

Tafel Polarizasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemleriyle Düşük Karbon Çeliği (AISI 1026), Pirinç-MM55 ve Nikalium-118 Alaşımlarının Yapay Deniz Suyunda Korozyon Davranışları ve Pirinç Alaşımlarına Benzotriazol'un İnhibitör Etkisinin Araştırılması

Hüsnü GERENGİ

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Haziran-2008

Investigation Behaviour of Low Carbon Steel (AISI 1026) and Effect of Benzotriazole
on the Corrosion of Brass-MM55 and Nikalium-118 Alloys in Artificial Seawater
By Tafel Polarization (TP), Linear Polarization (LP), Harmonic Analysis (HA) and
Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS)

Hüsnü GERENGİ

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Chemistry

June-2008

Tafel Polarizasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik
Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemleriyle
Düşük Karbon Çeliği (AISI 1026), Pirinç-MM55 ve Nikalium-118 Alaşımlarının Yapay
Deniz Suyunda Korozyon Davranışları ve Pirinç Alaşımlarına Benzotriazol'ün
İnhibitör Etkisinin Araştırılması

Hüsnü GERENGİ

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Gözen BEREKET

Haziran – 2008

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Hüsnü Gerengi'nin DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Tafel Polarizasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi(DEIS) Yöntemleriyle; Düşük Karbon Çeliği (AISI 1026), Pirinç-MM55 ve Nikalium-118 Alaşımlarının, Yapay Deniz Suyunda Korozyon Davranışları ve Pirinç Alaşımlarına Benzotriazol'ün İnhibitör Etkisinin Araştırılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Gözen BEREKET

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye: Prof. Dr. Gözen BEREKET

Üye: Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR

Üye: Prof. Dr. Kadri AYDINOL

Üye: Prof. Dr. Hayrettin TÜRK

Üye: Doç. Dr. Aysel YURT

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, denizcilik sektöründe son derece yaygın kullanılan düşük karbon çeliği, MM55 ve Nikelyum-118 ticari isimleriyle bilinen pirinç alaşımları yapay deniz suyu ortamındaki korozyon davranışları, korozyon ölçme yöntemlerinden Tafel Polarizasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Farklı yöntemlerle elde edilen bu sonuçlar kıyaslanarak, yöntemler arasında bir bağıntı aranmıştır. Bakır alaşımlarının korozyonunun önlenmesinde başarıyla kullanılan benzotriazol (BTA) bileşiğinin, ilk defa bu çalışmada yeni üretilen MM55 ve Nikelyum-118 alaşımları üzerindeki inhibitör etkisi araştırılmıştır.

İnhibitör miktarındaki artış ile numunelerimizin korozyona karşı daha iyi korunduğu, kullanılan dört değişik yöntemle tespit edilmiştir. Yine ilk defa bu çalışma ile Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopi (DEIS) yöntemi inhibitörlü sistemlere uygulanmıştır. Bu yöntem sayesinde, korozyon çalışmalarında önemli olan, inhibitörün numuneye, ne zaman ve nasıl tam olarak etkinlik gösterdiği sorusuna cevap bulunmuştur.

Harmonik Analiz (HA) yöntemi ile yaklaşık beş dakika süren bir test yardımıyla korozyon hızı hakkında temel bazı bilgiler kolayca elde edilmiştir. Bu kadar kısa sürede elde edilen bu verilerin diğer yöntemlerle elde edilen verilerle paralel olduğu görülmüştür. Bu da Harmonik Analiz yönteminin, sanayi ve saha çalışmaları için uygun bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Kullandığımız yöntemlerle elde edilen tüm verilerin farklı, ama genel olarak paralel olduğu görülmüştür. Değerlerdeki farklılıklar, yöntemlerin dayanağı olan çalışma prensiplerinden kaynaklandığı, literatür çalışmasına dayanarak yorumlanmıştır. Benzotriazolün, pirinç-118 örneğini, bileşiminde bulunan yüksek bakır yüzdesinden dolayı, pirinç-MM55 örneğine göre daha iyi korozyona karşı koruduğu kullanılan tüm yöntemlerle ispatlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yapay deniz suyu, Korozyon, Harmonik Analiz, dinamik elektrokimyasal impedans spektroskopisi, Pirinç

SUMMARY

In this work, low carbon steel that is commonly used in navigation sector and brass alloys that are commercially known as MM55 and Nikelyum-118 are studied in the artificial seawater environment. The corrosion behaviours of these metals are examined by corrosion measuring methods such as Tafel Polarization (TP), Lineer Polarization (LP), Harmonic Analysis (HA) and Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS). The results that are obtained by different methods and the relation among the used methods are searched. Benzotriazole (BTA) compound has been used as an inhibitor successfully in copper alloys. However in this work the inhibition efficiency of MM55 and Nikelyum-118 investigated first time.

It was determined that by using four different methods that our samples are better protected against the corrosion with the increase of the quantity of the inhibitor. In this work Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS) method was also used for the first time in the systems with inhibitor. Thanks to this method the question ‘When and how does inhibitor affect completely on the sample?’ that is important in corrosion studies is answered.

By the help of a test that takes almost five minutes with Harmonic Analysis (HA) method, some information about corrosion speed can be obtained easily. It is seen that the data that obtained in a short time are parallel with the data that are obtained by using the other methods. This indicates that Harmonic Analysis method is an appropriate method for industrial studies.

It is seen that all the data, which are obtained by the methods we used, are different but generally parallel with each other. It is thought according to literature work that differences in values are because of the study principals that are the base of methods. It is proved with all methods that benzotriazole protects brass-118 sample better than brass-MM55 because of its high copper rate in its compound.

Key Words: Artificial seawater, Corrosion, Harmonic Analysis, Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy, Brass

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgisiyle beni yönlendiren, beni motive eden, değerli vakitlerini benimle paylaşan ve deneysel çalışmalarımı Polonya- Gdansk University of Technology 'de yapmama olanak sağlayan Saygıdeğer Danışman Hocam Prof. Dr. Gözen Bereket'e çok teşekkür eder, sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarımda beni yönlendiren, her türlü maddi olanağı sağlayan Gdansk University of Technology, Korozyon Departmanı Bölüm Başkanı Prof. Dr. Kazimierz Darowicki adına oradaki tüm hocalarıma ve özellikle tüm deneysel çalışmalarımı bana rehberlik eden kıymetli Hocam Dr. Pawel Slepki 'ye çok teşekkür etmek istiyorum.

Doktora süresince çalışmalarımı yönlendiren, değerli görüşlerini paylaşan Saygıdeğer Prof. Dr. Hayrettin Türk ve Doç. Dr. Aysel Yurt Hocalarıma içtenlikle teşekkür ediyorum.

Doktora çalışmalarım boyunca bana gerektiği zaman resmi izinleri veren ve beni teşvik eden Okul Müdürüm Sayın Abdülaziz Koçer Bey'e teşekkür ediyorum.

Tez çalışmam süresince beni hep cesaretlendirip destekleyen, maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen aileme çok teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxvi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK TEMELLER	3
2.1. Korozyon Olayının Genel Tanımı.....	3
2.2. Korozyonda Elektrokimyasal Mekanizma.....	5
2.3. Korozyon ve Elektrokimyasal Termodinamik.....	7
2.3.1. Potansiyel – pH diyagramları.....	10
2.3.2. Pasifleşme.....	14
2.4. Korozyon ve Elektrokimyasal Kinetik.....	16
2.5. Çelik Alaşımlarının Özellikleri ve Önemi.....	19
2.5.1. Çeliğin özellikleri.....	19
2.5.2. Çeliğe, alaşım elementlerinin etkisi.....	21
2.6. Pirinç Alaşımlarının Özellikleri ve Önemi.....	24
2.6.1. Pirincin özellikleri.....	24
2.6.2. Alaşım elementlerinin özellikleri.....	25
2.7. Deniz Suyunda Korozyon.....	29
2.7.1. Deniz suyunda korozyona dair literatür çalışması.....	29
2.7.2. Deniz suyunda korozyonu etkileyen faktörler.....	34
2.7.2.1. Deniz suyunda bulunan iyonların cinsi.....	35
2.7.2.2. Deniz suyunda bulunan oksijen miktarı.....	37

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
2.7.2.3. Deniz suyunda pH.....	44
2.7.2.4. Deniz suyunda sıcaklık.....	46
2.7.2.5. Deniz suyunun akış hızı.....	47
2.7.2.6. Deniz suyunda tuzluluk.....	49
2.8. Korozyon İzlenmesi ve Ölçüm Yöntemleri.....	52
2.8.1. Korozyon hasarlarının göz veya mikroskopla incelenmesi.....	54
2.8.2. Kimyasal analiz yöntemi.....	54
2.8.3. Elektriksel yöntem.....	55
2.8.4. Elektrokimyasal yöntemler.....	55
2.8.4.1. Potansiyodinamik yöntem.....	56
2.8.4.2. Potansiyostatik yöntem.....	56
2.8.4.3. Galvanostatik yöntem.....	56
2.8.5. Korozyon hızını belirleme yöntemleri.....	56
2.8.5.1. Tafel Polarizasyon yöntemi.....	57
2.8.5.2. Lineer Polarizasyon yöntemi.....	60
2.8.5.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) yöntemi.....	62
2.8.5.4. Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemi.....	66
2.8.5.5. Harmonik Analiz (HA) yöntemi.....	67
2.9. Korozyonun Önlenmesi.....	69
2.9.1. İnhibitör kullanımıyla korozyonun önlenmesi.....	71
2.10. Korozyon İnhibitörü Olarak Benzotriazol (BTA).....	74
2.10.1. Pirinç alaşımının, klorürlü ortamlarda korozyonu ve BTA bileşiğinin inhibitör etkisi.....	75

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	80
3.1. Kullanılan Elektrotların Bileşimi.....	80
3.2. Elektrotların Hazırlanması.....	81
3.3. Kullanılan İnhibitörün Hazırlanması.....	82
3.4. Yapay Deniz Suyunun Hazırlanması.....	82
3.5. Kullanılan Araçlar.....	83
3.6. Deneyin Yapılışı.....	84
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	85
4.1. Düşük Karbon Çeliğinin (AISI 1026) Korozyonu.....	85
4.1.1. Tafel Polarizasyon (TP) yöntemi sonuçları.....	85
4.1.2. Lineer Polarizasyon (LP) yöntemi sonuçları.....	87
4.1.3. Harmonik Analiz (HA) yöntemi sonuçları.....	88
4.1.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yöntemi sonuçları...	90
4.1.5. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemi sonuçları.....	92
4.1.6. Sonuçların karşılaştırılması ve değerlendirilmesi.....	96
4.2. Pirinç -MM55 Alaşımının Korozyonu.....	99
4.2.1. Tafel Polarizasyon (TP) Yöntemi Sonuçları.....	100
4.2.2. Lineer Polarizasyon (LP) yöntemi sonuçları.....	106
4.2.3. Harmonik Analiz (HA) yöntemi sonuçları.....	111
4.2.4. Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemi sonuçları.....	115
4.2.5. Sonuçların karşılaştırılması ve değerlendirilmesi.....	125
4.3. Pirinç (Nikalium–118) Alaşımının Korozyonu.....	133
4.3.1. Tafel Polarizasyon (TP) yöntemi sonuçları.....	133
4.3.2. Lineer Polarizasyon (LP) yöntemi sonuçları.....	140
4.3.3. Harmonik Analiz (HA) yöntemi sonuçları.....	145

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
4.3.4. Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemi sonuçları.....	148
4.2.5. Sonuçların karşılaştırılması ve değerlendirilmesi.....	158
5. GENEL SONUÇ VE DEĞERLENDİRME.....	165
5. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	167
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Şekil Düşük karbonlu bir çelik borunun, sulu ortamda korozyon mekanizması.....	4
2.2 Saf demirin sulu ortamda Pourbaix diyagramı.....	12
2.3 25 °C’de Fe-H ₂ O sistemi için Pourbaix diyagramı.....	13
2.4 25 °C’de Cu-H ₂ O sistemi için Pourbaix diyagramı.....	13
2.5 Pasifleşme özelliği olan bir metalin anodik polarizasyon eğrileri.....	15
2.6 Asidik ortamda demir için potansiyel – akım eğrisi.....	17
2.7 Pasifik okyanusunda, tuzluluk, pH, sıcaklık ve oksijen değerlerinin derinliğe bağlı olarak değişimi.....	35
2.8 Oksijen miktarının sıcaklığa bağlı olarak, deniz suyunda ve temiz suda değişimi.....	38
2.9 Bakırın su içersindeki korozyonun, oksijen miktarına göre değişimi.....	39
2.10 Akdeniz’de 10 m derinlikte ölçülen, çözünmüş oksijen miktarı.....	40
2.11 Akdeniz’de 600 m derinlikte ölçülen, çözünmüş oksijen miktarı.....	40
2.12 Deniz içine çakılmış olan bir çelik kazıkta korozyon bölgeleri.....	42
2.13 Akdeniz’de 10.00 m derinlikte ölçülen pH değeri.....	45
2.14 Akdeniz’de su sıcaklığının bölgelere göre değişimi.....	47
2.15 Düşük karbonlu çelikte, korozyonunun akma hızı ile değişimi.....	49
2.16 Akdeniz’de tuzluluk oranının bölgelere göre değişimi.....	50
2.17 Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle korozyon akımı (I_{corr}) ve korozyon potansiyelinin (E_{corr}) bulunuşu.....	58
2.18 Lineer polarizasyon yöntemiyle polarizasyon direncinin (R_p) bulunması..	61
2.19 Sinisoid AC voltaj ve akım sinyali	63
2.20 I_{Real} (gerçek) ve I_{img} (hayali) akım değerlerinin bulunması.....	64
2.21 Harmonik analiz metodunun çalışma prensibi.....	70
2.22 İnhibitörlerin sınıflandırılması.....	72

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.23 Pirinç içersinde bulunan başlıca metallerin, %3,5 NaCl çözeltisi içersinde korozyon davranışları.....	76
2.24 Bakır ile BTA arasında gerçekleşen reaksiyon.....	77
2.25 Pirinç alaşımının deniz suyu etkisiyle, yüzeyinde oluşan muhtemel korozyon ürünleri.....	78
2.26 Bakırın deniz suyu içersinde korozyonuna dair E-pH (Pourbaix) diyagramı	78
3.1 Deneyde kullanılan elektrotların hazırlanış şekli.....	82
4.1 Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair polarizasyon eğrisi.....	86
4.2 Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair lineer polarizasyon eğrisi.....	87
4.3 Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair harmonik analiz grafiği.....	89
4.4 Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair EIS- Nyquist eğrisi.....	90
4.5 Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), EIS ve DEIS çalışmalarında kullanılan devre.....	90
4.6 Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair EIS- Bode eğrisi.....	91
4.7 Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair deneyin başlamasından 10 dakika sonra elde edilen DEIS eğrisi.....	93
4.8 Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair deneyin başlamasından 30 dakika sonra elde edilen DEIS eğrisi.....	94
4.9 Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle elde edilen yük transfer direncindeki (Rct) değerinin zamana bağlı değişimi.....	94

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.10 Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle elde edilen pürüzlülük faktörü (n) değerinin zamana bağlı değişimi...	95
4.11 Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle elde edilen sabit faz elementi (Q) değerinin zamana bağlı değişimi....	95
4.12 Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair TP, LP ve HA yöntemleriyle elde edilen, korozyon akımlarının (İcorr) karşılaştırması.....	97
4.13 Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair EIS ve DEIS yöntemleriyle elde edilen yük transfer dirençlerinin(Rct) karşılaştırılması.....	98
4.14 MM55 pirinç alaşımının yapay deniz suyundaki polarizasyon eğrisi.....	100
4.15 MM55 Pirinç alaşımının yapay deniz suyuna 0.01 M BTA ilavesiyle elde edilen polarizasyon eğrisi.....	101
4.16 MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0134 M BTA ilavesiyle elde edilen polarizasyon eğrisi.....	101
4.17 MM55 pirinç alaşımının yapay deniz suyuna 0.0201 M BTA ilavesiyle elde edilen polarizasyon eğrisi.....	102
4.18 MM55 pirinç alaşımının yapay deniz suyuna 0.0268 M BTA ilavesiyle elde edilen polarizasyon eğrisi.....	102
4.19 MM55 pirinç alaşımının yapay deniz suyunda inhibitörsüz (—); 0.01 M BTA (— —); 0.0134 M BTA (x); 0.0201 M BTA (o); 0.0268 M BTA (----) ilavesiyle elde edilen polarizasyon eğrileri.....	103
4.20 MM55 pirinç alaşımının tafel polarizasyon yöntemiyle elde edilen İcorr değerinin inhibitör derişimine bağlı olarak değişimi.....	103

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.21 MM55 pirinç alaşımının tafel polarizasyon yöntemiyle elde edilen Rp değerinin inhibitör derişimine bağlı olarak değişimi.....	105
4.22 MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyundaki lineer polarizasyon eğrisi.....	106
4.23 MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.010 M BTA ilavesiyle elde edilen lineer polarizasyon eğrisi.....	107
4.24 MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0134 M BTA ilavesiyle elde edilen lineer polarizasyon eğrisi.....	107
4.25 MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0201 M BTA ilavesiyle elde edilen Lineer polarizasyon eğrisi.....	108
4.26 MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0268 M BTA ilavesiyle elde edilen Lineer polarizasyon eğrisi.....	108
4.27 MM55 pirinç alaşımının lineer polarizasyon yöntemiyle elde edilen İcorr değerinin BTA derişimine bağlı olarak değişimi.....	110
4.28 MM55 pirinç alaşımının lineer polarizasyon yöntemiyle elde edilen Rp değerinin inhibitör derişimine bağlı olarak değişimi.....	110
4.29 MM55 pirinç alaşımının, harmonik analiz yöntemiyle elde edilen İcorr değerinin BTA derişimine bağlı olarak değişimi.....	114
4.30 MM55 pirinç alaşımının, 10 saat süreyle yapay deniz suyunda korozyonuna dair elde edilen DEIS eğrisi.....	115
4.31 MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0100 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS eğrisi.....	116
4.32 MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0134 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS eğrisi.....	116

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.33 MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0201 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS eğrisi.....	117
4.34 MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0268 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS eğrisi	117
4.35 DEIS yöntemiyle; MM55 pirinç alaşımının, inhibitörlü yapay deniz suyunda korozyonuna dair elde verilerin analizinde kullanılan devre.....	118
4.36 MM55 pirinç alaşımının, İnhibitörsüz (\diamond), 0.010 M (O), 0.0134 M (Δ), 0.0201 M (∇) ve 0.0268 M (\star) BTA ilaveli yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle elde edilen yük transfer direnci (R_{ct}) değerinin zamana bağlı değişimi.....	119
4.37 MM55 pirinç alaşımının, İnhibitörsüz (\diamond), 0.010 M (O), 0.0134 M (Δ), 0.0201 M (∇) ve 0.0268 M (\star) BTA ilaveli yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle elde edilen pürüzlülük faktörü (n) değerinin zamana bağlı değişimi.....	120
4.38 MM55 pirinç alaşımının, İnhibitörsüz (\diamond), 0.010 M (O), 0.0134 M (Δ), 0.0201 M (∇) ve 0.0268 M (\star) BTA ilaveli yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle elde edilen, sabit faz elementi (Q) değerinin zamana bağlı değişimi.....	121
4.39 MM55 pirinç alaşımının, 10 saat sonunda yapay deniz suyunda korozyonuna dair elde edilen DEIS –Bode eğrisi.....	122
4.40 MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0100 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS –Bode eğrisi.....	122
4.41 MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0134 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS –Bode eğrisi.....	123

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.42 MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0201 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS –Bode eğrisi.....	124
4.43 MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0268 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS –Bode eğrisi.....	124
4.44 MM55 pirinç alaşımının, DEIS yöntemiyle elde edilen İcorr değerinin BTA derişimine bağılı olarak değişimi.....	125
4.45 MM55 pirinç alaşımının, inhibitörsüz (---) 0.010 M (O), 0.0134 M (Δ), 0.0201 M (∇) ve 0.0268 M (☆) BTA ilaveli yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle ölçülen potansiyel değerlerinin, zamana bağılı değişimi.....	127
4.46 MM55 pirinç alaşımının; inhibitörsüz (A), 0.010 M (B), 0.0134 M (C), 0.0201 M (D) ve 0.0268 M (E) BTA ilaveli yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemi sonunda çekilen optik yüzey resimleri.....	131
4.47 Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyundaki polarizasyon eğrisi.....	134
4.48 Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyuna 0.01 M BTA ilavesiyle elde edilen polarizasyon eğrisi.....	135
4.49 Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyuna 0.0134 M BTA ilavesiyle elde edilen polarizasyon eğrisi.....	135
4.50 Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyuna 0.0201 M BTA ilavesiyle elde edilen polarizasyon eğrisi.....	136
4.51 Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyuna 0.0268 M BTA ilavesiyle elde edilen polarizasyon eğrisi.....	136
4.52 Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda inhibitörsüz (—) ve 0.01 M(— —), 0.0134M (x), 0.0201 M (o), 0.0268 M(----) BTA ilavesiyle elde edilen toplu polarizasyon eğrisi.....	137

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Şekil	Sayfa
4.53 Pirinç-118 alaşımının tafel polarizasyon yöntemiyle elde edilen I_{corr} değerinin, BTA derişimine bağlı olarak değişimi.....	138
4.54 Pirinç-118 alaşımının tafel polarizasyon yöntemiyle elde edilen R_p değerinin inhibitör derişimine bağlı olarak değişimi.....	139
4.55 Pirinç-118 alaşımının, yapay deniz suyunda korozyonuna dair elde edilen lineer polarizasyon eğrisi.....	140
4.56 Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyuna 0.01 M BTA ilavesiyle elde edilen lineer polarizasyon eğrisi.....	141
4.57 Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyuna 0.0134 M BTA ilavesiyle elde edilen lineer polarizasyon eğrisi.....	141
4.58 Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyuna 0.0201 M BTA ilavesiyle elde edilen lineer polarizasyon eğrisi.....	142
4.59 Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyuna 0.0268 M BTA ilavesiyle elde edilen lineer polarizasyon eğrisi.....	142
4.60 Pirinç-118 alaşımının lineer polarizasyon yöntemiyle elde edilen I_{corr} değerinin BTA derişimine bağlı olarak değişimi.....	143
4.61 Pirinç-118 alaşımının, lineer polarizasyon yöntemiyle elde edilen R_p değerinin inhibitör derişimine bağlı olarak değişimi.....	144
4.62 Pirinç-118 alaşımının, harmonik analiz yöntemiyle elde edilen I_{corr} değerinin BTA derişimine bağlı olarak değişimi.....	147
4.63 Pirinç-118 alaşımının, 10 saat süreyle, yapay deniz suyunda korozyonuna dair elde edilen DEIS eğrisi.....	148
4.64 Pirinç-118 alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0100 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS eğrisi.....	149

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.65 Pirinç-118 alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0134M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS eğrisi.....	149
4.66 Pirinç-118 alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0201 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS eğrisi.....	150
4.67 Pirinç-118 alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0268 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS eğrisi.....	150
4.68 Pirinç-118 alaşımının, İnhibitörsüz (\diamond), 0.010 M (O), 0.0134 M (Δ), 0.0201 M (∇) ve 0.0268 M (\star) BTA ilaveli yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle elde edilen yük transfer direnci (R_{ct}) değerinin zamana bağlı değişimi.....	151
4.69 Pirinç-118 alaşımının, inhibitörsüz (\diamond), 0.010 M (O), 0.0134 M (Δ), 0.0201 M (∇) ve 0.0268 M (\star) BTA ilaveli yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle elde edilen pürüzlülük faktörü (n) değerinin zamana bağlı değişimi.....	153
4.70 Pirinç-118 alaşımının, inhibitörsüz (\diamond), 0.010 M (O), 0.0134 M (Δ), 0.0201 M (∇) ve 0.0268 M (\star) BTA ilaveli yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle elde edilen “Q” (CPE) değerinin zamana bağlı değişimi..	154
4.71 Pirinç-118 alaşımının, 10 saat sonunda yapay deniz suyunda korozyonuna dair elde edilen DEIS –Bode eğrisi.....	155
4.72 Pirinç-118 alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0100 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS –Bode eğrisi.....	155
4.73 Pirinç-118 alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0134 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS –Bode eğrisi.....	156
4.74 Pirinç-118 alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0201 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS –Bode eğrisi.....	156

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.75 Pirinç-118 alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0268 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS –Bode eğrisi.....	157
4.76 Pirinç-118 alaşımının, DEIS yöntemiyle 10 saat sonunda elde edilen korozyon akım yoğunluğu değerinin (İcorr), BTA derişimine bağlı olarak değişimi.....	158
4.77 Pirinç-118 alaşımının, inhibitörsüz (---) 0.010 M (O), 0.0134 M (Δ), 0.0201M (∇) ve 0.0268 M (☆) BTA ilaveli yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle ölçülen potansiyel değerlerinin, zamana bağlı değişimi...	159
4.78 Pirinç-118 alaşımının; inhibitörsüz (A), 0.010 M (B), 0.0134 M (C), 0.0201 M (D) ve 0.0268 M (E) BTA ilaveli yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemi sonunda çekilen optik yüzey resimleri.....	163

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1	Metalik korozyonda çok sık oluşan çeşitli katodik tepkimeler..... 6
2.2	Standart elektrot potansiyel serisi..... 9
2.3	Bakır, α -pirinç ve α,β -pirinç alaşımının yedi yıl süreyle çeşitli ortamlarda yapılan atmosferik korozyon etkisi test sonuçları..... 27
2.4	Farklı pirinç alaşımlarının, deniz suyu etkisiyle oluşan erozyon korozyonu değerler sonuçları..... 28
2.5	Bazı metallerin fiyatları..... 28
2.6	Deniz suyunda korozyona etki eden faktörler..... 34
2.7	Deniz suyunun iyonik bileşimi ($d=1.023 \text{ g/cm}^3$)..... 36
2.8	Deniz suyunun yaklaşık stokiometrik bileşimi..... 36
2.9	Deniz suyunda çözünmüş bazı gazlar..... 37
2.10	Oksijen çözünürlüğünün sıcaklık ve tuzluluğa bağlılığı..... 38
2.11	Düşük alaşımlı karbon çeliğinin, deniz suyu içinde bekleme süresine göre hesaplanan korozyon hızı değeri..... 44
2.12	Düşük karbonlu çelik, amiral pirinç ve alüminyum pirinç metallerinin deniz suyunda korozyonu (Akma hızı 0-1 m/s)..... 48
2.13	Deniz suyunun öz iletkenliğinin sıcaklığa ve tuzluluğa göre değişimi... 51
2.14	Korozyon hızını belirten bazı birimler..... 53
2.15	Korozyon hızı ölçüm biriminin, ifade ettiği bağıl korozyon direnç ve eşdeğerleri olan metrik birimlerle karşılaştırılması..... 54
2.16	Beş yıl içerisinde Londra metal borsasında meydana gelen fiyat artışları... 70
2.17	Korozyon inhibitörlerinin sektörde maliyet analizi..... 74
2.18	Benzotriazol bileşiğine ayıt bazı fiziksel özellikler..... 75
3.1	Polonya ve doğu bloğu ülkelerde ST3 olarak bilinen, ticari kodu AISI 1026 olan, düşük karbon çeliği alaşımının bileşimi..... 80

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.2 MM55 ticari ismiyle bilinen pirinç alaşımının bileşimi.....	81
3.3 Nikalium-118 ticari ismiyle bilinen pirinç alaşımının bileşimi.....	81
3.4 Kullanılan yapay deniz suyunun stokiyometrik yapısı.....	83
4.1 Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair tafel polarizasyon sonuçları.....	87
4.2 Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair lineer polarizasyon sonuçları.....	88
4.3 Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair harmonik analiz sonuçları.....	89
4.4 Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda EIS yöntemiyle elde edilen verileri.....	91
4.5 Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda 30 dakika sonunda elde edilen DEIS verileri.....	93
4.6 Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair TP, LP ve HA değerlerinin karşılaştırılması.....	96
4.7 MM55 pirinç alaşımının yapay deniz suyunda, tafel polarizasyon yöntemiyle elde edilen değerler.....	103
4.8 MM55 pirinç alaşımının, tafel polarizasyon yöntemiyle elde edilen inhibitör etkinliği(%) değerinin, BTA derişimine bağlı olarak değişimi...	106
4.9 MM55 pirinç alaşımının yapay deniz suyunda, BTA bileşığının inhibitör etkisi sonucunda lineer polarizasyon yöntemiyle elde edilen değerleri.....	109
4.10 MM55 pirinç alaşımının, lineer polarizasyon yöntemiyle elde edilen inhibitör etkinliği (%) değerinin, BTA derişimine bağlı olarak değişimi..	111

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.11 MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyundaki korozyonuna dair elde edilen harmonik analiz verileri.....	112
4.12 MM55 pirinç alaşımının yapay deniz suyunda, 0.01 M BTA ilavesiyle elde edilen harmonik analiz verileri.....	112
4.13 MM55 pirinç alaşımının yapay deniz suyunda, 0.0134 M BTA ilavesiyle elde edilen harmonik analiz verileri.....	113
4.14 MM55 pirinç alaşımının yapay deniz suyunda, 0.0201 M BTA ilavesiyle elde edilen harmonik analiz verileri.....	113
4.15 MM55 pirinç alaşımının yapay deniz suyunda, 0.0268 M BTA ilavesiyle elde edilen harmonik analiz verileri.....	113
4.16 MM55 pirinç alaşımının, harmonik analiz yöntemiyle elde edilen inhibitör etkinliği (%) değerinin, BTA derişimine bağlı olarak değişimi..	114
4.17 MM55 pirinç alaşımının, DEIS yöntemiyle 10 saat sonunda elde edilen inhibitör etkinliği (%) değerinin, BTA derişimine bağlı olarak değişimi..	119
4.18 MM55 pirinç alaşımının; TP, LP ve HA yöntemleriyle, yapay deniz suyunda ve farklı derişimdeki BTA ilavesiyle oluşturulan ortamlardaki korozyon potansiyelleri değerleri.....	126
4.19 MM55 pirinç alaşımının, DEIS yöntemiyle 1 saat sonunda elde edilen inhibitör etkinliği (%) değerinin, DC yöntemleriyle mukayesesi.....	128
4.20 MM55 pirinç alaşımının, DEIS yöntemiyle birinci, üçüncü, dördüncü ve onuncu saat sonunda elde edilen inhibitör etkinliği (%IE) değerleri.....	129
4.21 MM55 pirinç alaşımının, DEIS yöntemiyle birinci, üçüncü, dördüncü ve onuncu saat sonunda elde edilen pürüzlülük faktörü (n) değerleri.....	129
4.22 MM55 pirinç alaşımının, DEIS yöntemiyle elde edilen faz açısı değerleri.....	130

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.21 MM55 pirinç alaşımının tafel polarizasyon yöntemiyle elde edilen Rp değerinin inhibitör derişimine bağlı olarak değişimi.....	130
4.22 MM55 pirinç alaşımının, DEIS yöntemiyle elde edilen faz açısı değerleri.....	130
4.23 Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda, BTA bileşiğinin inhibitör etkisi sonucunda tafel polarizasyon yöntemiyle elde edilen değerler.....	137
4.24 Pirinç-118 alaşımının, tafel polarizasyon yöntemiyle elde edilen inhibitör etkinliği (%IE) değerinin, BTA derişimine bağlı olarak değişimi.....	139
4.25 Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda, BTA bileşiğinin inhibitör etkisi sonucunda lineer polarizasyon yöntemiyle elde edilen değerleri....	143
4.26 Pirinç-118 alaşımının, lineer polarizasyon yöntemiyle elde edilen inhibitör etkinliği(%) değerinin, BTA derişimine bağlı olarak değişimi...	144
4.27 Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyundaki korozyonuna dair harmonik analiz verileri.....	145
4.28 Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda, 0.0100 M BTA ilavesiyle elde edilen harmonik analiz verileri.....	145
4.29 Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda, 0.0134 M BTA ilavesiyle elde edilen harmonik analiz verileri.....	146
4.30 Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda, 0.0201 M BTA ilavesiyle elde edilen harmonik analiz verileri.....	146
4.31 Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda, 0.0268 M BTA ilavesiyle elde edilen harmonik analiz verileri.....	146
4.32 Pirinç-118 alaşımının, harmonik analiz yöntemiyle elde edilen inhibitör etkinliği (%) değerinin, BTA derişimine bağlı olarak değişimi.....	147

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.33 Pirinç-118 alaşımının, DEIS yöntemiyle 10 saat sonunda elde edilen inhibitör etkinliği (%) değerinin, BTA derişimine bağlı olarak değişimi..	152
4.34 Pirinç-118 alaşımının; TP, LP ve HA yöntemleriyle, yapay deniz suyunda ve farklı derişimdeki BTA ilavesiyle oluşturulan ortamlardaki korozyon potansiyelleri değerleri.....	158
4.35 Pirinç-118 alaşımının, DEIS yöntemiyle 1 saat sonunda elde edilen inhibitör etkinliği (%) değerinin, DC yöntemleriyle karşılaştırılması.....	160
4.36 Pirinç-118 alaşımının, DEIS yöntemiyle birinci, üçüncü, dördüncü ve onuncu saat sonunda elde edilen inhibitör etkinliği (%IE) değerleri.....	161
4.37 Pirinç-118 alaşımının, DEIS yöntemiyle birinci, üçüncü, dördüncü ve onuncu saat sonunda elde edilen pürüzlülük faktörü (n) değerleri.....	161
4.38 Pirinç-118 alaşımının, DEIS yöntemiyle farklı ortamlar için elde edilen faz açısı değerleri.....	162

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
ΔG	Gibbs serbest enerji değişimi, kcal/mol
E^0_{pil}	Pil potansiyeli, volt
E	Elektrot potansiyeli, volt
E_{corr}	Denge korozyon potansiyeli, volt
E_{pp}	Metalin pasifleşme potansiyeli, volt
P	Basınç, atm
C	Derişim, Molarite
η	Aşırı gerilim
R	Direnç, ohm
K	Öz iletkenlik, mho/cm
ρ	Öz direnç (rezistivite), ohm.cm
W	Ağırlık azalması, mg
D	Yoğunluk, g/cm ³
A	Yüzey alanı, inç kare
T	Süre, saat
mpy	Yılda mil
R_p	Polarizasyon direnci, ohm.cm ²
R_{ct}	Yük transfer direnci, ohm.cm ²
I_{corr}	Korozyon akım yoğunluğu, $\mu A/cm^2$
Q	Sabit faz elementi
n	Pürüzlülük faktörü
j	Sanal sayı
B	Stern- Geary sabiti, volt
β_a	Anodik tafel sabiti, mV/Dec
β_c	Katodik tafel sabiti, mV/Dec

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simge	Açıklama
Z	İmpedans, ohm
Z _{re}	Gerçek impedans, ohm
Z _{im}	Hayali impedans, ohm
w	Açısal frekans, hertz
f	Frekans, hertz
BTA	Benzotriazol
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
DEIS	Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
TP	Tafel Polarizasyon
LP	Lineer Polarizasyon
HA	Harmonik Analiz
%IE	İnhibisyon yüzdesi

BÖLÜM 1

GİRİŞ

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

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

İletkenliği oldukça yüksek olan deniz suyu, temas ettiği metal yapılar için şiddetli korozif bir ortam oluşturur. Deniz ticaret sektörü, taşımacılıkta diğer ticari sektörlerle nazaran azımsanmayacak bir paya sahiptir. Kara taşımacılığına göre gemilerin yapım ve bakım maliyetleri son derece yüksektir. Gemilerin, bakım ve onarımı iyi yapılmadığı takdirde 15 yıl gibi kısa sürede grostonluk bir hurda haline gelmektedirler.

Son dönemlerde revaçta olan petrol ve doğal gaz hatları da aynı durumdadır. Savaş gemileri, uçak gemileri ve denizaltılar gibi çok pahalı yatırımlar da göz önüne alındığında deniz suyunun korozif etkinliği büyük bir önem kazanmaktadır. Bu alanda sürekli bilimsel araştırmalar yapılmaktadır.

İnhibitörler, metal yüzeyinde film oluşturarak ya da metalin bulunduğu ortamda, bazı değişimlere olanak sağlayarak metalin korozyonuna engel olan kimyasallardır. Korozyona neden olan çözünmüş oksijen miktarını ve pH gibi faktörleri metal lehine değiştiren inhibitörler sanayinin hemen her alanında kullanılmaktadır. İnhibitör kullanımının, sanayideki gelişiminin izlenmesi amacıyla son derece önemli bilgiler edinilmiştir. Toplamda 1982 yılında, inhibitörler için 600 milyon \$ harcanırken, 1999 yılında bu miktarda 466 milyon \$ gibi bir artış söz konusu olmuştur. Yani yaklaşık yılda 27 milyon \$ kadar bir artış her sene gözlemlenmektedir. Bu artışı tetikleyen sektörler, petrol rafinerileri ve kimyasal ürünler üreten sanayiler olmuştur.

Bu çalışma ile, denizcilik sektöründe son derece yaygın kullanılan düşük karbon çeliği ile Polonya Deniz Kuvvetleri tarafından özel bir şirkete ürettirilen MM55 ve Nikelyum-118 isimleriyle bilinen pirinç alaşımlarının yapay deniz suyu ortamında korozyon davranışları, ilk defa bu çalışmada incelenmiş ve bu metallerin korozyon parametreleri değişik korozyon ölçme yöntemleri kullanılarak tespit edilmiştir. Benzotriazol bileşiğinin, bakır ve alaşımları üzerindeki inhibitör etkisi yaklaşık 70 yıldır bilinmektedir. Fakat mekanizmanın nasıl ve ne şekilde gerçekleştiğine dair farklı yöntemlerle yapılan çalışmalar halen devam etmektedir. İlk defa Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Yöntemi (DEIS), inhibitörlü sistemlerde bu çalışma ile kullanılmış ve inhibitörün yaklaşık ne zaman tam olarak etkide bulunduğu tespit edilmiştir. Korozyon ölçümlerini sahada yapmak oldukça zordur. Bunun için kullanılan yöntemin hızlı ve güvenilir olması önemli bir parametredir. Harmonik Analiz yöntemi ile elde edilen bilgiler, diğer yöntemlerle kıyaslanarak ne kadar hızlı ve avantajlı bir yöntem olduğu yine bu çalışma ile ispatlanmıştır.

BÖLÜM 2

TEORİK TEMELLER

2.1. Korozyon Olayının Genel Tanımı

Korozyon genel anlamda, malzemenin bulunduğu ortamda özelliklerini kaybederek parçalanması ve kullanılmaz hale gelmesidir. Korozyon kavramını, daha çok metal ve alaşımlarının çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları sonucu bozulmalarını tanımlamak için kullanırız (Berger, 1990).

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

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

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

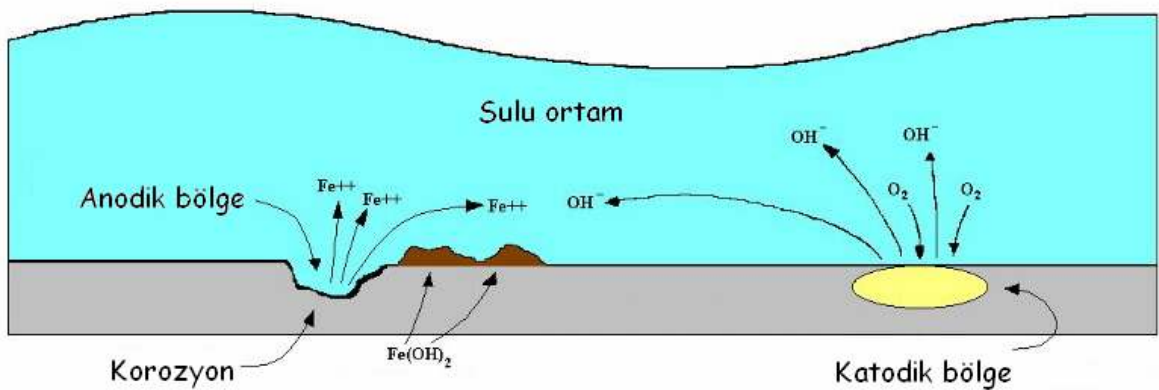
- Teknolojinin bütün alanlarında metallerin kullanılması,
- İnşaat sektörünün hızlı bir şekilde çelik konstrüksiyona yönelmesi,
- Dünya nüfusundaki hızlı artışın metal üretimiyle paralellik göstermesi,
- Korozyona uğrayan cihazların bozulması veya arızalanması sonucu endüstri üretimin azalması,

- Korozyon ürünü malzemelerin insan sağlığı ve çevre açısından son derece zararlı olduğunun iyice anlaşılması,
- Yeraltı maden yataklarının hızla tükeniyor olması gerçeği,

Korozyon kayıpları ülkelerin gayri milli hâsılanın yaklaşık %3,5 - %4,5 'u kadardır. 1970 yılında ABD de korozyon kaybı 70 milyar dolar olarak hesaplanmıştır. 1982 yılında bu kayıp 126 milyar dolar seviyesine kadar yükselmiştir (Üneri, 1998).

İngiltere devlet korozyon komitesinin yaptığı araştırmaya göre, İngiltere'de yıllık 1365 milyon paund korozyon ve korozyonun neden olduğu ekonomik kayıp söz konusudur (Kenneth, 1998). Amerika Birleşik Devletleri'nde sadece otomobillerin korozyona uğraması ile yıllık 100 milyar dolar ekonomik kayıp söz konusudur (Joseph, 2002). Korozyonun neden olduğu ekonomik kayıplar tahmin edilenlerin çok üstündedir. Örneğin, patlak bir su borusunu değiştirmek ile o patlağın tespit edilinceye kadar neden olduğu ekonomik zarar, zaman ve iş kaybı kıyaslanamayacak kadar farklıdır.

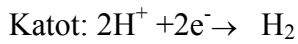
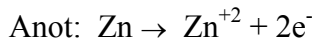
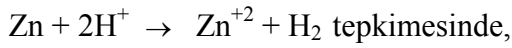
Korozyon olayı anot ve katotta karşılıklı meydana gelen reaksiyonlar sonucu gerçekleşmektedir. Anotta yükseltgenme reaksiyonu ile metal, iyonu haline geçer. Açığa çıkan elektron metal üzerinde kalır. Korozyon olayının devam edebilmesi için açığa çıkan elektronların bir şekilde katoda taşınması gerekir. Eğer anotta toplanan elektronlar taşınmıyorsa, anot reaksiyonu kısa bir süre sonra dengeye erişerek durur. Eğer, elektron alışverişi olursa korozyon devam eder.



Şekil 2.1. Düşük karbonlu bir çelik borunun, sulu ortamda korozyon mekanizması

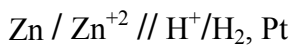
2.2. Korozyonda Elektrokimyasal Mekanizma

Korozyon reaksiyonları Au, Pt, Ir ve Pd gibi soy metaller dışındaki metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu veya dış akımların etkisiyle gerçekleşir. (Aksüt, 1982) Korozyon olayında yürüyen tepkimelerin, elektrokimyasal bir hücrede yürüyen tepkimelere benzerliğini göstermek için bir çinko parçasının indirgeyici bir asit, çözeltisine daldırıldığını düşünelim. Çinkonun asitle olan etkileşimi bir korozyon olayıdır ve reaksiyon aşağıdaki gibidir;



Anodik olay, metal atomların elektron kaybetmesidir. Kaybedilen elektronlar belli bir doğrultuya iletilerek uzaklaştırılmaları mümkün değilse veya bu işlem yeterli hızla gerçekleşmezse anodik olayın tamamen durması veya hızının oldukça azalması söz konusu olacaktır.

Katodik olay, anodik işlemde üretilen elektronları tüketmektir. Katodik işlemin gerçekleşmesi bu kurama bağlıdır. Çinko her yerde aynı biçimde korozyona uğradığına göre toplam anodik ve katodik yüzeyler birbirine eşit olmak zorundadır. Biz bu tüm işlemi aşağıdaki gibi tersinir pil ile gösterebiliriz;



Bu pilin bir elektrotu Zn/Zn⁺² tersinir elektrotudur. Diğeri de tersinir hidrojen elektrotudur. Çinkonun korozyonu esnasında açığa çıkan hidrojen platin yüzeyinde değil, bilakis metalin kendi üzerinde gerçekleşir.

Korozyon hücresinin faaliyetlerini kontrol eden faktörleri kısaca;

1. Metalin çözünürlüğü veya çözünüm eğilimi,

2. Elektron indirgenebilen iyon veya moleküllerin mevcudiyeti ve indirgenme eğilimleri,

Şeklinde ayırabiliriz. Korozyon biliminin ana sorunu bu etkenlerin düzenli ve kantitatif tariflerine ulaşmaktır (Atkins, 1971).

Bir korozyon olayındaki anodik ve katodik reaksiyonlar, reaksiyon veren bölgeler arasındaki serbest enerji farkı nedeniyle gerçekleşir. Korozyonun mekanizması elektrokimyasal bir pilin mekanizmasıyla aynıdır. Korozyon reaksiyonlarında da diğer elektrokimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları bir arada yürür (Jones, 2004).

Çizelge 2.1. Metalik korozyonda çok sık oluşan çeşitli katodik tepkimeler

Hidrojen çıkışı	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
Oksijen İndirgenmesi (Asidik çözeltiler)	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
Oksijen indirgenmesi (Nötr veya bazik çözeltiler)	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
Metal iyonu indirgenmesi	$M^{3+} + e^- \rightarrow M^{2+}$
Metal çökmesi	$M^{2+} + 2e^- \rightarrow M$

Asitler veya asitli ortamlar içinde en genel yürüyen hidrojen çıkışı tepkimesidir. Oksijen indirgenmesi çok genel bir tepkimedir, çünkü havaya değmekte olan herhangi bir çözelti içinde bu tepkime yürüyebilir. Metal iyonu indirgenmesi ve metal çökmesi tepkimeleri daha seyreklerdir. Çizelge 2.1.'de gerçekleşen tepkimelerin ortak yönü hepsinin elektron harcamasıdır ve her birinde verilen elektron sayısı iyonun değerliğine eşittir (Üneri, 1998).

2.3. Korozyon ve Elektrokimyasal Termodinamik

Elektrokimya, kimyasal enerji ile elektrik enerjisi arasındaki bağıntıları, bu iki enerjinin karşılıklı dönüşmelerini ve bunlarla ilgili olayları inceleyen bilim dalı olarak tarif edilmektedir.

Elektrokimya, elektrotlarda yer alan bütün kimyasal olayları inceler. Bir metal, kendi iyonlarını ihtiva eden bir çözeltiliye batırıldığında, bir elektrot meydana gelir. Mesela bir bakır çubuğun bakır iyonlarını ihtiva eden bir çözeltiliye batırılmasıyla, bir bakır elektrot (Cu/Cu^{+2}), bir çinko çubuğun çinko iyonlarını ihtiva eden çözeltiliye batırılmasıyla da bir çinko elektrot (Zn/Zn^{+2}) elde edilir. Bu iki elektrot uygun bir biçimde birleştirilirse, Daniel pili denilen bir pil meydana gelir. Eğer elektrotlar, yalnız başlarına (izole) ise, hiçbir akım geçmez ve bir denge hali vardır. Bu dengenin incelenmesi kimyasal termodinamiğin bir özel hali olan elektrokimyasal termodinamiği meydana getirir (Rehber Ans., 2004).

Kimyasal termodinamiğin yasaları, belirli koşullarda, belirli bir kimyasal tepkimenin kuramsal olarak oluşup oluşmayacağını önceden tahmin etmemizi sağlar. Termodinamik veriler istemli bir tepkimenin hızı ve mekanizması ile ilgili hiçbir bilgi vermez (Mortimer, 1989). Metallerin mineral hale dönüşme eğilimlerini yani istemlilik kavramından şu sonuçları çıkartabiliriz;

- Bir işlem istemli ise, buna zıt olan işlem istemsizdir.
- Hem istemli, hem de istemsiz işlemler olasıdır, ancak doğal olaylar istemli olaylardır. İstemli olayların olabilmesi için, sisteme belli bir yönde etki yapılmalıdır.

Termodinamik yasalara göre bir kimyasal reaksiyon ancak serbest enerji değişimi negatif ($\Delta G < 0$) olduğu zaman kendiliğinden yürüyebilir (Yalçın, 2005). Bu kuram sayesinde, birçok olay deney yapmadan kendiliğinden olup olmayacağı tespit edilebilmektedir. Altın ve platin gibi soy metaller doğada metal olarak bulunurlar. Bunlar dışında kalan metaller, su, hava, çeşitli gazlar ve atmosferik etkenlerin etkisiyle

giderek aşınırlar. Diğer bir deyimle metaller korozyona uğrarlar ve başlangıçta doğada buldukları en kararlı oksit, karbonat, sülfat gibi bileşiklere dönüşürler.

Kimyasal termodinamiğin sulu çözeltilerde metallerin korozyonunun incelenmesi alanında yardımı çok sınırlıdır. Kimyasal termodinamiğin sulu çözeltilerdeki korozyonların incelenmesine uygulanmasında yeterince başarılı olunmama nedeni, ilke olarak sulu çözeltilerde yürüyen reaksiyonların yalnızca kimyasal reaksiyonlar olmayıp, aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyonlar olmalarındandır.

Korozyon olaylarının enerji bakımından incelenmeleri için kimyasal termodinamik yeterli değildir, elektrokimyasal termodinamikten yararlanmak gerekir. Yani elektrokimyasal dengelerde basınç (P) ve derişimden (C), başka elektrot potansiyeli (E) kullanmak zorunluluğu ortaya çıkmaktadır (Jones, 2004).

Metallerin denge potansiyelleri ya da çözünme potansiyelleri tersinir bir referans elektrot aracılığıyla ölçülebilir. Bu aynı zamanda korozyon potansiyelidir (Üneri, 1998). Genel olarak çözülme potansiyelleri hidrojenin çözünme potansiyelinden küçük olan metaller sulu çözeltilerde hidrojen çıkışıyla çözünürler.

Metalin çözünme potansiyeli hidrojenden ne denli büyükse korozyon da o denli büyük olur. Bunlara örnek olarak kurşun, kalay, nikel, kobalt, talyum, kadmiyum, demir, krom, çinko, manganez, alüminyum, sodyum, seryum, potasyum, stronsiyum, berilyum ve lityum verilebilir.

Çözünme potansiyelleri hidrojenin çözünme potansiyellerinden küçük olan metaller hidrojen çıkışı ile korozyona uğramazlar fakat oksijen içeren çözeltiler içinde korozyona uğrayabilirler. Bu metaller antimon, bizmut, bakır ve gümüşdür. Çözünme potansiyeli oksijenin çözünme potansiyelinden küçük olan metaller, örneğin altın genel olarak sulu çözeltilerde korozyona uğramazlar.

Standart elektrot gerilimi ne kadar pozitifse aktiflik o denli söz konusudur. Çizelge 2.2.'de elde edilen değerler, 1 M madde miktarının 1 atm basınç altında Platin (Pt) gibi soy metal referans alınarak ölçülmüştür.

Çizelge 2.2. Standart elektrot potansiyel serisi

Elektrot	Elektrot Reaksiyonu	Standart Elektrot Potansiyeli (Oksidasyon), Volt
Na / Na ⁺	Na → Na ⁺ + e ⁻	+2,714
Mg / Mg ⁺²	Mg → Mg ⁺² + 2e ⁻	+2,363
Mn / Mn ⁺²	Mn → Mn ⁺² + 2e ⁻	+1,180
Al / Al ⁺³	Al → Al ⁺³ + 3e ⁻	+1,662
Zn / Zn ⁺²	Zn → Zn ⁺² + 2e ⁻	+0,763
Fe / Fe ⁺²	Fe → Fe ⁺² + 2e ⁻	+0,440
Pt / H ₂ / H ⁺	H ₂ → 2H ⁺ + 2e ⁻	0,000
Cu / Cu ⁺²	Cu → Cu ⁺² + 2e ⁻	-0,337
Hg / Hg ⁺²	Hg → Hg ⁺² + 2e ⁻	-0,780
Ag / Ag ⁺	Ag → Ag ⁺ + e ⁻	-0,799
Au / Au ⁺³	Au → Au ⁺³ + 3e ⁻	-1,500

Bir metal, elektrolit bir çözeltiye daldırıldığı anda yüksüzdür. Yani metalle elektrolit arasındaki potansiyel farkı ve elektriksel alan sıfırdır. Bu durum ara yüzeyin elektrokimyasal olarak dengede olduğunu göstermez.

Bir süre sonra metal yüzeyinde denge potansiyeli oluşur. Bu potansiyel tersinir bir referans elektrot vasıtasıyla ölçülebilir. Yukarıda bazı elementlerin potansiyeli verilmiştir (Crawford, 1978).

Metalin çözünme potansiyeli hidrojenden ne denli büyükse korozyon da o denli büyük olur. Çizelge 2.2. incelendiğinde aktif metal diye adlandırdığımız Li, Na ve Mg gibi elementlerin standart elektrot potansiyelleri diğerlerine nazaran daha yüksektir.

2.3.1 Potansiyel – pH diyagramları

Korozyon olayları, metallerin standart elektrot potansiyelleri dizisine göre beklediğimizden çok daha karışıktır. Bir metal için, çözünme potansiyellerine bakarak korozyona uğraması beklenen metalin korozyona uğramadığı ve tersine korozyona uğraması beklenen metalin korozyona uğramadığı görülebilir. Çünkü genel olarak bir metal korozyona uğradığı zaman çok çeşitli reaksiyonlar bir arada yürür. Böyle karışık olayları incelemek için en uygun yol grafiksel yöntemdir.

Aynı zamanda yürüyen kimyasal ya da elektrokimyasal reaksiyon verilerini bir arada incelemek olanaklıdır. Böylece elektrokimyasal denge grafikleri çizilebilir. Ordinatta elektrot potansiyelleri, apsiste ise ortamın pH değerlerinin bulunduğu bu diyagramlara Pourbaix diyagramları ya da potansiyel-pH diyagramları denir (Jones, 2004).

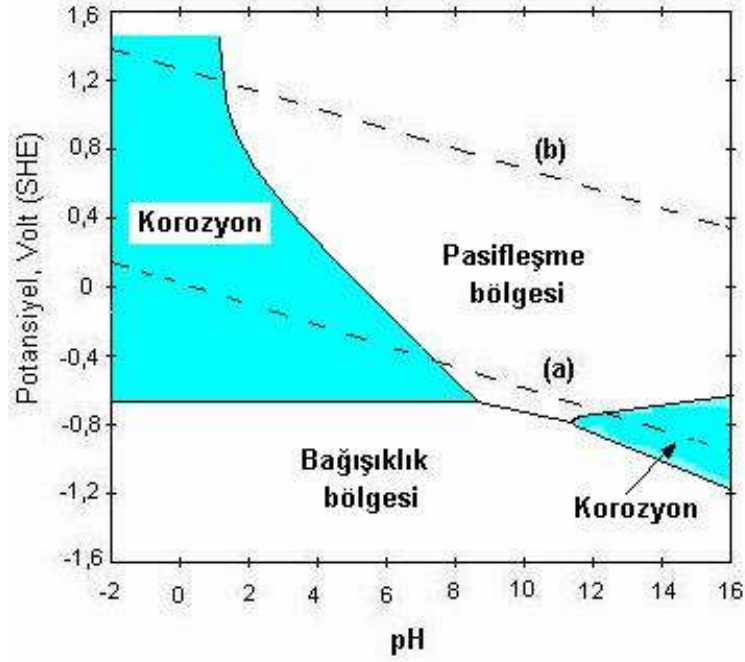
Pourbaix ve arkadaşları tarafından birçok elementlerin 25°C sıcaklığı için Pourbaix çizgileri çizilmiş ve Pourbaix Atlası adı altında yayınlanmıştır. Son zamanlarda yüksel sıcaklıkta yürüyen korozyon olaylarında yardımcı olması için yüksek sıcaklıklarda Pourbaix çizelgeleri geliştirme çabaları vardır (McNeil and Little, 1990).

Pourbaix çizgelerinde elektrokimyasal termodinamikten yararlanılmaktadır. Yani kimyasal termodinamik hesaplarında kullanılan basınç (P) ve derişime (C), ek olarak elektrot potansiyeli (E), veya elektromotor kuvvetten yararlanılmaktadır. Bu çizelgelerde söz konusu korozyon olayında ortamın pH'ı elektrot potansiyellerine karşı çizelgelere geçirilmiştir. Ayrıca korozyon sırasında iyonlara ayrışma varsa iyonlaşma sabiti, az çözünüyorsa onun çözünürlük sabitinden yararlanılmıştır.

Bir metalin sulu çözeltiler içinde korozyon bakımından aktif veya pasif halde olduğu, çözeltinin pH derecesi ve metalin çözelti içindeki elektrot potansiyeli grafiğe geçirilerek kesin şekilde belirlenebilir. İlk olarak Marcel Pourbaix tarafından ortaya konulan bu potansiyel – pH diyagramları Pourbaix Diyagramları olarak bilinir. Bu diyagramlar söz konusu olan ortamda olası kimyasal reaksiyonlar göz önüne alınarak her bir bileşenin kararlı halde olduğu bölgeler termodinamik yöntemlerle hesaplanarak belirlenmiştir (Doruk, 1971).

