin olduğu belirlenmiştir. Birinci potansiyel bölgesinde OH^- ve Cl^- iyonlarının elektrot yüzeyine adsorplanması sonucu bir pasif filmin oluştuğu, ikinci potansiyel bölgesinde yüzeye çöken $CuOH_{ads}$ ve $CuCl_{ads}$'nin bozunarak elektrolit fazına geçmesi sonucu bakırın $CuCl_2^-$ halinde korozyona uğradığı ve üçüncü potansiyel bölgesinde ise artık korozyona uğrayan elektrot yüzeyinde çukurcukların oluştuğu belirtilmektedir (Fonseca, 1992).

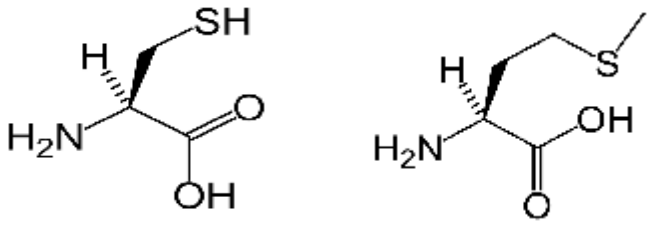
Metallerin korozyonunu önleyebilmenin çeşitli yolları vardır. Bu

yöntemlerden birisi de üzerinde, daha öncede durulan, inhibitör kullanımıdır. Teknikte kullanılabilirlikleri açısından daha çok organik yapıdaki inhibitörlerin kullanımları günden güne hızla artmaktadır. Organik inhibitörler metal yüzeylerine adsorbe olarak metalin çözünme ve metal yüzeyinde indirgenme tepkimelerini azaltırlar. Metali korumak için kullanılacak inhibitörün seçimi sırasında, metali hangi oranda koruyabildiği ölçüsü haricinde, kullanılan maddelerin çevreye etkilerini de dikkate almak gerekmektedir. Çünkü bazı maddeler metallerin korozyon hızlarını azaltmasına karşın toksit özellik gösterebilirler. Sahip oldukları toksit özelliklerinin canlılara olan etkilerinin yok edilmesi için, doğaya atılmalarından hemen önce, bunların ek arıtma süreçlerinden geçirilmesi gerekmektedir. Diğer yandan aynı metali koruyabilmek için, belirli ortamda kullanılabilecek inhibitör seçenekleri varsa, bunlardan canlı yapısına zararlı etkileri olmayanın seçilmesi daha akıllıca olacağından, son yıllarda toksit özelliği olmayan organik maddelerin bu amaç doğrultusunda belirlenmesi ve araştırılması çabaları hız kazanmıştır.

Daha önceden de belirtildiği gibi, toksit özelliği olmayan organik maddelerin korozyon inhibitörü olarak kullanılması, bu maddelerin çevreye olan zararlı etkilerinin en aza indirilmesi açısından önem arz etmektedir. Bu kapsamda, bu çalışmada glikoz, maltoz, nişasta ve sodyum bütiratın bakırın korozyonundaki inhibisyon etkinliklerinin olup olmadıkları araştırılacaktır. Glikoz, maltoz ve sodyum bütiratın molekül şekilleri Şekil 1.3'de verilmektedir. Bilindiği üzere, nişasta amiloz ve amilopektin olmak üzere glikoz monomerlerinden meydana gelen iki ana gruptan oluşan kompleks bir maddedir.

Korozyonla metal, metalik özelliklerini kaybederek doğadaki bileşenlerine dönüşme eğilimdedir. Özellikle sanayi bölgelerinde kullanılan metallerde meydana gelen korozyon, korozyon giderlerinin önde gelen kayıplarından birisidir. Bakır ve alaşımlarının kullanıldığı birçok sistemlerde (Kimya ve petro-kimya sanayi, petrol sondaj, üretim ve taşıma tesisleri, deniz yapıları, su depoları, ısıtma-soğutma sistemleri ve güneş kollektörleri v.b.) korozyonla karşılaşılmaktadır. Korozyon, metal/ortam arayüzeyinde olur. Metal ve ortamın özelliklerine bağlı olarak arayüzey özellikleri değişmektedir. Her metal türü için

aynı türden ortamlarda, doğal olarak, farklı elektrokimyasal davranışlarla karşılaşılabilir. Ortamda bulunan bileşenlerin de (iyonlar ya da moleküller) metaller üzerindeki etkisi oldukça karmaşık olup, korozyonun; kimyasal madde derişimi, sıcaklık, pH, iyon türü ve çözünmüş oksijen gibi ortam parametrelerine bağlılığı, genel olarak belirli bir kurala uymamaktadır.



Şekil 1.4**.** Sırasıyla Sistein ve Metiyonin'in açık molekül şekilleri.

Sulu ortamlarda H^+ ve OH^- iyonları doğal olarak bulunmaktadır. Bu iyonlar, metal yüzeyinde adsorplanarak metalle etkileşirler ve asitli ortamda asit korozyonu, kuvvetli bazik koşullarda alkali korozyonuna sebep olurlar. Bakırın sulu ortamlardaki korozyonunun anlaşılabilmesi için korozyonun termodinamiği de incelenmelidir. Termodinamik veriler korozyonun olup olmayacağı hakkında bize yararlı birtakım bilgiler vermekte olup, bu bakırın 25°C de sulu ortamlardaki termodinamik eğilimleri sırası ile aşağıda verilmiştir:

Çizelge 1.2.1**.** 25°C de sulu ortamlardaki bakırın termodinamik eğilimleri

Metal	E(Volt)	pH	Termodinamik Eğilim
Cu	+0,1 - +2,2	0 - 7	Korozyona uğrar
Cu	0 - +2,2	12,5 - 14	Korozyona uğrar
Cu	-0,1 - +2,2	7 - 12,5	Pasif
Cu	-1,8 - +0,6	0 - 14	Korozyona uğrar

Bakır ile ilgili, literatürde verilen korozyon çalışmaları, daha çok bu metallerin anodik davranışları üzerinde yoğunlaşmış olup, malzeme seçimi ve

parça tasarımı için yeterli değildir. Bu çalışmalar özet olarak şöyledir:

Bakır yüzeyinde, nötür ortamlarda (6<pH<8) çözünmeyen bakırfosfat [$Cu_3(PO_4)_2$] bileşiği oluşmaktadır. Bu koşullarda oluşan bakırfosfat, metal yüzeyini kapatarak korozyon hızının azalmasına neden olmaktadır.

Organik inhibitörler (asetat, ftalazin ve türevleri, lineer alkil benzen sülfonat vb.) daha çok korozyon olayını her iki yönde etkileyen karma inhibitörler olduğu bilinmesine rağmen özellikle bu çalışmada yer alan organik maddelerin nötür ve asidik ortamlardaki inhibitör etkinlikleri bilinmemektedir. Bu nedenle bu çalışmada, bakır'ın pH'ı 8.5 olan, klorürlü ve klorürsüz ortamlarda sistein ve methiyonin'in farklı sıcaklıklarda (298-328 K) korozyon etkileri araştırılmıştır. Aynı pH'da, farklı sıcaklıklarda çözünmüş organik maddenin bakır'ın korozyon hızına etkisi belirlenmiştir. Bununla birlikte, sistein ve methiyonin'in klorürlü ortamda bakırın korozyonuna inhibisyon etkinlikleri de belirlenmiştir. Bu şekilde farklı izoelektrik pH'ya sahip iki aminoasitin korozyon inhibisyonundaki etkisi incelenmiştir.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Erbil M., (1987) Korozyon hızı ölçme yöntemlerinden biri olan alternatif akım impedansı yönteminin teorik temelleri gözden geçirilerek deneysel sapmalar tartışılmıştır. Metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabakanın difüz bölgesi ile ilgili olarak yapılacak düzeltmelerin, belirlenen korozyon hızının daha doğru olmasını sağlayacağı ileri sürülmüş ve gerçek korozyon hızının hesaplanmasında kullanılabilecek olan yük transfer direncinin a.c. impedansı yöntemiyle elde edilen kompleks diyagramdan yararlanılarak hesaplanmasını sağlayacak yeni bir formül önerilmiştir. İnhibitör etkisi olan maddelerin, yüzey yapısına ve buna bağlı olarak kompleks diyagramın şekli üzerine nasıl etkidiğine kısaca değinilmiştir. İmpedans ölçümleri sonucunda elde edilecek kompleks diyagramların yarım daireye değil yarım elipse benzemesi gerektiği ileri sürülmüştür.

Beccoria A. M ve Ark., (1996) 25^{o}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 arttığının ve artan daldırma süresiyle azaldığını göstermiştir. TMSPT hem anodik inhibitör özelliği (bakır yüzeyinde adsorbsiyon film oluşturarak) göstermiş hemde katodik inhibitör özelliği (korozif çözeltideki çözünmüş oksijen miktarını azaltarak) göstermiştir.

Cicileo G. P. 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.

Cicileo G. P. ve Ark., (1999) Bakırın korozyon davranışı oksim grubuna ait iki organik inhibitör ile (salisilaloksim (SO) ve benzoinoksim (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.

Li S. L. ve Ark., (1999) Bazı schiff bazlarının V-oph-V, V-bso, V-psd, S-oph-S, S-pph-S ve 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.

Huynh N. 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 esterin 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.

Ma H. 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/dm^3 H_2SO_4 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 H_2SO_4 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.

Matos J.B. 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 aminoasitin 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.

Zhang D. ve Ark., (2004) Yeni sentezlenmiş 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 çözeltisininkinden daha iyi etki gösterdiği tespit edilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları HCl çözeltisinde BBTD nin iyi bir karma inhibitör olduğunu göstermiştir. BBTD nin anadik 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.

Moretti G. ve Ark., (2004) Trypamine (TA) in 25^{o}C-55^{o}C sıcaklık arasındaki 0,5 M havalandırılmamış H_2SO_4 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 ^{o}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.

Khaled K. F. 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 Temkim adsorpsiyon izotermine uymaktadır.

Zerfaoni M. ve ark., (2004) pH sı 5 olan sitrik asit çözeltisinde demirin korozyonuna gilisin, lizin, D-L aspartik asit, arginin ve metiyonin amino asitlerinin inhibitör etkileri, kütle kaybı, polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleriyle araştırılmıştır. Polarizasyon eğerileri metiyoninin

katodik bir inhibitor olduğunu göstermiştir. Sonuçlar metiyonin için en etkin derişimin $2x10^{-2}$ M olduğunu ve bu derişimde etkiliğinin %96 olduğu saptanmıştır. Demir yüzeyine metiyonin adsorpsiyonun Temkin adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur.

Ashassi-Sorkhabi H. ve ark., (2005) 1M HCl + 1M H_2O_4 çözeltisi içinde alüminyumun korozyonuna bazı aminoasitlerin inhibitör etkisi, kütle kaybı ölçümü, polarizasyon direnci ölçümü ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) teknikleriyle araştırılmıştır. Alanin, lisin, valin, prolin, metiyonin, triptofan aminoasitlerinin alüminyumun korozyonuna karşı etkin birer inhibitör olarak davrandıkları belirlenmiştir. Aminoasitlerin inhibitör davranışına; konsantrasyonun ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Alüminyum yüzeyine aminoasitlerin adsorpsiyonun Langmuir ve Frumkin izotermlerine uygun olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.

Silva A.B. ve ark., (2006) H_2SO_4 çözeltisi içinde paslanmaz çeliğin korozyonuna sisteinin inhibitör etkisi, açık devre potansiyeli takibi, anodik polarizasyon eğrileri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve taramalı elektron mikroskobu ölçümleriyle araştırılmıştır. Tüm elektrokimyasal ölçümler sisteinin 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 sisteinin etkin bir inhibitör gibi davrandığı belirlenmiştir. Korozyon potansiyeli daha negatif bir değerde sabitlenmiştir. Anadik polarizasyon eğrileri sonuçları göre polarizasyon direnci gösterdiği tespit edilmiştir. İmpedens 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 bununda 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.

Ehteshamzade M. 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.

Sherif E. M. 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, anadik, 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.

Sherif E. M. 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 korozayon 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.

Badawy W. A. 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 aminoasitin Cu-Ni alaşımı için etkin bir korozyon inhibitörü olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Aminoasitin 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 izotermleri 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.

Oguzie E.E. 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 konsantrasyonlarında ki polarizasyon direnci çıplaktakine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Khaled I. M., (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.

Scendo M., (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 mikrobalans (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.

Oguzie E.E. ve ark., (2007) H_2SO_4 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 izotermlerine uyduğu belirlenmiştir. İnhibisyon mekanizması metiyonin molekülündeki kükürt ve azot atomlarının varlığı dikkate alınarak tartışılmıştır.

Kılınççeker G., (2008) Asetat iyonlarının klorürlü ortamda pirincin uğradığı korozyon üzerine etkileri araştırılmıştır. AC impedans, potansiyodinamik polarizasyon direnci ölçüm teknikleri kullanılarak, asetat iyonlarının davranışlarının sıcaklık değişiminden nasıl etkilenecekleri belirlenmeye çalışılmıştır. Deneyler sonucunda asetat iyonlarının klorürlü ortamalarda anodik inhibitör olarak davrandığı

saptanmıştır. Bununla birlikte sıcaklık arttıkça inhibitör etkinliğinin azaldığı gözlenilmiştir.

Kılınççeker G. ve ark., (2008) Bakırın korozyon davranışları klorürlü ortamda ve çeşitli sıcaklıklarda asetat iyonunun varlıgında araştırılmıştır. Bu amaçla potansiyodinamik ve EİS (elektrokimyasal İmpedans spektroskopi) kullanılarak ölçümler alınmıştır. Korozyon hızı polarizasyon ergilerinin extrapole edilmesiyle belirlenmiştir. Sıcaklıgın rolü, iyon çeşitleri ve oluşan oksit filminin etkisi anodik ve katodik prosesin işleyişinde yorumlandı. Termodinamik özellikleri Ea (aktivasyon enerjisi), ΔS (entropi), ΔH (entalpi) ve ΔG (serbest entalpi) değerleri akım potansiyel ölçüm sonuçlarının yardımı ile degerlendirildi. Deneysel sonuçlar göstermiştir ki asetat iyonları pH=8.5 da ve klorür iyonları varlıgında bakırın korozyon hızını azaltmaktadır. Ayrıca asetat iyonları yüksek sıcaklıklarda da koruma sağlayabilmektedir. Termodinamik özelliklerdeki değişim göstermiştir ki asetat iyonları yüzeye fiziksel olarak adsorplanarak koruyucu kompleks oluşturmaktadırlar. Serbest entalpi değeri azalmış ve aktivasyon enerjisi değeri asetat iyonları varlığında artmaktadır.

Kaini M.A. ve ark., (2008) H_2SO_4 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 dirençinin artığını göstermiştir. SEM fotoğrafları aşınan yüzey alanın amino asitlerin varlığında azaldığını gösterilmiştir. Bu arada inhibitör veriminin amino asit türüne ve konsantrasyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde 0.1 M sisteinin yüzde inhibitör etkinliğinin 96 dan büyük olduğu bulunmuştur. Alaşım yüzeyine incelenen amino asitlerin adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür.

Barouni K. ve Ark., (2008) Beş amino asidin valin (Val), glisin (Gly), arginin (Arg), lizin (Lys), sistein (Cys) 1 M nitrik asit (HNO_3) 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.

Tavakoli H. ve Ark., (2008) Sodyumdodesilbenzensülfanat (SDBS) ve 2-merkaptobenzoksiazol (2-MBO) H_2SO_4 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 adsorbsiyon izotermleri 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.

Behpour M. ve Ark., (2008) İki yeni Schiff bazın SB_1 ve SB_2 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 bileşiğinde iyi inhibitörler olduğunu göstermiştir. Polarizasyon eğrileri incelenen her iki Schiff bazının karma inhibitör özelliği gösterdiği ortaya çıkmıştır. SB_1 ve SB_2 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 spekroskopisi (EIS) ve potaniyodinamik

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. Metiyonin'in bakır yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur. Metiyoninin bakır yüzeyine adsorpsiyon serbest enerjisi (-26 kj/mol) bakır yüzeyinde güçlü bir fiziksel adsorpsiyonunu göstermiştir.

Kılınççeker G. ve Erbil M., (2010) Bu çalışmada alkali (pH=12.3), nötral (pH=7.2) ve asidik (pH=2.1) ortamlarda 0.1 M Na_2SO_4 çözeltisinde pirincin korozyon davranışlarına fosfat iyonlarının etkisi çalışılmıştır. Bu amaçla potansiyodinamik polarizasyon eğrisi ve elektrokimyasal İmpedans spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır. Korumasız korozif ortamda bekletildikten sonra metal yüzeyin yüzey morfolojisi SEM görüntüleri vasıtasıyla araştırılmıştır. Sıcaklığın etkisi 293 -353 K aralığında çalışılmıştır.Bazı termodinamik ölçümler hesaplanmış ve tartışılmıştır. Anlaşılmıştır ki PO^{-3}_4 iyonları Na_2SO_4 çözeltisinde pirinç korozyonunu inhibe etmektedir. Fakat inhibisyon etkisi sıcaklığın artmasıyla azalmaktadır. PO^{-3}_4'ın inhibisyon etkisi metal yüzeyine adsorplanarak, korozyon ürünleri ve fosfat iyonları arasında kompleks oluşturmasıyla açıklanıştır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Met ve Cys'in bakırın pH: 8.5 da; % 3,5 NaCl, 0,01 M Met, 0,005 M Met, 0,001 M Met, 0,0005 M Met, 0,0001 M Met, % 3,5 NaCl+0,01 M Met, % 3,5 NaCl+0,005 M Met, % 3,5 NaCl+0,001 M Met, % 3,5 NaCl+0,0005 M Met, % 3,5 NaCl+0,0001 M Met, ve 0,01 M Cys, 0,005 M Cys, 0,001 M Cys, 0,0005 M Cys, 0,0001 M Cys, % 3,5 NaCl+0,01 M Cys, % 3,5 NaCl+0,005 M Cys, % 3,5 NaCl+0,001 M Cys, % 3,5 NaCl+0,0005 M Cys, % 3,5 NaCl+0,0001 M Cys çözeltisi içerisindeki korozyon davranışı üzerine farklı sıcaklıklardaki etkilerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda kullanılan materyaller:

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

NaOH: Merck marka olup, deney ortamlarının hazırlanmasında kullanıldı.

Bakır elektrot: Çalışma elektrodu olarak kullanıldı. Bütün ölçümler aynı elekrot kullanılarak yapıldı. Bakır (%99.999) eletrodun 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.

Referans Elektrot: Gümüş- gümüş klorür elektrot (Ag/ AgCl,Cl^-) referans elektrot olarak kullanıldı.

Metal parlatıcı: Çalışma elektrodunun yüzeyi parlatılmak için kullanıldı. Çalışma elektrodunun yüzeyini parlatmak için 320 ve 1200 gritlik zımpara kâğıtları kullanıldı.

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

AC İmpedans Analizörü: İvium Stat Elektrokimyasal analiz cihazı, Seri No:A06063 marka olup elektrokimyasal ölçümler yapmak için kullanıldı.

Manyetik Karıştırıcı: Çözeltileri karıştırmak için kullanıldı.

SEM: Yüzey analizleri 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 yukarıda belirtilen derişimlerde gerçekleştitildi.

Elektrotların Hazırlanması: Çalışma elektrotları silindirik **bakır** (%99,999) çubuklardan 5 cm uzunluğunda kesilmiş taban alanlarından bir tanesi delinerek iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirildi. Sadece diğer taban alanı (çalışma yüzeyi) açıkta kalacak şekilde polyester blok ile kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan yumuşak **bakır** elektrodunun yüzey alanı 0,50 cm^2'dir. Çalışma elektrotlarının yüzeyleri bütün ölçümlerden önce mekanik parlatıcıda değişik tanecik boyutlu (320-1200) zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra sırasıyla saf su ile yıkanıp, etanolden geçirilip saf su ile tekrar yıkandıktan sonra filtre kağıdı ile kurutulup çözeltiye daldırıldı.

Alternatif Akım İmpedansı Yöntemi: Alternatif akım impedansı tekniği kullanılarak Nyquist diyagramları 10^5~10^{-3} Hz frekans aralığında 5mV genlik kullanılarak elde edildi. Ölçümler korozyon potansiyelinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Nyquist diyagramlarından ilgili impedans parametreleri belirlendi.

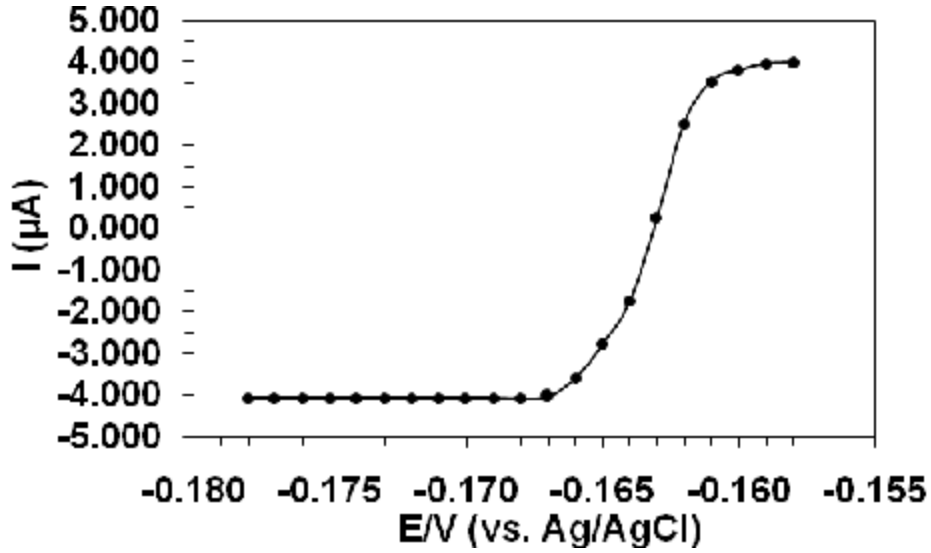
Polarizasyon Direnci Belirlenmesi: Yöntemin teorisi, E_{kor}±10mV aralığında uygulanacak potansiyellerin yüzeyde neden olacağı değişimlerin ihmal edilebileceğini ve bu aralıkta akım ile potansiyel arasında çizgisel bir değişim olduğunu söylemektedir. Bu çalışmada metal/çözelti ara yüzeyinde kararlı bir 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 Rp 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. Çalışılan ortamlarda E_{kor}±1.6V potansiyel aralığında akım potansiyel eğrileri elde edilerek kendi aralarında kıyaslandı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

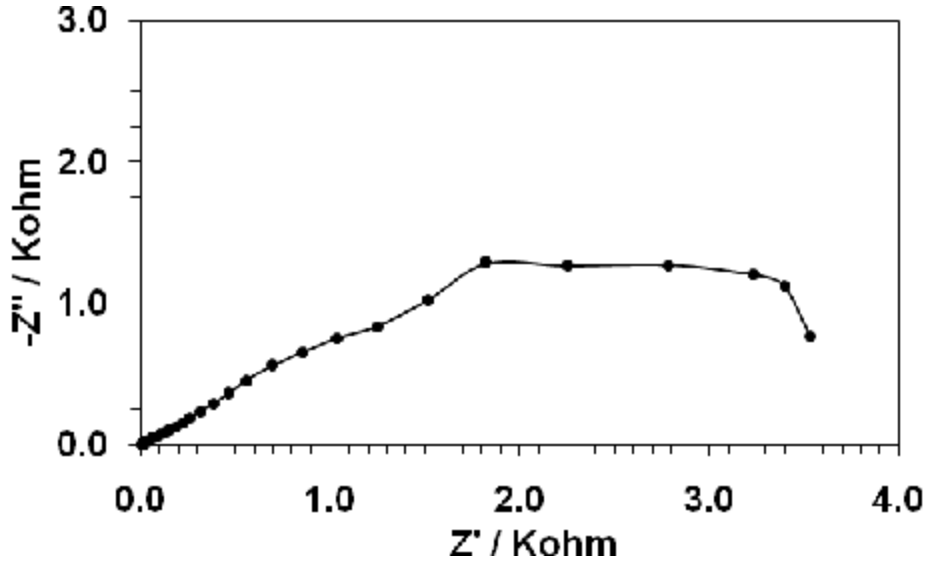
Bakırın; %3.5 NaCl' lü Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışları: 298 K de, pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl içeren ortamlarda elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 4.1. de verilmiştir.



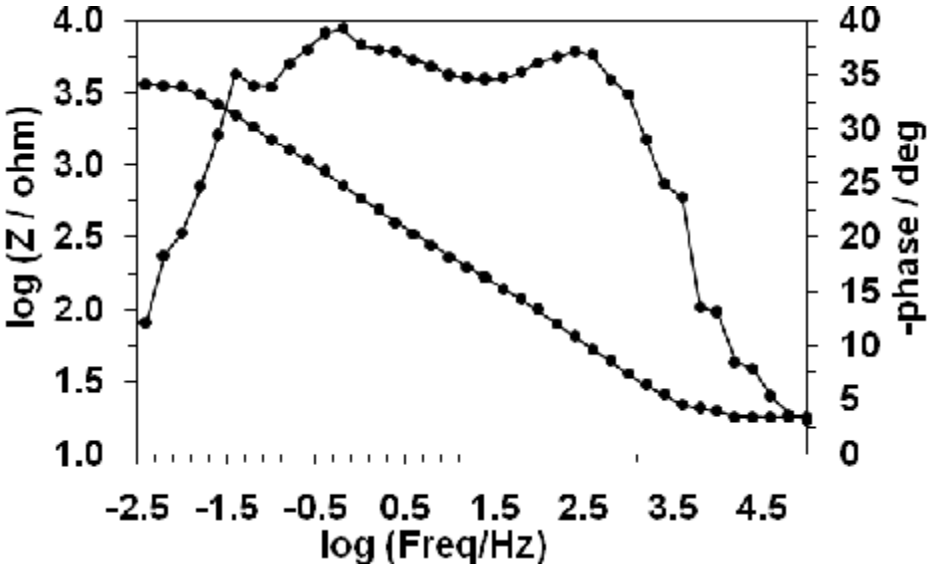
Şekil 4.1. 298 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.

Şekilde görüldüğü gibi bakırın polarizasyon direnci 1254 ohm olarak belirlenmiştir (çizelge 1).

298 K de, pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl içeren ortamlarda elde edilen Nyquist ve Bode Diyagramı Şekil 4.2. ve 4.3. de verilmiştir.



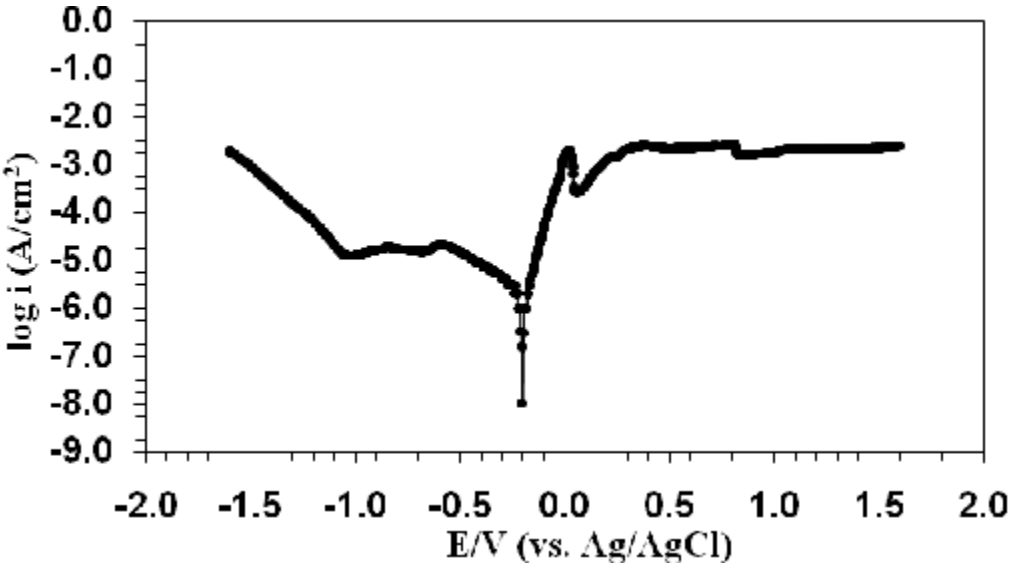
Şekil 4.2. 298 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



Şekil 4.3. 298 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.

Nyquist Diyagramından da görüldüğü gibi polarizasyon direnci 3536 ohm olarak ölçülmüştür (çizelge 1).

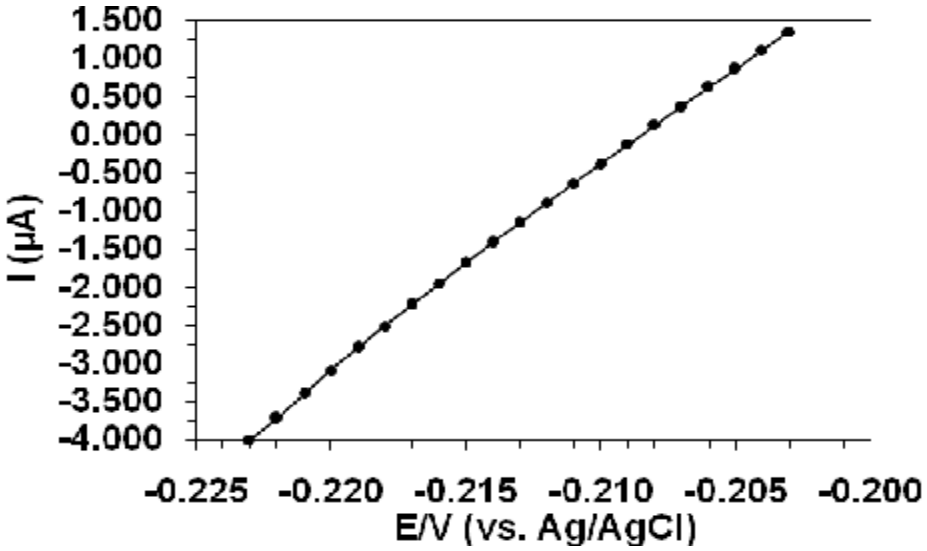
298 K de, pH'sı 8.5 olan %3.5 NaCl içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrisi Şekil 4.4 de verilmiştir.



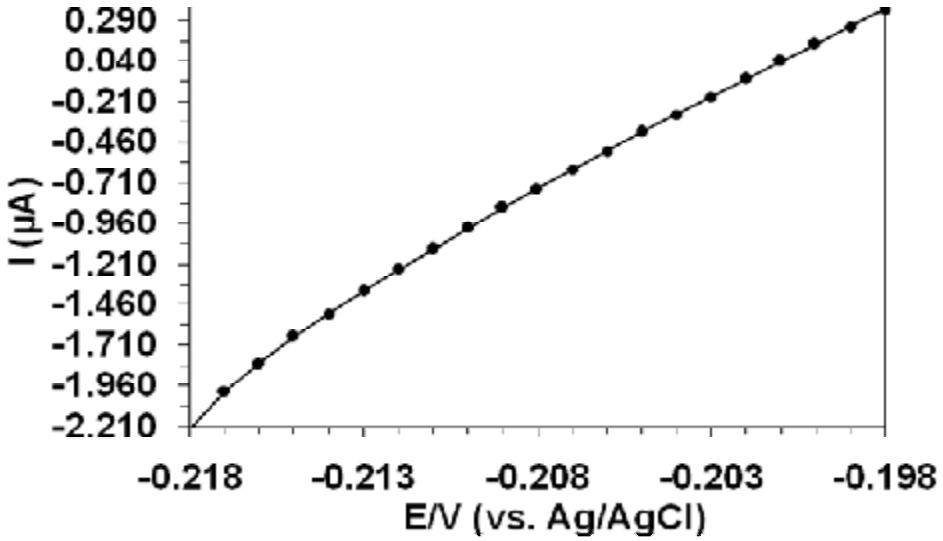
Şekil 4.4. 298 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.

Korozyon potansiyeli %3.5 Cl^- iyonu içeren ortamda -0.167 V dur. Yukarıda verilen akım-potansiyel ergilerinden de görüldüğü gibi katodik (-1.000 V) ve anodik (0.056 V) bölgelerde belirlediğimiz akım değerleri -12 ve 227 µA değerindedir (çizelge 1).

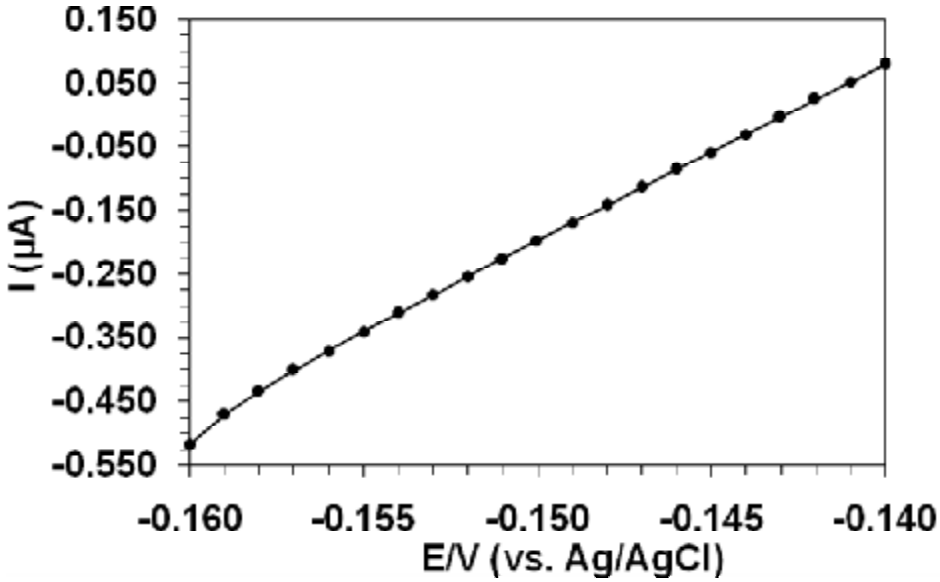
Bakırın; 0.01-0.0001 M Metiyonin İçeren Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışları: 298 K de, pH sı 8.5 olan 0.01-0.0001 M Metiyonin içeren ortamlarda elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 4.5-4.6 da verilmiştir.



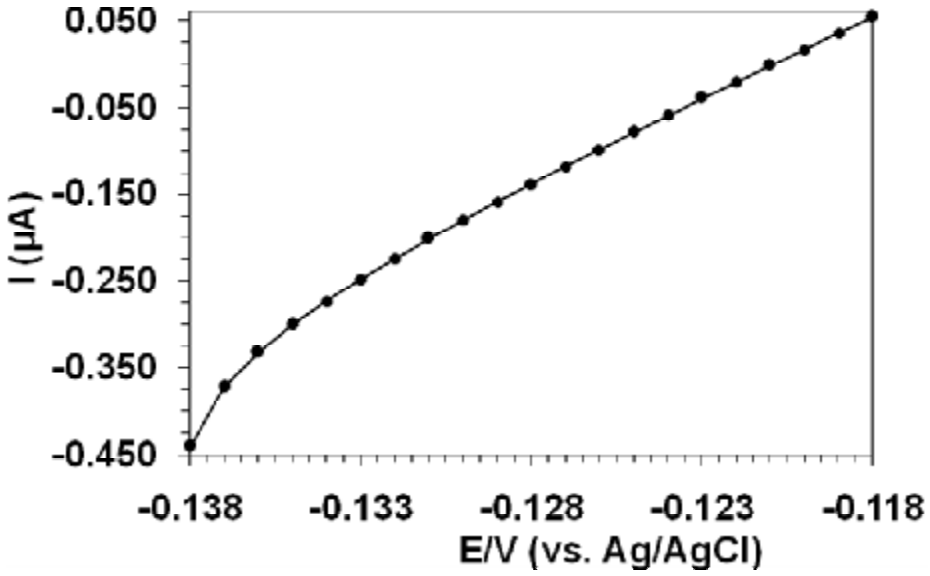
Şekil 4.5. 298 K de 0.01M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



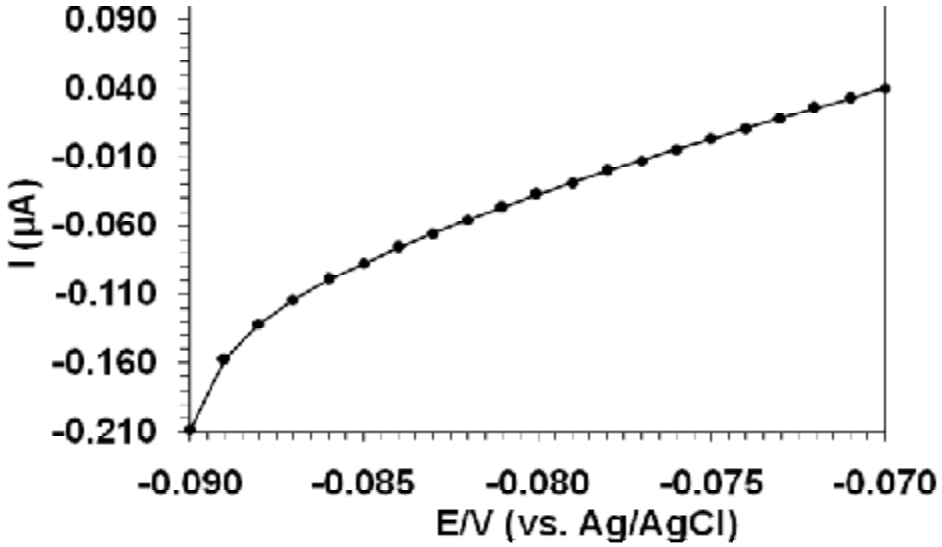
Şekil 4.6. 298 K de 0.005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



Şekil 4.7. 298 K de 0.001M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



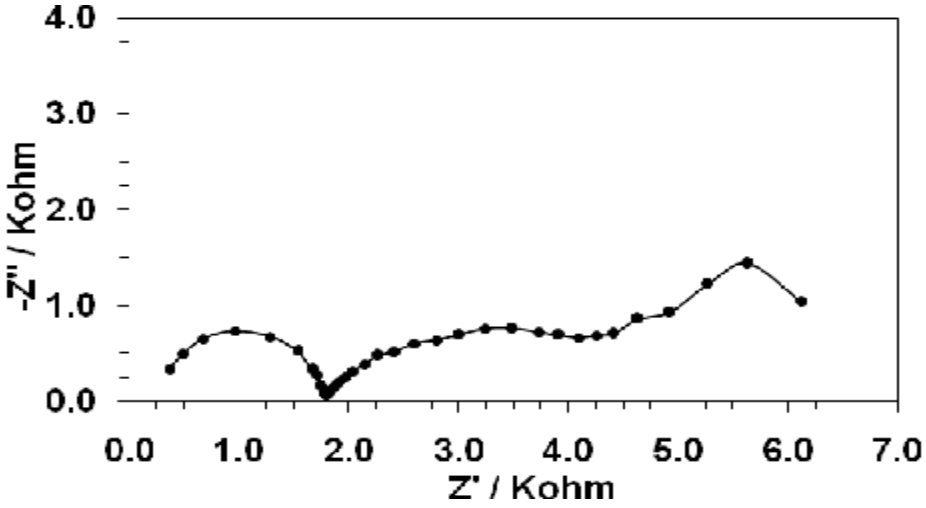
Şekil 4.8. 298 K de 0.0005M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



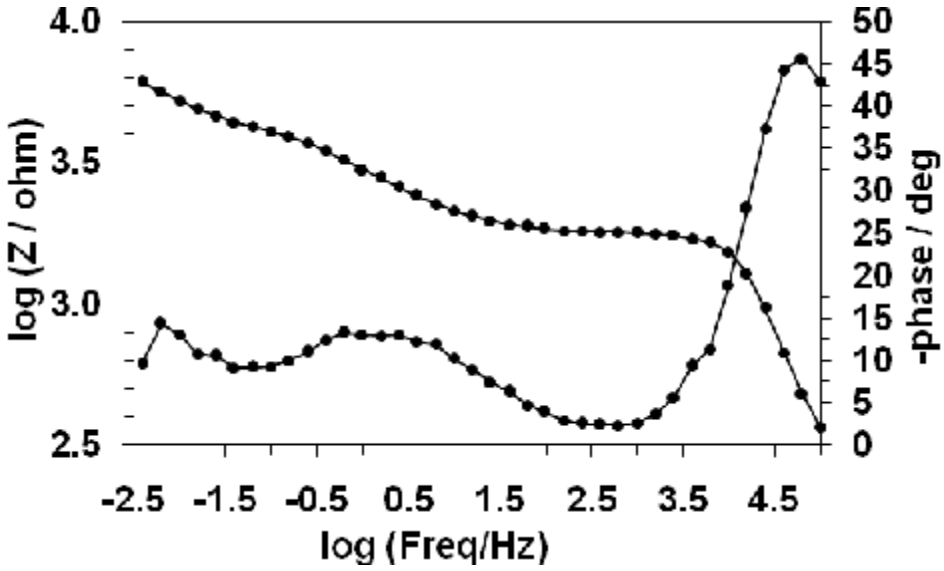
Şekil 4.9. 298 K de 0.0001M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.

Lineer polarizasyon dirençleri 5027-124600 ohm aralığında değiştiği saptanmıştır (çizelge 1).

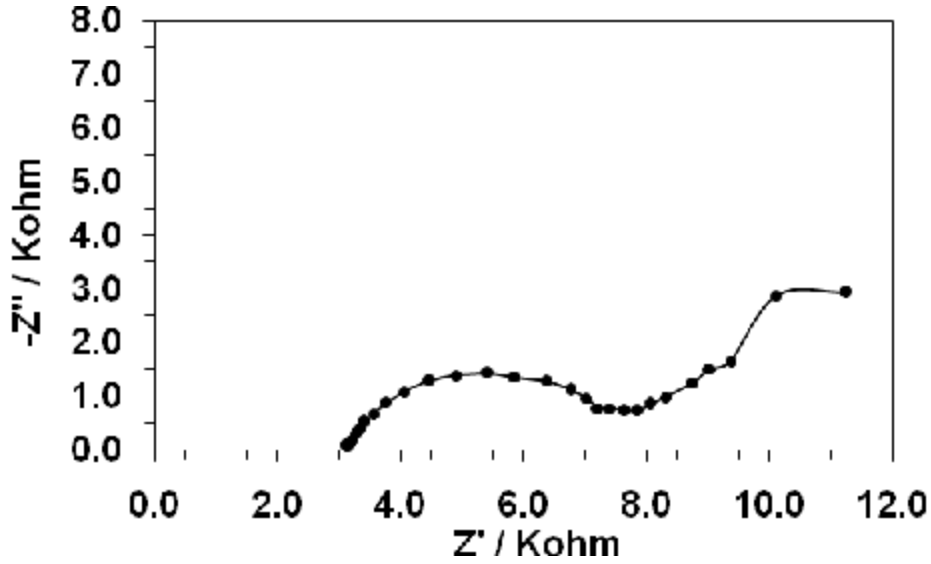
298 K de, pH sı 8.5 olan 0.01-0.0001 M Metiyonin içeren ortamlarda elde edilen Nyquist ve Bode Diyagramları Şekil 4.10 ve 4.11. de verilmiştir.