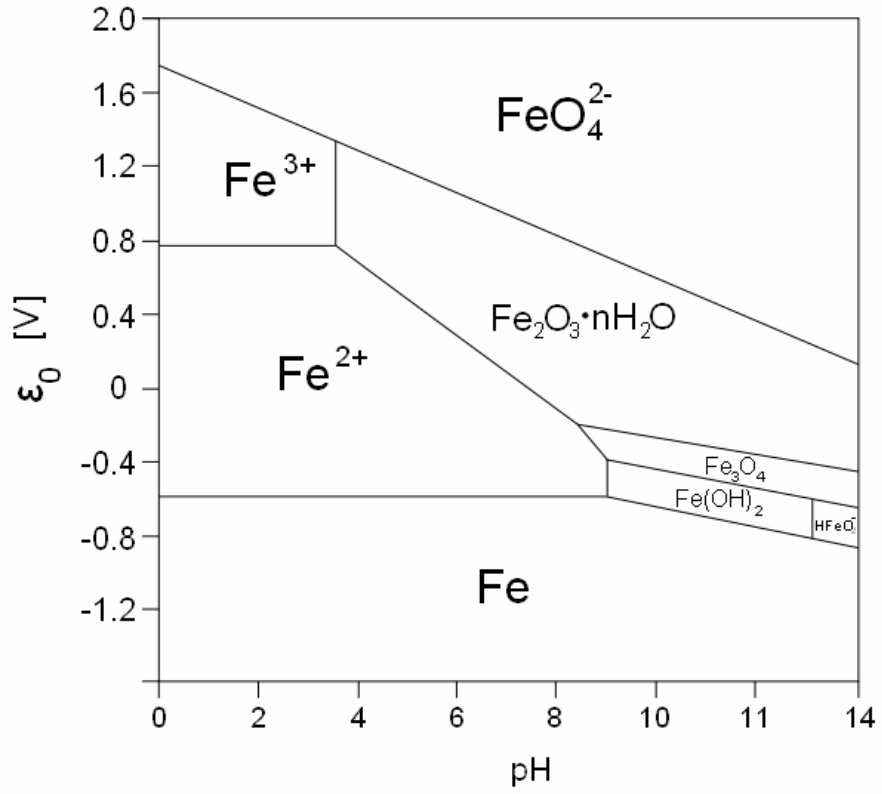
Pourbaix diyagramları, söz konusu olan metalin sulu çözeltiler içinde korozyona uğramadığı bölgeyi kesinlikle ortaya koyar. Metalin korozyona uğramasının mümkün olduğu bölgelerde ise, gerçekte korozyon olayı gözlenmeyebilir. Bu bölgelerde metal termodinamik olarak stabil halde değildir. Ancak korozyon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

Şekil 2.2.'de görüleceği gibi, diyagramda üç bölge söz konusudur. Metal bağımsızlık koşullarında ise korozyon olayından söz edilmez. Metalin pasif bölgede olduğu saptanmışsa korozyon olanaklıdır. Pasif bölgede korozyon hızı son derece az olduğu için, metalin korozyona uğramadığı kabul edilir (Pourbaix, 1973).

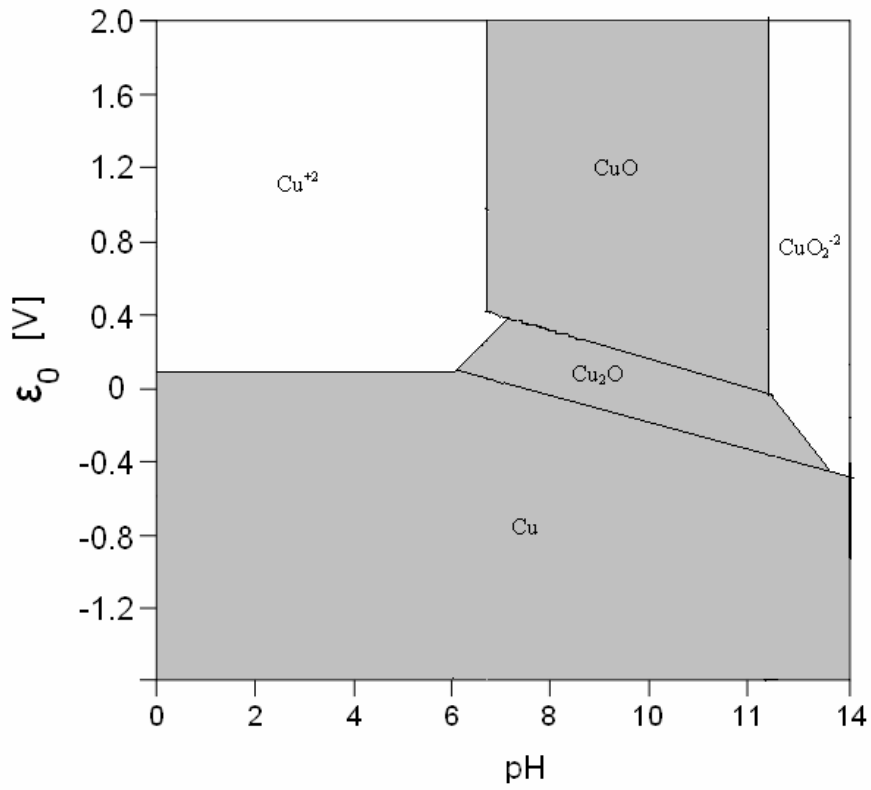


Şekil 2.2. Saf demirin sulu ortamda Pourbaix diyagramı

Potansiyel - pH diyagramları, metalin korunması için hangi potansiyel ve pH aralığında çalışılacağını, anodik veya katodik koruma imkânlarını verir. Şekil 2.3. ve şekil 2.4 te Fe ve Cu elementlerinin sulu sistemde Pourbaix diyagramları görülmektedir. Bu grafikler yardımıyla, hangi şartlarda ne tip bir reaksiyonun gerçekleşeceği önceden belirlenebilir. Bu diyagramlar su ile beraber sistemde mevcut diğer iyonlar, [örneğin klorür (Cl^-) ve sülfat (SO_4^{2-})] dikkate alınarak ta çizilebilir. Ayrıca termodinamik olarak kararlı olmayan fakat pratikte kararlı oldukları bilinen ara fazlarda dikkate alınarak geliştirilebilir. Bu şekilde uygulamaya daha yakın sonuçlar verebilecek bir diyagram elde edilir. Ancak Potansiyel -pH diyagramları metal bileşiklerinin koruyucu olup olmadıklarını söylemez. Reaksiyon hızını da bildirmezler (Pierre, 2006).



Şekil 2.3. 25 °C'de Fe-H₂O sistemi için Pourbaix diyagramı



Şekil 2.4. 25 °C'de Cu-H₂O sistemi için Pourbaix diyagramı

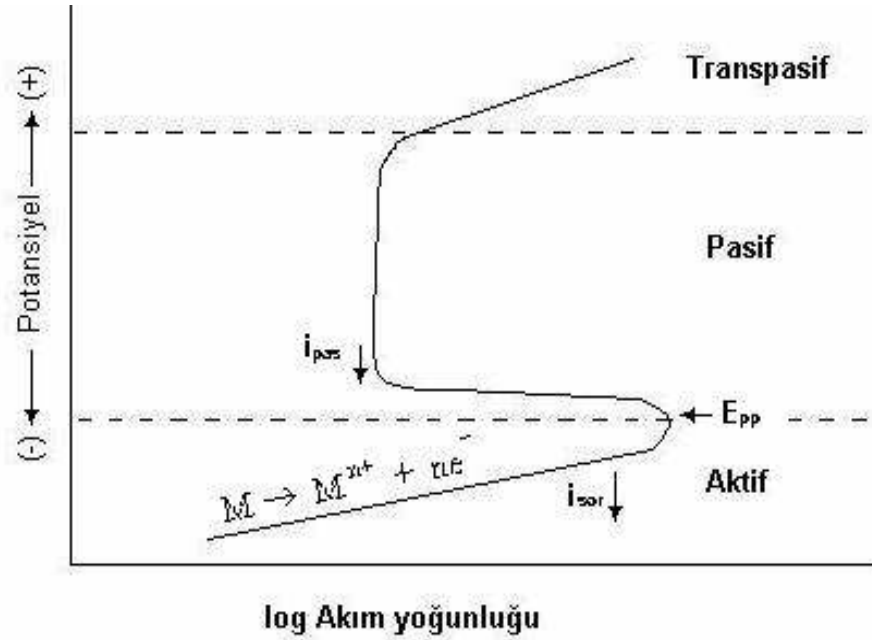
2.3.2. Pasifleşme

Pasifleşme, metalin korozif etkiden herhangi bir sebepten dolayı korunabilmesidir. Bu genelde metalin üzerinde bir tabakanın oluşmasından kaynaklanmaktadır.

Dış etkiden veya kendiliğinden, tabakada meydana gelebilecek en ufak bir kırınım korozyonun tekrar başlaması için yeterlidir. Pasifleşme özelliği olan bir metal anodik olarak polarize edilirse Şekil 2.5. 'te görülen biçimde polarizasyon eğrileri elde edilir. Şekilde, pasifleşme özelliği olan bir metalin havası giderilmiş bir asit çözeltisi içindeki anodik polarizasyon eğrisi şematik olarak verilmektedir. Şekilden görüldüğü üzere, başlangıçta denge potansiyelinden itibaren potansiyel artırıldıkça korozyon hızı da artmaktadır. Metalin korozyona uğramakta olduğu bölge aktif bölge olarak tanımlanır.

Metalin pasifleşme potansiyeli olan (E_{pp}) potansiyel değerine erişildiğinde, pasifleşme başlar ve bu noktadan sonra potansiyelin hafif bir artışıyla korozyon hızında ani bir düşme gözlenir. Korozyon hızı bir anda binde bir veya daha fazla düşer. Pasif hale erişildikten sonra, potansiyel anodik yönde artırılmaya devam edilirse, korozyon hızının artık değişmediği görülür. Bu durum metal yüzeyinde oluşan pasif tabaka kırılıncaya kadar devam eder.

Metalin korozyon hızının düşük bir değerde sabit kaldığı bu bölge pasif bölge olarak tanımlanır. Potansiyel pozitif yönde belli bir değere erişince pasif film kırılarak bozular. Pasif tabakanın bozulan noktalarında çukur tipi korozyon olayı başlar. Bu noktadan sonra korozyon hızında yeniden artış görülür. Böylece transpasif bölge başlamış olur.



Şekil 2.5. Pasifleşme özelliği olan bir metalin anodik polarizasyon eğrileri

Pasif bölgenin büyüklüğü metalin içinde bulunduğu ortam koşullarına göre değişir. Asitlik ve sıcaklık arttıkça pasif bölge gittikçe daralır. Buna paralel olarak pasif bölgenin korozyon hızında artış görülür.

Aktif bölgeden pasif bölgeye geçişte genellikle korozyon hızında $10^3 - 10^6$ kadar azalma gözlenir. Aktif bölgede metalin çözünerek korozyona uğradığı bilinmektedir. Pasif bölgede metal yüzeyinde gözle görülmeyen ince bir oksit katmanının oluştuğu ve bu katmanın oksitleyici özdeğin yüksekçe bir derişimine kadar metali koruyucu gücü ile koruduğuna inanılmaktadır. Yükseltgeyicinin yüksek derişimde veya yükseltgeme gücü yüksek olan ortamlarda bu koruyucu, katmanın parçalanarak metalin yeniden çözünmeğe başladığı gösterilmiştir (Altınöz, 1995).

Özetle, aktif-pasif-transpasif geçişi gösteren metaller orta ve yüksek yükseltgeyici gücü olan ortamlarda pasifleşirler. Çok yüksek yükseltgeme gücü olan ortamlarda bu gereçler korozyona karşı dirençlerini yitirirler. Metallerin pasiflik özelliklerinden korozyona karşı yeni koruma yöntemleri geliştirilmiştir.

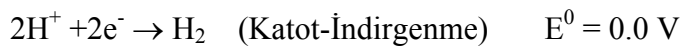
2.4. Korozyon ve Elektrokimyasal Kinetik

Korozyonun tespiti kadar, izlenmesi de çok önemlidir. Metalin bulunduğu ortamdaki nem miktarı, asitlik, baziklik, havanın, oksijenin ve suyun ortam tarafından geçirilebilme yeteneği, kaçak akım ve biyolojik organizmalar vb. ortamın direncine etki ederler. Korozyon hızı için ortamın iletkenliği çok önemlidir. Ortamdaki su ve tuz oranı arttıkça ortamın iletkenliği ve korozyon hızı artar.

Sıcaklık arttıkça iyon hareketi ve korozyon artar. Toprak sıcaklığı -50°C ile $+50^{\circ}\text{C}$ arasında değişir. Toprak 0°C 'de donar, iletkenlik ve korozyon azalır. Sıcaklığın sulu ortamda oksijen çözünürlüğünü azaltıcı etkisi de vardır. Fakat sıcaklığın iyon hareketini arttırarak korozyonu arttırması, oksijen çözünürlüğünü azaltarak korozyonu azaltma etkisine göre daha baskındır.

Korozyon olayının, hangi tepkimelerle yürüdüğünün bilinmesi, korozyon hızının belirlenmesi, izlenmesi ve önlenmesi konusunda büyük bir önem taşımaktadır. Bu bilgiler elektrokimyasal kinetikten faydalanarak belirlenir.

Korozyon mekanizmasındaki yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinden yararlanarak, oluşan elektrokimyasal düzeneğin potansiyeli ölçülerek genel ve doğru bilgiler edinebiliriz.



$$E^0_{\text{pil}} = E^0_{\text{Yükseltgenme}} + E^0_{\text{İndirgenme}}$$

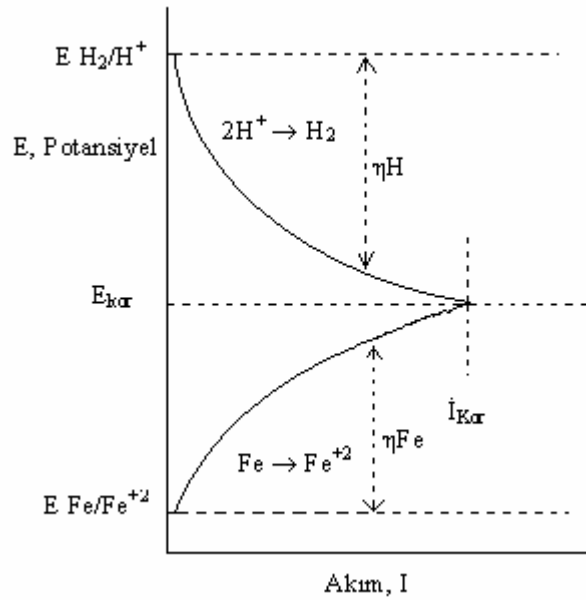
$$E^0_{\text{pil}} = 0.45 \text{ V}$$

Buradan hareketle Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) bulunarak;

$$\Delta G = -nFE^0_{\text{pil}} \quad (1)$$

Reaksiyonun kendiliğinden olup olmayacağı tespit edilmiş olur. Çünkü $\Delta G < 0$ olunca reaksiyon kendiliğinden yürür. Bu durumda, $E_{pil}^0 > 0$ olması da aynı genellemenin geçerli olmasını sağlayacaktır. $E_{pil}^0 < 0$ olunca, $\Delta G > 0$ olacak ve buda istemsiz bir reaksiyonu ifade eder (Bosich, 2002).

Devreye uygulanan direnç küçültülerek, korozyon reaksiyonunun hız ve potansiyeli ölçülebilir. Devreden akım geçerken ölçülen bu potansiyeller, denge durumunda ölçülen potansiyel değerlerinden farklıdır (Şekil 2.6.). Bu farklılığın nedeni polarizasyondur (Ulick, 2004).



Şekil 2.6. Asidik ortamda demir için potansiyel – akım eğrisi

Bir elektroda akım verildiğinde potansiyelin değişmesi elektrotun polarize olduğunu gösterir. Akım altındaki böyle bir elektrotun potansiyelinin (e_i), denge potansiyelinden (E_{kor}), sapmasına aşırı gerilim denir ve η ile gösterilir.

$$\eta = e_i - E_{kor} \quad (2)$$

Tersinir olmayan elektrot olaylarında yürüyen elektrokimyasal reaksiyonların incelenmesi için artık termodinamik ve elektrokimyasal termodinamik görüş yeterli

olmayıp daha çok kinetik görüşten yararlanılır. Korozyon hücrelerinde de elektrik akımı söz konusu olduğundan korozyon kinetik görüş altında incelenmesi çok yararlı olmuştur.

Korozyon sisteminin akımsız halde yüksek dirençli bir voltmetre ile ölçülen açık devre gerilimi, E_d ile gösterilmiştir. Derişimleri birbirine eşit CuSO_4 çözeltisi içine daldırılan bir bakır çubuk, ZnSO_4 çözeltisi içine daldırılan bir çinko çubuk gözenekli bir çeper ile ayrılıp ve Cu ve Zn elektrotlar iletken bir telle birbirleriyle birleştiğinde, denge gerilimi $E_d \approx 1.1$ volt okunur.

Cu ve Zn elektrotlar arasından uygun bir dış R direnci aracılığı ile hücrenin direnci azaltılırsa hücreden belirli bir büyüklükte I' akımı geçer ve voltmetre okunan değer düşer (ϵ). Hücrenin iç direnci " r " ile gösterilirse akım ve gerilim arasında aşağıdaki bağıntı yazılabilir (Ohm yasası).

$$\epsilon = I'(R+r) \quad (3)$$

Dış devre direnci mümkün oldukça küçültülürse, hücreden geçen akım en büyük değerine ulaşır (I_{\max}). Voltmetrede okunan gerilim (ϵ'') hücrenin iç direncine karşı gelen gerilim farklıdır ($\epsilon'' \approx I_{\max} \cdot r$). Bu durumda;

$$E_d = I_{\max} \cdot r + \eta_a'' + \eta_c'' \quad (4)$$

Bağıntı denklem (4) şeklinde yazılabilir. Metalin korozyon hızı I_{\max} ile doğru orantılı olarak artar. I_{\max} 'a korozyon akımı (I_{kor}) denir. Genelde $I_{\max} \cdot r$ büyüklüğü ($\eta_a'' + \eta_c''$) 'nin yanında, küçük olduğundan ihmal edilir. Korozyona uğrayan metalin gerilimi e_c'' ile e_a'' arasında bir değer alır. e_c'' ve e_a'' birbirlerine çok yakınlaşmış olduklarından çözünen metalin gerilimi oldukça kararlıdır. Bu gerilim korozyon gerilimi (E_{kor}) olarak tanımlanır (Hür, 2005).

2.5. Çelik Alaşımlarının Özellikleri ve Önemi

İnsanoğlunun yaradılışından kaynaklanan araştırmacı ruhu, malzemelerin fiziksel ve mekaniksel özelliklerini değiştirmek suretiyle, daha kullanışlı, ısıl işlemlere uygun, aşınma ve korozyonun etkilerine dayanıklı alaşımların ortaya çıkmasına olanak sağlamıştır.

Günümüzde modern binaların ve köprülerin, otomobillerin, gemilerin, uzay araçlarının, makinelerin, su-petrol boru hatlarının ve ev araçlarının yapılmasında çelik kullanılır. Yeryüzünde en çok kullanılan alaşım çeliktir. Çelik alaşımı üzerinde yapılan yeni çalışmalar ve geliştirilen yeni formlar çelik alaşımından kolay vazgeçilmeyeceğinin kanıtıdır.

Çelik olarak tanımlanan 8000'den fazla metal üretilmekte olup, bunların içerisinde 120 kadarı paslanmaz çelik olarak nitelendirilir. Bu sayılar bile, endüstri için konunun önemini açıklamada bir ölçek oluşturmaktadır (Serfiçeli, 2000).

2.5.1. Çeliğin özellikleri

Günümüzde, en çok kullanılan bir metal olan çeliği, tam olarak tanımlamak oldukça güçtür. Çünkü değişik amaçlara hizmet için oldukça fazla miktarlara varan çeşitliliği içerisinde ortak bir paydada birleşip kesin bir tanımlama yapmak güçtür. Ancak genel ve alaşım olarak yapısını oluşturan iki ana madde söz konusu edilerek bir tanımlamaya gitmek mümkündür. Bu iki temel maddeden biri demir, diğeri ise karbondur. Bu iki maddeyi bir birinden ayırmak çelik tanımlaması için olanaksızdır. Olaya bu açıdan bakıp kısa ve öz bir çelik tanıma yapılmak istenir ise; "çelik, demir ve karbon alaşımıdır" denilebilir (Sukhotin and Tereshchenko, 2005). Çelik metalik özelliklere sahiptir. Çelik alaşımını oluşturanlardan önemli elementlerden biri demir, diğeryse karbondur. Karbon miktarındaki çok küçük değişimler bile, çeliğin farklı özellikte olması için yeterlidir.

Çelik alaşımını sadece demir ve karbon ağırlıklı olarak düşündüğünüzde bile, çeşitliliği oldukça fazla bir alaşımla karşılaşsınız. Oysa endüstrinin ihtiyaçlarına cevap verecek şekilde çelik üretimi, alaşım içinde başka metal ve ametallerin ilavesini gerektirirler. Bu yönüyle de alaşıma ilave edilen her katkı maddesi, çeliğin özelliğinin değişmesine neden olur (Serfiçeli, 2000).

Uluslar arası düzeyde demir-çelik üretimi yapan 67 ülkeye ait veriler, Uluslararası Demir Çelik Endüstrisi tarafından, her yıl iki aylık dönemler halinde yayınlanmaktadır. Bu verilere göre, 1994 yılının toplam üretim yaklaşık 729 milyon ton, 1995 yılındaki 67 ülkenin toplam üretimi 749 milyon tondur. 1995 yılındaki üretim artışı %2.71 olmuştur. Ülkemizdeki üretim ise, 1994 yılında yaklaşık 12 milyon ton, 1995 yılında ise yine yaklaşık 13 milyon ton civarındadır.

Ülkemizin 1992 yılındaki çeliğe ait değerler ise, 170 kg üretime karşın 155 kg tüketim söz konusudur. Bu kişi başına düşen demir-çelik üretim ve tüketimine ait değerlerin ne anlama geldiğini, diğer ülke verileriyle karşılaştırdığımız takdirde daha rahat anlamak mümkündür. Örneğin kişi başına tüketim miktarları, Fransa'da 320 kg, İtalya'da 495 kg, Kore'de 506 kg, Almanya'da 540 kg, Rusya'da 577 kg, Japonya'da ise 802 kg dır.

2004 yılında, 20.4 milyon ton olan Ülkemizin ham çelik üretimi, 2005 yılında, % 2.4 oranında artışla, 20.9 milyon tona yükselmiştir. Söz konusu üretim rakamı ile Türkiye, 1.1 milyar tonluk dünya üretimini gerçekleştiren 67 ülke arasında 11., AB ülkeleri arasında ise 3. sıraya yükselmiştir (Demir-çelik üreticiler derneği, 2005).

2.5.2. Çeliğe, alaşım elementlerinin etkisi

Çelik, metaller içinde en geniş kullanım alanına sahip olanıdır. Çeliğin bu yönü, onun üretim miktarını artırmanın yanı sıra, bu üretime çeşitlilik katmıştır. Kullanım alanına göre alaşım içersine katılan metal ve ametaller çok farklı özellikte ve kalitede alaşımların oluşmasına olanak sağlar (Serfiçeli, 2000).

Basit karbonlu çeliklerde C arttıkça ve mukavemet yükselir, fakat süneklik azalır ve gevrekleşir. Sünekliği koruyarak mukavemeti arttırmak için alaşım elemanları katılır. En çok kullanılan alaşım elemanları Cr ve Ni'dir. Bunlardan başka Mn, Si, Mo..... gibi elemanlarda çelik üretiminde kullanılırlar.

Alaşımli çelikler alaşım elemanının miktarına göre ikiye ayrılır;

– Az alaşımli çelikler ($< \% 5$), bu tür çeliklerde alaşım elemanı $\% 5$ ' ten azdır. Genellikle yüksek mukavemetli yapı çeliği ve makine parçaları üretiminde elverişlidirler.

– Yüksek alaşımli çelikler ($\% 5 >$), alaşım elemanı $\% 5$ den fazladır. Özel amaçlarda kullanılır. Örneğin; $\% 18$ Cr / $\% 8$ Ni - Paslanmaz çelik, $\% 14$ Mn - Kayaları delmede, $\% 20$ den fazla Cr - Yüksek sıcaklığa dayanıklı kalıp çeliklerin üretiminde kullanılır. (Afyon Kocatepe Üniv, 2004)

Mangan

Oksit temizleyici özelliği nedeniyle çeliklerde daima belirli bir oranda bulunurlar. $\%0.8$ 'in altında mangan içeren çelikler 'mangan alaşımli çelik' olarak adlandırılır. Mangan Akma sınırını, çekme direncini, aşınmaya dayanıklılığını ve karbon oranı düşük olduğunda da çentik darbe direncini artırır. Karbonu da aynı oranda yüksek olması halinde kritik soğuma hızını düşürmek yoluyla sertleşme kabiliyetine yardımcı olur. $\% 0.8-3$ oranında mangan içeren çelikler ise 'mangan çeliği' olarak isimlendirilir.

Yüksek mangan miktarı çeliğin su alma kapasitesini arttırsa da bu etki vanadyum veya molibden ilavesiyle azaltılır. Yüksek manganlı çelikler hem darbeye hem de aşınmaya karşı dirençli olduklarından direncin önemli olduğundan parçaların yapımında tercih ediler.

Kükürt

Çelik içinde bulunması istenmeyen bir elementtir. Yine de bütün çelik alaşımlarında kükürt bulunmaktadır. En yüksek kükürt miktarı $\%0.06$ seviyesindedir.

Çelik içerisindeki yüksek mangan miktarı ile kükürt zararsız küresel mangan sülfür haline gelir. Ancak demir sülfür akıcılığı nedeniyle oluşan kristalleri sarmaya yöneldiğinden gevrek bir malzeme oluşumuna neden olarak dokuya zarar verir.

Fosfor

Çelik içerisindeki en büyük oranı %0.06 olmalıdır. Krom ve bakırla birlikte bulunduğu bazı oksitleyici gazlara karşı kimyasal dayanıklılığı artırır. Kömür ve kok vagonları daha çok fosforlu çelikten yapılır. Malzemenin homojenliğin geniş ölçüde bozarak çeliği gevrek hale getirir ve soğukta dökülme kabiliyetini kısıtlar.

Silisyum

Mangan gibi ergimiş çelik üzerinde oksit temizleyicidir. Oksijeni bağlayarak çeliğin karbonu ile reaksiyona girip karbondioksit oluşumunu önleyici bir etkiye sahiptir. Dökme çeliğin sıklığını artırır ve diğer elementlerin çökmesini önler. %0.5'ten fazla oranda olursa çekme direncini ve belirli koşullar altında akma sınırını yükseltir.

%1.5'ten fazla silisyum ilavesi ise çeliği aşınma dayanıklı kılar. Oranına kadar malzemenin soğuk ve sıcak direnci yükselir. Ancak böyle bir çelik numunesi 1080 °C'nin üstünde dövüldüğünde yüzey çatlaması gösterir. Bu etki nikel ilavesiyle önlenabilir.

Krom

Krom az miktarda (% 0.4'e kadar) olursa tavlanmış haldeki çeliğin çekme direncini artırır, akma sınırını azaltır. Daha yüksek krom oranları (% 0.8-1.0) sıcakla direnci çok artırır ve çeliği fazla ısıtmadan etkilemez hale getirir. Krom karbür oluşturduğundan karbonlu ve yüksek karbonlu çeliklerin işlenmesi zorlaşır. %1-1.5 oranının da krom içeren dökme çelikler sert ve aşınmaya dayanıklı olur.

Az miktarda daha krom, kritik soğuma sıcaklığını düşürür. % 1-6 oranında krom düşük karbonlu çeliklerin demir karbürlerini ayrıştırıp tane sınırlarını dağıtarak, basıncı sıcak hidrojene dirençli hale getirir. % 23'ten fazla krom ise çeliği korozyona karşı dayanıklı kılar.

Nikel

% 1-5 Ni bulunduran çeliklerin direnci azdır, sertleşmeye hassasiyeti arttırır. Çelik içerisinde % 3-5 oranında Ni bulunması 350 °C'ye kadar, sıcakta direnci ve akış sınırını yükseltir. Bu nedenle bu çelik türleri kazan yapımında kullanılır

Nikel kritik soğuma hızını düşürür, özellikle kromla birlikte tam sertleşme oluşturur. Daha yüksek nikel oranı korozyona karşı direncini arttırır. Nikel ve krom birlikte kullanıldığında iki element birbirinin olumsuz etkilerini giderir. Yüksek karbonlu çeliğe nikel eklenmesi önerilmez. Çünkü nikel karbürler oluşur ve bunlar da karasız olduğundan grafitte ayrılma eğilimi gösterirler. Eğer daha yüksek karbon oranı isteniyorsa mangan oranı arttırılmalıdır.

Bakır

% 0.5 oranında bakır yüksek soğuma ile çeliğin direncinde etkili olabilir. % 0.5'ten itibaren bakırlı çelikler 500 °C'nin üstünde ısıtılıp su vermekle kısmi su alırlar, % 1 bakır oranına kadar malzemenin soğuk ve sıcak direnci yükselir. Ancak böyle bir çelik numunesi 1080 °C'nin üstünde dövüldüğünde yüzey çatlaması gösterir. Bu etki nikel ilavesiyle önlenir.

Molibden

% 0.2-0.5 gibi düşük oranlarda bile molibden ilavesiyle kopma direnci yükselir. Taneyi inceltip sertleşmede kritik soğuma hızını arttırır. Isıya dayanıklı çeliklerde % 0.3-1.0 oranında Molibden ilavesi koruyucu üst kabuğu mekanik zorlamalara karşı dayanıklılık sağlar.

Alüminyum

Demir ve mangana bağlanmış oksijeni kendi üzerine çekerek oksijenin zararlı etkisini ortadan kaldırarak oksit temizleyici olarak görev yapar. Yoğrulmaya ve bazik maddelere karşı direnci arttırır ve soğukta kırılabilirliği azaltır. Krom – Silisyum - Molibden ateşe dayanıklı çeliklere alüminyum ilavesiyle sıkı dokulu koruyucu alüminyum oksit kabuğu oluşturularak dökülmeye karşı direnci yükseltilir.

Vanadyum

Ferro vanadyum alaşımlı özel bir çelik alaşımının oluşmasına neden olur. Çeliğin su alma kabiliyetini artırır. Ancak oranı çok sınırlı olmalıdır. (Yurt, 2000)

2.6. Pirinç Alaşımlarının Özellikleri ve Önemi

İnsanoğlu ateşi ilk bulduğundan bu yana metalleri kullanmaktadır. Gelişen ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla yeni metaller araştırma yolunu öğrenmiştir. İnsanoğlunun değişik metallere yaptığı ilk alaşım olarak, bronz örnek verilebilir. Bakır ile kalayı alaşım yaparak kullanan insanoğlu bu çağı, bronz çağı (M.Ö yaklaşık 2500) olarak adlandırmıştır.

Alaşımları meydana getiren kalay ve bakır metallerinin ergime derecesinin düşük olması, bronz yapımının ilk olmasına olanak sağlamıştır. Daha sonraki bin yıllarda daha değişik ihtiyaçlarını karşılayacak alaşımlar konusunda gelişmeler kaydetmiş olan insanoğlu, günümüzde neredeyse hiçbir metali saf olarak kullanmayacak hale gelmiştir.

Pirinç, bakır ve çinko alaşımlarının ortak adıdır. Oldukça sert ve kolay işlenebilen bir malzemedir ve çok eski tarihlerden beri kullanıla gelmiştir. Günümüzde vazgeçilmez alaşımların başında gelir. Pirinçte bakır oranı yüzde 60–90, çinko oranı ise yüzde 10–40 arasında değişir. Pirincin endüstride kullanımı, daha çok korozyon dayanımının iyi olması ve sarı renginden dolayı dekoratif görünümündedir. Ayrıca, elektrik armatürlerinde ve silah sanayinde mermi kartuşu olarak ve ince mekanikte yararlanır (Vernon, 2002).

2.6.1. Pirincin özellikleri

Pirinç bakırdan daha sert ve daha sağlamdır; bakır gibi aşınmaya ve paslanmaya karşı dayanıklıdır. Pirincin özellikleri içerdiği çinko oranına göre değişir. Çinko miktarı azaldıkça metal daha yumuşaklaşır ve kolayca dövülerek biçimlendirilebilir bir özellik kazanır; buna karşılık çinko oranı yüksek pirinçler daha sert ve kırılmandır.

Çinko oranı yüzde 10–15 oranı arasında değişen pirinçler kırmızı altın rengindedir; bunlar çok iyi dövülebilir; soğuk haldeyken biçimlendirilebilir, işlenebilir. Çinko oranı yüzde 30 olan pirinç altın rengindedir ve oldukça üstün özelliklere sahiptir. Bunlar sert olmakla birlikte gene de dövülerek işlenebilir, haddeden geçirilerek levha haline getirilebilir, tel çubuk ve boru halinde çekilebilir.

Sarı pirincin çinko oranı yüzde 40'tır. Bunlar daha sert ve dayanıklıdır, dövünerek işlenemez ama kalıplara dökülebilir ya da sıcak haldeyken ekstrüzyon yöntemiyle (belirli bir biçimdeki delikten zorla geçirilerek) ya da preslenerek biçimlendirilebilir (Temel Britannica Ans., 1993).

Pirincin çok değişik kullanım alanları vardır. Pirinç zor paslanan bir alaşımdır. Onun için makine yataklarının ve sürekli nem gören pompa ve makine parçalarının yapımına çok elverişlidir. Dişliler, pervane kanatları, buhar borunun bağlantı parçaları, valfler, vidalar ve başka pek çok makine parçası genellikle pirinçten yapılır. Pirinç çok iyi parlatılabilir ve bu nedenle de çaydanlık, tepsi, lamba, şamdan gibi bezemeli eşya yapımında kullanılır.

2.6.2. Alaşım elementlerinin özellikleri

Pirinç, bakıra çinko katılarak elde edilen sarı renkteki alaşımların genel ismidir. Pirinçte bulunabilen diğer bazı elementler, demir, alüminyum, mangan, arsenik, antimon ve fosfordur.

Pirinç genellikle elektrikli fırınlarda üretilir; bu fırınlarda sıcaklık ve erime koşulları titiz biçimde denetlenir. Önce bakır eritilir; daha sonra bu eriyiğe çinko külçeleri atılır; elde edilen alaşım kalıplara dökülerek yassı pirinç kütükleri elde edilir. Metalin iyi biçimlendirilebilmesi için döküm sonrasında soğumanın yavaş olması gerekir. Pirincin sağlamlığı, paslanmaya karşı dayanıklılığını artırmak ve bazı başka özel nitelikler kazandırmak için, alaşıma bazen az miktarda başka metaller, özellikle kurşun ve manganez katılır (Serfiçeli, 2000).

Kurşunlu pirinç: Alfa beta pirinç alaşımına, kurşun eklenmesiyle elde edilir. Kurşun içermesinden dolayı işlenebilirliği artmıştır. (kolay talaş kaldırma olanağı sağlamıştır.)

Düşük çinko alaşımli pirinç: 20% çinko içerip açık altın rengine sahiptir. Mükemmel sünek özelliğine sahip olup metal hortumları gibi esnek yerlerde tercih edilir.

Deniz mavisi pirinci: Amiral pirincine yakındır, 40% çinko ve 1% kalay içerir.

Kırmızı pirinç: CuZnSn alaşımı için verilen amerikan terimidir. Ayrıca silah metali olarak da adlandırılır.

Beyaz pirinç: 50% çinko içerir ve genel kullanım için çok kırılımandır.

Sarı pirinç: 33% çinko içeren alaşımlar için verilen amerikan terimidir.

Alfa Pirinç : (Pirincin kralı olarak da adlandırılır): %35'den az çinko içerir, eriyebilme özelliğine sahiptir. Soğuk, işlenebilir ve dövülebilir.

Amiral Pirinç: 30% çinko ve 1% kalay ihtiva eder. Kalay çinkosuzlaşma tepkimesini engellemeye yardımcı olan bir elementtir. Kalaylı pirinçler ise deniz suyunun korozif etkisine karşı dayanıklıdır.

Alfa-Beta Pirinci: İki fazlı pirinç olarak da adlandırılır. 35–45 % çinko ihtiva eder ve sıcak işlemeye uygundur. Hem alfa hem beta fazı içerir; beta fazı şekil merkezli kristal yapıya sahip olup alfa fazından daha sert ve güçlüdür. Alfa-beta pirinçleri genellikle sıcak işleme tabi tutulur.

Alüminyum bazlı pirinç: Alüminyum korozyon dayanıklılığını arttırıcı olarak katkı sağlar.

Beta pirinç: 45–50 % çinko ihtiva eder, sadece sıcak olarak işlem görür ve daha sert, güçlü olmasıyla döküm için uygundur.

Ortak pirinç veya perçin pirinci: 37% çinko içerir, maliyeti ucuz ve soğuk işlemeye uygundur.

Yüksek bakır oranlı pirinç: 65% bakır ve 35% çinko içerir, yüksek çekme kuvvetine sahip olup yay, cıvata ve perçin yapımında yaygın olarak kullanılır. (Eng. Designer, 2004)

Pirinç içersindeki çinko oranı, son derece önemlidir. Bu oran hem metalin mukavemetine hem de korozyon hızına etki etmektedir. Çizelge 2.3. 'te İsveç'te kırsal ortamda, deniz suyunda ve şehir ortamında yedi yıl süren zaman zarfı sonunda, kütle kaybı yöntemiyle bulunan değerler gösterilmiştir (The Hendrix Group, 2003).

Çizelge 2.3. Bakır, α –pirinç ve α, β – pirinç alaşımının yedi yıl süreyle çeşitli ortamlarda yapılan atmosferik korozyon etkisi test sonuçları

Ortam	Numune	Zn Oranı (%)	Etki (mm/yıl)
Kırsal	Bakır	-	0.6
	α –pirinç	28	0.4
	α, β – pirinç	40	0.3
Deniz suyu	Bakır	-	0.8
	α –pirinç	28	0.7
	α, β – pirinç	40	0.7
Şehir	Bakır	-	1.0
	α – pirinç	28	1.3
	α, β – pirinç	40	1.8

Galvanik seriye bakıldığında, çinkonun bakır elementine göre çok daha aktif olduğu görülecektir. Çinko miktarındaki artış, çizelge 2.3.'te görüleceği üzere korozyon hızını arttırmıştır. Ama bu artış doğrusu çok da fazla değildir. Bunun nedeni bakır oranının alaşım içerisinde fazla olması ve yüzeyde Cu_2O tabakasının hemen oluşmasıdır.

Deniz suyu sistemlerinde en çok kullanılan amiral pirinç, alüminyum katkılı pirinç, 90/10 bakır- nikel katkılı pirinç ve 70/30 bakır- nikel alaşımları çizelge 2.4.'te görüldüğü gibi erozyon korozyonuna dayanımları gösterilmektedir. Pirinç alaşımına katılan her element kendisine ait özellikleri bu yeni alaşıma taşımaktadır.

Çizelge 2.4. Farklı pirinç alaşımlarının, deniz suyu etkisiyle oluşan erozyon korozyonu değerler sonuçları

Alaşım	Max. Su Hızı (m/s)
Amiral Pirinç	3.0
Alüminyum Katkılı Pirinç	4.0
90/10 Bakır -Nikel Katkılı Pirinç	3.5
70/30 Bakır -Nikel Katkılı Pirinç	4.5

Yapılan çalışmada görüleceği gibi en iyi mukavemeti 70/30 bakır- nikel katkılı alaşım vermiştir. Eğer deniz suyunda kirlilik söz konusu (sülfür gibi) olsaydı bambaşka bir durum gözlenirdi. Yapılan çalışmalar bu durumda alüminyum katkılı pirincin daha dayanıklı olacağını göstermiştir. Fakat temiz su veya oksijen oranının fazla olduğu sistemlerinde, alüminyum katkılı pirinç alaşımlarında çukur korozyonunun oluşum hızı diğerlerine nazaran daha fazladır (The Hendrix Group, 2003).

70/30 bakır –nikel katkılı alaşım, diğer alaşımlara göre daha iyi mukavemet göstermiştir. Ama maliyet hesaplaması yapıldığında ortada büyük bir farklılık olduğu görülecektir. Çizelge 2.5.'te pirinç içersine en çok katılan metallerin (Madencilik Bülteni, 2007) fiyatları verilmiştir. Şüphesiz gerektiğinde en uzun ömürlü materyal seçilmelidir. Ama mühendislik hesaplamaları yanında kimyacılar çok şey düşmektedir. Ortamın iyi analiz edilip, anlaşılması çok daha önemlidir.

Çizelge 2.5. Bazı metallerin fiyatları

Ortalama Fiyat	Al \$/ton	Cu \$/ton	Pb \$/ton	Ni \$/ton	Sn \$/ton	Zn \$/ton	Au \$/ons	Ag \$/ons
Temmuz-2007	2775	8090	3035	33400	14175	3589	667.00	13.10

2.7. Deniz Suyunda Korozyon

İletkenliği oldukça yüksek olan deniz suyu, temas ettiği metal yapılar için şiddetli korozif bir ortam oluşturur. Deniz ticaret sektörü, diğer ticari sektörlerle nazaran azımsamayacak bir paya sahiptir. Kara taşımaya göre maliyeti daha yüksektir. Çünkü gemilerin yapım ve bakım maliyetleri son derece fazladır. Bir gemi bakım ve onarımı iyi yapılmadığı takdirde 15 yıl gibi kısa sürede grostonluk bir hurda haline gelir.

Son dönemlerde revaçta olan petrol ve doğal gaz hatları da aynı durumdadır. Savaş gemileri, uçak gemileri ve denizaltılar gibi çok pahalı yatırımlar da göz önüne alındığında deniz suyunun korozitif etkinliği büyük bir önem kazanmaktadır.

2.7.1. Deniz suyunda korozyona dair literatür çalışması

Chase, (1991); “18Cr – 3Ni – 12Mn çeliğinin deniz suyu içerisinde tane sınırları ve tane içi korozyonu” çalışmasıyla, sözü edilen çelik türünün normal sıcaklıktaki deniz suyunda şiddetli korozyona uğradığı, korozyonun kesilmiş kenarlarda başlayarak tane sınırlar ve tane içlerine yayıldığı görülmüştür. Bu makale ile deniz suyunda korozyona uğramış numunelerin mikro yapıları üzerinde yapılan incelemeleri içermektedir.

Rhodes, (1996); “Petrol ve gaz endüstrisi için korozyona dayanıklı alaşımların geliştirilmesi” çalışmasıyla, petrol ve gaz endüstrisinde korozyona dayanıklı alaşımların kullanılması, 1970’li yıllarda başlamıştır. Bu makalede, bu alanda kaydedilen

gelişmeler gözden geçirilmekte, ekonomik avantajlar, imalat özellikleri ve riskleri tartışılmaktadır. Gelecekte beklenen gelişmeler üzerinde durulmaktadır.

Craing, (1996); “Petrol/su Sistemlerinde Korozyon” çalışmasıyla, petrol endüstrisinde petrol/su sistemlerinde korozyon, henüz tam olarak çözüme kavuşturulamamış bir sorun olarak sürmektedir. Bu makalede, su-petrol oranına göre çelik malzemedeki korozyon mekanizması incelenmektedir. Ni ve Cr alaşımlı çeliklerin korozyona karşı daha iyi mukavemet gösterdikleri tespit edilmiştir.

Apicella, et al., (1996); “Polimer Kapsül Yöntemi ile Deniz İçi Yapıların Onarımı”: çalışmasıyla, son yıllarda deniz içi beton ve çelik yapıların onarılması ve korunması ile ilgili yeni yöntemlerden söz etmiştir. Bu yöntemler uygulama açısından kolay olmakta ve uzun süre bakım-onarım gerektirmemektedir. Bu makalede, su sıçrama bölgesinde, polimer kapsül yöntemi ile koruma ve tamir uygulaması ile ilgili örnek olaylar tartışılmaktadır. Metallerin polimerlerle kaplanarak özellikle deniz suyu gibi korozif çevrelerden korunabileceği deneysel olarak ispatlanmıştır.

Han, et al., (2000); “Cu-Al alaşımlarının denizcilik sektöründeki yeri” çalışmalarıyla, Cu- Al alaşımlarının denizcilik sektörü için kullanılabilir en iyi ürünler olduğunu yapılan X-ray ve SEM çalışmasıyla belirtilmiştir. Kullanılan örneklerde Al miktarındaki artış korozyona karşı mukavemeti arttırdığı gözlemlenmiştir.

Osman, (2001); “Alüminyum – Pirinç metallerine %3,5 NaCl ve deniz suyunda İnhibitörlerin etkisi” çalışmasıyla, SDBS, DPh(EO)9, ve LAPACl şeklinde kotlanan ticari inhibitörler, %3,5 NaCl ve deniz suyundan oluşmuş düzeneklerde ayrı ayrı kullanılmıştır. İnhibitörsüz ilk ölçümlerde deniz suyu sisteminde korozyonun daha hızlı ilerlediği gözlemlenmiştir. Her iki sistemde de inhibitörlerin etkinlik sıralanması SDBS >LAPACl >DPh(EO)9 şeklinde olmuştur.

Aramaki, (2001); “Bazı inhibitörlerin havalandırılmamış 0,5 M klorürlü ortamda çinko metaline inhibitör etkisi” çalışmasıyla, 0,5 M klorürlü ve havalandırılmamış ortamda çinko metaline sodium benzoate, N-dodekanolsarkosinat ve sodyum S-okta-3-tiyopropinat, 1,2,3-benzotriazol bileşiklerinin inhibitör etkisi araştırılmıştır. Tafel polarizasyon yöntemi kullanılarak, deney sonunda numunelerin yüzey analizleri X-ray ile incelenmiştir. 1,2,3-benzotriazol bileşiğinin inhibitör olarak daha etkili olduğu görülmüştür.

Nagiub and Mansfeld, (2001); “Klorürlü ortamda pirincin EIS ve ENA yöntemleriyle korozyon inhibitör etkinliğinin hesaplanması” çalışmalarıyla, %3 lük NaCl ortamında, EIS ve ENA yöntemleri kullanılarak Benzotriazol, glukonik asit ve fosforik asidin sodyum tuzları inhibitör olarak kullanılmıştır. En fazla etkinlik benzotriazol gösterirken, fosforik asidin sodyum tuzunun iyi bir inhibitör olmadığı gözlemlenmiştir. Glukonik asidin sodyum tuzu ancak 0,01 M kullanıldığında etkinlik gösterdiği saptanmıştır.

Palraj et al., (2002); “Mandapam suyunda 60/40 pirinç metalinin korozyon davranışları” çalışmalarıyla, Hindistan da bulunan Mandapam sularında 60/40 alaşımlı pirinç metalinin korozyon davranışları incelenmiştir. Korozyon hızı, ağırlık azalması yöntemi ve X-ray analiz deneyleri yapılmıştır. Bir yıl süren bir çalışmanın neticesinde muson yağmurlarının bu numunelere etkisi de ayrıca araştırılmıştır.

Kear, et al., (2004); “Saf bakırın klorürlü ortamda elektrokimyasal korozyonuna kritik bir bakış” çalışmalarıyla, klorürlü ortamda saf bakırın korozyon mekanizması incelenmiş ve anot ve katotta nasıl bir reaksiyon gerçekleştiği belirtilmiştir.

Zhang, et al., (2004); “Bakırın klorürlü ortamda, bis-(1-benzotriazolmetilen) - (2,5-thiadiazol)-disulfit bileşiklerinin inhibitör etkisi” çalışmalarıyla, Potensiyodinamik polarizasyon yöntemi kullanılarak bis-(1-benzotriazolmetilen) - (2,5-thiadiazol)-disulfit bileşiğinin hem anodik hem de katodik inhibitör olduğu saptanmıştır. İnhibitörün metallin yüzeyinde Cu(I) iyonlarıyla etkileşmeye girerek kompleks yaptığı belirlenmiştir.

Ravichandran, et al., (2004); “Benzotriazol türevlerinin klorürlü ortamda pirincin korozyonuna etkisi” çalışmalarıyla, benzotriazol (BTA), N-[1-(benzotriazol-1-yl)metil]anilin (BTMA) ve 1-hidroksi metil benzotriazol (HBTA) bileşikleri klorürlü ortamda pirinç üzerinde denenmiştir. Deneylein sonunda, Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) kullanılarak numunelerin yüzeyleri incelenmiştir. Elde edilen veriler, inhibitör etkinliğinin bileşikler arasında HBTA > BTMA > BTA şeklinde olduğunu göstermiştir.

Rahmouni, et al., (2005); “Bakırın sülfürle kirletilmiş %3 lük NaCl çözeltisi içerisinde korozyonu” çalışmalarıyla, bakırın sülfür miktarındaki artışa bağılı olarak korozyonu EIS ve tafel polarizasyon yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Ravichandran and Rajendran, (2005); “Pirinç metaline yapay deniz suyunda bazı inhibitörlerin etkisi” çalışmalarıyla, N,Ndibenzotriazol-1-ylmethylaminomethane (DBMM) ve 3-hydroxypropyl benzotriazole (HPBT) bileşiklerinin pirinç metali üzerine inhibitör etkisi araştırılmıştır.

Asan, et al.,(2005); “Klorürlü ortamda 2-[(E)-pyridin-2-ylimino)methyl]]phenol ve 2-[(pyridin-2-ylamino)methyl]phenol, bileşiklerinin pirinç üzerinde inhibitör etkisi” çalışmalarıyla, tafel polarizasyon ve EIS yöntemleri kullanılarak iki inhibitör test edilmiştir. Kullanılan iki inhibitörün de metali çok iyi koruduğı (birbirine çok yakın değerler) belirlenmiştir.

Wharton, et al., (2005); “Ni-Al Bronz’un deniz suyunda korozyonu” çalışmalarıyla, Ni-Al ve bronz alaşımlarının denizcilik sektöründe korozyon hızlarının çok düşük olduğu için yaygın olarak kullanıldığını belirtilmişlerdir. Bu alaşımlar EIS ve lineer polarizasyon yöntemleriyle test edilerek bu ispatlanmıştır.

Mamas, et al., (2005); “Benzotriazolün pirinç metalinin korozyonuna etkisi” çalışmalarıyla, 0,1 M NaCl çözeltisi içerisinde pirinç metalinin korozyon davranışlarına benzotriazol bileşiğinin inhibitör etkisi Potasyodinamik polarizasyon eğriler kullanılarak açıklanmıştır. Bakır ve pirinç metalinin klorürlü ortamda benzer

elektrokimyasal özellik gösterdikleri saptanmıştır. Benzotriazol, yüksek derişimde kullanıldığında anodik inhibitör etkisi gösterdiği belirlenmiştir.

Gupta and Singh, (2006); “poly(N-hexadecylaniline)/docosanol bileşğinin deniz suyunda bakır metali üzerinde inhibitör etkisi” çalışmalarıyla inhibitörün metali nasıl bir mekanizma ile koruduğı tartışılmıştır. Potasyodinamik polarizasyon eğrileri ve son olarak yüzey analizleri (SEM) yapılarak, kullanılan inhibitörün metali son derece iyi koruduğı gözlemlenmiştir.

Sinyavskii and Klinin, (2005); “Denizcilik malzemelerinde korozyon ve alüminyum alaşımlarının bileşimlerine göre korunması” çalışmalarıyla denizcilik sektöründe çok kullanılan alüminyum alaşımları 10 yıllık uzun bir zaman diliminde incelenmiştir. Kuzey Karolanya, İskoçya ve İngiltere kıyılarına yerleştirilen numunelerde çukur korozyonları ölçülmüştür. Bu farklı bölgelerdeki deniz sularının bileşimi göz önünde tutularak, 5052 (AMr2) ticari isimli alüminyum alaşımının daha kullanışlı ve korozyona karşı daha dayanıklı malzeme olduğu tespit edilmiştir.

Santos, et al., (2006); “Pirinç metalinin doğal ve yapay deniz sularında korozyonu” çalışmalarıyla, Portekiz de bulunan Ericeria sahilinde ve laboratuvarında iki ayrı korozyon ölçme düzeneğı oluşturmuşlardır. 1 hafta, 1-3-6 ay olmak üzere belirlenen ölçümler alınmıştır. X-ray analizi ve yüzey analizleri yapılarak doğal suda pirinç metalinin daha çok korozyona uğradığı tespit edilmiştir. Buna neden olarak çözelti içersinde çözülen oksijen miktarının fazlalığı gösterilmektedir.

Habib and Angew, (2007); “Al-Pirinç alaşımının doğal deniz suyunda elektrokimyasal davranışları” çalışmalarıyla, sülfür veya diğer kimyasallarla kirlenmiş deniz suyu ile kirlenmemiş deniz suyu arasında, Al-pirinç alaşımlarının elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. İnceleme esnasında ortam karıştırılarak ta bir farklılığın olup olmayacağı gözlemlenmiştir. Rotasyon diski için 3 ms dönme hızı kritik hız değeri olduğu bulunmuştur. Bu hızın üstünde korozyon hızında artış gözlemlenmiştir.

Vasanth, (2007); “Savaş gemilerinde inhibitörlerle korozyonu önleme” çalışmasıyla ikinci dünya savaşından günümüze kadar savaş gemilerinde bir şekilde kullanılan inhibitörlerden söz edilmiştir. Amin-asitlerin ve amonyum nitritlerin yağa katılarak kullanıldığı, diizopropil amonyum nitrit bileşiğinin ise roketlerin iç gövdelerinde kullanıldığı belirtilmiştir. Çalışmada deniz suyuna karşı metal aksamaların diisopropil, diisobutil ve disiklohegzil amonyum nitrat bileşiklerinin koruyucu bir tabaka oluşturularak kullanılabileceğini belirtmiştir.

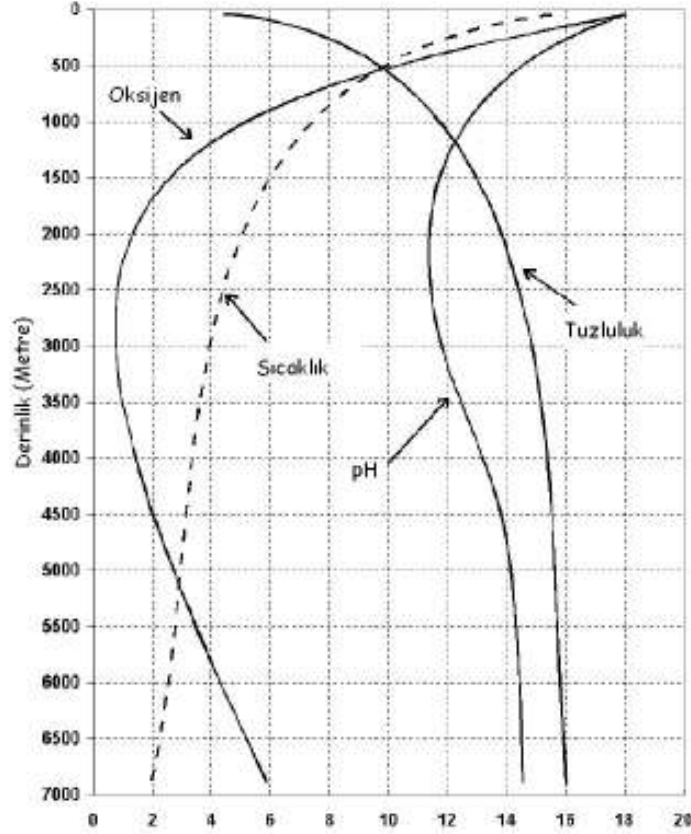
2.7.2. Deniz suyunda korozyonu etkileyen faktörler

Deniz suyunun etkisiyle korozyona uğrayan bir metalin, korozyon mekanizması çeşitli değişkenlere bağlıdır. Bu değişkenlerin çok az miktarda değişmesi bile korozyon mekanizmasını, dolayısıyla korozyon hızını değiştirmektedir. Deniz suyunun stokiometrik bileşimi, içerdiği oksijen miktarı, ortamın sıcaklığı, pH değeri ve suyun akış hızı gibi önemli parametreler korozyon mekanizmasının tespitinde kullanılmaktadır. Şekil 1.7. 'de sözü edilen bazı değişkenlerin, derinliğe bağlı nasıl değiştiği gösterilmektedir.

Deniz suyunda bulunana tuzlar, çözünen gazlar ve yaşayan biyo-organizmalar korozyonu genel olarak kimyasal, fiziksel ve biyolojik etkiler şeklinde (çizelge 2.6.) sınıflandırmamızı sağlamaktadır (Sukhotin and Tereshchenko, 2005).

Çizelge 2.6. Deniz suyunda korozyona etki eden faktörler

Kimyasal	Fiziksel	Biyolojik
*Çözünmüş gazlar *Tuzluluk *pH *Çözünmüş iyonlar	*Suyun akış hızı *Sıcaklık *Basınç	Deniz suyundaki bitkisel ve hayvansal yaşam



Şekil 2.7. Pasifik okyanusunda, tuzluluk, pH, sıcaklık ve oksijen değerlerinin derinliğe bağlı olarak değişimi
(Ölçek 1 değeri; 1 °C, 0.333 ppm, x 0.1 + 6.4 pH, x 0.1 +33 gr/kg tuzluluk)

2.7.2.1. Deniz suyunda bulunan iyonların cinsi

Deniz suyunda bütün elementler değişik oranda bulunurken, genelde çözünen bileşenlerin büyük bir bölümü basit iyonlardan ziyade iyon çiftleri ve kompleksler halinde bulunur. Deniz suyu içinde bulunan iyonların kütesel olarak yarısı klorür iyonudur. Deniz suyunun yaklaşık iyonik bileşimi Çizelge 2.7.'de verilmektedir.

Deniz suyu içinde bulunan tuzların yaklaşık %70'ini sodyum klorür oluşturur. İyon olarak da en çok klorür iyonu bulunur. Ancak stokiyometrik olarak deniz suyu içinde bulunan bileşikler Çizelge 2.8. 'de verildiği gibi kabul edilebilir.

Çizelge 2.7. Deniz suyunun iyonik bileşimi ($d=1.023 \text{ g/cm}^3$)

Katyollar	g/kg	Anyollar	g/kg
Na^+	10,77	Cl^-	19,35
Mg^{+2}	1,29	SO_4^{-2}	2,71
Ca^{+2}	0,41	HCO_3^-	0,14
K^+	0,40	Br^-	0,07
Sr^+	0,01	B(OH)_3^{-2}	0,03
Toplam	12,88	Toplam	22,30

Çizelge 2.8. Deniz suyunun yaklaşık stokiyometrik bileşimi

Tuz	Derişim, g/l
NaCl	24,53
MgCl_2	5,20
Na_2SO_4	4,09
CaCl_2	1,16
KCl	0,695
NaHCO_3	0,201
KBr	0,101
H_3BO_3	0,027
SrCl_2	0,025
Diğerleri	0,002

Açık denizlerde toplam çözünmüş tuz derişimi 32–36 g tuz/kg deniz suyu arasında değişir. Kapalı denizlerde ve tropikal bölgelerde tuzluluk biraz daha yüksektir. Örneğin, Ege denizinin tuzluluğu 39 g/kg dır. Buna karşılık Karadeniz ve Baltık denizi gibi bol nehir suları ile beslenen denizlerde tuzluluk çok azalır (Yalçın, 2005).

2.7.2.2. Deniz suyunda bulunan oksijen miktarı

Korozyonu etkileyen en önemli parametre şüphesiz ortamdaki çözülmüş oksijen miktarıdır. Ama deniz suyunda çözülmüş daha pek çok gaz vardır. Çizelge 2.9. 'da bunlardan bazıları gösterilmektedir (Report of the Royal Society, 2005).

Çizelge 2.9. Deniz suyunda çözülmüş bazı gazlar

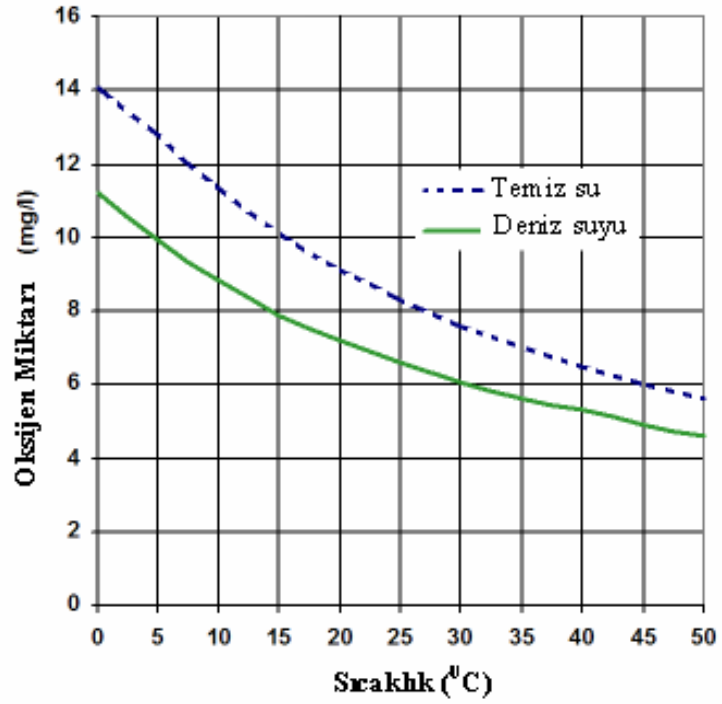
Gaz molekülleri	% Atmosferde	% Deniz suyunun yüzeyinde	ml/litre Deniz suyunda
Azot (N ₂)	78%	47.5%	10
Oksijen O ₂	21%	36.0%	5
Karbondiyoksit (CO ₂)	0.03%	15.1%	40
Argon	1%	1.4%	-

Deniz suyu içinde bulunan çeliğin korozyon hızı doğrudan çözülmüş oksijen derişimine bağlıdır. Deniz suyu içinde yürüyen korozyon olaylarında katot reaksiyonu yalnızca çözülmüş oksijenin indirgenmesi ile yürür. Yani korozyon hızı metal yüzeyine oksijen difüzyon hızının kontrolü altındadır. Bakırın su içersindeki oksijen miktarına göre korozyon hızı şekil 2.9. 'da verilmiştir (Maughan, 2000).

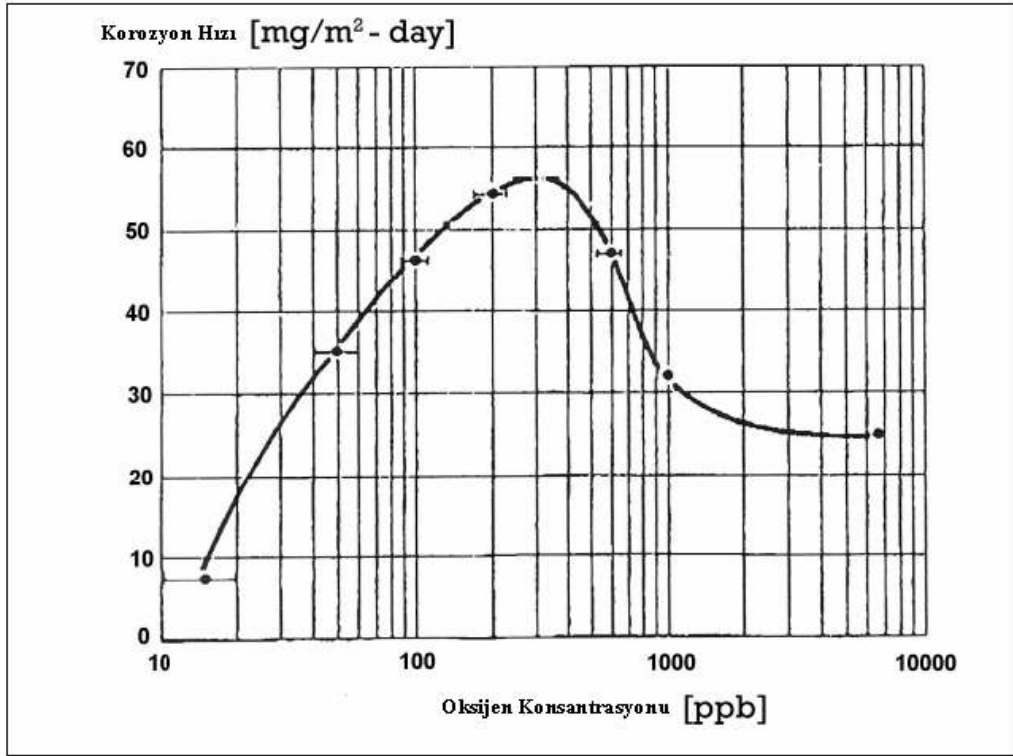
Oksijenin kaynağı atmosferdir. Bu nedenle yüzeyde maksimum olan oksijen derişimi derinlere gidildikçe azalır. Deniz suyu içinde oksijenin çözümlülük derecesi çözülmüş tuz derişimine ve suyun sıcaklığına da bağlıdır. Çizelge 2.10.'da oksijenin sudaki çözümlülüğünün, sıcaklık ve tuz derişimine bağlı değışimi gösterilmektedir. Şekil 2.8. 'de ise deniz suyundaki oksijen miktarı, temiz suyla kıyaslanmıştır (Uhling, 2006).

Çizelge 2.10. Oksijen çözünürlüğünün sıcaklık ve tuzluluğa bağlılığı

T (°C) %Tuz	Oksijenin sudaki çözünürlüğü, ml/l					
	0 g/kg	8 g/kg	16 g/kg	24 g/kg	31 k/kg	36 g/kg
0	10.22	9.70	9.19	8.70	8.27	7.99
10	7.89	7.52	7.14	6.79	6.48	6.28
15	7.05	6.72	6.40	6.10	5.83	5.65
20	6.35	6.07	5.79	5.52	5.29	5.14
25	5.77	5.52	5.27	5.04	4.84	4.70
30	5.28	5.06	4.84	4.63	4.45	4.33



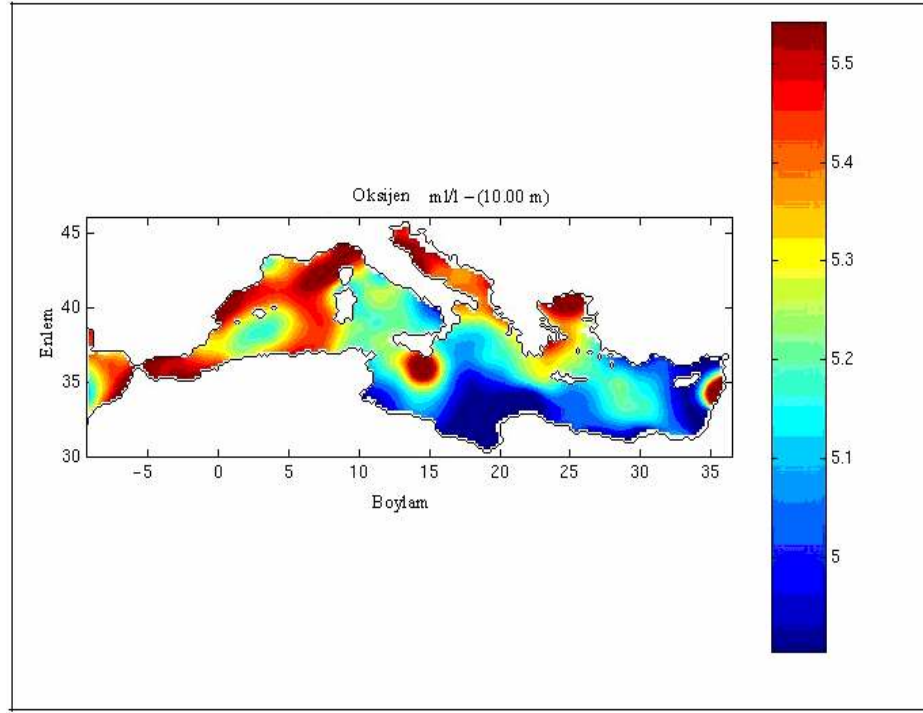
Şekil 2.8. Oksijen miktarının sıcaklığa bağlı olarak, deniz suyunda ve temiz suda değişimi



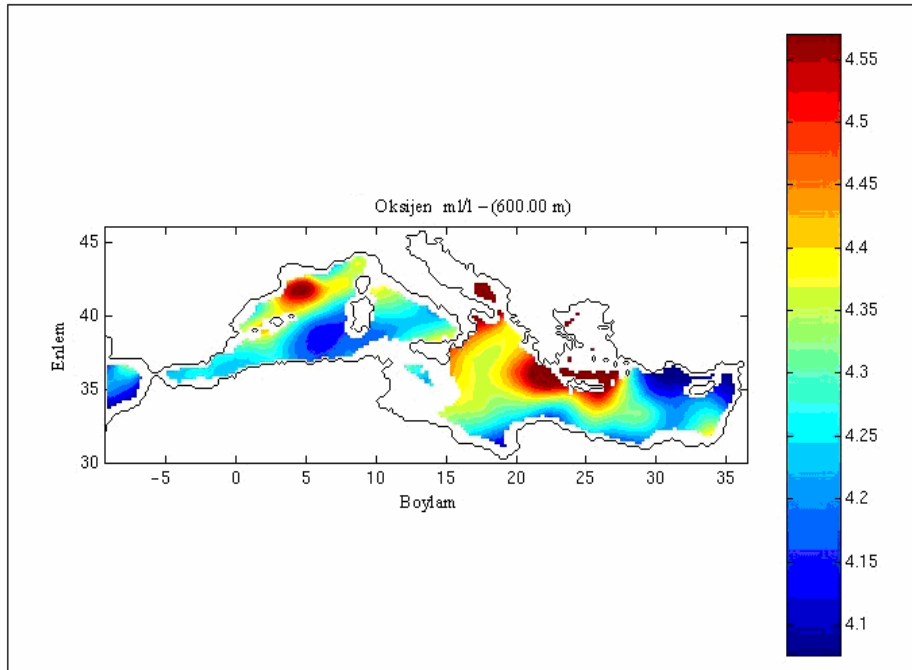
Şekil 2.9. Bakırın su içerisindeki korozyonunun, oksijen miktarına göre değişimi

Çizelge 2.10.'da görüldüğü üzere, deniz suyu içinde çözülmüş oksijen derişimi sıcaklığın ve tuzluluğun artışı ile azalmaktadır. 5 °C 'de 7.04 ml/l olan deniz suyu içindeki çözülmüş oksijen, sıcaklığın 25 °C olması halinde 4.7 ml/l ve düşmektedir. Oysa aynı sıcaklık derecelerinde saf su içinde oksijen çözünlüğü 8.9 ml/l'dir.

Yüzeyde maksimum olan çözülmüş oksijen derişimi, derine doğru gidildikçe azalmaktadır. Şekil 2.9. ve şekil 2.10. 'da bu farklılık Akdeniz'de nasıl değiştiği gösterilmektedir (Sey. Hid. ve Oşi., 2006). Atmosfere yakın olan bölgede su içinde çözülmüş oksijen ile hava oksijeni denge halindedir. Bu nedenle yüzeyde oksijen derişimi maksimumdur. Su içinde çözülmüş oksijenin difüzyon yoluyla derinlere taşınması son derece yavaştır. Diğer taraftan güneş ışınlarının etkili olduğu üst bölgede fotosentez olayları ile oksijen üretilir. Daha derin bölgelerde ise artık çürüme olayları başlar ve çözülmüş oksijen gittikçe azalır.



Şekil 2.10. Akdeniz’de 10 m derinlikte ölçülen, çözünmüş oksijen miktarı



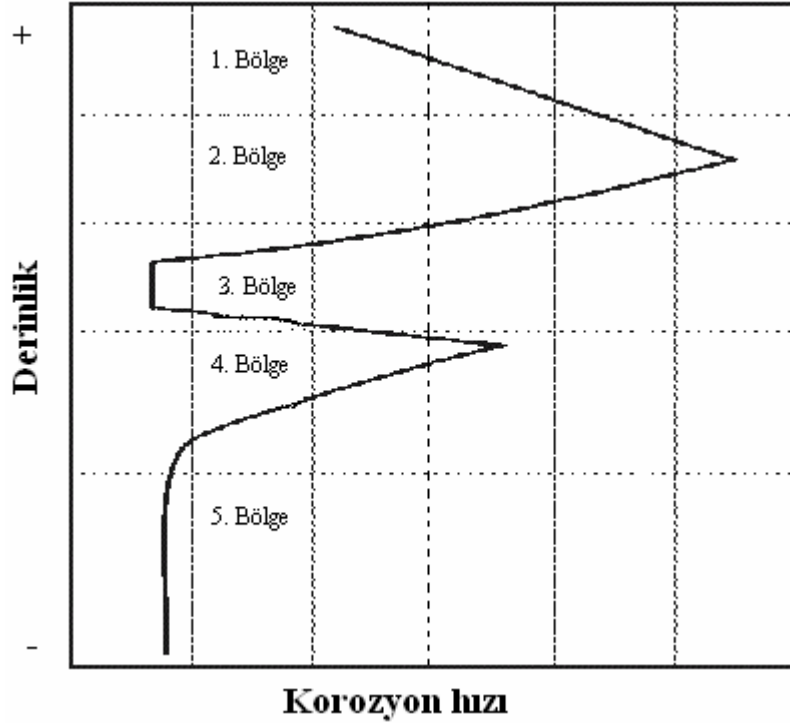
Şekil 2.11. Akdeniz’de 600 m derinlikte ölçülen, çözünmüş oksijen miktarı

Daha önce belirtildiği üzere deniz içi korozyonu metal yüzeyine olan oksijen difüzyonunun kontrolü altındadır. Şekil 2.10. ve şekil 2.11., karasularımızın korozyona neden olan en önemli etmen olan oksijeni, oldukça fazla miktarda içerdiğini göstermektedir.

Katot bölgesindeki oksijen derişimi azaldıkça korozyon hızında da azalma olur. Hatta metal yüzeyine oksijen taşınması tam olarak önlendiği zaman korozyon olayı da durur. Araştırmalar 80 °C 'nin üstündeki sıcaklıklarda oksijen sudan ayrışarak korozyon hızının giderek düşmesine yol açtığını göstermektedir. Oksijenin ayrışmasına olanak vermeyen kapalı sistemlerde korozyon hızının sıcaklıkla artışı süreklidir.

Deniz içine çakılmış bir çelik kazığın korozyon hızı, yüzeyden itibaren derine gidildikçe oksijen derişiminin azalması ve kabuklaşma olayı nedeniyle çeşitli bölgelerde büyük farklılıklar gösterir. Şekil 2.12.'de deniz içine çakılan bir çelik kazıkta hesaplanan ve gözlenen korozyon davranışları incelenmiştir. Bu kazıklar üzerinde, atmosferden deniz dibi zeminine kadar inildiğinde korozyon açısından beş farklı bölge bulunur.

Deniz için korozyonunda çözünmüş oksijen derişimi ile korozyon hızı arasında lineer bir bağıntı vardır. Bu durum deniz içi sabit yapılarında korozyon hızının yüzeye yakın olan bölgelerde daha yüksek tabanda ise, daha düşük olmasına neden olur. Deniz dibinde korozyon hızı son derece düşüktür. Oluşan beş değişik bölge aşağıda açıklanmıştır.



Şekil 2.12. Deniz içine çakılmış olan bir çelik kazıkta korozyon bölgeleri

1. Bölge: Atmosferik korozyon gözlenir; Deniz suyunun ıslatmadığı bu bölge, denize çok yakın oluşu nedeniyle doygun rutubetli bir deniz atmosferinin etkisi altındadır. Bu nedenle korozyon hızı oldukça yüksektir.

2. Bölge: Bu bölge çarpıntı bölgesidir. Atmosferik ve deniz suyunun elektrolit özelliği en fazla burada gözlenir; Dalga nedeniyle zaman zaman ıslanır ve kurur. Böylece korozyon için çok uygun bir ortam oluşur. Kazıklarda en şiddetli korozyon olayı bu bölgede oluşur.

3. Bölge: Gel-git etkisinin gözlemlendiği bölgedir. Kabuklaşma olayı görülür. Uzun süre su altında ve uzun süre atmosferde kalan bu bölgede de korozyon hızı yüksektir. Kabuk oluşumu bu bölgede korozyon hızının azalmasına neden olur. Deniz suyu içinde bulunan Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi katyonlar karbonat ve hidroksit halinde çökerek metal yüzeyine kabuk oluşturur. Bu kabuk deniz suyu içinde yürüyen korozyonun hızının büyük ölçüde azalmasına neden olur.

Metal yüzeyinde oluşan kabuğun korozyon üzerinde iki önemli etkisi görülür. Birincisi, kabuklaşma nedeniyle metal yüzeyine oksijen difüzyonu büyük ölçülerde azalır. Suda bulunan oksijen, kalsiyum karbonatla reaksiyona girer. Oksijen reaksiyonunun olduğu bölgeler hidroksit iyonları bakımından zenginleşir.

($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$) Bunun sonucu olarak su bazik özellik kazanır ve kalsiyum karbonat tabakası elektronların geçişine izin vermediğinden oksijen reaksiyonu ancak serbest yüzeylere kayarak oluşumunu sürdürür.

Artan bazite nedeni ile bu kısımlar da kalsiyum karbonat ile kaplanarak korozyon olayının yer alabildiği alanlar giderek küçülür. Yüzeyin tamamının kaplanması ile korozyon olayı durarak etkenliğini kaybeder. İkincisi kabuk elektriksel direnci artırır. Bu iki olay katodik koruma uygulamasından sonra akım ihtiyacının zamanla azalmasına ve birkaç ay içinde yaklaşık üçte birine düşmesine neden olur.

4. Bölge: Sürekli olarak deniz suyu içinde kalan üst bölge;

En bol oksijen alabilen bölge olması nedeniyle korozyon hızı yine yüksektir. Birkaç metre derine inildiğinde, çözünmüş oksijen derişiminde azalma olacağından korozyon hızı da azalır. Korozyon hızı 2-3 m derinlikten sonra artık değişmez.

5. Bölge: Deniz dibi çamuru içinde kalan bu bölge,

Eğer anaerobik bir ortam söz konusu değilse korozyon hızı son derece düşüktür. Yine de 3. Bölge ile kıyaslandığı zaman korozyon hızında bir artış olduğu dolaylı olarak söylenebilir. Bunda sülfat indirgeyici bakterilerin önemi son derece fazladır. Deniz suyu içinde çeliğin korozyon hızı bekleme süresine göre değişir. İlk ay içinde korozyon hızı çok yüksektir. Zamanla korozyon hızında azalma olur. Düşük alaşımlı karbon çeliğinin deniz suyu içinde 2 yıl bekletilmesi halinde yıllık ortalama korozyon hızının zamana göre değişimi Çizelge 2.11. 'de verilmiştir.

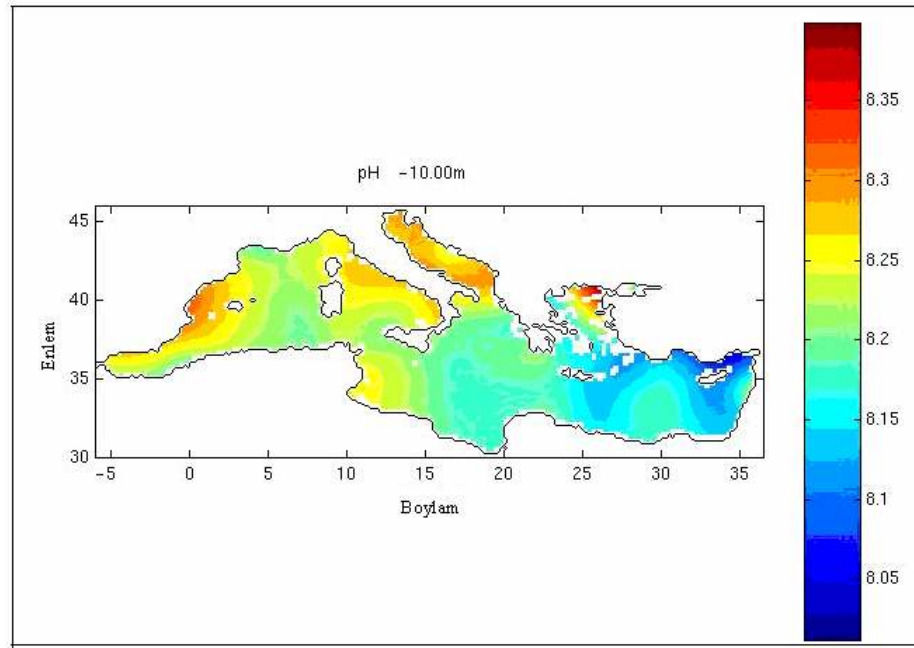
Çizelge 2.11. Düşük alaşımlı karbon çeliğinin, deniz suyu içinde bekleme süresine göre hesaplanan korozyon hızı değeri

Deniz Suyu içinde bekleme süresi	Ortalama korozyon hızı, mm/yıl
1 ay	0,33
2 ay	0,25
3 ay	0,19
6 ay	0,15
1 yıl	0,13
2 yıl	0,12

Çizelgede görüldüğü üzere, deniz suyu içinde bekletilen çeliğin birinci aydaki korozyon hızı 0.33 mm/yıl'dır. Korozyon hızı birinci yıl içinde şiddetle azalarak 0.13 mm/yıl değerine düşer. İkinci yıl ile birinci yıl arasında fazla bir değişiklik olmamıştır. Korozyon hızında gözlenen bu azalış, çelik yüzeyinde oluşan kabuklaşmadan ileri gelir (Yalçın, 2005).

2.7.2.3. Deniz suyunda pH

Deniz suyunun pH derecesi normal koşullarda 8.0 ile 8.3 arasında değişir. Bu değer deniz suyu içinde bulunan bikarbonat iyonları ile atmosferde bulunan karbondioksitin dengesinden oluşur. Deniz suyu içinde çözülmüş olarak bulunan karbondioksit deniz içinde yaşayan bitkiler tarafından fotosentez olayında kullanılır. Yüzeğe yakın bölgede güneş ışınlarının etkisiyle yürüyen bu olay karbondioksitin azalmasına ve pH derecesinin artmasına neden olur. Şekil 2.13.'te Akdeniz'de derinliğe bağlı olarak pH değerinin nasıl değiştiği gösterilmektedir (Sey. Hid. ve Oşi., 2006).



Şekil 2.13. Akdeniz'de 10.00 m derinlikte ölçülen pH değeri

Derine doğru inildikçe pH derecesinde azalma görülür. Bu durum, çürüyen organik maddelerin çıkardığı karbondioksit ve hidrojen sülfürden ileri gelir. Yüzeyde 8.2 olan pH derecesi, yaklaşık 100 m derinlikte 7.6'a düşmektedir. pH derecesinin derinliğe göre değişimi Şekil 2.7. 'de görülmektedir.

Deniz suyunun pH derecesinin yüksek olması deniz suyu içinde katodik reaksiyonun hidrojen çıkışı ile ilgili değil, çözülmüş oksijen redüksiyonu şeklinde yürütmesine neden olur. Yani deniz suyunun pH derecesinin korozyon üzerinde doğrudan bir etkisi görülmez. Fakat $pH > 8$ olduğu için oluşan korozyon ürünleri hidroliz olarak metal yüzeyinde çökebilir. Korozyonun biçimi pH a göre değişir.

pH 7.5 ile 9.0 arasında korozyon ürünleri bazen ayrı yumrucuklar oluştururlar. Genellikle katman altında aşınma düzgün değildir. Daha düşük pH larda metal yüzeyine yapışmış korozyon ürünleri o denli açık görülmez. Çünkü korozyon hızlı olur. Bununla birlikte yıllarca kullanılan borularda bazen çok sert birikinti görülmüştür. Yumrucukların bulunduğu ortamda korozyonu önlemek zordur. Düzenli inhibitör kullanımı bu gibi olumsuzlukların olmasına izin vermez.

Günlük yaşantımızda çok kullandığımız bakır elementi de pH 'dan etkilenir. Asitli sularda korozyon az olur ve çözültide az miktardaki bakır tuvalet eşyaları ve kumaşlarda yeşil lekeler oluşturur. Ayrıca alüminyum veya galvanize yüzeylerde bakırın yeniden çökmesi korozyon hücrelerinin oluşmasıyla metalin çukur korozyonuna uğramasına neden olur. Suların çoğunda kritik pH değeri 7.0 dir.

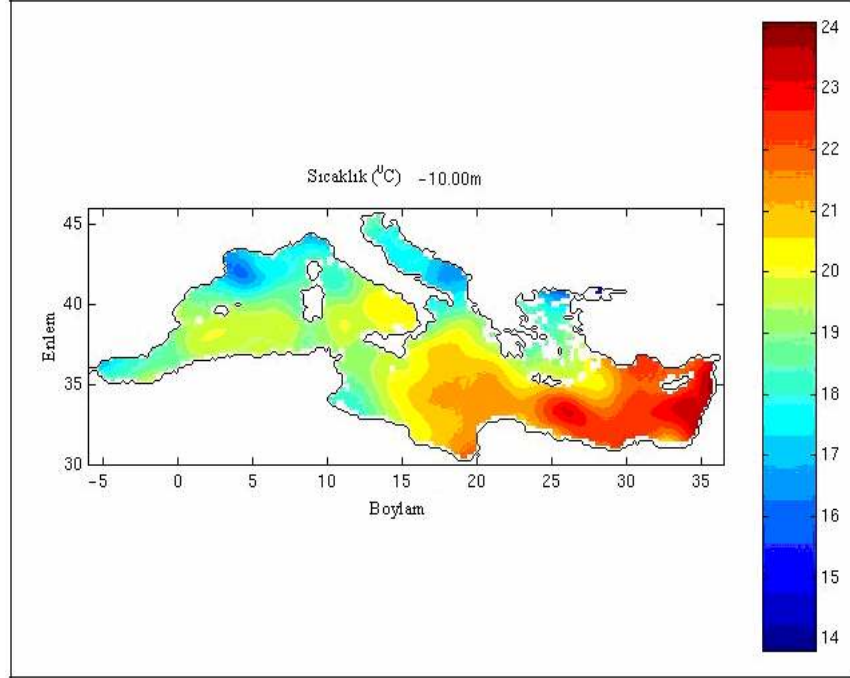
Çelik üzerine çinko kaplamalar (galvanize) bir bakıma demir gibi aşınır, ama genellikle daha yavaş. Kuvvetli bazlı sular genellikle çinkoyu aşındırırlar ve çoğu kez galvanize kaplamayı uzaklaştırırlar: Korozyon ürünleri çinko karbonat veya diğer bazlı bileşiklerden oluşur ve kalın krem gibi birikintiler veya sert aşındırıcı parçacıklar biçimindedirler (Gerengi, 2003).

2.7.2.4. Deniz suyunda sıcaklık

Sıcaklık korozyon reaksiyonlarının hızını artırıcı olarak rol oynar. Sıcak denizlerde korozyon hızının soğuk denizlere göre daha fazla olması gerekir. Ancak sıcaklığın oksijenin su içinde çözünürlüğü ve mikroorganizmaların gelişme hızı üzerinde de etkili olduğu görülür.

Bu olaylar korozyon hızı üzerine dolaylı etki yapar. Sıcaklığın artışı oksijenin sudaki çözünürlüğünü azaltır ve dolayısıyla korozyon hızının da azalmasına neden olur. Diğer taraftan sıcaklık arttıkça deniz içinde yaşayan canlıların çeşidi ve gelişme hızı artar. Şekil 2.14.'te Akdeniz'de su sıcaklığının bölgelere göre değişimi gösterilmektedir (Sey. Hid. ve Oşı., 2006).

Sıcaklığın etkisiyle, artan yaşam çeşitliliği metal yüzeyinde fouling oluşumu yani koruyucu bir kabuklaşmanın oluşmasına olanak sağlar. Kabuklaşma olayı metal yüzeyine olan oksijen difüzyonunu güçleştirir. Bu çelişkili etkiler, sıcaklığın korozyon hızı üzerine etkisi konusunda genel bir hüküm verilmesini güçleştirir.



Şekil 2.14. Akdeniz'de su sıcaklığının bölgelere göre değişimi

Coğrafi bölgelere ve mevsimlere göre deniz suyunun sıcaklığı 5-25 °C arasında değişir. Mevsimsel değişimler belli bir derinliğe kadar etkili olur. Yaklaşık 50 m derinlikten sonra meteorolojik olayların artık etkili olmadığı ve deniz suyu sıcaklığının artık 4-5 °C de sabit kaldığı görülür. Sıcaklığın derinliğe göre değişim Şekil 2.7. 'de görülmektedir.

2.7.2.5. Deniz suyunun akış hızı

Suyun akış hızı, ortamda çözülmüş oksijenin metal yüzeyine daha çabuk ulaşması ile izah edilebilir. Şekil 2.15.'te, düşük karbonlu çeliklerde su korozyonunun akma hızı ile nasıl değiştiğini göstermektedir. Ancak hızın belirli bir değeri aşması ile metal yüzeyine aktarılan oksijen miktarı metalin pasifleşmesine yetebilir.

Pasifleşmenin gerçekleşmesi halinde artan akma hızına karşılık korozyon hızında azalma görülür. Pasifleşme için yeterli akma hızı metalin pasifleşme eğilimi yanında yüzey kabalığına ve suyun aralığına bağlıdır.

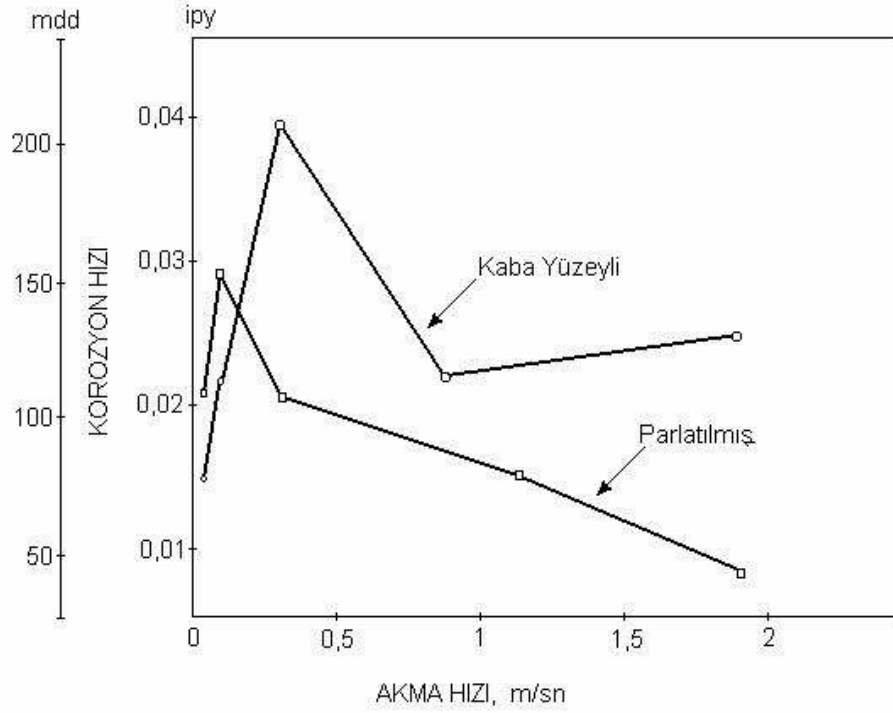
Klor iyonunu bol miktarda içeren sularda (örneğin deniz suyu) pasifleşme gerçekleşemeyeceğinden artan akma hızına paralel olarak korozyon hızında sürekli artış görülür. Çizelge 2.12. 'de düşük karbonlu çelik, amiral pirinç ve alüminyum pirinç metallerinin deniz suyunda korozyonu mukayese edilmektedir (Doruk,1975).

Çizelge 2.12. Düşük karbonlu çelik, amiral pirinç ve alüminyum pirinç metallerinin deniz suyunda korozyonu (Akma hızı 0-1 m/s)

Malzeme	Dayançlılık Derecesi	Çukur Korozyonu (mm/yıl)
Düşük Karbonlu Çelik	Orta	0.38 – 0.76
Amiral pirinç	İyi	0.15 – 0.30
Alüminyum pirinç	İyi	0.18

Donatım ve parçaların hemen hepsinde akma hızının bir etmen olarak dikkate alınması zorunludur. Deniz ortamında kullanılan malzemeler hız etmeni nedeniyle yararlılıkları sınırlı ve sınırlı olmayan malzemeler olarak iki gruba ayrılabiliriz. Karbon çelikleri ve bakır alaşımları birinci grup malzemeler içindedirler. İkinci gruba, paslanmaz çelikler ve nikel esaslı alaşımlar girer.

Deniz suyunda yaşayan organizmaların metal yüzeye yapışması ile metal yüzey ile sıvı faz arasında bir film oluşur. Filmin oluşmasıyla metal kısa süreli bir pasifleşme eğilimine girmiştir. Lakin belli bir süreden sonra, film içersinde ki aneorobik solunum yapan bakteriler mikrobiyolojik korozyona neden olarak, olumsuz bir etki oluşturmaktadır.

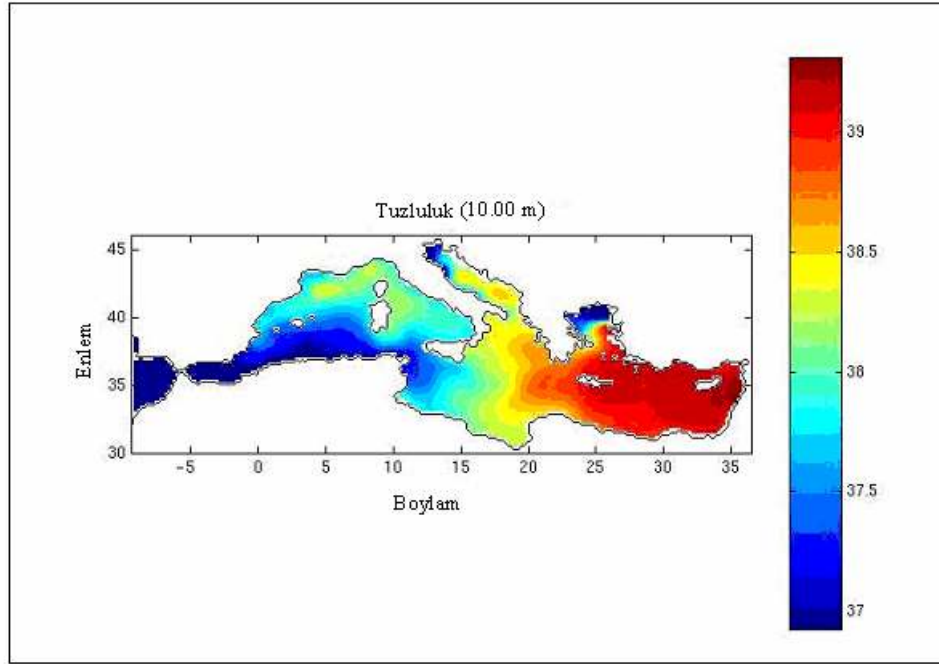


Şekil 2.15. Düşük karbonlu çelikte korozyonunun akma hızı ile değişimi

2.7.2.6. Deniz suyunda tuzluluk

Korozyona etkisi bakımından klorür, üzerinde en çok araştırılma yapılan anyonlardan biridir. Diğer iyonlar gibi suyun elektriksel iletkenliğini artırır ve böylece korozyon akımını kolaylaştırır.

Klorür, doğal koruyucu filmlerin etkinliğini azaltır. Yani klorür iyonları pasifleşmeyi önleyerek korozyon hızını artırıcı etki yapar. İletkenliği oldukça yüksek olan deniz suyu, temas ettiği metal yapılar için şiddetli korozif bir ortam oluşturur. İletkenliğin yüksek oluşu korozyon hücrelerinin oluşumunu kolaylaştırır. Şekil 2.16.'da Akdeniz de tuzluluk oranının bölgelere göre değişimi gösterilmektedir. Ülkemiz karasularının, tuzluluk derecesinin diğer bölgelere göre, oldukça fazla olduğu görülmektedir (Sey. Hid. ve Oşı., 2006).



Şekil 2.16. Akdeniz'de tuzluluk oranının bölgelere göre değişimi

Deniz suyunun tuzluluk derecesi, 1 kg deniz suyu içinde gram olarak çözünmüş toplam tuz kütlesi olarak tanımlanır. Doğal deniz sularında tuzluluk derecesi su içinde bulunan klorür derişimi ile doğru orantılıdır. Klorür derişimi deneysel olarak tayin edilerek; Tuzluluk derecesi (g/kg) = 1.80655x Klorür (g/kg), bağıntısı yardımıyla tuzluluk derecesine geçilebilir.

Deniz suyunun tuzluluk derecesi derinliğe göre değişir. Yüzejde tabana doğru gidildikçe tuzluluk artar. İlk 100 m derinlikte artış 0.5 g/kg kadardır. Şekil 2.7. 'de Pasifik okyanusunda tuzluluğun, sıcaklığın, pH'ın ve çözünmüş oksijenin derinliğe göre değişimi görülmektedir.

Deniz suyunun korozyon açısından en önemli özelliği rezistivitesinin çok düşük oluşudur. İletkenlik su içinde çözünmüş olan tuzların cinsine ve miktarına bağlıdır. Tuz derişimi arttıkça iletkenlik artar, rezistivite azalır. Deniz suyunun iletkenliği, tatlı sulara göre yaklaşık 250 kat daha fazladır. Deniz suyunun rezistivitesi tuzluluk derecesine bağlı olarak 16-40 ohm.cm arasında değişir. İletkenlik direncin tersi olarak tanımlanır. Öz iletkenlik ile öz direnç arasında aşağıdaki bağıntı vardır. (Yalçın, 2005)

$$K = 1/\rho \quad (5)$$

Burada;

K: Öz iletkenlik, mho/cm

ρ : Öz direnç (rezistivite), ohm.cm dir.

Diğer taraftan sıcaklık da iletkenlik üzerine etki yapar. Sıcaklığın artışı suyun elektriksel iletkenliğini artırıcı rol oynar. Deniz suyunda çözünmüş toplam tuz derişimi bilinirse iletkenliği bulunabilir. Bu amaçla çizelgeler ve grafikler hazırlanmıştır. Yukarıda açıklandığı üzere deniz suyunda toplam çözünmüş tuz derişimi ile klorür derişimi arasında bağıntı vardır. Bu nedenle tuz derişimi yerine klorür derişimi kullanılabilir. Deniz suyu iletkenliğinin tuzluluğa (Klorür yüzdesine) ve sıcaklığa bağılı olarak değışimi çizelge 2.13. 'te verilmektedir. Deniz suyunun klorür derişimi bilinirse, bu çizelge yardımı ile deniz suyunun söz konusu sıcaklıktaki iletkenliği bulunabilir.

Çizelge 2.13. Deniz suyunun öz iletkenliğinin sıcaklığa ve tuzluluğa göre değışimi
(Öz iletkenlik, K : μ ohm/cm)

Klorür %	Tuz %	0°C	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C
1	1,8	1839	2134	2439	2763	3091	3431
2	3,6	3556	4125	4714	5338	5971	6628
3	5,4	5187	6016	6872	7778	8702	9658
4	7,2	6758	7845	8958	10133	11337	12583
5	9,0	8327	9653	11019	12459	13939	15471
10	18,0	15852	18329	20906	23584	26367	29242
15	27,0	22993	26548	30231	34090	38065	42180
16	28,8	24393	28156	32050	36138	40345	44701
17	30,6	25783	29753	33855	38168	42606	47201
18	38,4	27162	31336	35644	40176	44844	49677
19	34,2	28530	32903	37415	42158	47058	52127
20	36,0	29885	34454	39167	44114	49248	54551

2.8. Korozyon İzlenmesi ve Ölçüm Yöntemleri

Korozyonla mücadele için, yapılması gereken en önemli çalışma korozyonun izlenmesi ve ölçülmesidir. Elde edilen veriler doğrultusunda yeni alaşımlar veya istenildiği takdirde duruma müdahale söz konusu olmaktadır.

Korozyon hızı, metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Bölgesel korozyon söz konusu olduğu sistemlerde korozyon hızı, korozyonun derinlemesine ilerleme biçiminde verilebilir. Kimyasal olaylarda korozyon hızı kütle azalması yöntemiyle, elektrokimyasal olaylarda ise tafel ekstrapolasyon yöntemi, lineer polarizasyon yöntemi, elektrokimyasal impedans, harmonik analiz ve dinamik elektrokimyasal impedans yöntemi gibi yöntemler kullanılmaktadır. Her geçen gün yeni yöntemler geliştirilerek daha hassas ve doğru ölçümler yapılmaya çalışılmaktadır.

Metal ve alaşımların korozyona karşı dirençlerini birbiriyle karşılaştırabilmek için, her birinin korozyon hızı nicel olarak verilebilmelidir. Çizelge 2.14. 'te gösterildiği üzere literatürde korozyon hızı çeşitli yollardan anlatılır.

Bir gerecin korozyona karşı direncini belirtmek için, korozyon ortamına bırakılmış bir gerecin ağırlık azalması, gram ve miligram veya yüzde ağırlık değişmesi olarak verilebilir. Bu, gerecin korozyon ortamında kalma süresine bağlıdır. Ayrıca korozyona uğrayan gerecin biçimi de korozyon hızını etkiler.

Örneğin, aynı cinsten ve ağırlıkta olan iki cisimden biri, küre diğeri ince bir levha haline getirip korozif ortama eşit şartlarda bırakıldığında, hem ağırlık azalması ve hem de yüzde ağırlık değişmesinin levha halindeki örnekte daha büyük olduğunu görürüz. Çünkü korozyon ortamına birim hacimde daha büyük bir yüzey göstermiştir. Bu yüzden, ağırlık azalması birim zaman için birim yüzey başına ağırlık azalması olarak değiştirilmiştir.

Çizelge 2.14. Korozyon hızını belirten bazı birimler

Yılda inç Ayda inç	Daha iyi: Bu anlatım metalin incelme hızını verir
Yılda mil (mpy)	En iyi: Metalin incelme hızını ondalıksız olarak küçük sayılarla verir.

En belirgin birimler yılda inç, ayda inç, yılda milimetre ve yılda milimetredir. Endüstride kullanılan metallerin korozyon hızı yaklaşık olarak 1 ile 200 mpy arasında değiştiğinden pratikte yılda mil incelme anlatımı üstün tutulmaktadır. Böylece korozyon verilerini ondalık sayılara gereksinim duymadan vermek olanaklıdır. Yılda mil (mpy) olarak korozyon hızı, korozif ortama bırakılan metalin ağırlık azalmasından aşağıda verilen bağıntı kullanılarak kolayca hesaplanır.

$$\text{mpy} = \frac{534W}{DAT} \quad (6)$$

Burada;

W = Ağırlık azalması, mg

D = Örneğin yoğunluğu, g/cm³

A = Örneğin yüzeyi, inç kare

T = Süre, saat

Yılda mil olarak verilen korozyon hızı aşağıdaki bağıntılarla metrik sisteme çevrilir:

$$\text{mpy} = 0.0254 \frac{\text{mm}}{\text{yu}} = 25.4 \frac{\mu\text{m}}{\text{yu}} = 2.90 \frac{\text{nm}}{\text{saat}} = 0.805 \frac{\text{pm}}{\text{S}} \quad (7)$$

Genellikle endüstride kullanılan dayanıklı gereçlerin korozyon hızları 1–200 mpy ve onun metrik sistemdeki eşdeğerleriyle birlikte korozyon dayanım durumlarını sınıflandırmak üzere verilmiştir. Çizelge 2.15 'te, malzemelerin korozyon dirençleri, farklı birimlerle ifade edilmiştir (Üneri, 1998).

Çizelge 2.15. Korozyon hızı ölçüm biriminin, ifade ettiği bağıl korozyon direnç ve eşdeğerleri olan metrik birimlerle karşılaştırılması

Bağıl Korozyon Direnci	Yaklaşık Metrik Eşdeğerler				
	mpy	$\frac{mm}{yu}$	$\frac{\mu m}{yu}$	$\frac{nm}{saat}$	$\frac{pm}{S}$
Çok çok iyi	<1	<0.02	<25	<2	<1
Çok iyi	1 – 5	0.02 – 0,1	25 – 100	2 – 10	1 – 5
İyi	5 – 20	0.1 – 0,5	100 – 500	10 – 50	5 – 20
Orta	20 – 50	0.5 – 1	500 – 1000	50 – 150	20 – 50
Zayıf	50 – 200	1 – 5	1000 – 5000	150 – 500	50 – 200
Kabul Edilemez	200 +	5 +	5000 +	500 +	200 +

2.8.1. Korozyon hasarlarının göz veya mikroskopla incelenmesi

Bu yöntem daha çok yerel korozyon türlerinde kullanılmaktadır. Metalin mikroskop altında incelenmesi ya da metal üzerine uygulanan renkli indikatör çözeltilerinin kullanılmasıyla korozyon gözlenebilir.

2.8.2. Kimyasal analiz yöntemi

Korozif ortamdaki metalin yüzeyinde biriken korozyon ürünlerinin bazı elektrokimyasal ve kimyasal yöntemlerle yüzeyden uzaklaştırılmasa sonucunda metaldeki ağırlık azalması ile korozyon hızı hesaplanabilir. Yüksek sıcaklık

oksidasyonlarında korozyon ürünleri metal yüzeyine yapışır. Bu durumda korozyon hızı metaldeki ağırlık artışı ile belirlenebilir.

Korozyon hızı reaksiyon sırasında harcanan oksijen hacmi veya açığa çıkan hidrojen gazının miktarının ölçülmesiyle ya da çözeltide meydana gelecek metal iyon artışının kimyasal analizi ile de belirlenebilir. Korozyon hızının düşük olduğu durumlarda kolorimetrik yöntem, polarografik yöntem ve atomik absorpsiyon yöntemi gibi duyarlı analiz yöntemleri kullanılarak çözeltideki metal iyon derişimi saptanarak korozyon hızı hesaplanabilir (Jones, 2004).

2.8.3. Elektriksel yöntem

Düzgün olarak korozyon tel şeklindeki bir metal örneğinin korozyon hızı, telin direncinin ölçülmesi ile hesaplanabilir. Telin direnci kesit alanı ile ters orantılı olarak değişeceğinden, korozyon sonucu kesit alanının azalması ile direnç artacaktır. Korozif ortamının sıvı veya gaz olduğu koşullarda uygulanabilecek bu yöntem birçok metal veya alaşımların değişik çözeltilerde korozyonunu izlemek için uygun bir yöntem olup uygun inhibitör seçimine imkân verir. Ancak çukur korozyon ve diğer yerel korozyon türlerinin belirlenebilmesi için uygun bir yöntem değildir.

Bir diğer elektriksel yöntem ise kapasitans ölçümleridir. Bu yöntem ile yüzeyde oluşan oksit filmi veya korozyon ürünlerinin meydana getirdiği katmanın kalınlığı hakkında bilgi sağlar (Wranglen,1985).

2.8.4. Elektrokimyasal yöntemler

Sulu ortamda korozyon elektrokimyasal karakterde olduğu için elektrokimyasal korozyon testlerinin önemi büyüktür. Elektrokimyasal ölçümlerle polarizasyon eğrilerinin elde edilmesi, korozyon reaksiyonlarındaki mekanizmanın belirtilmesi için de önemlidir. Pratik korozyon test uygulamalarında bile elektrokimyasal yöntemlerin artan uygulamaları vardır. Yalnız korozyon potansiyelinin ölçümü bile çok değerli bilgilerin elde edilmesine yol açar. Korozyon potansiyeli ile korozyon hızı arasında

gerçek bir ilişki yoktur. Fakat korozyon potansiyelinin belirli bir yönde kaymasının gözlenmesi korozyon hızının artma ve azalması ile ilgili olabilmektedir (Üneri, 1998).

2.8.4.1. Potansiyodinamik yöntem

Potansiyodinamik yöntemde üçgen dalga veya ramp (merdiven) dalga jeneratörü yardımıyla potansiyel belirli hızlarla değiştirilerek akım-potansiyel eğrileri elde edilir. Akım- potansiyel eğrilerindeki tepelerin potansiyelleri, tepe akımları ve potansiyel değiştirme hızları arasındaki ilişkiler sadece korozyon hızı hakkında değil, korozyonun mekanizması hakkında da bilgi verir (Gileadi,1974; Wranglen, 1985).

2.8.4.2. Potansiyostatik yöntem

Bu yönteme kararlı potansiyodinamik yöntem de denir. İncelenecek metalin potansiyeli ayarlandıktan sonra akımın yönü ve miktarı ölçülerek polarizasyon eğrileri elde edilir. Bu polarizasyon eğrilerinden de korozyon hızını veren korozyon akımı hesaplanabilir.

2.8.4.3. Galvanostatik yöntem

Galvanostatik yöntemde sabit akım uygulanarak potansiyel değişimi izlenir. Korozyon davranışı izlenecek metal elektrot devreye bağlanır ve R direnci değiştirilerek elektroda belirli bir akım uygulanır. Bu akımları karşılayan potansiyel değerleri bir voltmetre aracılığı ile ölçülür.

2.8.5. Korozyon hızını belirleme yöntemleri

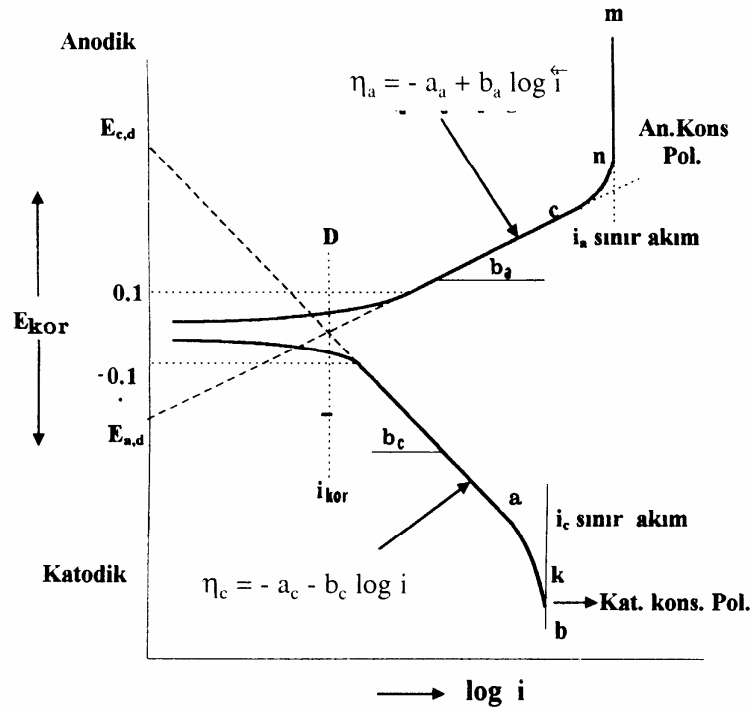
Metal veya alaşımların korozyona karşı dirençlerini belirleyebilmek ve birbirleriyle karşılaştırabilmek için her birinin korozyon hızı kalitatif olarak verilebilmelidir. Korozyon hızı ölçüm yöntemleri ile elde edilen veriler kullanılarak korozyon hızı yüzde ağırlık değişimi veya akım yoğunluğu verileriyle bulunan % inhibasyon şeklinde ifade edilir. Korozyon hızı hesaplamalarında her geçen gün yeni

yöntemler bulunmaktadır. Farklı koşullar için geliştirilen bu yöntemlerin bazıları aşağıda açıklanmıştır.

2.8.5.1. Tafel Polarizasyon yöntemi

Kullanımı diğer yöntemlere göre daha kolaydır. Bu yüzden sanayide kullanılan en yaygın yöntemdir. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi ile çok küçük korozyon hızını belirlemek ve sistemin korozyon hızını denetlemek olanaklıdır. Korozyon potansiyelinden başlayarak potansiyostatik ve galvanostatik yöntemle anodik ve katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinin çizgisel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon hızı, yani korozyon akımı belirlenir. Korozyon potansiyeli ise katodik akım uygulanmadan önce çalışma elektrotunun karşılaştırma elektrotuna karşı voltmetrede ölçülen potansiyelidir (Altınöz, 1995). Şekil 2.17.'de bu değerlerin grafik üzerinde nasıl bulunduğu gösterilmektedir.

Anodik ve katodik Tafel bölgeleri bir arada elde edilemediği zaman bölgelerden birinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle de korozyon hızı bulunabilir.

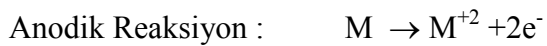
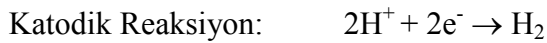


Şekil 2.17. Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle korozyon akımı (i_{kor}) ve korozyon potansiyelinin (E_{kor}) bulunuşu

$$E = a + b \log i \quad (8)$$

E ; Numunenin potansiyeli, a ve b ; sabitleri ifade eder. “ b ” sabiti, tafel eğimi yardımıyla bulunur mV/dec birimiyle gösterilir. i ; Akım yoğunluğunu ifade eder.

Stern-Geary denklemi yukarıdaki grafikten yararlanarak aşağıdaki gibi çıkartılmaktadır (Stern and Geary, 1957).



İndirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları için, denge anında;

$$i_{corr} = i_{O,M} = i_{R,H} \quad (9)$$

$$i_{corr} = i_{O,M} - i_{R,H} \quad (10)$$

$$\eta = \beta \log i_{O,M} / i_{corr} \quad (11)$$

$$\eta = \alpha \log i_{R,H} / i_{corr} \quad (12)$$

α ve β , sırasıyla anodik ve katodik tafel sabitleri.

$$\log(i_{O,M} / i_{corr}) = \eta / \beta \quad (13)$$

$$\log(i_{R,H} / i_{corr}) = -\eta / \alpha \quad (14)$$

$$10^{\eta/\beta} = i_{O,M} / i_{corr} \quad (15)$$

$$10^{-\eta/\alpha} = i_{R,H} / i_{corr} \quad (16)$$

$$i_{corr} = i_{O,M} - i_{R,H} \quad \text{-Yerine konulsa-} \quad (10)$$

$$10^x = 1 + 2.3x + [(2.3x)^2 / 2!] + \dots [(2.3x)^n / n!] \quad (17) \text{ kuralından,}$$

$$10^{\frac{\eta}{\beta}} = 1 + 2.3\eta / \beta \quad (18)$$

$$10^{-\frac{\eta}{\alpha}} = 1 - 2.3\eta / \beta \quad (19)$$

Gerekli matematiksel işlem yapıldığında;

$$i_{corr} = \frac{\alpha\beta}{2.3(\alpha + \beta)} \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (20) \quad \text{elde edilir.}$$

Tafel grafik eğiminden, polarizasyon direnci değeri bulunur.

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = R_p \quad (21)$$

Gerekli matematiksel işlem yapıldığında, eşitlik (22) elde edilmiş olur.

$$i_{corr} = \frac{\alpha\beta}{2.3(\alpha + \beta)} \frac{1}{R_p} \quad (22)$$

Tafel polarizasyon yönteminin avantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- 1) İdeal koşulların altında, Tafel polarizasyon yöntemiyle elde edilen değerlerin doğruluğu, geleneksel ağırlık kaybı metotlarıyla elde edilen değerlere eşit veya daha fazladır.
- 2) Çok düşük korozyon hızlarının tespitinde dahi, başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.
- 3) Tafel eğrileri ile korozyon akımı ve korozyon hızı kolayca ve az zaman içerisinde bulunabilmektedir (Popova, 2008).

2.8.5.2. Lineer Polarizasyon yöntemi

Stern and Geary (1957), aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyeli dolayında uygulanan Δi akımı etkisiyle oluşan ΔE potansiyel farkı arasında çizgisel bir bağıntı olduğunu bulmuşlardır. Akım potansiyel eğrisinin korozyon potansiyeli dolayında oluşan doğrusal kısım eğimi R_p değerini (polarizasyon direnci) değerini verir.