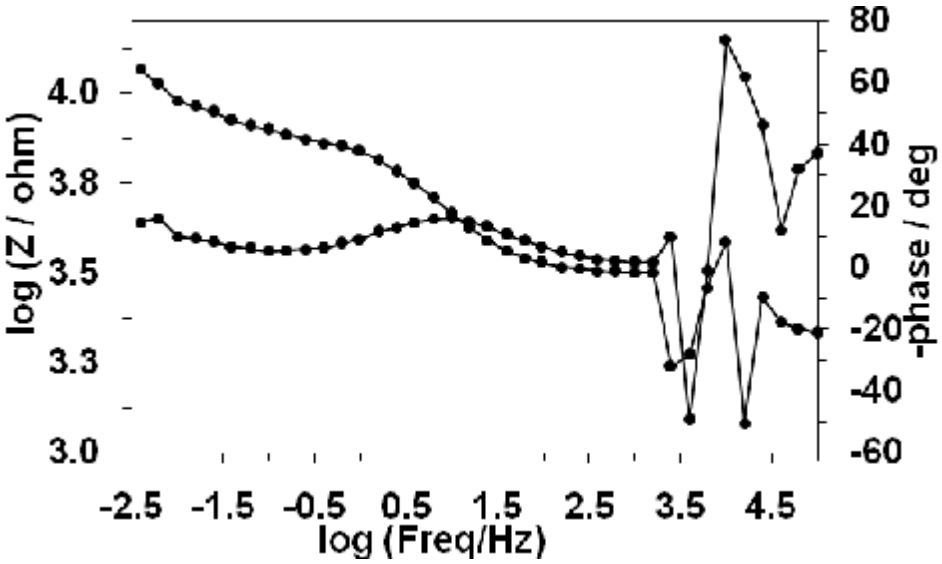
Şekil 4.10. 298 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



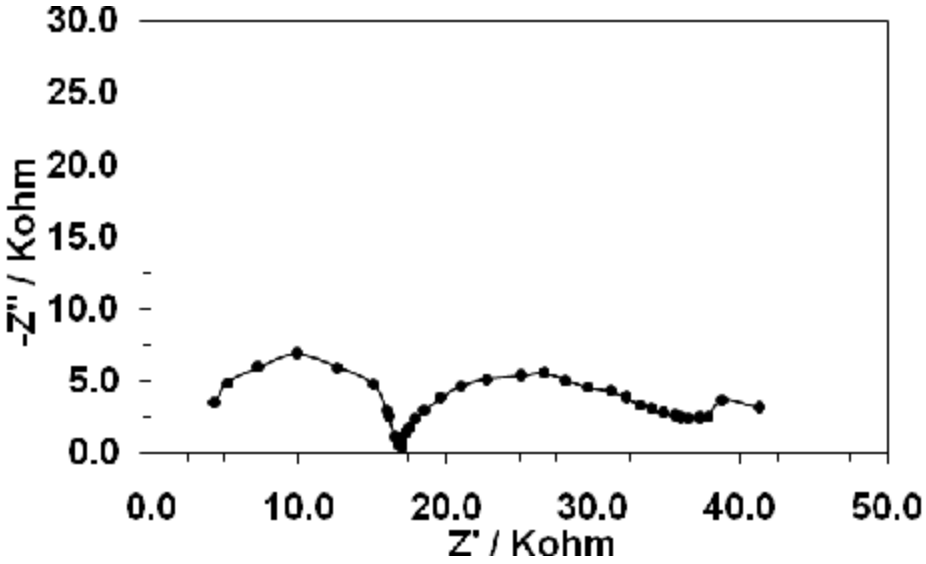
Şekil 4.11. 298 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



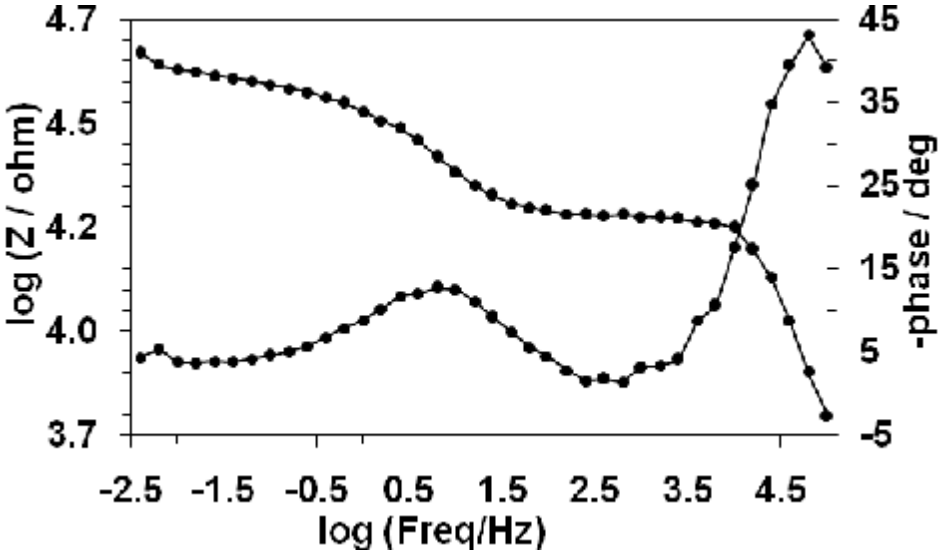
Şekil 4.12. 298 K de 0.005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



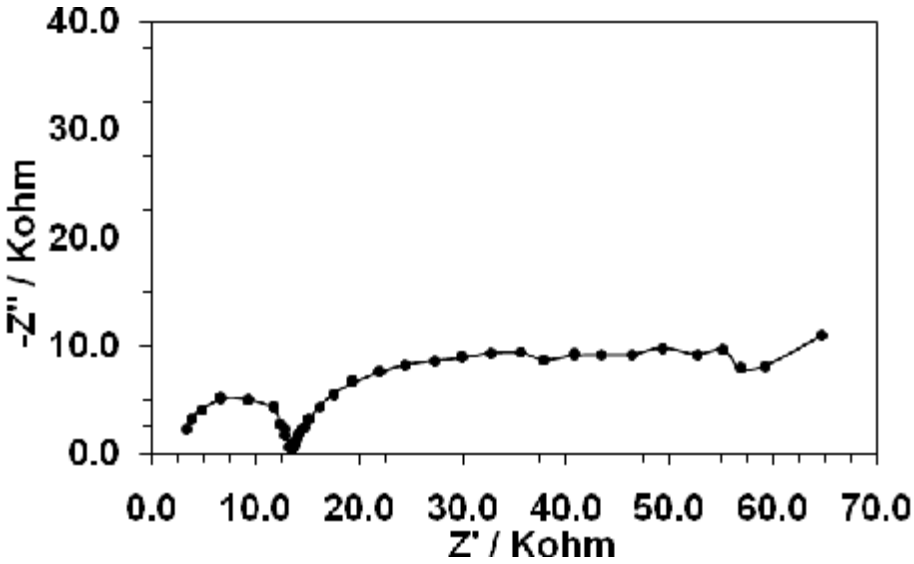
Şekil 4.13. 298 K de 0.005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



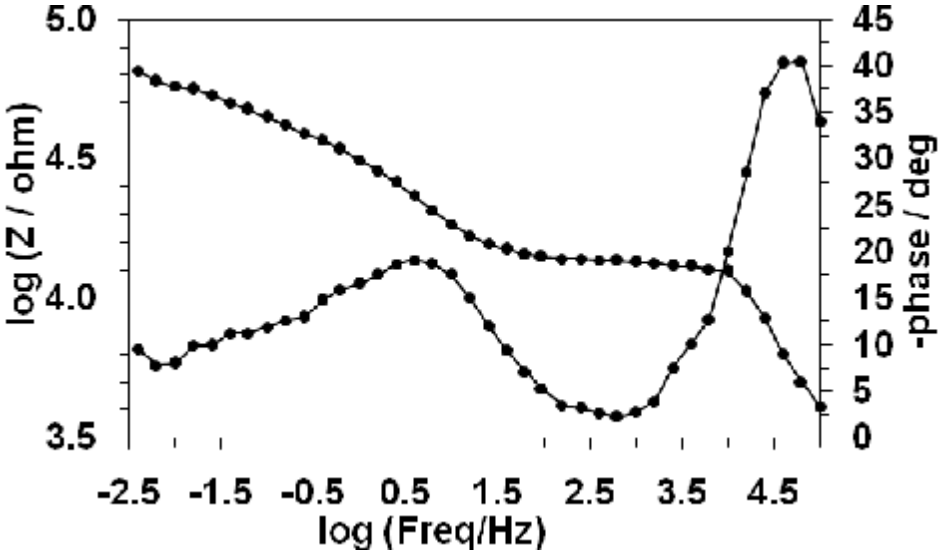
Şekil 4.14. 298 K de 0.001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



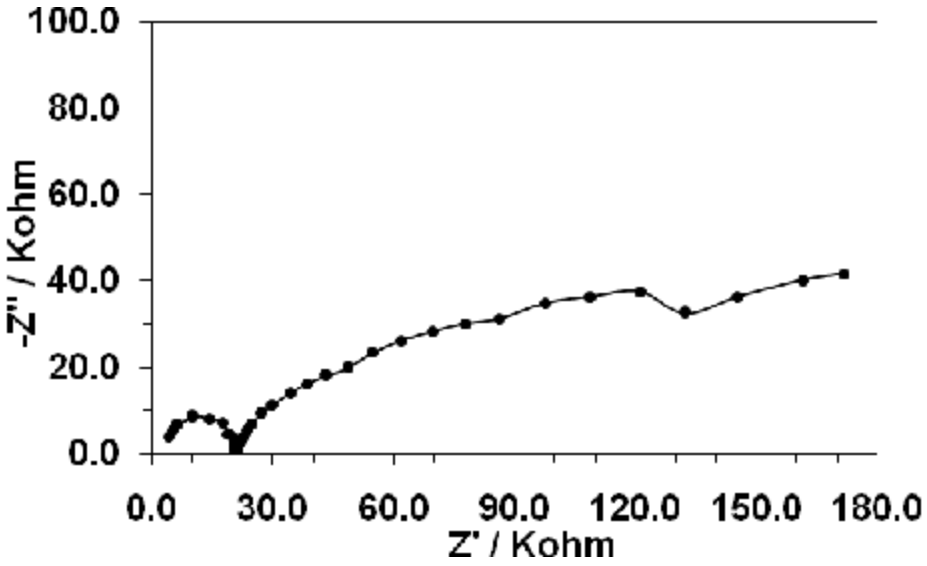
Şekil 4.15. 298 K de 0.001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



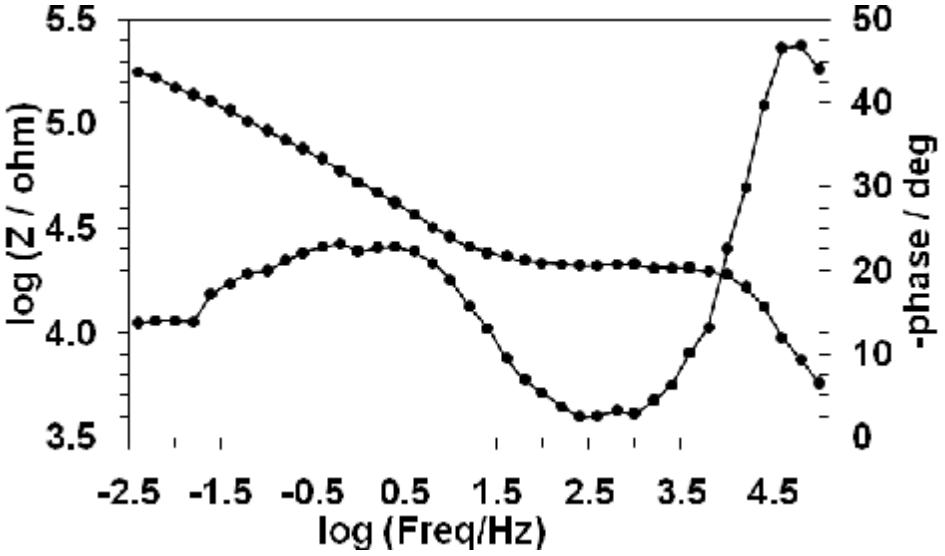
Şekil 4.16. 298 K de 0.0005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



Şekil 4.17. 298 K de 0.0005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



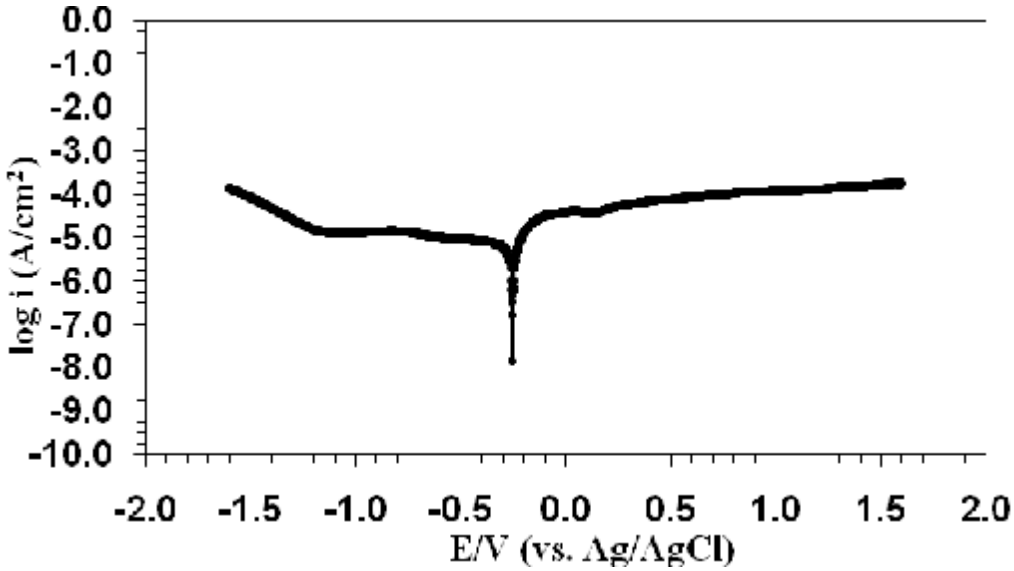
Şekil 4.18. 298 K de 0.0001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



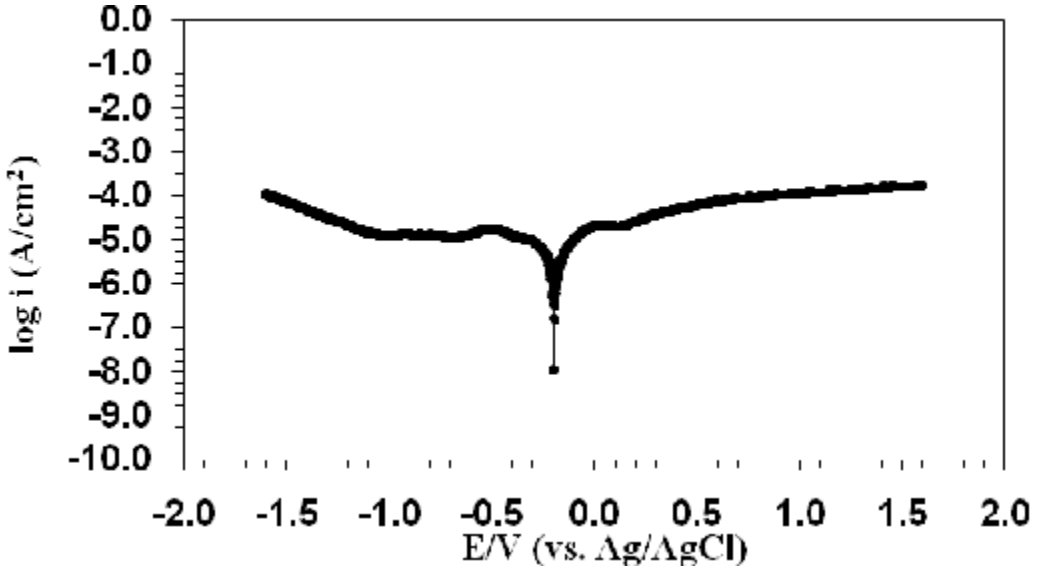
Şekil 4.19. 298 K de 0.0001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.

Nyquist Diyagramlarından görüldüğü gibi, Met derişiminin azalması ile polarizasyon dirençlerinin sistematik olarak arttığı belirlenmiştir (6127-171900 ohm, çizelge 1).

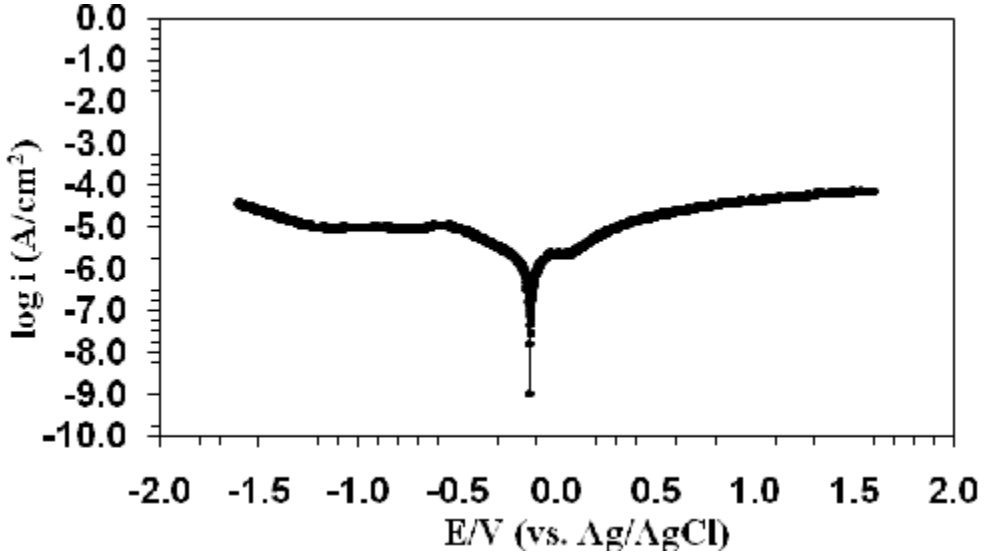
298 K de, pH sı 8.5 olan 0.01-0.0001 M Metiyonin içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.20.- 4.21. de verilmiştir.



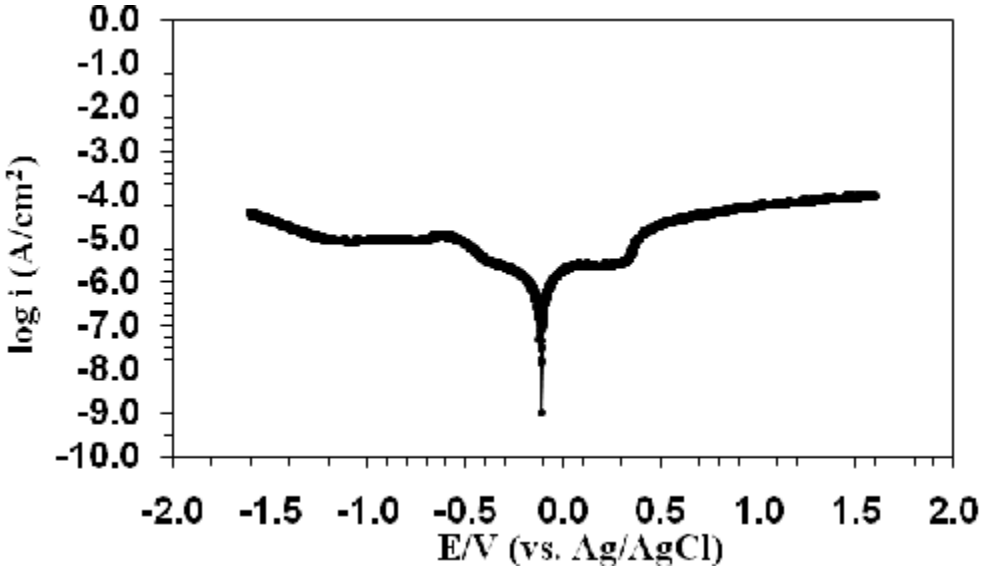
Şekil 4.20. 298 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım potansiyel eğrisi.



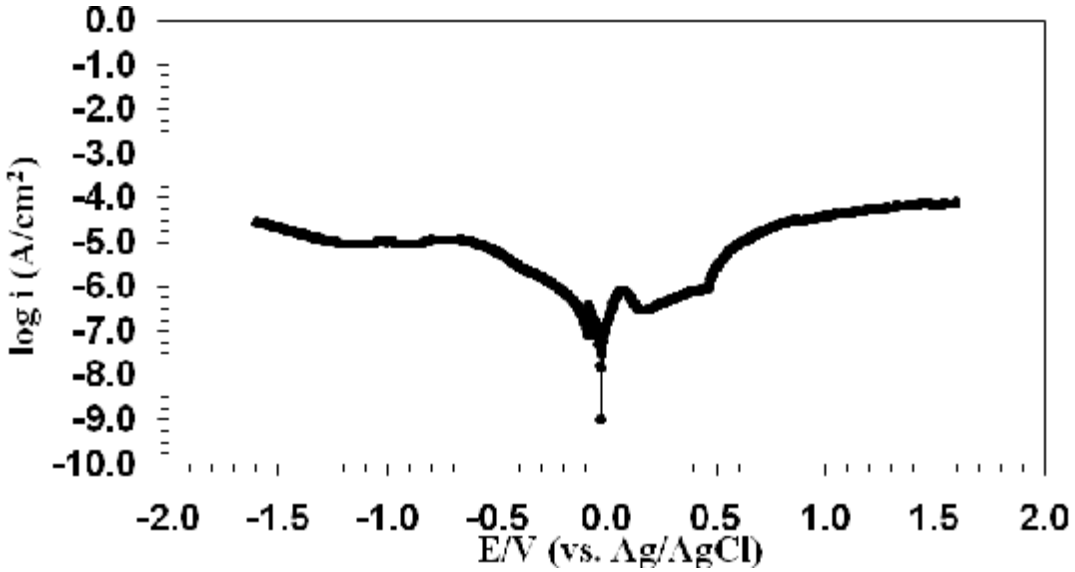
Şekil 4.21. 298 K de 0.005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım potansiyel eğrisi.



Şekil 4.22. 298 K de 0.001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım potansiyel eğrisi.



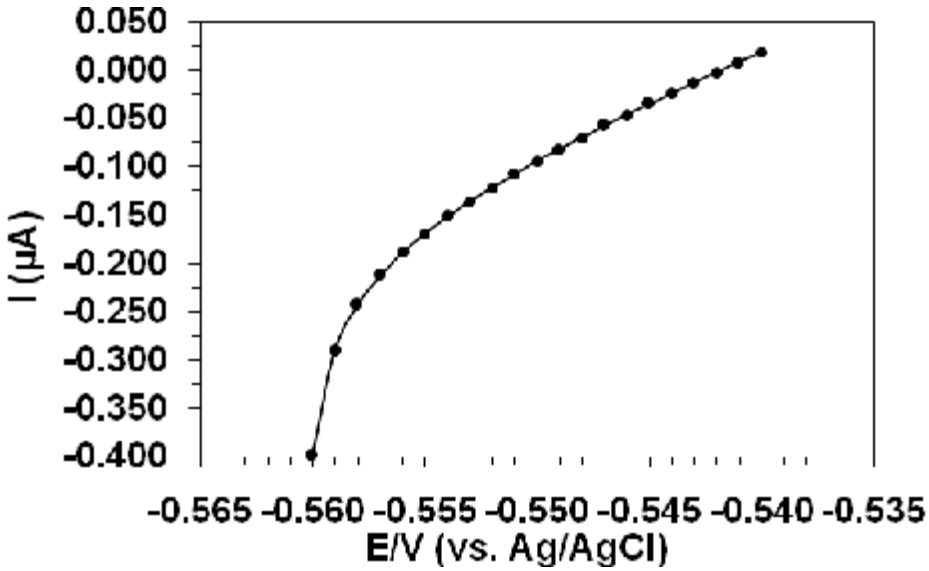
Şekil 4.23. 298 K de 0.0005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım potansiyel eğrisi.



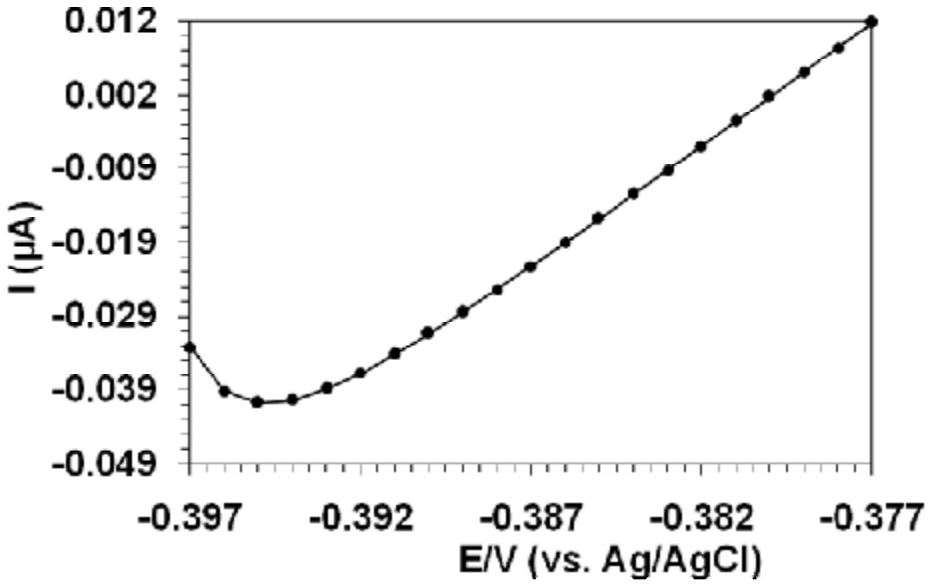
Şekil 4.24. 298 K de 0.0001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım potansiyel eğrisi.

Korozyon potansiyelleri 0.01-0.0001 M Metiyonin içeren ortamlarda -0.080 ve -0.239 V aralığında değişmektedir.Yukarıda verilen akım-potansiyel ergilerinden de görüldüğü gibi katodik (-1.000 V) ve anodik (0.056 V) bölgelerde belirlediğimiz akım değerleri -13.0 - -8.9 ve 33.0 - 0.8 µA değerindedir (çizelge 1).

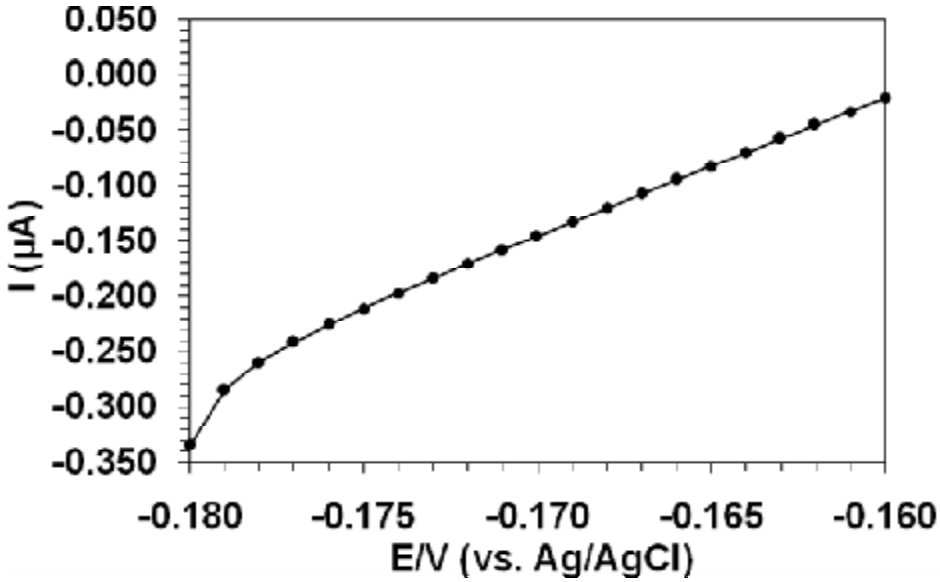
Bakırın; 0.01-0.0001 M Sistein İçeren Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışları: 298 K de, pH sı 8.5 olan 0.01-0.0001 M Sistein içeren ortamlarda elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 4.25- 4.26. da verilmiştir.



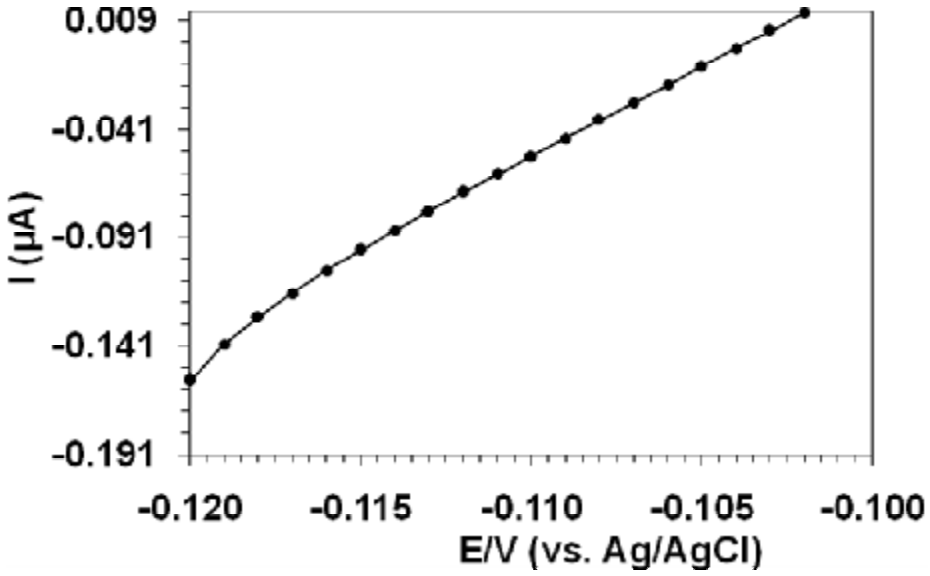
Şekil 4.25. 298 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



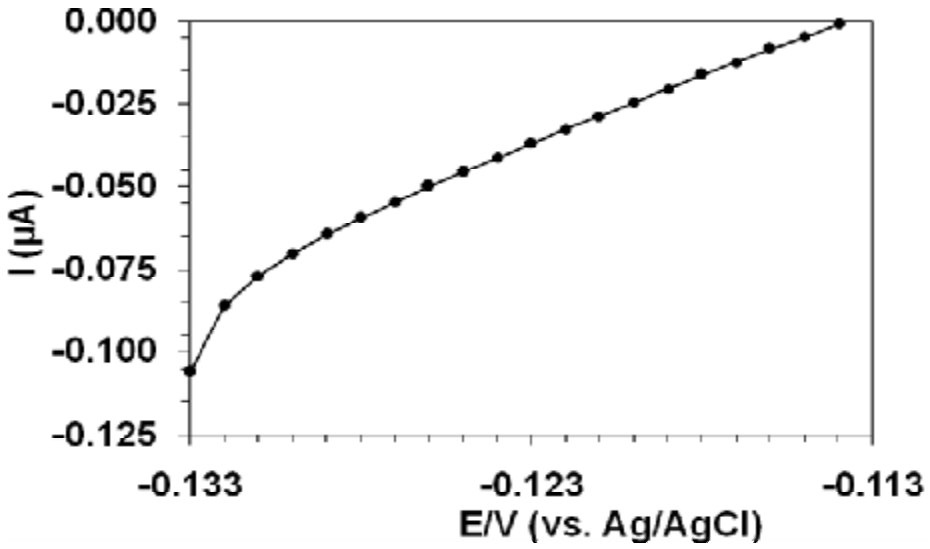
Şekil 4.26. 298 K de 0.005 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



Şekil 4.27. 298 K de 0.001 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



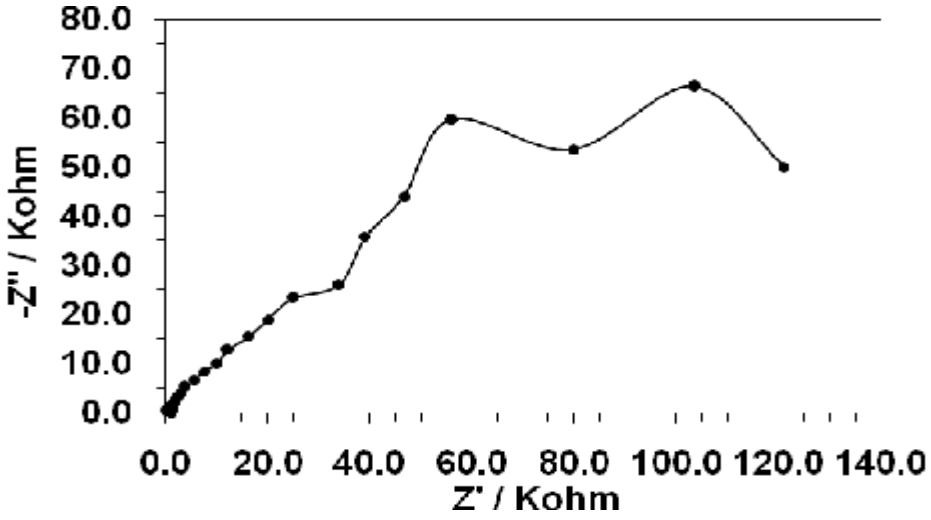
Şekil 4.28. 298 K de 0.0005 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



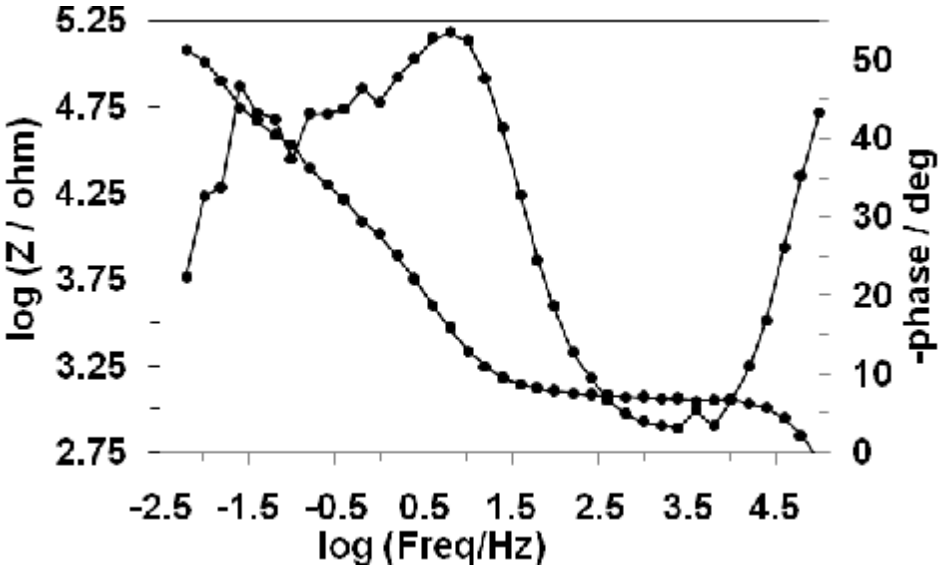
Şekil 4.29. 298 K de 0.0001 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.

Lineer polarizasyon dirençleri 80250-250300 ohm aralığında değiştiği saptanmıştır (çizelge 1).

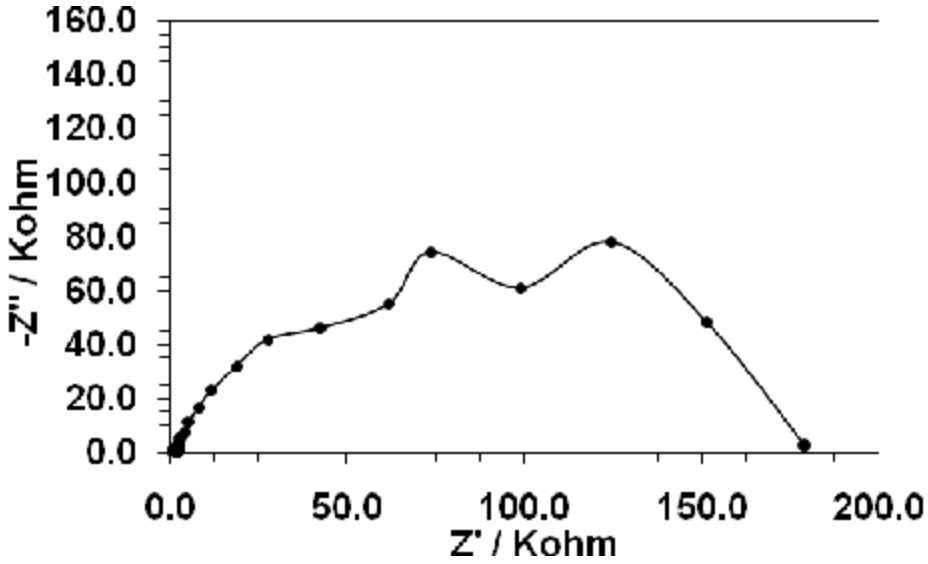
298 K de, pH sı 8.5 olan 0.01-0.0001 M Sistein içeren ortamlarda elde edilen Nyquist ve Bode Diyagramları Şekil 4.30- 4.31. de verilmiştir.