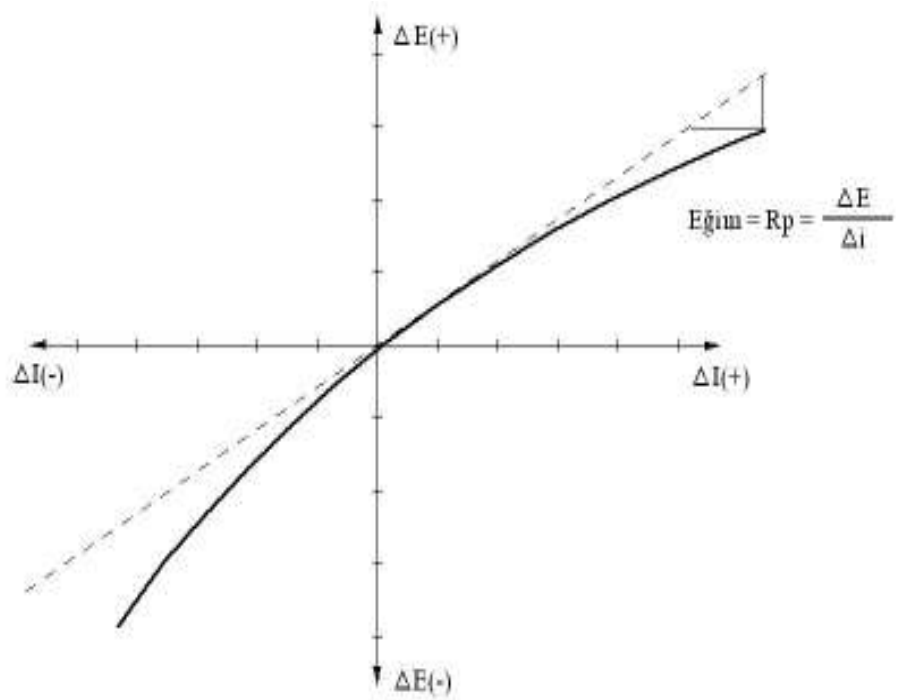
$$i_{corr} = \frac{\alpha\beta}{2.3(\alpha + \beta)} \frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{\alpha\beta}{2.3(\alpha + \beta)} \frac{1}{R_p} \quad (23)$$

Bu bağıntıda α ve β değerleri, β_a ve β_c olarak da ifade edilmektedir. Bu değerler sırasıyla anodik ve katodik Tafel sabitleridir. i_{corr} korozyon akım yoğunluğudur. Ancak bu çizgisel bağıntı en çok 20 mV'a değin uygulanabilmektedir. Yukarıda belirtilen Stern - Geary denklemi yardımıyla Polarizasyon direnci değeri bulunur.

$$R_p = B \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (24)$$

“B” değeri tafel sabitlerinden elde edilen, Stern- Geary sabitidir. (Baboian, 1986) Tafel sabitleri β_a ve β_c elde edilebilirse korozyon hızı formülden direk olarak hesaplanabilir. Bir sistemde β_a ve β_c değerleri bilinmiyorsa $\beta_a = \beta_c = 0.12$ V alınarak B katsayısı 0.026 V kabul edilebilir.

Polarizasyon direncinin tersi korozyon hızı ile orantılıdır ve orantı sabiti çizgisel E - log i polarizasyon eğimlerinin bir fonksiyonudur. Genellikle potansiyel değiştirilip akım değerleri okunarak veya akım değiştirilip potansiyel değerleri okunarak $\Delta E/\Delta i$ ölçülebilir. Elde edilen doğrunun eğiminden $\Delta E/\Delta i$ belirlenerek korozyon akımı bulunabilir. Şekil 2.18.'de bu gösterilmiştir (Üneri, 1998).



Şekil 2.18. Lineer polarizasyon yöntemiyle polarizasyon direncinin (R_p) bulunması

Lineer polarizasyon yönteminin avantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- 1) Kütle kaybı yöntemi gibi zaman alan yöntemlere göre daha çabuk sonuç verir. Bulunan değerlerle korozyon hızı kolayca belirlenir.
- 2) Diğer yöntemlere nazaran, uygulanan potansiyel sisteme az zarar vermektedir. Bu özellik sayesinde hızlı ve fazla miktarda ölçüm yapılabilir.
- 3) Düşük korozyon hızına sahip (0.1 mpy değerinden daha küçük) malzemelerin korozyon hızını daha doğru ölçmede kullanılabilir (Mansfeld, 1986).
- 4) Kütle kaybı yöntemiyle ölçülemeyecek kadar küçük parçaların korozyon değerlerini başarılı bir şekilde hesaplar. (Bu avantajı tüm elektrokimyasal yöntemler için ifade edebiliriz)

2.8.5.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) yöntemi

EIS, 30 yıldan beri korozyon hızı ölçümlerinde başarıyla kullanılan bir yöntemdir. Sistemin elektrokimyasal yapısı hakkında geniş bilgi verdiği için hemen her sektörde kullanılmaktadır. Doğru akım kaynakları kullanılarak yapılan ölçümlere nazaran elektrot üzerinde çok az etkide bulunur. Dolayısıyla daha güvenilir bilgiler verir (Cogger and Evans, 1999).

Bu yöntem, Ohm yasası temeline bakılarak daha iyi anlaşılır. Ohm yasası, direnç değerinin, voltaj ile akım arasındaki oran olduğunu ifade etmektedir.

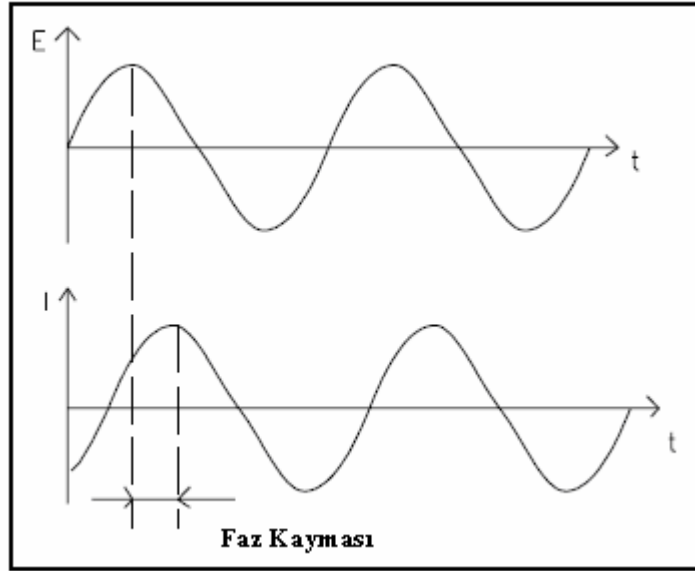
$$R = \frac{E}{I} \quad (25)$$

Fakat bu ideal koşullar için söz konusudur. Alternatif akım kullanımında, frekansın sıfır değerine eşit olmadığı durumlarda veya sistemde başka tür devre elemanlarının olması durumunda ortaya impedans kavramı çıkmaktadır.

$$Z = \frac{E}{I} \quad (26)$$

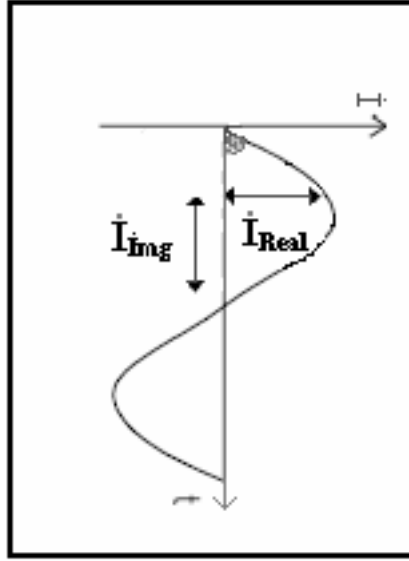
Elektrokimyasal impedans veya AC impedans yöntemi, genelde 0.001 Hz – 100.000 Hz frekans 5 ila 50 mV voltaj aralığında, hücreye ufak bir sinüzoidal gönderilmesiyle ölçülür. Sistem bu etkiye aynı frekansta fakat biraz geriden cevap verir. Bu etkileşim şekil 2.18 üzerinde gösterilmektedir. Alternatif gerilimin frekans değeri f (hertz), açısal frekansı ω (rad.s⁻¹) ile gösterilir.

$$\omega = 2\pi f \quad (27)$$



Şekil 2.19. Sinisoid AC voltaj ve akım sinyali

Frekansa bağlı olarak elde ettiğimiz sinüzoidal şekil 2.19. incelendiğinde apsis ve ordinat eksenlerin karşılık geldiği noktaları bulmak son derece kolay olacaktır. Şekil 2.20.'de bunun nasıl hesaplanacağı gösterilmiştir (Silverman,1984).



Şekil 2.20. \dot{I}_{Real} (gerçek) ve \dot{I}_{img} (hayali) akım değerlerinin bulunması

$$i_{\text{Real}} (\text{gerçek akım}) = i_x = |i| \sin(\omega t) \quad (28)$$

$$i_{\text{img}} (\text{hayali akım}) = i_y = |i| \cos(\omega t) \quad (29)$$

(28) ve (29) eşitlikleri kullanılarak;

$$|i|^2 = |i_x|^2 + |i_y|^2 \quad (30)$$

Akım için yazılan bu eşitlikler gerilim içinde aynen yazılabilir. Akım, gerilimden “ θ ” açısı kadar geride olduğunu varsayarsak, eşitlik (28) ve (29) benzer şekli olan;

$$E_y = |E| \sin(\omega t) \quad (31)$$

$$E_x = |E| \cos(\omega t) \quad (32)$$

Eşitlik (26) da veriler yerine konursa;

$$Z = \frac{E}{I} \Rightarrow \frac{|E| \sin(\omega t)}{|i| \sin(\omega t + \phi)} \Rightarrow Z_{\text{im}} \quad (33)$$

$$Z = \frac{E}{I} \Rightarrow \frac{|E| \cos(\omega t)}{|i| \cos(\omega t + \phi)} \Rightarrow Z_{\text{Re}} \quad (34)$$

- 4) DC metotlarına göre, sistemin elektrokimyasal yapısı ve reaksiyon mekanizması hakkında daha detaylı bilgi vermektedir.
- 5) Korozyon süreci esnasında, numune üzerinde oluşacak muhtemel film hakkında detaylı bilgi vermektedir.

2.8.5.4. Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemi

Polonya, Gdansk Teknik Üniversitesi Korozyon Departmanı Bölüm Başkanı, Prof. Dr. K.Darowicki tarafından 2000 yılında “Journal of Electroanalytical Chemistry” dergisinde yayınlanan bir makale ile bilim dünyasına geliştirilip sunulan bu yöntem, günümüze kadar başta çukur korozyonun oluşum mekanizmasını açıklamak (Darowicki, et al., 2004), organik kaplamalarda zamanla oluşan hasarlarda oluşan korozyon mekanizmasını incelemek (Darowicki, et al., 2005), kavitasyon sonucu oluşan korozyonun tespiti (Darowicki and Ray, 2008), olmak üzere sayısız çalışmada başarıyla kullanılmıştır. DEIS yöntemi, ilk defa bu doktora çalışmasıyla inhibitörlü ortamlarda kullanılmıştır.

EIS, yöntemiyle aynı çalışma prensibine sahiptir. Alternatif akım (AC) ile çalışan bu yöntem, gönderilen sinüzoidal sinyale karşı okunan akım değeri, National Instrument şirketi tarafından özel üretilmiş PCI-6120 elektronik kart tarafından okunmaktadır. Dinamik elektrokimyasal impedans yönteminin işte en büyük özelliği, labview elektronik programında (Engineering Applications, 2007) çizilen bir devre ile ölçümlerin son derece hızlı bir şekilde olmasına olanak sağlanmasıdır (Darowicki, et al., 2005).

Hızlı elde edilen verilerle, belirlenen zaman aralıkları kapsamında impedans eğrileri çizilir. Elektrokimyasal impedans yönteminde, yaklaşık 30 ila 45 dakika (belirlenen frekans aralığına göre değişir) arasında bir spektra elde edilirken, dinamik elektrokimyasal impedans yönteminde bu zaman aralığı içerisinde 100 adet spektra elde edilmektedir. Burada amaç, bir sinyalden daha fazla bilgi almaktır. Bunun için matematiksel dönüşüm işlemi uygulanır.

Sinyallerin analiz edilmesi direk sinyalin kendisi veya sinyalin başka boyutlara (zaman, frekans, zaman-ölçek..vb) taşınarak gerçekleştirilmesiyle yapılmaktadır. Mevcut birçok dönüşüm tekniği farklı tip sinyaller ve amaçlar için STFT (Short-Time Fourier Transform), Hilbert, Zak Fourier, Running Fourier, Wigner, Radon ve Wavelet dönüşümü gibi matematiksel bağıntılar kullanılmaktadır (Batar, 2005).

DEIS, yönteminde STFT matematiksel dönüşüm formülleri kullanılmaktadır. Bu metot da pencereleme yöntemini kullanarak veriler belirlenen zaman aralıkları için gruplanabilmektedir. Bu formüller kullanılarak, hazırlanan labWiev elektronik programı yardımıyla veriler analiz edilmektedir.

Dinamik elektrokimyasal impedans yönteminin avantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- 1) EIS ile aynı zaman aralığında bir yerine, yüz adet spektra veren bir yöntemdir.
- 2) Zaman içersinde sistemde nasıl ve daha önemlisi ne zaman bir değişiklik olduğu hakkında bilgi vermektedir.
- 3) Korozyon ölçüm metotları uygulanmadan önce, sistemin stabil hale gelmesi için belli bir sürenin geçmesi beklenir. Bu sürenin belirlenmesi amacıyla her deney öncesi DEIS yöntemi kullanılabilir.
- 4) Bu çalışma, DEIS yönteminin inhibitörlü sistemlerde de başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

2.8.5.5. Harmonik Analiz (HA) yöntemi

Rangarajan S.K., (1975), tarafından bulunan bu yöntem Devay and Meszaros, (1979) adlı iki bilim adamı tarafından korozyon çalışmalarında ilk defa kullanılmıştır. Polonya, Gdansk Teknik Üniversitesinden, K. Darowicki ve A. Krakowiak tarafından, sistem daha basitleştirilerek, korozyon çalışmalarında çok daha kolay bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır (Darowicki and Krakowiak, 2003).

Özellikle saha çalışması esnasında korozyon hızının bulunması oldukça zordur. Korozyon hızı hesaplamasında, tafel sabitlerine ihtiyaç duymadan direk sonuç veren harmonik analiz yöntemi bu yüzden son derece yararlıdır.

Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi yöntemine benzer bir şekilde, gönderilen sinüzoidal sinyale karşı, okunan akım değeri esas olan bir çalışma prensibine sahiptir. Elde edilen akım değerleri kullanılarak, aşağıdaki matematiksel bağıntılar yardımıyla korozyon hızı değeri bulunmuş olur. Sinüzoidal sinyalin genliği, U_0 ; i_f, i_{2f}, i_{3f} ise sırasıyla okunan üç akım değerini; b_a ve b_c tafel sabitlerini ifade etmektedir.

$$i_f = i_{corr} \left(\frac{1}{b_a} - \frac{1}{b_c} \right) U_0 \quad (35)$$

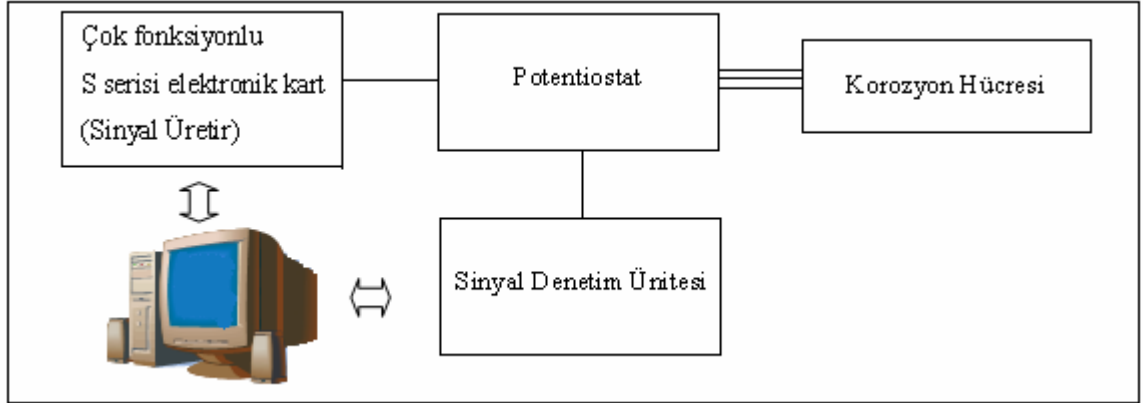
$$i_{2f} = \frac{i_{corr}}{4} \left(\frac{1}{b_a^2} - \frac{1}{b_c^2} \right) U_0^2 \quad (36)$$

$$i_{3f} = \frac{i_{corr}}{24} \left(\frac{1}{b_a^3} - \frac{1}{b_c^3} \right) U_0^3 \quad (37)$$

Bu üç denklem yardımıyla sistemin korozyon akım yoğunluğu değeri bulunur;

$$i_{corr} = \frac{i_f^2}{(48)^{0.5} (2i_f i_{3f} - i_{2f}^2)^{0.5}} \quad (38)$$

Harmonik analiz metodunun çalışma şeması şekil 2.21'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, EIS ve DEIS yöntemlerinde kullanılan araçlara ek olarak sadece sinyal denetleme ünitesi denen bir elektronik kart kullanılmaktadır. Harmonik analiz yönteminde esas olan eşitlik (35), (36) ve (37) de gösterilen sinüzoidal sinyalin genliğidir (U_0). Formülde direk işleme konulan bu değer, saha çalışmasından önce laboratuvar çalışması ile belirlenmelidir. Bu işlem yapıldıktan sonra korozyon hızının sahada bulunması üç dakika gibi bir sürede neticelenmektedir.



Şekil 2.21. Harmonik analiz metodunun çalışma prensibi

Harmonik analiz yönteminin avantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- 1) Diğer tüm yöntemlere göre çok daha kısa bir sürede sonuçlanmaktadır.
- 2) Korozyon akım yoğunluğunu, Tafel polarizasyon yöntemine gereksinim duymadan veren bir yöntemdir.
- 3) Saha çalışmalarında kullanılabilen mobil bir sistemdir.

2.9. Korozyonun Önlenmesi

Korozyon olayı dinamik bir döngü sürecinden oluşmaktadır. Yani her ortamda metal, az ya da çok korozif bir etkiye maruz kalabilir. Metallerin korozyonunu önlemek için çeşitli yöntemler vardır. Her geçen gün yapılan yeni çalışmalarla korozyon sürecinin daha da geciktirilmesine çalışılmaktadır. Bunlardan en ekonomik olanı, çalışma koşulları da göz önüne alınarak seçilir. Korozyondan korunma yolları çok çeşitlilik göstermektedir. Bu yöntemlerin en önemlileri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

1. Ortama uygun dayanıklı malzeme kullanmak (Üretim ve tasarım).
2. Ortama uygun inhibitör eklemek.
3. Ortama uygun, malzemeyle metal yüzeyini kaplamak (Metali yalıtkan bir malzeme ile kaplamak - boya, polimer veya plastik-).

4. Katodik koruma uygulamak (Ara yüzeyin elektrokimyasal özelliğini değiştirmek).
5. Anodik koruma uygulama (Ara yüzeyin elektrokimyasal özelliğini değiştirmek).

Korozyon birçok açıdan istenmeyen bir süreçtir. Fakat kaynakların sınırlı olması gibi etkenlerden dolayı metallerin fiyatı her geçen gün artmaktadır. Çizelge 2.16. 'da beş yıl içerisinde Londra metal borsasında ki fiyat artışları görülmektedir (Dikbaş, 2007). Buradan, uygun metal seçilmeden önce ortamın iyi belirlenmesi gerektiği sonucu ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 2.16. Beş yıl içerisinde Londra metal borsasında meydana gelen fiyat artışları

Metal Fiyatları (ton/\$)		
Metal	22.04.2002	21.09.2007
Bakır	1647	7980
Alüminyum	1379	2380
Çinko	829	2906
Nikel	6780	32605
Kurşun	483	3450
Kalay	4050	15205

Materyal yapısının seçimi her şeyden önce ekonomik şartlara dayandırılmalıdır. Ama üretim aşamasında aşağıdaki unsurlar göz önünde bulundurulması son derece önemlidir.

- ✓ Korozyonun gerçekleştiği ortam iyi anlaşılmalıdır.
- ✓ Karbon ve düşük alaşımlı çeliğe % 0.20 ile %5 bakır eklenmesi korozyon direncini 1.5 ila 3 kat artırır.
- ✓ Metalin içerisindeki istenmeyen safsızlıklar korozyonu arttırabilmektedir.

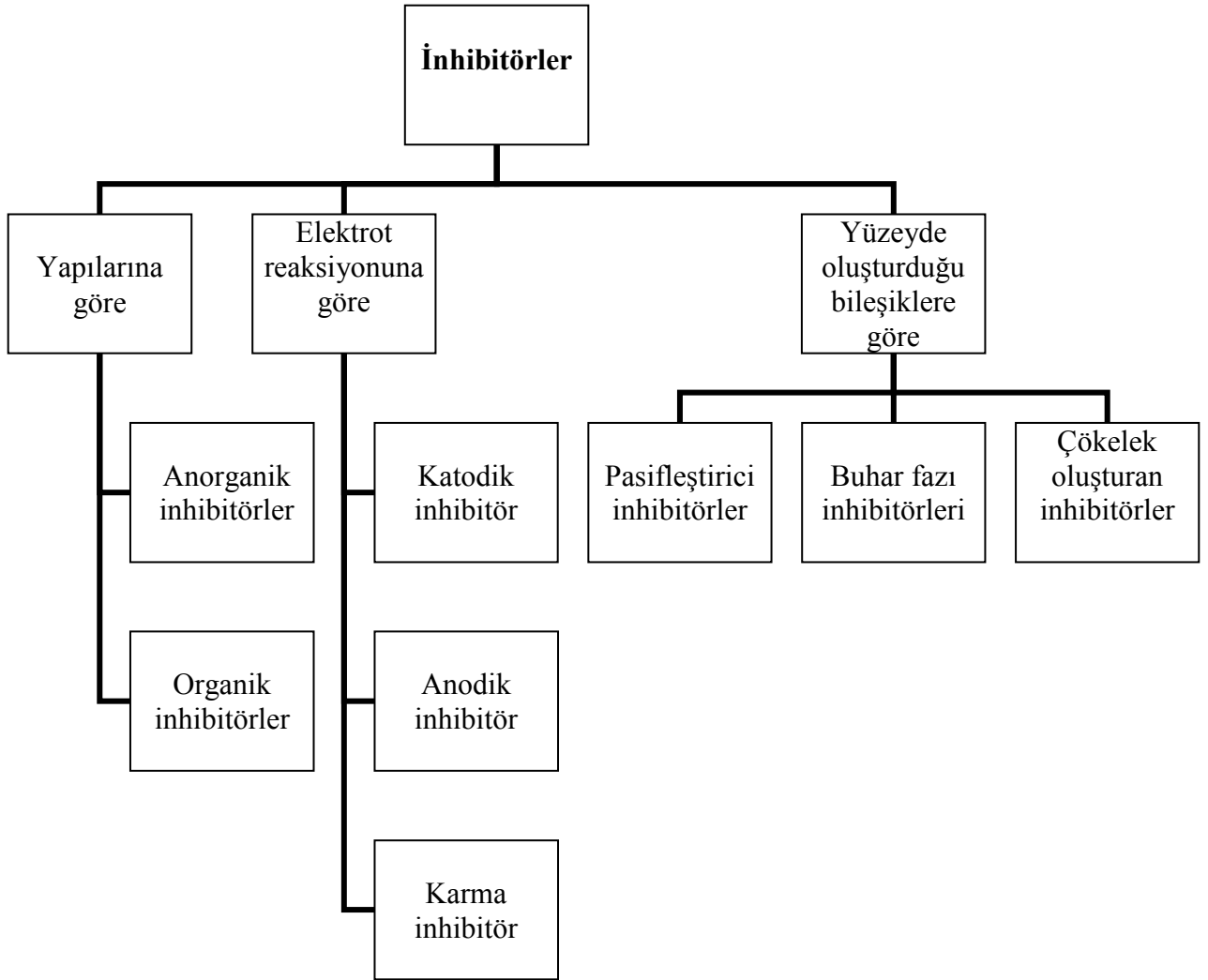
- ✓ Galvanik serilerde birbirlerinden uzak yerleştirilmiş, benzer olmayan metallerin direk teması engellenmelidir.
- ✓ Elektrikli makinelerden oluşan akımlar göz önünde bulundurulmalıdır.
- ✓ Korozyondan asıl korunmak istenilen malzemeler üretim esnasında belirlenmelidir. Bu malzemeler ya dayanıklı metallere seçilmeli ya da bir şekilde koruyucu bir önlem alınmalıdır.
- ✓ Üretilen malzeme mümkün oldukça basit şekilli olmalıdır. Parçalar boyamaya uygun, kenar ve köşeler belli ve eşit olmalıdır.
- ✓ Galvanik seri göz önünde bulundurularak, korozyon nedeniyle değiştirilecek parçalar, malzemenin ulaşılabilecek yerine konmalıdır.

2.9.1. İnhibitör kullanımıyla korozyonun önlenmesi

Korozyon önleyicileri (inhibitör), korozif etkiyi azaltmak veya önlemek için korozyon ortamına katılan maddelerdir. Bu maddeler çoğu durumlarda metal yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturarak korozyonu önlerler. İnhibitör kullanmadan önce ortamın iyi analiz edilmesi gerekmektedir. Kullanılan metal ve ortama göre inhibitörlerin etkinliği değişmektedir. İnhibitörleri şekil 2.22. 'de gösterildiği gibi sınıflandırabiliriz.

Korozyonu önleme çalışmalarında inhibitör uygulamalarının önemi çok büyüktür. Birçok kimyasal madde, bazı teknik metal ve alaşımların korozyona karşı korumasında kullanılmaktadır. Etkin inhibitörler, korozyon araştırmaları sırasında, belirli kimyasal maddeler denenerek tespit edilmiştir.

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



Şekil 2.22. İnhibitörlerin sınıflandırılması

Kullanılan inhibitörler, seçilen ortam ve metale göre aşağıdaki gibi bazı etkide bulunurlar;

1. Metal yüzeyinde koruyucu tabaka oluşturarak
2. Metalle reaksiyon verip yüzeyde adsorplanarak
3. Metalle reaksiyon vermeyip yüzeyde adsorplanarak
4. Metal yüzeyinde reaksiyon ürünleri ile çökelek oluşturarak

İnhibitörün çalışılan ortama uygun olup olmadığı iyi araştırılmalıdır. Bir inhibitör, bir sistemde başarıyla kullanılırken, diğer bir sistemde etkili olmayabilir. Bu nedenle korozyon inhibitörleri evrensel olarak uygulanamaz. Elde edilen etki ile inhibitörün ekonomik gideri arasında tatmin edici bir ilişki olmalıdır. İnhibitör molekülünün kimyasal yapısı ve molekül geometrisi çok önemlidir. Yapılan araştırmalar, inhibitör seçiminde aşağıdaki faktörlerin son derece belirleyici olduğunu göstermiştir (Nathan, 2000).

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

Bir maddenin inhibitör olarak etkili olup olmadığı çok iyi araştırılmalı, etkinliği arttırıcı özel gurupların moleküllerde bulunmasına özen gösterilmelidir. Geçiş metalleri ve bunların alaşımları sanayide yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Bilindiği gibi geçiş metallerin d elektron yörüngelerinde çiftlenmemiş elektronlar vardır. Büyük bir olasılıkla elektronlarından bazılarını bu yörüngelerde ortak kullanabilecek biçimde yüzeye sıkıca bağlanabilen maddeler etkin birer inhibitör olmaktadır (Butler,1966).

İnhibitörler, metal yüzeyinde film oluşturarak ya da metalin bulunduğu ortamda, bazı değişimlere olanak sağlayarak metalin korozyonuna engel olan kimyasallardır. Korozyona neden olan çözünmüş oksijen miktarı ve pH gibi faktörleri metal lehine değiştiren inhibitörler sanayinin hemen her alanında kullanılmaktadır. Çizelge 2.17. 'de korozyon inhibitörlerinin hangi sektörde ne kadar bir kaynak ayrılarak kullanıldığı gösterilmektedir (Brongers,1999).

Çizelge 2.17. Korozyon inhibitörlerinin sektörde maliyet analizi

İNİHİBİTÖR KULLANILAN ENDÜSTRİLER	MALİYET (\$ Milyon)
Petrol Rafinerileri	246
Petrol Üretimi	153
Petrol Stok ve Transferi	31
Petrol Katkılı Ürünler	108
Otomotiv Sanayi	12
Kâğıt Üretimi	198
Kimyasal Üretimi	180
Demir ve Çelik	50
Yiyecek Sanayisi	88
Toplam	≅ 1.1 \$ MİLYAR

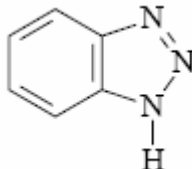
Yukarıdaki bilimsel çalışmanın aynısı, yine aynı grup tarafından, 1982 yılında yapılmıştır. İnhibitör kullanımının, sanayideki gelişiminin izlenmesi amacıyla son derece önemli bilgiler edinilmiştir. Toplamda 1982 yılında, inhibitörler için 600 milyon \$ harcanırken, 1999 yılında yukarıda görüldüğü gibi 466 milyon \$ gibi bir artış söz konusu olmuştur. Yılda 27 milyon \$ kadar bir artış her sene gözlemlenmektedir. Bu artışı tetikleyen sektörler, petrol rafinerileri ve kimyasal ürünler üreten sanayiler olmuştur.

2.10. Korozyon İnhibitörü Olarak Benzotriazol (BTA)

Benzotriazol, sadece iyi bir korozyon inhibitörü olmayıp, metal parlaticısı olarak dekorasyonda; antiseptik ve pıhtılaşmayı önleyici ajan olarak sağlıkta; UV ışınlarını filtre ettiği için, optikte; buğulanmayı geciktirdiği için, fotoğrafçılıkta; donmayı geciktirdiği için otomotiv sektöründe; fotoiletken malzeme olduğu için kopyalama sistemleri gibi birçok alanda başarıyla kullanılmaktadır (AroKor, 2007).

Benzotriazol bileşiğinin inhibitör etkinliği, (Zhang, et al., 2004) bakır, çinko metalleri (Xue and Field, 1991) ve pirinç alaşımları üzerinde (Ravichandran and Rajendran, 2004) farklı ortamlar için farklı yöntemlerle araştırılmıştır. Benzotriazol bileşiğine ait bazı özellikler çizelge 2.18. 'de gösterilmiştir.

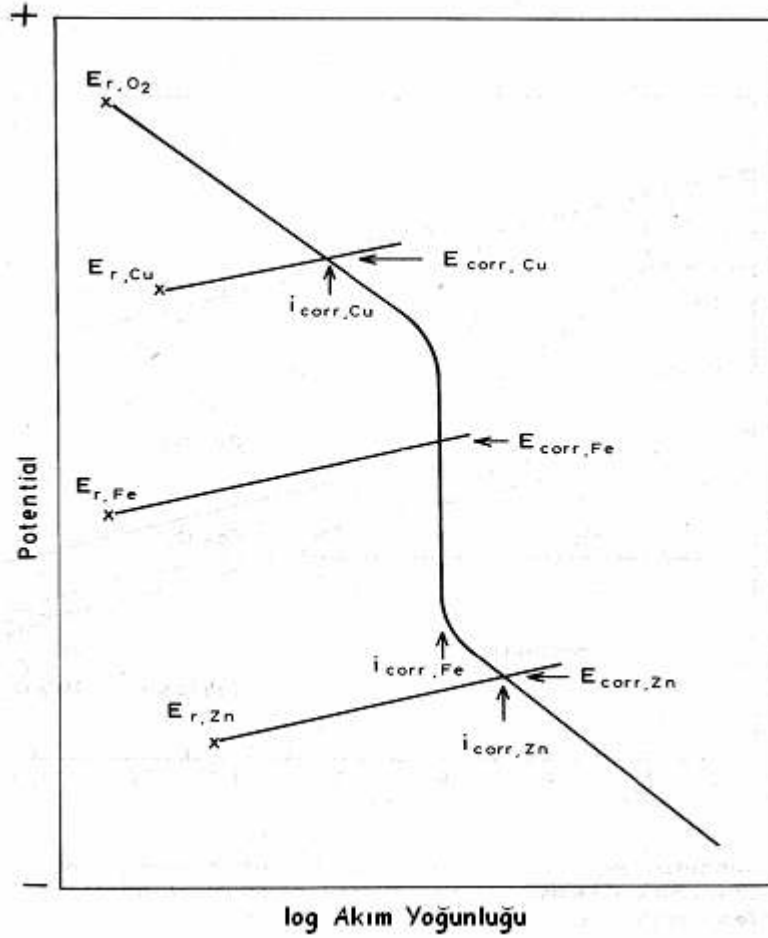
Çizelge 2.18. Benzotriazol bileşiğine ait bazı fiziksel özellikler

Molekül şekli	
Kaba formülü	C ₆ H ₅ N ₃
Molekül ağırlığı	119.13 g/mol
Yoğunluğu	1.36 g/cm ³
pH değeri	6-7 (20 °C de)
Renk	Renksiz
Erime noktası	97 °C
Kaynama noktası	204 °C
Sudaki çözünürlüğü	(Orta; Kısmen) 19 g/l (20 °C de)
Etil alkolde çözünürlüğü	Çok iyi (20 °C de)
Kloroform	Çok iyi

2.10.1. Pirinç alaşımının klorürlü ortamlarda korozyonu ve BTA bileşiğinin inhibitör etkisi

Yapay deniz suyunda veya değişik derişimdeki NaCl ortamında benzotriazol (BTA) bileşiğinin inhibitör mekanizmasına dair sayısız çalışma yapılmıştır. Yaygın bilimsel görüş (Tromans and Silva, 1997); (Kear, et al., 2004), pirinç alaşımında bulunan bakır elementinin, BTA ile [Cu⁺ BTA⁻]_n şeklinde bir kompleks yapı oluşturarak pirinç metalini kapladığı yönündedir. Pirinçte bulunan metallerin, %3.5 NaCl çözeltisinde muhtemel korozyon davranışları şekil 2.23.'de gösterilmiştir (Bengough, et al., 1920). Bu veriler neden [Cu⁺ BTA⁻]_n yapısının oluştuğunu açıklamaktadır. Buna dair reaksiyon şekil 2.24.'de gösterilmiştir. Kıyak, et al., (2003); pirinç alaşımlarının korozyon mekanizmasının bakırın korozyon mekanizmasına

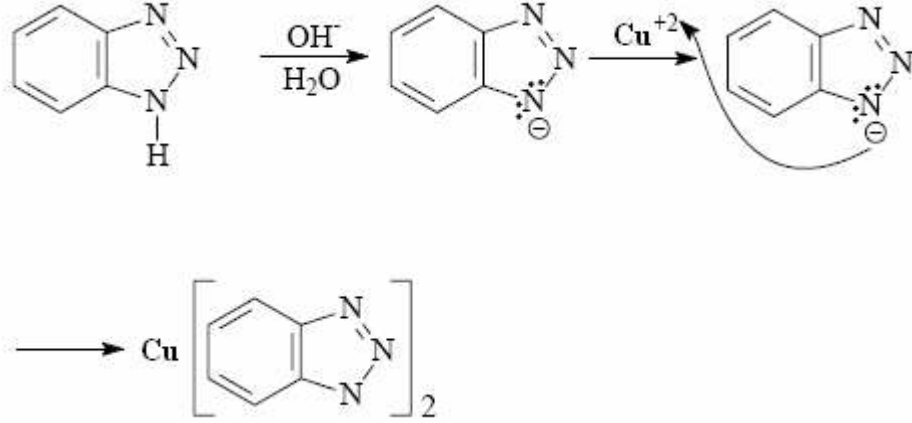
benzediğini belirtmiş ve -1,0 V ile 0,0 V potansiyel aralığında çabuk çözünmeyen Cu-BTA kompleks oluştuğunu belirtmişlerdir. Nagiub and Mansfeld, (2001); pirincin %3 lük klorürlü ortamda korozyon mekanizmasını açıklarken Cu ile BTA arasında zamanla oluşan kompleksten söz etmektedir.



Şekil 2.23. Pirinç içerisinde bulunan başlıca metallerin, %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde korozyon davranışları

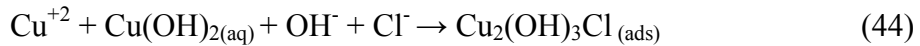
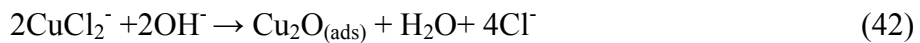
Kabasakaloğlu, et al., (2002); yaptığı çalışmalar ile bakır elementi ile pirinç alaşımlarının benzer elektrokimyasal yapıya sahip olduğunu çözelti analizleri ile tekrar göstermişlerdir. Pirinç alaşımlarının korozyonunda çinko metalinin miktarı son derece önemlidir. Çinko oranının %30 dolayında olması seçimli korozyonu ile sürece çinkonun

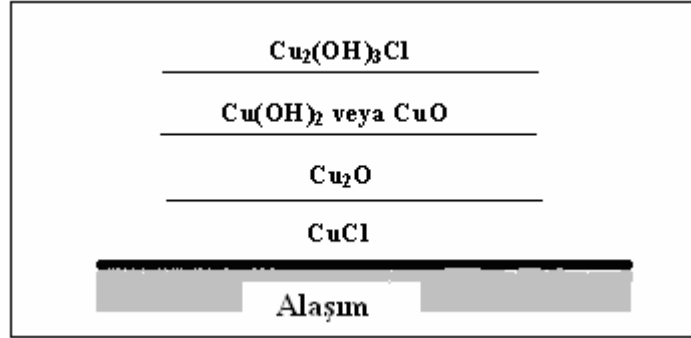
katılması demektir. Bu durumda pirinç, bakırdan daha çok korozyondan etkilenir (Mamas, et al., 2005).



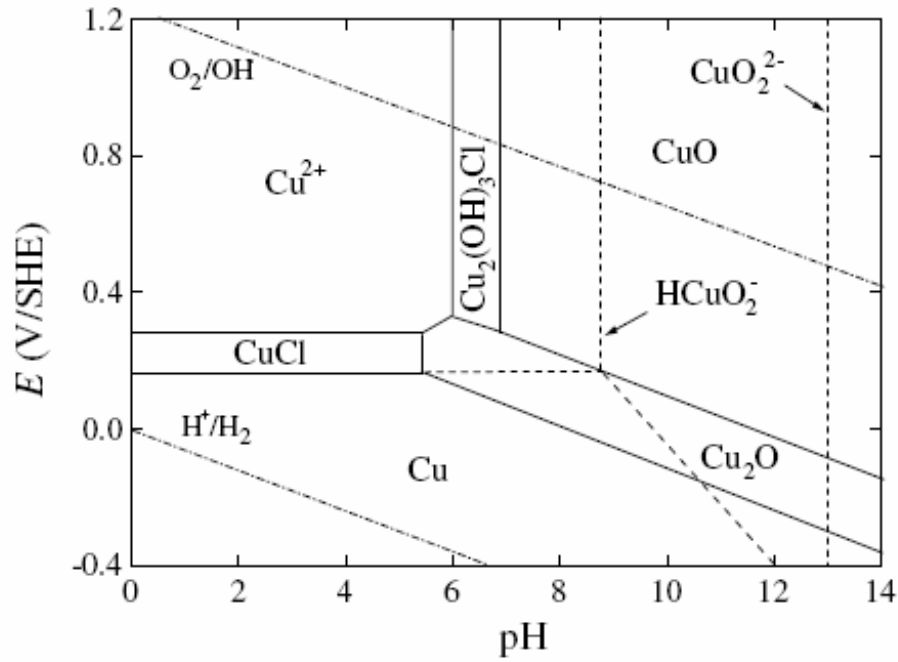
Şekil 2.24. Bakır ile BTA arasında gerçekleşen reaksiyon

Seçimli korozyon olmaması durumunda (Kear, et al, 2004) önerilen reaksiyonlar denklemleri; (39), (40), (41), (42) ve (43)'te gösterilmiştir. Ürünler çalışılan pH aralığına göre değişmektedir (Fiaud, 1995). Şekil 2.25.'te numune üzerinde oluşması muhtemel korozyon ürünleri gösterilmiştir. Bu ürünlerin hangi pH aralığında ve hangi potansiyellerde oluştuğu şekil 2.26.'da Pourbaix diyagramı ile de ayrıca gösterilmiştir.





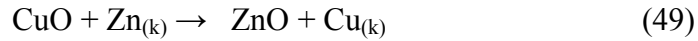
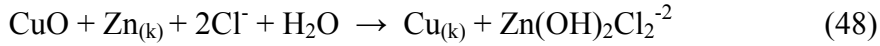
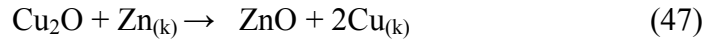
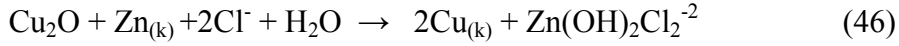
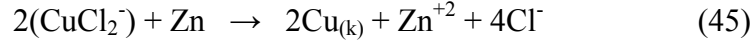
Şekil 2.25. Pirinç alaşımının deniz suyu etkisiyle, yüzeyinde oluşan muhtemel Korozyon ürünleri



Şekil 2.26. Bakırın deniz suyu içerisinde korozyonuna dair E-pH (Pourbaix) diyagramı

Seçimli korozyon olması durumunda, alaşım yüzeyinde çinko ve bakırın her ikisi de normal olarak korozyona uğrayarak çözünür. Bakır iyonları, çinkonun korozyonunu hızlandırır. Çinko çözültide kalırken, bakır iyonları katodik bir redüksiyon

ile yeniden metal haline döner (Al-Kharafi, et al., 2004). Bu durum aşağıdaki reaksiyonlarla gösterilebilir (Mamas, et al., 2005).



(47) ve (49) ile gösterilen reaksiyonların sonucunda oluşan ürünler, diğer reaksiyonlara göre, en kararlı yapı olan ZnO oluşumunu göstermektedir. Alaşımın yüzeyi ZnO ve Cu₂O ile kaplandıktan sonra, CuCl oluşumu eşitlik (50) şeklinde veya çözünerek eşitlik (51) te gösterildiği gibi CuCl₂⁻ kompleks yapıda gözlemlenir (Ravichandran, et al., 2004).



Deneysel çalışmalarda kullandığımız numunelerden pirinç - 118, %1 oranında çinko içerdiği için seçimli korozyonun gerçekleşmesi beklenemez. Numunelerimizden pirinç - MM55, %39 oranında Zn içermektedir. Fakat içerdiği alüminyum ve mangan seçimli korozyonun gerçekleşmesini engellemektedir. %4 Mangan yüksek bir derişimdir. Mangan numunenin çekme direncini ve aşınmaya dayanıklılığını arttırmaktadır (Serfiçeli, 2000). Yeni geliştirilen pirinç-MM55 numunesinin, gemicilik sektöründe pervane ve dümen üretiminde kullanılmaya başlandığı bilinmektedir (Alstom, 2007).

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Elektrotların Bileşimleri

Deneysel korozyon çalışmaları, denizcilik sektöründe son derece yaygın kullanılan düşük karbon çeliği, MM55 ve Nikalium ticari isimleriyle bilinen pirinç alaşımları üzerinde yapılmıştır. Polonya Deniz Kuvvetleri Komutanlığından üzerinde araştırma yapılmak üzere Gdansk Teknik Üniversitesi, korozyon bölümüne gönderilmişlerdir. Numunelerimizin bileşimi sırasıyla çizelge 3.1., 3.2. ve 3.3.'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Polonya ve doğu bloğu ülkelerde ST3 olarak bilinen, ticari kodu AISI 1026 olan, düşük karbon çeliği alaşımın bileşimi

Bileşimdeki Element	Bulunma Yüzdesi (%)
Karbon (C)	0.26
Mangan (Mn)	0.9
Krom (Kr)	0.3
Nikel (Ni)	0.3
Fosfor (P)	0.04
Kükürt (S)	0.05
Demir (Fe)	98.15

Çizelge 3.2. MM55 ticari ismiyle bilinen pirinç alaşımının bileşimi

Bileşimdeki Element	Bulunma Yüzdesi (%)
Bakır (Cu)	55
Çinko (Zn)	39.4
Mangan (Mn)	4
Demir (Fe)	1
Alüminyum (Al)	0.6

Çizelge 3.3. Nikalium–118 ticari ismiyle bilinen pirinç alaşımının bileşimi

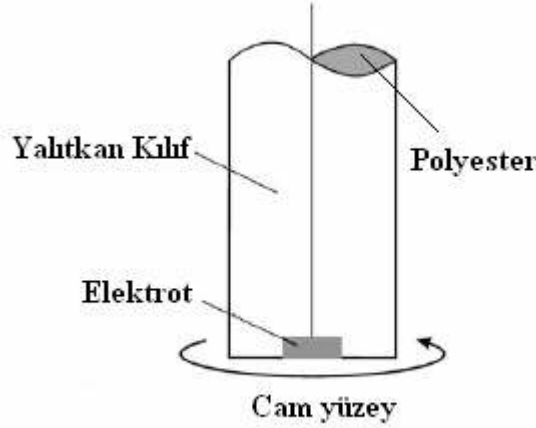
Bileşimdeki Element	Bulunma Yüzdesi (%)
Bakır (Cu)	79
Çinko (Zn)	1
Mangan (Mn)	1
Demir (Fe)	5
Alüminyum (Al)	10
Nikel	4

Yeni geliştirilen pirinç MM55 ve Nikalium–118, sanayide özellikle gemilerin dümen, pervane, vana ve motoru oluşturan küçük donanımlarda kullanılmaya başlandığı görülmektedir. Deniz suyu gibi korozyon açısından saldırgan bir ortamda bu tür önemli aksamaların korunması son derece önemlidir. Çünkü bu parçaların uzun ömürlü ve dayanıklı olmaları gerekmektedir.

3.2. Elektrotlarının Hazırlanması

Numunelerimizden düşük karbon çeliği 0.785 cm^2 , diğer iki pirinç alaşımı ise 0.20 cm^2 olacak şekilde silindirik diskler şeklinde kesilerek hazırlanmıştır. Her bir disk

yalnızca silindirin taban alanlarından bir tanesi açıkta kalacak şekilde yalıtkan boru içersine konup üzerinde ve etrafında kalın bir polyester tabakanın oluşması sağlanmıştır. Şekil 3.1.'de bu gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Deneysel elektrotların hazırlanış şekli

3.3. Kullanılan İnhibitörün Hazırlanması

Deneysel çalışmalarımızın tümünde, Budapeşte-Macaristan'da üretim yapan Roanal firmasının 02070 kodlu ticari benzotriazol ürünü kullanılmıştır. Benzotriazol'un çözünürlüğü yavaş olduğu için (Kosec, et al, 2007), çözünmenin tam olabilmesi amacıyla, oluşturulan çözelti uzun bir süre magnetik çubuk ile karıştırılmıştır. Hazırlanan çözümlerden dört değişik derişimde sırasıyla; 0.010 M, 0.0134 M, 0.0201 M ve 0.0268 M çözümler elde edilmiştir.

3.4. Yapay Deniz Suyunun Hazırlanması

Deniz suyunun yaklaşık stokiyometrik yapısı (Doruk, M., 1975) çizelge 3.4.'te gösterilmiştir. Bu çözeltinin oluşturulması esnasında maddelerin iyi çözünmesi için, çözelti 40 °C sıcaklığa kadar ısıtılmış ve sürekli magnetik çubuk ile çözelti karıştırılmıştır. Homojen bir çözelti elde edilinceye kadar bu işlemlere devam edilmiştir.

Hazırlanan bu çözelti bir gün boyunca dinlendirilmiş, ertesi gün çözünmenin tam olup olmadığı kontrol edildikten sonra deneylerde kullanılmıştır.

Hazırlanan yapay deniz suyunun pH değeri 8.10 iken, iletkenlik derecesi “Nilsson Çözelti İletkenliği Ölçme Cihazı Model–400” ile 25 Ω -cm olarak ölçülmüştür.

Çizelge 3.4. Kullanılan yapay deniz suyunun stokiyometrik yapısı

Madde	Derişim, g/l
NaCl	24.53
MgCl ₂	5.20
Na ₂ SO ₄	4.09
CaCl ₂	1.16
NaHCO ₃	0.201
KBr	0.101
H ₃ BO ₃	0.027

3.5. Kullanılan Araçlar

- Princeton Applied Research Instruments, Parstat 2263 Potansiyostat
- A KGLstat v.2.1 Potansiyostat
- Autolab PGSTAT 30 Galvanostat
- Gamry Instruments v.3.2
- Nilsson Çözelti İletkenliği Ölçme Cihazı Model–400
- National Instruments Ltd. PCI–6120 Dijital Kart
- National Instruments Ltd. DAQ-PCI 6052 Dijital Kart
- Solarton Instruments SI 1280 B Elektrokimyasal Analiz Ünitesi
- Neophot 32 optical microscope
- Wabel BMM–21 Magnetik Karıştırıcı
- 250 ml Kapasiteli Cam Korozyon Hücresi
- Levha Halinde (Pt) Platin Elektrot
- Ag/AgCl Elektrot

3.6. Deneyin Yapılışı

Numuneler, deney öncesi 400 ve 1800 numaralı zımpara kâğıtları ile sırasıyla iyice zımparalanarak yüzeyin ayna gibi parlak olması sağlanmıştır. Bu işlemlerden sonra, numunenin yüzeyi saf suyla yıkanarak, asetonla silinip iyice kurutulmuş ve bütün çalışmalarımız oda sıcaklığında yapılmıştır. Pirinç alaşımları ile yapılan deneylerin hepsinde magnetik karıştırıcı (500 devir/dakika) kullanılmıştır.

Tafel polarizasyon, lineer polarizasyon, EIS, DEIS ve harmonik analiz yöntemlerinin her bir deneyi 7 defa yapılmıştır. Tüm deney sonuçlarının ortalaması alındıktan sonra bu ortalamaya en yakın deneyin verileri esas kabul edilmiştir. Çalışmalarımızda, haftada ortalama 8 litre ve bütün deneyler için 6 ayın sonunda 190 litre civarında yapay deniz suyu kullanıldığı tespit edilmiştir.

Düşük karbon çeliği numunesi üzerinde çalışırken, her deney (Petkova, et al., 1996) numune hücre içersine konulduktan 30 dakika sonra yapılmıştır. Buradaki amaç, ortam ile numune arasındaki etkileşimin belli bir düzeye gelmesini beklemektir.

Pirinç alaşımları üzerinde çalışırken, harmonik analiz, tafel polarizasyon, lineer polarizasyon yöntemleri için aynı yöntem uygulanmıştır. Fakat düşük karbon çeliğinden farklı olarak, ortam ile numune arasında etkileşimin belli bir düzeye gelmesi için 60 dakika (Tadeja, et al., 2007) beklenmiştir.

Pirinç-DEIS çalışmalarında, ortamın tam olarak kararlı hale gelmesi beklenilmemiştir. Amacımız BTA ile numunemiz arasındaki etkileşimi görmektir. Dolayısıyla numune hücreye konulduktan 10 dakika sonra ortama inhibitör ilave edilmiş ve ölçümlere 10 saat boyunca devam edilmiştir. Böylece BTA maddesinin zamana bağlı olarak numuneye nasıl etkide bulunduğu tespit edilmiştir.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Düşük Karbon Çeliği (AISI 1026) Korozyonu

Metallerin korozyon hızlarının izlenmesi, neden olduğu, çevresel kirlilik ve ekonomik kayıpların büyüklüğü nedeniyle vazgeçilmez bir önem arz etmektedir.

Korozyon ölçüm teknikleri ile ilgili uygulanmış pek çok yöntem olmasına rağmen hiçbir yöntemin tam anlamıyla yeterli olduğu söylenemez. Bu yüzden araştırmacılar daima yeni yöntemler üzerinde çalışmaktadırlar. Yapılan çalışmaların amacı, metalik yapıtların korozyonunun, en hızlı, en basit ve en hassas yöntemle doğru bir şekilde hesaplanmasıdır. Özellikle korozyona maruz kalan malzemenin an ve an korozyon hızının saptanması doğabilecek büyük aksaklıkların önlenmesi noktasında son derece önemlidir.

Bu nedenle, deniz suyu ortamında düşük karbon çeliği (AISI 1026) numunesi, tafel polarizasyon, lineer polarizasyon, harmonik analiz, elektrokimyasal impedans ve sisteme bağlandığı an ölçüm yapabilen (on-line corrosion monitoring) dinamik elektrokimyasal impedans yöntemleri kullanılarak beş değişik şekilde korozyon davranışı incelenmiş, elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak en uygun yöntem önerilmiştir.

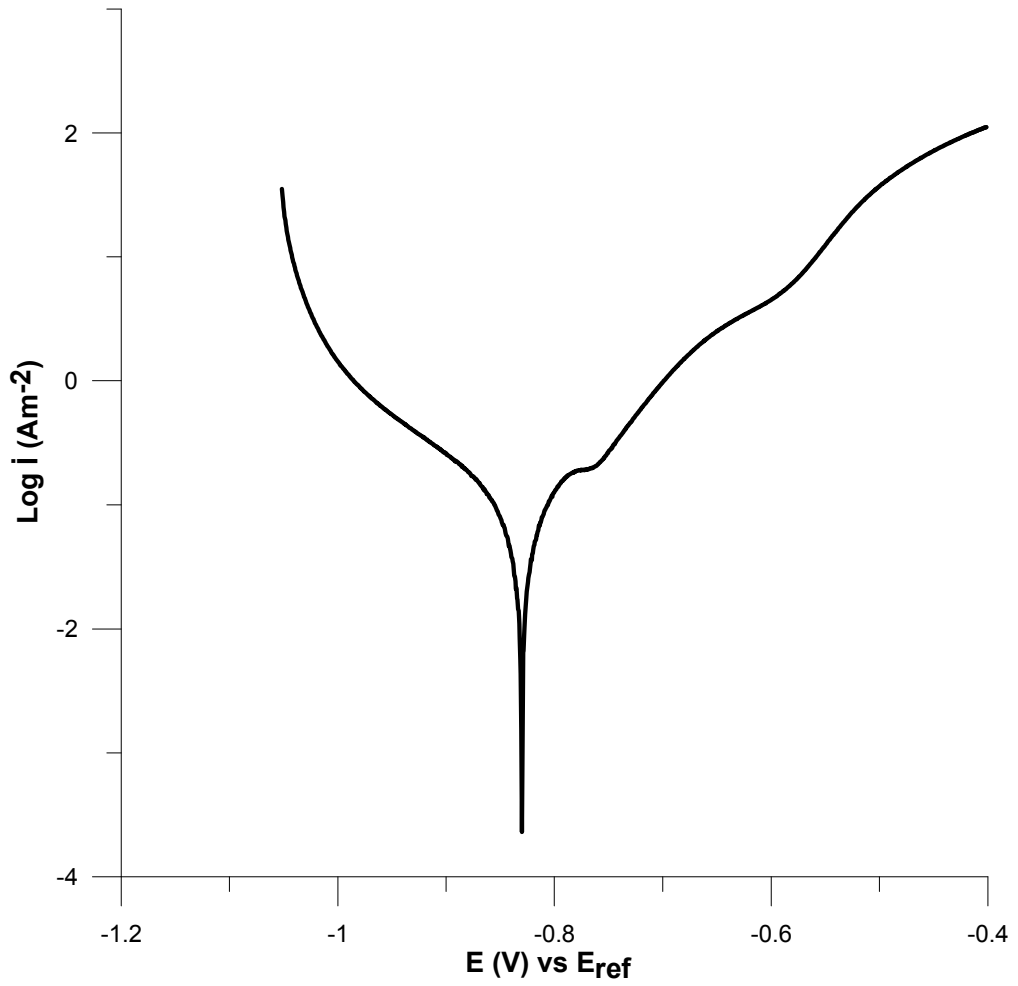
4.1.1. Tafel polarizasyon yöntemi (TP) sonuçları

Tafel polarizasyon ölçümleri, Parstat 2263 potansiyostat cihazı ve yazılımı kullanılarak, açık devre potansiyelinden itibaren +/-250 mV potansiyel aralığında 1 mV/s tarama hızı kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.1.'de elde edilen polarizasyon eğrisi görülmektedir. Polarizasyon eğrisinin ekstrapolasyon edilmesinden, korozyon parametreleri (β_a , β_c , I_{corr}) ve bölüm 2.9.5.1.'de ayrıntılı açıklanan eşitlik (52) ve (53)

kullanılarak, polarizasyon direnci (R_p) değeri bulunmuştur. Bulunan bu değerler çizelge 4.1.'de gösterilmiştir.