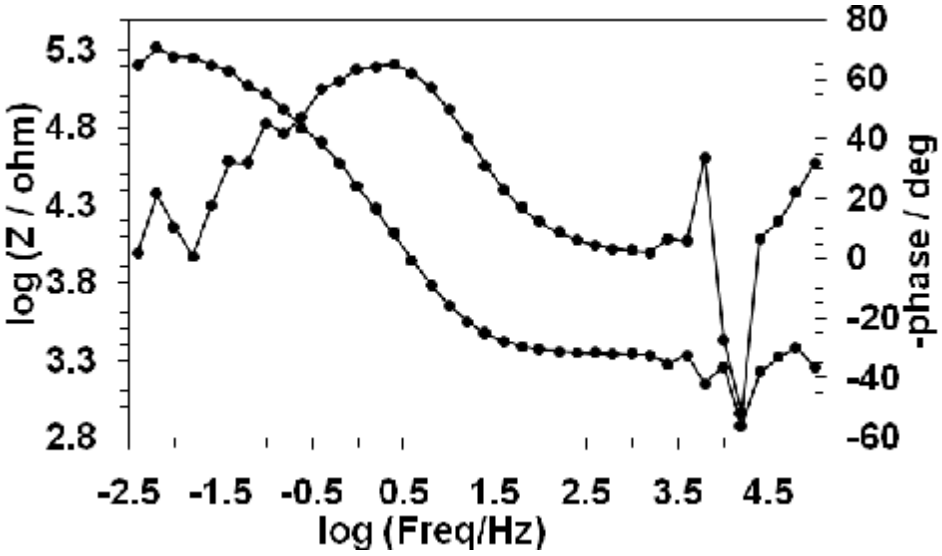
Şekil 4.30. 298 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



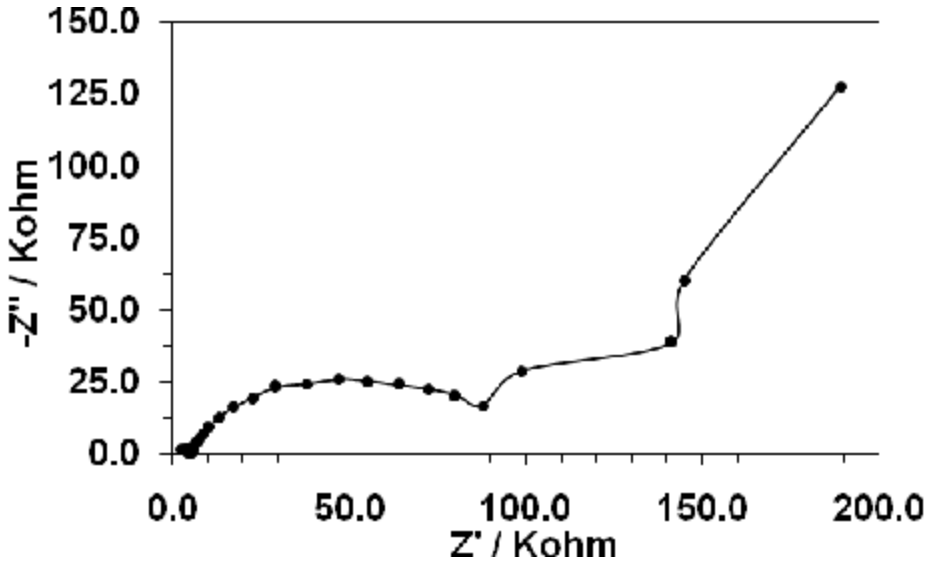
Şekil 4.31. 298 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



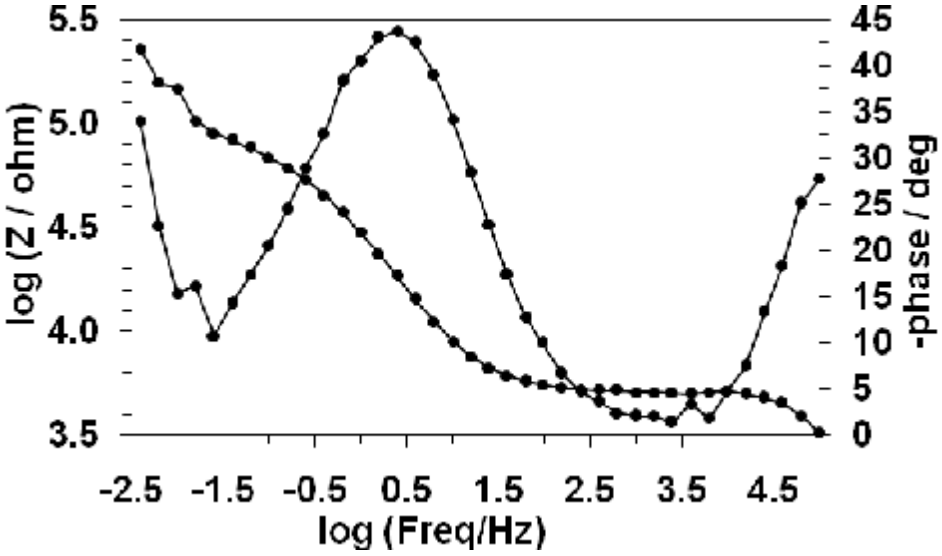
Şekil 4.32. 298 K de 0.005 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



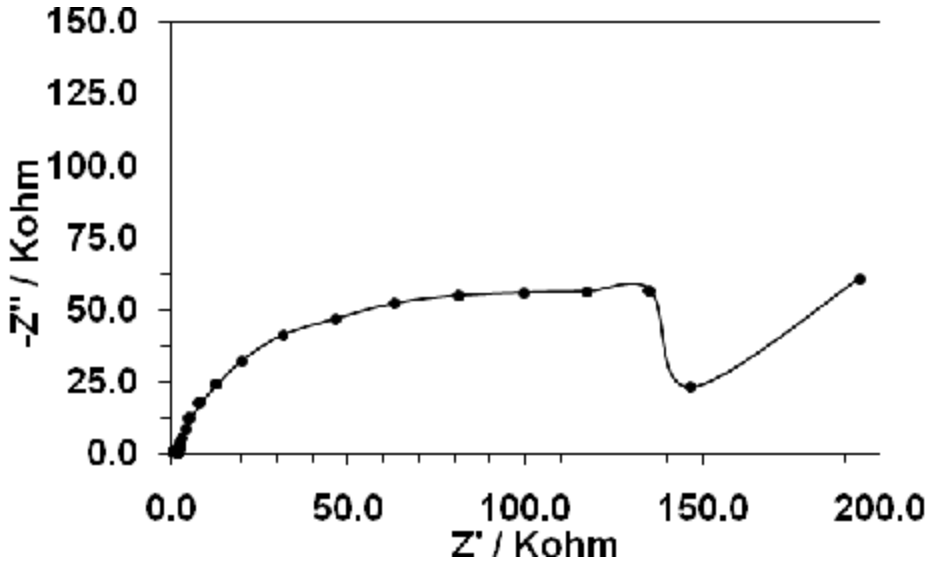
Şekil 4.33. 298 K de 0.005 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



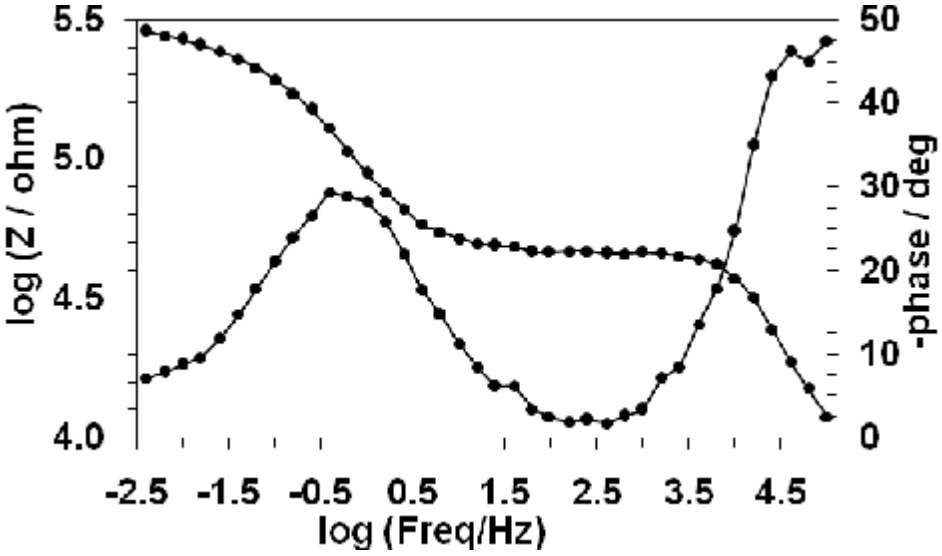
Şekil 4.34. 298 K de 0.001 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



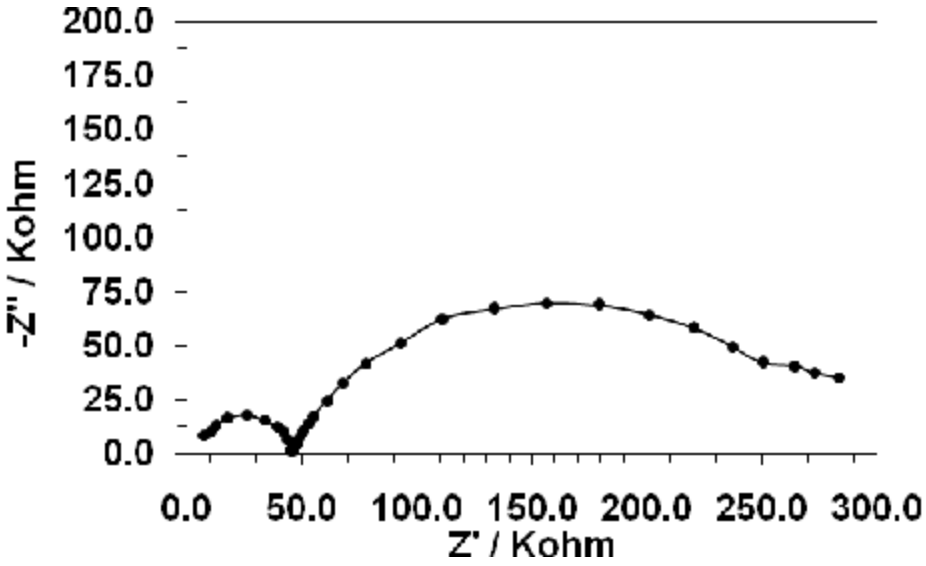
Şekil 4.35. 298 K de 0.001 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



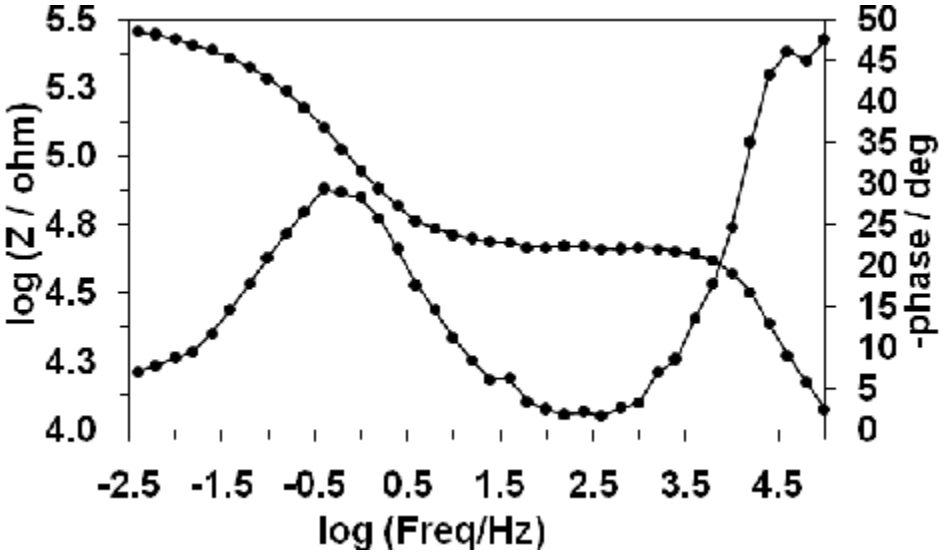
Şekil 4.36. 298 K de 0.0005 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



Şekil 4.37. 298 K de 0.0005 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



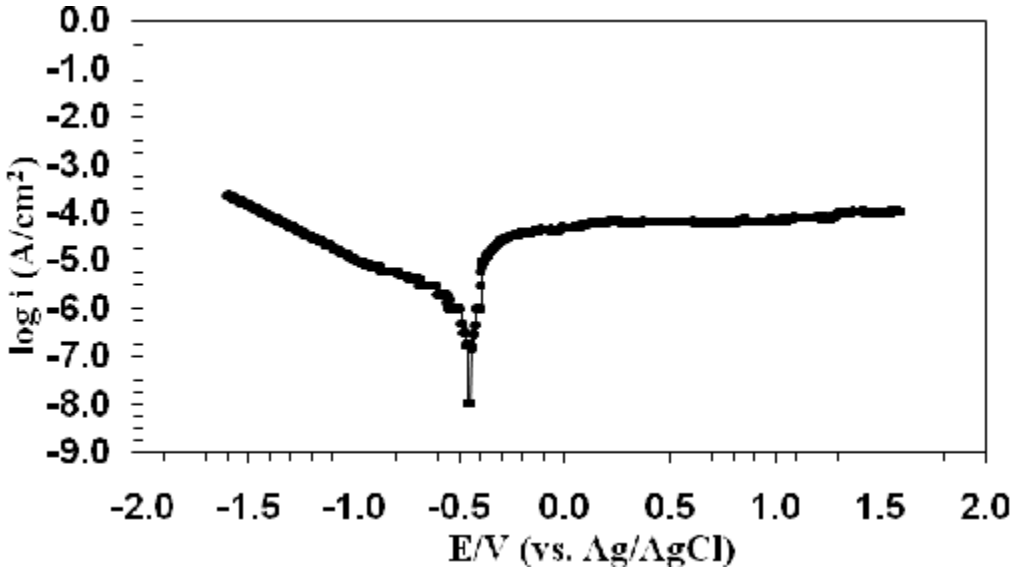
Şekil 4.38. 298 K de 0.0001 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



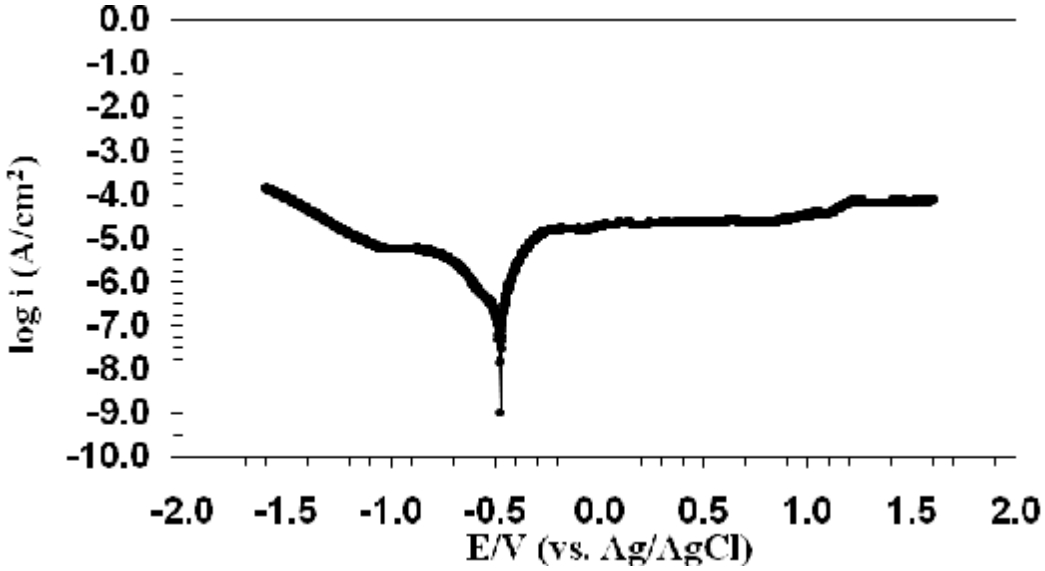
Şekil 4.39. 298 K de 0.0005 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.

Nyquist Diyagramlarından görüldüğü gibi, Sistein derişiminin azalması ile polarizasyon dirençlerinin sistematik olarak arttığı belirlenmiştir (121000-283600 ohm, çizelge 1).

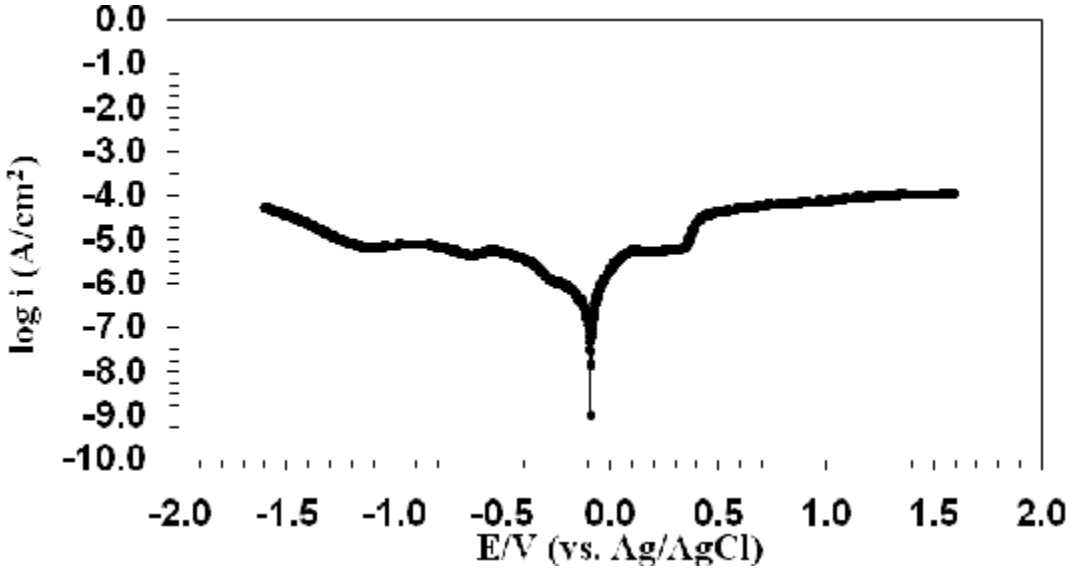
298 K de, pH sı 8.5 olan 0.01-0.0001 M Sistein içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.40- 4.41. de verilmiştir.



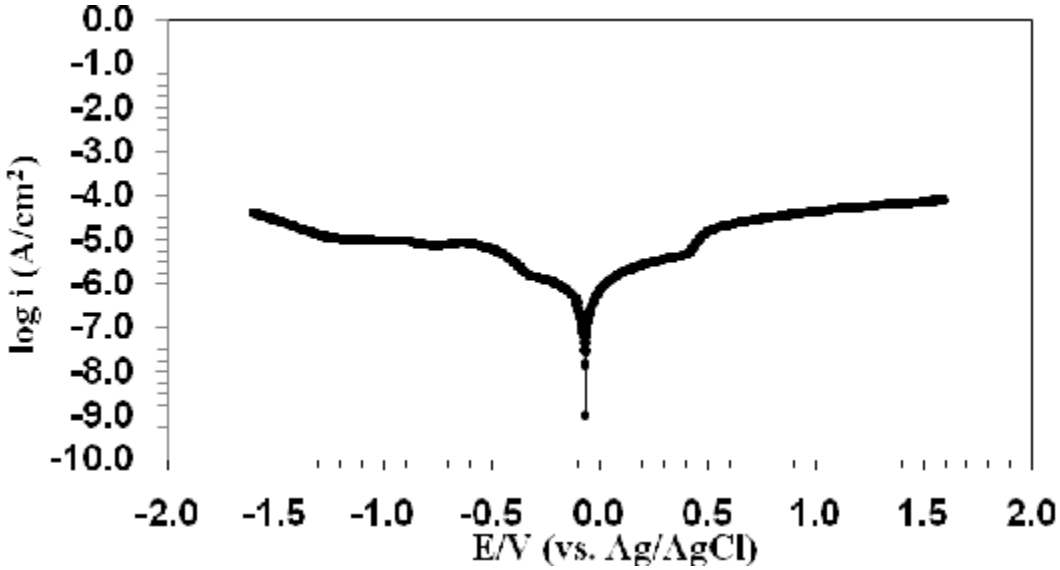
Şekil 4.40. 298 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.



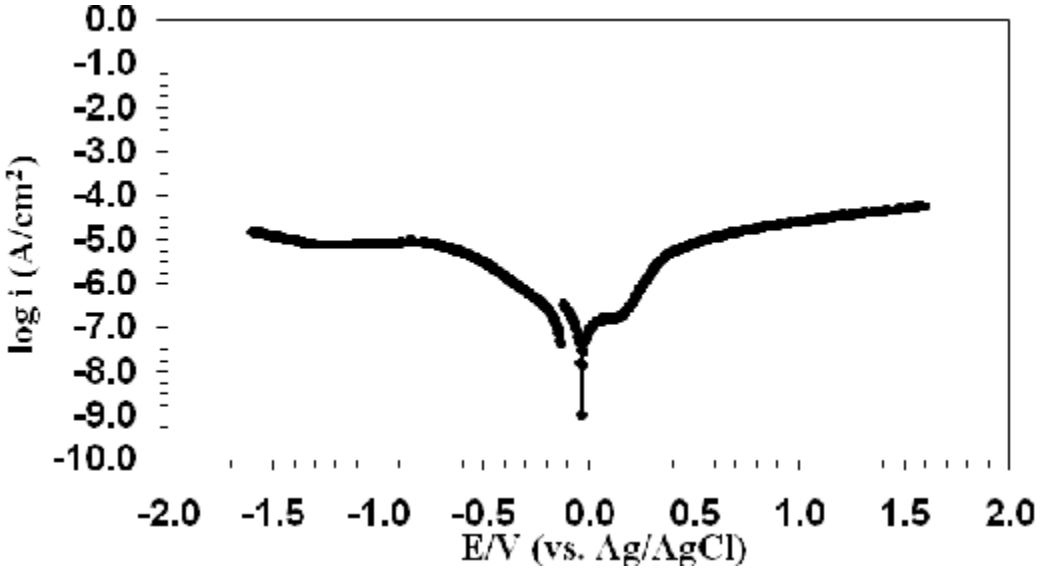
Şekil 4.41. 298 K de 0.005 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.



Şekil 4.42. 298 K de 0.001 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.



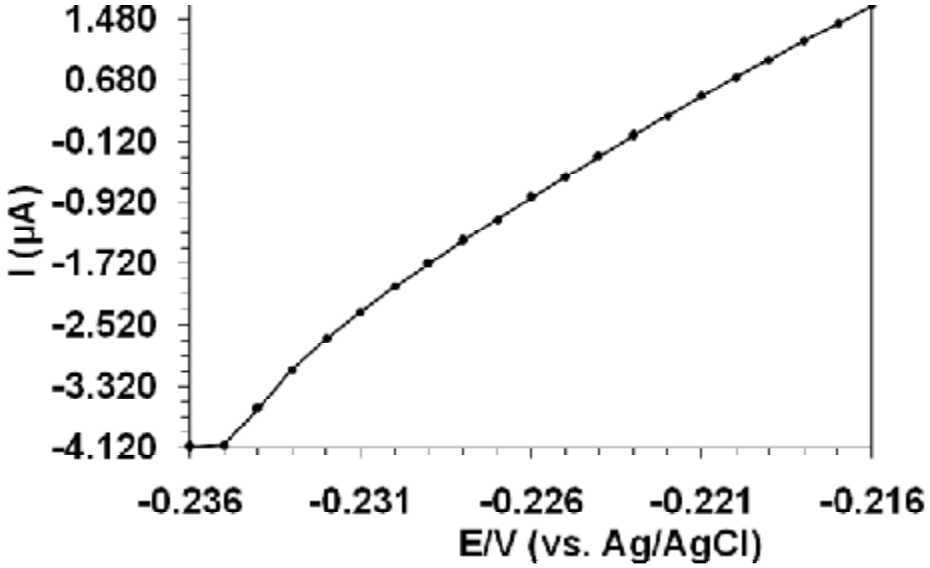
Şekil 4.43. 298 K de 0.0005 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.



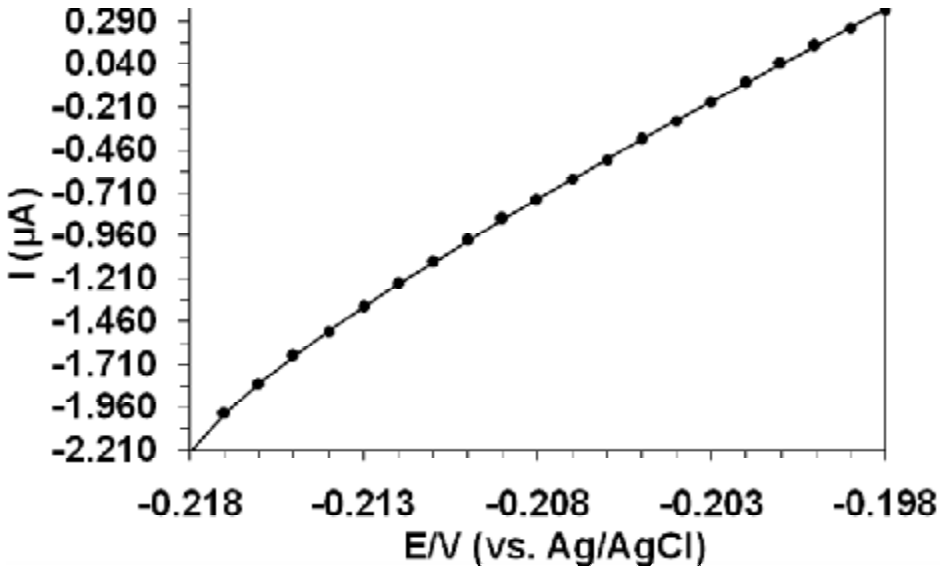
Şekil 4.44. 298 K de 0.0001 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.

Korozyon potansiyelleri 0.01-0.0001 M Sistein içeren ortamlarda -0.110 ve -0.550 V aralığında değişmektedir.Yukarıda verilen akım-potansiyel ergilerinden de görüldüğü gibi katodik (-1.000 V) ve anodik (0.056 V) bölgelerde belirlediğimiz akım değerleri -5.8 - -11.0 ve 0.1 - 50 µA değerindedir (çizelge 1).

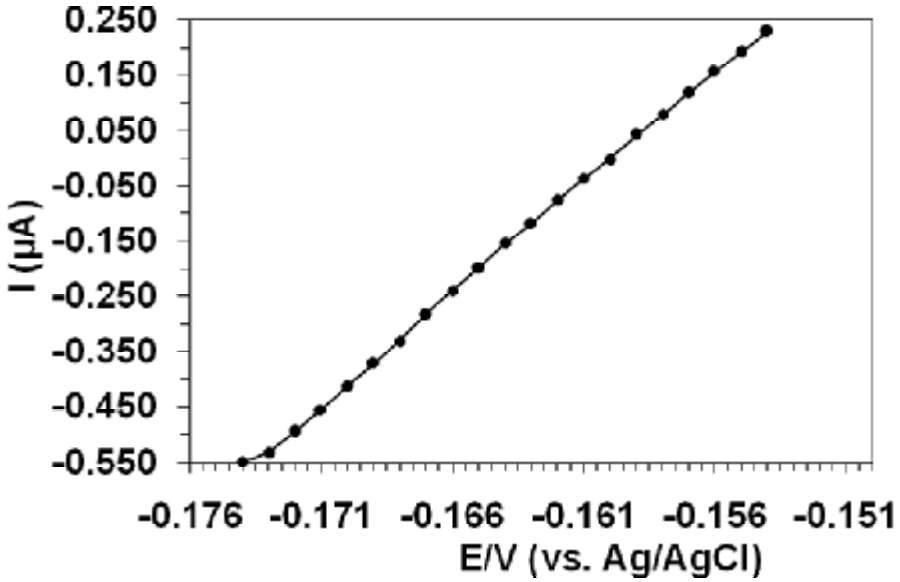
Bakırın; %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin İçeren Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışları: 298 K de, pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl + 0.01-0.0001 M Metiyonin içeren ortamlarda elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 4.45- 4.46. de verilmiştir.



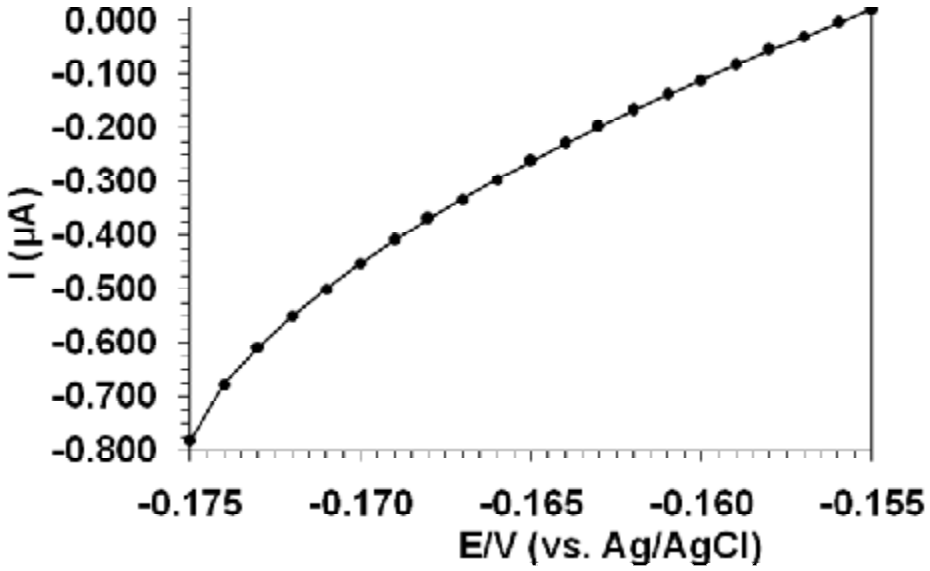
Şekil 4.45. 298 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



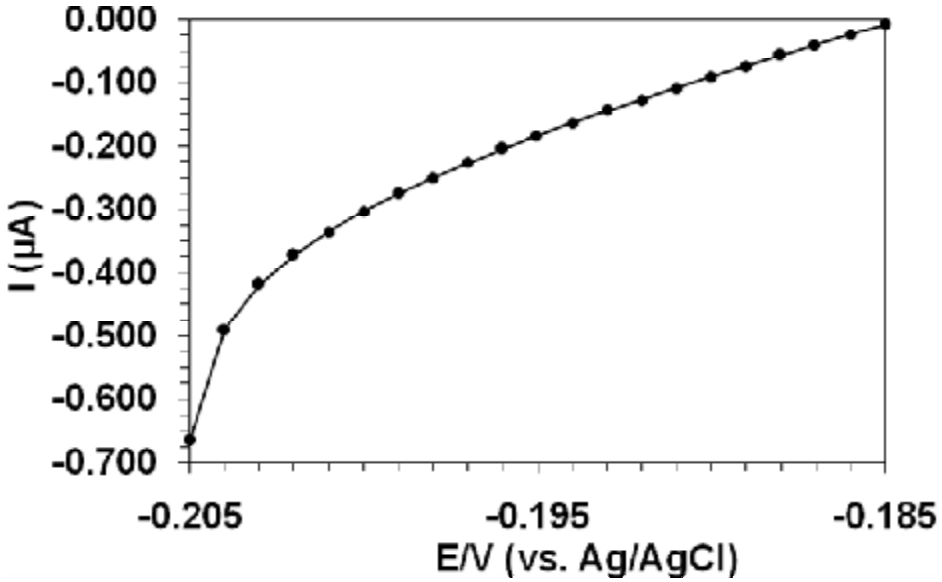
Şekil 4.46. 298 K de %3.5 NaCl + 0.005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



Şekil 4.47. 298 K de %3.5 NaCl + 0.001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



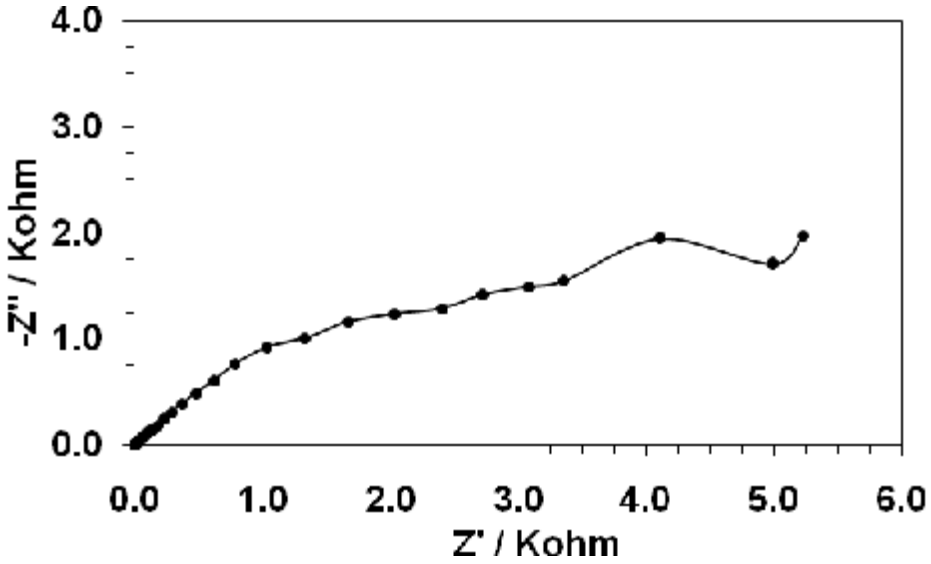
Şekil 4.48. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



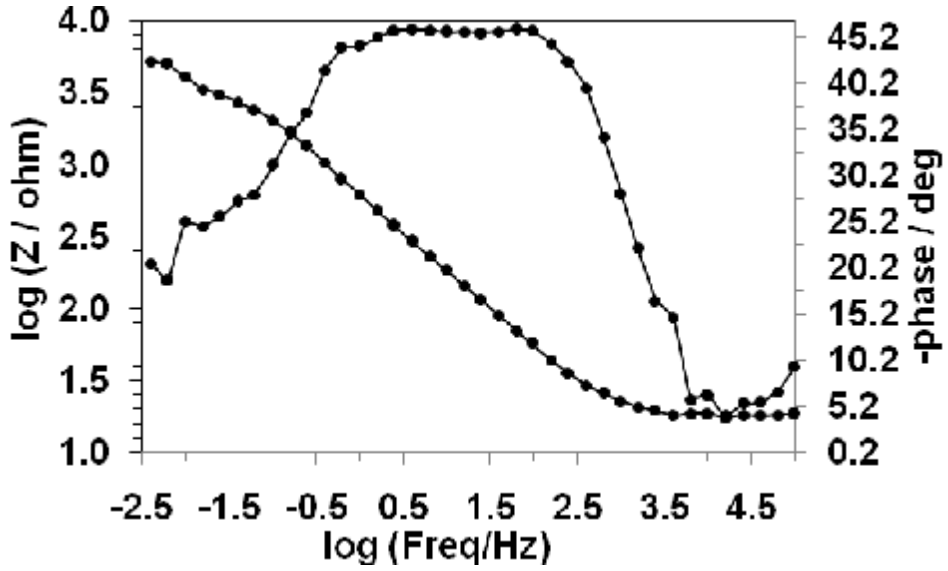
Şekil 4.49. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.

Lineer polarizasyon dirençleri 3799-58650 ohm aralığında değişmektedir (çizelge 1).

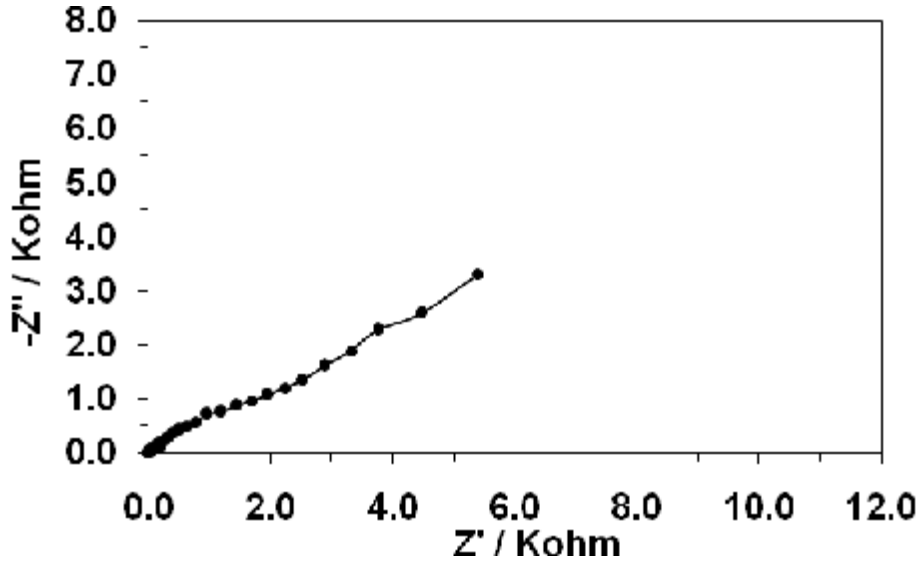
298 K de, pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl + 0.0001 M Metiyonin içeren ortamlarda elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları Şekil 4.50- 4.51. de verilmiştir.



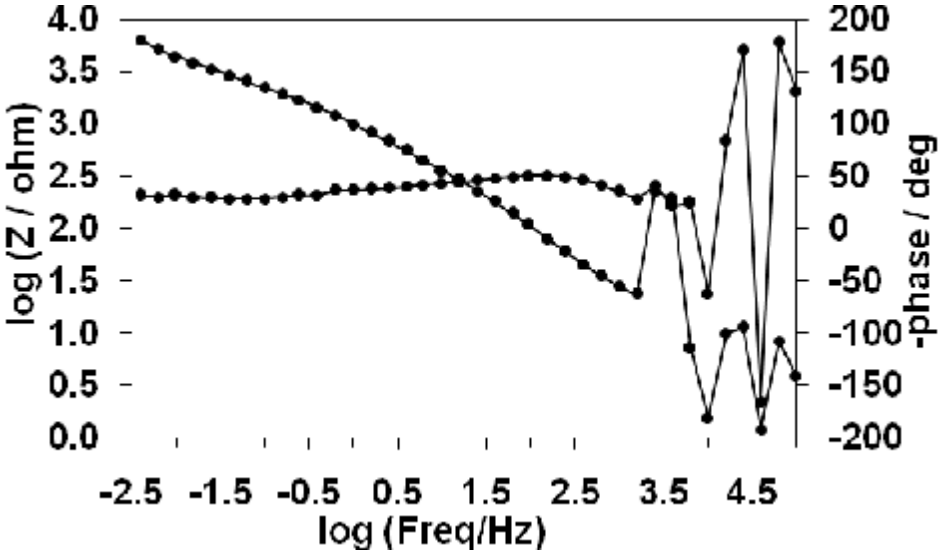
Şekil 4.50. 298 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



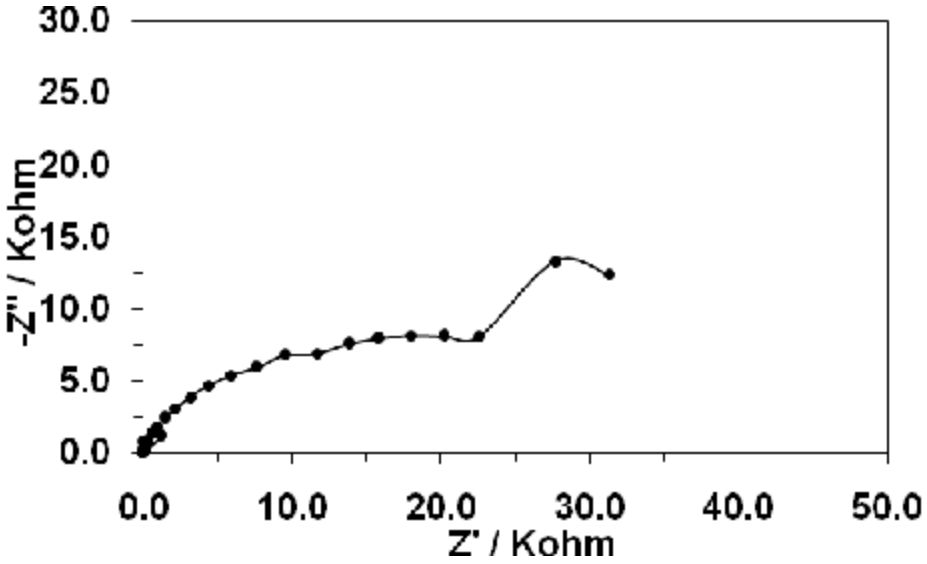
Şekil 4.51. 298 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



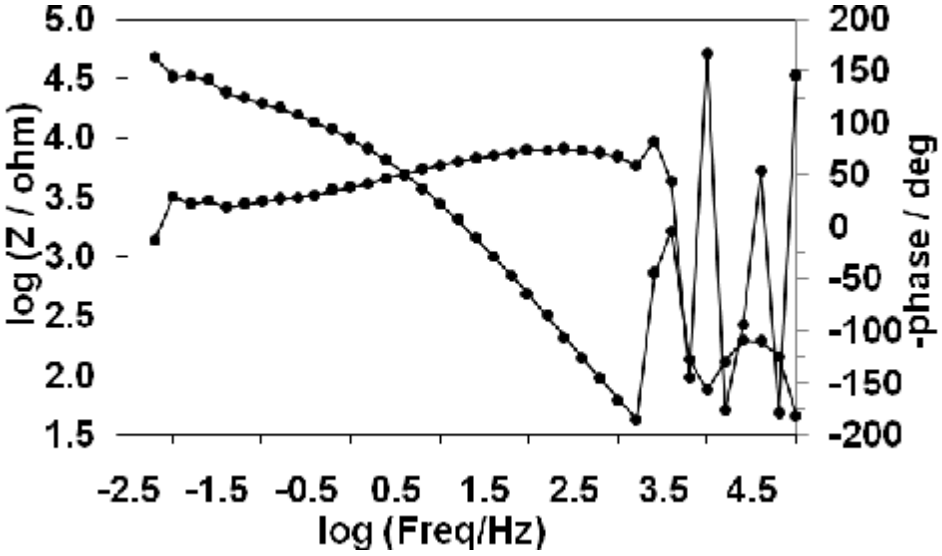
Şekil 4.52. 298 K de %3.5 NaCl + 0.005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



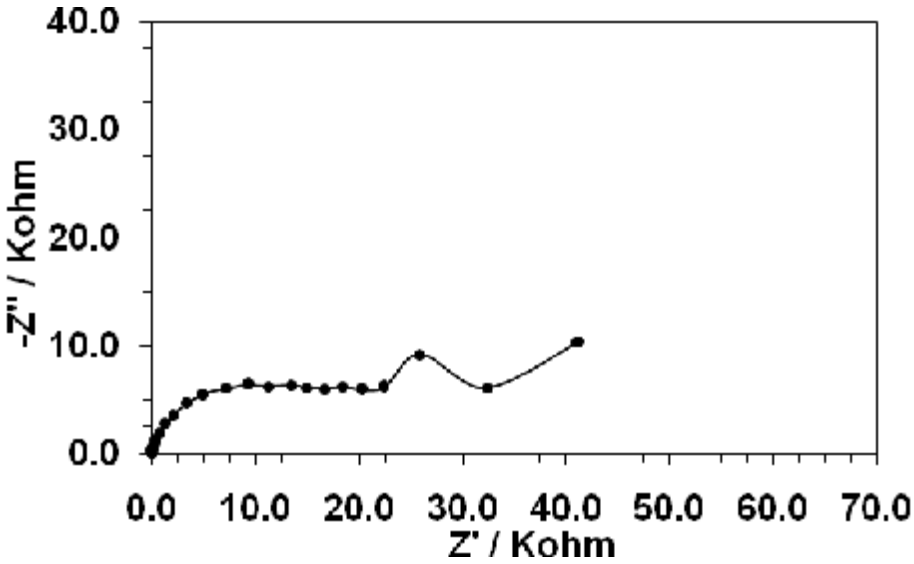
Şekil 4.53. 298 K de %3.5 NaCl + 0.005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



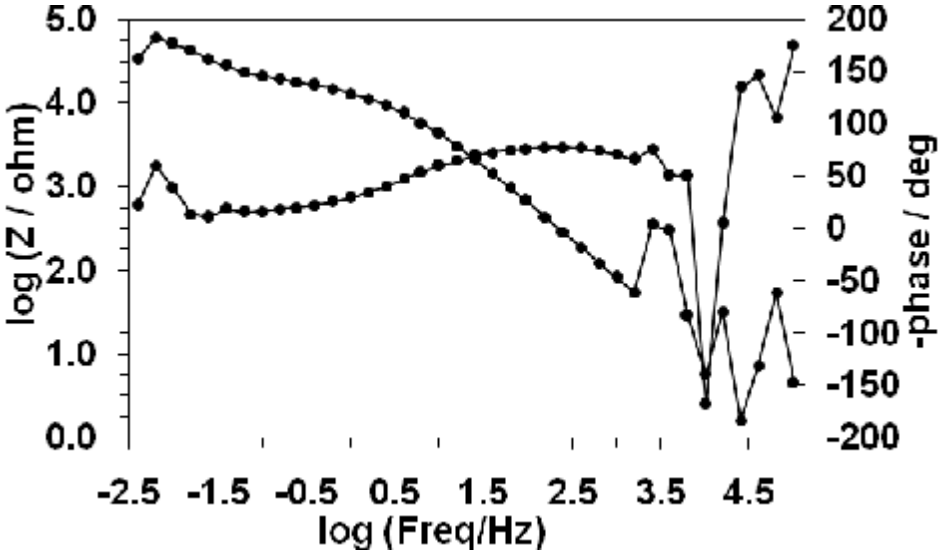
Şekil 4.54. 298 K de %3.5 NaCl + 0.001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



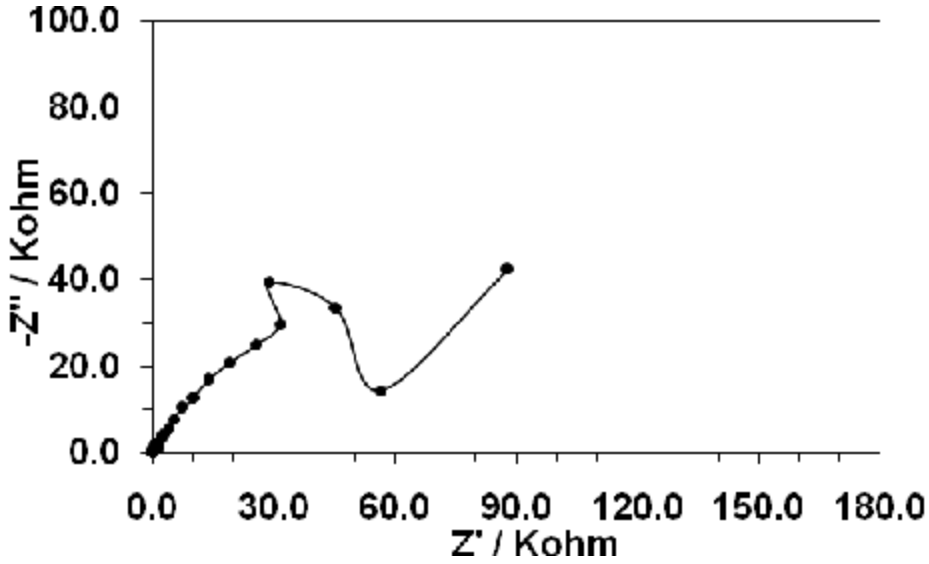
Şekil 4.55. 298 K de %3.5 NaCl + 0.001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



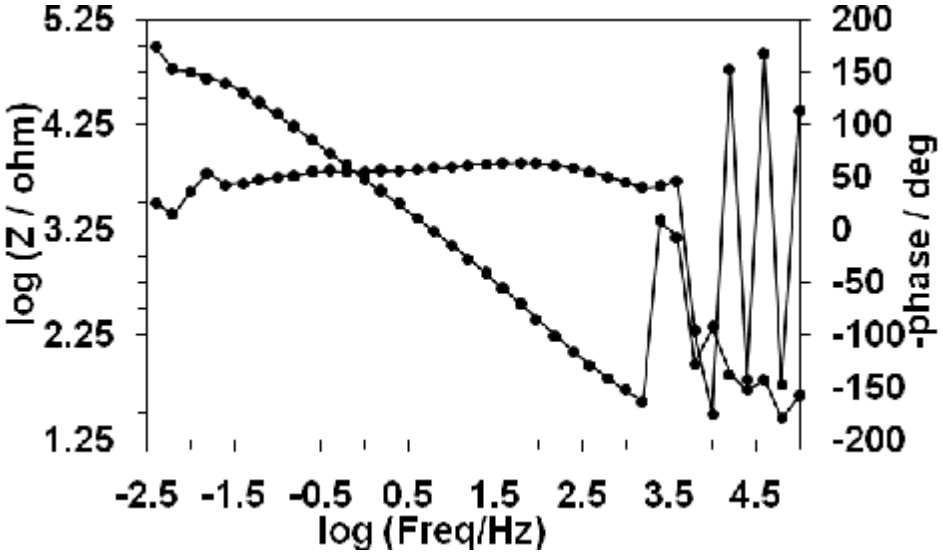
Şekil 4.56. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



Şekil 4.57. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



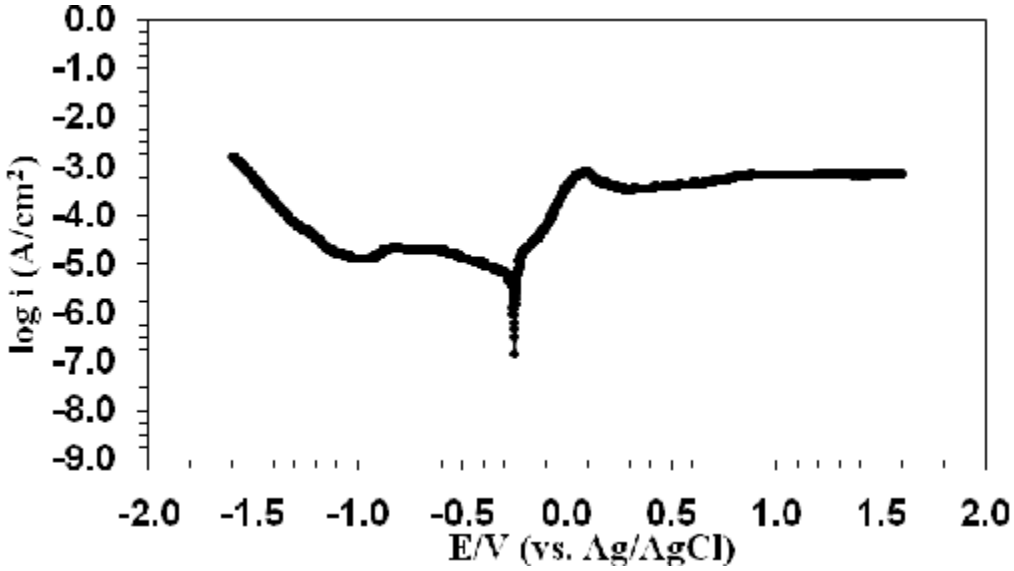
Şekil 4.58. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



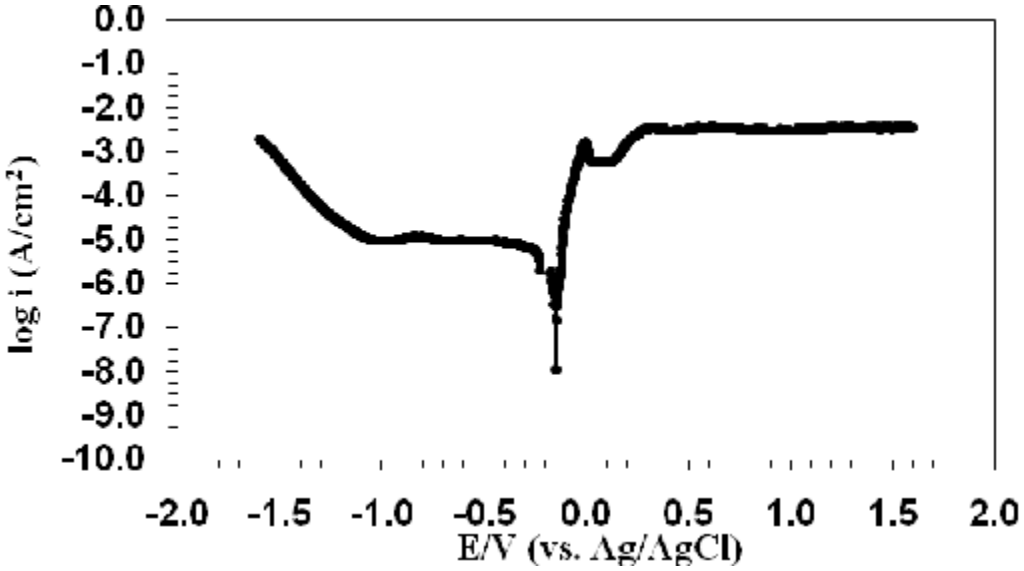
Şekil 4.59. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.

Nyquist Diyagramlarından görüldüğü gibi polarizasyon dirençleri, derişimin azalmasıyla sistematik olarak artmaktadır (12100 - 283600 ohm, çizelge 1)

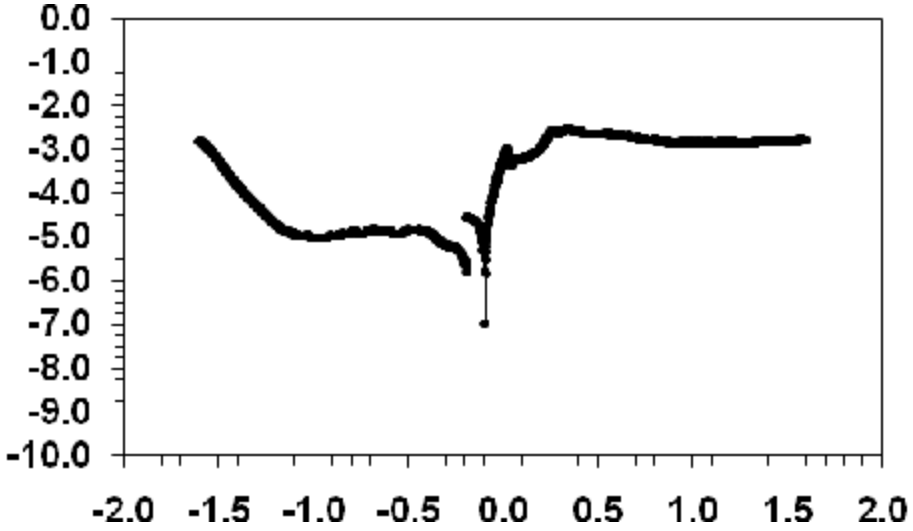
298 K de, pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl + 0.01-0.0001 M Metiyonin içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.60- 4.61. de verilmiştir.



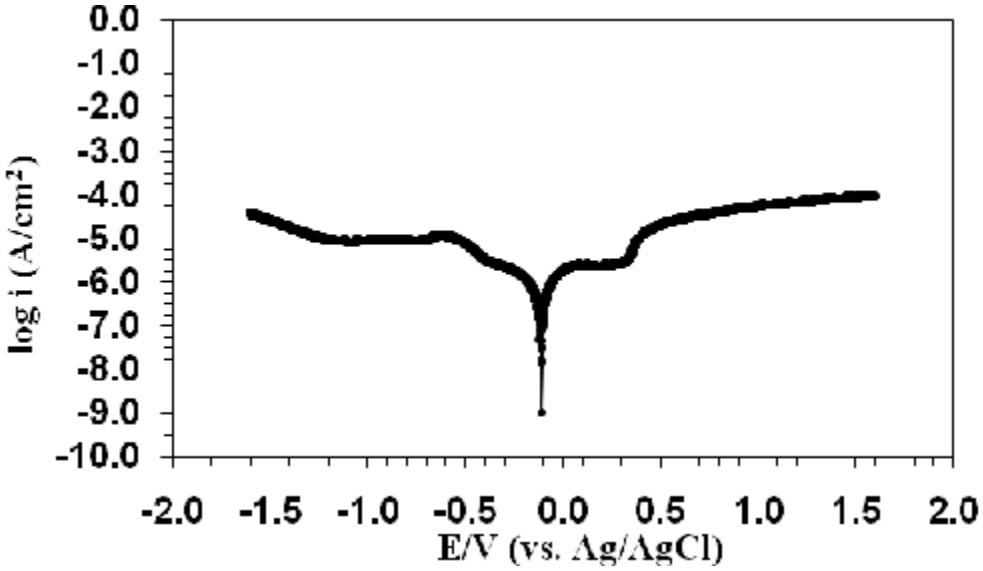
Şekil 4.60. 298 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.



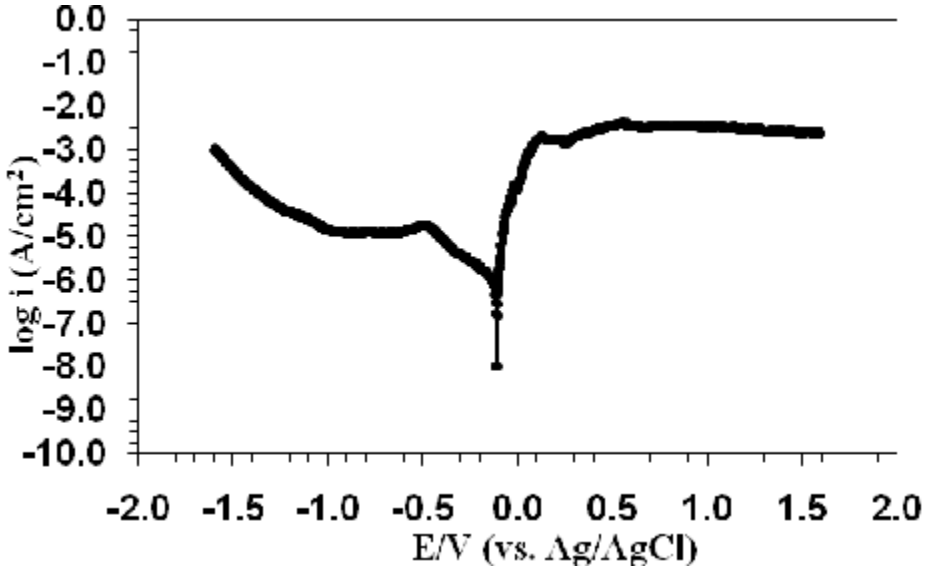
Şekil 4.61. 298 K de %3.5 NaCl + 0.005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.



Şekil 4.62. 298 K de %3.5 NaCl + 0.001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.



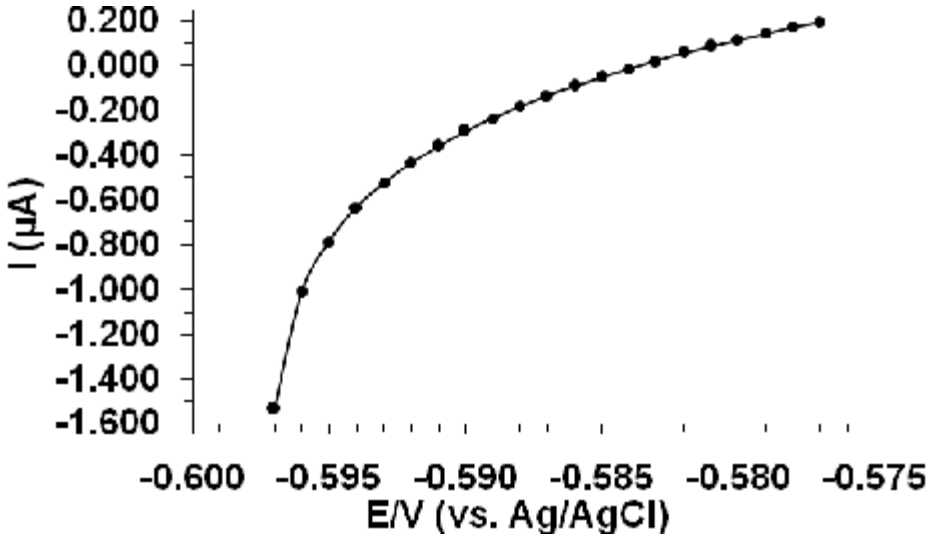
Şekil 4.63. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0005 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.



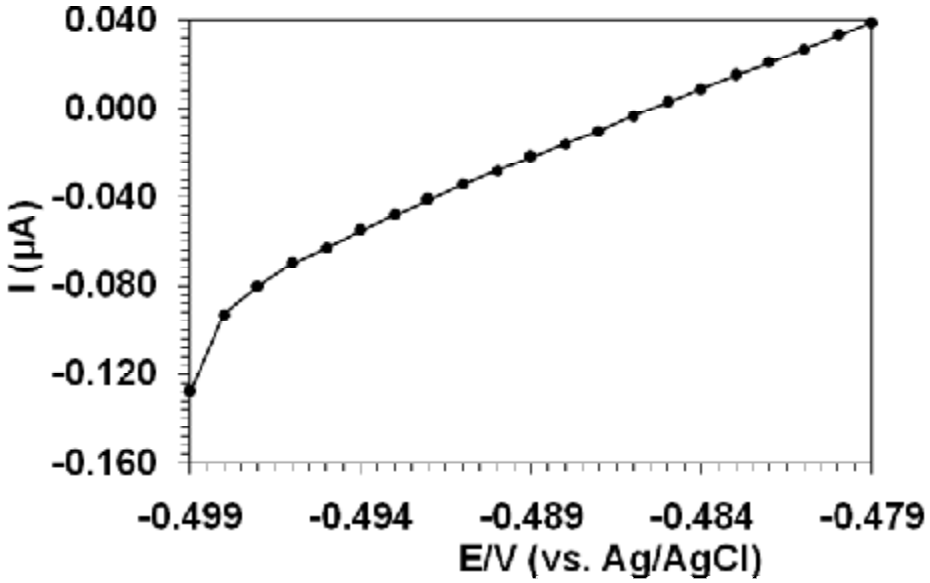
Şekil 4.64. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.

Korozyon potansiyelleri %3.5 NaCl + 0.01-0.0001 M Metiyonin içeren ortamlarda -0.268 ve -0.165 V aralığında değişmektedir.Yukarıda verilen akım-potansiyel ergilerinden de görüldüğü gibi katodik (-1.000 V) ve anodik (0.056 V) bölgelerde belirlediğimiz akım değerleri -9.3 - -14.9 ve 3.8 - 668 µA değerindedir (çizelge 1).

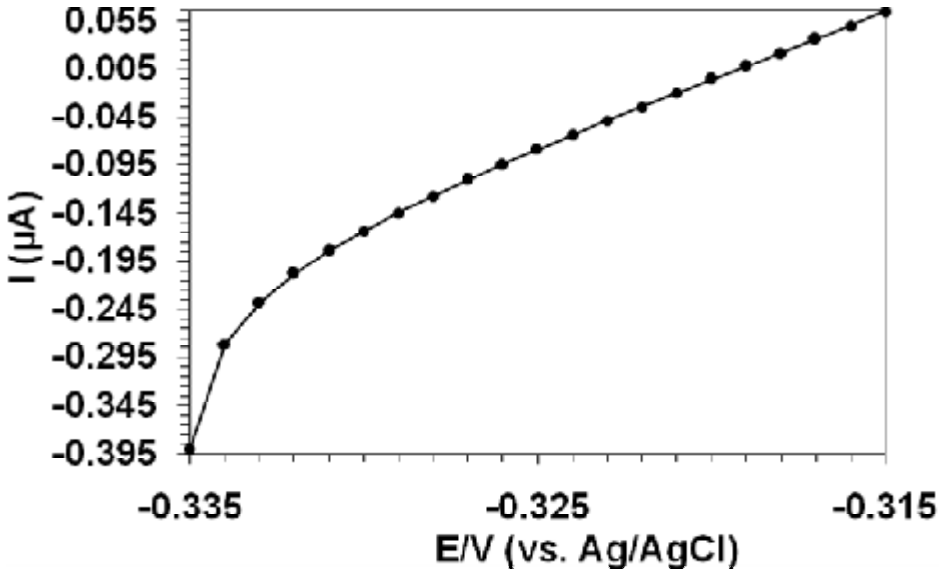
Bakırın; %3.5 NaCl + 0.01-0.0001 M Sistein İçeren Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışları: 298 K de, pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl + 0.01-0.0001 M Sistein içeren ortamlarda elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 4.65-4.66. da verilmiştir.



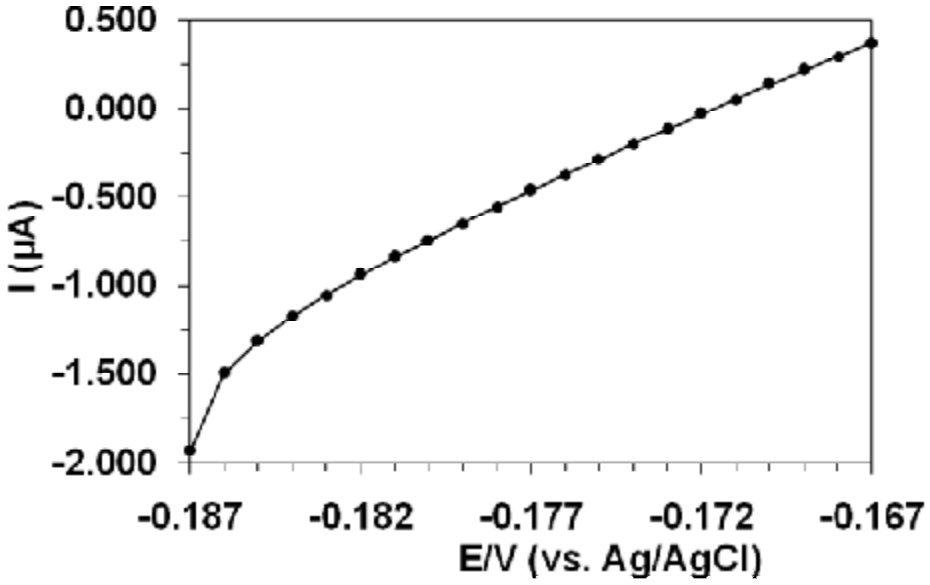
Şekil 4.65. 298 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



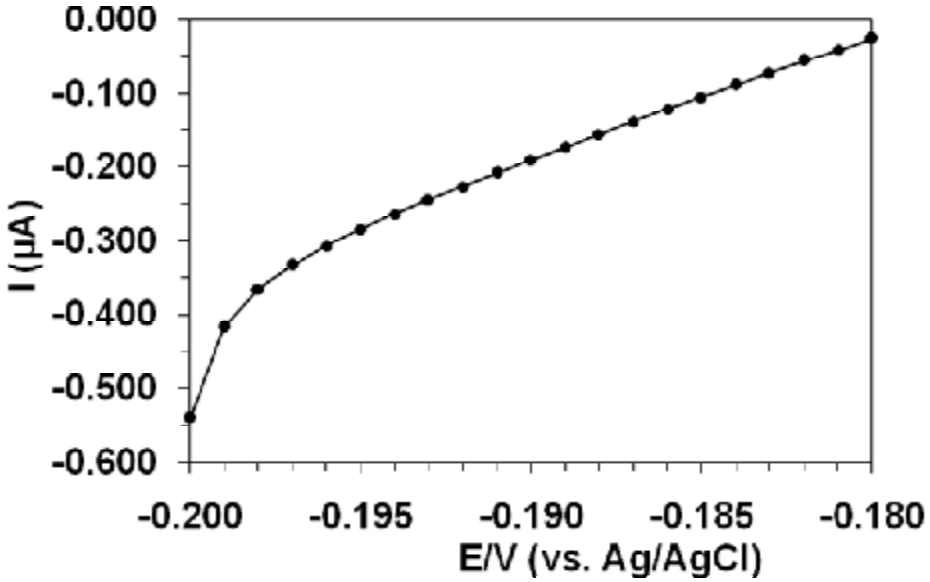
Şekil 4.66. 298 K de %3.5 NaCl + 0.005 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



Şekil 4.67. 298 K de %3.5 NaCl + 0.001 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



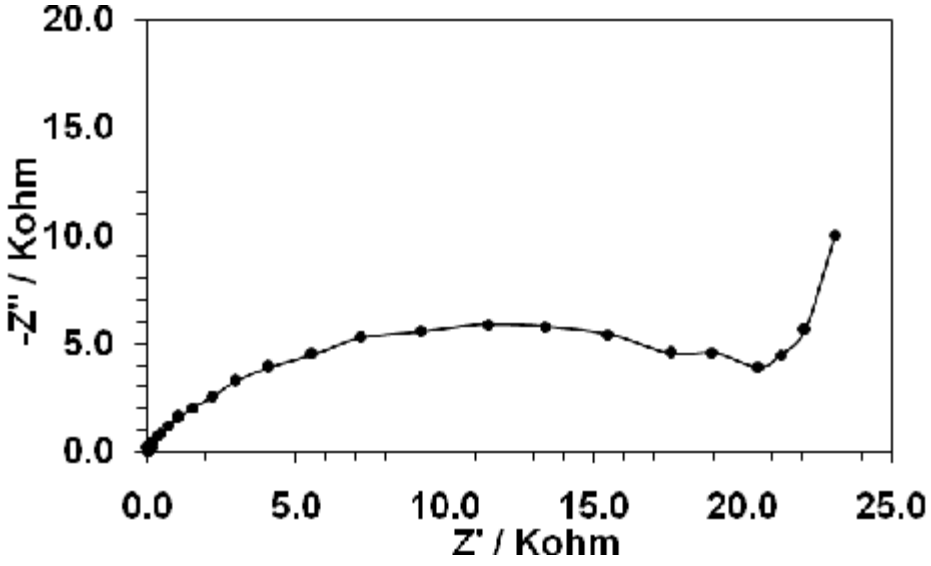
Şekil 4.68. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0005 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



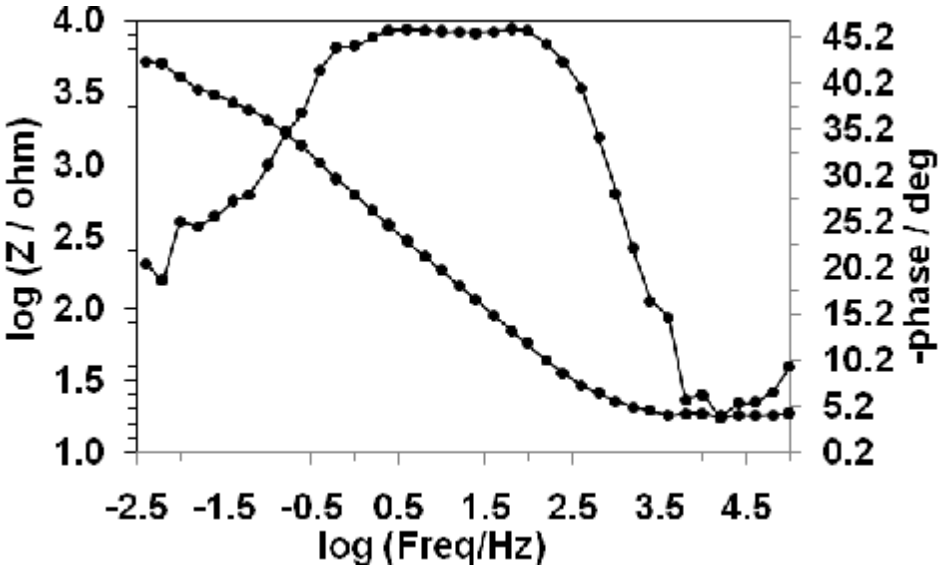
Şekil 4.69. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0001 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.

Lineer polarizasyon dirençleri 11760-98600 ohm aralığında değişmektedir (çizelge 1).

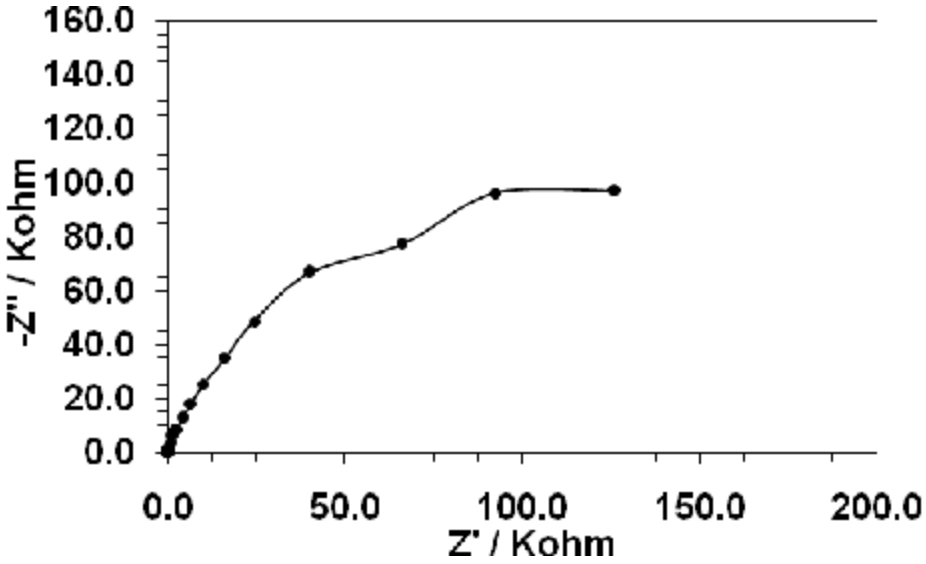
298 K de, pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl + 0.01-0.0001 M Sistein içeren ortamlarda elde edilen Nyquist ve Bode Diyagramları. Şekil 4.70- 4.71. de verilmiştir.



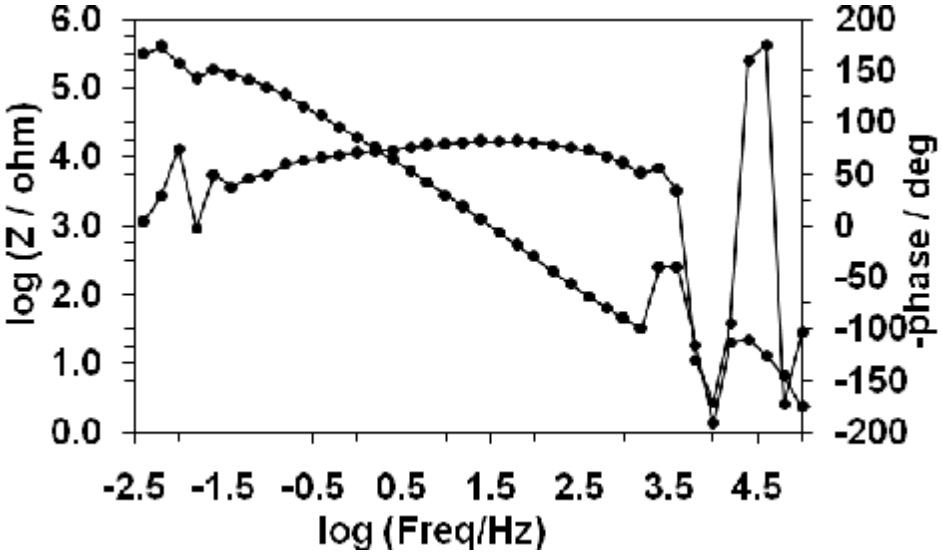
Şekil 4.70. 298 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



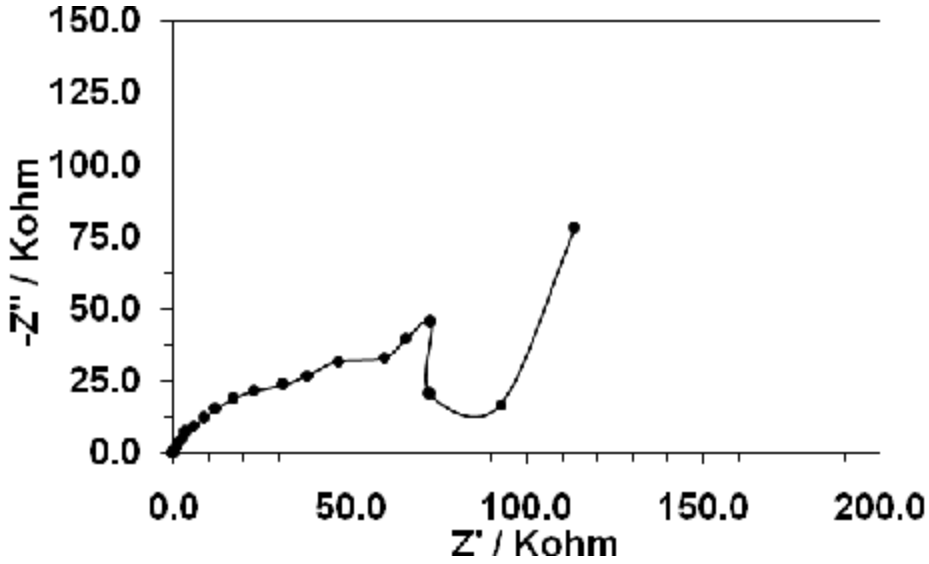
Şekil 4.71. 298 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



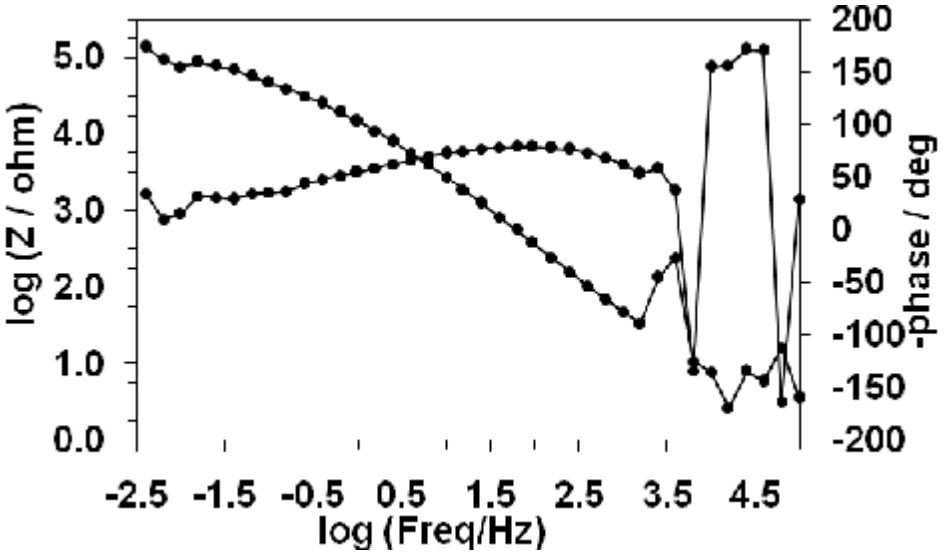
Şekil 4.72. 298 K de %3.5 NaCl + 0.005 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



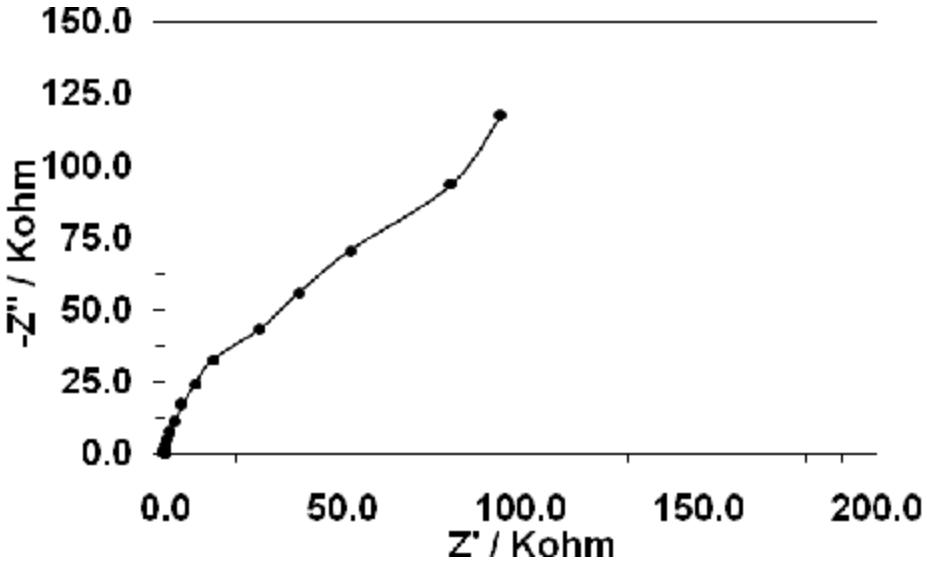
Şekil 4.73. 298 K de %3.5 NaCl + 0.005 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



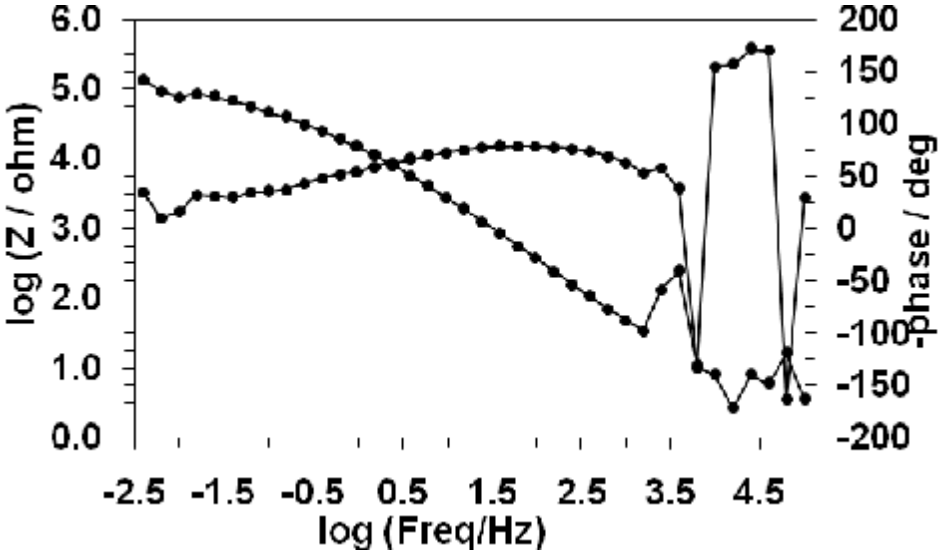
Şekil 4.74. 298 K de %3.5 NaCl + 0.001 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



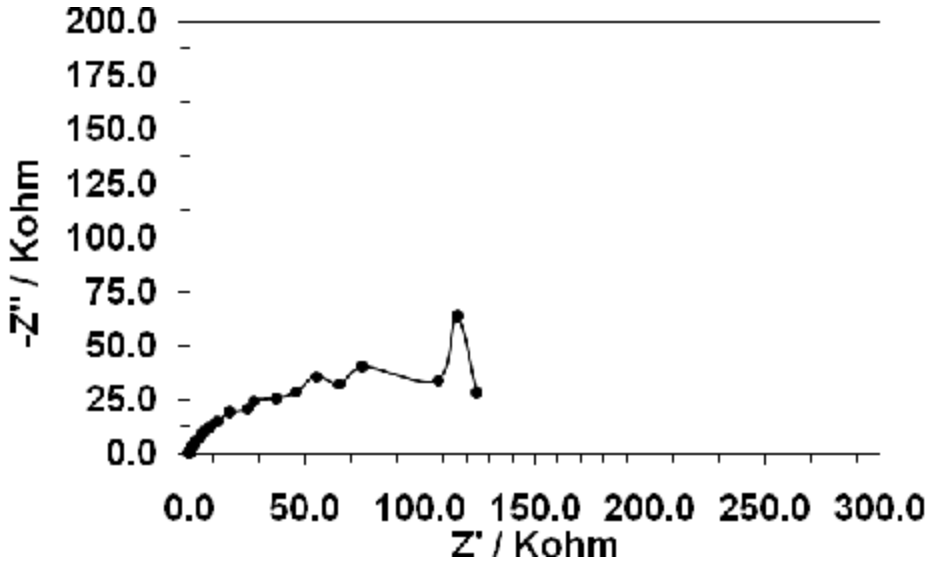
Şekil 4.75. 298 K de %3.5 NaCl + 0.001 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



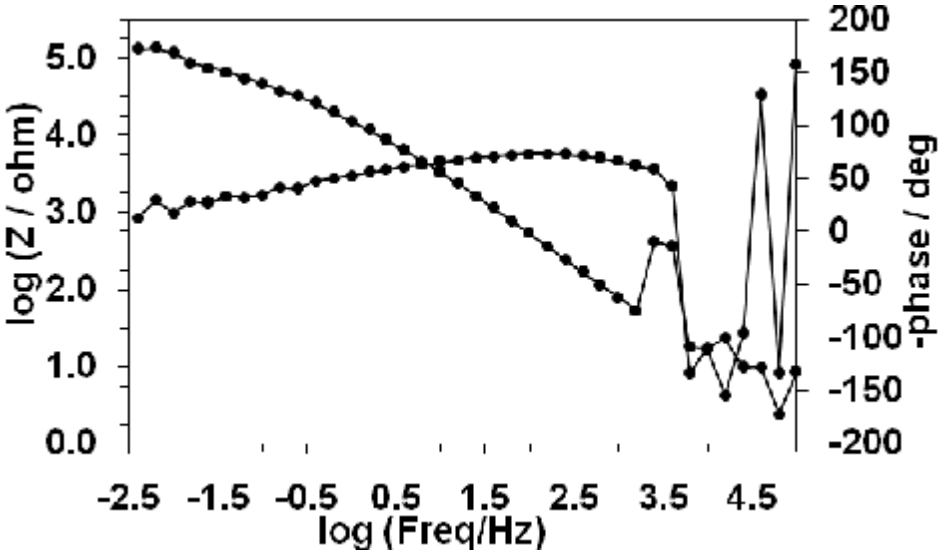
Şekil 4.76. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0005 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



Şekil 4.77. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0005 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



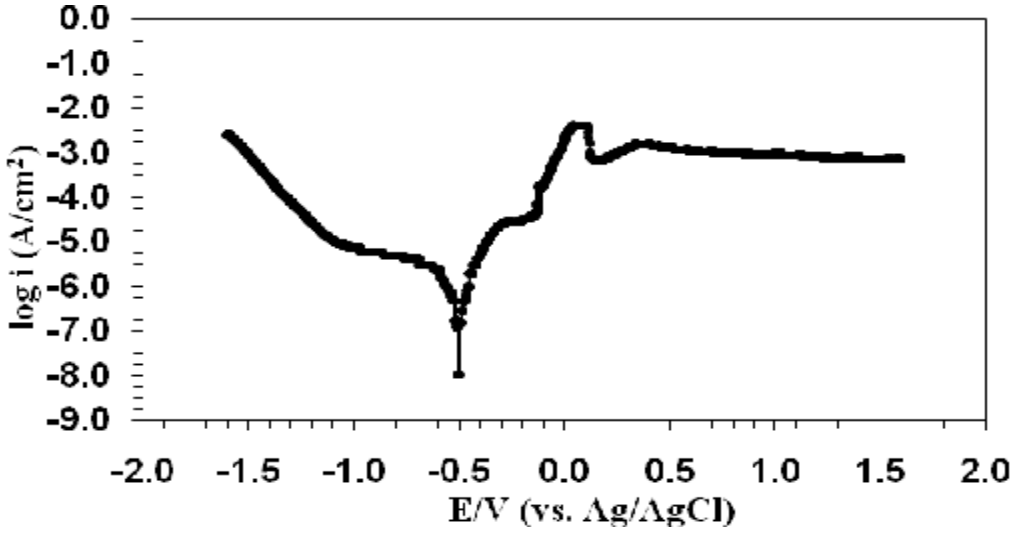
Şekil 4.78. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0001 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



Şekil 4.79. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0001 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.

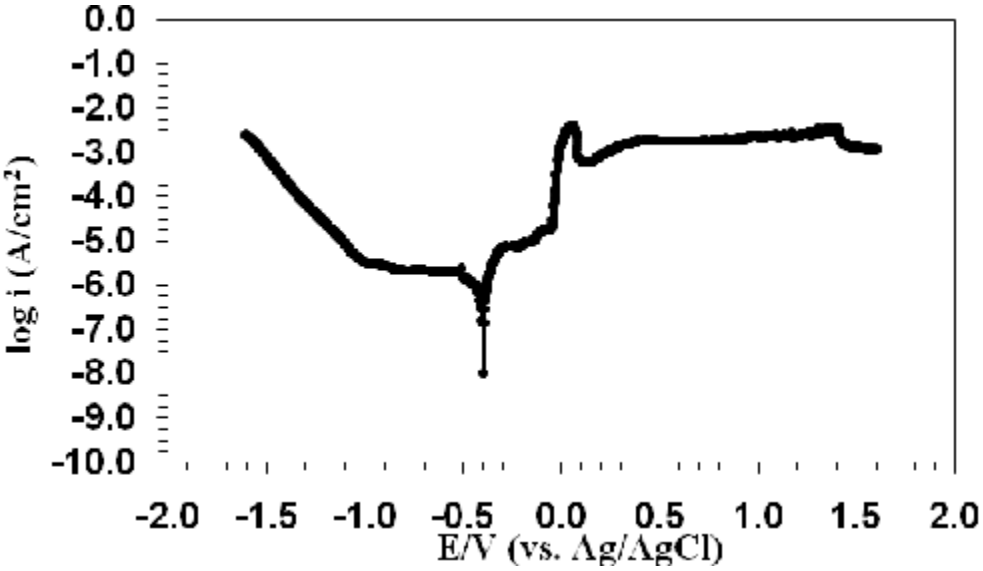
Nyquist Diyagramlarından görüldüğü gibi polarizasyon dirençleri, derişimin azalmasıyla sistematik olarak artmaktadır (19380 - 61700 ohm, çizelge 1)

298 K de, pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl + 0.01-0.0001 M Sistein içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.80- 4.81. de verilmiştir.

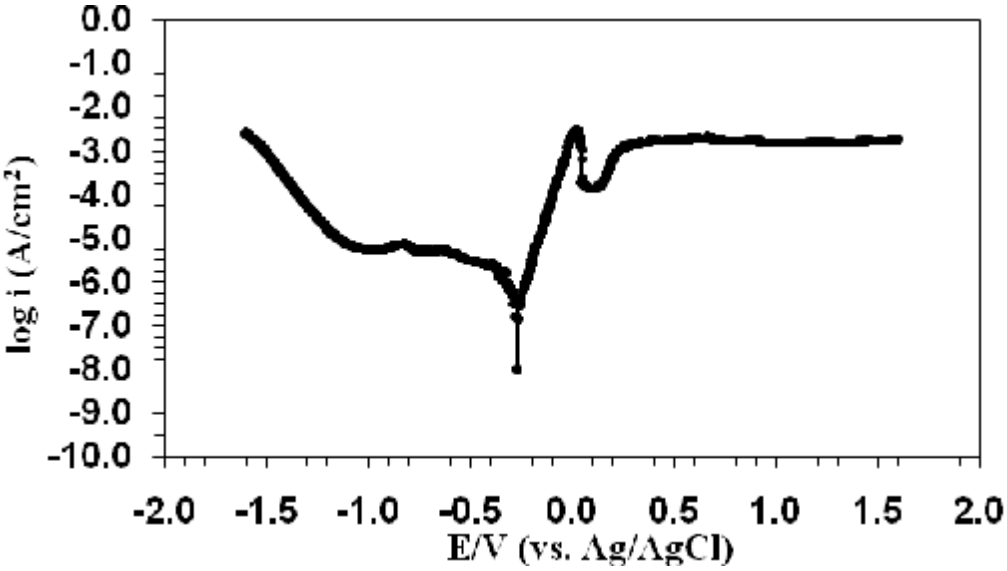


Şekil 4.80. 298 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım- potansiyel eğrisi.

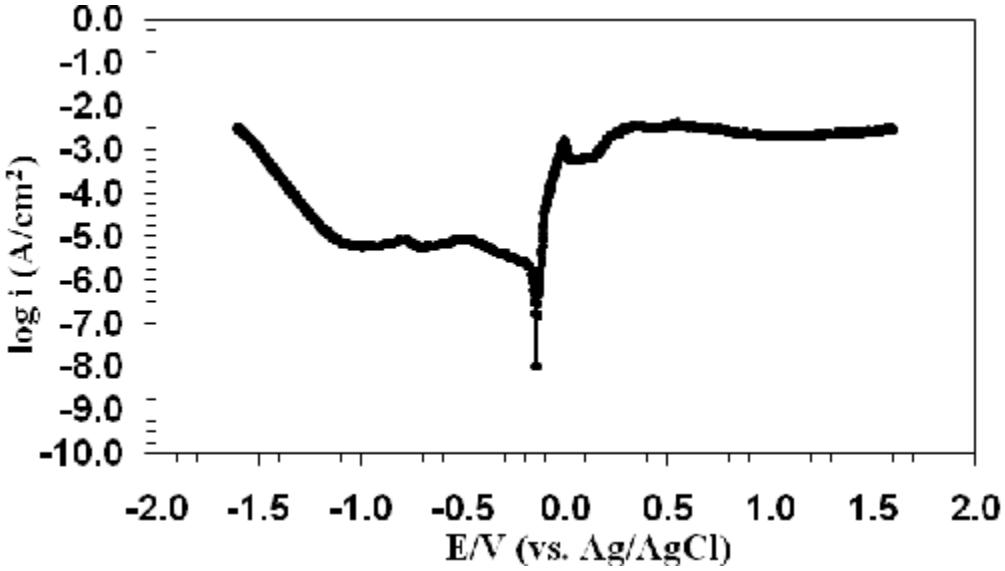
.