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{R_p} \quad (52)$$

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (53)$$



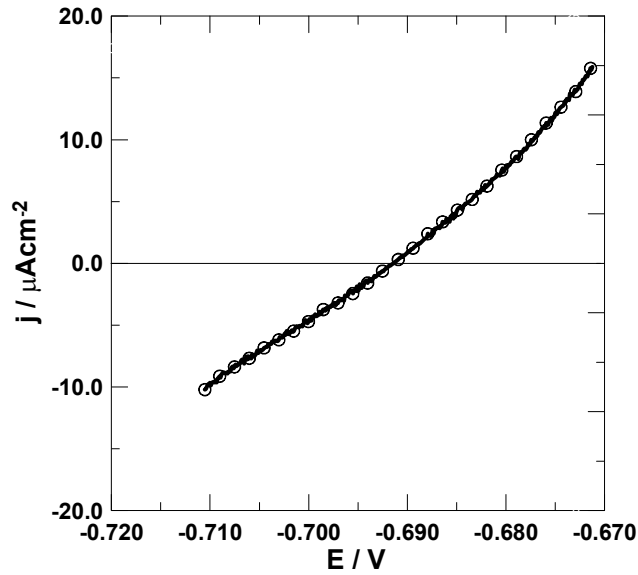
Şekil 4.1. Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair polarizasyon eğrisi

Çizelge 4.1. Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair tafel polarizasyon sonuçları

Numune	β_a (mV/Dec)	β_c (mV/Dec)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p (Ohm cm^2)
AISI 1026	58.1	216.2	-0.823	6.302	3150

4.1.2. Lineer Polarizasyon yöntemi (LP) sonuçları

Lineer polarizasyon ölçümleri, tafel polarizasyon yönteminde kullanılan cihazın aynı olan, Parstat 2263 potansiyostat cihazı ve yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler, açık devre potansiyelinde, +/-20 mV aralığında ve 0.166 mV/s tarama hızında yapılmış ve şekil 4.2. elde edilmiştir.



Şekil 4.2. Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair lineer polarizasyon eğrisi

Bulunan lineer doğru ile akım değeri, kullandığımız yazılım tarafından kesiştirildiğinde, korozyon potansiyeli (E_{corr}), korozyon akım hızı (\dot{I}_{corr}) ve polarizasyon direnci (R_p) değeri değerleri bulmuş ve çizelge 4.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair lineer polarizasyon sonuçları

Numune	E_{corr} (mV)	\dot{I}_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p (Ohm cm^2)
AISI 1026	-0.667	7.548	3450

4.1.3. Harmonik Analiz (HA) yöntemi sonuçları

Harmonik analiz yönteminde, tafel ve lineer polarizasyon yöntemlerinde kullanılan Parstat 2263 potansiyostat cihazına ek olarak National Instruments firmasının ürettiği DAQ-PCI 6052 elektronik kart kullanılmıştır. Bu kart PCI yuvası olan bilgisayarlara yerleştirilebilmektedir. Bunun sayesinde istenilen dalga boyunda ve frekansta sinüzoidal sinyaller üretilmektedir. Hesaplamalar bu kart ve yazılımı ile 100 mV dalga boyu ve 7 Hz frekans aralığında yapılmıştır. Dalga boyu ve frekans aralığı DEIS ölçümleri esnasında program tarafından hesaplanarak belirlenmiştir.

Bölüm 2.9.5.5.'te ayrıntılı açıklanan harmonik analiz yönteminin en büyük avantajı kısa sürede neticelenmesidir. Bu kısa süre yaklaşık üç ila beş dakika arasındadır (Sathiyarayanan and Venkatachari, 2004). Bu süre sonunda korozyon akım yoğunluğu (\dot{I}_{corr}) ve tafel sabitleri (β_a/ β_c) eşitlik (35), (36), (37) ve (38) 'den yararlanılarak bulunur.

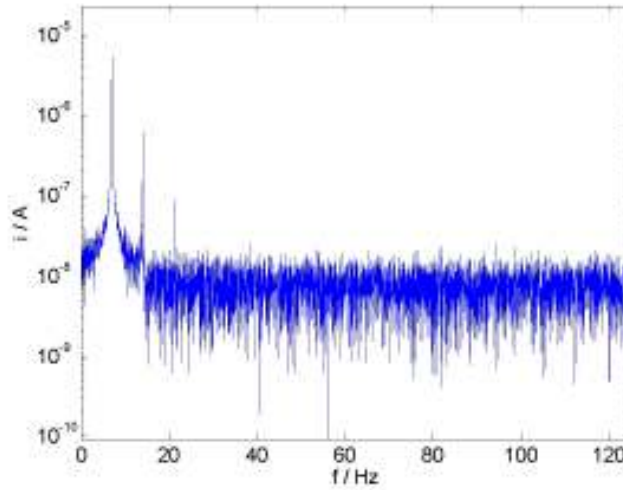
$$i_f = i_{corr} \left(\frac{1}{b_a} - \frac{1}{b_c} \right) U_0 \quad (35)$$

$$i_{2f} = \frac{i_{corr}}{4} \left(\frac{1}{b_a^2} - \frac{1}{b_c^2} \right) U_0^2 \quad (36)$$

$$i_{3f} = \frac{i_{corr}}{24} \left(\frac{1}{b_a^3} - \frac{1}{b_c^3} \right) U_0^3 \quad (37)$$

$$i_{corr} = \frac{i_f^2}{(48)^{0.5} (2i_f i_{3f} - i_{2f}^2)^{0.5}} \quad (38)$$

Harmonik analiz için gönderilen üç sinüzoidal sinyalin, akım ile ilişkisi şekil 4.3.'te gösterilmiştir. Görülen ilk pik 7 Hz, sonraki iki büyük pik 14 Hz ve 21 Hz değerlerinde oluşmuştur. Bu üç sinyalin karşılığı olan akım değerleri, eşitlik (38)'de yerine konulmasıyla, korozyon akım yoğunluğu (\dot{I}_{corr}) bulunmuş olur. Harmonik analiz verilerinin tümü çizelge 4.3.'te gösterilmiştir.



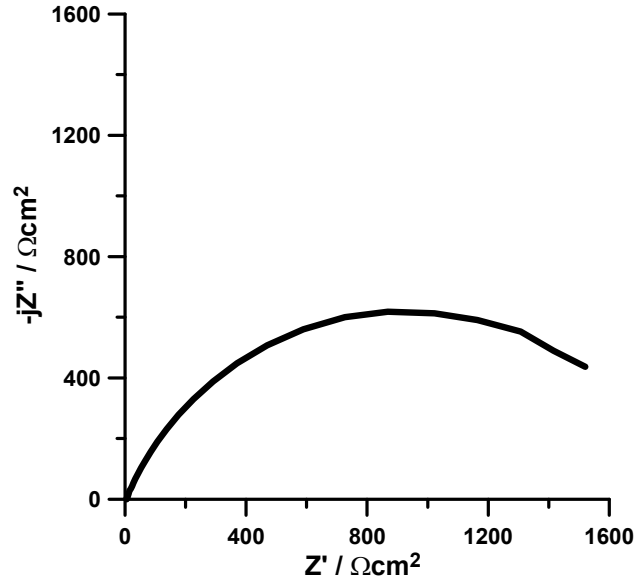
Şekil 4.3. Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair harmonik analiz grafiği

Çizelge 4.3. Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair harmonik analiz sonuçları

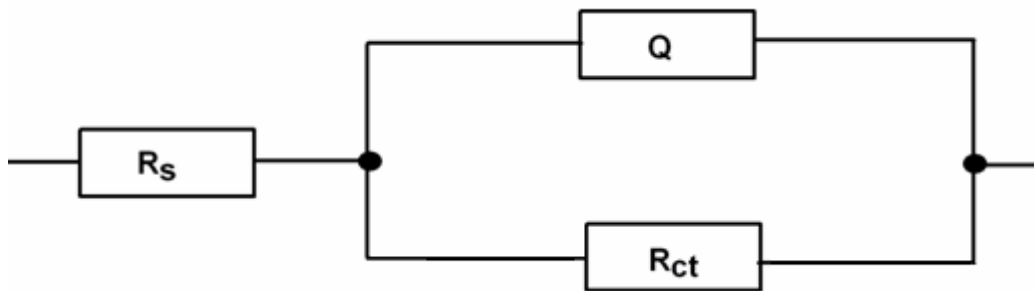
Numune	β_a (mV/Dec)	β_c (mV/Dec)	E_{corr} (mV)	\dot{I}_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p (Ohm cm^2)
AISI 1026	57.14	158.83	-0.748	6.812	2683

4.1.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) yöntemi sonuçları

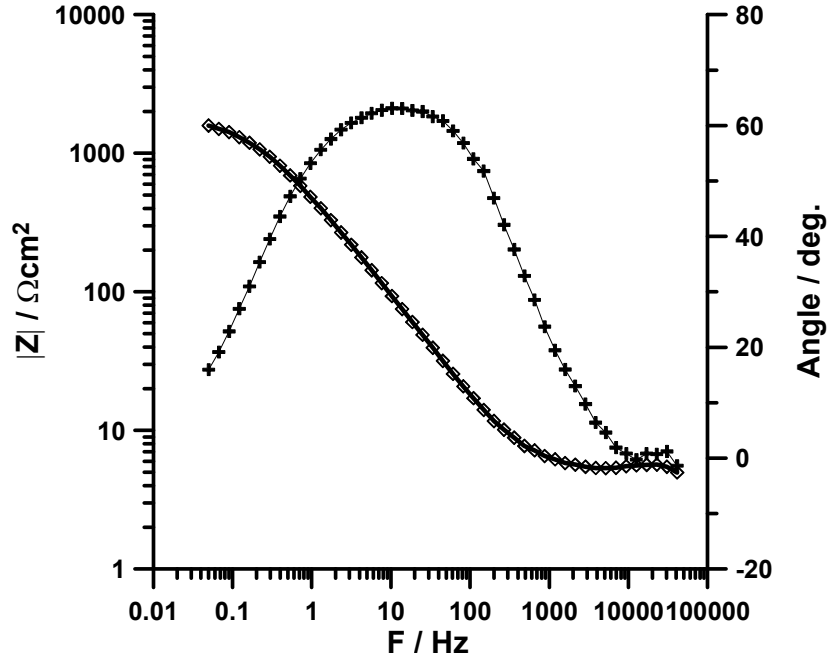
EIS ölçümleri, Parstat 2263 potansiyostat cihazı ile 1 MHz den 0.01 Hz kadar olan frekans aralığında 10 mV genlik uygulanarak yapılmıştır. Deney sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri sırasıyla şekil 4.4. ve şekil 4.6.'te gösterilmiştir. Bu grafiklerin incelenmesinde ZsimpWin 3.20 programı kullanılmıştır. Bu program ile uygulanacak en uygun devrenin RQR devresi olduğu anlaşılmıştır. Bu devre şekil 4.5.'te gösterilmiştir. Buradan elde edilen veriler çizelge 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair EIS- Nyquist eğrisi



Şekil 4.5. Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), EIS ve DEIS çalışmalarında kullanılan devre



Şekil 4.6. Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair EIS- Bode eğrisi

Çizelge 4.4. Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda EIS yöntemiyle elde edilen verileri

AISI 1026	Rct (ohm.cm ²)	Rs (ohm.cm ²)	n (0<n<1)	Q (CPE)
EIS verileri	2013	4.192	0,752	0.0004582

Burada, Rct; numunemizin yük transfer direnci, Rs; kullandığımız yapay deniz suyunun ölçülen direnci, n; pürüzlülük faktörü ve Q ise sabit faz elementini ifade eder. Q, kapasitansın ideal olmayan davranışlarını simgelemektedir. Sabit faz elementi (Q), matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik (54) ile gösterilmektedir.

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (54)$$

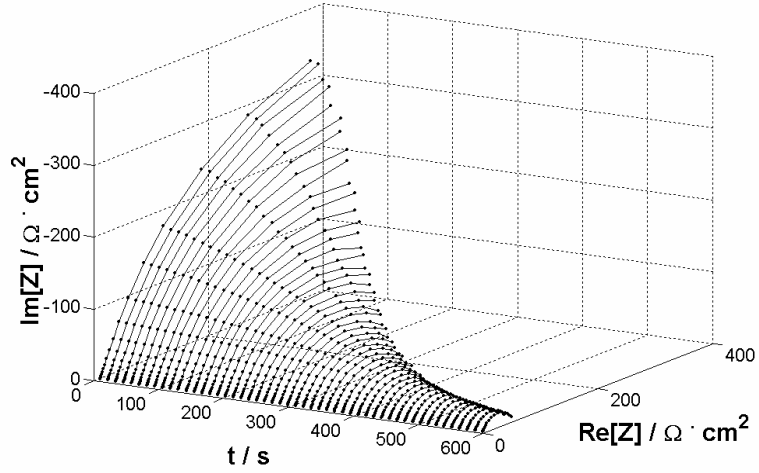
Eşitlik (54) 'te gösterilen, j ; sanal sayı, Q ; frekanstan bağımsız sabit faz elementi ve “ w ” ise $w = 2\pi f$ formülünden açısal frekansı ifade etmektedir. “ n ” değeri ise faz kayması ile ilişkilidir. Eğer “ n ” değeri sırasıyla 1, 0 ve -1 olursa, Q ; kapasitör (C), direnç (R) ve indüktans (L) halini alır. Aynı zamanda “ n ” pürüzlükle ilgili bir faktördür. “ n ” değeri bire ne kadar yakın ise pürüzlülük o kadar azdır.

4.1.5. Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemi sonuçları

DEIS metodu, düşük karbon çeliği numunesi üzerinde, iki farklı zaman için kullanılmıştır. Birincisinde DEIS, numune hücreye yerleştirildikten 10 dakika sonra bir diğesinde ise 30 dakika sonra yapılmıştır. DEIS yöntemi, zamana bağlı olarak sistemde meydana gelen değişiklikleri hesaplayan bir yöntemdir. Zamanlamada oluşturulan bu farklılığın sebebi DEIS yönteminin belirtilen bu özelliğinden yararlanarak, sistemin dengeye varmadan önce ve vardikten sonraki durumu gözlemektir.

A KGLstat v.2.1 Potansiyostata bağlı olan hücremiz, National Instruments Ltd. PCI-6120 marka ve modeldeki dijital kartın gönderdiği sinüzoidal sinyallere göre analiz edilmiştir. Deneyler, 4500 Hz den 700 mHz kadar olan frekans aralığında ve 5 mV genlikte yapılmıştır. 10 saniyede bir impedans spektrumu alan bu yöntemle elde edilen veriler LabWIEV (Eng. Applications, 2007) programıyla ortalaması alınıp, 100 spektruma indirilmiştir. EIS yönteminde kullanılan aynı devre (şekil 4.6.) ile veriler analiz edilmiştir. 30 dakika sonunda elde edilen veriler çizelge 4.5.'te gösterilmiştir.

DEIS yöntemi, özellikle korozyon açısından saldırgan bir ortamda, metalin an ve an nasıl etkilendiğini gösteren bir yöntemdir. Şekil 4.7. ve 4.8.'de numunenin hücre içersine konulduktan 10 dakika ve 30 dakika sonunda yapılan analizlerin sonucu görülmektedir. Deneye başladıktan 10 dakika sonra alınan DEIS verileri (şekil 4.6.), çözelti ile numune arasında çok hızlı bir reaksiyonun gerçekleştiğini, ortamın son derece korozif olduğunu göstermektedir. Böyle bir durumda alınacak ölçümler hatalı olacaktır. Ortam ile numune arasındaki etkileşimin belli bir düzeye gelmesi beklendikten sonra ölçümler yapılmalıdır (Petkova, et al., 1996); (Tadeja, et al., 2007).

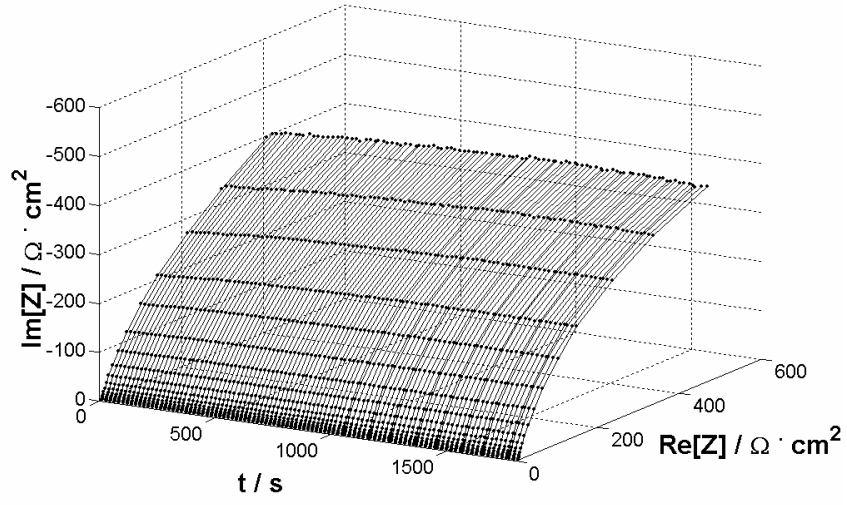


Şekil 4.7. Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026) yapay deniz suyunda korozyonuna dair deneyin başlamasından 10 dakika sonra elde edilen DEIS eğrisi

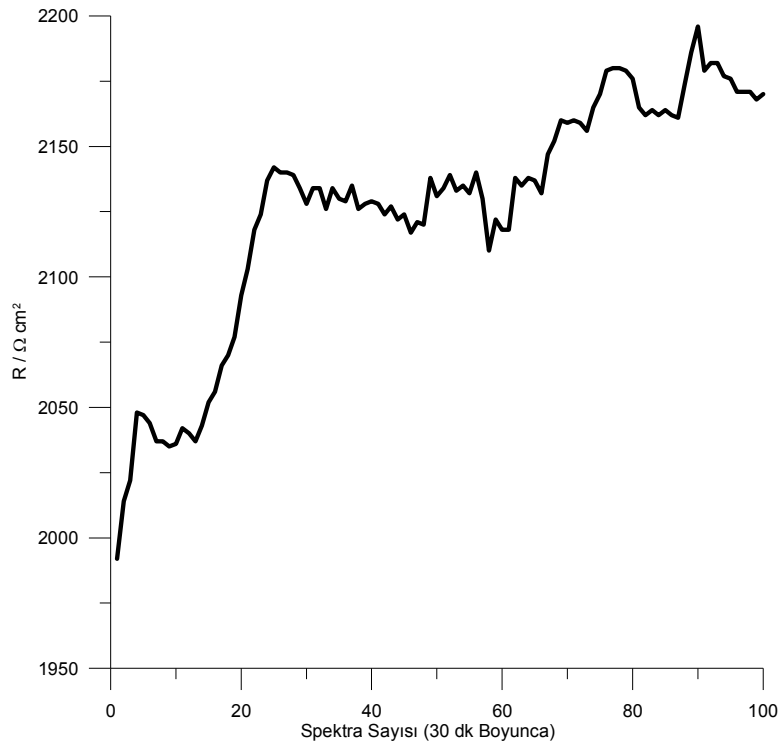
Şekil 4.8.'de görüleceği üzere elde edilen veriler sistemin durağan bir yapıya ulaştığını göstermektedir. Şekil 4.9.'da yük transfer direncindeki (R_{ct}), şekil 4.10.'da "n" pürüzlülük faktöründeki ve şekil 4.11.'de sabit faz elementi değerlerindeki zamana bağlı değişimi gösterilmiştir. 30 dakika sonunda RQR devresi kullanımı ile elde edilen veriler çizelge 4.5.'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda 30 dakika sonunda elde edilen DEIS verileri

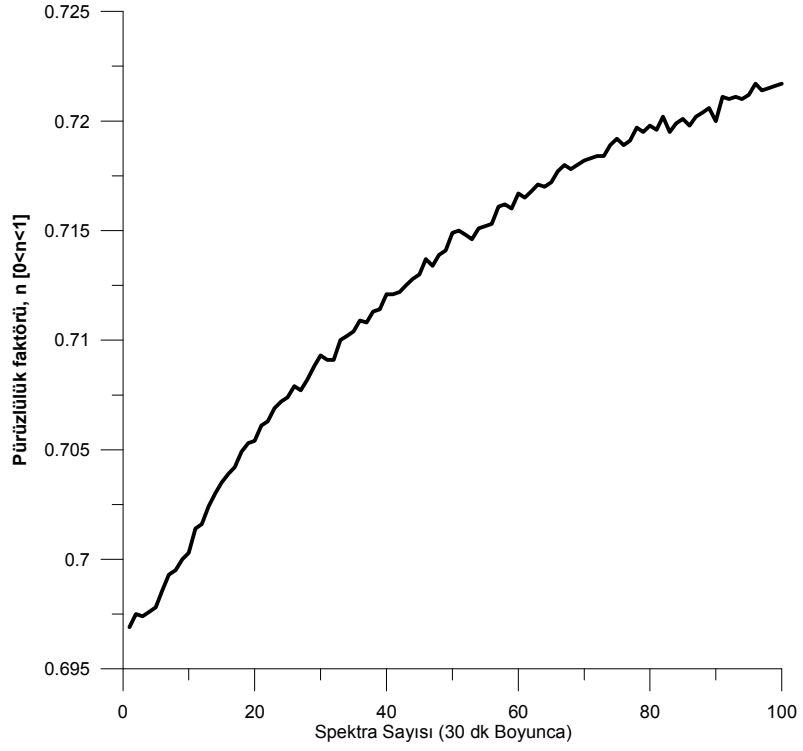
AISI 1026	R_{ct} (ohm.cm ²)	R_s (ohm.cm ²)	n (0<n<1)	Q (CPE)
DEIS verileri	2174	5.218	0.722	0.0004965



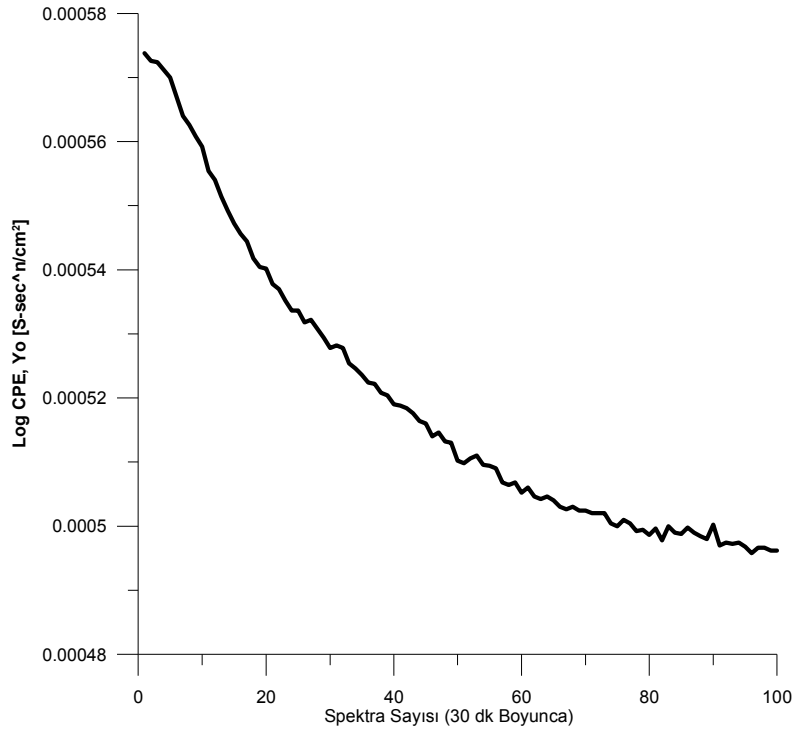
Şekil 4.8. Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair deneyin başlamasından 30 dakika sonra elde edilen DEIS eğrisi



Şekil 4.9. Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle elde edilen yük transfer direncindeki (R_{ct}) değerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4.10. Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle elde edilen pürüzlülük faktörü (n) değerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4.11. Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle elde edilen sabit faz elementi (Q) değerinin zamana bağlı değişimi

4.1.6. Sonuçların karşılaştırılması ve değerlendirilmesi

Her korozyon ölçme yönteminin, kendine göre belli bir çalışma temeli vardır. Bu yüzden her yöntemde aynı sonuçların alınması beklenemez (Stratfull, 1983). Deneysel çalışmalarda ilk hedeflenen amaç, bilinen farklı yöntemlerle yeni geliştirilen DEIS yöntemini mukayese etmektir. İkinci hedeflenen amacımız ise, farklı yöntemlerle yapılan deneylerde elde edilen veriler arasında bir ilişki yakalamaktır.

Soleymani and Ismail, (2004), beton içersine konulan düşük karbon çeliğinin korozyon davranışlarını incelemek üzere, yaptıkları çalışmasında bütün korozyon ölçme metotlarını karşılaştırmış ve farklı yöntemlerle elde edilen verilerin ortalaması alınmasıyla en güvenilir sonucun elde edileceğini belirtmiştir.

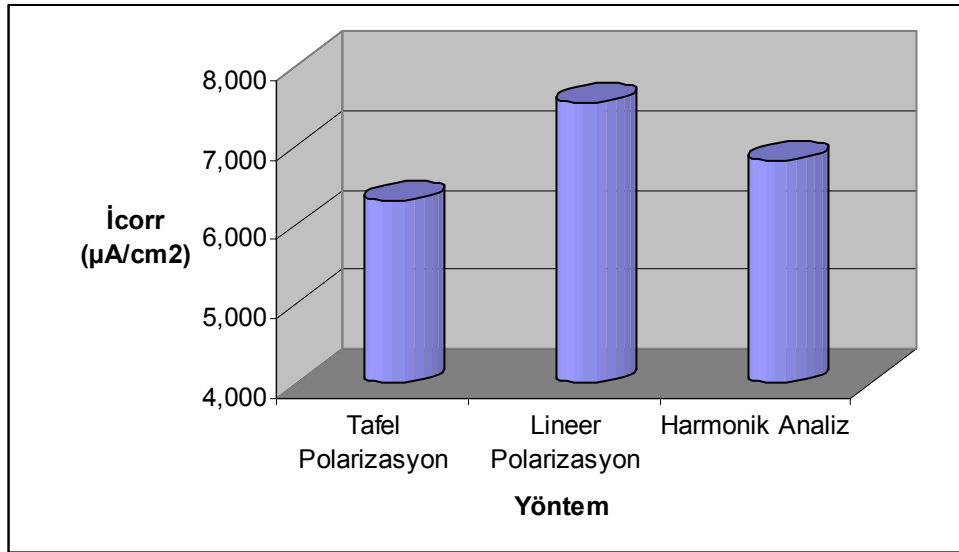
Bu çalışma ile beş farklı yöntem kullanarak, düşük karbon çeliğinin yapay deniz suyundaki korozyon davranışları incelenmiştir. Çalışmamızda olduğu gibi birçok araştırmacı da (Akid and Mills, 2001), (Zhu and Lindbergh, 2001), (Sathiyarayanan and Venkatachari, 2004) her yöntemin sonunda farklı sonuçlar elde edilmiştir.

Kullanılan yöntemlerden tafel polarizasyon, lineer polarizasyon ve harmonik analiz yöntemleri doğru akım (DC); EIS ve DEIS alternatif akım (AC) ile çalışan yöntemlerdir. Bu farklılıktan yararlanılarak, öncelikle tafel polarizasyon, lineer polarizasyon ve harmonik analiz verileri çizelge 4.6. da gösterilerek analiz edilmiştir.

Çizelge 4.6. Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair TP, LP ve HA değerlerinin karşılaştırılması

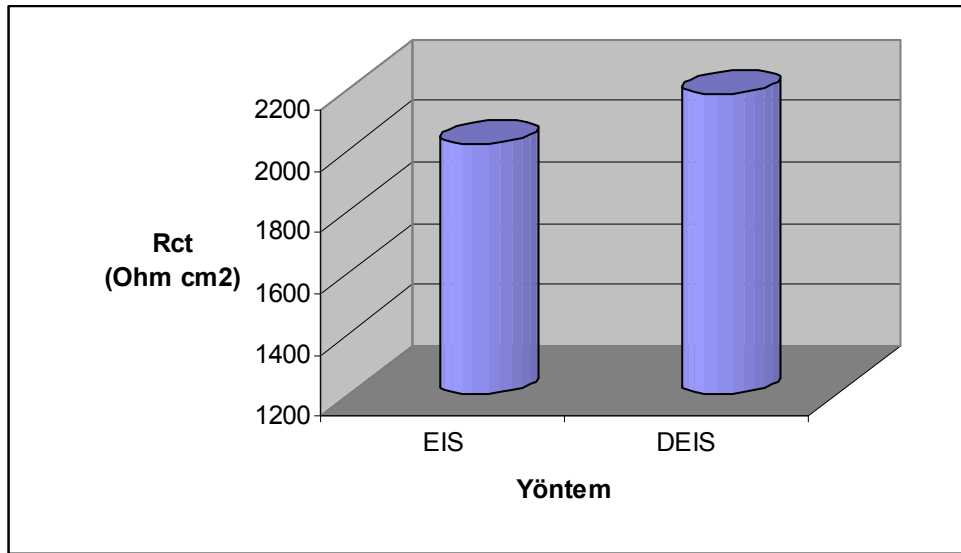
AISI 1026	β_a (mV/Dec)	β_c (mV/Dec)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p (Ohm cm^2)
Tafel Polarizasyon	58.1	216.2	-0.823	6.302	3150
Lineer Polarizasyon	120	120	-0.667	7.548	3450
Harmonik Analiz	57.14	158.83	-0.748	6.812	2683

Lineer polarizasyon yöntemin tafel sabitleri, 120 (mV/Dec) olarak değerlendirilerek yazılım tarafından otomatik olarak hesaplanır. Tafel polarizasyon ve harmonik analiz sonucunda elde β_a değerleri birbirine son derece yakın iken bu iki yöntemde elde edilen β_c değerinde sapma gözlenmektedir. Bu sapmanın nedeni E_{corr} değerlerinin farklılığından illeri gelmektedir. β_a ve β_c değerlerindeki farklılıktan dolayı Stern-Geary eşitliği sonucunda elde edilen korozyon akım (I_{corr}) değeri de farklı olmuştur. Şekil 4.12.'de bu farklı yöntemlerle elde edilen korozyon akımlarının karşılaştırması görülmektedir. Bu üç doğru akım kullanan yöntemle elde edilen, korozyon akım (I_{corr}) değeri ortalaması, 6.887 ($\mu A/cm^2$) dir. Yani harmonik analiz verisiyle yaklaşık olarak aynı değerdir.



Şekil 4.12. Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair TP, LP ve HA yöntemleriyle elde edilen, korozyon akımlarının (I_{corr}) karşılaştırması

Alternatif akım (AC) ile çalışan yöntemler olan; DEIS ve EIS çalışması sonucunda elde edilen yük transfer dirençleri (Rct) mukayese edildiğinde şekil 4.13.'te görüldüğü üzere, son derece yakın veriler elde edilmiştir. Her iki yöntemde aynı devre kullanılmıştır. Buradan görüleceği üzere, iki yöntemle bulunan yük transfer (Rct) dirençleri arasında, yaklaşık 150 (Ohm cm²) kadar fark olduğu tespit edilmiştir. Korozyon çalışmalarında bu gibi (Zhu and Lindbergh, 2001) farklılıklar normal kabul edilmiştir.



Şekil 4.13. Düşük karbon çeliğinin (AISI 1026), yapay deniz suyunda korozyonuna dair EIS ve DEIS yöntemleriyle elde edilen yük transfer dirençlerinin(Rct) karşılaştırılması

4.2. Pirinç -MM55 Alaşımın Korozyonu

Üstün mekanik ve fiziksel özelliklerinden dolayı bakır ve alaşımları endüstride daima kullanılan metaller olmuşlardır. Özellikle su taşıma sistemleri ve denizcilik sektörü gibi önemli sanayi dallarında, bakır ve alaşımları korozyona karşı gösterdikleri mukavemetten dolayı ayrıca daha yaygın kullanılmaktadır. Bakır ve bakır alaşımlarının farklı ortamlardaki korozyonunun organik inhibitörlerle ölçülmesine ilişkin pek çok çalışma bulunmaktadır (Rubim et al., 1987); (Youda et al., 1988); (Qafsaoui et al., 2002).

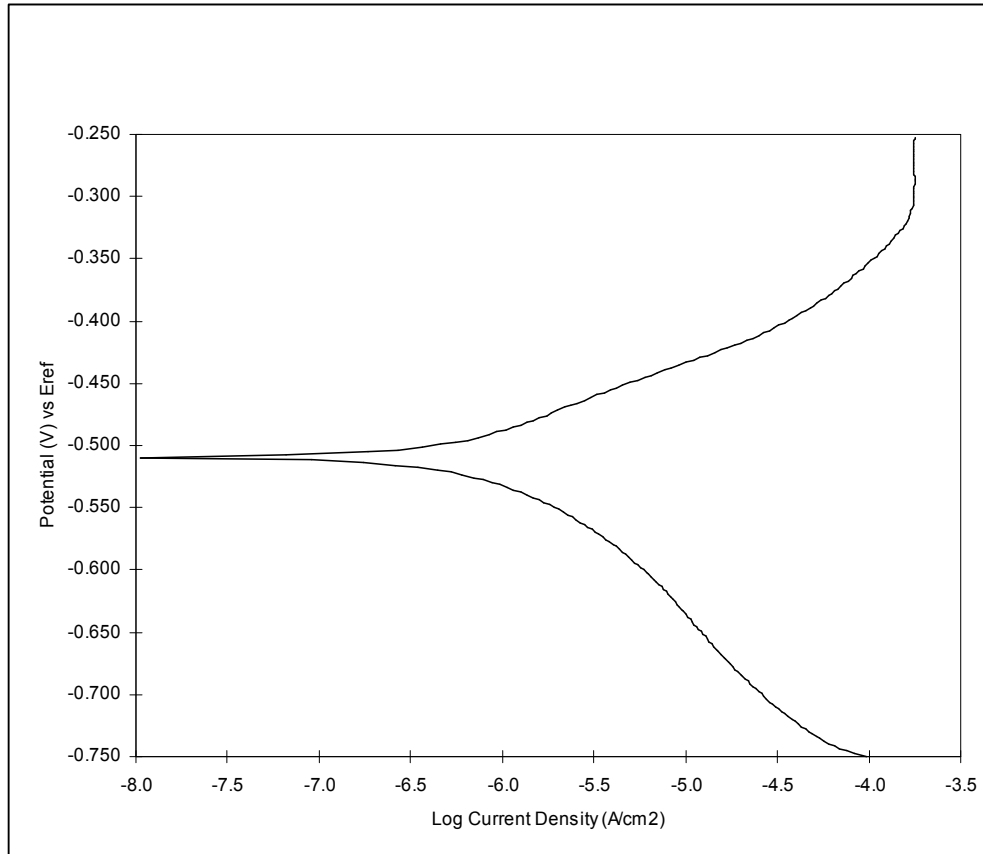
BTA 'nın bakır ve bakır alaşımlarına klorürlü ortamdaki korozyon inhibitör davranışı 50 yıldan beri bilinmektedir (Walker, 1973); (Babic et al., 1999); (Ferina et al., 1995); (Chaouket et al., 1995); (Kabasakaloğlu, et al., 2002); (El-Sherif, et al., 2004); (Kosec, et al., 2007). Benzotriazole ve türevleri bakır ve alaşımları için en iyi inhibitör özelliği gösteren bileşikler olarak halen güncelliklerini korumaktadırlar.

Bu çalışmanın amacı, farklı bileşimlere sahip yeni üretilen, iki pirinç alaşımının yapay deniz suyu ortamında korozyon davranışlarını ve benzotriazole bileşiğinin inhibitör etkinliğini dört farklı elektrokimyasal yöntemle ve yüksek çözünürlüğe sahip optik resimlerle saptayıp sonuçlarını karşılaştırmaktır. Bu çalışma ile harmonik analiz ve dinamik elektrokimyasal impedans yöntemleri ilk defa böyle inhibitörlü sistemlerde kullanılmıştır. Böylece, korozif ortamlarda inhibitör katılmış sistemlerin, korozyon durumunun anlık izlenebileceği en uygun yöntemin belirlenmesi imkânı olacaktır.

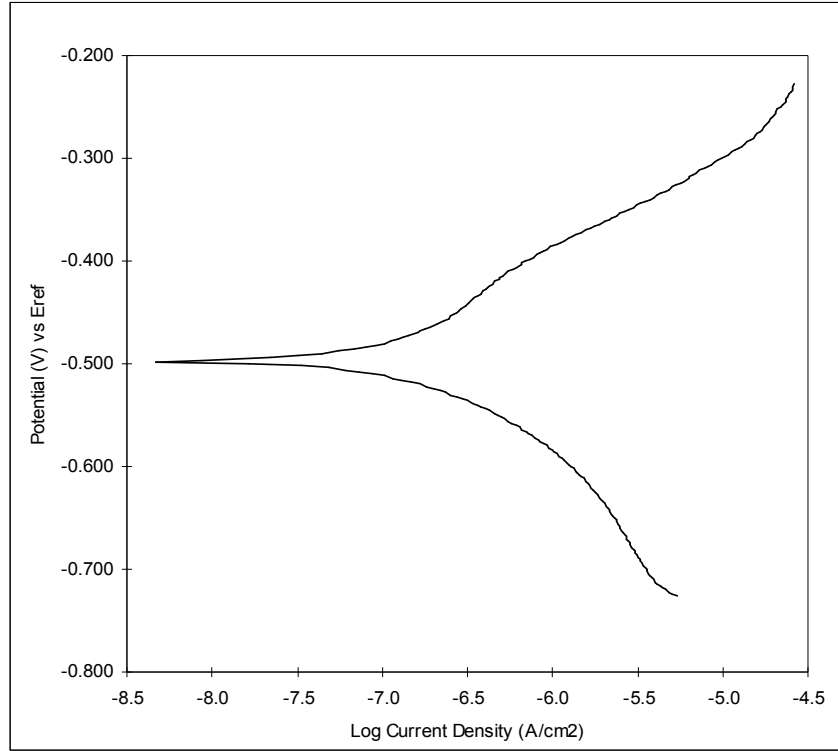
4.2.1. Tafel Polarizasyon (TP) yöntemi sonuçları

MM55 pirinç alaşımının, inhibitörsüz ve dört farklı derişimde inhibitör ilave edilerek hazırlanan sistemlerde, bölüm 4.1.1 de belirtilen düzenele elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 4.14., Şekil 4.15., Şekil 4.16., Şekil 4.17. ve Şekil 4.18.'de gösterilmektedir.

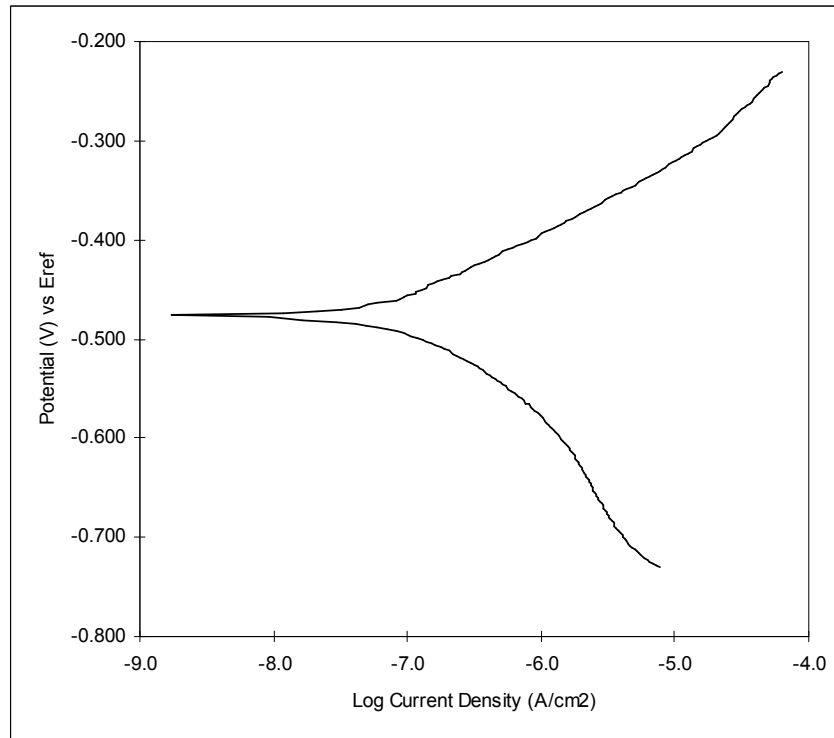
Şekil 4.19.'da ise inhibitörsüz ortamda ve inhibitörlü ortamlarda elde edilen tüm polarizasyon eğrileri bir arada gösterilmiştir. Böylece, inhibitör derişimine bağı olarak, değışen polarizasyon eğrileri daha net gözlemlenebilmektedir.



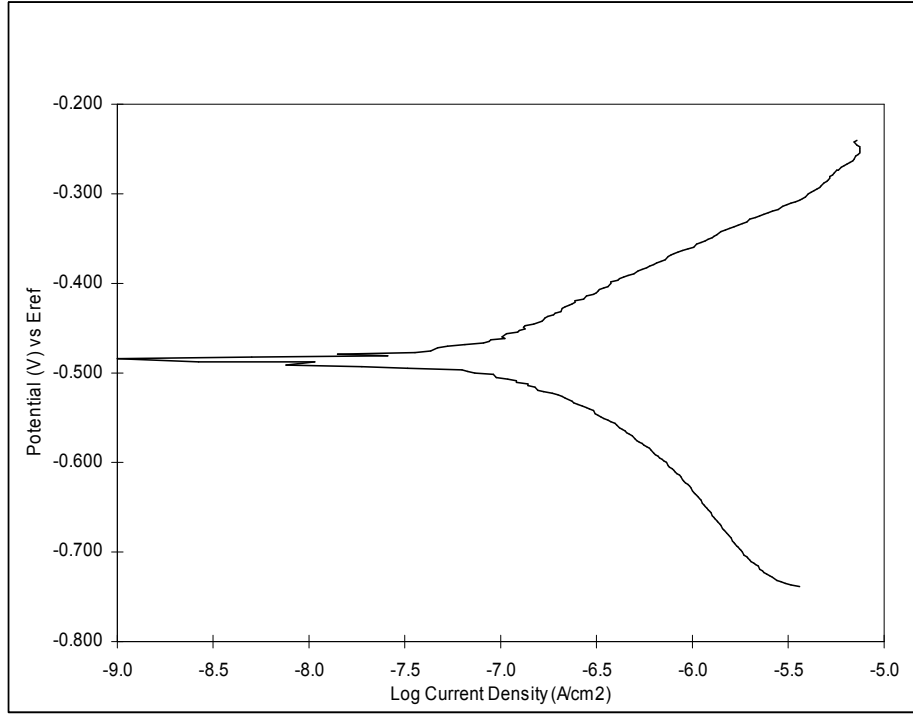
Şekil 4.14. MM55 pirinç alaşımının yapay deniz suyundaki polarizasyon eğrisi



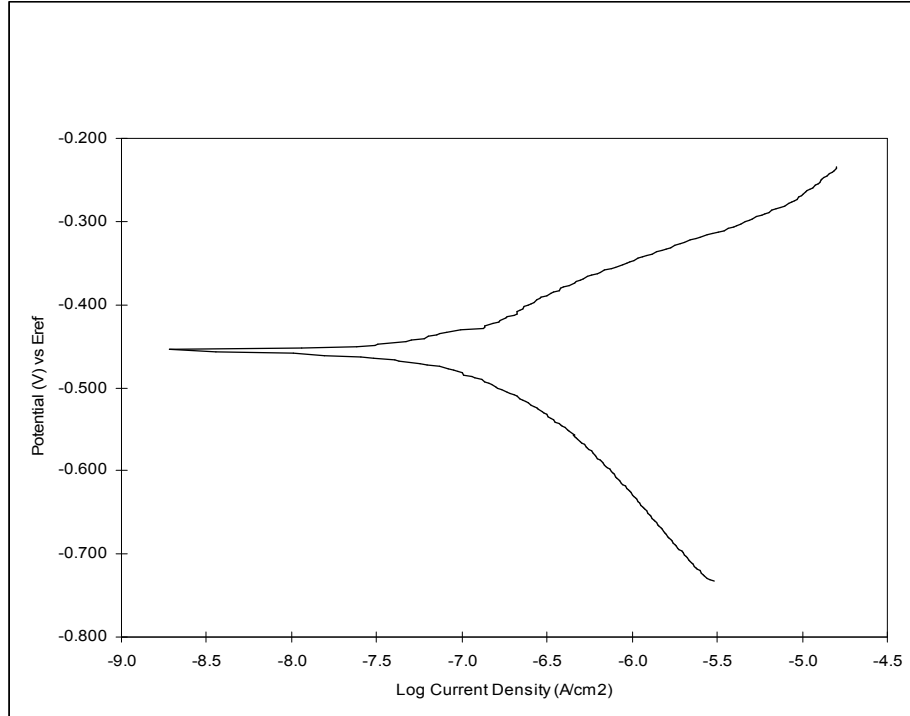
Şekil 4.15. MM55 piriç alaşımının yapay deniz suyuna 0.01 M BTA ilavesiyle elde edilen polarizasyon eğrisi



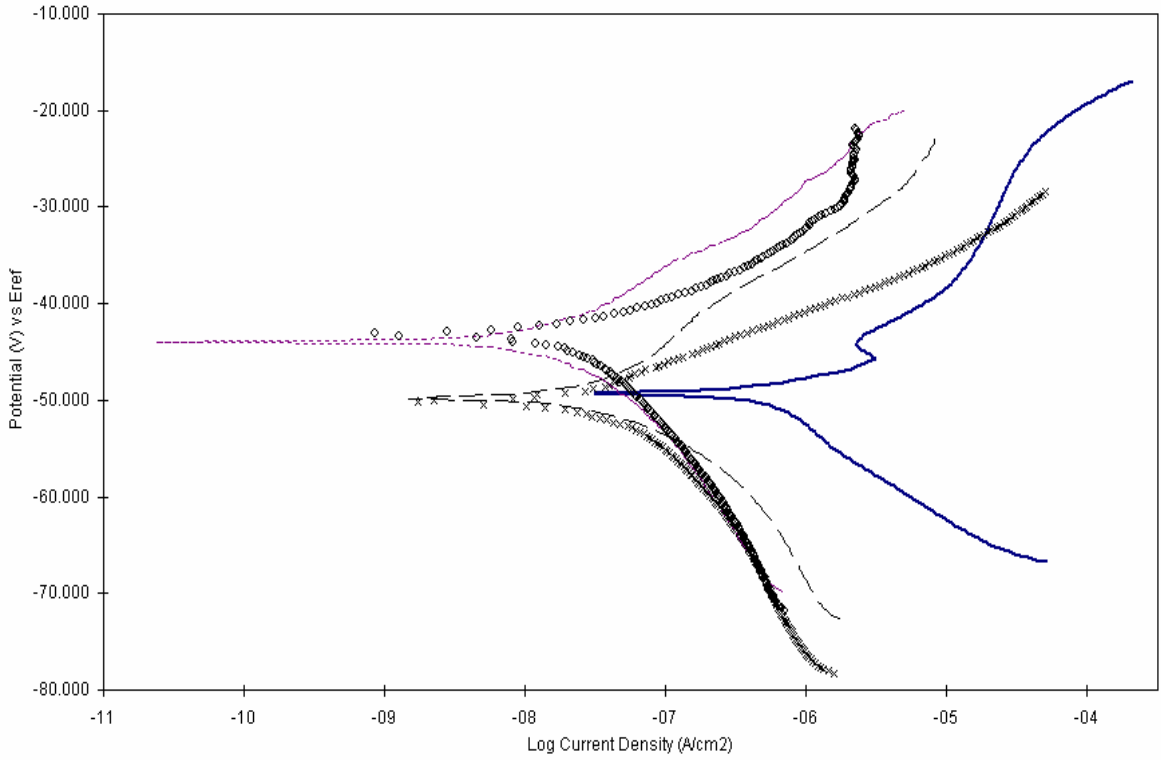
Şekil 4.16. MM55 piriç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0134 M BTA ilavesiyle elde edilen polarizasyon eğrisi



Şekil 4.17. MM55 pirinç alaşımının yapay deniz suyuna 0.0201 M BTA ilavesiyle elde edilen polarizasyon eğrisi



Şekil 4.18. MM55 pirinç alaşımının yapay deniz suyuna 0.0268 M BTA ilavesiyle elde edilen polarizasyon eğrisi



Şekil 4.19. MM55 pirinç alaşımının yapay deniz suyunda inhibitörsüz (—); 0.01 M BTA (— —); 0.0134 M BTA (x); 0.0201 M BTA (o); 0.0268 M BTA (----) ilavesiyle elde edilen polarizasyon eğrileri

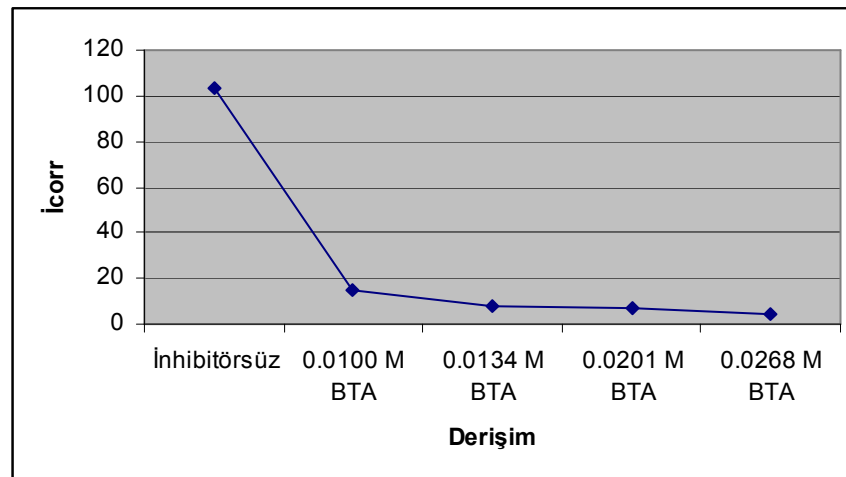
Şekil 4.14., şekil 4.15., şekil 4.16., şekil 4.17. ve şekil 4.18. de elde edilen polarizasyon eğrisinin ekstrapolasyon edilmesinden, korozyon parametreleri (β_a , β_c , \dot{I}_{corr}) ve bölüm 2.9.5.1.'de ayrıntılı açıklanan eşitlik (52)-(53) kullanılarak, polarizasyon direnci (R_p) değeri bulunmuştur. Elde edilen değerler toplu olarak Çizelge 4.7.'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.7. MM55 pirinç alaşımının yapay deniz suyunda, tafel polarizasyon yöntemiyle elde edilen değerler

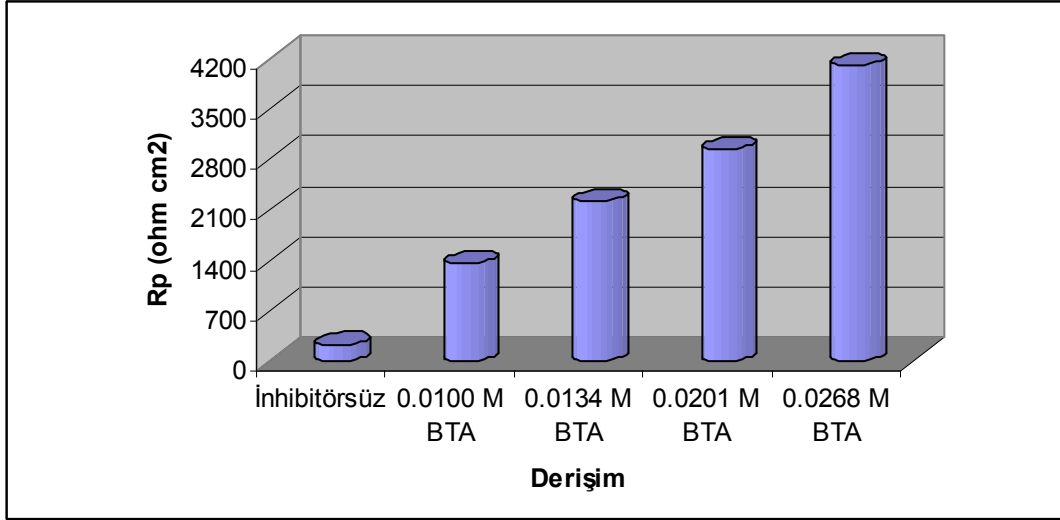
Derişim	β_a (mV/Dec)	β_c (mV/Dec)	E_{corr} (mV)	\dot{I}_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p (Ohm cm ²)
İnhibitörsüz	88.0	128.8	-509.3	103.70	219
0.0100 M BTA	116.2	75.4	-497.4	14.73	1348
0.0134 M BTA	74.1	82.4	-476.3	7.65	2213
0.0201 M BTA	108.5	82.5	-485.7	6.94	2931
0.0268 M BTA	83.8	76.7	-456.2	4.24	4096

Kullanılan inhibitörün derişim miktarına bağlı olarak korozyon akımı (I_{corr}) değerinde yaptığı değişim Şekil 4.20.'de daha kolay bir Şekilde gözlemlenebilmektedir. BTA derişimini ayarlanırken, korozyon akımı (I_{corr}) değerini 10^{-3} mA/cm² katlarında tutmak amaçlanmıştır. Korozyon akım yoğunluğunun 10^{-3} mA/cm² katları olması korozyonun oldukça yavaşladığı, hemen hemen durduğu manasına gelmektedir (Darowicki, 2007). Bu değer yakalandığında çizelge 4.6'da belirtilen inhibisyon yüzdelerinde görülebileceği gibi %90 civarında büyük bir değer ortaya çıkmaktadır. Tafel polarizasyon yönteminde 0.0134 M BTA kullanımı ile korozyon akım yoğunluğu değerinin yaklaşık $7.65E-3$ mA/cm² olduğu saptanmıştır.

Korozyon potansiyeli ve tafel sabitlerindeki değişim BTA bileşiğinin, kullanılan numune üzerine etki mekanizması hakkında bilgi verir. İnhibitör derişimi arttıkça β_c değeri azalmakta, β_a değeri yaklaşık olarak değişmemektedir. Bu durum (Ravichandan, et al., 2004) ve (Thomsan, 2000) ve (Kear, et al., 2004) gibi araştırmacılar tarafından da gözlenmiştir. Pirinç alaşımının, yapay deniz suyunda ve %3.5 NaCl çözeltisinde davranışını inceleyen bu çalışmalar, BTA bileşiğinin karma inhibitör olarak davrandığını belirtmişlerdir.



Şekil 4.20. MM55 pirinç alaşımının tafel polarizasyon yöntemiyle elde edilen I_{corr} değerinin inhibitör derişimine bağlı olarak değişimi



Şekil 4.21. MM55 pirinç alaşımının tafel polarizasyon yöntemiyle elde edilen R_p değerinin inhibitör derişimine bağılı olarak değişimi

İnhibitör etkinliğini, polarizasyon direnci (R_p) değerlerindeki artış ile de incelenebilir. Şekil 4.21.'de polarizasyon direnci (R_p) değerlerindeki değişme görölmektedir.

Çizelge 4.8.'de elde edilen inhibitör etkinliği (%) değerleri eşitlik (55)'ten yararlanılarak bulunmuştur (Asan, et al., 2005). I_{corr} değeri, inhibitörsüz yapay deniz suyu ortamında bulunan korozyon akımı, $I_{corr(inh)}$ değeri ise, sırasıyla kullanılan farklı derişimdeki BTA etkisiyle bulunan korozyon akım değerleridir.