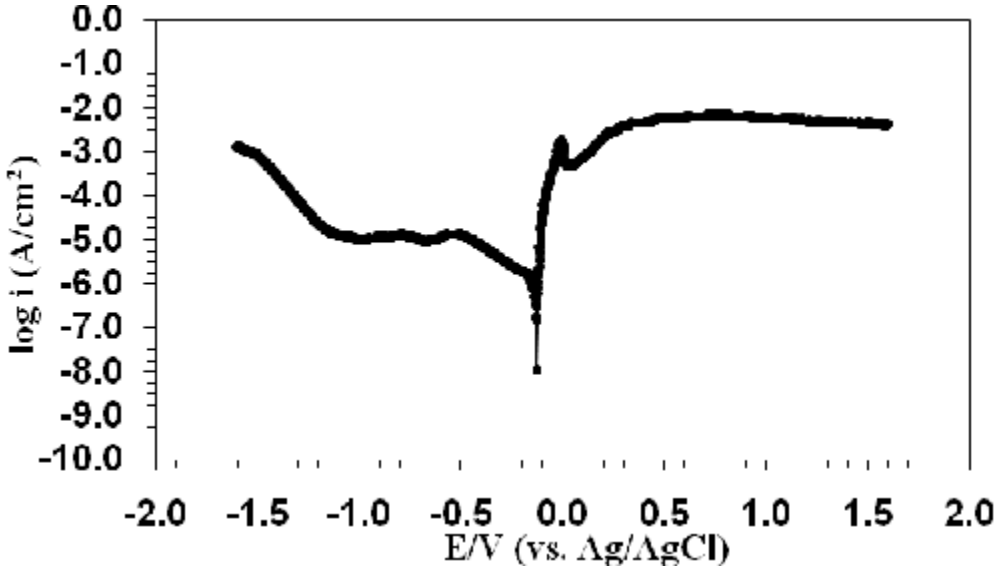
Şekil 4.81. 298 K de %3.5 NaCl + 0.005 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım- potansiyel eğrisi.



Şekil 4.82. 298 K de %3.5 NaCl + 0.001 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım- potansiyel eğrisi.



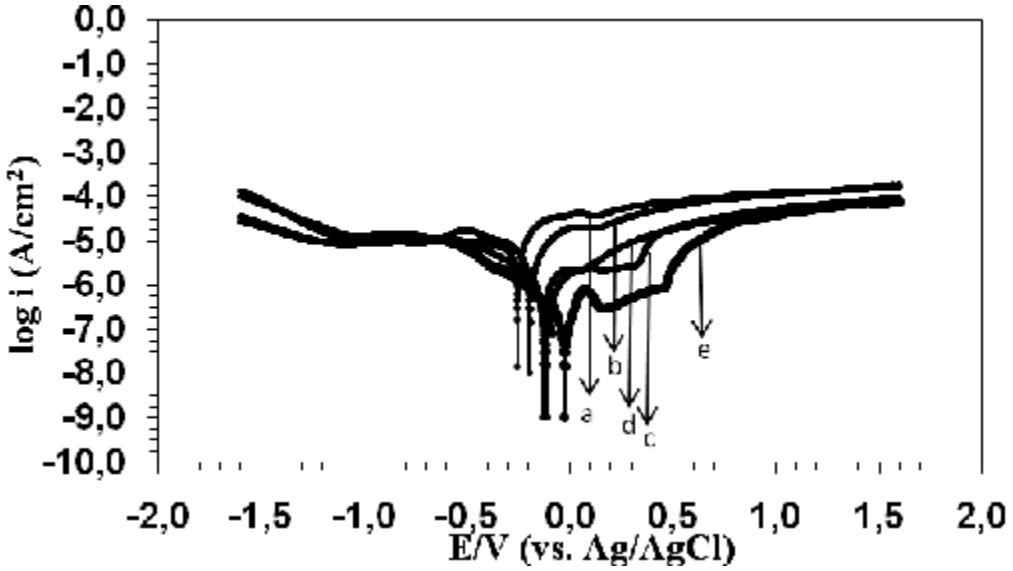
Şekil 4.83. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0005 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım- potansiyel eğrisi.



Şekil 4.84. 298 K de %3.5 NaCl + 0.0001 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım- potansiyel eğrisi.

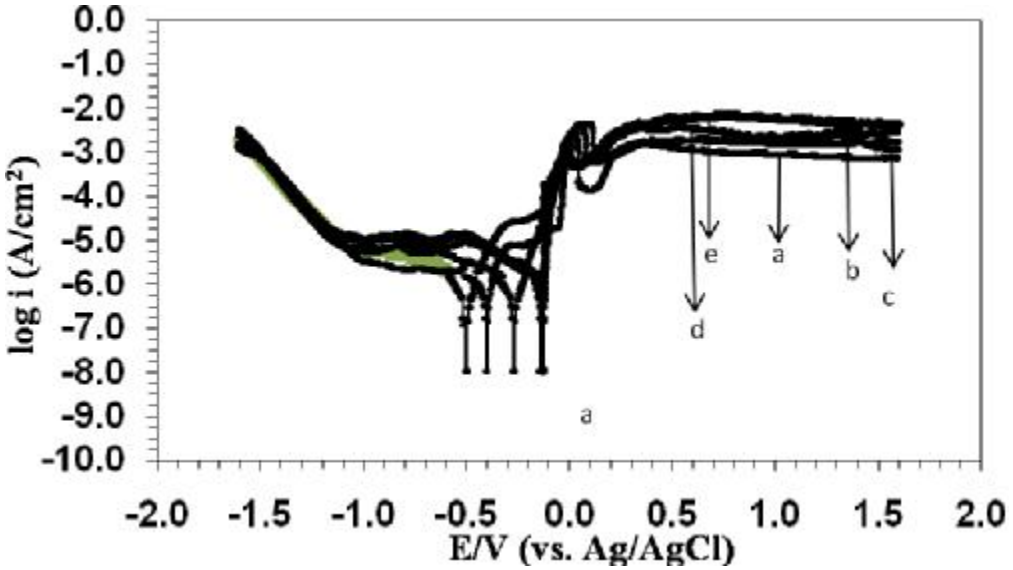
Korozyon potansiyelleri %3.5 NaCl + 0.01-0.0001 M Sistein içeren ortamlarda -0.587 ve -0.177 V aralığında değişmektedir.Yukarıda verilen akım-potansiyel ergilerinden de görüldüğü gibi katodik (-1.000 V) ve anodik (0.056 V) bölgelerde belirlediğimiz akım değerleri -3.8 - -10.1 ve 171.7 - 4340 µA değerindedir (çizelge 1).

Bakırın; pH sı 8.5 olan Metiyonin, Sistein, %3.5 NaCl+Metiyonin ve %3.5 NaCl + Sistein İçeren Ortamlarda Elde Edilen Akım-Potansiyel Eğrilerinin Karşılaştırılması.: 298 K de, 0.01-0.0001 M Metiyonin içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.85 de verilmiştir.



Şekil 4.85. 298 K de 0.01-0.0001 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım -potansiyel eğrisi.

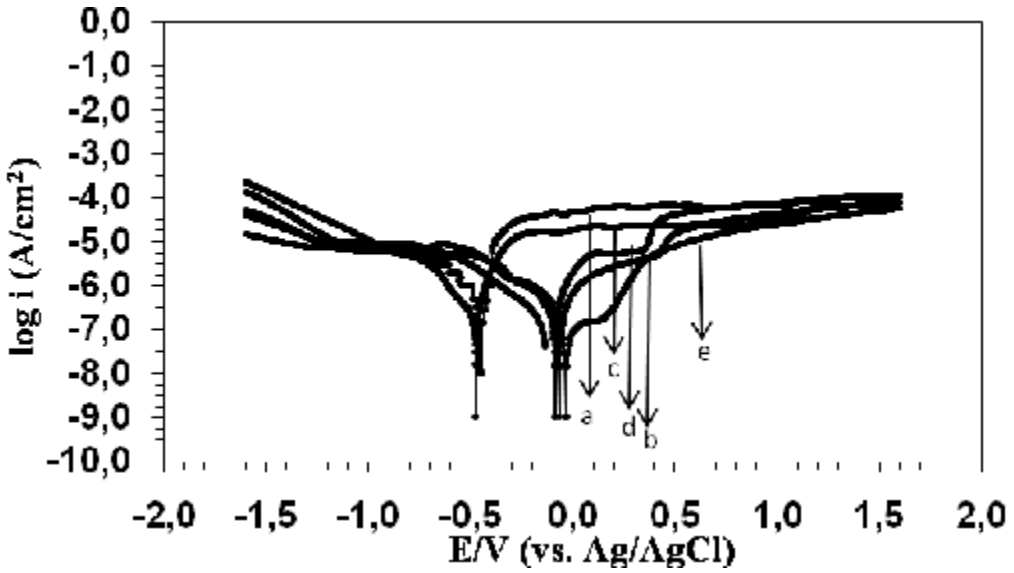
298 K de, %3.5 NaCl+0.01-0.0001 M Metiyonin içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.86 da verilmiştir.



Şekil 4.86. 298 K de %3.5 NaCl+0.01-0.0001 Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.

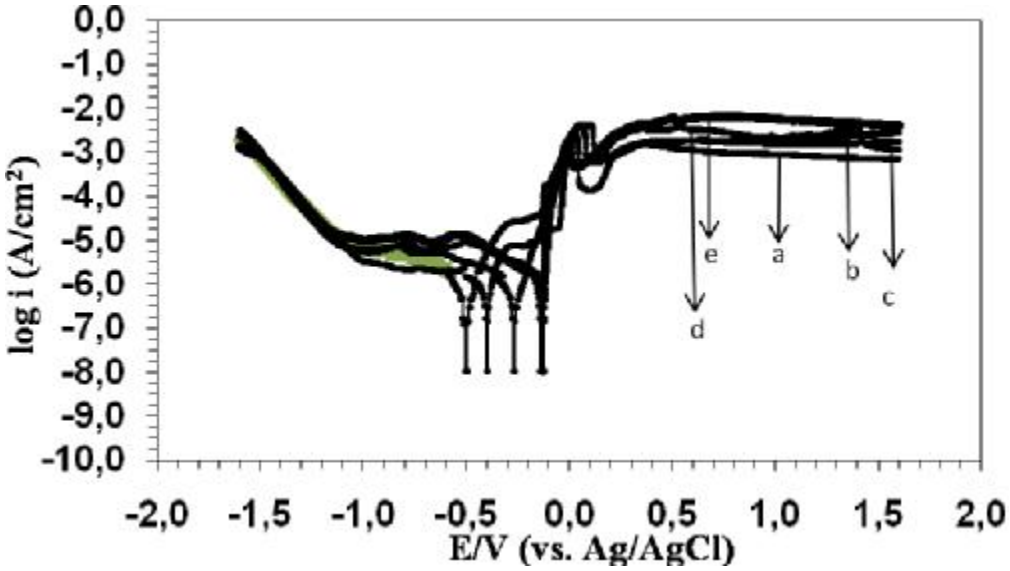
Akım-potansiyel eğrileri kıyaslandığında Met derişimi azaldıkça katodik ve anodik akım yoğunlukları azalmaktadır. Aynı durum ortama Cl^- iyonu ilave edildiğinde de görülmektedir (çizelge 1).

298 K de, 0.01-0.0001 M Sistein içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.87. de verilmiştir.



Şekil 4.87. 298 K de 0.01-0.0001 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.

298 K de, %3.5 NaCl+0.01-0.0001 M Sistein içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.88. de verilmiştir.



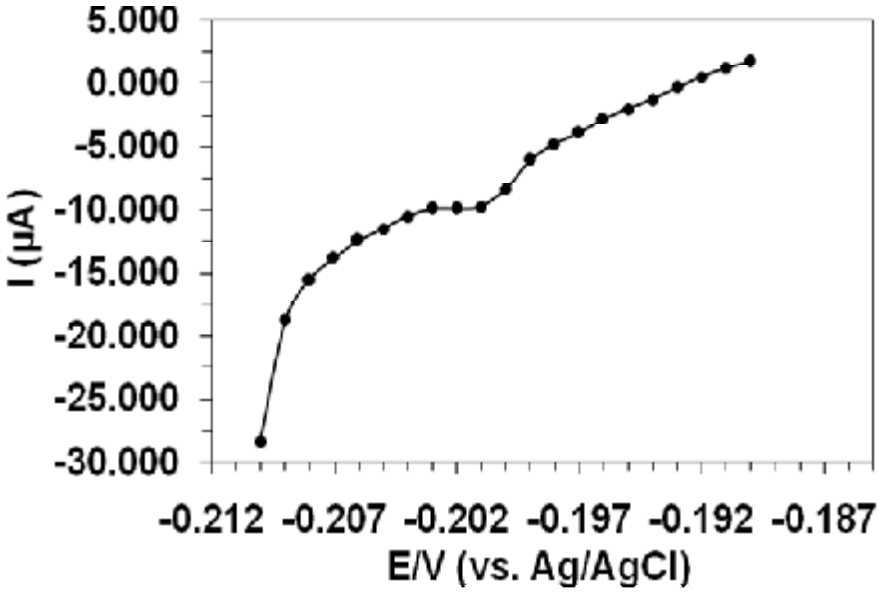
Şekil 4.88. 298 K de %3.5 NaCl+0.01-0.0001 Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.

Akım-potansiyel eğrileri kıyaslandığında Sistein derişimi azaldıkça katodik ve anodik akım yoğunlukları azalmaktadır. Aynı durum ortama Cl^- iyonu ilave edildiğinde de görülmektedir (çizelge 1).

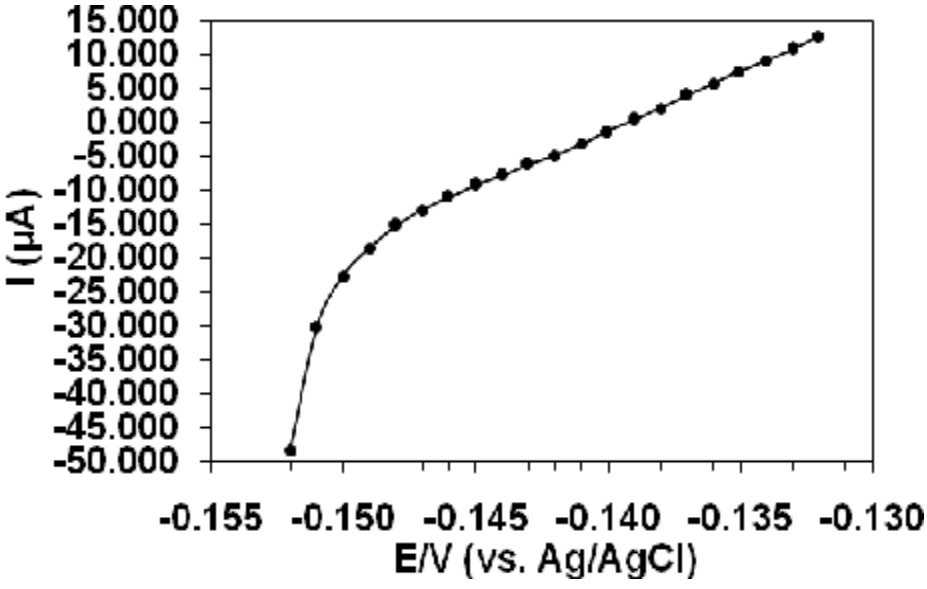
Çizelge 4.1. Bakırın 298 K de; pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl, 0.01-0.0001 M Metiyonin, 0.01-0.0001 M Sistein, %3.5 NaCl+0.01-0.0001 M Metiyonin ve %3.5 NaCl+0.01-0.0001 M Sistein çözeltisinde elde edilen korozyon potansiyeli,(Ecor); polarizasyon direnci,(Rp); lineer polarizasyon direnci,(*Rp); -1.000 V potansiyel altındaki akım değeri, +0.056 V potansiyel altındaki akım değeri ve inhibitör yüzdesi (I) değerleri.

	ORTAM (298 K)	E_{COR}	$E_{i=0}$	Rp	*Rp	$I_{-1.000V}$ ($\mu A.cm^{-2}$)	$I_{+0.056V}$ (μA.cm-2)	I (%)
Cu	% 3,5 NaCl	-0.167	-0.184	3536	1254	-12.0	227.0	*
	0.0001 M Met	-0.080	-0.255	171900	124600	-9.7	0.8	97.9
	0.0005 M Met	-0.128	-0.109	64710	52070	-8.9	2.2	94.5
	0.001 M Met	-0.150	-0.131	41330	36090	-10.0	2.2	91.4
	0.005 M Met	-0.207	-0.194	11270	9017	-12.4	21.1	68.6
	0.01 M Met	-0.239	-0.255	6127	5027	-13.0	33.0	42.2
	0.0001 M Cys	-0.123	-0.034	283600	250300	-8.0	0.1	98.7
	0.0005 M Cys	-0.110	-0.109	121000	130100	-8.9	2.2	97.0
	0.001 M Cys	-0.170	-0.090	189100	80250	-7.2	4.0	98.1
	0.005 M Cys	-0.386	-0.476	179300	147500	-5.8	20.8	98.0
	0.01 M Cys	-0.550	-0.450	121100	89900	-11.0	50.0	97.0
	%3.5 NaCl + 0.0001 M Met	-0.195	-0.109	88010	58650	-14.9	3.8	95.9
	%3.5 NaCl + 0.0005 M Met	-0.165	-0.115	41290	36710	-10.4	604.0	91.4
	%3.5 NaCl + 0.001 M Met	-0.165	-0.093	31330	25300	-9.6	511.8	88.7
	%3.5 NaCl + 0.005 M Met	-0.225	-0.146	5413	3812	-9.3	581.4	34.6
	%3.5 NaCl + 0.01 M Met	-0.268	-0.252	5232	3799	-13.0	668.0	32.4
	%3.5 NaCl + 0.0001 M Cys	-0.190	-0.084	124900	61700	-10.1	549.3	97.1
	%3.5 NaCl + 0.0005 M Cys	-0.177	-0.142	24870	11760	-6.0	570.2	85.7
	%3.5 NaCl + 0.001 M Cys	-0.325	-0.269	113500	69400	-5.4	171.7	96.8
	%3.5 NaCl + 0.005 M Cys	-0.489	-0.400	126200	98600	-3.8	4133.0	97.1
	%3.5 NaCl + 0.01 M Cys	-0.587	-0.494	23110	19380	-6.0	4340.0	84.6

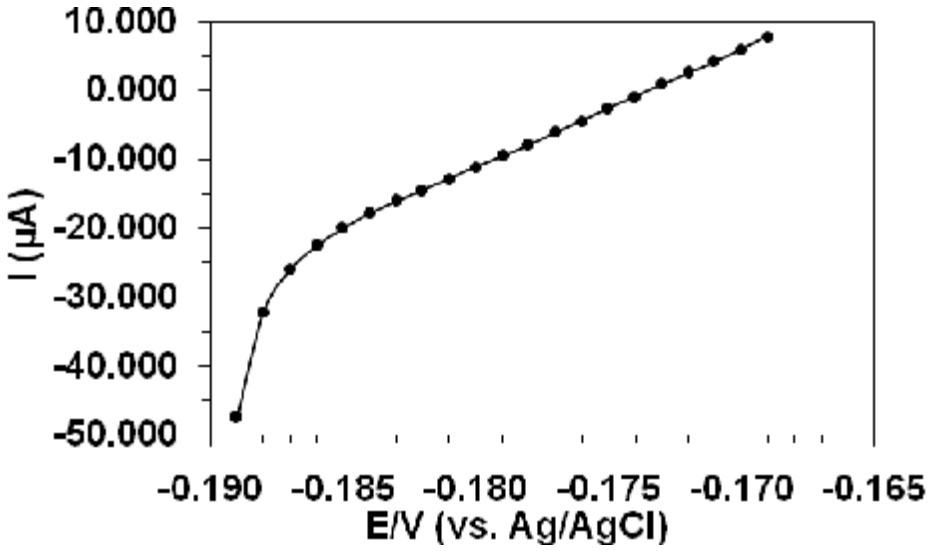
Bakırın; %3.5 NaCl' lü Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışlarına Sıcaklığın Etkisi: 308, 318 ve 328 K de, pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl içeren ortamlarda elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 4.89- 4.90. da verilmiştir.



Şekil.4.89. 308 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



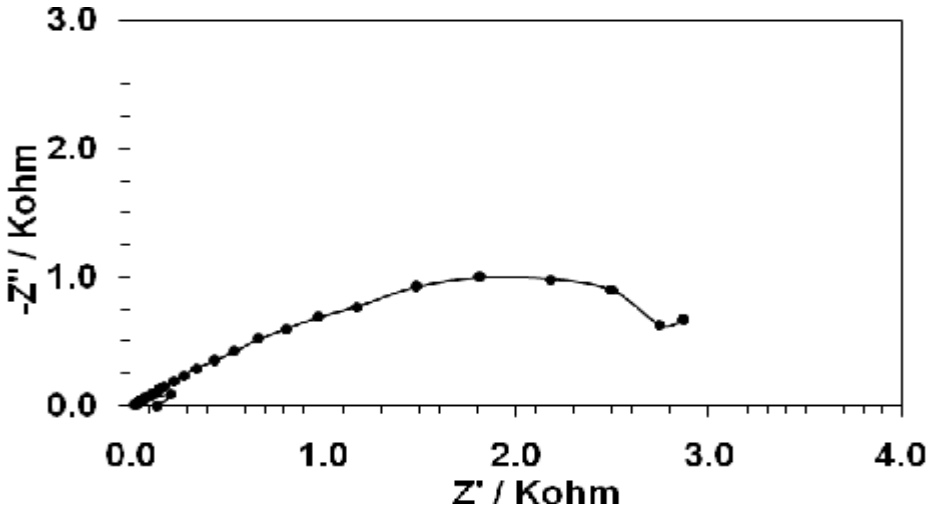
Şekil.4.90. 318 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



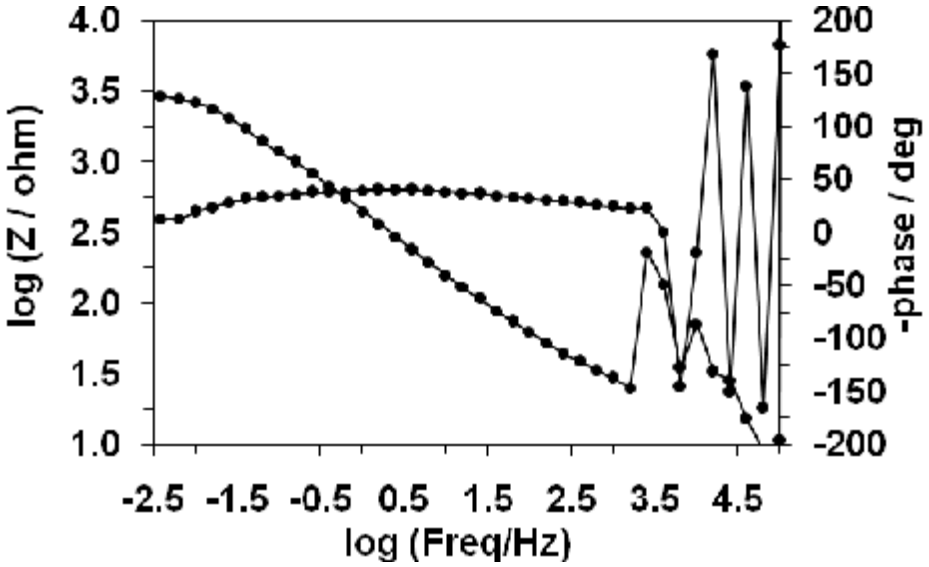
Şekil.4.91. 328 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.

Polarizasyon dirençleri 410-1059 ohm aralığında değişmektedir (çizelge 2).

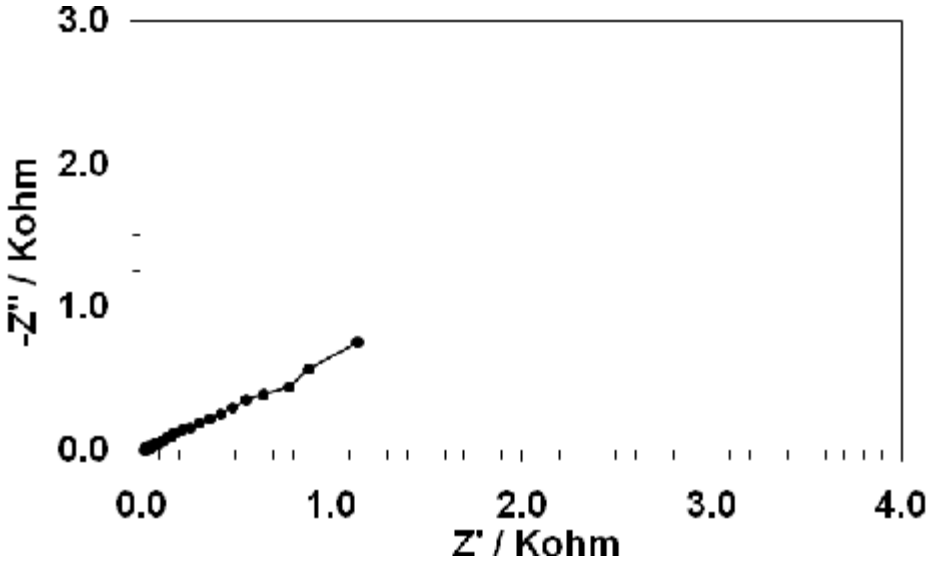
308, 318 ve 328 K de, pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl içeren ortamlarda elde edilen Nyquist ve Bode Diyagramları Şekil 4.92- 4.93. de verilmiştir.



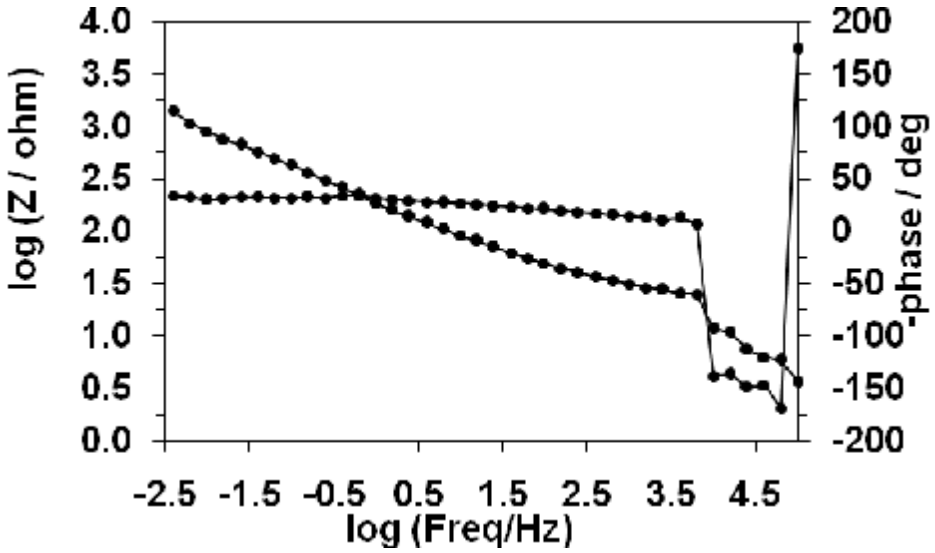
Şekil 4.92. 308 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



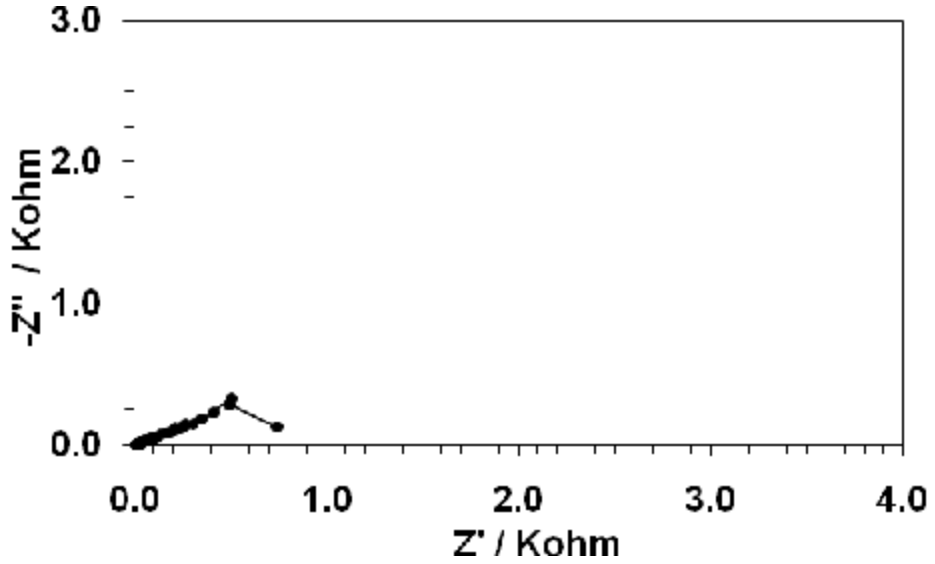
Şekil 4.93. 308 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



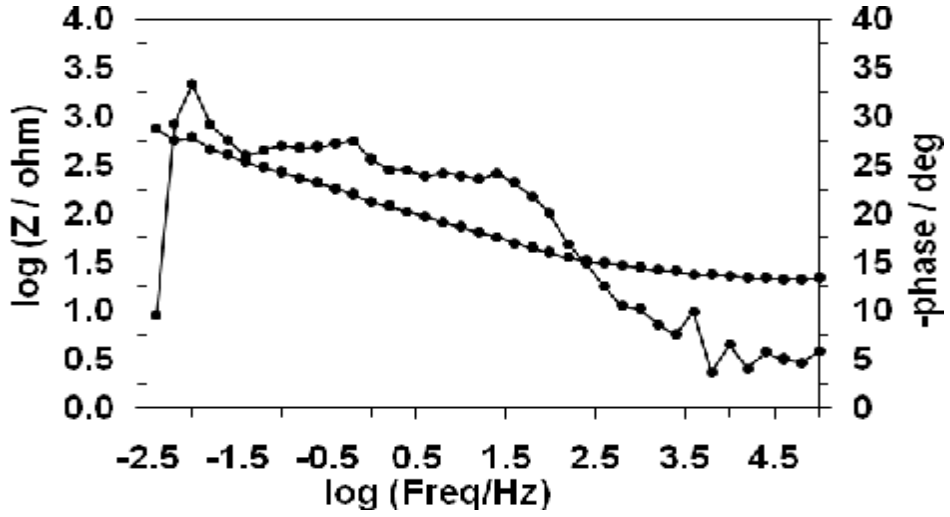
Şekil 4.94. 318 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



Şekil 4.95. 318 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



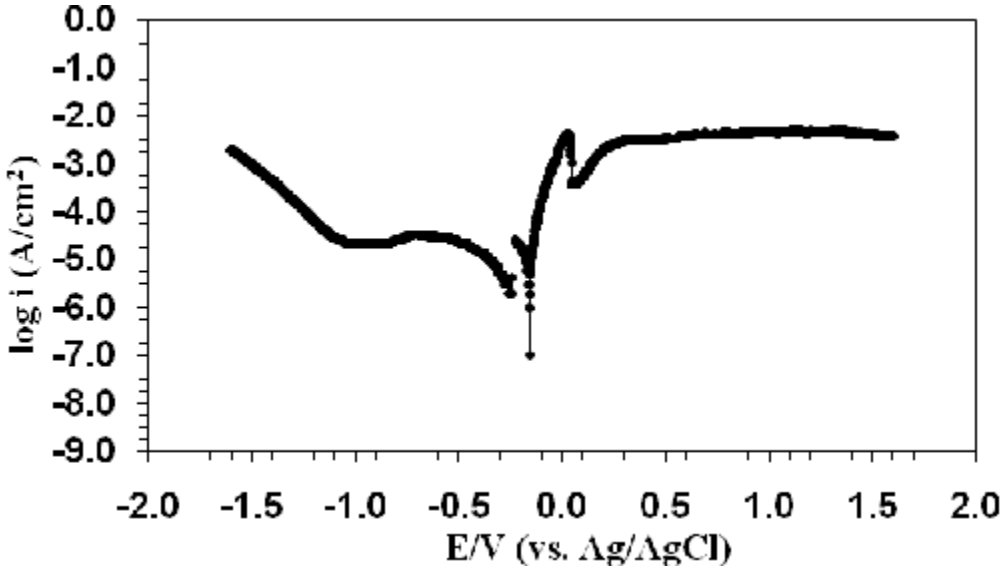
Şekil 4.96. 328 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



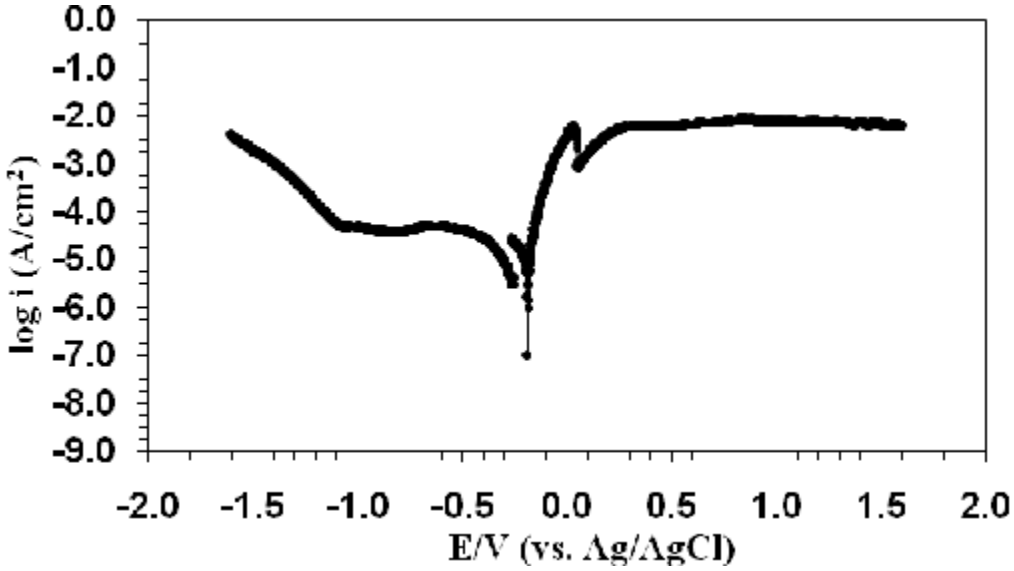
Şekil 4.97. 328 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.

Nyquist Diyagramlarından görüldüğü gibi polarizasyon dirençleri sıcaklığa bağlı olarak sistematik olarak azalmaktadır (748.5-2874 ohm, çizelge 2).

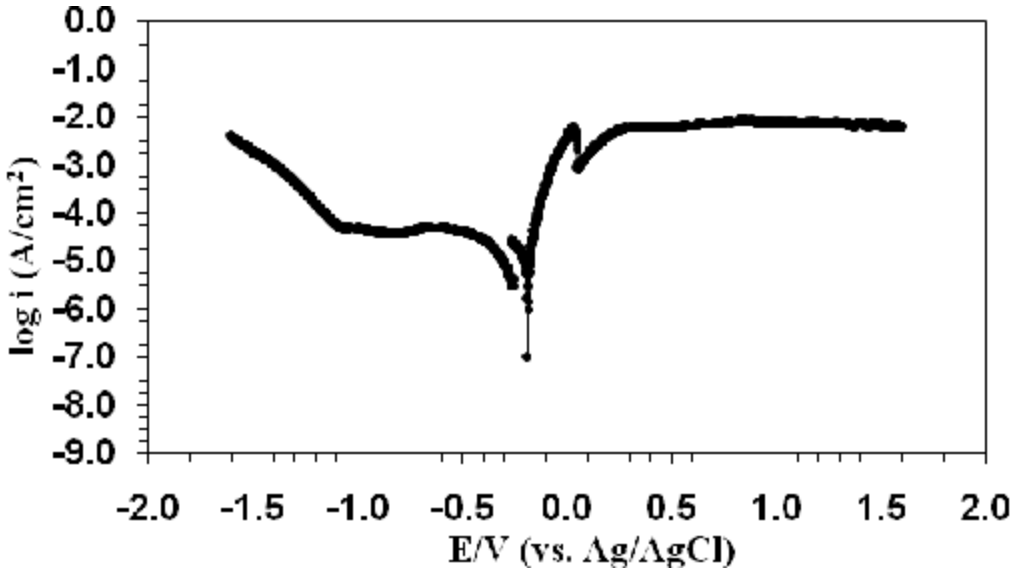
308, 318 ve 328 K de, pH'sı 8.5 olan %3.5 NaCl içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.98- 4.99. da verilmiştir.



Şekil 4.98. 308 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.



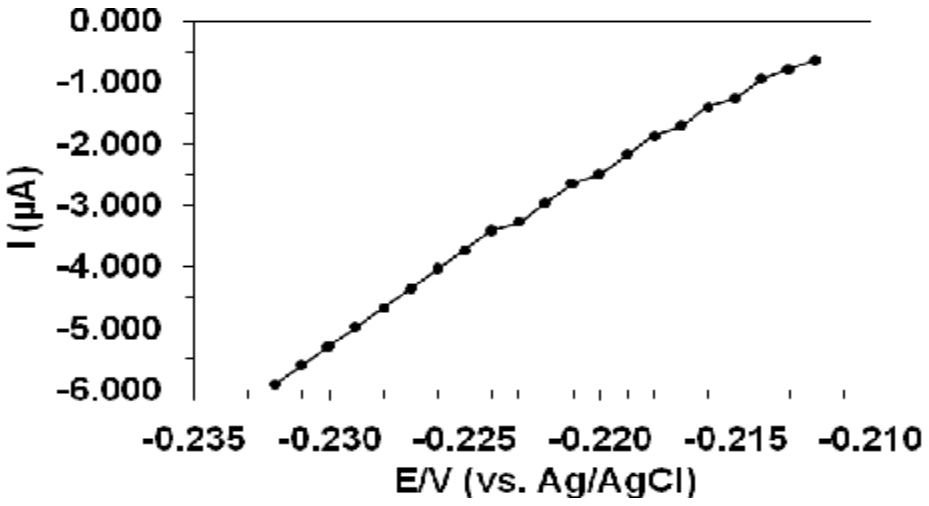
Şekil 4.99. 318 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.



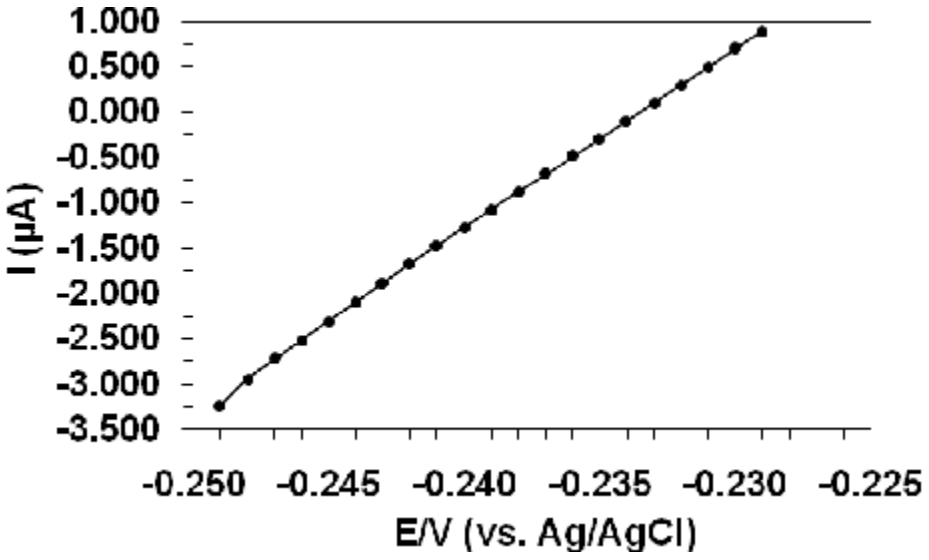
Şekil 4.100. 328 K de %3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.

Korozyon potansiyelleri %3.5 Cl^- iyonu içeren ortamlarda -0.142 ve -0.200 V aralığında değişmektedir.Yukarıda verilen akım-potansiyel ergilerinden de görüldüğü gibi katodik (-1.000 V) ve anodik (0.056 V) bölgelerde belirlediğimiz akım değerleri -21 ve 46 µA değerindedir (çizelge 2).

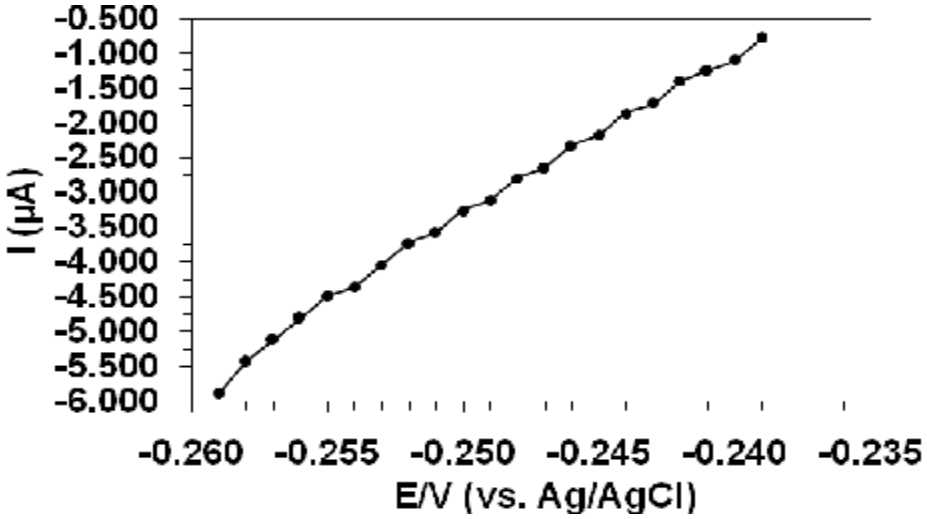
Bakırın; 0.01 M Metiyonin'li Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışlarına Sıcaklığın Etkisi: 308, 318 ve 328 K de, pH sı 8.5 olan 0.01.M Metiyonin içeren ortamlarda elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 4.101- 4.102. de verilmiştir.



Şekil 4.101. 308 K de 0.01.M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



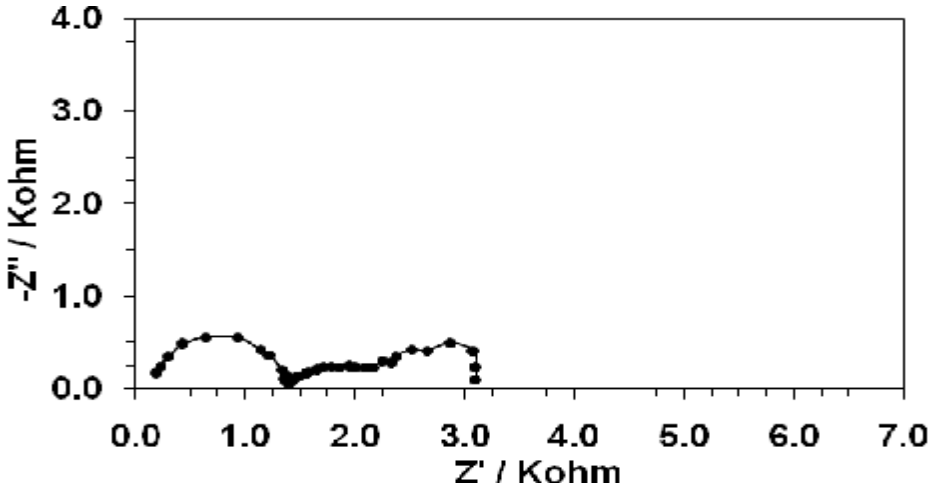
Şekil 4.102. 318 K de 0.01.M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



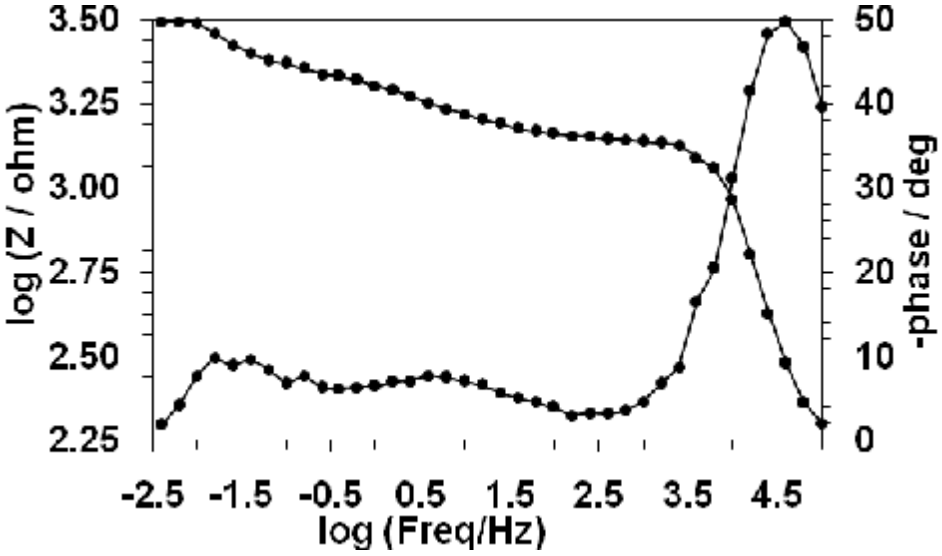
Şekil 4.103. 328 K de 0.01.M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.

Lineer polarizasyon dirençleri 1356-2018 ohm aralığında değişmektedir (çizelge 2).

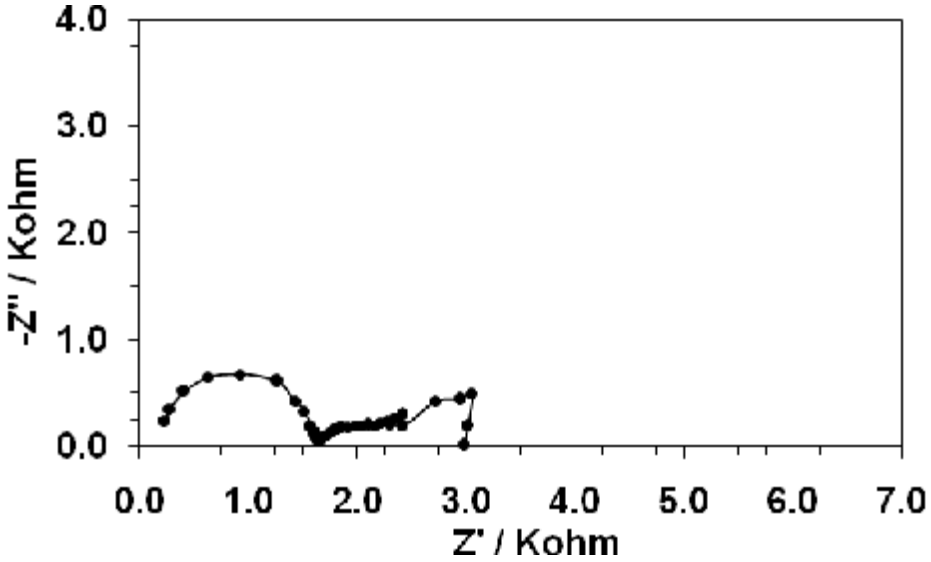
308, 318 ve 328 K de, pH sı 8.5 olan 0.01 M Metiyonin içeren ortamlarda elde edilen Nyquist ve Bode Diyagramları Şekil 4.104- 4.105. de verilmiştir.



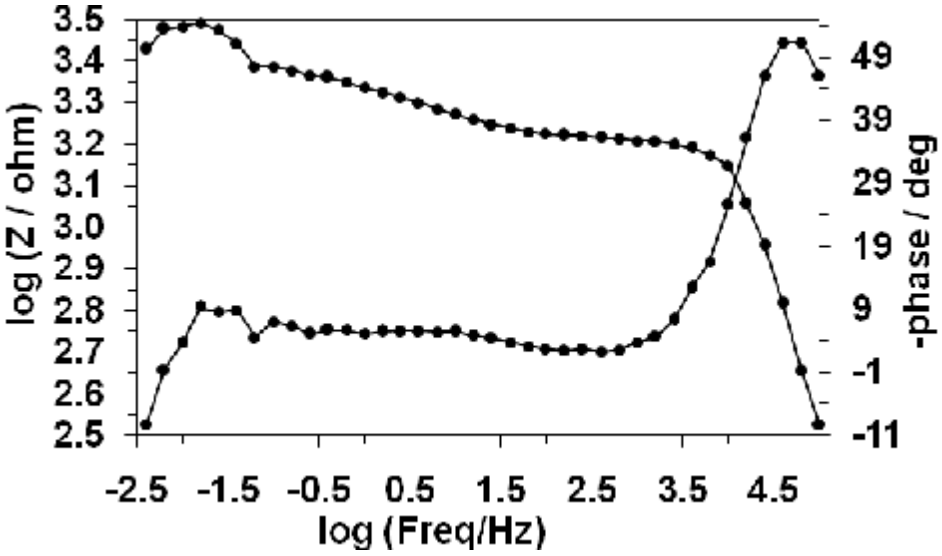
Şekil 4.104 308 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



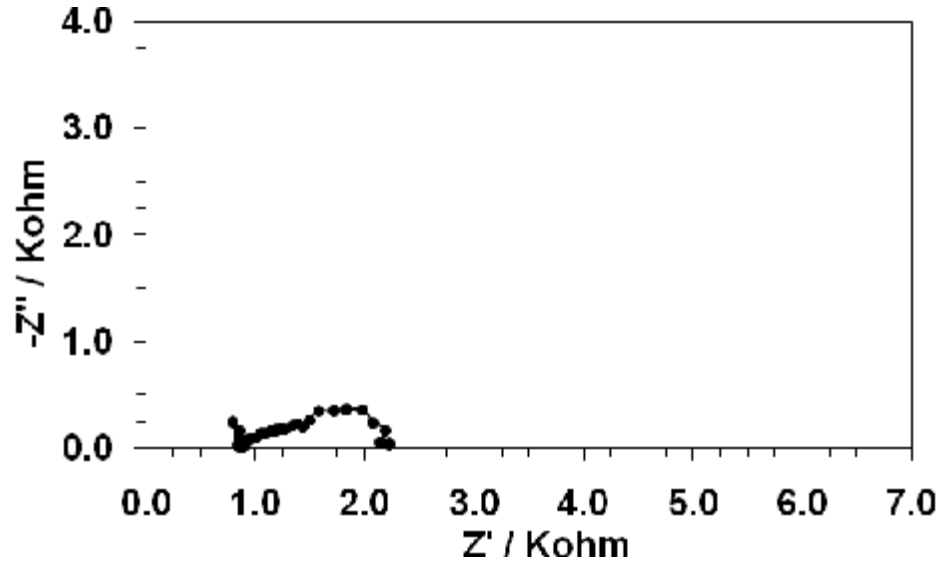
Şekil 4.105. 308 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



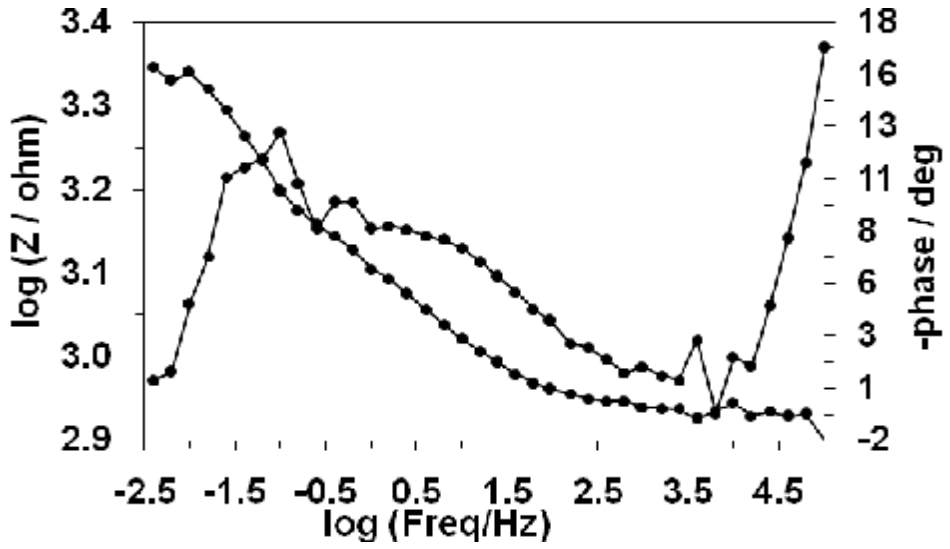
Şekil 4.106. 318 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



Şekil 4.107. 318 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



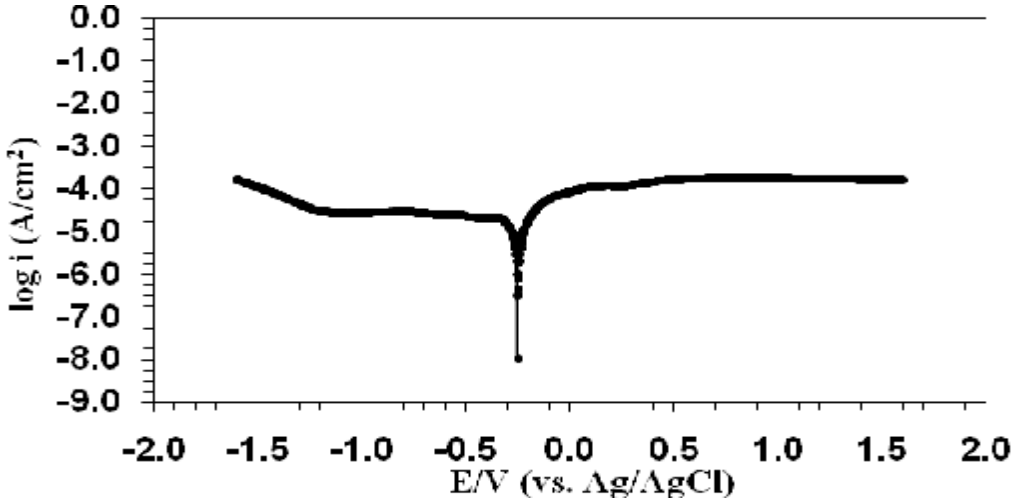
Şekil 4.108. 328 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



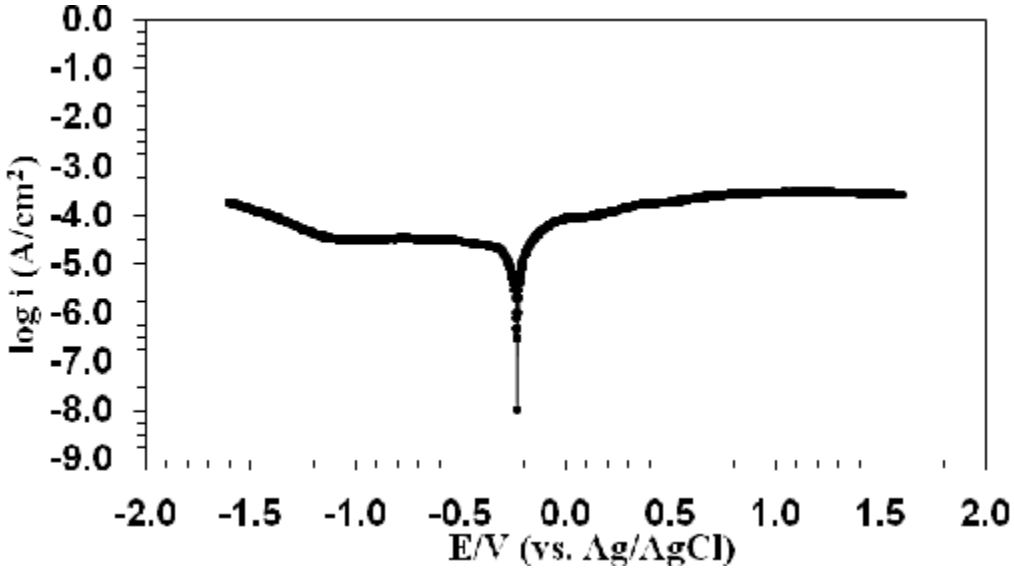
Şekil 4.109. 328 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.

Nyquist Diyagramlarından görüldüğü gibi polarizasyon dirençleri sıcaklığa bağlı olarak sistematik olarak azalmaktadır (2219-3106 ohm, çizelge 2).

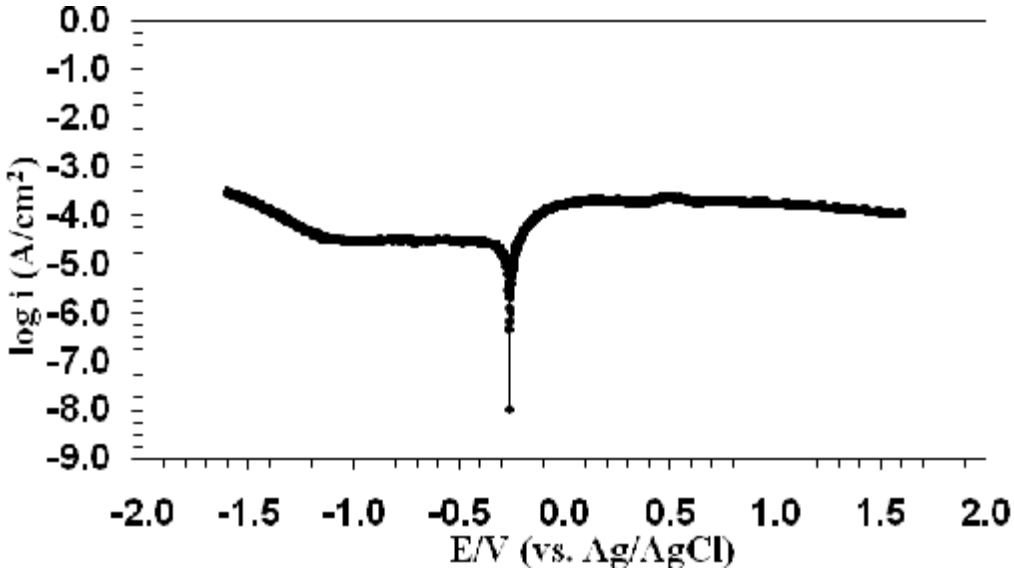
308, 318 ve 328 K de, pH sı 8.5 olan 0.01 M Metiyonin içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.110- 4.111. de verilmiştir.



Şekil 4.110. 308 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.



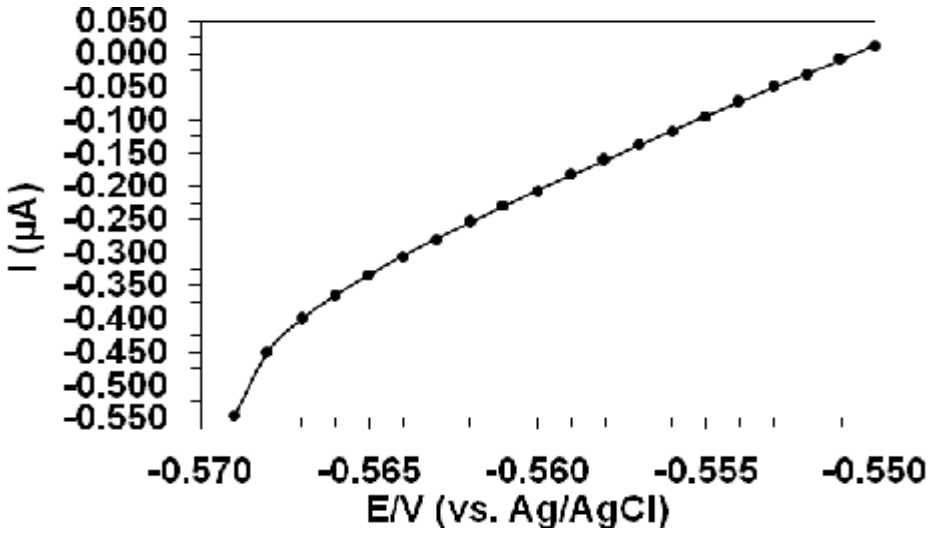
Şekil 4.111. 318 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım potansiyel eğrisi..



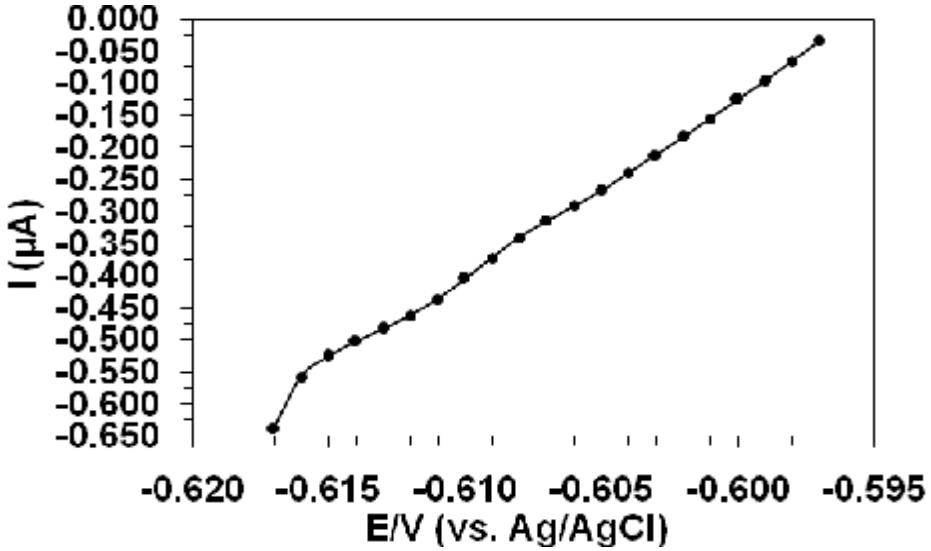
Şekil 4.112. 328 K de 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım potansiyel eğrisi.

Korozyon potansiyelleri 0.01 M Metiyonin içeren ortamlarda -0.222 ve -0.248 V aralığında değişmektedir.Yukarıda verilen akım-potansiyel ergilerinden de görüldüğü gibi katodik (-1.000 V) ve anodik (0.056 V) bölgelerde belirlediğimiz akım değerleri -26 - -31 ve 85-183 µA değerindedir (çizelge 1).

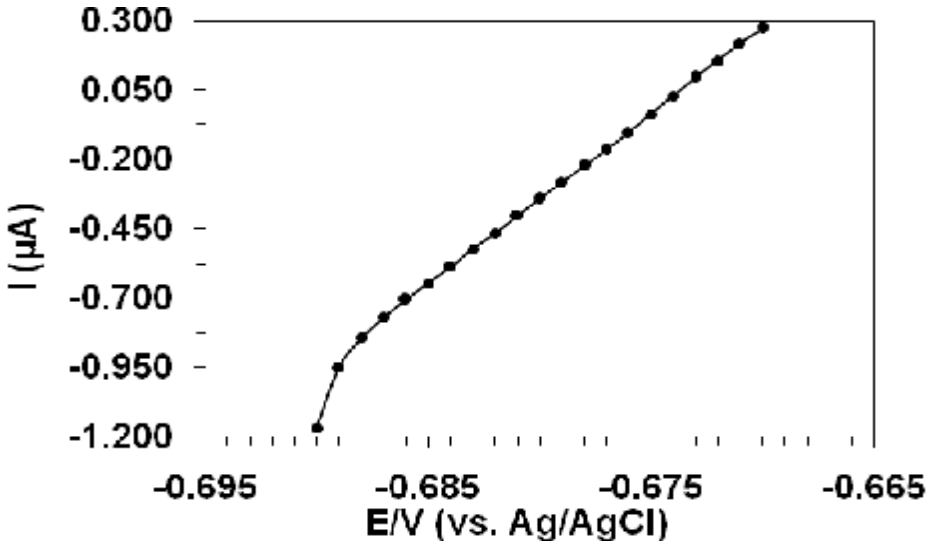
Bakırın; 0.01 M Sistein'li Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışlarına Sıcaklığın Etkisi: 308, 318 ve 328 K de, pH sı 8.5 olan 0.01.M Sistein içeren ortamlarda elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 4.113- 4.114. de verilmiştir.



Şekil 4.113. 308 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



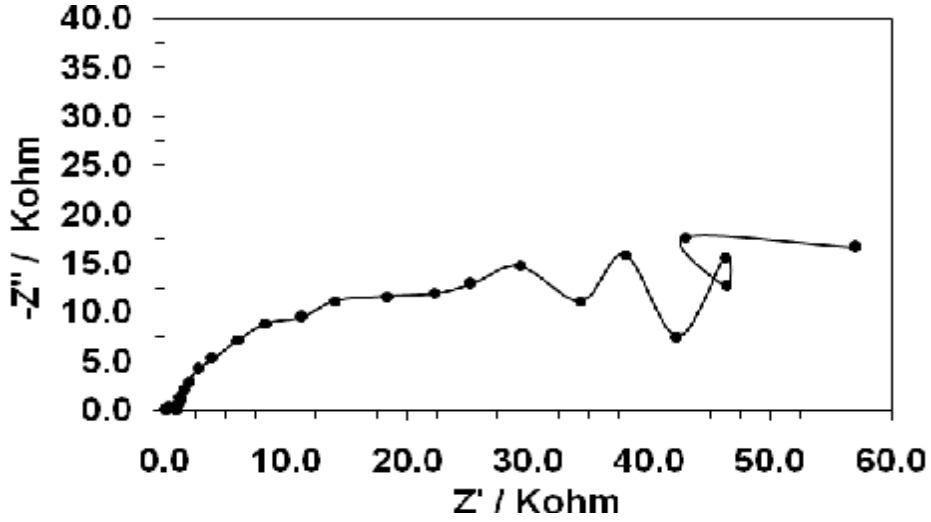
Şekil 4.114. 318 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



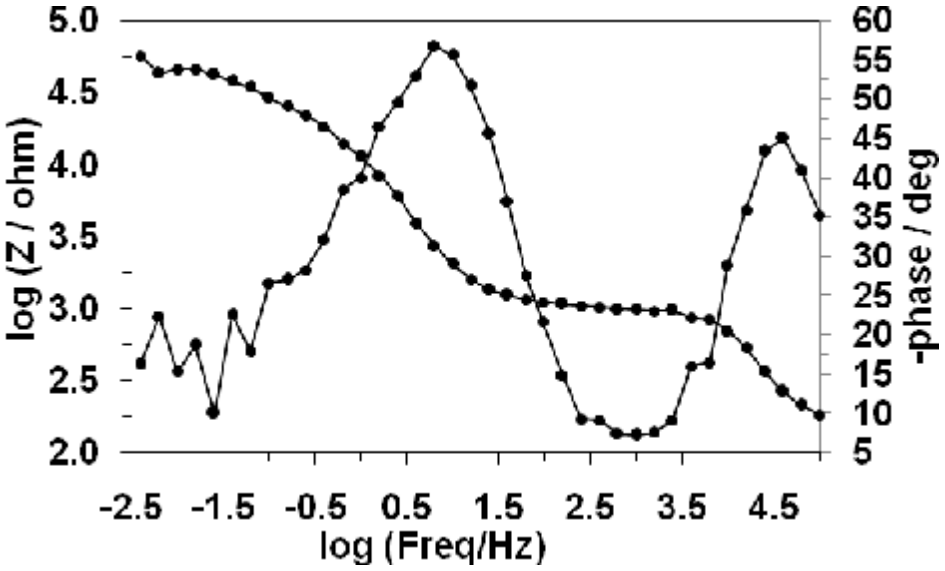
Şekil 4.115. 328 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.

Polarizasyon dirençleri 16100-46590 ohm aralığında değişmektedir (çizelge 1).

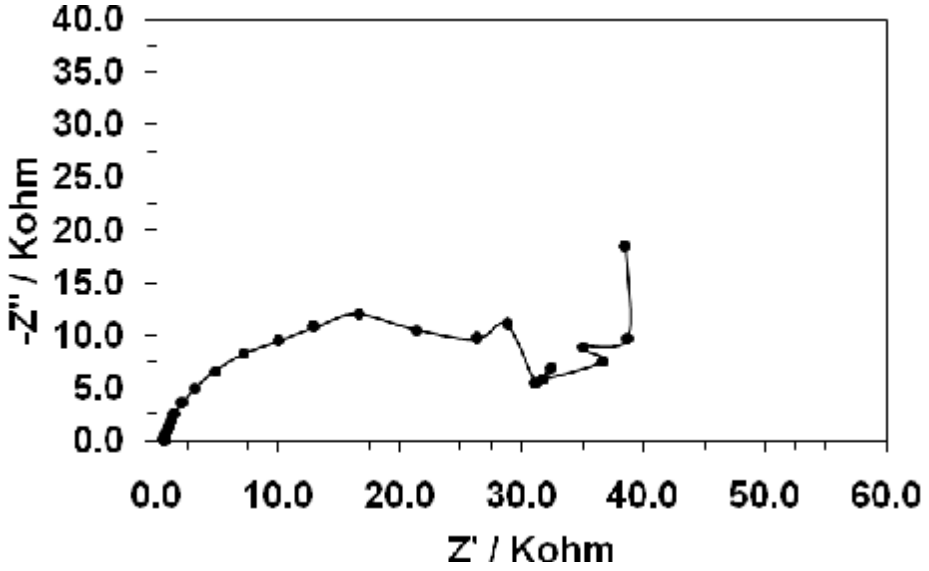
308, 318 ve 328 K de, pH sı 8.5 olan 0.01 M Sistein içeren ortamlarda elde edilen Nyquist ve Bode Diyagramları Şekil 4.116- 4.117. de verilmiştir.



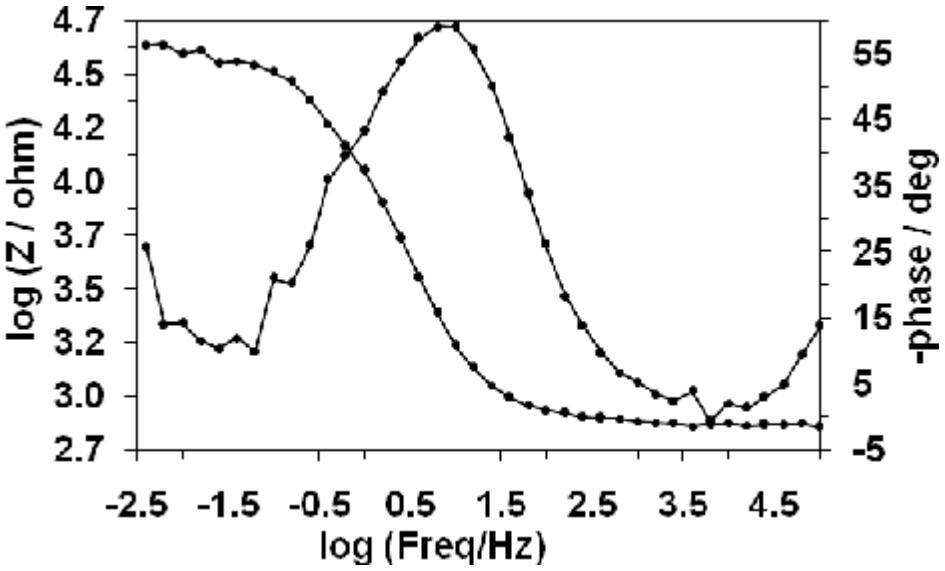
Şekil 4.116. 308 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



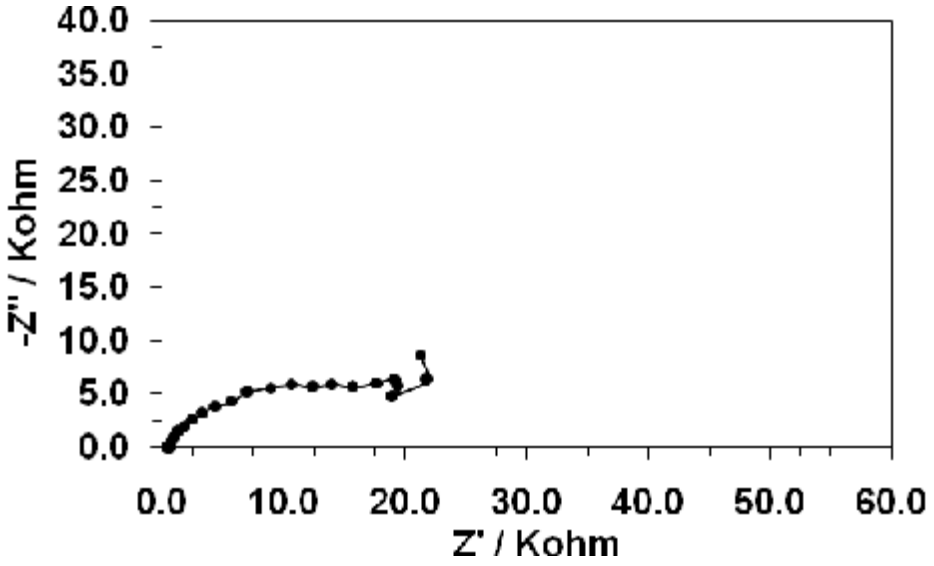
Şekil 4.117. 308 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



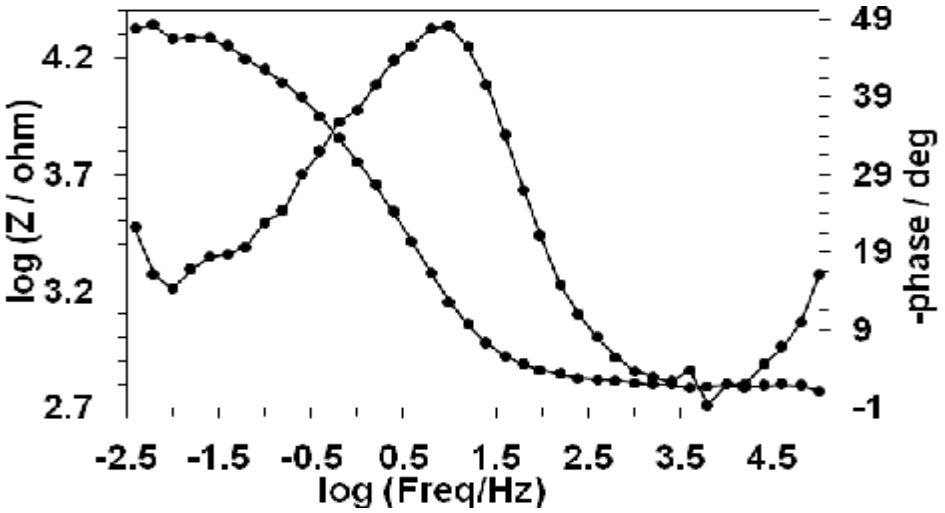
Şekil 4.118. 318 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



Şekil 4.119. 318 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



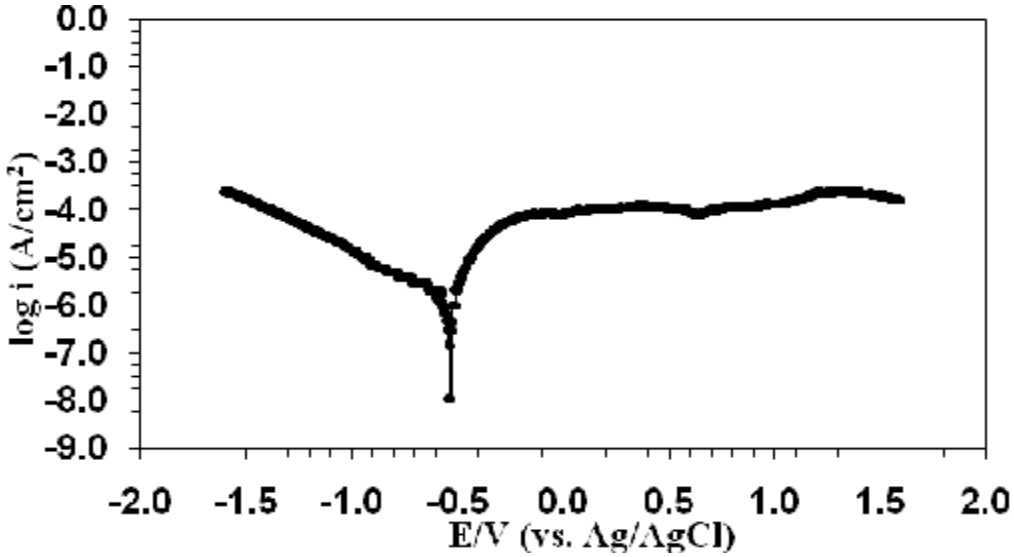
Şekil 4.120. 328 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



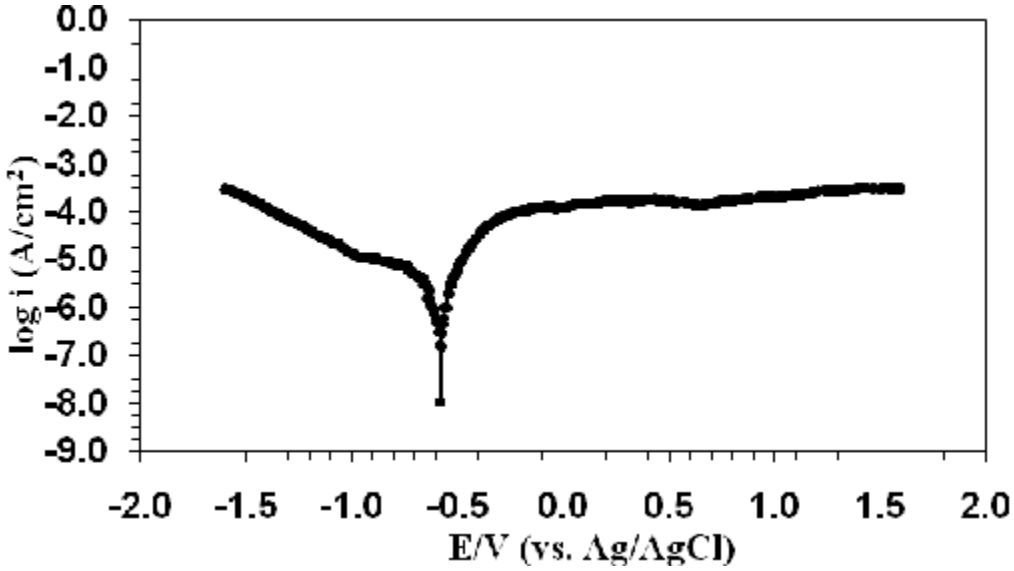
Şekil 4.121. 328 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.

Nyquist Diyagramlarından görüldüğü gibi polarizasyon dirençleri sıcaklığa bağlı olarak sistematik olarak azalmaktadır (21860-57120 ohm, çizelge 1).

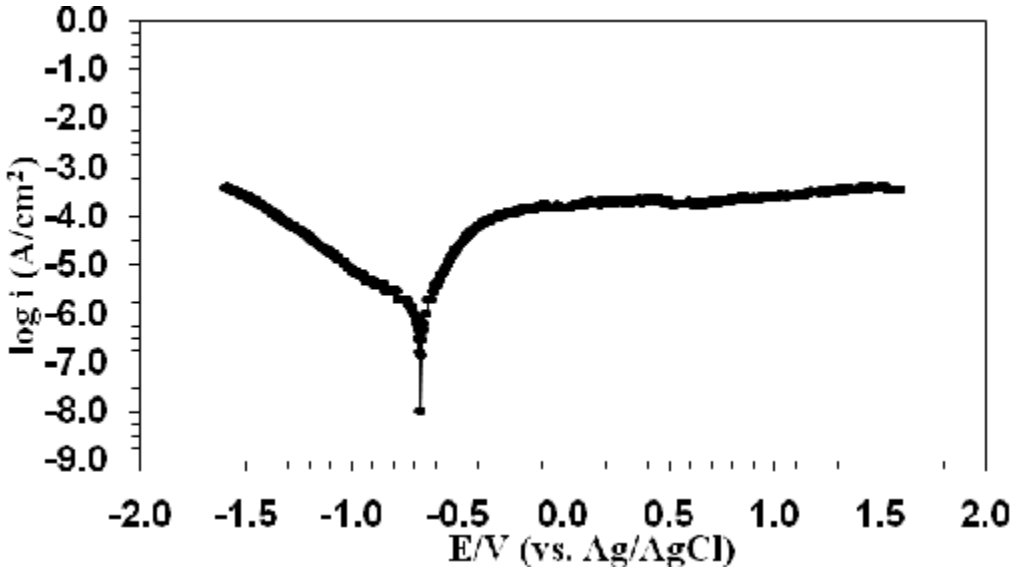
308, 318 ve 328 K de, pH sı 8.5 olan 0.01 M Sistein içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.122- 4.123. de verilmiştir.



Şekil 4.122. 308 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.



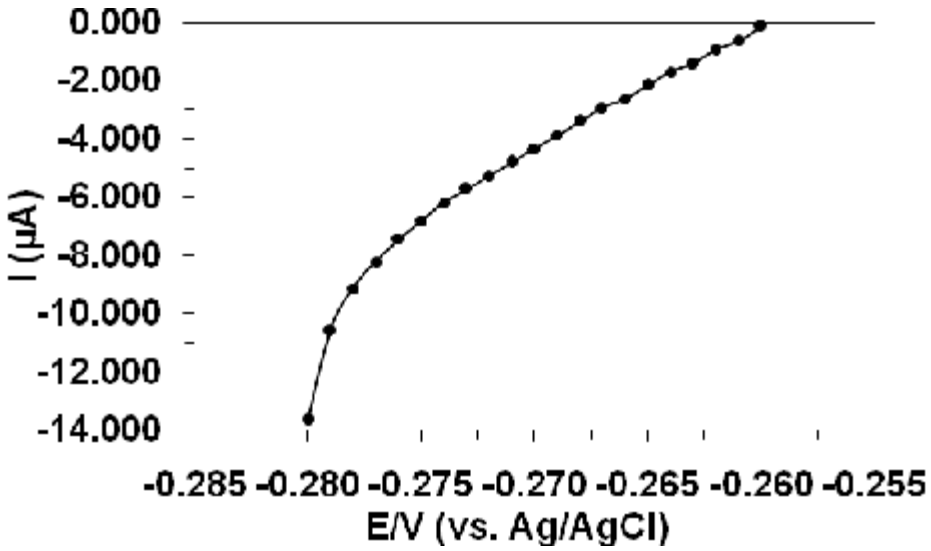
Şekil 4.123. 318 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.



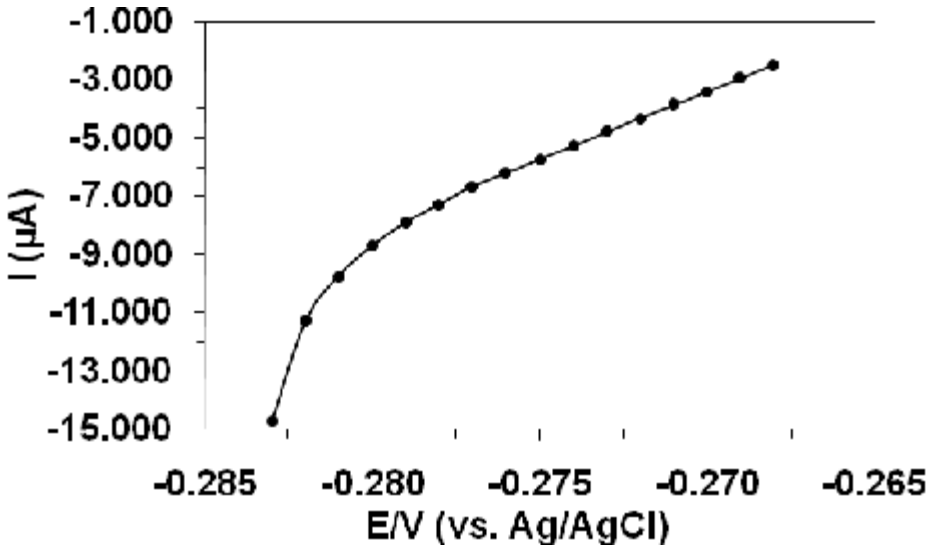
Şekil 4.124. 328 K de 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.

Korozyon potansiyelleri 0.01 M Sistein içeren ortamlarda -0.558 ve -0.680 V aralığında değişmektedir.Yukarıda verilen akım-potansiyel ergilerinden de görüldüğü gibi katodik (-1.000 V) ve anodik (0.056 V) bölgelerde belirlediğimiz akım değerleri -8 - -14 ve 92 - 165 µA değerindedir (çizelge 2).

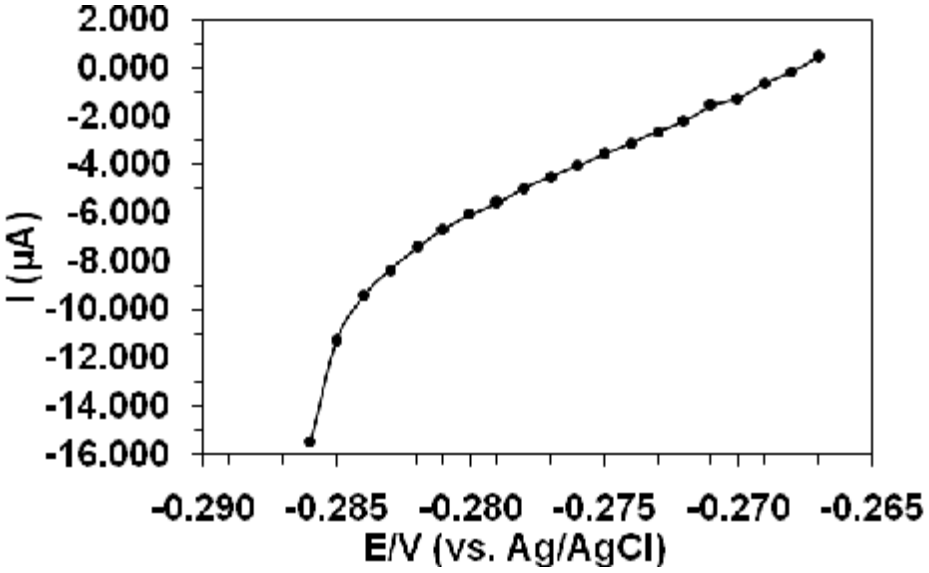
Bakırın; %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin İçeren Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışlarına Sıcaklığın Etkisi: 308, 318 ve 328 K de, pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin içeren ortamlarda elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 4.125- 4.126. de verilmiştir.