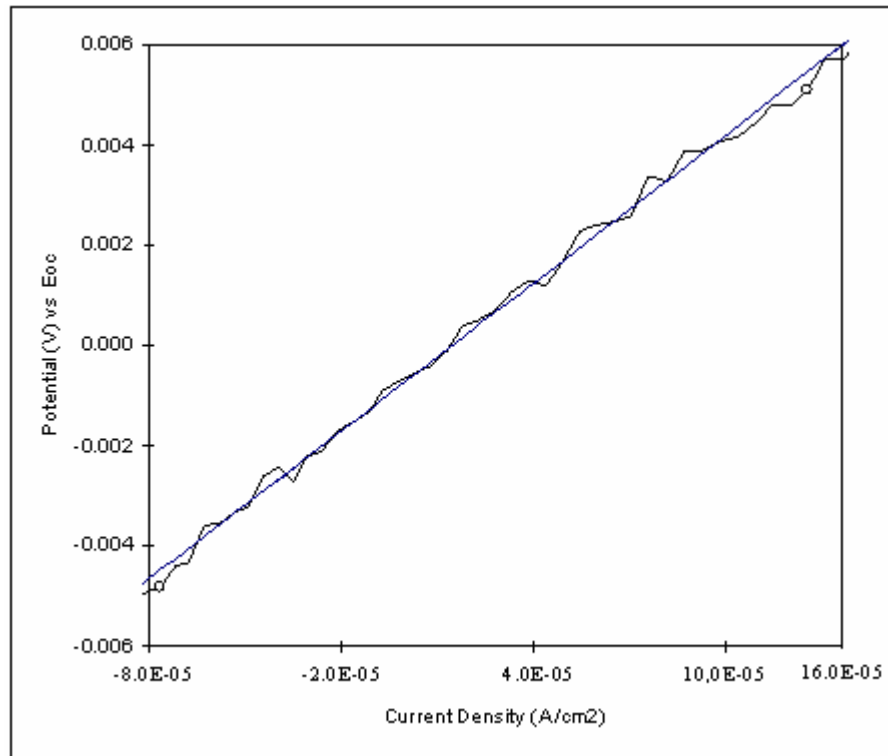
$$IE(\%) = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \times 100 \quad (55)$$

Çizelge 4.8. MM55 pirinç alaşımının, tafel polarizasyon yöntemiyle elde edilen inhibitör etkinliği(%) değerinin, BTA derişimine bağı olarak değişimi

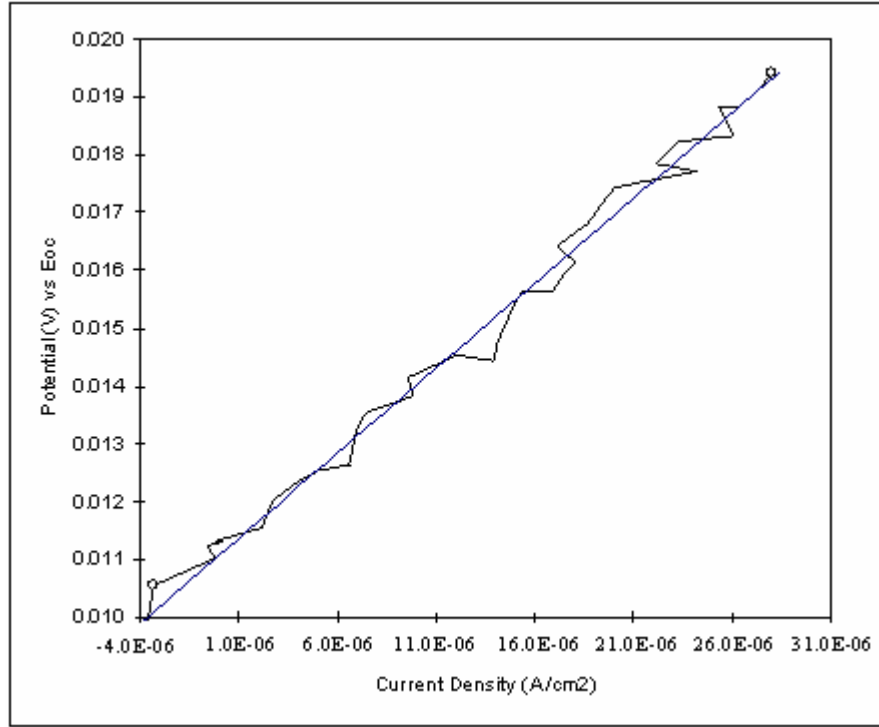
Derişim	İnhibitör Etkinliği (%)
İnhibitörsüz	-
0.0100 M BTA	85.81
0.0134 M BTA	92.63
0.0201 M BTA	93.30
0.0268 M BTA	95.91

4.2.2. Linear Polarizasyon (LP) yöntemi sonuçları

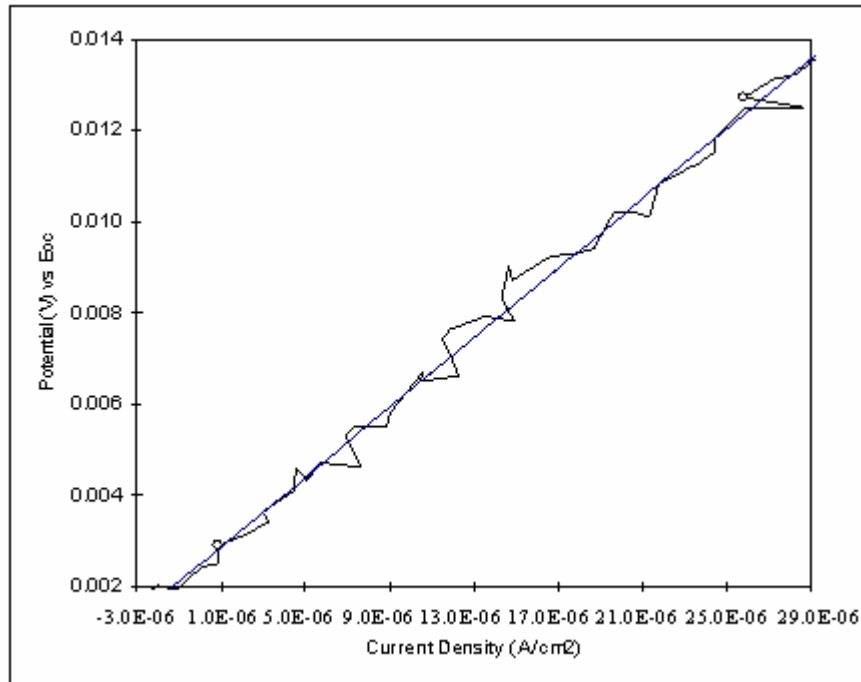
MM55 pirinç alaşımının, inhibitörsüz ve dört farklı derişimde inhibitör ilave edilerek hazırlanan sistemlerde, bölüm 4.1.2.'de belirtilen düzenele elde edilen lineer polarizasyon eğrileri Şekil 4.22., Şekil 4.23., Şekil 4.24., Şekil 4.25. ve Şekil 4.26.'da gösterilmektedir.



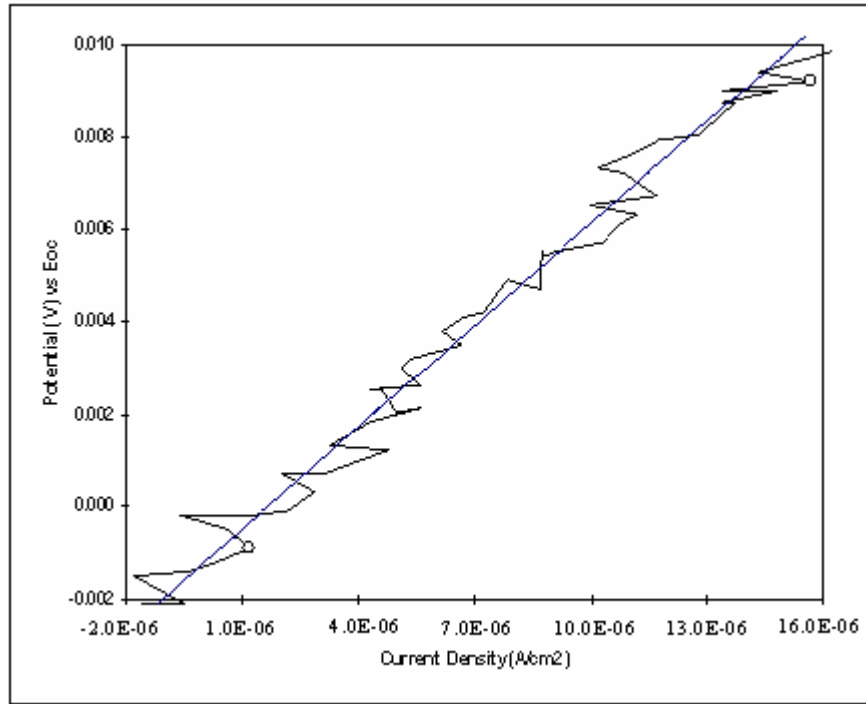
Şekil 4.22. MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyundaki lineer polarizasyon eğrisi



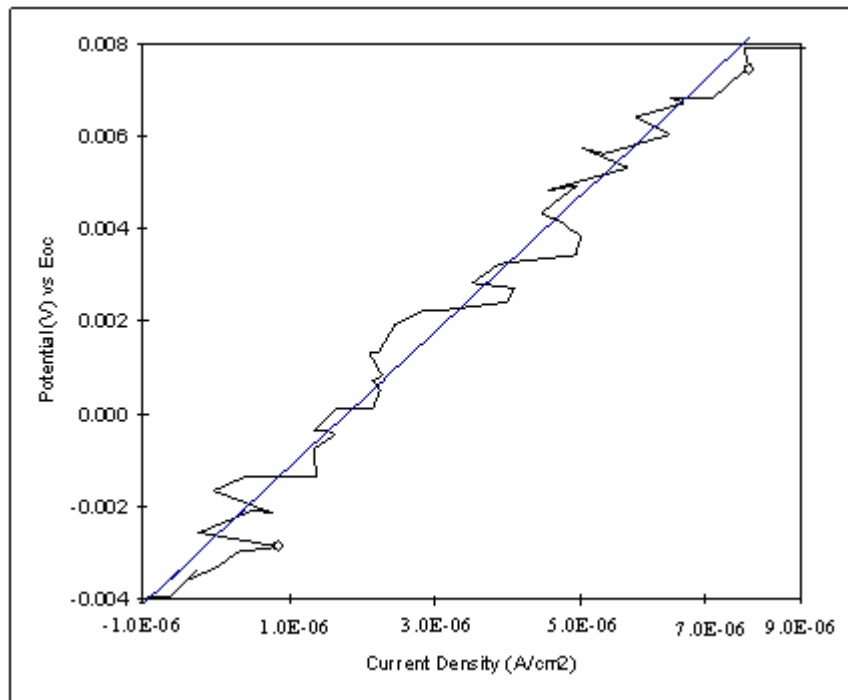
Şekil 4.23. MM55 piriñç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.010 M BTA ilavesiyle elde edilen lineer polarizasyon eğrisi



Şekil 4.24. MM55 piriñç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0134 M BTA ilavesiyle elde edilen lineer polarizasyon eğrisi



Şekil 4.25. MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0201 M BTA ilavesiyle elde edilen Lineer polarizasyon eğrisi



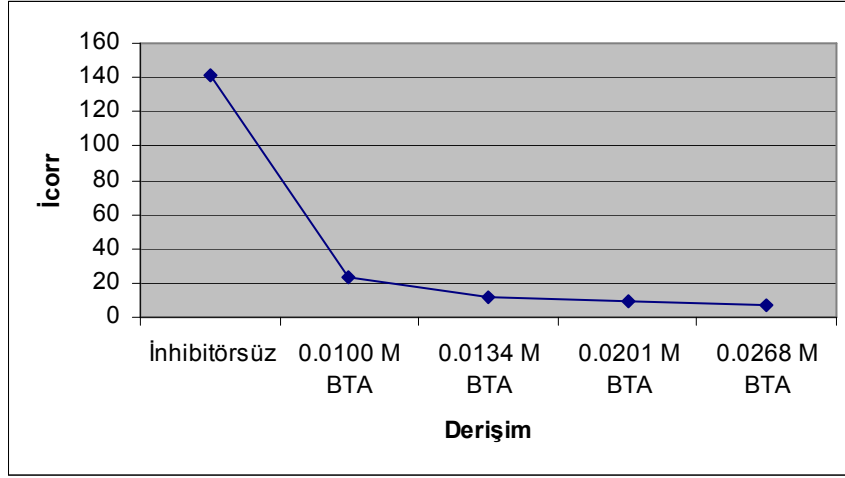
Şekil 4.26. MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0268 M BTA ilavesiyle elde edilen Lineer polarizasyon eğrisi

Şekil 4.22., şekil 4.23., şekil 4.24., şekil 4.25. ve şekil 4.26. analizinde Gamry Instruments v.3.2 yazılımı kullanılmıştır. Bu yazılımda β_a - β_c eşit ve 120 mV/Dec. olarak alınmaktadır. Stern and Geary, 1957; eşitlik (52) ve (53)'ten yararlanarak, korozyon akım şiddeti (\dot{I}_{corr}) ve polarizasyon direnci (R_p) değerleri elde edilmiştir. Elde edilen değerler toplu olarak Çizelge 4.9.'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.9. MM55 pirinç alaşımının yapay deniz suyunda, BTA bileşiğinin inhibitör etkisi sonucunda lineer polarizasyon yöntemiyle elde edilen değerleri

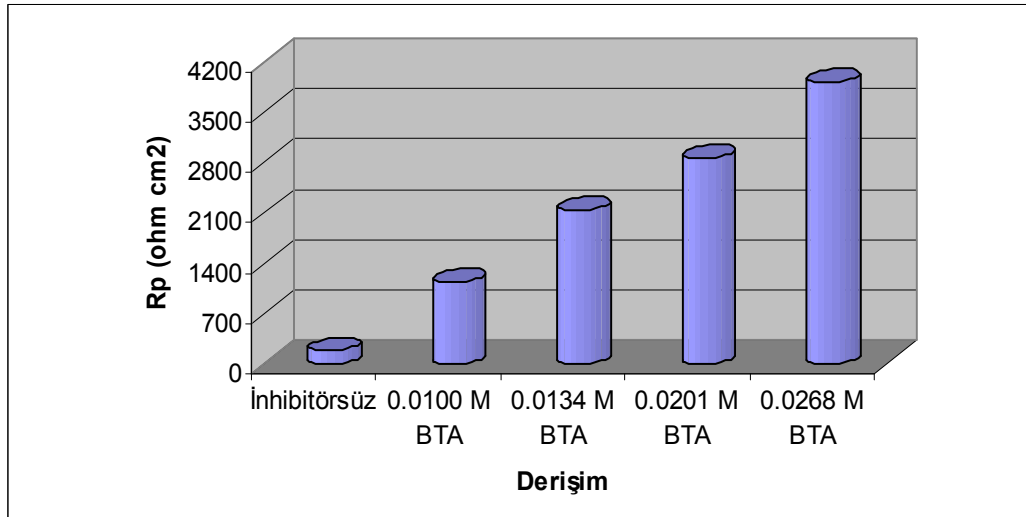
Derişim	E_{corr} (mV)	\dot{I}_{corr} (μA/cm²)	R_p (Ohm cm²)
İnhibitörsüz	-478.3	141.62	184
0.0100 M BTA	-457.2	22.94	1134
0.0134 M BTA	-463.9	12.13	2140
0.0201 M BTA	-451.5	9.10	2857
0.0268 M BTA	-448.1	6.62	3912

Kullanılan inhibitörün derişim miktarına bağı olarak, elde edilen korozyon akımı (\dot{I}_{corr}) değerinde değışim şekil 4.27.'de gösterilmiştir. Korozyon akımına (\dot{I}_{corr}) bağı olarak elde edilen inhibisyon yüzdeleri çizelge 4.10.'da gösterilmiştir. Kullanılan son üç derişimdeki BTA ile edilen R_p , \dot{I}_{corr} değerlerinin birbirine yakın olduğı görülmektedir. Bu benzerlik tafel polarizasyon yönteminde (bölüm 4.2.1.) de aynı doğrultuda saptanmıştır.



Şekil 4.27. MM55 pirinç alaşımının lineer polarizasyon yöntemiyle elde edilen I_{corr} değerinin BTA derişimine bağı olarak değışimi

Polarizasyon direnci (R_p) değerinin, BTA derişimine bağı olarak nasıl değıştiği şekil 4.28.'de gösterilmiştir. İnhibitör derişiminin artışına bağı olarak, polarizasyon direnci (R_p) değerinin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.28. MM55 pirinç alaşımının lineer polarizasyon yöntemiyle elde edilen R_p değerinin inhibitör derişimine bağı olarak değışimi

Çizelge 4.10. MM55 pirinç alaşımının, lineer polarizasyon yöntemiyle elde edilen inhibitör etkinliği (%) değerinin, BTA derişimine bağlı olarak değişimi

Derişim	İnhibitör Etkinliği (%)
İnhibitörsüz	-
0.0100 M BTA	83.30
0.0134 M BTA	91.42
0.0201 M BTA	93.51
0.0268 M BTA	95.34

Yukarıda elde edilen inhibitör etkinliği (%) değerleri eşitlik (55) den yararlanılarak bulunmuştur (Asan, et al., 2005).

4.2.3. Harmonik Analiz (HA) yöntemi sonuçları

Pirinç alaşımları üzerinde yapılan harmonik analiz çalışmaları, düşük karbon çeliğinden farklı olarak Solarton Inst. SI 1280 B elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu cihaz, alınan üç impedans değerinin, kullanılan yazılım tarafından birinci, ikinci ve üçüncü harmonik korozyon akım yoğunluğu şeklinde hesaplanmasını sağlamaktadır. Deneyler, bölüm 4.1.3.'te belirtilen aynı koşullarda ve pirinç ile yaptığımız diğer tafel ve lineer polarizasyon çalışmaları gibi 1 saat boyunca sistemin dengeye gelmesi beklenmiş (Tadeja, et al., 2007) ve ardından ölçümler yapılmıştır.

MM55 pirinç alaşımının, inhibitörsüz ve dört farklı derişimde inhibitör ilave edilerek hazırlanan sistemlerde elde edilen harmonik analiz verileri Çizelge 4.11., Çizelge 4.12., Çizelge 4.13., Çizelge 4.14. ve Çizelge 4.15.'te gösterilmektedir.

Çizelgelerde de görüldüğü gibi kullanılan inhibitörün derişimi arttıkça korozyon akımının değeri (I_{corr}) küçülmektedir. Harmonik analiz yönteminin en büyük avantajı çok hızlı bir şekilde sonuçlanmasıdır.

Özellikle sahada ölçüm yapılırken karşılaşılan en büyük problem kullanılan yöntemlerin uzun süre almasıdır. İşte harmonik analiz yöntemi, yaklaşık 3 veya 5 dakika süren bir çalışma ile sistem hakkında genel bir bilgi sahibi olabileceğimiz bir yöntemdir (Rangarajan, 1975).

Harmonik analiz yöntemi birbirini periyodik takip eden üç tane ayrı frekansta ölçülen korozyon akımlarının bulunması mantığına dayanmaktadır. Bulunan üç korozyon akımı değeri eşitlik (56)'te yerine konduğunda, sistemin asıl korozyon akım değeri ortaya çıkmaktadır (Sathiyarayanan and Venkatachari, 2004).

$$i_{corr} = \frac{i_1^2}{\sqrt{48\sqrt{2i_1i_3 - i_2^2}}} \quad (56)$$

Çizelge 4.11. MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyundaki korozyonuna dair elde edilen harmonik analiz verileri

Harmonik	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Z_{Re}	Z_{Im}	\dot{I}_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
\dot{I}_1	4.89	$4.40 \cdot 10^{-3}$	$-2.15 \cdot 10^{-3}$	54.87	-494.08
\dot{I}_2	0.02	$7.55 \cdot 10^{-7}$	$-2.10 \cdot 10^{-5}$		
\dot{I}_3	0.01	$2.17 \cdot 10^{-7}$	$-1.02 \cdot 10^{-5}$		

Çizelge 4.12. MM55 pirinç alaşımının yapay deniz suyunda, 0.01 M BTA ilavesiyle elde edilen harmonik analiz verileri

Harmonik	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Z_{Re}	Z_{Im}	\dot{I}_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
\dot{I}_1	5.40	$5.13 \cdot 10^{-3}$	$-1.69 \cdot 10^{-3}$	27.47	-486.50
\dot{I}_2	0.01	$-1.68 \cdot 10^{-5}$	$-7.87 \cdot 10^{-5}$		
\dot{I}_3	0.05	$2.03 \cdot 10^{-5}$	$-5.05 \cdot 10^{-5}$		

Çizelge 4.13. MM55 pirinç alaşımının yapay deniz suyunda, 0.0134 M BTA ilavesiyle elde edilen harmonik analiz verileri

Harmonik	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Z_{Re}	Z_{Im}	\dot{I}_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
\dot{I}_1	4.22	$3.62 \cdot 10^{-3}$	$-2.17 \cdot 10^{-3}$	18.10	-457.02
\dot{I}_2	0.02	$1.60 \cdot 10^{-5}$	$2.06 \cdot 10^{-5}$		
\dot{I}_3	0.05	$5.54 \cdot 10^{-5}$	$2.27 \cdot 10^{-5}$		

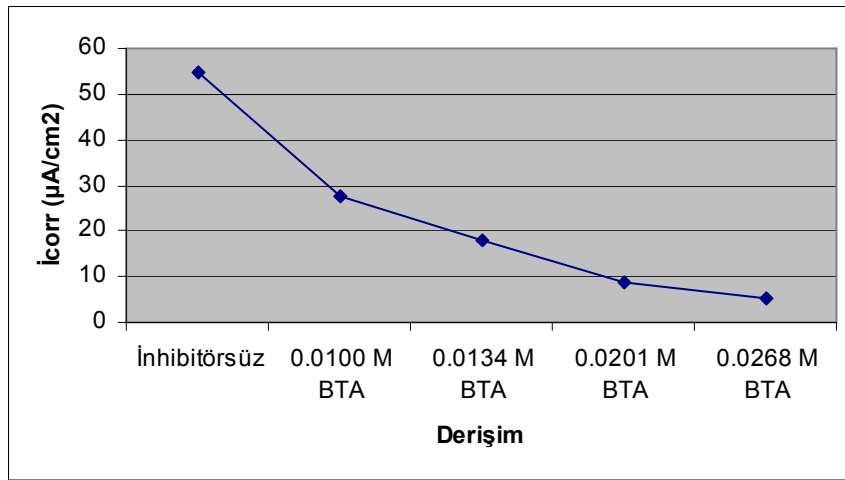
Çizelge 4.14. MM55 pirinç alaşımının yapay deniz suyunda, 0.0201 M BTA ilavesiyle elde edilen harmonik analiz verileri

Harmonik	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Z_{Re}	Z_{Im}	\dot{I}_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
\dot{I}_1	2.88	$1.06 \cdot 10^{-3}$	$-2.68 \cdot 10^{-3}$	8.75	-489.11
\dot{I}_2	0.01	$7.16 \cdot 10^{-6}$	$1.03 \cdot 10^{-5}$		
\dot{I}_3	0.08	$-4.93 \cdot 10^{-6}$	$8.12 \cdot 10^{-5}$		

Çizelge 4.15. MM55 pirinç alaşımının yapay deniz suyunda, 0.0268 M BTA ilavesiyle elde edilen harmonik analiz verileri

Harmonik	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Z_{Re}	Z_{Im}	\dot{I}_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
\dot{I}_1	2.27	$7.60 \cdot 10^{-4}$	$-2.14 \cdot 10^{-3}$	5.34	-461.22
\dot{I}_2	0.01	$-8.15 \cdot 10^{-6}$	$-1.72 \cdot 10^{-5}$		
\dot{I}_3	0.1	$-1.03 \cdot 10^{-4}$	$2.82 \cdot 10^{-5}$		

Elde edilen korozyon akımları değerlerinin BTA derişimine bağı olarak değişimi Şekil 4.29.'da gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, kullandığımız diğer yöntemlerden elde ettiğimiz sonuçlara son derece yakın değerler elde edilmiştir. Çizelge 4.16.'da kullanılan farklı BTA miktarına bağı olarak, eşitlik (55) ile hesaplanan inhibisyon yüzdeleri verilmektedir. 0.0201 M BTA kullanımı ile korozyon akım yoğunluğu değerinin yaklaşık $8.75E-3$ mA/cm² olduğu saptanmıştır. Bu değer korozyonun yaklaşık olarak durduğu manasına gelmektedir (Darowicki, 2007).



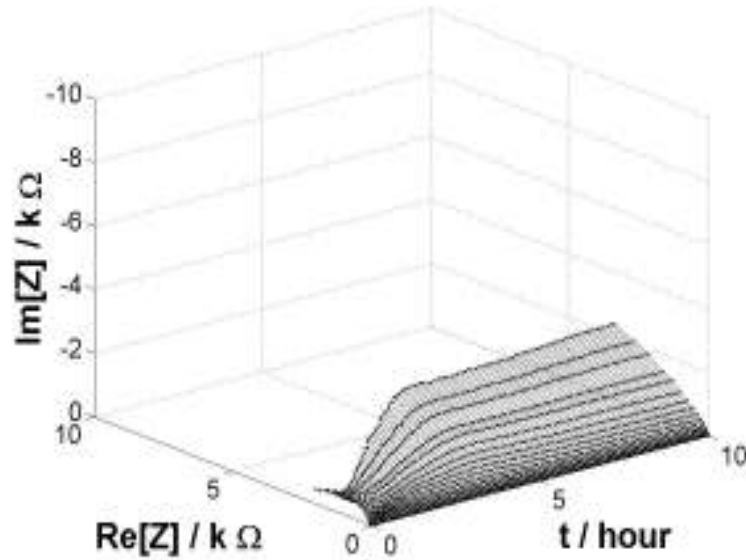
Şekil 4.29. MM55 pirinç alaşımının, harmonik analiz yöntemiyle elde edilen I_{corr} değerinin BTA derişimine bağı olarak değişimi

Çizelge 4.16. MM55 pirinç alaşımının, harmonik analiz yöntemiyle elde edilen inhibitör etkinliği (%) değerinin, BTA derişimine bağı olarak değişimi

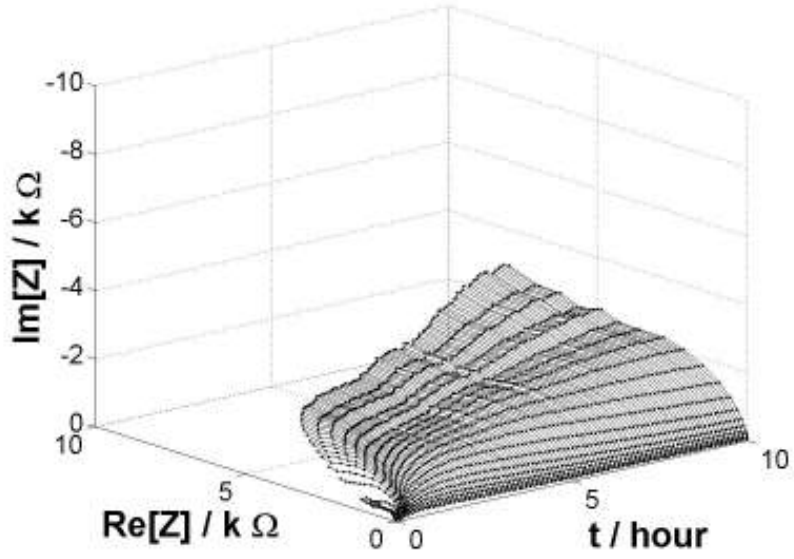
Derişim	İnhibitör Etkinliği (%)
İnhibitörsüz	-
0.0100 M BTA	49.94
0.0134 M BTA	67.01
0.0201 M BTA	84.05
0.0268 M BTA	90.27

4.2.4. Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemi sonuçları

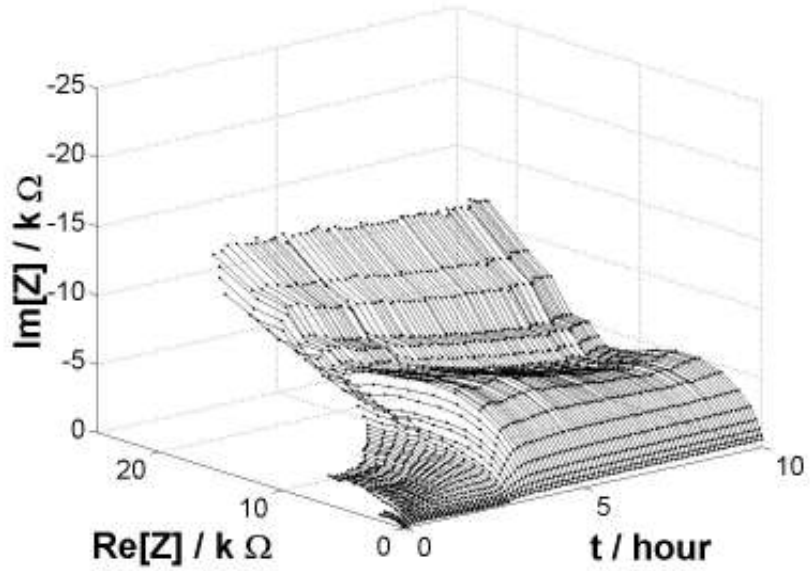
Autolab PGSTAT 30 Galvanostata bağlı olan hücremiz, National Instruments Ltd. PCI-6120 marka ve modeldeki dijital kartın gönderdiği sinüzoidal sinyallere analiz edilmiştir. Deneyler, 4500 Hz den 700 mHz kadar olan frekans aralığında ve 5 mV genlikte yapılmıştır. 10 saniyede bir impedans spektrumu alan bu yöntemle elde edilen veriler LabWIEV (Eng. Applications, 2007) programıyla ortalaması alınıp, 100 spektruma indirilmiştir. Sırasıyla inhibitörsüz ve dört farklı derişimde inhibitör ilave edilerek hazırlanan sistemlerde elde edilen DEIS verileri şekil 4.30., şekil 4.31., şekil 4.32., şekil 4.33. ve şekil 4.34.'te gösterilmektedir.



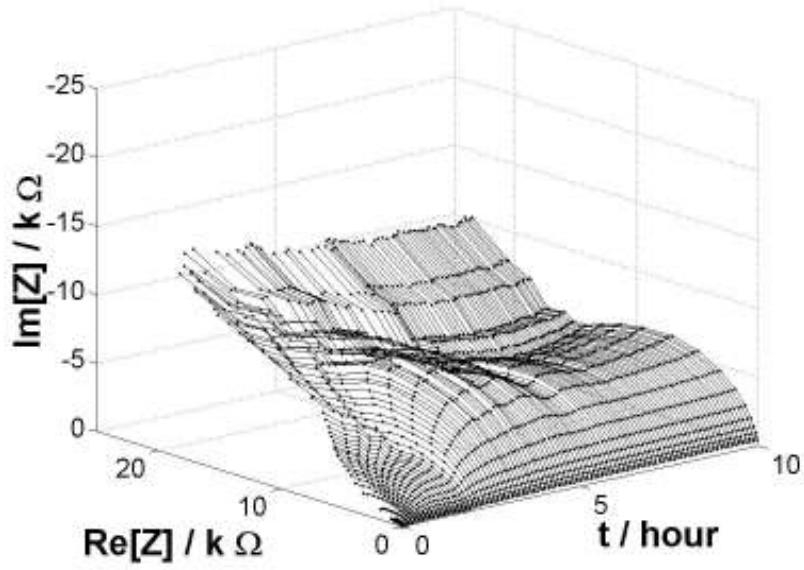
Şekil 4.30. MM55 pirinç alaşımının, 10 saat süreyle yapay deniz suyunda korozyonuna dair elde edilen DEIS eğrisi



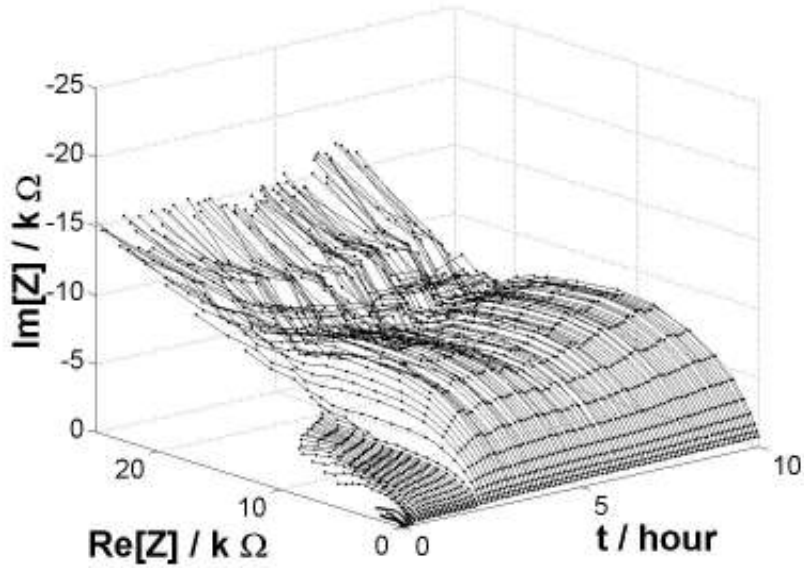
Şekil 4.31. MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0100 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS eğrisi



Şekil 4.32. MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0134 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS eğrisi

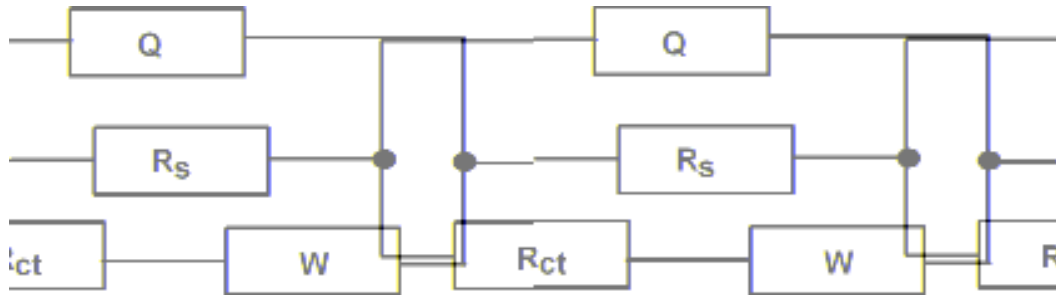


Şekil 4.33. MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0201 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS eğrisi



Şekil 4.34. MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0268 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS eğrisi

Tüm DEIS çalışmalarımızda, deney hücresi sisteme bağlanıp çalıştırıldıktan on dakika sonra sisteme inhibitör ilave edilmiştir. Buradaki amaç inhibitörün tam olarak nasıl? ve ne zaman? Sisteme etkiye bulunduğu tespit edilmek istenmesidir. 10 saat süren her bir deney, bilgisayarda yaklaşık 2 GB yer kaplamaktadır. DEIS yöntemiyle elde edilen veriler, labview programı ile çözümlendikten sonra ZsimpWin 3.20 programı kullanılarak incelenmiştir. Bu program ile verilerin analizde kullanılacak en uygun devrenin R(Q(RW)) devresi olduğu saptanmıştır. Devrenin yapısı şekil 4.35.' da gösterilmiştir.



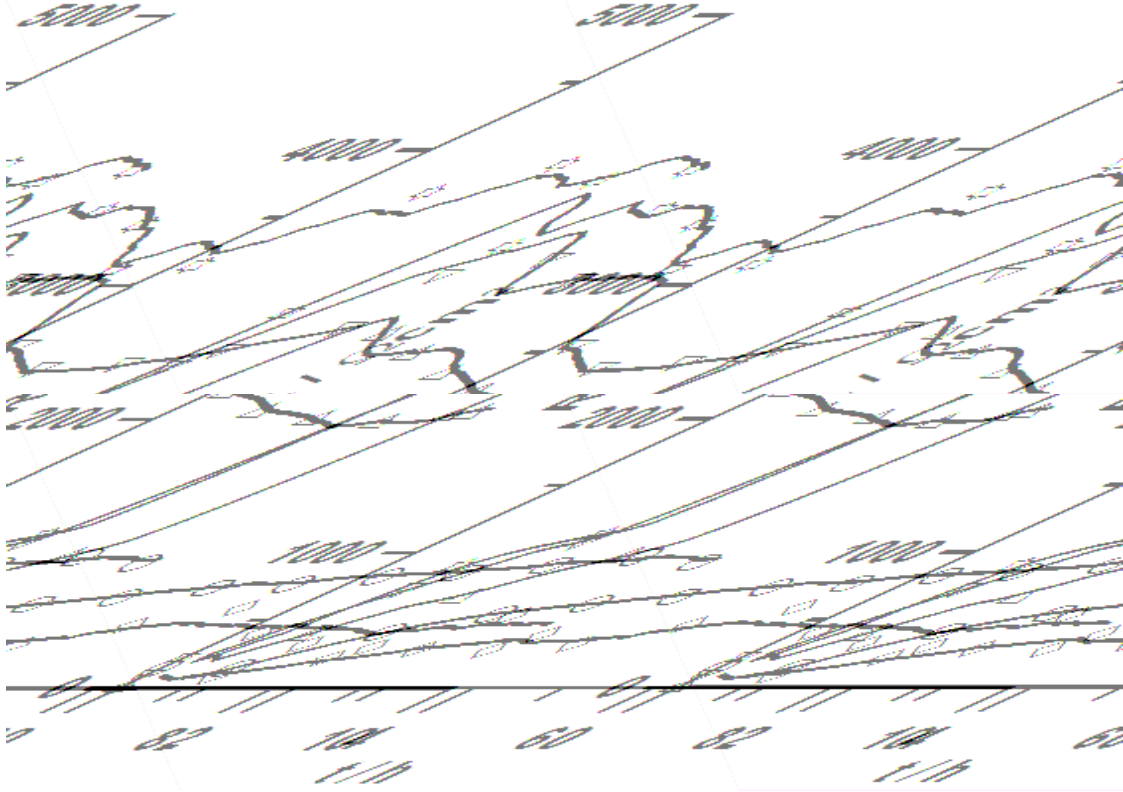
(R_s = Çözeltinin direnci; R_{ct} = Metalin yük transfer direnci; W = Warburg impedans; Q = Sabit faz elementi)

Şekil 4.35. DEIS yöntemiyle; MM55 pirinç alaşımının, inhibitörlü yapay deniz suyunda korozyonuna dair elde verilerin analizinde kullanılan devre.

Verilerin ZsimpWin 3.20 programı ile analiz edilmesi neticesinde, elde edilen yük transfer direnci (R_{ct}), pürüzlülük faktörü (n) ve sabit faz elementi (Q) değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi şekil 4.36., şekil 4.37. ve şekil 4.38.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.17. 'de, kullanılan farklı BTA miktarına karşı eşitlik (57)'dan (Quraishi and Sardar, 2003) hesaplanan inhibisyon yüzdeleri verilmektedir. R_{ct} , inhibitörsüz; R_{ctinh} , inhibitörlü yük transfer dirençlerini ifade etmektedir.

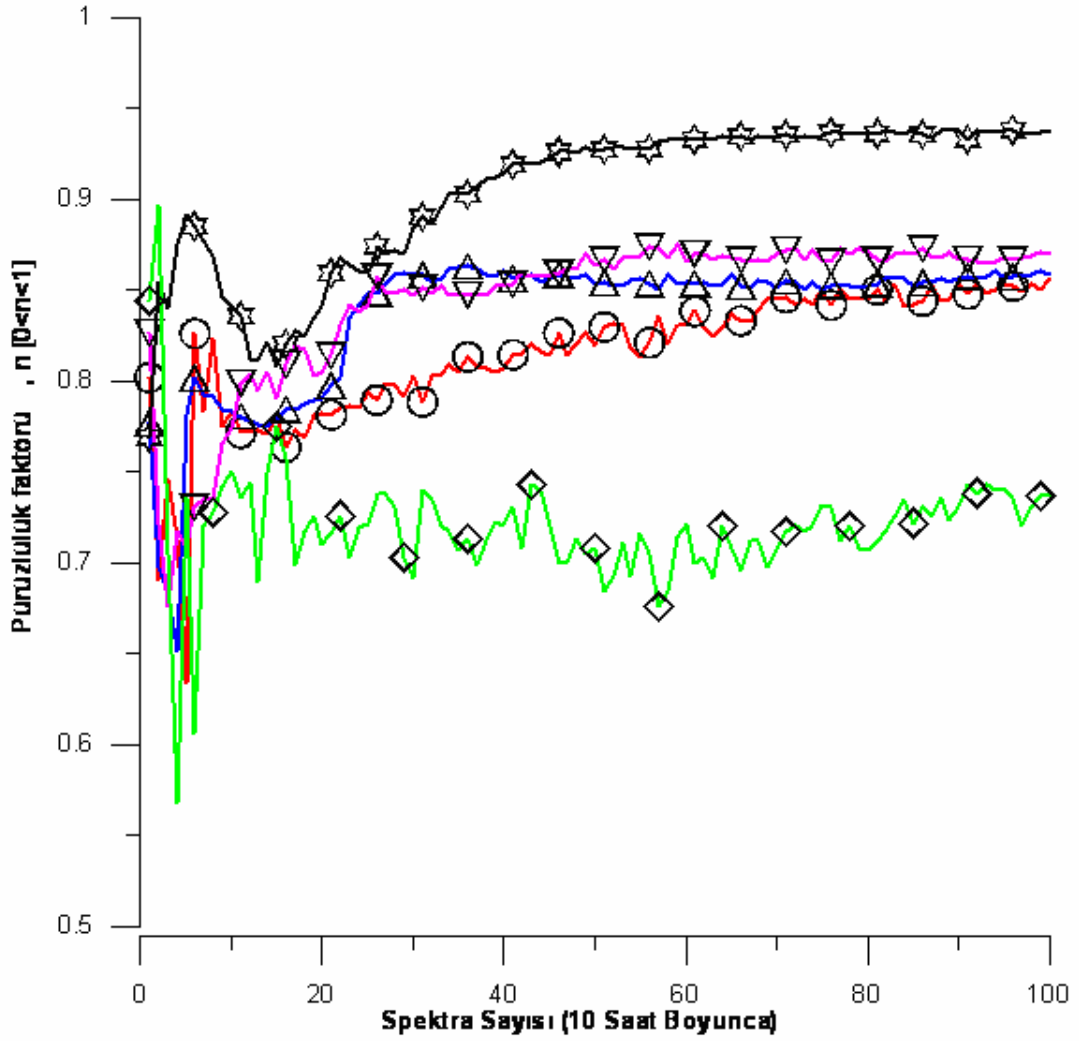
$$IE\% = \frac{R_{ct}^{-1} - R_{ctinh}^{-1}}{R_{ct}^{-1}} \times 100 \quad (57)$$



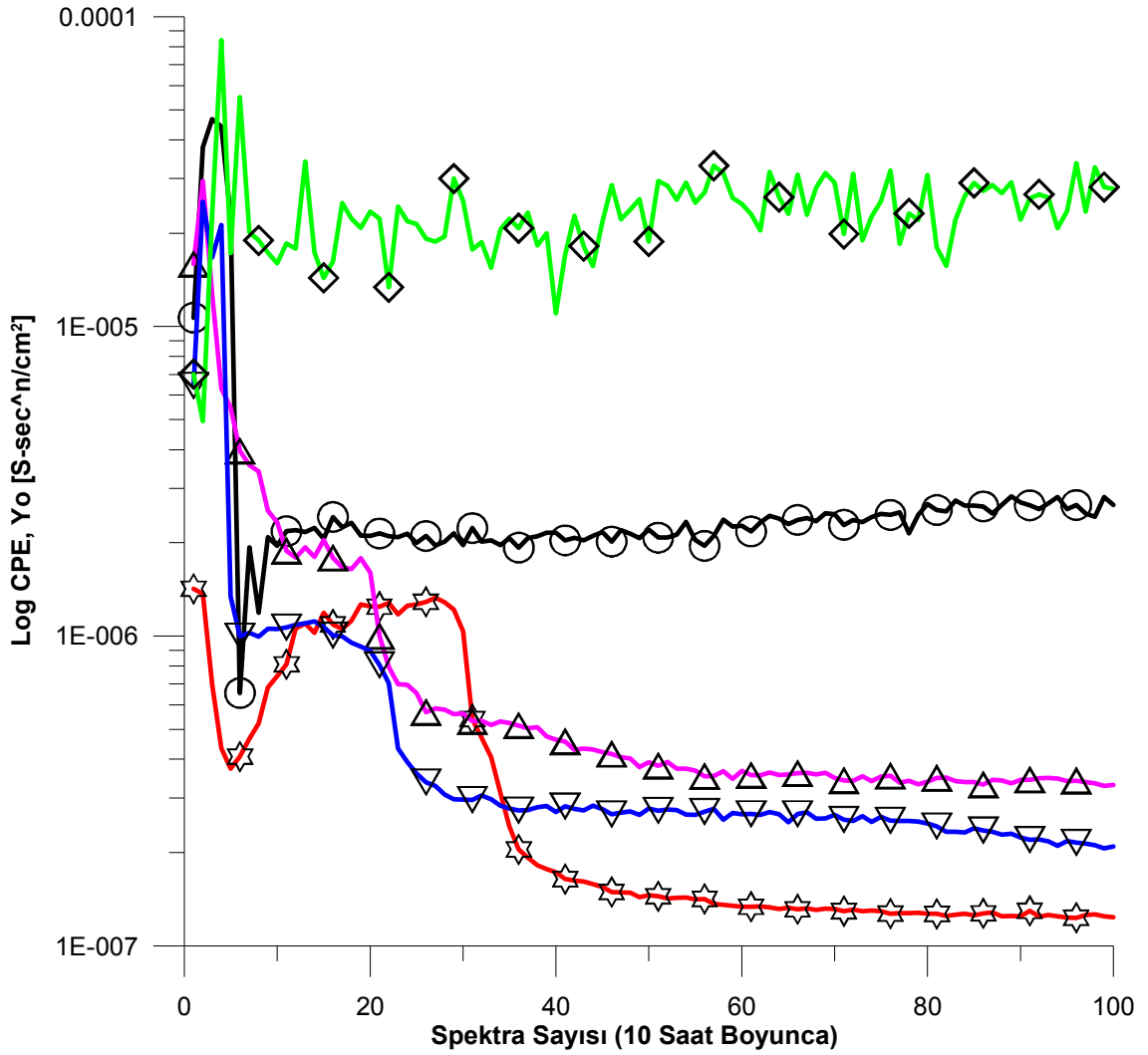
Şekil 4.36. MM55 pirinç alaşımının, inibitörsüz (\diamond), 0.010 M (O), 0.0134 M (Δ), 0.0201 M (∇) ve 0.0268 M (\star) BTA ilaveli yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle elde edilen yük transfer direnci (R_{ct}) değerinin zamana bağlı değişimi.

Çizelge 4.17. MM55 pirinç alaşımının, DEIS yöntemiyle 10 saat sonunda elde edilen inibitör etkinliği (%) değerinin, BTA derişimine bağlı olarak değişimi

Ortam	R_{ct} (Ohm cm^2)	İnibitör Etkinliği (%)
İnibitörsüz	502	-
0.0100 M BTA	970	48.24
0.0134 M BTA	2088	75.97
0.0201 M BTA	2736	81.66
0.0268 M BTA	3830	86.89

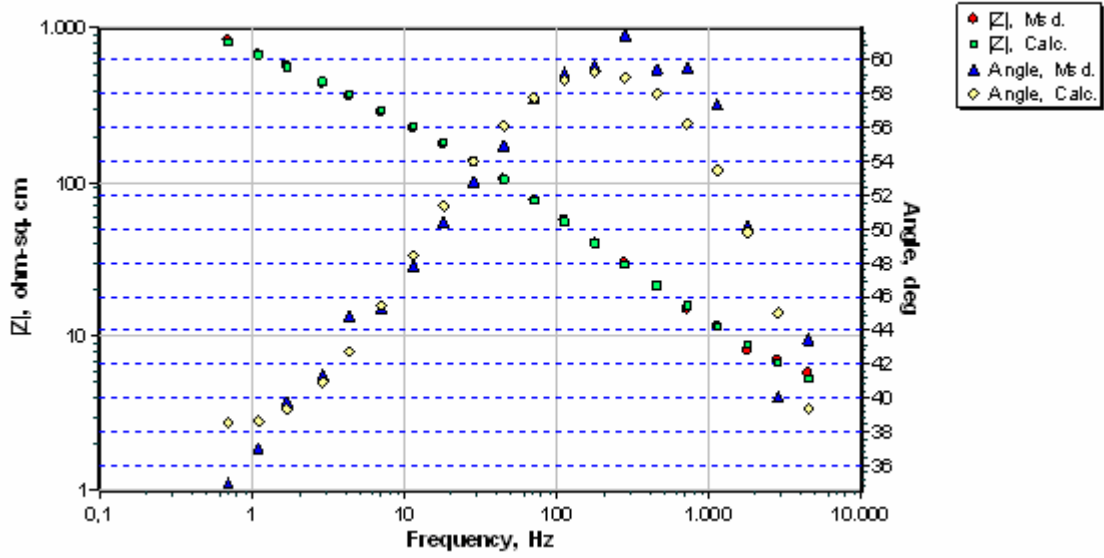


Şekil 4.37. MM55 pirinç alaşımının, inhibitörsüz (◇), 0.010 M (O), 0.0134 M (Δ), 0.0201 M (▽) ve 0.0268 M (☆) BTA ilaveli yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle elde edilen pürüzlülük faktörü (n) değerinin zamana bağlı değişimi.

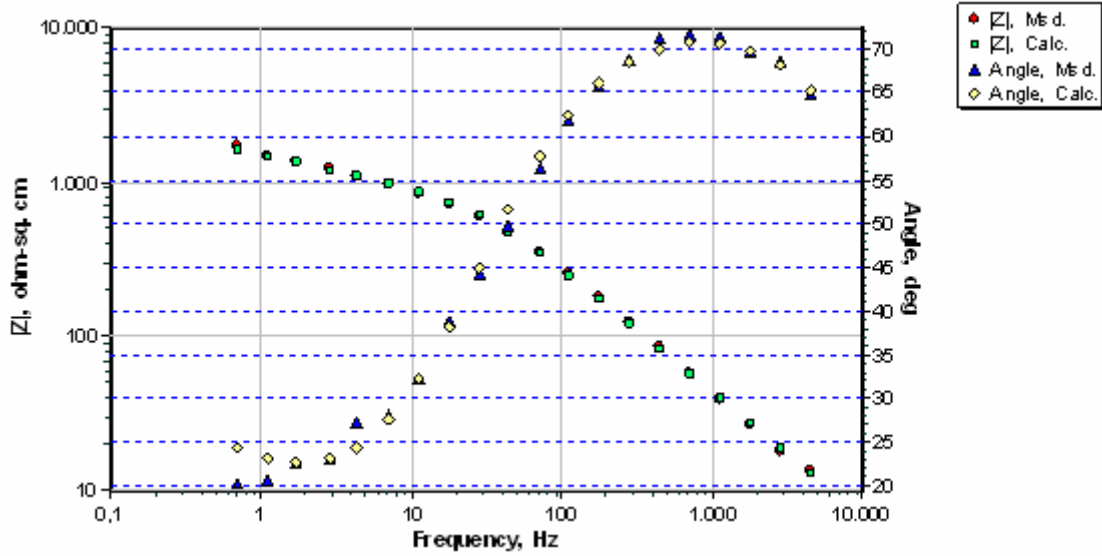


Şekil 4.38. MM55 pirinç alaşımının, inhibitörsüz (\diamond), 0.010 M (O), 0.0134 M (Δ), 0.0201 M (∇) ve 0.0268 M (\star) BTA ilaveli yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle elde edilen, sabit faz elementi (Q) değerinin zamana bağlı değişimi.

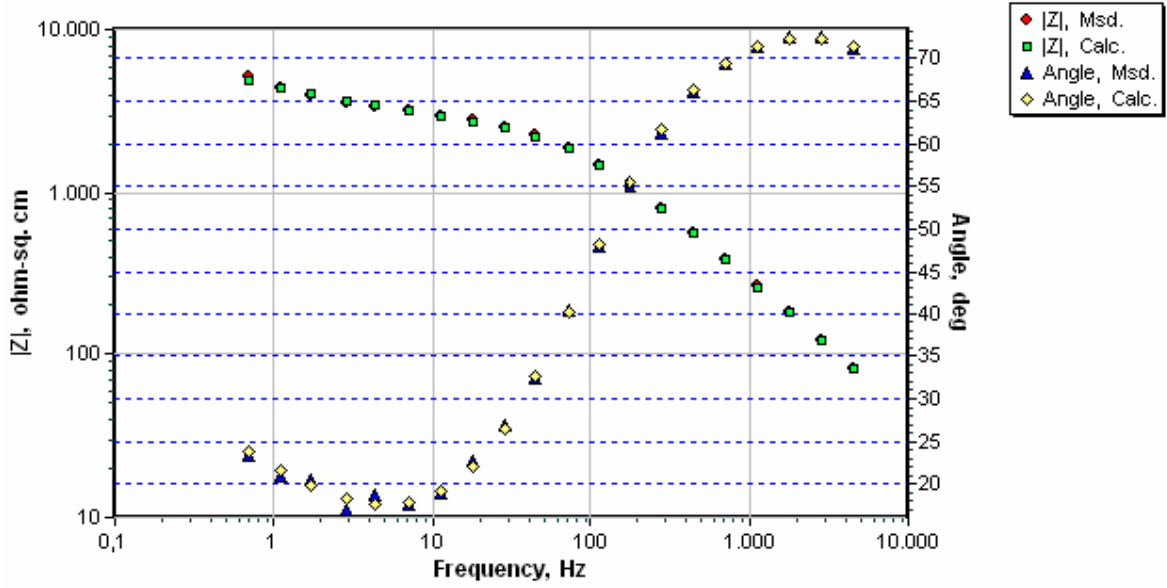
DEIS yöntemi ile istenen saat aralığında alınan spektraların, bode eğrisi çizilebilmektedir. Sırasıyla inhibitörsüz ve kullandığımız farklı derişimlerdeki BTA'lü ortamlara ait 10 saat sonunda alınan bode eğrileri şekil 4.39., şekil 4.40., şekil 4.41., şekil 4.42. ve şekil 4.43.'te gösterilmiştir.



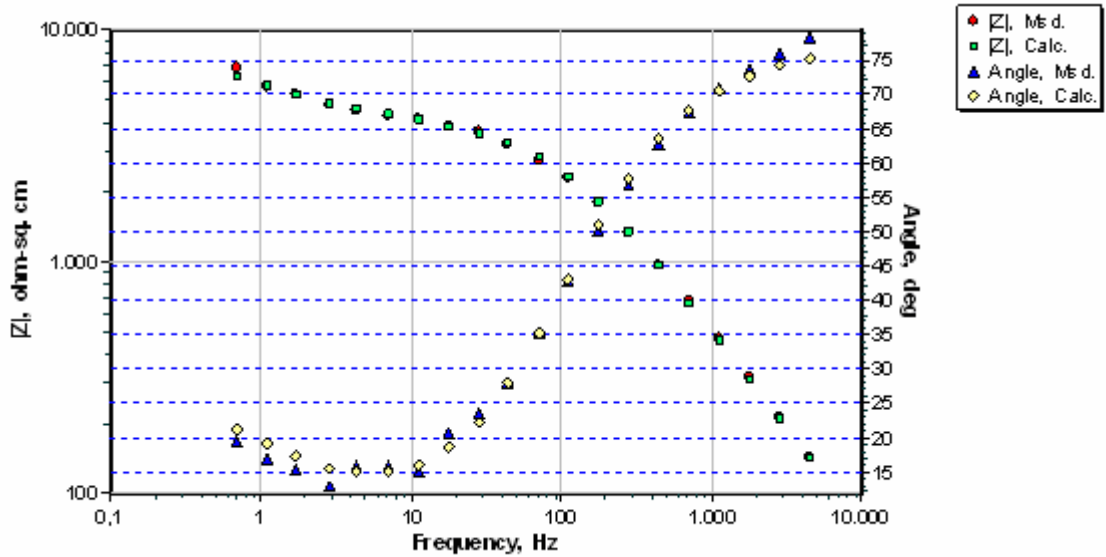
Şekil 4.39. MM55 pirinç alaşımının, 10 saat sonunda yapay deniz suyunda korozyonuna dair elde edilen DEIS –Bode eğrisi



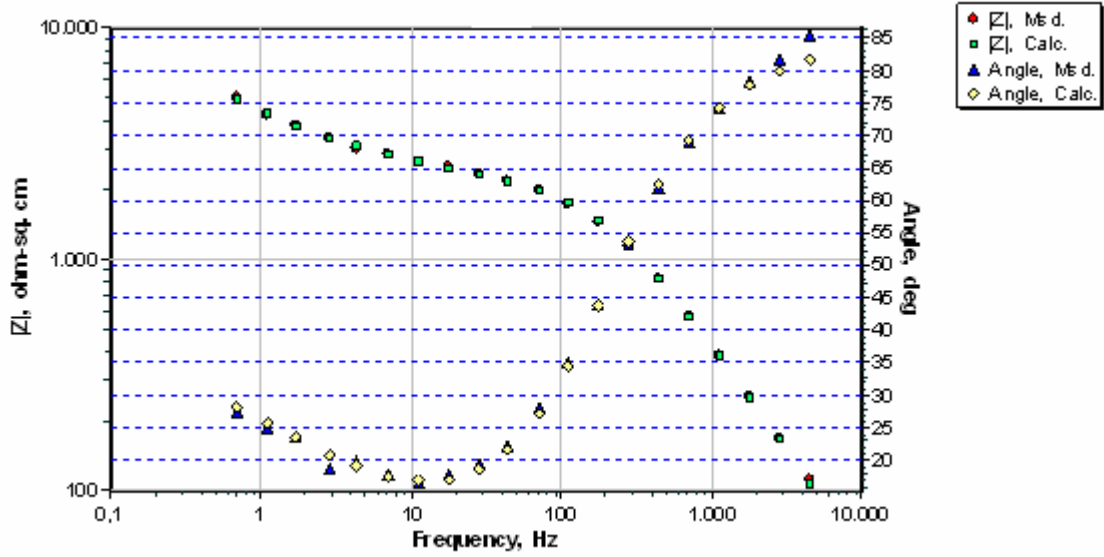
Şekil 4.40. MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0100 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS –Bode eğrisi



Şekil 4.41. MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0134 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS –Bode eğrisi



Şekil 4.42. MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0201 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS –Bode eğrisi

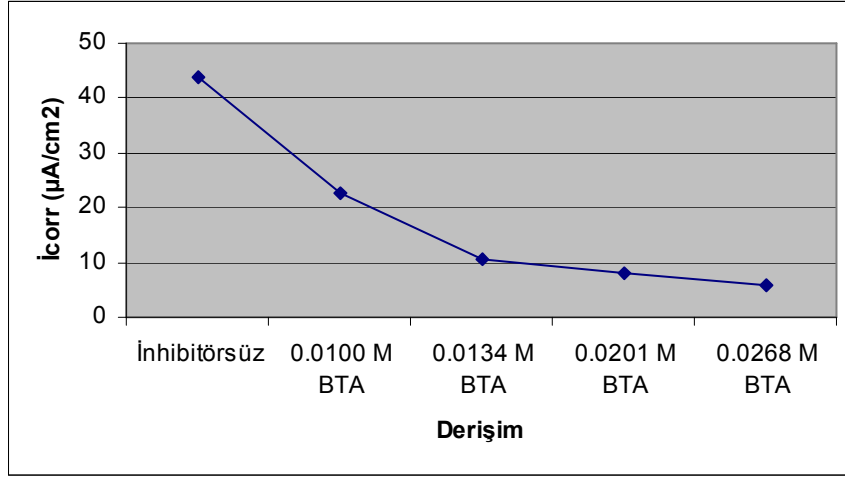


Şekil 4.43. MM55 pirinç alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0268 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS –Bode eğrisi

Pirinç-MM55 için yapılan tafel polarizasyon ölçümlerinde elde edilen “B” sabitinden, Stern and Geary denklemlerinden [eşitlik (52) ve (53)] yararlanarak, DEIS yöntemi ile korozyon akım yoğunluğu değerleri de bulunabilir. Wharton et al., 2005, benzer çalışmasında “B” değerini yapay deniz suyu için 0.022 mV olarak tespit etmiştir. Bu değer tafel polarizasyon yönteminde elde ettiğimiz “B” değeri ile yaklaşık olarak aynıdır.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (53)$$

Çizelge 4.17.’de belirtilen “Rct” değerleri eşitlik (53) te yerine konduğunda her derişim için elde edilecek korozyon akım yoğunluğu değerleri şekil 4.44.’te gösterilmiştir. Harmonik analiz yönteminde olduğu gibi, DEIS yönteminde de 0.0201 M BTA kullanımı ile korozyon akım yoğunluğu değerinin yaklaşık 10^{-3} mA/cm² katları olduğu saptanmıştır. Bu değer daha önce belirtildiği gibi korozyonun yaklaşık olarak durduğu manasına gelmektedir (Darowicki, K., 2007).



Şekil 4.44. MM55 pirinç alaşımının, DEIS yöntemiyle elde edilen I_{corr} değerinin BTA derişimine bağı olarak değışimi

4.2.5. Sonuçların karşılaştırılması ve değerlendirilmesi

Kullandığımız tüm yöntemlerde, inhibitör miktarının artışıyla pirinç-MM55 numunesinin, yapay deniz suyu ortamında korozyona karşı daha iyi korunduğu saptanmıştır. İnhibitör miktarının artışına bağı olarak, numunenin daha iyi korunduğu polarizasyon direnci (R), korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}), inhibitör etkinlikleri (%IE), pürüzlülük faktörü (n) ve sabit faz elementi değerleri (Q) incelenerek kanıtlanmıştır.

Mühendislik hesaplamalarında ortamda kullanılacak inhibitörün miktarı ve fiyatı önemli bir parametredir. Bu yüzden çalışmalarımızda birbirine yakın derişimlere sahip ortamlar hazırlanmıştır.

Her korozyon ölçme yönteminin, kendine göre belli bir çalışma temeli vardır. Bu yüzden her yöntemde aynı sonuçların alınması beklenemez (Stratfull, 1983). Kullandığımız yöntemlerden DEIS' ten farklı olarak, doğru akım (DC) ile çalışan tafel polarizasyon, lineer polarizasyon ve harmonik analiz yöntemleri kullanılmıştır. Bu farklılıktan yararlanarak, doğru akım ile çalışan yöntemlerle elde edilen farklı derişimlere ait korozyon potansiyelleri çizelge 4.18.'de gösterilmiştir.

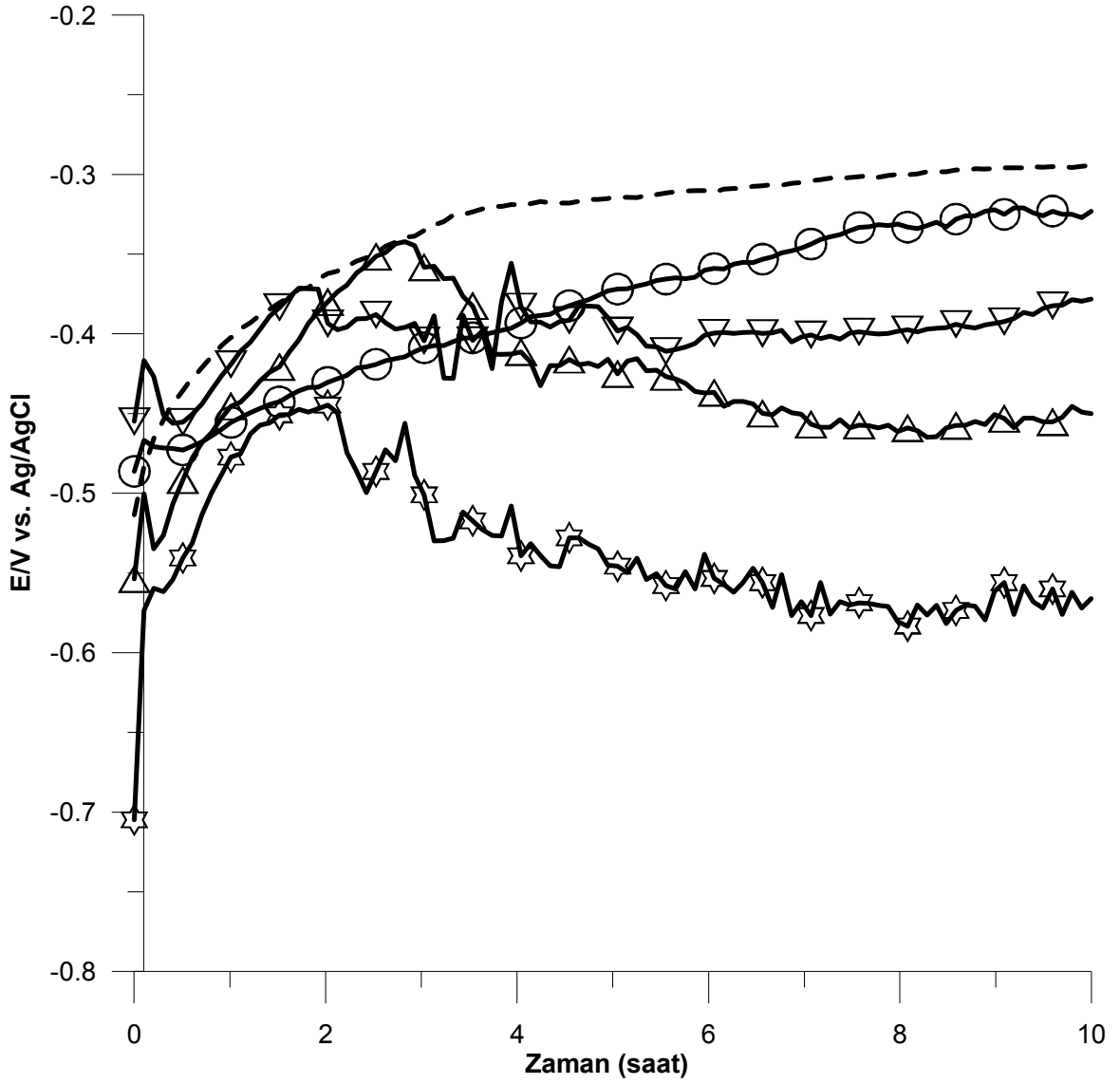
Çizelge 4.18. MM55 pirinç alaşımının; TP, LP ve HA yöntemleriyle, yapay deniz suyunda ve farklı derişimdeki BTA ilavesiyle oluşturulan ortamlardaki korozyon potansiyelleri değerleri.

Yöntem	İnhibitörsüz	0.0100 M BTA	0.0134 M BTA	0.0201 M BTA	0.0268 M BTA
	E_{corr} (mV)	E_{corr} (mV)	E_{corr} (mV)	E_{corr} (mV)	E_{corr} (mV)
TP	-509.3	-497.4	-476.4	-485.7	-456.2
LP	-478.3	-457.2	-463.9	-451.5	-448.1
HA	-494.1	-486.5	-457.1	-489.1	-461.2

Üç yöntemde elde edilen değerler farklılık arz etse de (Sathiyarayanan and Venkatachari, 2004) özellikle tafel polarizasyon yöntemi ile harmonik analiz yöntemlerinin birbirine daha paralel olduğu görülmüştür. Potansiyellerdeki bu dalgalanma benzotriazole bileşiminin hem anodik hem de katodik yönde reaksiyonu kontrol ettiğini yani karma inhibitör olarak davrandığını göstermektedir (Ravichandran, et al., 2004).

Dinamik elektrokimyasal impedans yöntemiyle, 10 saat boyunca elde edilen korozyon potansiyeli değerlerinin zamana bağlı değişimi de DC yöntemleriyle elde ettiğimiz verileri doğrulamaktadır. Şekil 4.45.'te bu değişim zamana bağlı olarak gösterilmektedir.

Potansiyeller, şekil 4.37.'de gösterilen pürüzlülük faktörü (n) değerleri ile şekil 4.36.'da gösterilen yük transfer dirençleri (R_{ct}) kıyaslandığında ikisi arasında çok büyük bir paralellik görülecektir. Bu grafiklerin ortak noktası deneye başladıktan 3 saat sonra bile sistemin henüz dengeye gelmediğinin açıkça gösteriyor olmasıdır. Bu bağlamda, DC yöntemleriyle bir saat sonunda yapılan korozyon ölçümlerinin, dinamik elektrokimyasal impedans ölçümleri ile aynı olması beklenemez. Bu farklılık kullandığımız DC yöntemleri ile elde ettiğimiz verilerinin hatalı olduğu anlamına gelmemektedir. (Tadeja, et al., 2007).



Şekil 4.45. MM55 pirinç alaşımının, inhibitörsüz (---) 0.010 M (O), 0.0134 M (Δ), 0.0201 M (∇) ve 0.0268 M (\star) BTA ilaveli yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle ölçülen potansiyel değerlerinin, zamana bağlı değişimi.

Bu çalışma, özellikle korozif ortamlarda daha doğru verilerin elde edilmesi için DEIS veya benzeri başka yöntemlerle sistemin stabil hale geldiği zaman diliminin belirlenmesinin önemi ortaya çıkmaktadır.

Klasik yöntemlerle elde edilen inhibisyon yüzdeleri (IE%) düşük derişim kullanılması durumunda bile, DEIS yöntemine kıyasla son derece yüksek bir değerdedir. Çizelge 4.19. 'da görüleceği gibi Tafel polarizasyon yöntemiyle 0.0100 M BTA kullanımı ile elde edilen inhibisyon yüzdesi (IE%) değeri, 88.9 iken DEIS yöntemiyle bu değere yakın inhibisyon yüzdesi (IE%), 89.7 ancak 0.0201 M BTA kullanımıyla elde edilmiştir.

Elde edilen bu farklı değerler, kullandığımız yöntemlerin çalışma temellerindeki farklılıktan kaynaklanmaktadır (Stratfull, 1983). Tafel polarizasyon yöntemiyle elde ettiğimiz Tafel sabitleri yardımıyla, gerçekleşen reaksiyonun mekanizması hakkında detaylı bilgi sahibi olmaktayız. Fakat DEIS ve HA yöntemleri ise direk uygulama alanlarına dönük geliştirilen yöntemlerdir. Dolayısıyla DEIS ve HA yöntemleriyle elde edilen inhibisyon yüzdesi (IE%) değerleri daha realistiktir.

Çizelge 4.19. MM55 pirinç alaşımının, DEIS yöntemiyle 1 saat sonunda elde edilen inhibitör etkinliği (%) değerinin, DC yöntemleriyle mukayesesi.

Ortam	DEIS (1 saat) %IE	HA %IE	LP %IE	TP %IE
İnhibitörsüz	-	-	-	-
0.0100 M BTA	38.91	49.94	83.30	85.81
0.0134 M BTA	77.83	67.01	91.42	92.63
0.0201 M BTA	87.72	84.05	93.51	93.30
0.0268 M BTA	89.71	90.27	95.34	95.91

BTA ile numunemiz arasında oluştuğunu düşündüğümüz (Tromans and Silva, 1997); (Kear, et al., 2004) etkileşim, bölüm 2.11.1.'de ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır. Bakırın deniz suyunda korozyonuna dair, çizilen E-pH (Pourbaix) diyagramı (şekil 2.26) incelendiğinde çalışma koşullarımız olan pH = 8.1 aralığında bir kompleks yapının oluşması öngörülmektedir.

Tadeja, et al., 2007; tarafından yapılan araştırmada, koşullarımıza benzer ortamlarda pH>8 olursa, $[Cu^+BTA^-]_n$ yapısının oluştuğu belirtilmiştir. Pürüzlülük

faktörü (n) değerlerindeki dalgalanma, $[Cu^+BTA^-]_n$ yapısının zamana bağlı olarak oluştuğunu kanıtlamaktadır. Çizelge 4.20.'de DEIS yöntemiyle, kritik zamanlarda yani; birinci, üçüncü, dördüncü, altıncı ve onuncu saat sonunda elde edilen inhibisyon değerleri (%IE) toplu olarak gösterilmektedir.

Çizelge 4.20. MM55 pirinç alaşımının, DEIS yöntemiyle birinci, üçüncü, dördüncü ve onuncu saat sonunda elde edilen inhibitör etkinliği (%IE) değerleri

Ortam	DEIS (1. saat) %IE	DEIS (3. saat) %IE	DEIS (4. saat) %IE	DEIS (6. saat) %IE	DEIS (10. saat) %IE
İnhibitörsüz	-	-	-	-	-
0.0100 M BTA	38.9	42.4	51.5	40.9	48.2
0.0134 M BTA	77.8	71.6	88.2	79.7	75.9
0.0201 M BTA	87.7	88.4	90.2	80.3	81.6
0.0268 M BTA	89.7	90.3	90.8	85.7	86.9

Farklı zaman dilimlerinde elde edilen inhibisyon değerleri (%IE), kontrol edildiğinde üçüncü saat sonunda maksimum değerlerin gözlendiği görülmüştür. Dördüncü saatten sonra ise değerlerdeki değişim oldukça azalmıştır. Brusic, et al, 1991; yaptığı çalışmada aynı şekilde BTA 'ün pirinç üzerinde zamanla oluşturduğu polimerik yapıdan söz etmektedir. Pürüzlülük faktörü (n) değerindeki değişimler çizelge 4.21.'de gösterilmiştir. Bu veriler bu savı destekler niteliktedir.

Çizelge 4.21. MM55 pirinç alaşımının, DEIS yöntemiyle birinci, üçüncü, dördüncü ve onuncu saat sonunda elde edilen pürüzlülük faktörü (n) değerleri

Ortam	DEIS (1. saat) (n)	DEIS (3. saat) (n)	DEIS (4. saat) (n)	DEIS (6. saat) (n)	DEIS (10. saat) (n)
İnhibitörsüz	0.75	0.69	0.72	0.72	0.73
0.0100 M BTA	0.74	0.83	0.80	0.83	0.85
0.0134 M BTA	0.77	0.81	0.85	0.85	0.86
0.0201 M BTA	0.79	0.84	0.86	0.87	0.87
0.0268 M BTA	0.84	0.86	0.91	0.93	0.94

Nagiub and Mansfeld, 2000; yaptıkları çalışmada, çizilen bode eğrilerinden elde edilen faz açılarını mukayese ederek oluşan polimerik yapıdan söz etmişlerdir. Şekil 4.39., şekil 4.40., şekil 4.41., şekil 4.42. ve şekil 4.43.'te gösterilen bode eğrilerinden yararlanarak, elde ettiğimiz faz açıları çizelge 4.22.'de gösterilmiştir. İnhibitörsüz ortamda elde edilen faz açısı, inhibitörlü ortamlarda elde edilen değerlerden küçüktür.

Çizelge 4.22. MM55 pirinç alaşımının, DEIS yöntemiyle elde edilen faz açısı değerleri

Ortam	Faz Açısı (Derece)
İnhibitörsüz	60
0.0100 M BTA	71
0.0134 M BTA	73
0.0201 M BTA	75
0.0268 M BTA	83

Numunenin, inhibitör içermeyen yapay deniz suyu ortamı ile belirlenen farklı derişimde BTA içeren yapay deniz suyu ortamında 1 saat bekletildikten sonra Neophot - 32 optik mikroskop ile çekilen resimler şekil 4.46.'da gösterilmiştir. Bu resimlerden, benzotriazole bileşiminin koruma etkisi, numune üzerinde oluşan, korozyon ürünleri miktarındaki değişime ile gözlemlenebilir.

Şekil 4.46. dikkatlice gözlemlendiğinde, BTA derişimi arttıkça numune üzerinde oluşan korozyon ürünleri miktarı azalmaktadır. Kritik derişim olarak saptadığımız 0.0201 M BTA kullanımından sonra, bir önceki derişime kıyasla son derece az korozyon ürünü oluşmuştur.

Şekil 4.46. MM55 pirinç alaşımının; inhibitörsüz (A), 0.010 M (B), 0.0134 M (C), 0.0201 M (D) ve 0.0268 M (E) BTA ilaveli yapay deniz suyu ortamında, bir saat sonunda çekilen optik yüzey resimleri



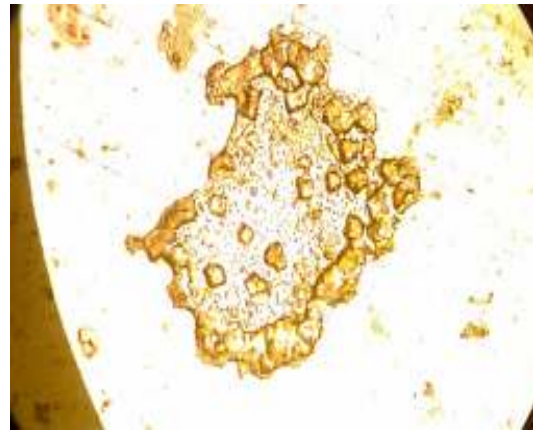
25X
(A) İnhibitörsüz yapay deniz suyu



100X



25X
(B)Yapay deniz suyu + 0.0100 M BTA



100X



25X

(C) Yapay deniz suyu + 0.0134 M BTA

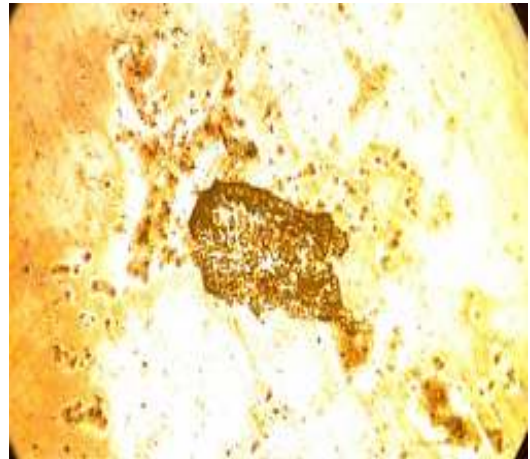


100X



25X

(D) Yapay deniz suyu + 0.0201 M BTA



100X



25X

(E) Yapay deniz suyu + 0.0268 M BTA



100X

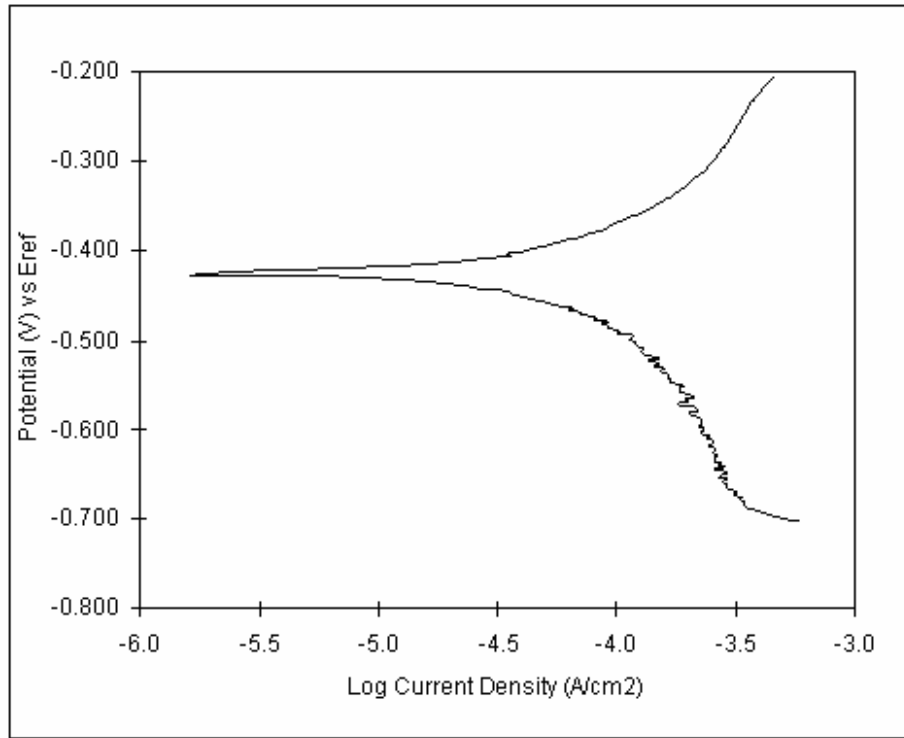
4.3. Pirinç (Nikalium–118) Alaşımının Korozyonu

Pirinç-MM55 ile tamamen aynı koşullarda ve aynı şekilde yapılan tafel polarizasyon (TP), lineer polarizasyon (LP), harmonik analiz (HA) ve dinamik elektro impedans spektroskopisi (DEIS) sonuçları aşağıda sırasıyla gösterilmiştir. Nikalium–118, Polonya Deniz Kuvvetleri Komutanlığı'na yeni geliştirilen bir pirinç alaşımıdır. %10 oranında alüminyum içermesi nikalium–118 alaşımını diğer türlerinden ayırmaktadır. Bileşimi çizelge 3.3.'te gösterilen bu alaşımın yapay deniz suyunda korozyon davranışları ve inhibitör etkisi ilk defa bu çalışma ile farklı yöntemlerle incelenmiştir.

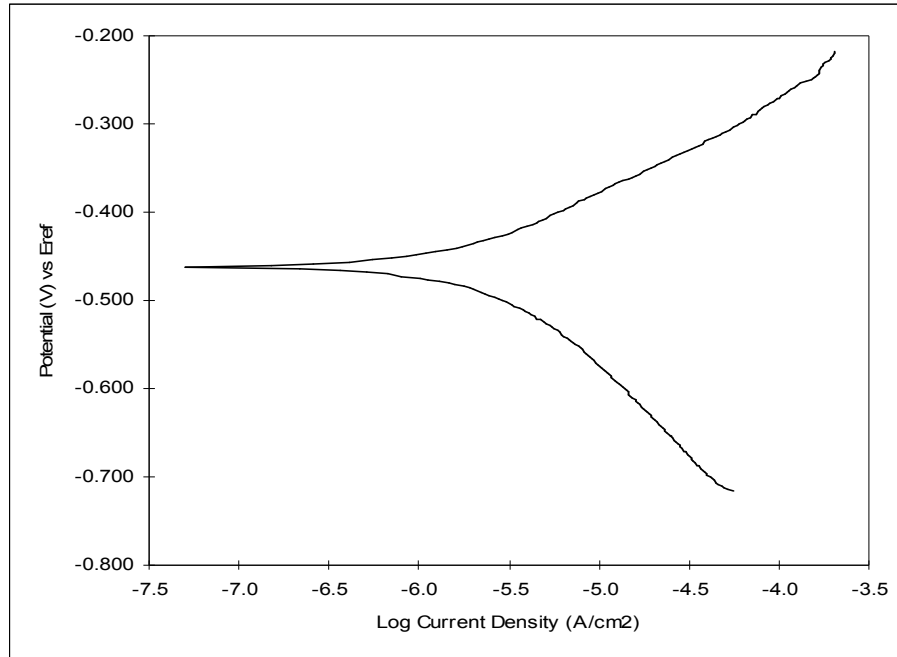
4.3.1. Tafel Polarizasyon (TP) yöntemi sonuçları

118 pirinç alaşımının, inhibitörsüz ve dört farklı derişimde inhibitör ilave edilerek hazırlanan sistemlerde elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 4.47., Şekil 4.48., Şekil 4.49., Şekil 4.50. ve Şekil 4.51.'de gösterilmektedir.

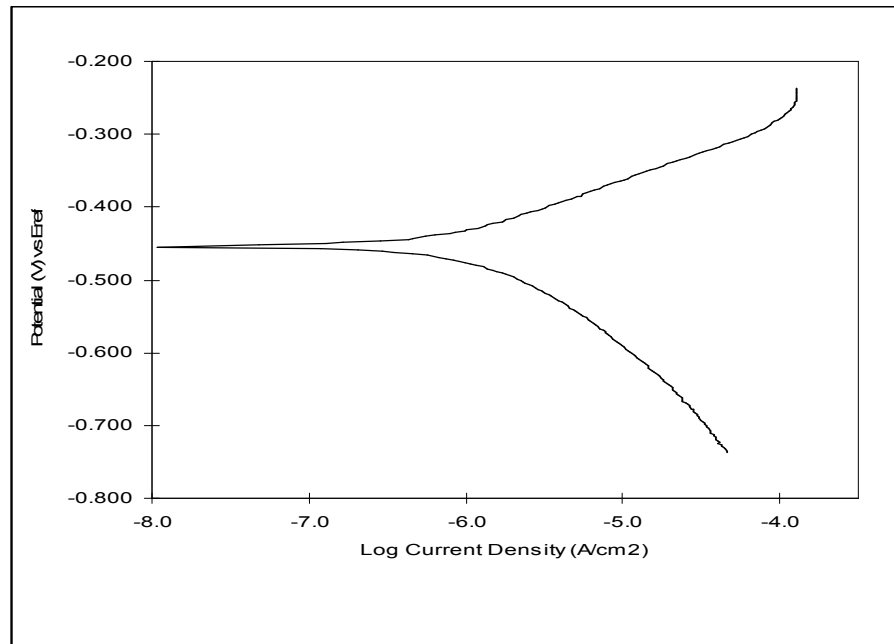
Şekil 4.51.'de ise inhibitörsüz ortamda ve inhibitörlü ortamlarda elde edilen tüm polarizasyon eğrileri bir arada gösterilmiştir. Böylece, inhibitör derişimine bağı olarak, değışen polarizasyon eğrileri daha net gözlemlenebilir.



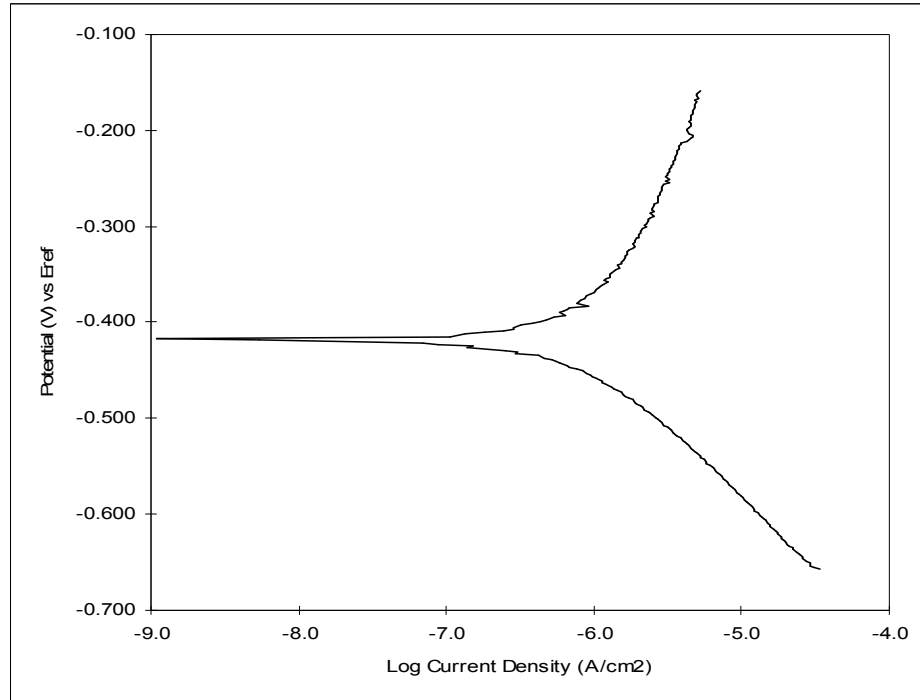
Şekil 4.47. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyundaki polarizasyon eğrisi



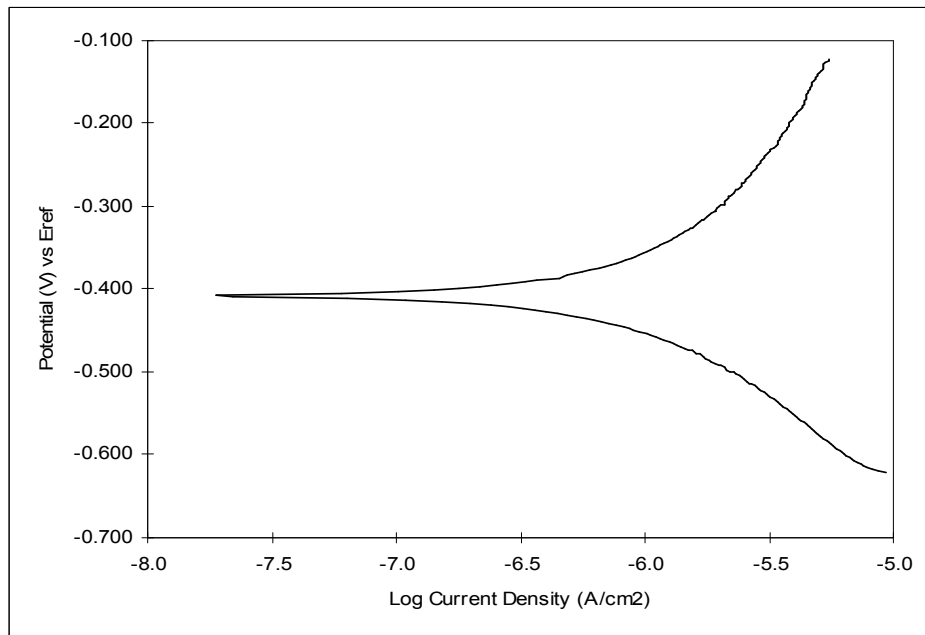
Şekil 4.48. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyuna 0.01 M BTA ilavesiyle elde edilen polarizasyon eğrisi



Şekil 4.49. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyuna 0.0134 M BTA ilavesiyle elde edilen polarizasyon eğrisi

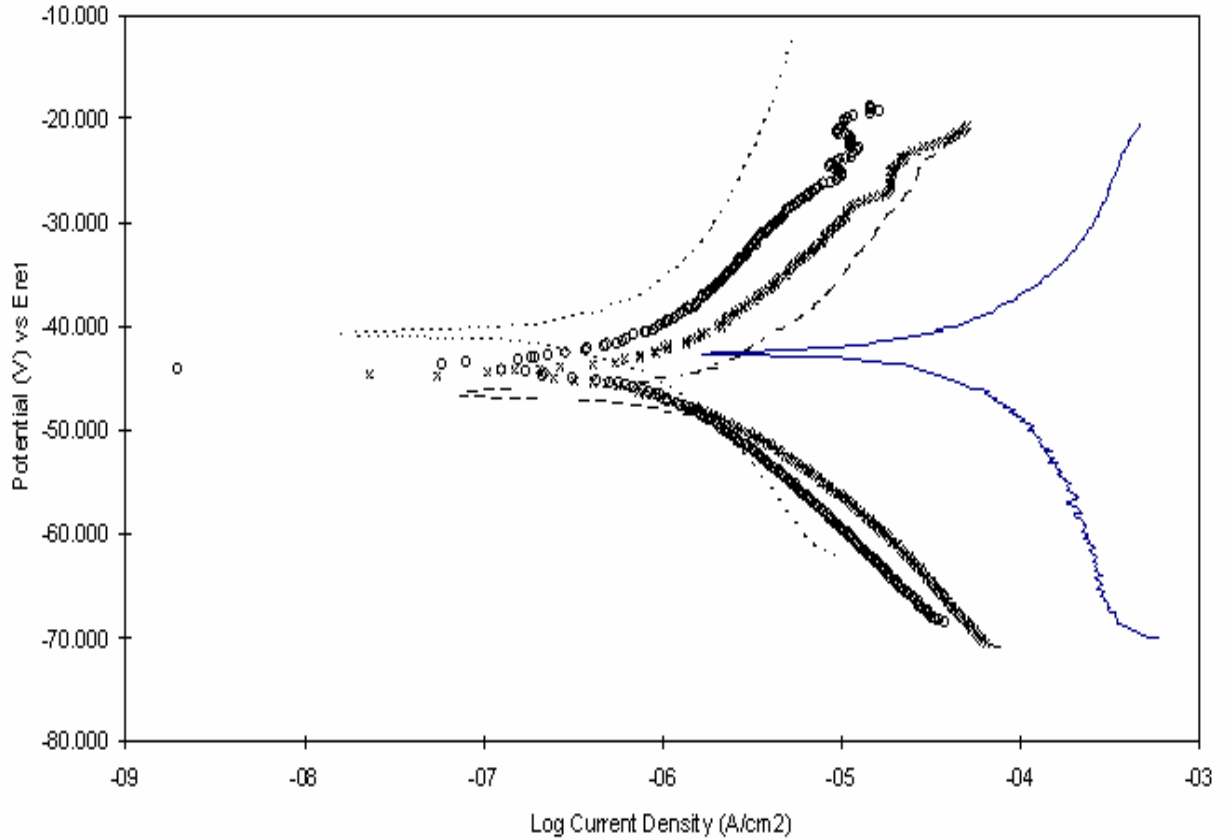


Şekil 4.50. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyuna 0.0201 M BTA ilavesiyle elde edilen polarizasyon eğrisi



Şekil 4.51. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyuna 0.0268 M BTA ilavesiyle elde edilen polarizasyon eğrisi

Nikalium–118 pirinç alaşımının yapay deniz suyunda ve bu ortama farklı derişimde BTA ilavesiyle elde edilen polarizasyon eğrilerinin tümü şekil 4.52.'de, verileri ise çizelge 4.23.'te gösterilmiştir.



Şekil 4.52. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda inhibitörsüz (—) ve 0.01 M (---), 0.0134M (x), 0.0201 M (o), 0.0268 M(----) BTA ilavesiyle elde edilen toplu polarizasyon eğrisi

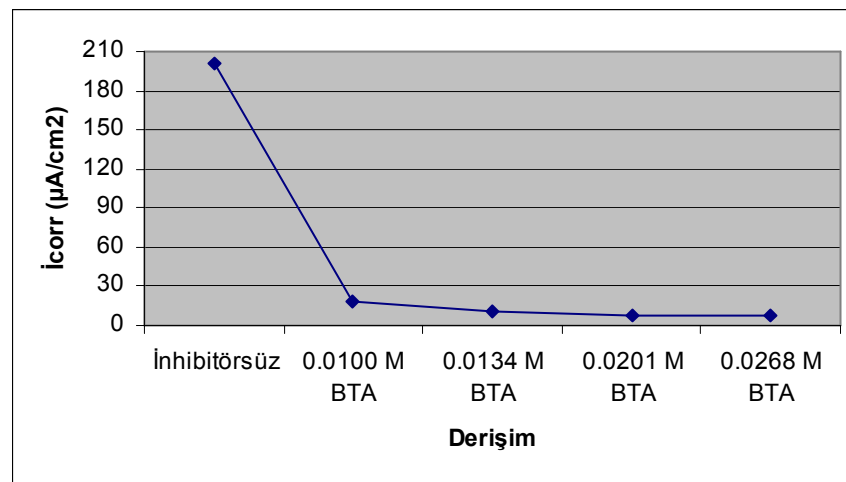
Çizelge 4.23. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda, BTA bileşiminin inhibitör etkisi sonucunda tafel polarizasyon yöntemiyle elde edilen değerler

İnhibitör Derişimi	β_a (mV/Dec)	β_c (mV/Dec)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p (Ohm cm^2)
İnhibitörsüz	107.1	115.7	-425.3	201.20	120
0.0100 M BTA	104.3	110.2	-461.2	18.39	1280
0.0134 M BTA	81.2	104.1	-454.1	10.53	1875
0.0201 M BTA	108.1	95.8	-418.7	8.41	2620
0.0268 M BTA	112.8	99.8	-407.5	7.25	3170

Çizelge 4.23.'de görüldüğü gibi kullanılan inhibitörün derişimi arttıkça korozyon akım değeri küçülmekte, polarizasyon direnci (R_p) büyümektedir. MM55 pirinç alaşımında olduğu gibi kullanılan farklı derişimdeki BTA miktarına bağlı olarak ölçülen korozyon potansiyellerinde bir değişkenlik görülmektedir. Ancak bu potansiyel değişimi, MM55 pirinç örneği kadar bariz değildir.

Nagiub and Mansfeld, 2001; BTA lün, H_2SO_4 ortamında bakır ve bakır – çinko alaşımları için inhibitör olarak davrandığını ancak çinko korozyonu için zayıf inhibitör özelliği gösterdiği bulunmuştur. Jinturkar et al., 1998, benzer çalışmada BTA bileşiminin, saf bakır için daha iyi bir inhibitör olduğunu rapor etmiştir. Demek ki, MM55 numunesinin daha düşük inhibisyon etkisi göstermesini bileşimindeki yüksek çinko (%40) oranı ile açıklanabilir. Pirinç-118 için farklı derişimde BTA ilavesiyle elde edilen potansiyellerin değişimi, BTA'nın karma inhibitör olduğunu göstermektedir. Ravichandan, et al., 2004; Thomsan, 2000 ve Kear, et al., 2004, gibi araştırmacıların benzer bileşimdeki pirinçlerle saptadıkları veriler de bu doğrultudadır.

Şekil 4.53'te görüldüğü gibi BTA artışına bağlı olarak elde edilen korozyon akım yoğunluğu değeri (I_{corr}) azalmaktadır. Eşitlik (55) ten yararlanarak inhibisyon yüzdeleri (%IE) bulunarak, çizelge 4.24.'te gösterilmiştir.

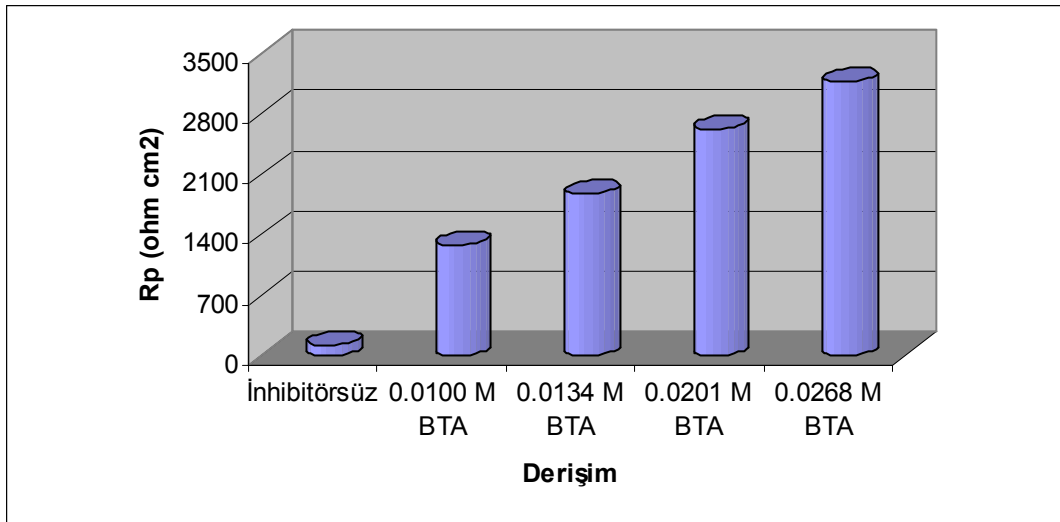


Şekil 4.53. Pirinç-118 alaşımının tafel polarizasyon yöntemiyle elde edilen I_{corr} değerinin, BTA derişimine bağlı olarak değişimi

Çizelge 4.24. Pirinç-118 alaşımının, tafel polarizasyon yöntemiyle elde edilen inhibitör etkinliği (%IE) değerinin, BTA derişimine bağılı olarak değışimi

İnhibitör Derişimi	İnhibitör Etkinliğı (%)
İnhibitörsüz	-
0.0100 M BTA	90.96
0.0134 M BTA	94.75
0.0201 M BTA	95.82
0.0268 M BTA	96.40

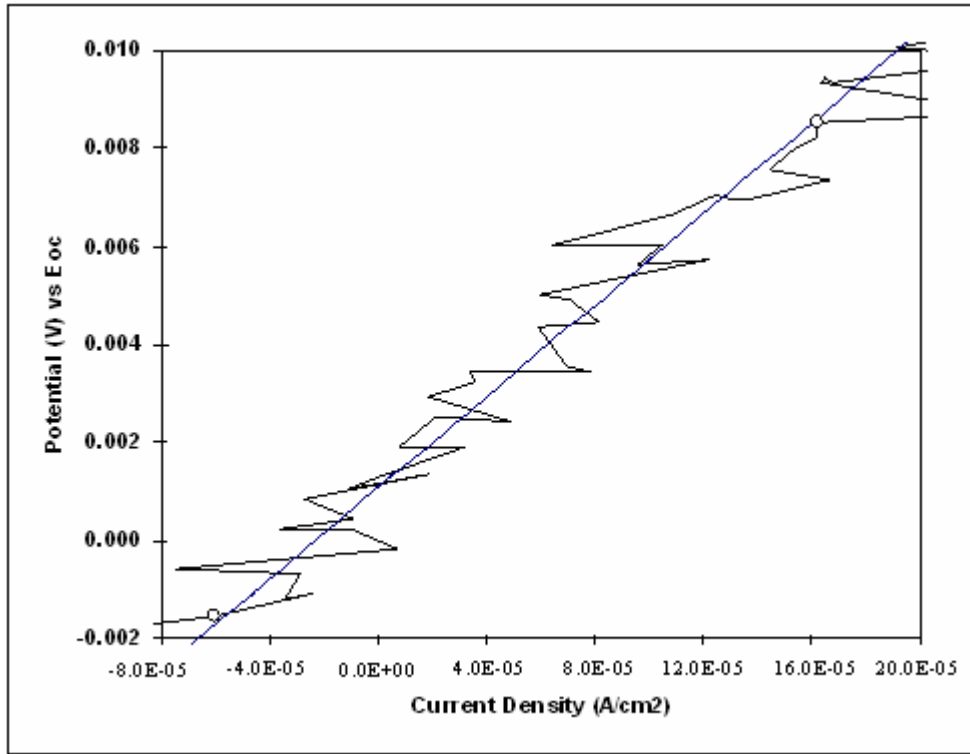
0.0134 M, 0.0201 M ve 0.0268 M BTA kullanımıyla elde edilen inhibisyon etkinliğı birbirine çok yakındır. Ticari manada 0.0134 M BTA kullanımı çok daha avantajlı olacaktır. Polarizasyon direnci (R_p) değerlerindeki artış incelendiğinde, Şekil 4.54.'te görüldüğü gibi BTA bileşiminin inhibitör etkisi daha iyi bir şekilde görülmektedir.



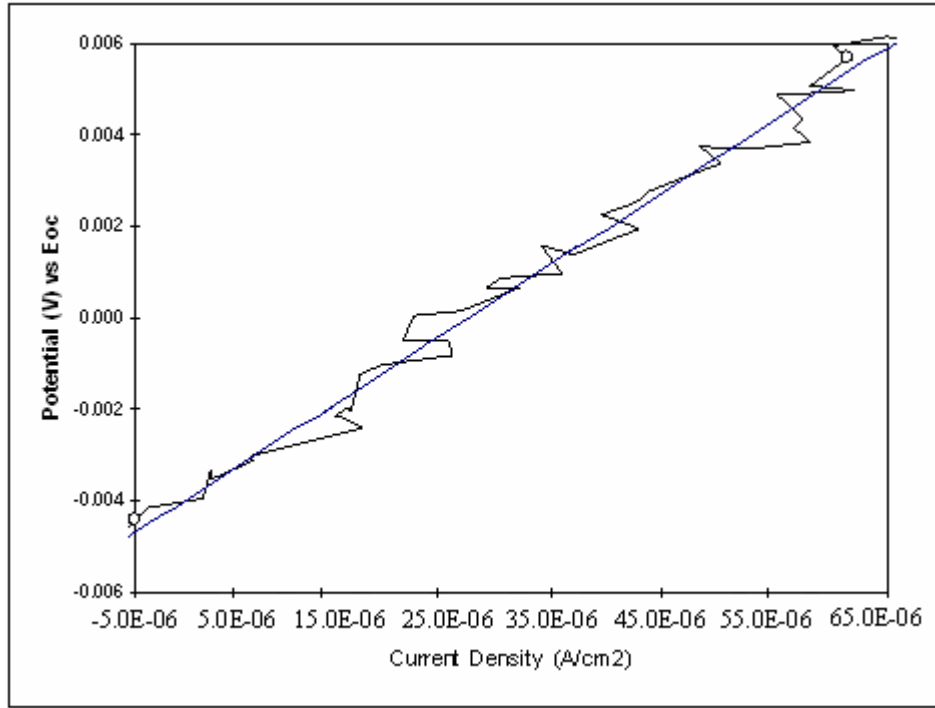
Şekil 4.54. Pirinç-118 alaşımının tafel polarizasyon yöntemiyle elde edilen R_p değerinin inhibitör derişimine bağılı olarak değışimi

4.3.2. Lineer Polarizasyon (LP) yöntemi sonuçları

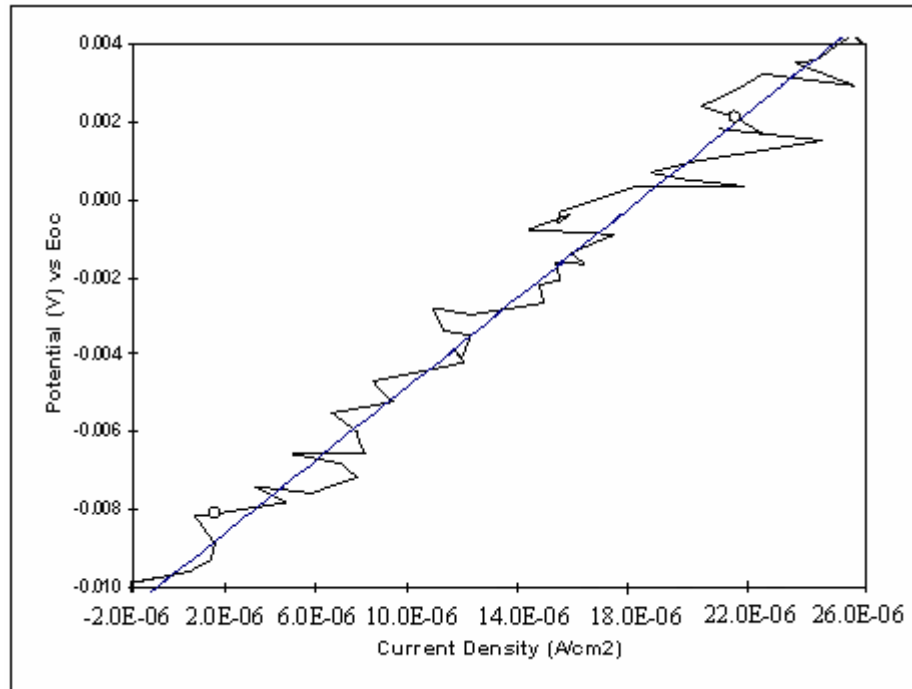
118 pirinç alaşımının, inhibitörsüz ve dört farklı derişimde inhibitör ilave edilerek hazırlanan sistemlerde elde edilen lineer polarizasyon eğrileri Şekil 4.55., Şekil 4.56., Şekil 4.57., Şekil 4.58. ve Şekil 4.59.'da gösterilmektedir.



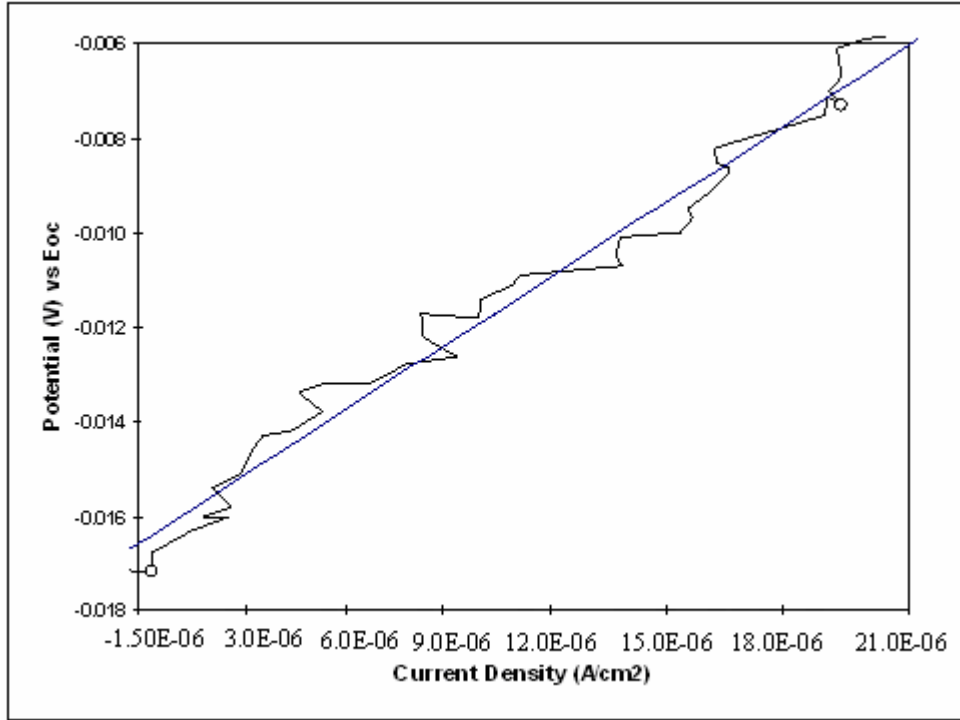
Şekil 4.55. Pirinç-118 alaşımının, yapay deniz suyunda korozyonuna dair elde edilen lineer polarizasyon eğrisi



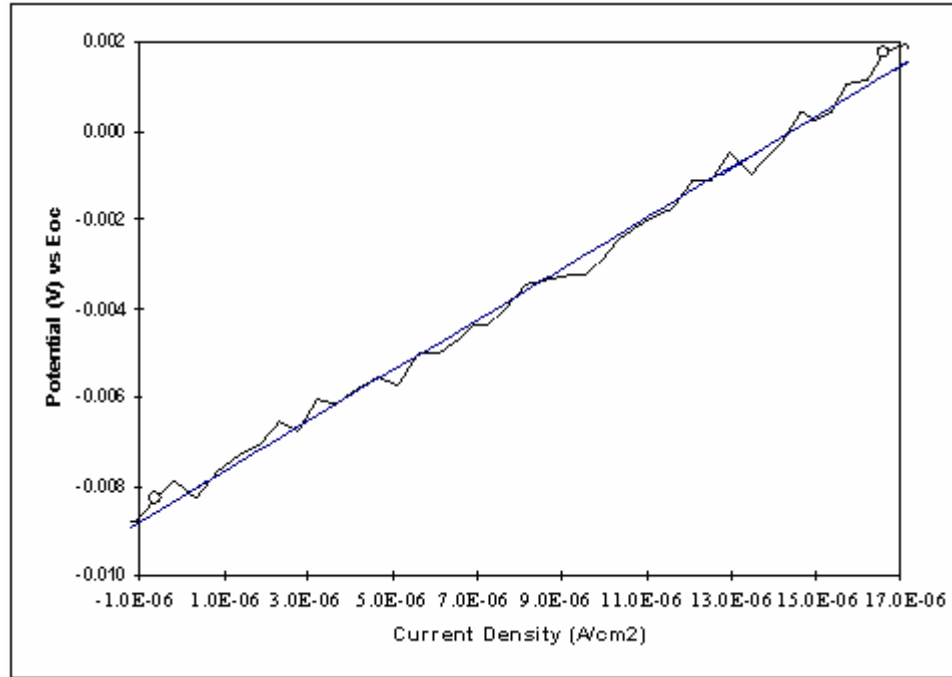
Şekil 4.56. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyuna 0.01 M BTA ilavesiyle elde edilen lineer polarizasyon eğrisi



Şekil 4.57. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyuna 0.0134 M BTA ilavesiyle elde edilen lineer polarizasyon eğrisi



Şekil 4.58. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyuna 0.0201 M BTA ilavesiyle elde edilen lineer polarizasyon eğrisi

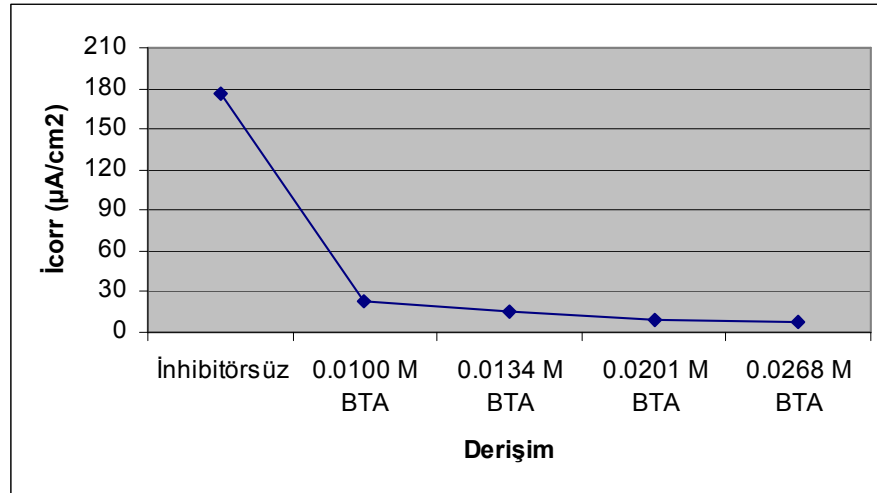


Şekil 4.59. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyuna 0.0268 M BTA ilavesiyle elde edilen lineer polarizasyon eğrisi

Çizelge 4.25. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda, BTA bileşiminin inhibitör etkisi sonucunda lineer polarizasyon yöntemiyle elde edilen değerleri

İnhibitör Derişimi	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p (Ohm cm^2)
İnhibitörsüz	-414.2	176.00	148
0.0100 M BTA	-465.8	22.32	1167
0.0134 M BTA	-444.5	15.21	1713
0.0201 M BTA	-396.2	9.59	2715
0.0268 M BTA	-386.3	7.93	3285

Kullanılan inhibitörün derişimine miktarına bağı olarak I_{corr} değerinde yaptığı değışim şekil 4.60.'ta daha kolay bir şekilde gözlemlenebilmektedir. BTA derişiminin artması I_{corr} değerini azaltmıştır. Son üç derişim değerlerinden elde edilen I_{corr} ve R_p değışim değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Bu yakınlama şekil 4.61.'de belirtilen R_p değışimi ve çizelge 4.26.'da belirtilen inhibisyon yüzdelerinde görülebilmektedir.

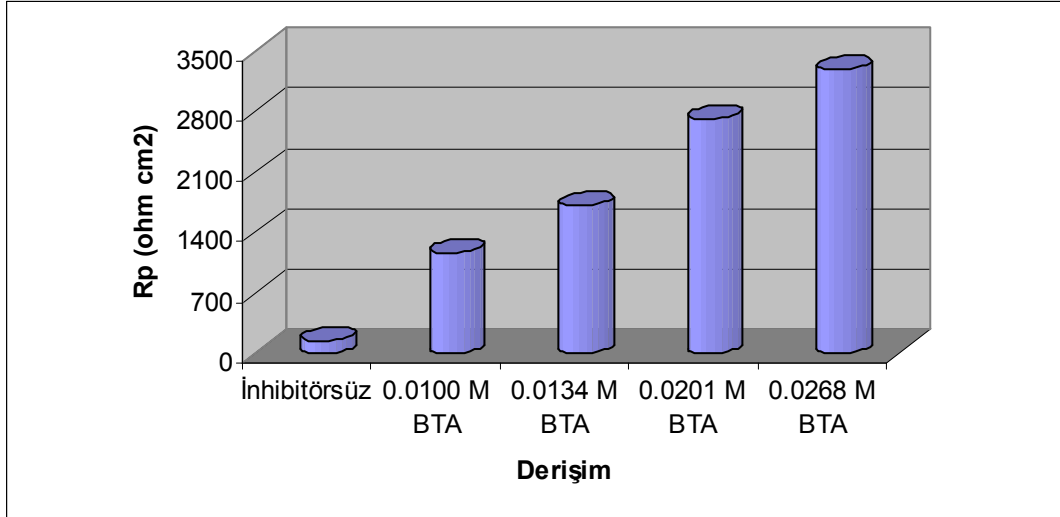


Şekil 4.60. Pirinç-118 alaşımının lineer polarizasyon yöntemiyle elde edilen I_{corr} değerinin BTA derişimine bağı olarak değışimi

Çizelge 4.26. Piriç-118 alaşımının, lineer polarizasyon yöntemiyle elde edilen inhibitör etkinliği(%) değerinin, BTA derişimine bağlı olarak değişimi

İnhibitör Derişimi	İnhibitör Etkinliği (%)
İnhibitörsüz	-
0.0100 M BTA	87.32
0.0134 M BTA	91.36
0.0201 M BTA	94.55
0.0268 M BTA	95.49

Yukarıda elde edilen inhibitör etkinliği (%) değerleri eşitlik (55) ten yararlanılarak bulunmuştur (Asan, et al., 2005).



Şekil 4.61. Piriç-118 alaşımının, lineer polarizasyon yöntemiyle elde edilen R_p değerinin inhibitör derişimine bağlı olarak değişimi

4.3.3. Harmonik Analiz (HA) yöntemi sonuçları

Pirinç-118 alaşımının, inhibitörsüz ve dört farklı derişimde inhibitör ilave edilerek hazırlanan sistemlerde elde edilen harmonik analiz verileri Çizelge 4.27, Çizelge 4.28., Çizelge 4.29., Çizelge 4.30. ve Çizelge 4.31.'de gösterilmektedir.

Çizelgelerde de görüldüğü gibi kullanılan inhibitörün derişimi arttıkça korozyon akımının değeri (I_{corr}) küçülmektedir. Bölüm 4.2.3.'te ayrıntılı belirtildiği gibi her bir deney yaklaşık 3 ila 5 dakika arası sürmüştür.