Şekil 4.125. 308 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



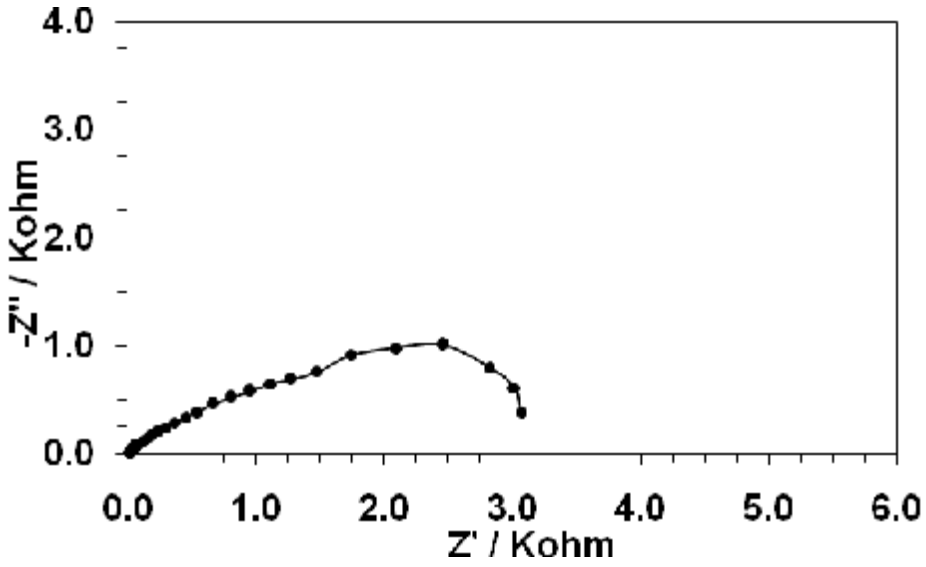
Şekil 4.126. 318 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



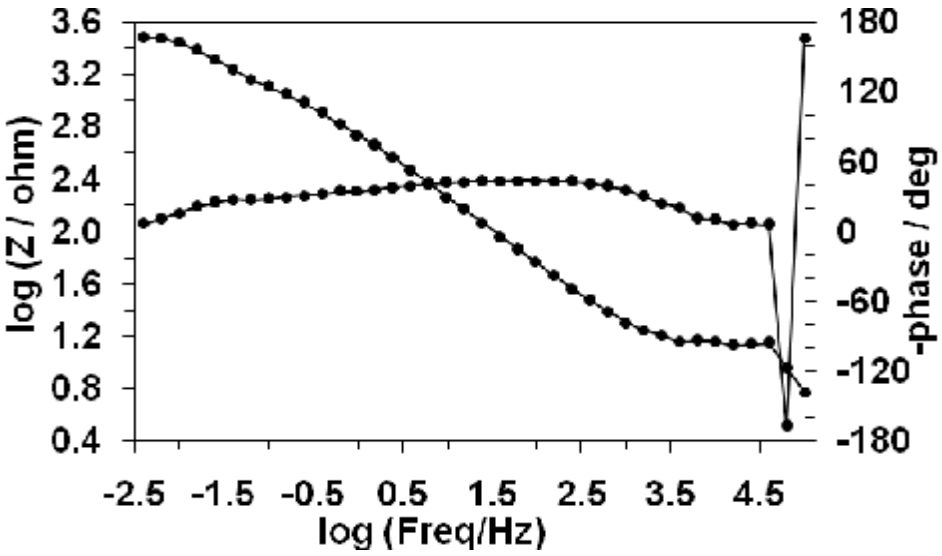
Şekil 4.127. 328 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.

Polarizasyon dirençleri 2008-2484 ohm aralığında değişmektedir (çizelge 2).

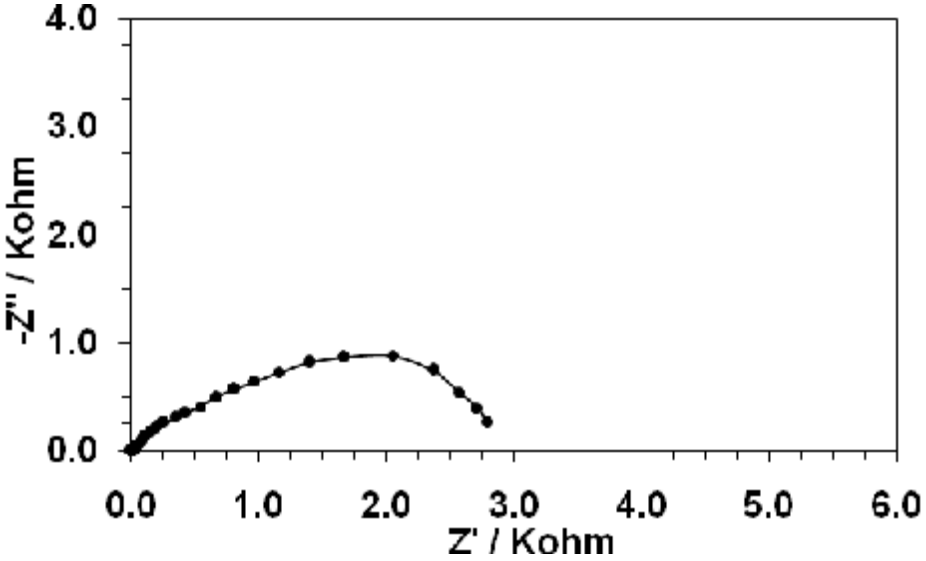
308, 318 ve 328 K de, pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin içeren ortamlarda elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları Şekil 4.128- 4.129. da verilmiştir.



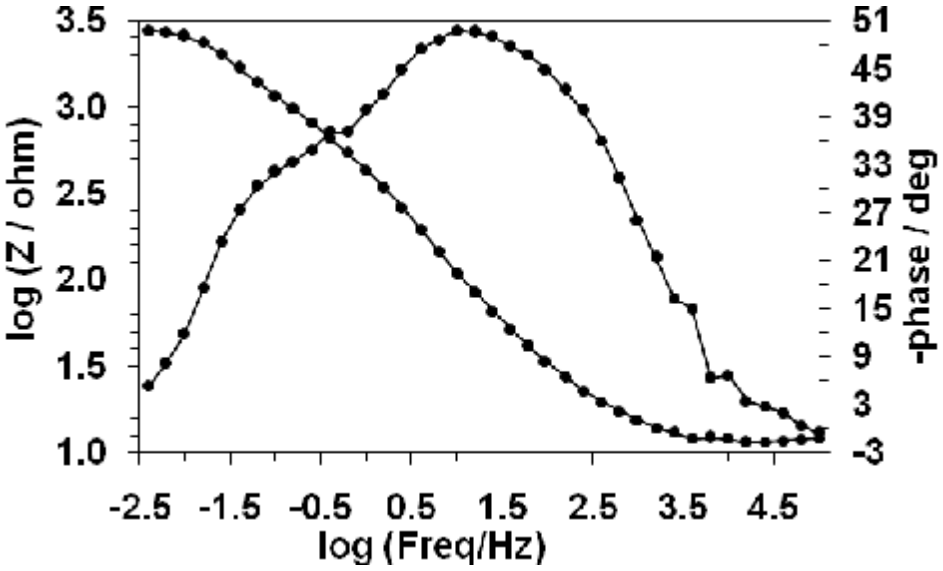
Şekil 4.128. 308 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



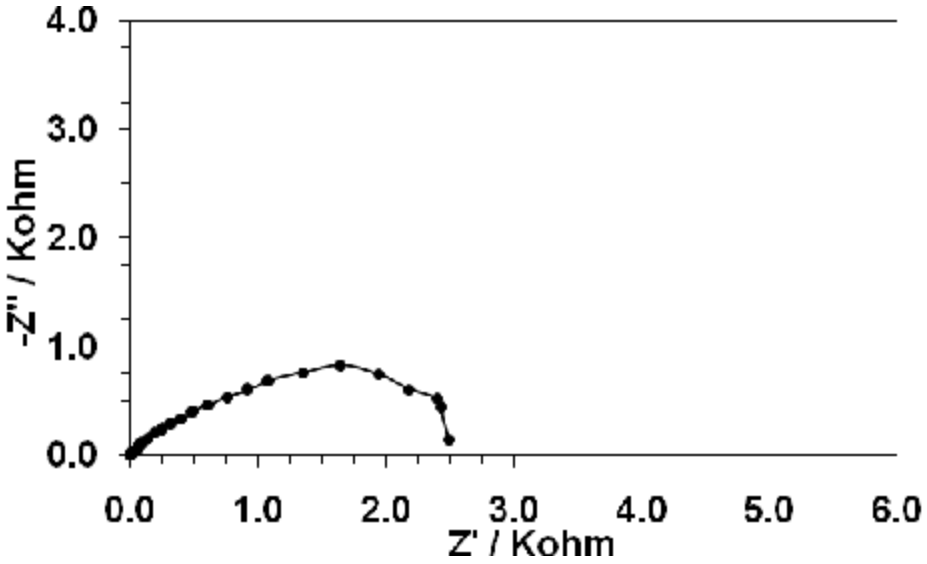
Şekil 4.129. 308 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



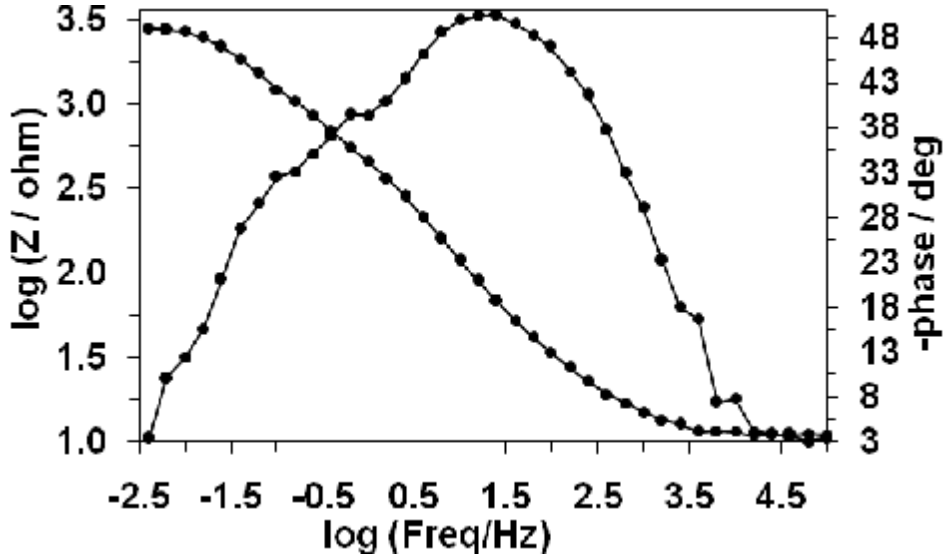
Şekil 4.130. 318 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



Şekil 4.131. 318 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



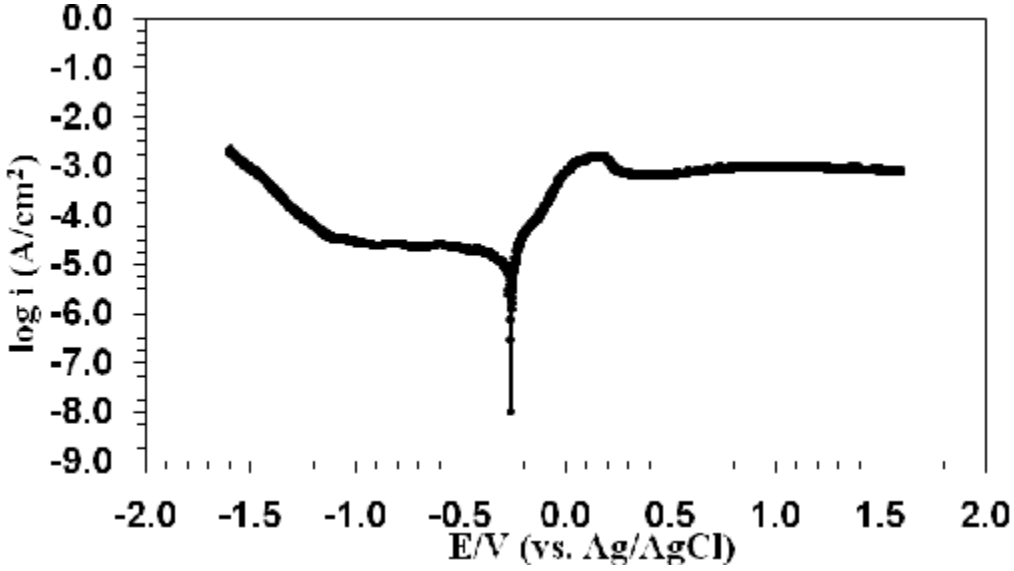
Şekil 4.132. 328 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



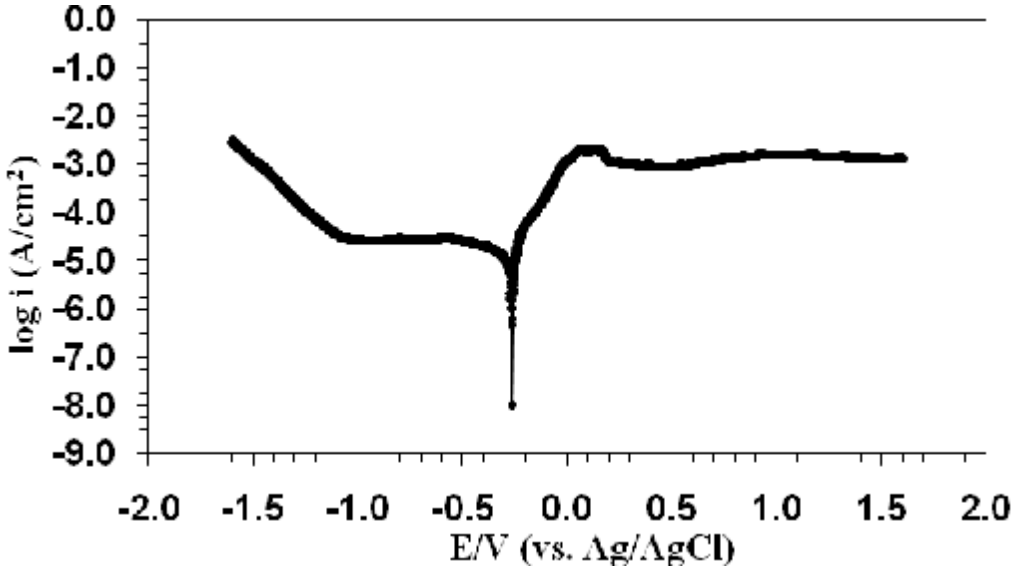
Şekil 4.133. 328 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.

Nyquist Diyagramlarından görüldüğü gibi polarizasyon dirençleri sıcaklığa bağlı olarak sistematik olarak azalmaktadır (2492-3073 ohm, çizelge 1).

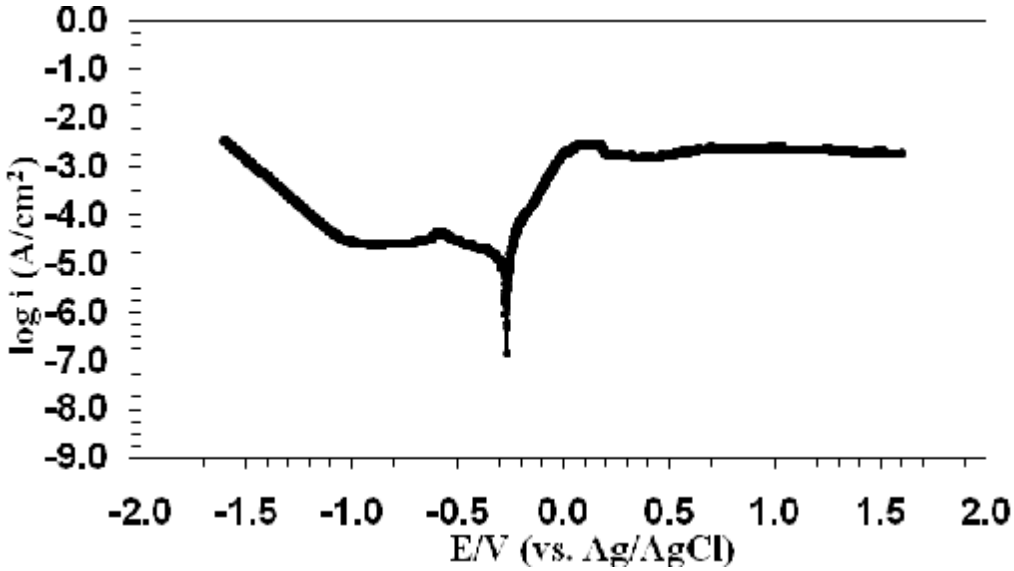
308, 318 ve 328 K de, pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.134- 4.135. de verilmiştir.



Şekil 4.134. 308 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.



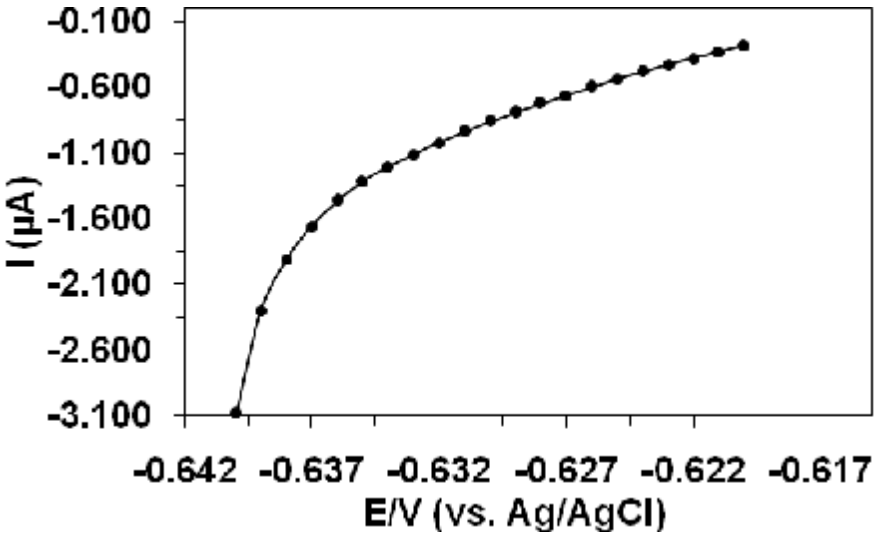
Şekil 4.135. 318 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.



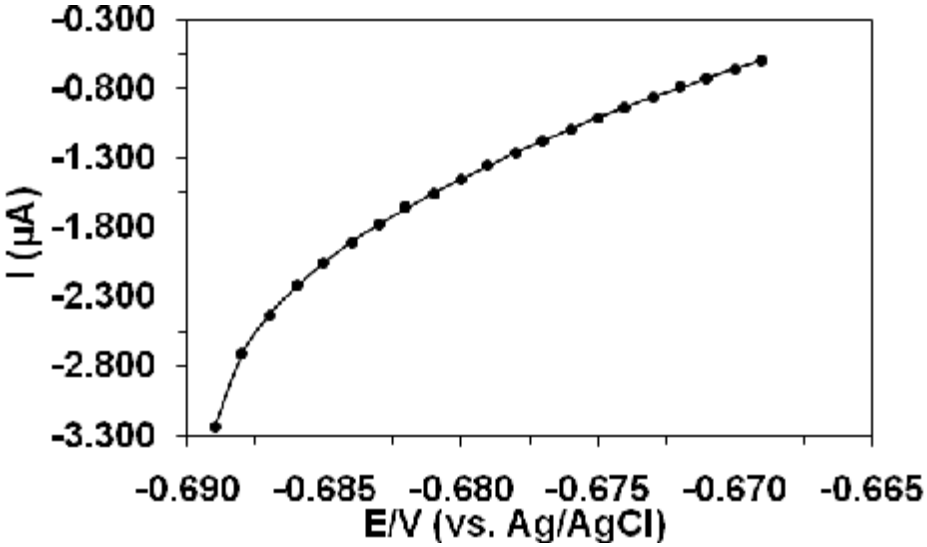
Şekil 4.136. 328 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.

Korozyon potansiyelleri %3.5 NaCl + 0.01 M içeren ortamlarda -0.270 ve -0.275 V aralığında değişmektedir.Yukarıda verilen akım-potansiyel ergilerinden de görüldüğü gibi katodik (-1.000 V) ve anodik (0.056 V) bölgelerde belirlediğimiz akım değerleri -27 - -28 ve 1203-2430 µA değerindedir (çizelge 1).

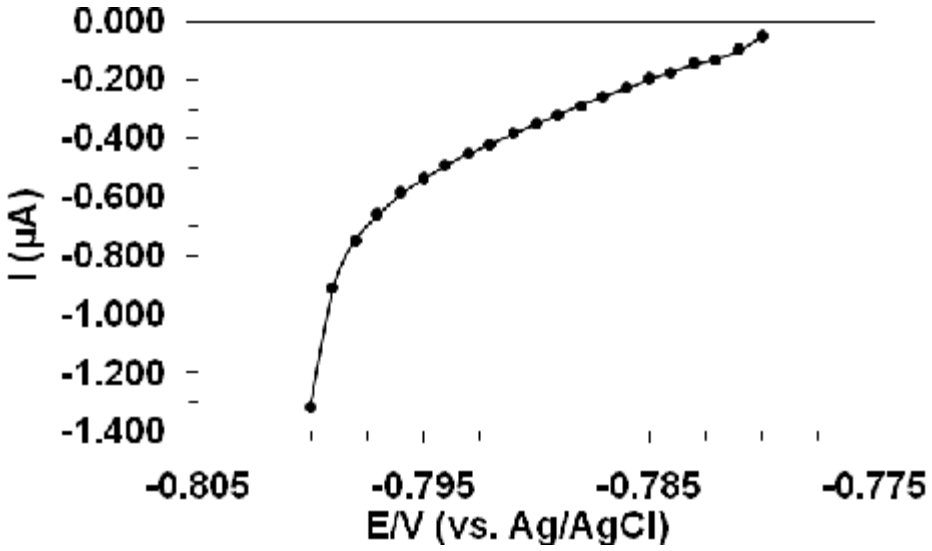
Bakırın; %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein İçeren Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışlarına Sıcaklığın Etkisi: 308, 318 ve 328 K de, pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein içeren ortamlarda elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 4.137.- 4.138. de verilmiştir.



Şekil 4.137. 308 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



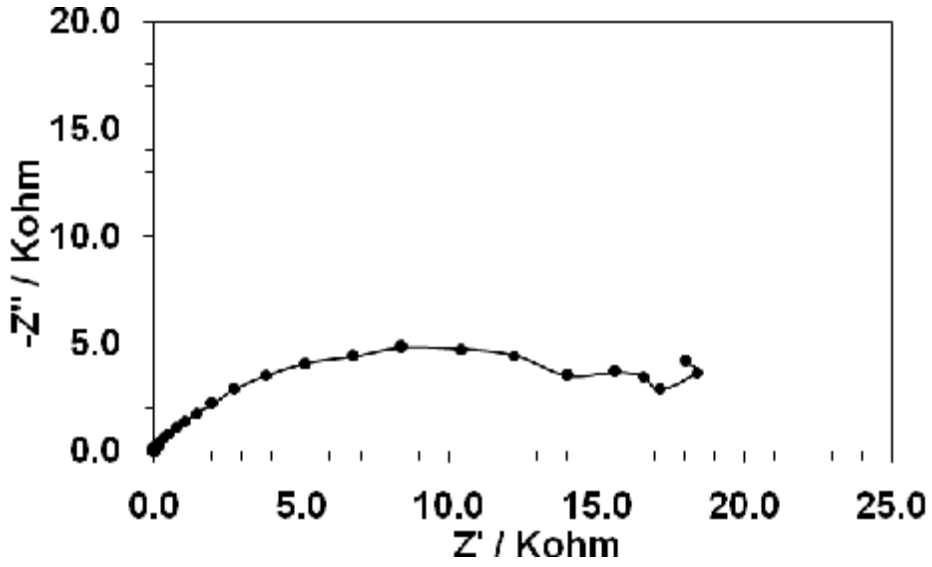
Şekil 4.138. 318 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.



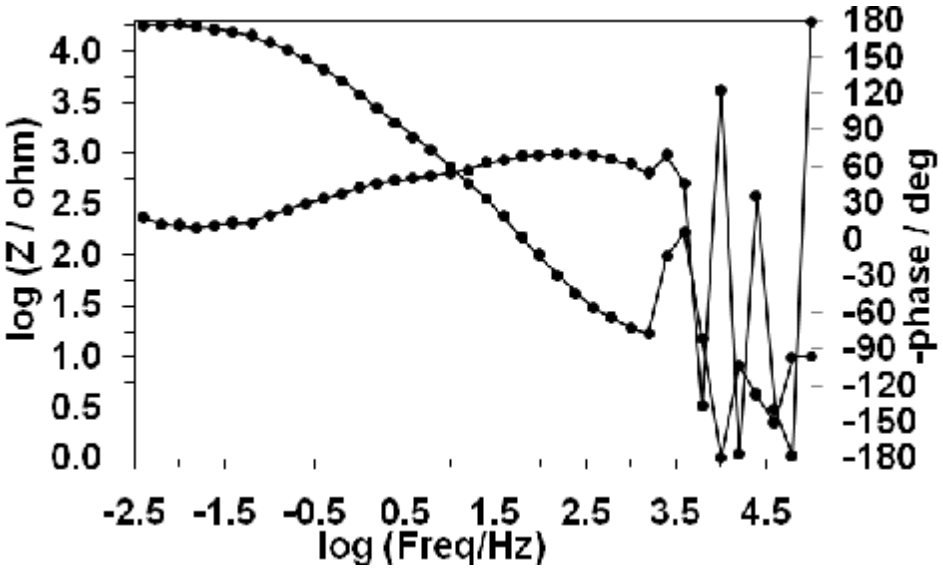
Şekil 4.139. 318 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrisi.

Polarizasyon dirençleri 12360-18100 ohm aralığında değişmektedir (çizelge 1).

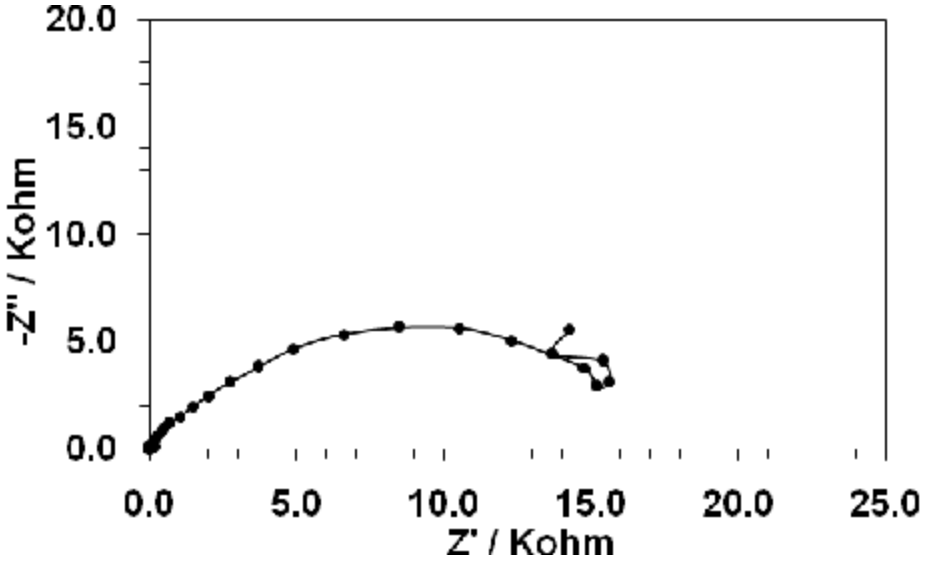
308, 318 ve 328 K de, pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein içeren ortamlarda elde edilen Nyquist ve Bode Diyagramları. Şekil 4.140- 4.141. de verilmiştir.



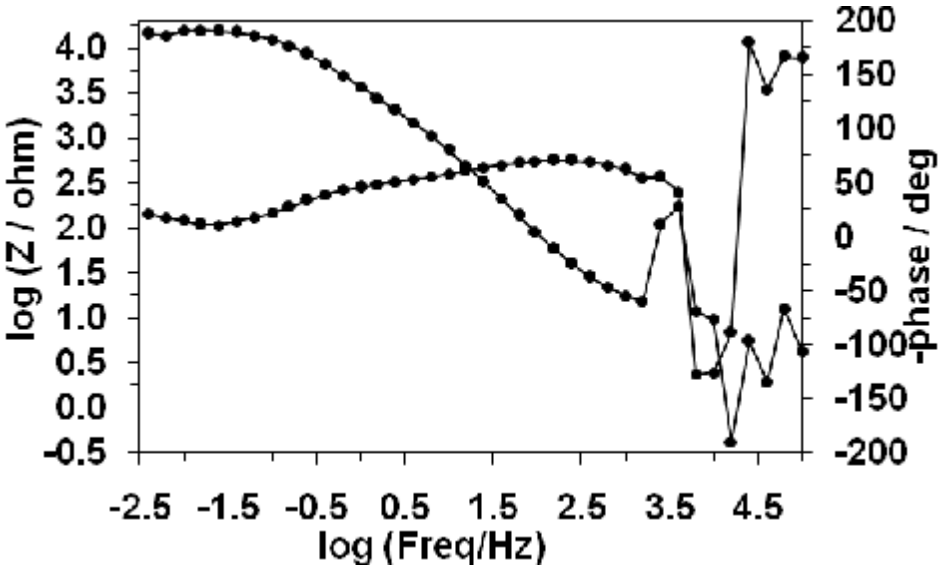
Şekil 4.140. 308 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



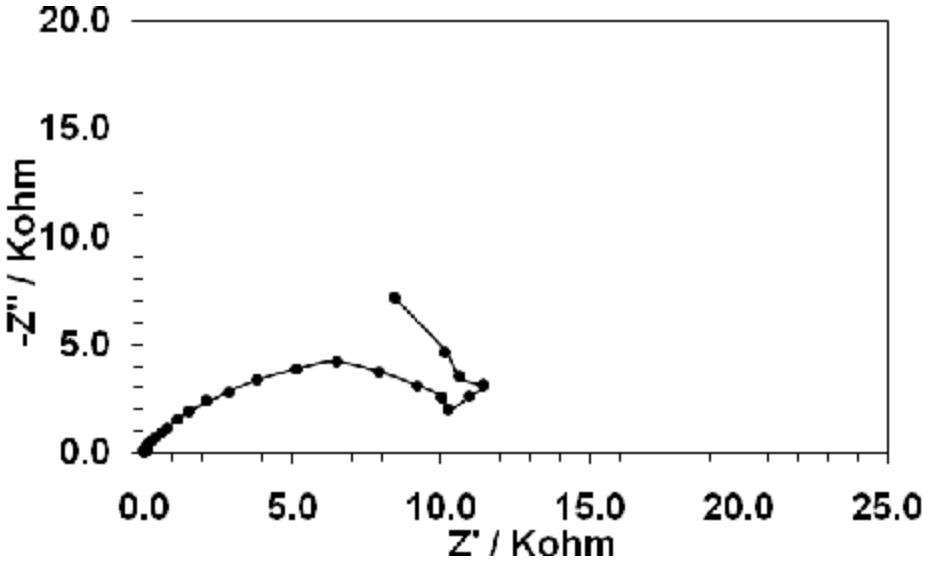
Şekil 4.141. 308 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



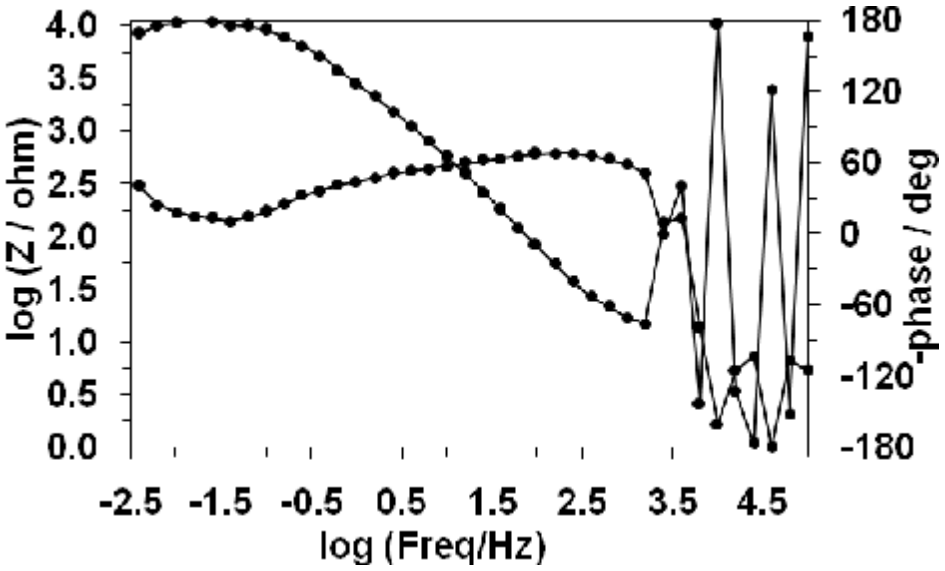
Şekil 4.142. 318 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



Şekil 4.143. 318 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.



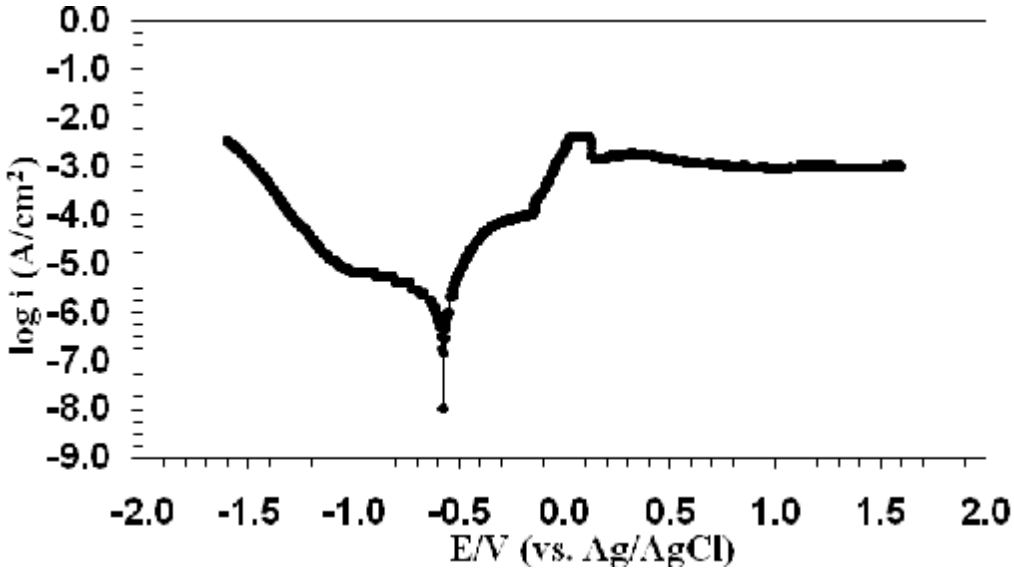
Şekil 4.144. 328 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Nyquist Diyagramı.



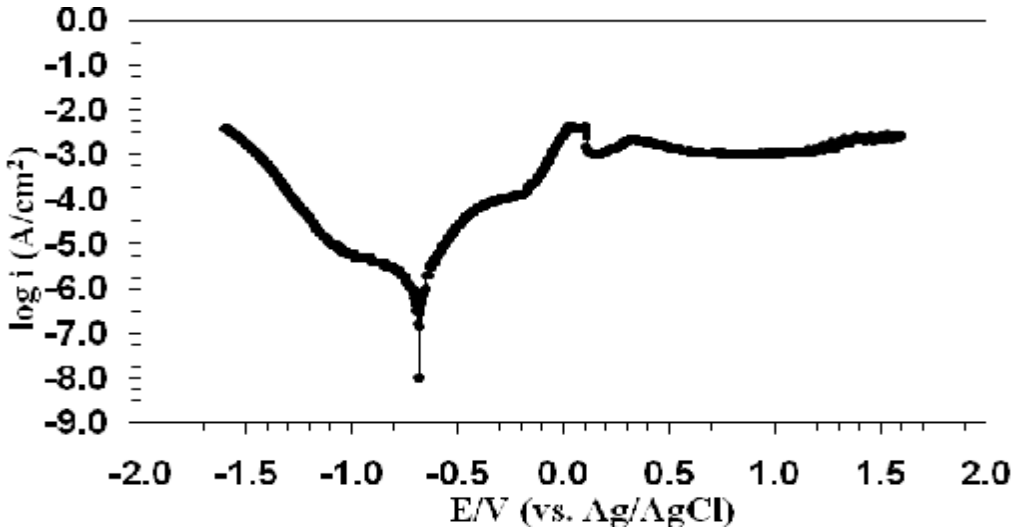
Şekil 4.145. 328 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen Bode Diyagramı.

Nyquist Diyagramlarından görüldüğü gibi polarizasyon dirençleri sıcaklığa bağlı olarak sistematik olarak azalmaktadır (14600-18420 ohm, çizelge 1).

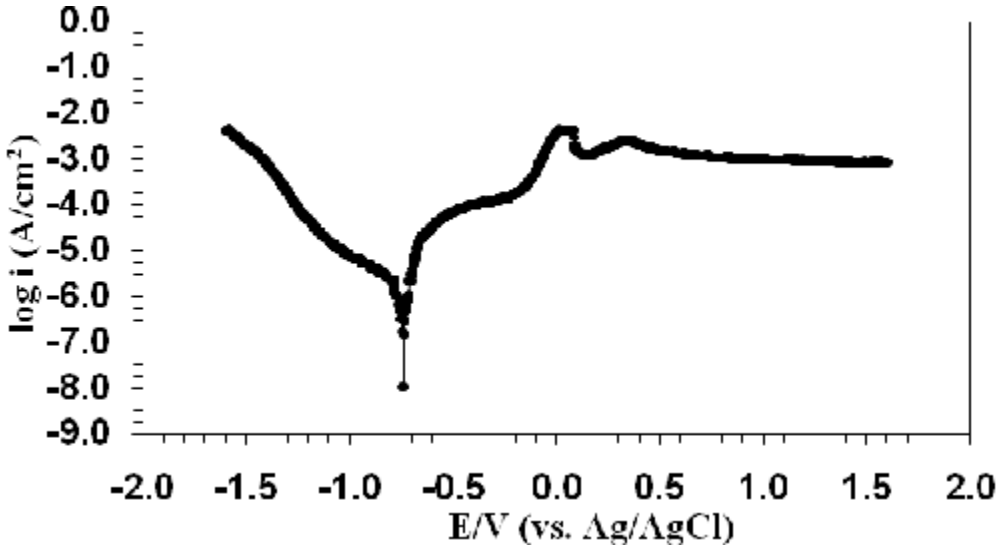
308, 318 ve 328 K de, pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.146- 4.147. de verilmiştir.



Şekil 4.146. 308 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.



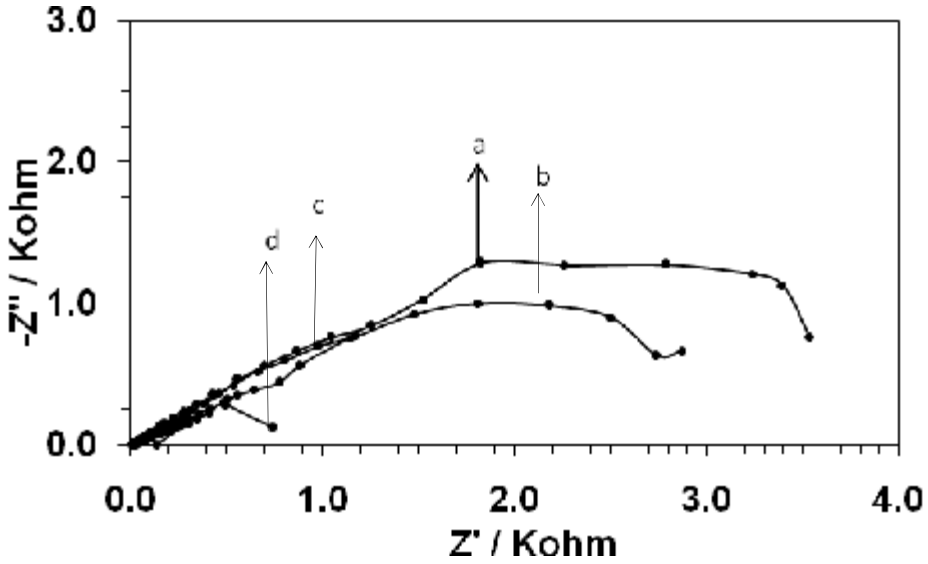
Şekil 4.147. 318 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.



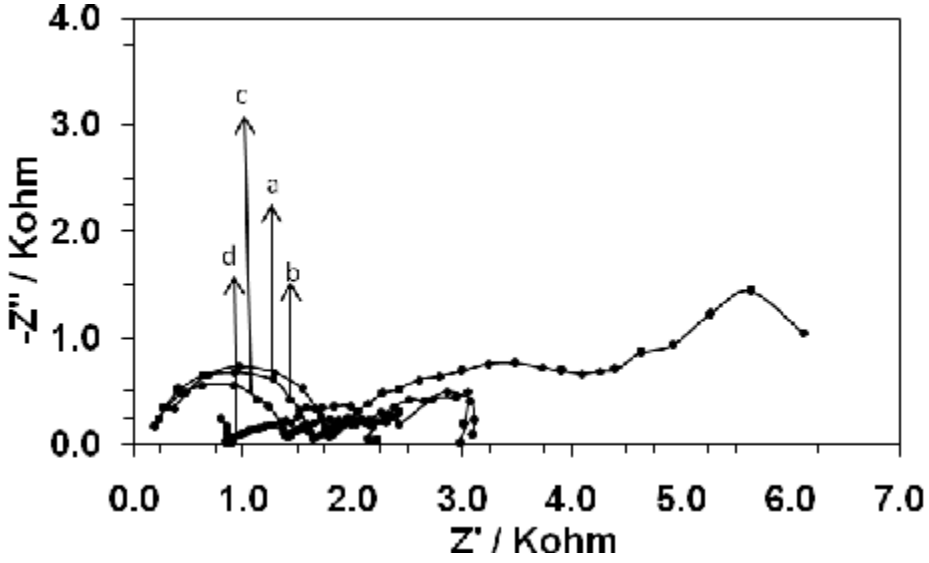
Şekil 4.148. 328 K de %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.

Korozyon potansiyelleri %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein içeren ortamlarda -0.630 ve -0.789 V aralığında değişmektedir.Yukarıda verilen akım-potansiyel ergilerinden de görüldüğü gibi katodik (-1.000 V) ve anodik (0.056 V) bölgelerde belirlediğimiz akım değerleri -5 - -7 ve 4016-4380 µA değerindedir (çizelge 2).

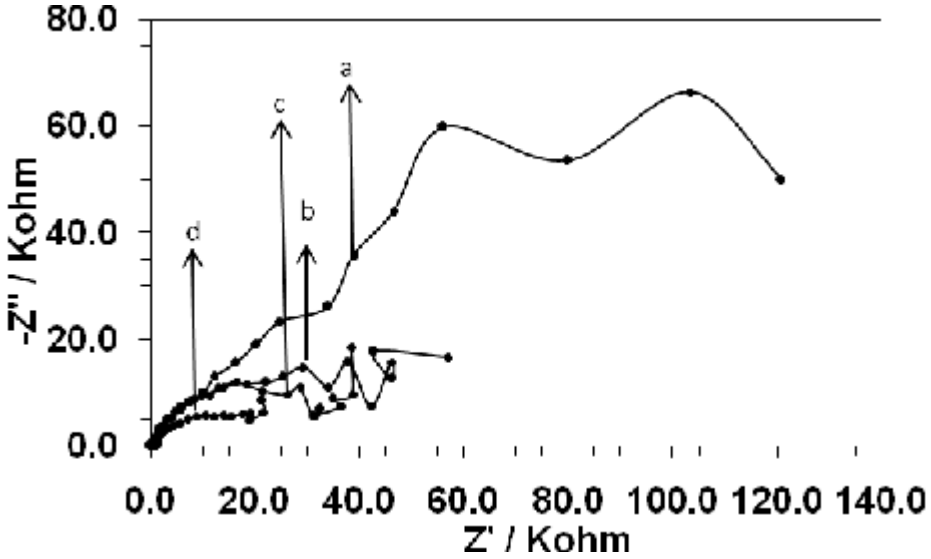
Bakırın Farklı Sıcaklıklarda; pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl, 0.01 M Metiyonin, 0.01 M Sistein, %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin ve %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein İçeren Ortamlarda Elde edilen Nyquist Diyagramlarının Karşılaştırılması.: Bakırın ; pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl, 0.01 M Metiyonin, 0.01 M Sistein, %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin ve %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein İçeren ortamlarda elde edilen Nyquist Diyagramları Şekil 4.151- 4.152. de verilmiştir.



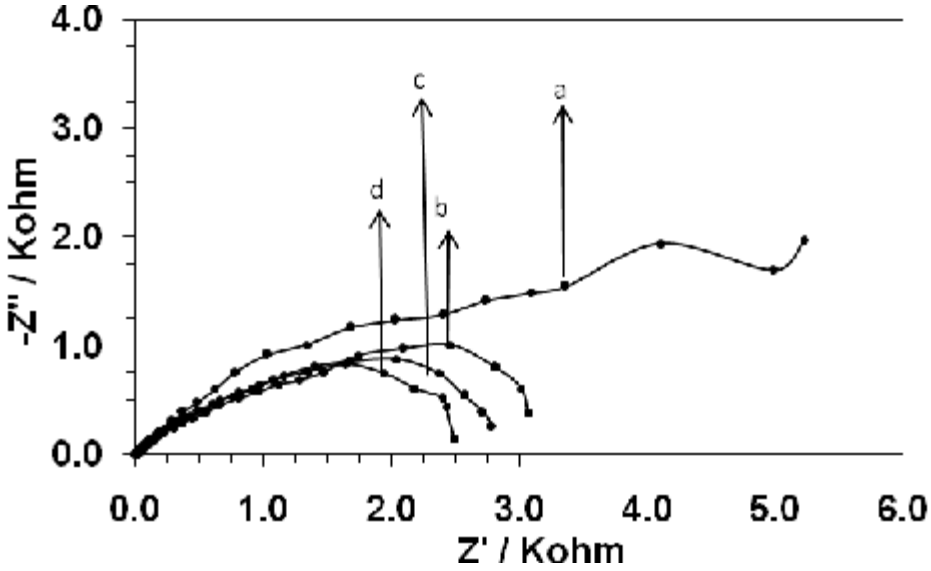
Şekil 4.149. %3.5 NaCl içeren ortamlarda elde edilen Nyquist Diyagramları (a, 298K; b, 308 K; c, 318K; d, 328 K).



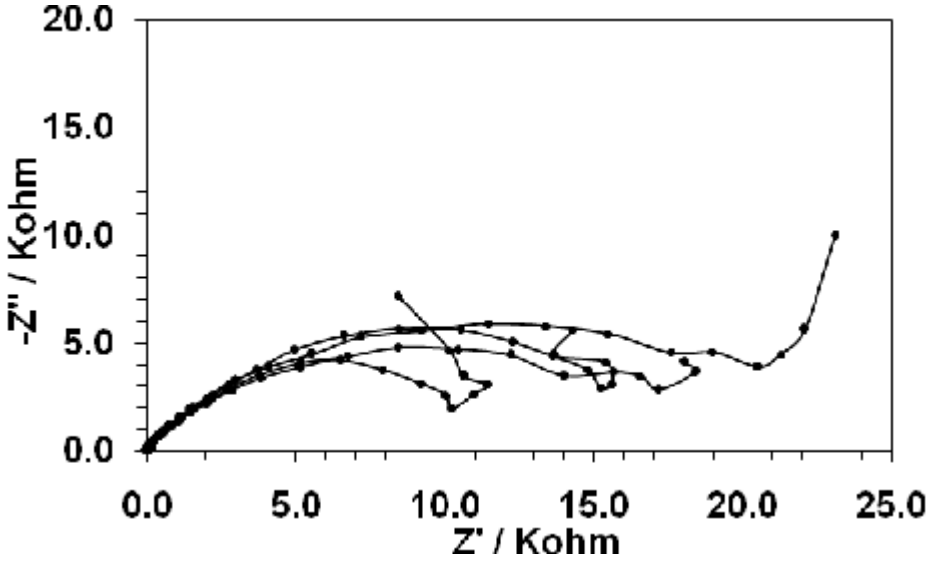
Şekil 4.150. 0.01 M Metiyonin içeren ortamlarda elde edilen Nyquist Diyagramları (a, 298K; b, 308 K; c, 318K; d, 328 K).



Şekil 4.151. 0.01 M Sistein içeren ortamlarda elde edilen Nyquist Diyagramları (a, 298K; b, 308 K; c, 318K; d, 328 K).

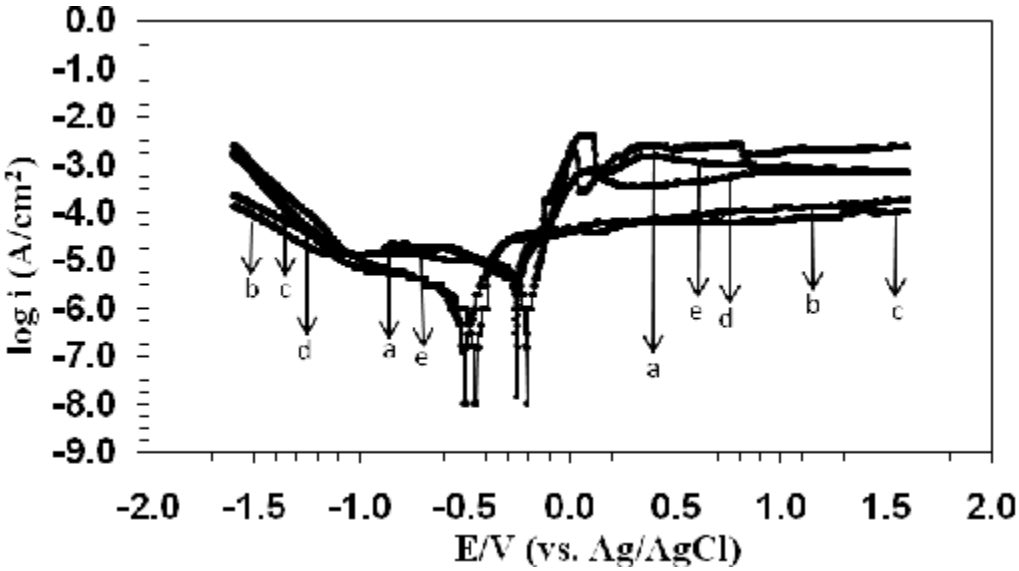


Şekil 4.152. %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin içeren ortamlarda elde edilen Nyquist Diyagramları (a, 298K; b, 308 K; c, 318K; d, 328 K).

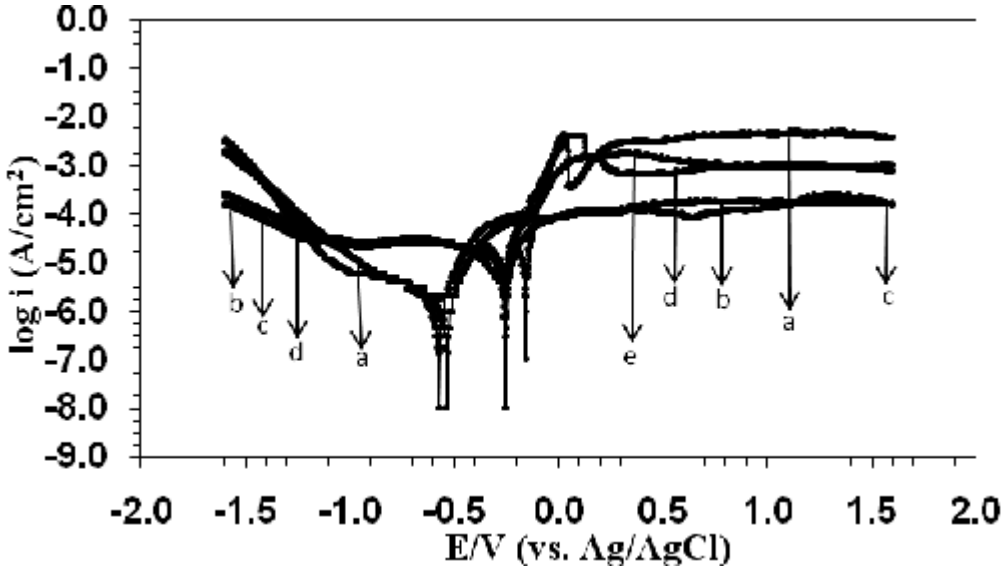


Şekil 4.153. %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein içeren ortamlarda elde edilen Nyquist Diyagramları (a, 298K; b, 308 K; c, 318K; d, 328 K).

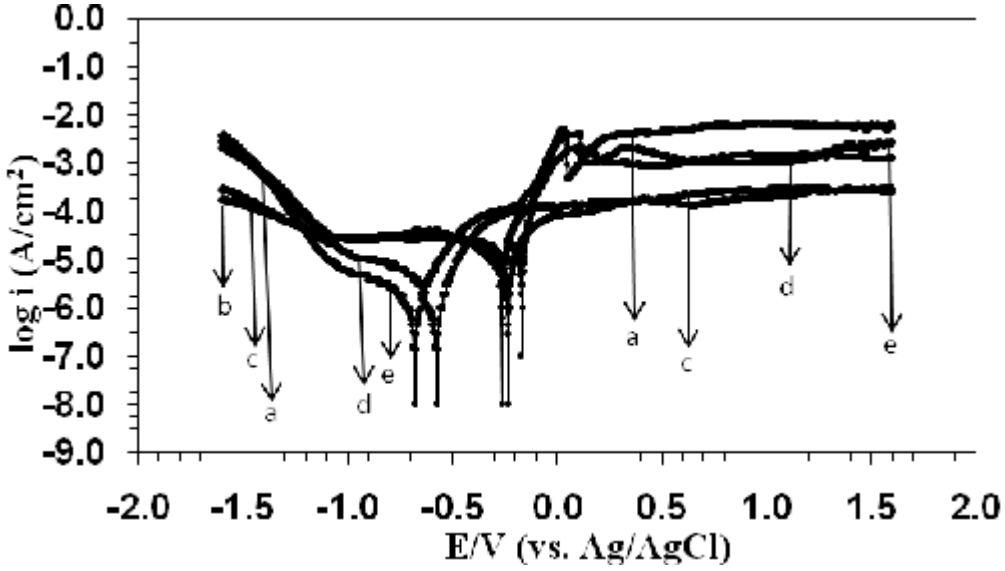
Bakırın Farklı Sıcaklıklarda; pH sı 8.5 olan Ortamlarda Elde edilen Akım Potansiyel Eğrilerinin Karşılaştırılması.: Bakırın 298 K de ; pH sı 8.5 olan ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.154- 4.155. de verilmiştir.



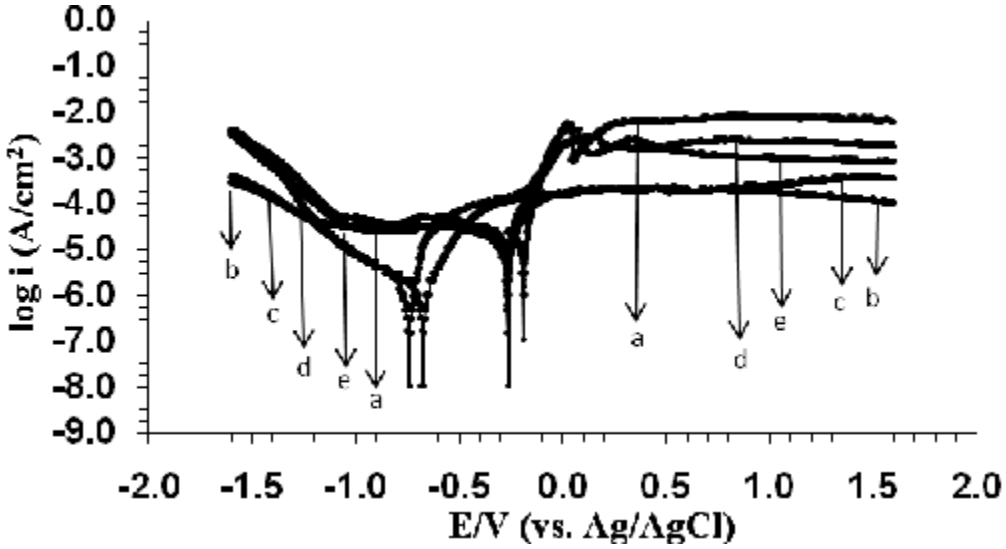
Şekil 4.154. 298 K de ; %3.5 NaCl (a), 0.01 M Metiyonin (b), 0.01 M Sistein (c), %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin (d) ve %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein (e) içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri



Şekil 4.155. 308 K de ; %3.5 NaCl (a), 0.01 M Metiyonin (b), 0.01 M Sistein (c), %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin (d) ve %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein (e) içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri.



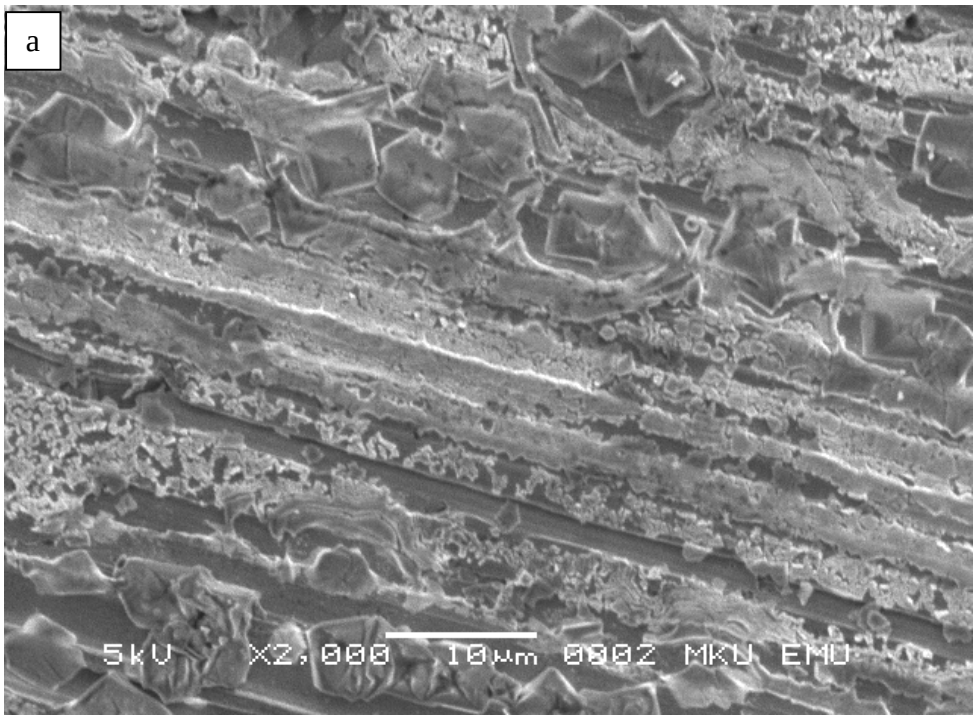
Şekil 4.156. 318 K de ; %3.5 NaCl (a), 0.01 M Metiyonin (b), 0.01 M Sistein (c), %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin (d) ve %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein (e) içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

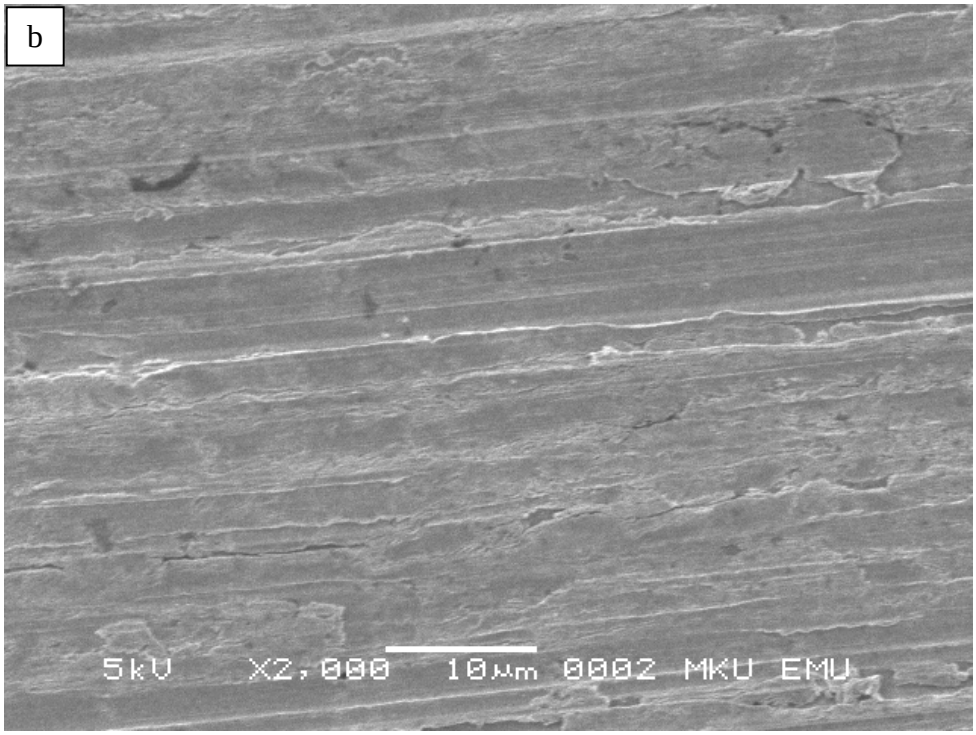


Şekil 4.157. 328 K de ; %3.5 NaCl (a), 0.01 M Metiyonin (b), 0.01 M Sistein (c), %3.5 NaCl + 0.01 M Metiyonin (d) ve %3.5 NaCl + 0.01 M Sistein (e) içeren ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

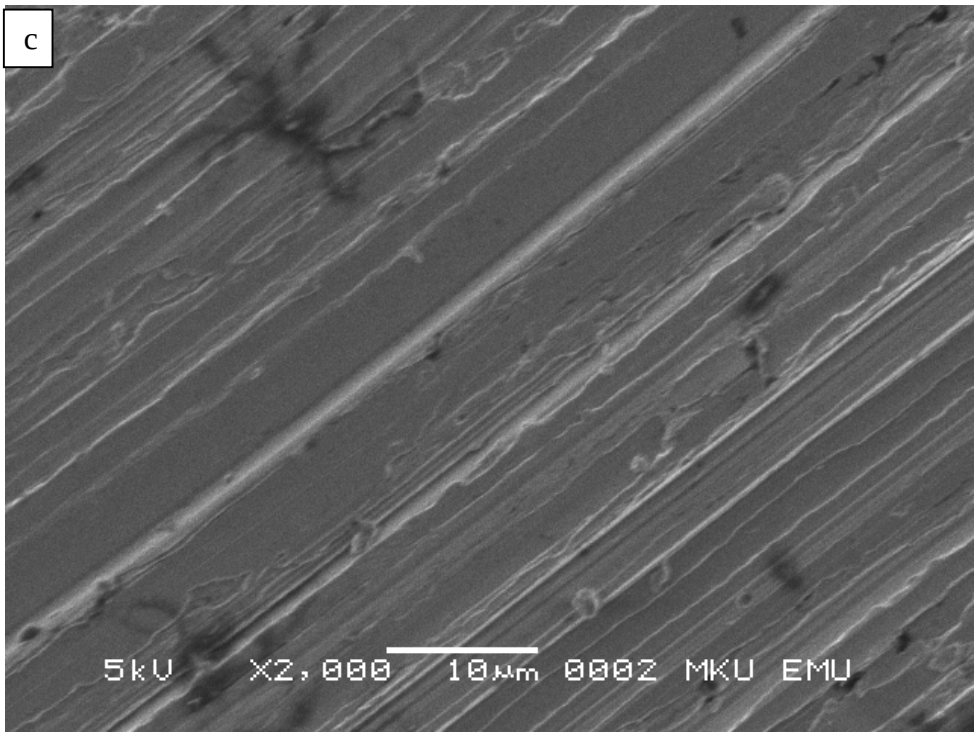
Çizelge 4.2. Bakırın 308, 318 ve 328 K de; pH sı 8.5 olan %3.5 NaCl, 0.01 M Metiyonin, 0.01 M Sistein, %3.5 NaCl+0.01 M Metiyonin ve %3.5 NaCl+0.01 M Sistein çözeltisinde elde edilen korozyon potansiyeli,(Ecor); polarizasyon direnci,(Rp); lineer polarizasyon direnci,(*Rp); -1.000 V potansiyel altındaki akım değeri, +0.056 V potansiyel altındaki akım değeri ve inhibitör yüzdesi (I) değerleri.

	ORTAM (298 K)	T (K)	E_{COR}	$E_{i=0}$	Rp	*Rp	$I_{-1.000V}$ ($\mu A.cm^{-2}$)	$I_{+0.056V}$ ($\mu A.cm^{-2}$)	I (%)
Cu	% 3,5 NaCl	308	-0.200	-0.157	2874	1059	-21.0	356.0	*
		318	-0.142	-0.171	1144	643	-26.0	497.0	*
		328	-0.178	-0.187	748.5	410	-46.0	870.0	*
	0.01 M Met	308	-0.222	-0.251	3106	2018	-26.0	85.0	7.4
		318	-0.239	-0.232	3023	1928	-31.0	102.0	6.2
		328	-0.248	-0.260	2219	1356	-31.0	183.0	6.6
	0.01 M Cys	308	-0.558	-0.535	57120	46590	-14.0	92.0	94.9
		318	-0.606	-0.578	38810	34300	-13.0	133.0	97.0
		328	-0.680	-0.675	21860	16100	-8.0	165.0	96.5
	%3.5 NaCl + 0.01 M Met	308	-0.270	-0.261	3073	2484	-28.0	1203.0	6.4
		318	-0.273	-0.264	2891	2153	-27.0	1973.0	60.4
		328	-0.275	-0.267	2492	2008	-28.0	2430.0	69.9
	%3.5 NaCl + 0.01 M Cys	308	-0.630	-0.574	18420	18100	-6.0	4380.0	84.3
		318	-0.678	-0.681	15620	13880	-5.0	4016.0	92.6
		328	-0.789	-0.738	14600	12360	-7.0	4017.0	94.8

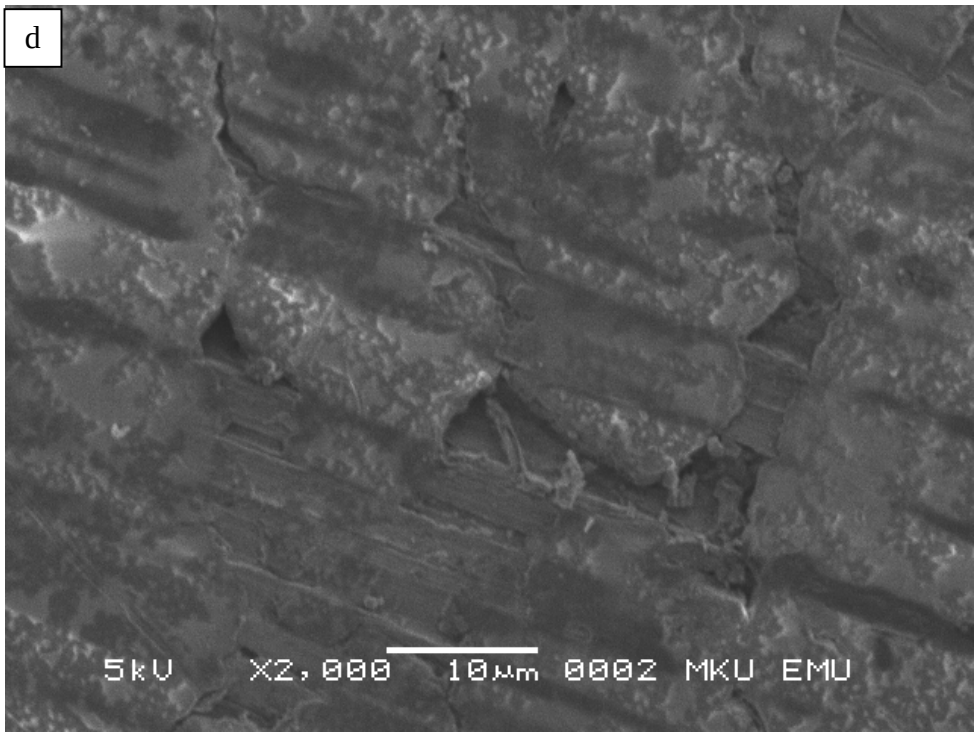

a
5kV X2,000 10µm 0002 MKU EMU

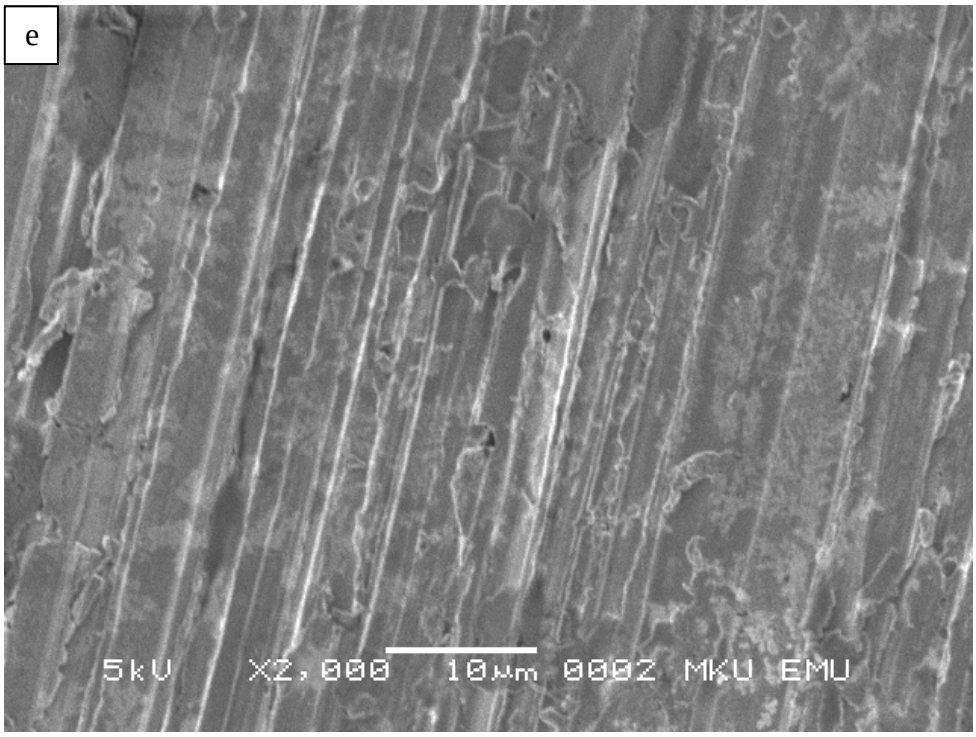

b
5kV X2,000 10µm 0002 MKU EMU

c



d





Şekil 4.158. Bakırın, NaCl(a), Metiyonin(b), Sistein(c), NaCl + Metiyonin(d) ve NaCl + Sistein(e) içeren pH= 8.5 da ve 298 K de elde edilen SEM görüntüleri şekil 4.158.de verilmiştir.

Şekil 4.158 de görüldüğü gibi % 3 . 5 Cl^- iyonu içeren ortamlarda bakır yüzeyinde küçük çukurcukların oluştuğu görülmektedir. Metiyonin, Sistein, NaCl + Metiyonin ve NaCl + Sistein çıplak bakır yüzeyin kapandığı çok açık ve net olarak görülmektedir.

Katodik Reaksiyonlar: Bakırın teorik tersinir denge potansiyeli, aşağıdaki dengeler gereği aktiflikler (a_i) ~10^{-6} M kabul edilirse;

$$Cu_{(k)} \rightleftarrows Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^-; E^o = 0.337 + 0.0295 \log a_{Cu^{2+}}; E^o = 0.160V / SHE$$

olarak hesaplanabilir.

Literatür bilgilerine göre, dengedeki sistemlere katodik potansiyel uygulandığı zaman genellikle oksijen ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftarrows 2H_2O$) ve/ya da hidrojen ($2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$) indirgenmeleri olur. Bu olayların tersinir elektrot potansiyelleri; 298 K ve 1 atm'de, $E^\circ_{O2/H2O}$ = 1,228-0,0591pH ve $E^\circ_{H^+/H2}$ = 0,000-0,0591pH değerlerinde olduğundan, O_2 indirgenmesi hidrojenden 1,23 V daha soy potansiyellerde gerçekleşmektedir. Ortamın pH sına bağlı olarak, olası

katodik olayların (O_2 ve/veya H^+) tersinir elektrot potansiyelleri sırası ile aşağıda verilmiştir

pH=8.5 için $E^\circ_{O2/H2O}$ = 0.726 V/SHE ve $E^\circ_{H^+/H2}$ = -0.502 V/SHE (4.1.)

pH=8.5'de teorik olarak hesaplanan denge potansiyeli (-0.081 V), açık devre potansiyeli (-0.080 - -0.789 V) ve akım altındaki denge potansiyeli (-0.084 - -0.738 V) birbirleri ile kıyaslandığında, katodik polarizasyon sırasında potansiyel –1.000 V'a ulaşıncaya kadar sudan hidrojen çıkışı devam eder. Bununla birlikte bakır $Cu(Cl)_2^-$ kompleksi halinde çözünme tepkimesi de gerçekleşmektedir (Kılınççeker G. ve Erbil M., 2010). Bu nedenle aktivasyon denetimli hidrojen indirgenmesi tepkimesinin gerçekleştiği potansiyel bölgesini daha negatif potansiyellere kaymaktadır. Katodik polarizasyon eğrilerinde iki farklı değişme biçimi görülmektedir. Eğrilerde düşük aşırı gerilim bölgesinde oksijen, yüksek aşırı gerilim bölgesinde ise H^+ iyonları indirgenmektedir (Şekil 4.86. ve 4.88.). Eğrilerin sınır akım bölgesinde belirlenen farklılıklar da ortamda bulunan iyon türünden kaynaklanmaktadır. Klorür gibi aktifleyici iyonlar sistemi polarizasyon karakterini değiştirmektedir. Deniz suyu tuzluluğundaki bir sulu ortamda oksijenin çözünürlüğü 298 K'de 6,5 ppm dolayındadır. Bu koşullarda denel olarak ölçülen oksijen sınırakımı 1,1 mA/cm^2 olup (Erbil, 1980), yüksek sıcaklıklarda bu değere yaklaşılmaktadır (Kılınççeker, 2008). Örneğin; oksijen difüzyon sınır akımı olduğu düşünülen sınır akımı, klorürlü ortamlarda -12 µA/cm^2, sisteinli ortamlarda -11 µA/cm^2 iken klorür + sisteinli ortamlarda -6 µA/cm^2 , methiyoninli ortamlarda -13 µA/cm^2 iken klorür + methiyoninli ortamlarda -13 µA/cm^2 değerleri dolayındadır. Düşük sıcaklıkta (298 K'de), pH=8,5'de sınır akımının küçük olması yüzeyde örtücü tabakanın olduğunu ortaya koyar. Bu tabaka Cu_2O, CuO ve $Cu(OH)_2$, Met ve Cys moleküllerinden kaynaklanmaktadır. Bakır korozyon potansiyelinden itibaren katodik yönde polarize edildiğinde ortamdaki çözünmüş oksijen adım adım indirgenerek sınır akımına erişmekte, arkasından H^+ iyonu indirgenmesi devam etmektedir (Şekil 4.86. ve 4.88.). Bu durum

bakırın korozyon hızının ortam sıcaklığına bağlı olarak değiştiğini açıklar. Sıcaklık yükselmesiyle gözlenen sınır akımındaki artış, olasılıkla Cu_2O, CuO ve $Cu(OH)_2$ bileşiklerinin bozunması sonucu yüzey filmi içerisindeki Cu^+ iyonlarının indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Bakırın korozyon hızı, katodik tepkimede etkin olan oksijen ve hidrojenin indirgenme hızı ile değişir [Şekil 1].

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bakırın; Cl^- , Metiyonin, Sistein, Metiyonin+ Cl^- ve Sistein+ Cl^- iyonlarını içeren ortamlarda ki korozyonu ile ilgilin olarak yapılan araştırmalardan; anodik ve katodik polarizasyon karakteristiklerinin, malzemenin türüne ortamın pH'sına, ortamdaki moleküllere ve sıcaklığa bağlı olarak değiştiği saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

1. pH=8,5 da sade Cl^- iyonu içeren ortamlarda bakır yüzeyinde oluşan tabakanın kararsız olması nedeni ile yüzey sürekli açılıp kapanmakta, sıcaklığın yükseltilmesi (298-328 K) ile bu açılıp kapanma hızının artması sonucu korozyon hızı artmaktadır.
2. Aynı pH da Met içeren ortamlarda bakır yüzeyinde adsorplanan OH^- iyonları $Cu(OH)_2$ bileşiği oluştuğu anlaşılmaktadır. Bu pH değeri Met aminoasitinin izoelektrik pH sından büyük olduğu için Met molekülü negatif yüklüdür. Hidroksil iyonlarının oksit filmi oluşturma etkisi Met molekülleri tarafından desteklenerek bakır yüzeyinde inhibisyona neden olmaktadır. Sabit sıcaklıkta (298 K) Met derişimi azaldıkça inhibisyon etkisi artmakta iken sıcaklık arttıkça azalmaktadır.
3. pH=8,5 de Cys içeren ortamlarda bakır yüzeyinde adsorplanan OH^- iyonları $Cu(OH)_2$ bileşiği oluşturmaktadır. Bu pH değeri Cys aminoasitinin izoelektrik pH sından büyük olduğu için Cys molekülü negatif yüklüdür. Hidroksil iyonlarının oksit filmi oluşturma etkisi Cys molekülleri tarafından desteklenerek bakır yüzeyinde inhibisyona neden olmaktadır. Sabit sıcaklıkta (298 K) Cys derişimi azaldıkça inhibisyon etkisi artmakta iken sıcaklık arttıkça azalmaktadır.
4. Met ve Cys içeren ortamlara Cl^- iyonu ilave edildiğinde inhibisyon etkisi genel olarak azalmaktadır.
5. Katodik olay; -0,167 - - 1,000 V'a kadar oksijenin indirgenme tepkimesi gerçekleşirken -1,000 - -1,600 V aralığında hidrojen iyonunun indirgenme tepkimesi gerçekleşmektedir. Metal ve ortamın bileşiminden dolayı, normal olarak beklenenin aksine yüksek pH larda oksijenin

indirgenme tepkimesi yanında, hidrojen iyonlarının da katodik tepkimede etkin olduğu belirlenmiştir.

6. 298 K de serbest entalpi değeri (ΔG); Cl^- iyonu içeren ortamlarda -10,615 kj/mol iken 0,01-0,0001 M Met içeren ortamda 3,281- -27,405 kj/mol, %3,5 NaCl+0,01-0,0001 M Met içeren ortamda 8,878- - -11,001, 0,01-0,0001 M Cys da 63,301- -21,615 kj/mol ve %3,5 NaCl+0,01-0,0001 M Cys içeren ortamda 70,442- -19,878 kj/mol olduğu belirlenmiştir. Met ve Cys moleküllerinin bakır yüzeyindeki adsorpsiyonu ağırlıklı olarak Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak gerçekleşmektedir.
7. Isıtma ve soğutma sistemlerinde kullanılan bakır ve alaşımlarını Met ve Cys molekülleri ile koruma uygulamalarının düşük sıcaklıklarda (298 K) ve pH=8,5 de yapılması önerilir. Yüksek sıcaklıklarda (308-328 K) ise bu aminoasitlerin koruma etkisi azalmaktadır. Isıtma soğutma sistemlerinde yüksek sıcaklıklarda koruma yapmak için belirtilen aminoasitlerle birlikte başka inhibitörler de ağırlık verilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

ERBIL, M., KOROZYON, 3, 13, 1991.

DENIS, J., FILLIAUDEAU, F. AND GERARD, S.P., Electrochim. Acta., 38, 1951, 1993.

DESAI, M. AND PUNJANI, B.K., Corrosion Inhibitors., p.248, 1981.

KILINÇÇEKER, G., YAZICI, B., YILMAZ, A.B., ERBIL, M., British Corrosion Journal, 37(1), pp. 23-30, 2002.

KABASAKALOĞLU, M. KIYAK, T., ŞENDIL, O., ASAN, A., Applied Surface Science, 8162, pp. 1-8, 2002.

KABASAKALOĞLU, M., Korozyon, 3, 43, 1991.

LECKIE, H.P. AND UHLING, H.H., J. Electrochem. Soc., 113, 1262, 1996.

SANKARAPAPAVINASAM, S. AND AHMED, M.F., J. Appl. Electrochem., 22, 390, 1992.

CARMEL, B. B. AND DIGBY, D.M., Electrochim. Acta., 44, 643, 1998.

CROUSIER, J., PARDESSUS, L. AND CROUSIER, J.-P., Electrochim. Acta., 33, 1039, 1988.

BOCKRIS, J.O.M. AND REDDY, A.K.N., Modern Electrochemistry, 2, Plenum Press, New York, 1977.

CRUNDWELL, F.K., Electrochim. Acta., 36, 2135, 1991.

CRUNDWELL, F.K., Electrochim. Acta., 37, 2707, 1992.

ROZENFELD, I.L. AND HARDIN, R., Corrosion Inhibitors., Mc Graw-Hill, New York, 1981.

VASQUEZ MOLL, D., DECHIALVO, M.R.G., SALVAREZZA, R.C. AND ARVIA, A.J., Electrochim.Acta., 30, 1011, 1985.

PEREZ SANCHEZ, M., BARRERA, M., GONZALEZ, S., SOUTO, R.M., SALVAREZZA, R.C. AND ARVIA, A.J., Electrochim. Acta., 35, 1337, 1990.

SOUTO, R.M., PEREZ SANCHEZ, M., BARRERA, M., GONZALEZ, S., SALVAREZZA, R.C. AND ARVIA, A.J., Electrochim. Acta., 37, 1437, 1992.

DANNY, K.Y.W., BRUCE, A.W.C. AND DOUGLAS, R.M., Electrochim. Acta., 38, 212, 1993.

CORDEIRO, G.G.O., BARCIA, O.E., AND MATTOS, O.R., Electrochim. Acta., 38, 319, 1993.

LAZ, M.M., SOUTO, R.M., GONZOLEZ, S., SALVAREZZA, R.C. AND ARVIA, A.J., Electrochim.Acta., 37, 655, 1992.

MOREIRA, A.H., BENEDETTI, A.V., CABOT, P.L. AND SUMODJO, P.T.A., Electrochim.Acta., 38, 981, 1993.

MARAHUSIN, L., KOKOT, S. AND SCHWEINSBERG, D.P., Corros. Sci., 34, 1007, 1993.

SONEYIK, V.L. AND JENKINS, D., Water Chemistry, John Wiley and Sons, New York, 1980.

GOMEZ BECERRA, J., SALVAREZZA, R.C. AND ARVIA, A.J., Electrochim. Acta., 33, 613, 1988.

FONSECA, I.T.E. AND MARIN, A.C.S., Electrochim. Acta., 37, 2541, 1992.

ANNA MARIA BECCARIA AND CRISTINA BERTOLOTTO,1996. Inhibitory action of 3-trimethoxysilylpropanethiol-1 on copper corrosion in NaCl solutions, PII: s0013-4686(96)00357-x.

G. P. CICILEO, B. M. ROSALES, F. E. VARELA, and J. R. VILCHE,1998. Inhibitory action of 8-hydroxyquınoline 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.

LI, S.L., WANG, Y.G., CHEN, S.H., YU, R., LEİ, 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.

N. HUYNH, S.E. BOTTLE, T. NOTOYA, A. TRUEMAN, B. HİNTON, D.P. SCHWEİNSBERG, 2002. Studies on alkyl esters of carboxybenzotriazole as inhibitors for copper corrosion, Corrosion Science 44 (2002) 1257–1276.

HOUYI MA, SHENHAO CHEN, BINGSHENG YIN, SHIYONG ZHAO, XIANGQIAN LİU, 2003. Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of copper by surfactants in the acidic solutions, Corrosion Science 45 (2003) 867–882.

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.

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.

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.

H. ASHASSI-SORKHABİ, Z. GHASEMİ, D. SEIFZADEH, 2005. The inhibition effect of some amino acids towards the corrosion of aluminum in 1 M HCl + 1 M H_2SO_4 solution, Applied Surface Science 249 (2005) 408–418.

A.B. SILVA, S.M.L. AGOSTINHO, O.E. BARCIA, G.G.O. CORDEİRO, E.D. ELIA, 2006. The effect of cysteine on the corrosion of 304L stainless steel in sulphuric acid, Corrosion Science 48 (2006) 3668–3674.

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.

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.

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. Inhibition of copper corrosion in acidic pickling solutions by *N* phenyl-1,4 phenylenediamine, Electrochimica Acta 51 (2006) 4665–4673.

WAHEED A. BADAWY, 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.

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.

KHALED M. I., 2007. Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions, Electrochimica Acta 52 (2007) 7811–7819.

KILIÇÇEKER G., 2008. The effects of acetate ions (CH3COO−) on electrochemical behavior of copper in chloride solutions, Materials Chemistry and Physics 110 (2008) 380–386.

KILIÇÇEKER G., 2008. The effects of acetate ions on electrochemical behaviour of brass in chloride solutions Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.Aspects 329 (2008) 112–118

M.A. KAİNİ, M.F. MOUSAVİ, S. GHASEMİ, M. SHAMSİPUR, S.H.KAZEMİ, 2008. Inhibitory effect of some amino acids on corrosion of Pb-Ca-Sn alloy in sulfuric acid solution, Corrosion Science, In Press.

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.

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. 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.

DA-QUAN ZHANG, QI-RUI CAI, XIAN-MING HE, LI-XIN GAO, GUI SOON

KIM,2009. Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on copperin HCl and synergistic effect of zinc ions, Materials Chemistry and Physics 114(2009)612-617.

KILINÇÇEKER G. Erbil M.,2010. Materials Chemistry and Physics 119 (2010) 30 -39

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Sivas'da doğdu. 2007 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden mezun oldu. 2007 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans programına başladı.