Çizelge 4.27. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyundaki korozyonuna dair harmonik analiz verileri

Harmonik	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Z_{Re}	Z_{Im}	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
I_1	9.82	$8.02 \cdot 10^{-3}$	$-5.67 \cdot 10^{-3}$	94.33	-403.79
I_2	0.02	$1.28 \cdot 10^{-5}$	$-1.96 \cdot 10^{-5}$		
I_3	0.03	$-2.98 \cdot 10^{-6}$	$2.76 \cdot 10^{-3}$		

Çizelge 4.28. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda, 0.010 M BTA ilavesiyle elde edilen harmonik analiz verileri

Harmonik	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Z_{Re}	Z_{Im}	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
I_1	3.23	$1.95 \cdot 10^{-3}$	$-2.58 \cdot 10^{-3}$	25.51	-452.21
I_2	0.02	$7.55 \cdot 10^{-7}$	$2.75 \cdot 10^{-6}$		
I_3	0.01	$-9.65 \cdot 10^{-6}$	$9.50 \cdot 10^{-5}$		

Çizelge 4.29. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda, 0.0134 M BTA ilavesiyle elde edilen harmonik analiz verileri

Harmonik	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Z_{Re}	Z_{im}	\dot{I}_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
\dot{I}_1	3.11	$2.53 \cdot 10^{-3}$	$-1.81 \cdot 10^{-3}$	12.52	-468.05
\dot{I}_2	0.01	$1.38 \cdot 10^{-5}$	$-3.08 \cdot 10^{-6}$		
\dot{I}_3	0.05	$-7.14 \cdot 10^{-6}$	$4.95 \cdot 10^{-5}$		

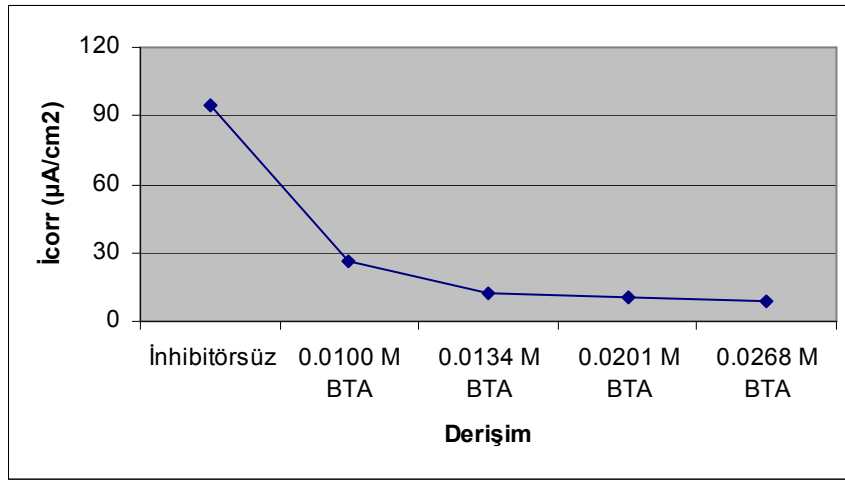
Çizelge 4.30. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda, 0.0201 M BTA ilavesiyle elde edilen harmonik analiz verileri

Harmonik	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Z_{Re}	Z_{im}	\dot{I}_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
\dot{I}_1	2.26	$1.80 \cdot 10^{-3}$	$-1.37 \cdot 10^{-3}$	10.16	-442.70
\dot{I}_2	0.01	$5.31 \cdot 10^{-6}$	$2.09 \cdot 10^{-6}$		
\dot{I}_3	0.02	$-2.72 \cdot 10^{-5}$	$-1.07 \cdot 10^{-5}$		

Çizelge 4.31. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda, 0.0268 M BTA ilavesiyle elde edilen harmonik analiz verileri

Harmonik	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Z_{Re}	Z_{im}	\dot{I}_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
\dot{I}_1	2.04	$6.59 \cdot 10^{-4}$	$-1.94 \cdot 10^{-3}$	8.71	-413.46
\dot{I}_2	0.01	$4.97 \cdot 10^{-6}$	$5.41 \cdot 10^{-6}$		
\dot{I}_3	0.03	$-7.31 \cdot 10^{-6}$	$2.86 \cdot 10^{-5}$		

Elde edilen korozyon akımları değerlerinin BTA derişimine bağlı olarak değişimi Şekil 4.62’de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, kullandığımız diğer yöntemlerden elde ettiğimiz sonuçlara son derece yakın değerler elde edilmiştir. Çizelge 4.32’de kullanılan farklı BTA miktarına karşı eşitlik (55) ile hesaplanan inhibisyon yüzdeleri verilmektedir.



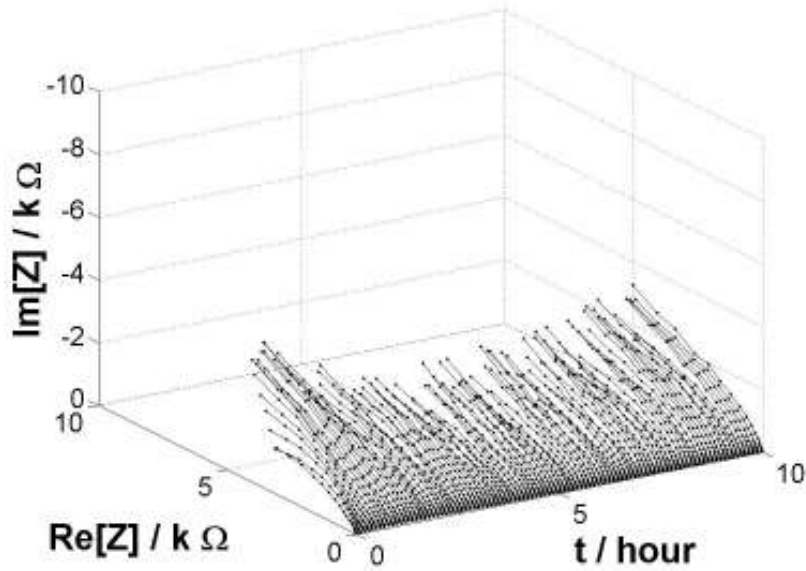
Şekil 4.62. Pirinç-118 alaşımının, harmonik analiz yöntemiyle elde edilen I_{corr} değerinin BTA derişimine bağlı olarak değişimi

Çizelge 4.32. Pirinç-118 alaşımının, harmonik analiz yöntemiyle elde edilen inhibitör etkinliği (%) değerinin, BTA derişimine bağlı olarak değişimi

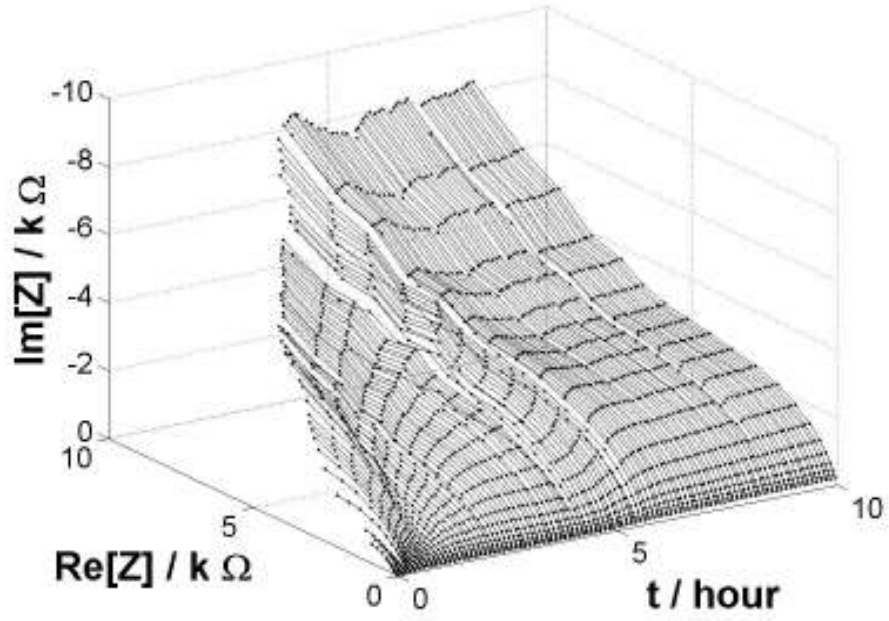
İnhibitör Derişimi	İnhibitör Etkinliği (%)
İnhibitörsüz	-
0.0100 M BTA	71.72
0.0134 M BTA	86.73
0.0201 M BTA	89.23
0.0268 M BTA	90.77

4.3.4. Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemi sonuçları

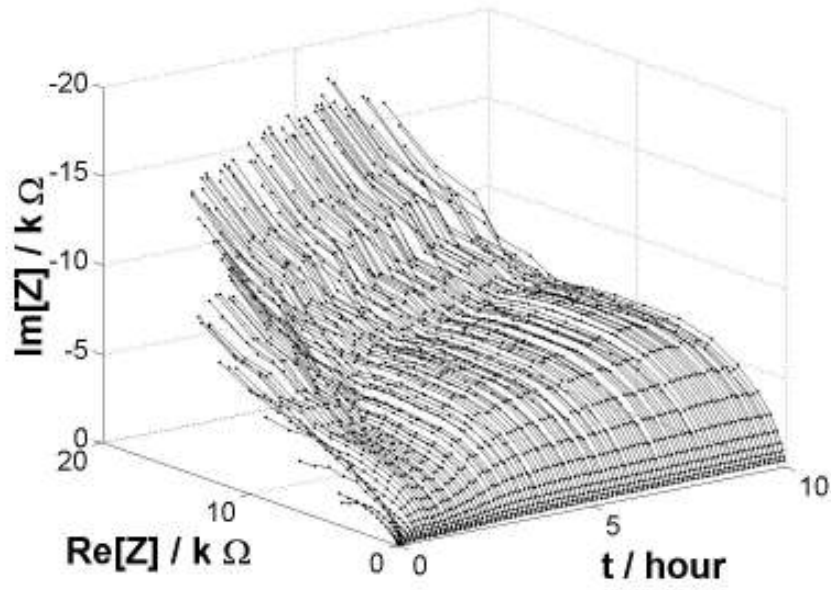
Bölüm 4.2.4.'te belirtilen koşullarda ve düzenekte, pirinç-118 alaşımının DEIS programıyla, yapay deniz suyunda ve aynı ortama farklı derişimdeki BTA ilavesiyle elde edilen, dinamik elektrokimyasal impedans eğrileri sırasıyla şekil 4.63., şekil 4.64., şekil 4.65., şekil 4.66. ve şekil 4.67.'de gösterilmektedir.



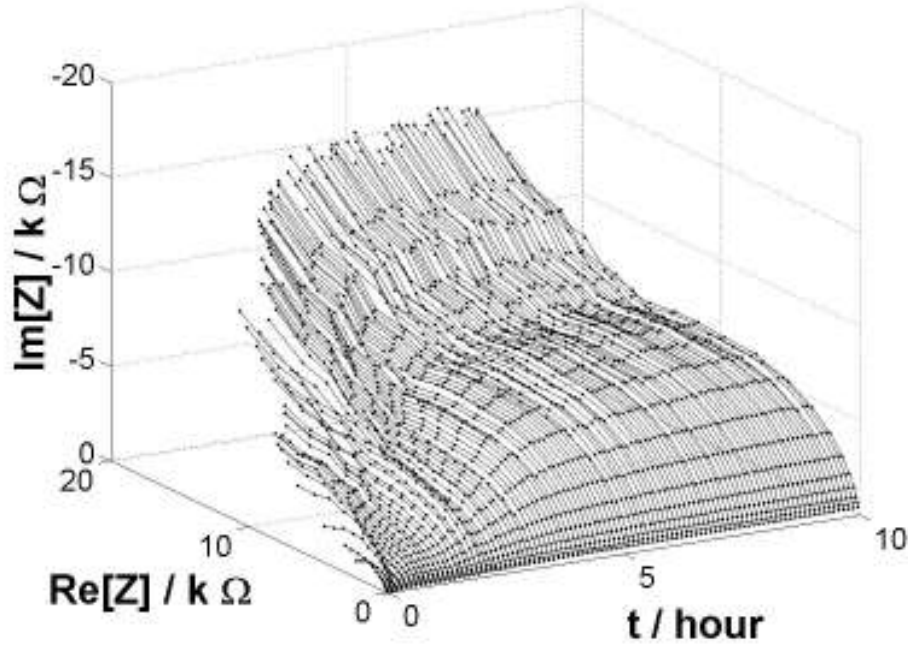
Şekil 4.63. Pirinç-118 alaşımının, 10 saat süreyle, yapay deniz suyunda korozyonuna dair elde edilen DEIS eğrisi



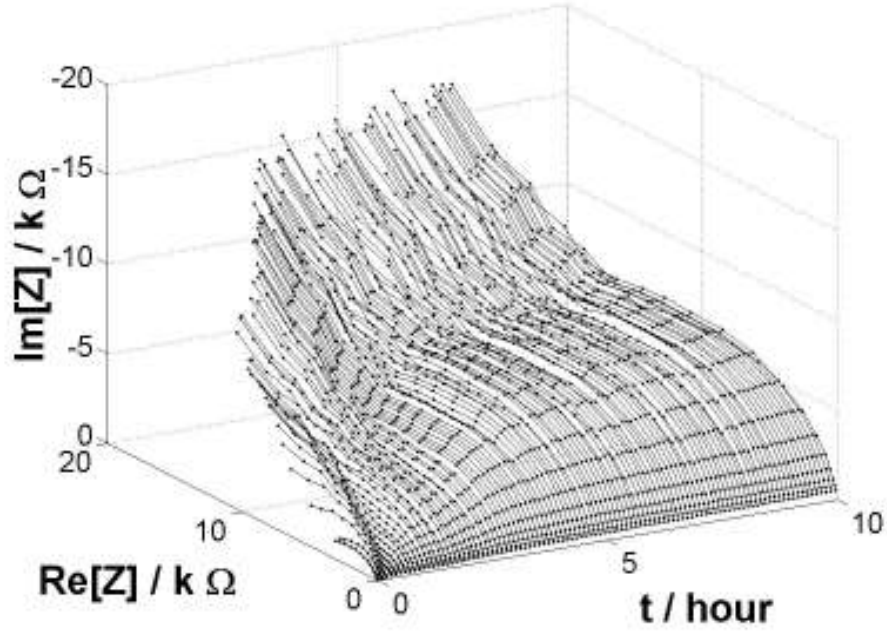
Şekil 4.64. Pirinç-118 alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0100 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS eğrisi



Şekil 4.65. Pirinç-118 alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0134M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS eğrisi

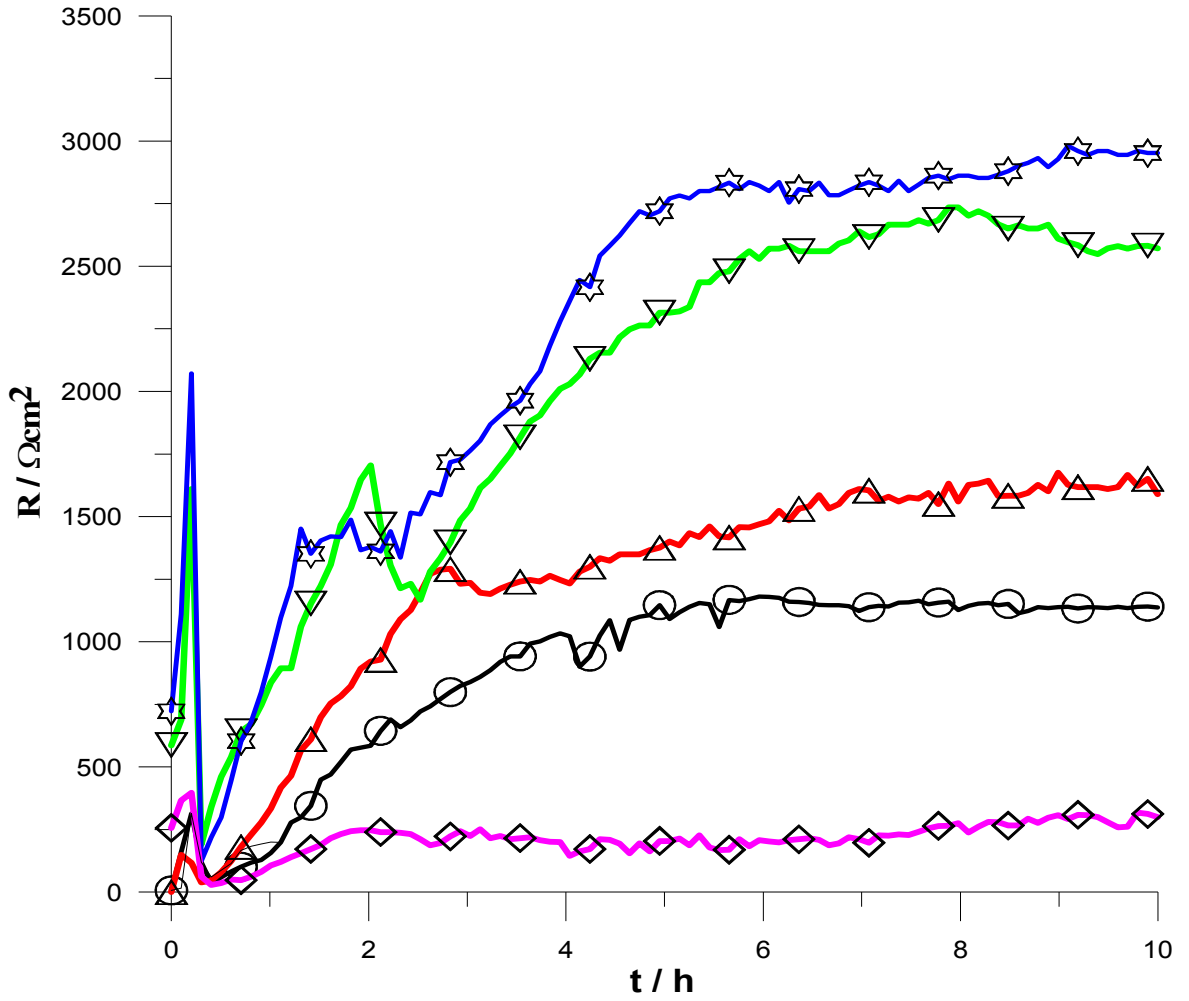


Şekil 4.66. Pirinç-118 alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0201 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS eğrisi



Şekil 4.67. Pirinç-118 alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0268 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS eğrisi

Şekil 4.35.'te belirtilen aynı devre kullanılarak yapılan DEIS verilerinin analizi neticesinde, 10 saat süreyle elde edilen yük transfer direnci (R_{ct}), pürüzlülük faktörü (n) ve sabit faz elementi (Q) değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi sırasıyla; şekil 4.68., şekil 4.69. ve şekil 4.70.'te gösterilmiştir.



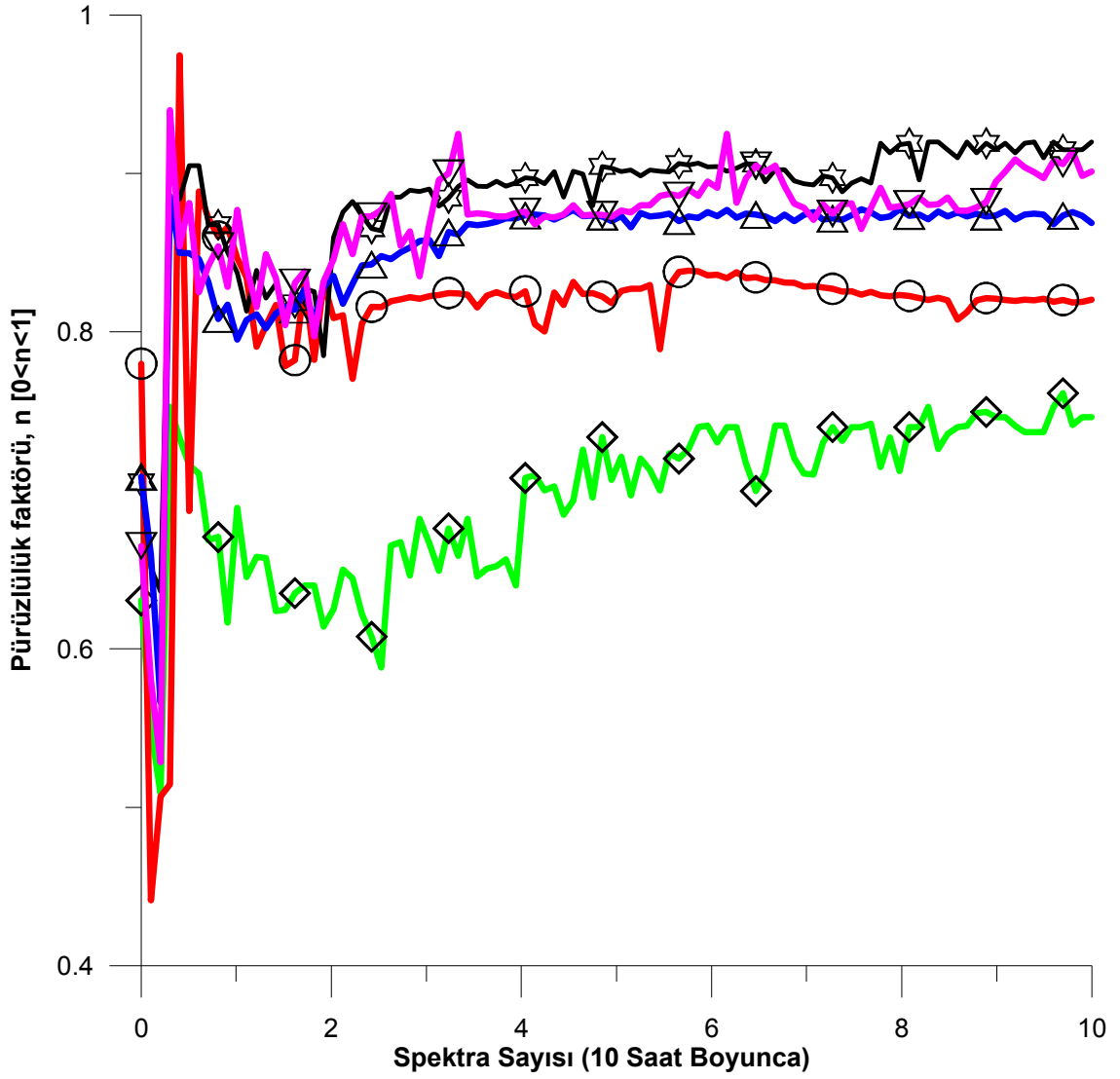
Şekil 4.68. Piriç-118 alaşımının, İnhibitörsüz (◇), 0.010 M (O), 0.0134 M (Δ), 0.0201 M (▽) ve 0.0268 M (☆) BTA ilaveli yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle elde edilen yük transfer direnci (R_{ct}) değerinin zamana bağlı değişimi.

Çizelge 4.33.'te 10 saat sonunda, kullanılan farklı BTA miktarına karşı eşitlik (56)'dan (Quraishi and Sardar, 2003) hesaplanan inhibisyon yüzdeleri verilmektedir.

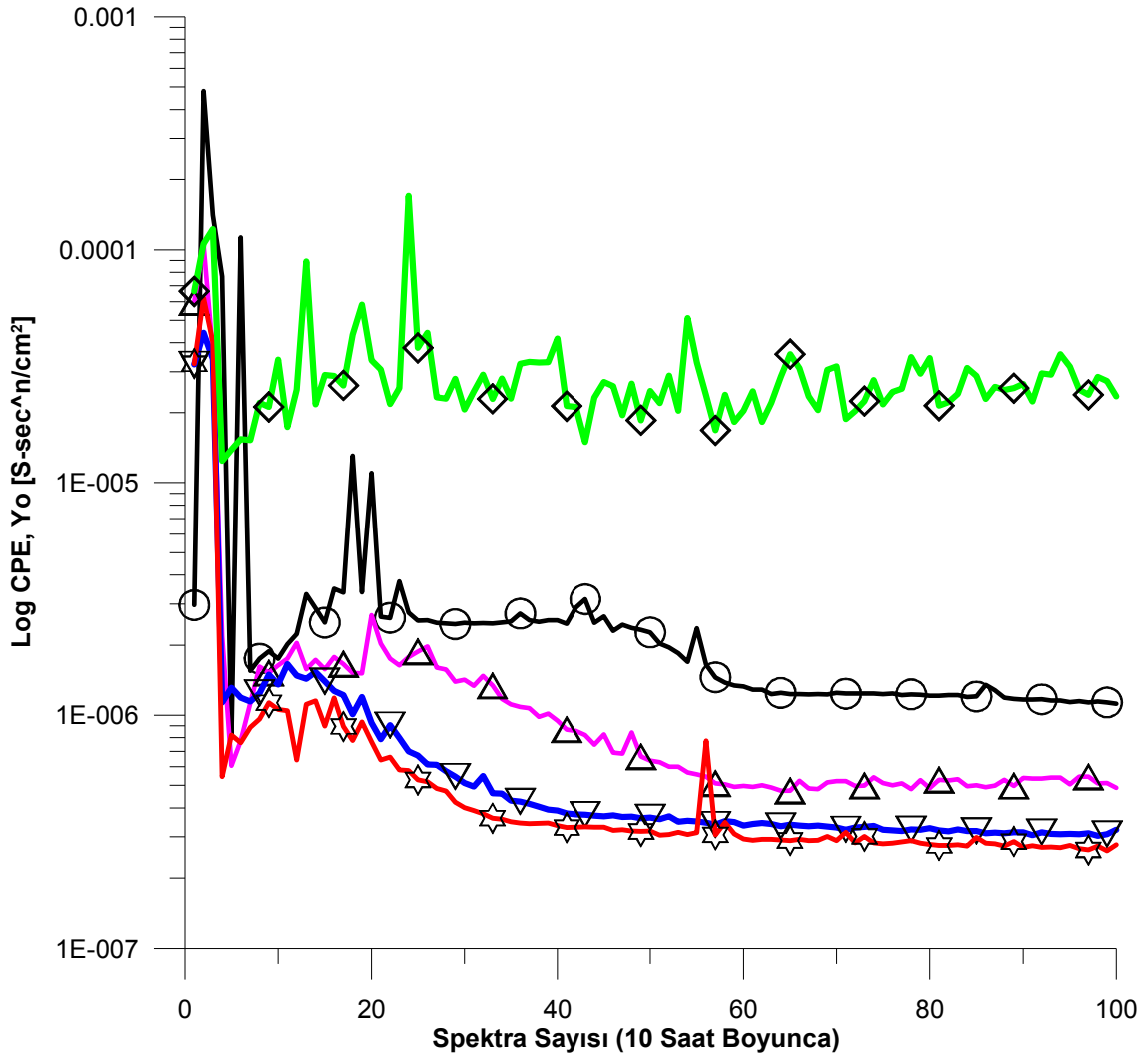
Çizelge 4.33. Pirinç-118 alaşımının, DEIS yöntemiyle 10 saat sonunda elde edilen inhibitör etkinliği (%) değerinin, BTA derişimine bağılı olarak değışimi

Ortam	Rct (Ohm cm²)	İnhibitör Etkinliğı (%)
İnhibitörsüz	295	-
0.0100 M BTA	1140	74.12
0.0134 M BTA	1630	81.90
0.0201 M BTA	2580	88.57
0.0268 M BTA	3050	90.33

Şekil 4.68. incelendiğinde, yaklaşık ilk dört saat boyunca sistemin dengede olmadığı gözlenmektedir. Bunun sebebi pirinç-118 numunesi ile korozyon açısından oldukça korozif sayılacak yapay deniz suyu arasında gerçekleşen reaksiyonlar dizinidir. Çizelge 4.33. 'de görüldüğü gibi, inhibitör miktarının artmasıyla inhibitör etkinliğı de artmaktadır.

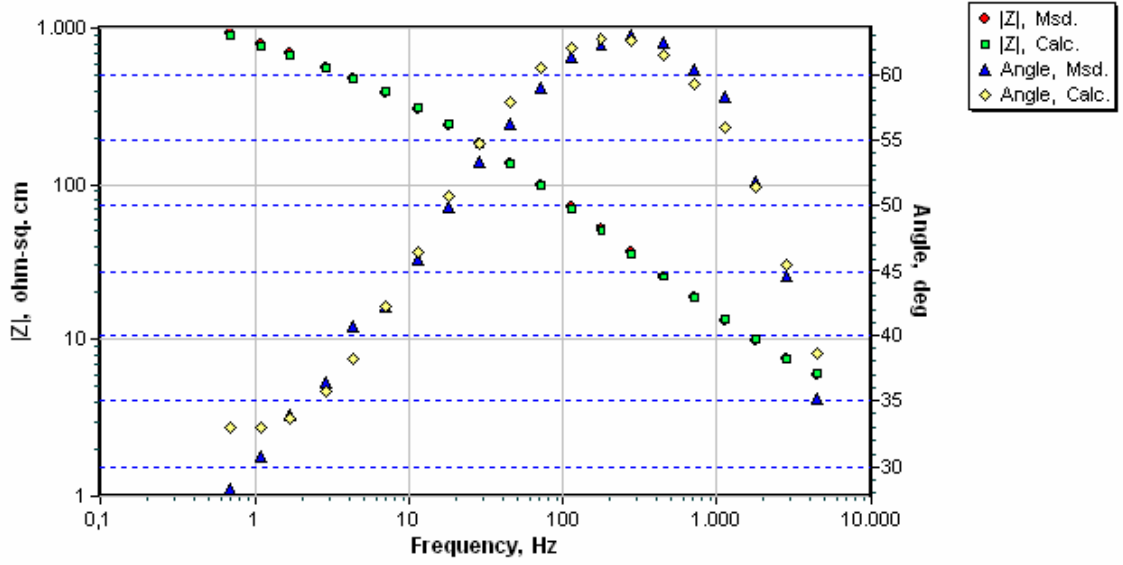


Şekil 4.69. Pirinç-118 alaşımının, inhibitörsüz (◇), 0.010 M (O), 0.0134 M (Δ), 0.0201 M (▽) ve 0.0268 M (☆) BTA ilaveli yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle elde edilen pürüzlülük faktörü (n) değerinin zamana bağlı değişimi.

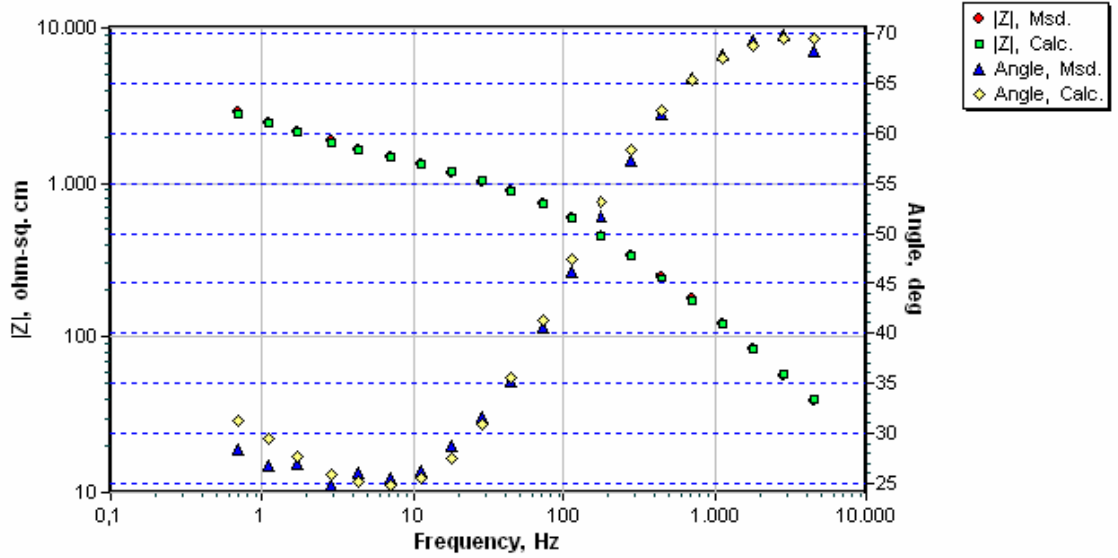


Şekil 4.70. Pirinç-118 alaşımının, inhibitörsüz (\diamond), 0.010 M (O), 0.0134 M (Δ), 0.0201 M (∇) ve 0.0268 M (\star) BTA ilaveli yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle elde edilen "Q" (CPE) değerinin zamana bağlı değişimi.

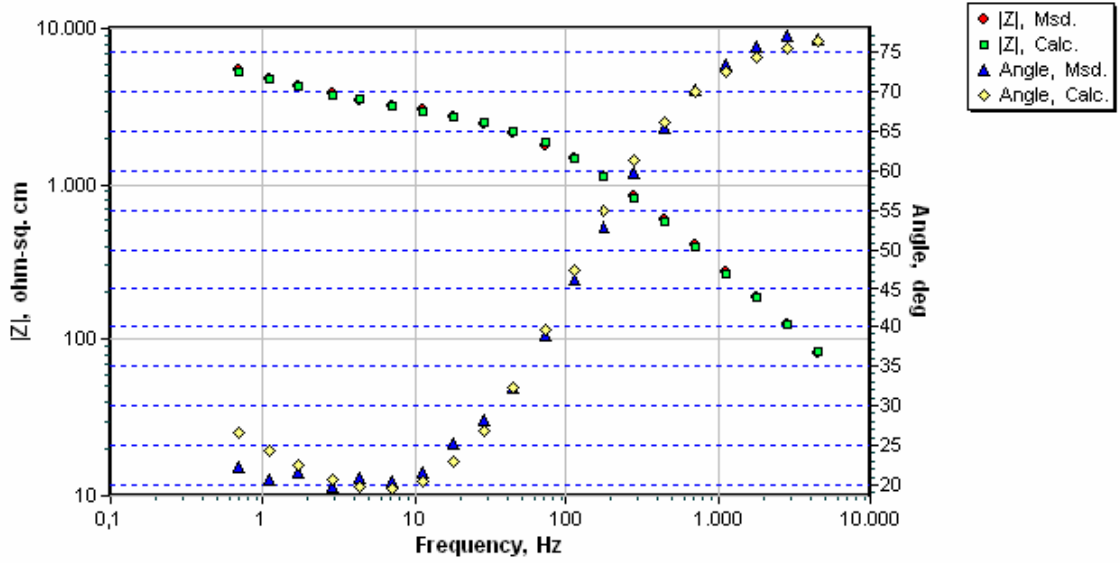
Şekil 4.70. incelendiğinde inhibitör miktarı arttıkça sabit faz elementi (Q) azalmaktadır. Bu azalma ilk 0.010 M BTA kullanımında oldukça büyük iken diğer derişimlerde değişim aralığı küçülmektedir. DEIS yöntemi ile 10 saat sonunda alınan bode eğrileri şekil 4.71., şekil 4.72., şekil 4.73., şekil 4.74. ve şekil 4.75.'te gösterilmiştir.



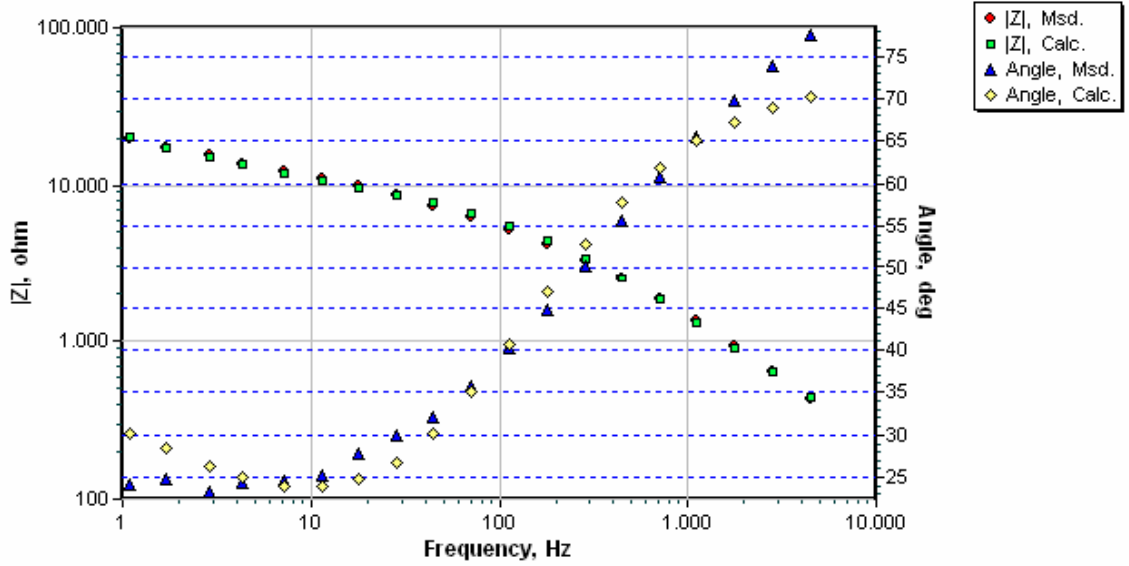
Şekil 4.71. Pirinç-118 alaşımının, 10 saat sonunda yapay deniz suyunda korozyonuna dair elde edilen DEIS –Bode eğrisi



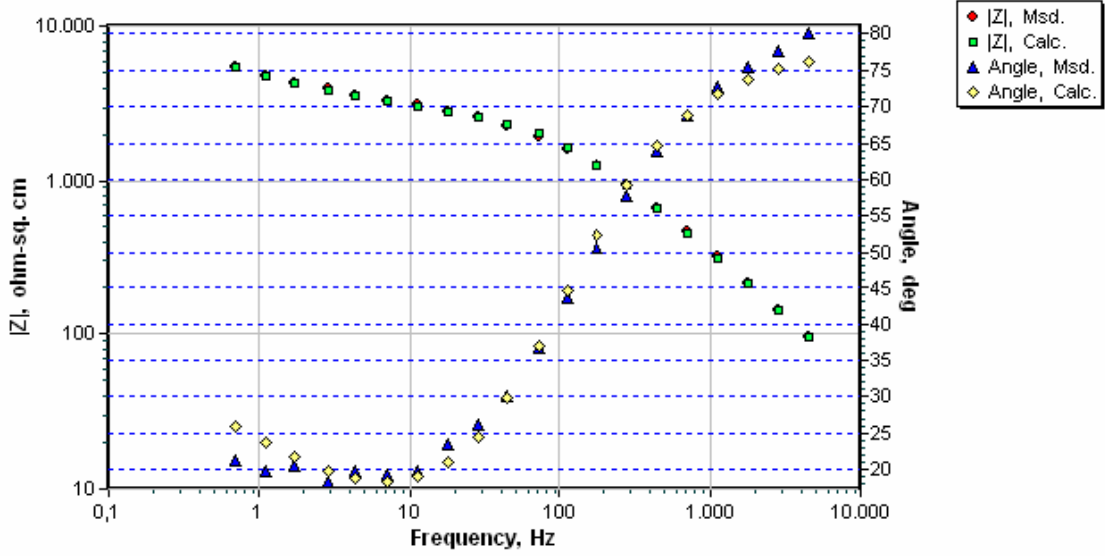
Şekil 4.72. Pirinç-118 alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0100 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS –Bode eğrisi



Şekil 4.73. Pirinç-118 alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0134 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS –Bode eğrisi



Şekil 4.74. Pirinç-118 alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0201 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS –Bode eğrisi

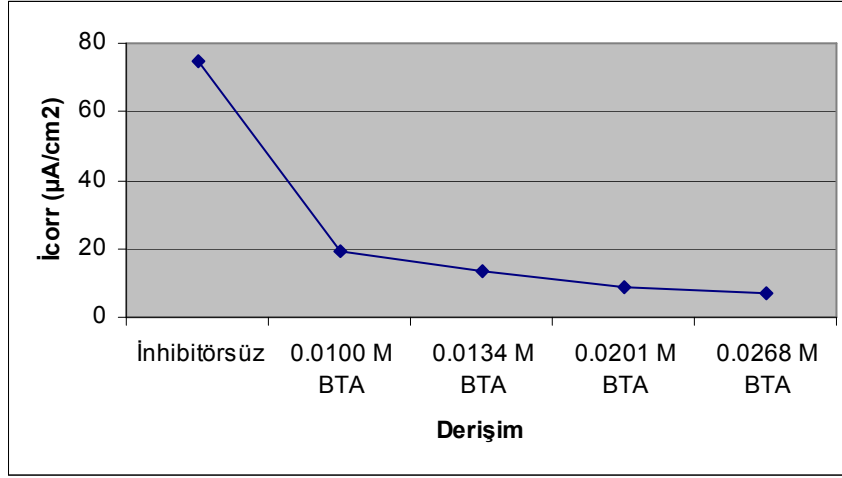


Şekil 4.75. Pirinç-118 alaşımının, yapay deniz suyuna 0.0268 M BTA ilavesiyle, 10 saat sonunda elde edilen DEIS –Bode eğrisi

Pirinç-118 için kullanılan her bir ortam için korozyon akım yoğunluğu değerleri eşitlik (53) kullanılarak bulunabilir. Böylece DEIS yönteminden de korozyon akım yoğunluğu elde etmiş oluruz. Wharton et al., 2005, benzer ortamda pirinç için yaptığı çalışmada “B” değerini yapay deniz suyu için 0.022 V olarak tespit etmiştir.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (53)$$

Çizelge 4.33.’te belirtilen “ R_{ct} ” değerleri eşitlik (53) te yerine konduğunda her derişim için elde edilecek korozyon akım yoğunluğu değerleri şekil 4.76.’te gösterilmiştir. 0.0201 M BTA kullanımı ile korozyon akım yoğunluğu değerinin yaklaşık 10^{-3} mA/cm² katları eriştiği saptanmıştır. Bu değer daha önce belirtildiği gibi korozyonun yaklaşık olarak durduğu manasına gelmektedir (Darowicki, 2007).



Şekil 4.76. Pirinç-118 alaşımının, DEIS yöntemiyle 10 saat sonunda elde edilen korozyon akım yoğunluğu değerinin (i_{corr}), BTA derişimine bağlı olarak değişimi

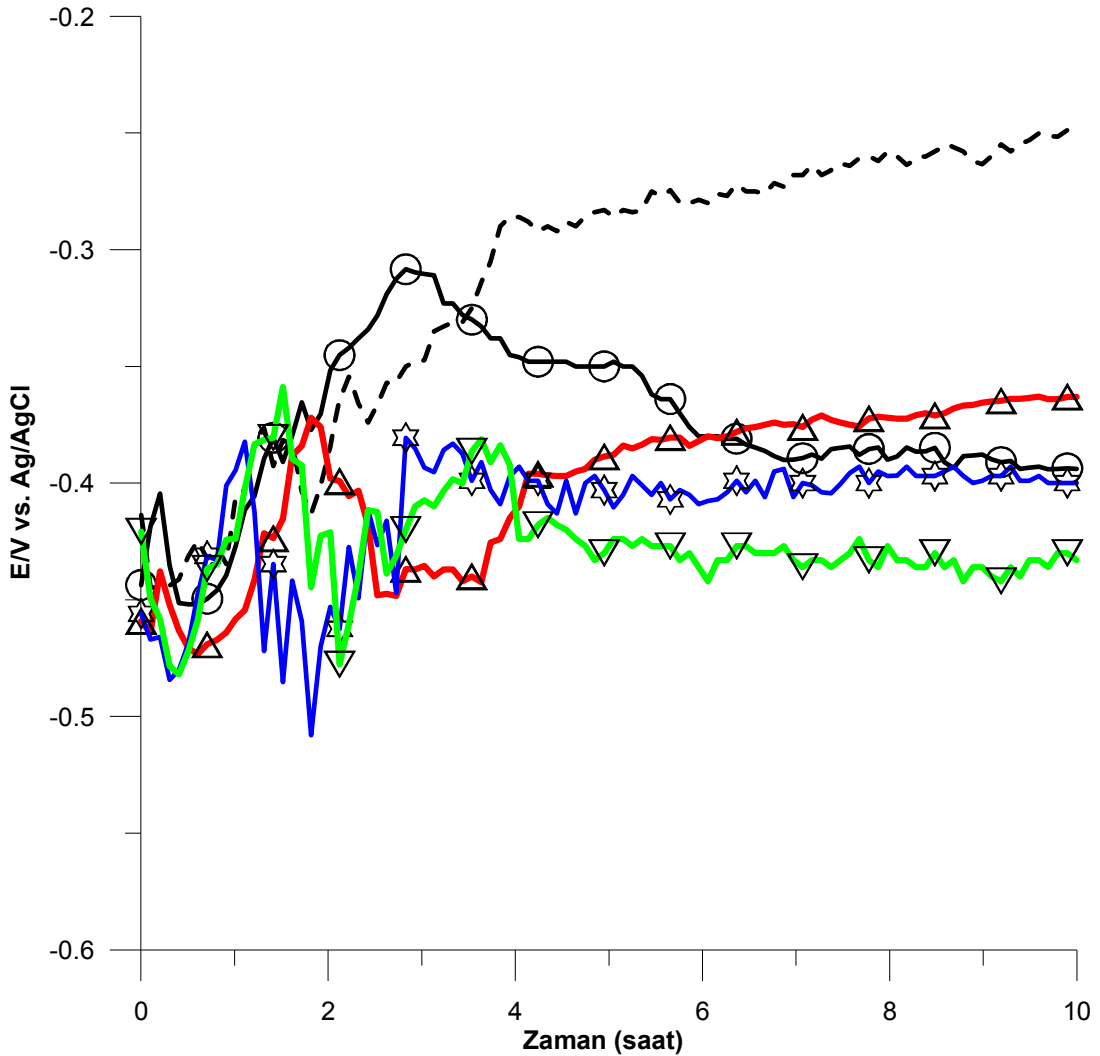
4.3.5. Sonuçların karşılaştırılması ve değerlendirilmesi

Kullandığımız tüm yöntemlerde, inhibitör miktarının artışıyla pirinç-118 numunesinin, yapay deniz suyu ortamında korozyona karşı daha iyi korunduğu saptanmıştır. Kullandığımız farklı yöntemlerle elde edilen farklı derişimlere ait korozyon potansiyelleri çizelge 4.34.'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.34. Pirinç-118 alaşımının; TP, LP ve HA yöntemleriyle, yapay deniz suyunda ve farklı derişimdeki BTA ilavesiyle oluşturulan ortamlardaki korozyon potansiyelleri değerleri.

Yöntem	İnhibitörsüz	0.0100 M BTA	0.0134 M BTA	0.0201 M BTA	0.0268 M BTA
	E_{corr} (mV)	E_{corr} (mV)	E_{corr} (mV)	E_{corr} (mV)	E_{corr} (mV)
TP	-425.3	-461.2	-454.1	-418.7	-407.5
LP	-414.2	-465.8	-444.5	-396.2	-386.3
HA	-403.8	-452.2	-468.1	-442.7	-413.5

DEIS yöntemi kullanılarak farklı derişimdeki BTA ilavesi ile elde edilen korozyon potansiyellerinin değişimi Şekil 4.77.'de gösterilmiştir. Potansiyellerin zamana bağlı olarak sürekli değiştiği gözlenmektedir. Bu dalgalanma benzotriazole bileşişinin hem anodik hem de katodik yönde reaksiyonu kontrol ettiğini yani karma inhibitör olarak davrandığını göstermektedir (Ravichandran et al., 2004). Bu veri, DEIS yönteminde olduğu gibi harmonik analiz, tafel ve lineer polarizasyon yöntemleriyle de desteklemektedir.



Şekil 4.77. Pirinç-118 alaşımının, inhibitörsüz (---) 0.010 M (O), 0.0134 M (Δ), 0.0201M (∇) ve 0.0268 M (\star) BTA ilaveli yapay deniz suyu ortamında, DEIS yöntemiyle ölçülen potansiyel değerlerinin, zamana bağlı değişimi.

Bu çalışmamızla, özellikle korozyon açısından saldırgan ortamlarda daha doğru verilerin elde edilmesi için DEIS veya benzeri başka yöntemlerle sistemin stabil hale geldiği zaman diliminin belirlenmesinin önemi ortaya çıkmaktadır. Örneğin DEIS çalışmasının 1 saat sonunda elde edilen inhibisyon yüzdesi (%IE) değerleri, DC yöntemleriyle karşılaştırılması çizelge 4.35.'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.35. Pirinç-118 alaşımının, DEIS yöntemiyle 1 saat sonunda elde edilen inhibitör etkinliği (%) değerinin, DC yöntemleriyle karşılaştırılması

Ortam	DEIS (1 saat) %IE	HA %IE	LP %IE	TP %IE
İnhibitörsüz	-	-	-	-
0.0100 M BTA	57.70	71.72	87.32	90.96
0.0134 M BTA	60.97	86.73	91.36	94.75
0.0201 M BTA	80.94	89.23	94.55	95.82
0.0268 M BTA	86.20	90.77	94.49	96.40

Pürüzlülük faktörü (n) değerleri şekil 4.69.'da incelendiğinde, sistemin daha önce incelediğimiz pirinç-MM55 alaşımına göre daha çabuk dengeye geldiği görülmüştür. Sistemin inhibitörlü ortamda gösterdiği bu dalgalanma zamanla BTA ile numunemiz yüzeyinde oluşan, $[Cu^+BTA^-]_n$ şeklindeki polimerik yapının oluşumu ile ilgilidir (Tromans and Silva, 1997); (Kear et al., 2004).

Pürüzlülük faktörü (n) değerlerindeki artış, $[Cu^+BTA^-]_n$ yapısının zamana bağlı olarak oluştuğunun kanıtlamaktadır. Çizelge 4.36.'da DEIS yöntemiyle, kritik zamanlarda yani; birinci, üçüncü, dördüncü, altıncı ve onuncu saat sonunda elde edilen inhibisyon değerleri (%IE) toplu olarak gösterilmektedir.

Çizelge 4.36. Pirinç-118 alaşımının, DEIS yöntemiyle birinci, üçüncü, dördüncü ve onuncu saat sonunda elde edilen inhibitör etkinliği (%IE) değerleri

Ortam	DEIS (1. saat) %IE	DEIS (3. saat) %IE	DEIS (4. saat) %IE	DEIS (6. saat) %IE	DEIS (10. saat) %IE
İnhibitörsüz	-	-	-	-	-
0.0100 M BTA	57.7	73.5	80.8	83.3	74.1
0.0134 M BTA	60.9	83.3	84.5	86.6	81.9
0.0201 M BTA	80.9	85.1	90.1	92.3	88.6
0.0268 M BTA	86.2	87.5	91.3	93.1	90.3

Brusic, et al, 1991; yaptığı araştırmada BTA 'ün bakır ile arasında zamanla oluşan polimerik yapıyı “n” pürüzlülük faktörü ile açıklamıştır. Bölüm 4.1.4.'te ayrıntılı değinildiği gibi “n” değeri [eşitlik (54)] $-1 \leq n \leq 1$ aralığındadır. Pürüzlülük faktörü “1” olduğunda kapasitör halini alır. İnhibitör miktarındaki artış ile “n” değerinin zamanla 1'e yaklaştığı, şekil 4.69.'da ve çizelge 4.37.'de görülmektedir.

Çizelge 4.37. Pirinç-118 alaşımının, DEIS yöntemiyle birinci, üçüncü, dördüncü ve onuncu saat sonunda elde edilen pürüzlülük faktörü (n) değerleri

Ortam	DEIS (1. saat) (n)	DEIS (3. saat) (n)	DEIS (4. saat) (n)	DEIS (6. saat) (n)	DEIS (10. saat) (n)
İnhibitörsüz	0.62	0.68	0.64	0.74	0.76
0.0100 M BTA	0.85	0.84	0.83	0.85	0.84
0.0134 M BTA	0.81	0.85	0.86	0.87	0.86
0.0201 M BTA	0.85	0.87	0.86	0.88	0.89
0.0268 M BTA	0.83	0.87	0.89	0.88	0.92

Şekil 4.71 - 4.75. aralığında elde ettiğimiz faz açılarının değerleri çizelge 4.38.'de gösterilmiştir. İnhibitörsüz ortamda elde edilen faz açısı, inhibitörlü ortamlarda elde edilen değerlerden küçüktür (Nagiub and Mansfeld, 2000). Bu veri, BTA bileşiğinin numunemizi 10 saat sonra bile korumaya devam ettiğini göstermektedir.

Çizelge 4.38. Pirinç-118 alaşımının, DEIS yöntemiyle farklı ortamlar için elde edilen faz açısı değerleri

Ortam	Faz Açısı (Derece)
İnhibitörsüz	63.45
0.0100 M BTA	68.20
0.0134 M BTA	75.35
0.0201 M BTA	79.14
0.0268 M BTA	80.34

Pirinç-118 numunesinin, inhibitör içermeyen yapay deniz suyu ortamı ile belirlenen farklı derişimde BTA içeren yapay deniz suyu ortamında bir saat bekletildikten sonra Neophot -32 optik mikroskop ile çekilen resimler şekil 4.78.'de gösterilmiştir. Bu resimlerden, benzotriazole bileşğinin koruma etkisi, oluşan korozyon ürünleri miktarındaki değışme ile çok iyi bir şekilde görölmektedir. En az korozyon ürününün 0.0268 M BTA ilave edilen yapay deniz suyunda gerçekleştiğı görölmektedir.

Şekil 4.78. Pirinç-118 alaşımının; inhibitörsüz (A), 0.010 M (B), 0.0134 M (C), 0.0201 M (D) ve 0.0268 M (E) BTA ilaveli yapay deniz suyu ortamında, bir saat sonunda çekilen optik yüzey resimleri



25X

(A)İnhibitörsüz yapay deniz suyu

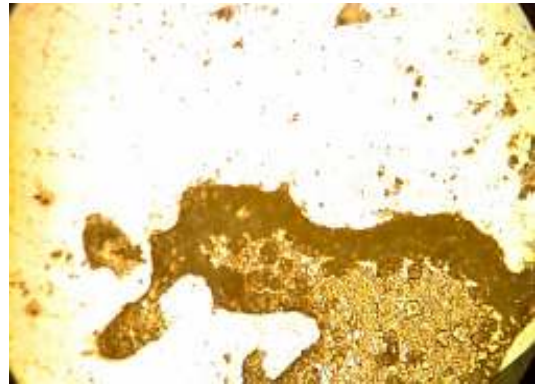


100X



25X

(B)Yapay deniz suyu + 0.0100 M BTA



100X



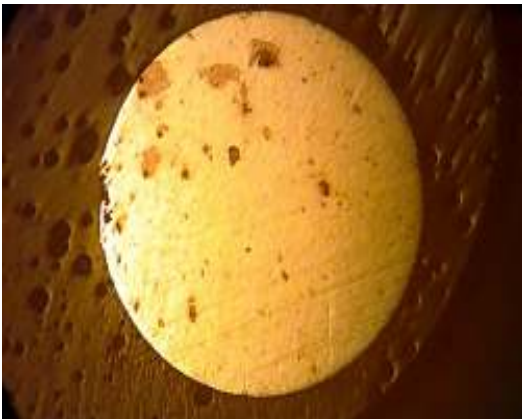
25X
(C) Yapay deniz suyu + 0.0134 M BTA



100X



25X
(D) Yapay deniz suyu + 0.0201 M BTA



100X



25X
(E) Yapay deniz suyu + 0.0268 M BTA

100X

BÖLÜM 5

GENEL SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

- Kullanılacak metal malzeme belirlemeden önce korozif ortamın iyi bir şekilde tanımlanması korozyonla mücadelede son derece önemli bir adımdır.
- Korozyondan asıl korunmak istenilen malzemeler üretim esnasında belirlenmelidir. Bu malzemeler ya dayanıklı metallere seçilmeli ya da bir şekilde koruyucu bir önlem alınmalıdır.
- Metallerin korozyon hızlarının düzenli olarak sürekli ölçülmesi doğabilecek büyük aksaklıkların önlenmesi noktasında son derece önemlidir. Elde edilen bu veriler doğrultusunda yeni alaşımlar veya kritik bir durumda, sürece müdahale imkânı söz konusu olmaktadır.
- Her korozyon ölçme yönteminin, kendine göre belli bir çalışma temeli vardır. Dolayısıyla, her yöntemde aynı sonuçların alınması beklenemez. Bu yüzden korozyon ölçümlerini mümkün olduğu kadar birden fazla yöntemle yapmak sistem hakkında daha doğru ve fazla bilgi sahibi olmamızı sağlar.
- Korozyon ölçme metodunu belirlemeden önce o yöntemin avantajlarını ve olası dezavantajlarını iyi bilmek gerekir.
- Korozyon ölçümü yapılmadan önce sistemin stabil olduğu zamanın iyi belirlenmesi, doğru verilerin alınması noktasında önemli bir adımdır. Bu sürecin belirlenmesi amacıyla Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemi her deney öncesi kullanılabilir.
- Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemi, sistem hakkında diğer yöntemlere göre kısa zamanda, çok daha fazla veri veren bir yöntemdir.
- Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemi, özellikle inhibitörlü sistemlerde, zaman içerisinde nasıl ve daha önemlisi ne zaman bir değişiklik olduğu hakkında bilgi veren başarılı bir yöntemdir.

- Harmonik Analiz (HA) yöntemi, bu doktora çalışmasında uygulanan diğer korozyon ölçme yöntemlerine göre çok daha hızlı sonuç verdiği görülmüştür. Bu yöntemde esas problem uygun genlik ve frekansın belirlenmesidir.
- Ortam ve kullanılan metalik malzemenin özellikleri iyi tahlil edilmeden inhibitör seçimi yapılmamalıdır. Laboratuvar çalışması yapılarak inhibitörün etki mekanizması aydınlatılmalı öyle saha çalışmasına uygulanmalıdır.
- İnhibitörler, kapalı sistemlerde olası korozyonu önlemek için uygulanabilecek en iyi korozyon önleme yöntemidir. Kullanılan inhibitörün çevre ve sağlığa zarar verip vermeyeceği iyi araştırılmalıdır.
- Benzotriazole (BTA) bileşiği, kullandığımız tüm korozyon ölçme metotlarında görüldüğü gibi pirinç-MM55 ve pirinç-118 alaşımlarını yapay deniz suyunda korozyona karşı çok iyi korumuştur.
- Pirinç-118 yapay deniz suyunda pirinç-MM55 örneğine göre daha çok korozyona uğramıştır. Bunun sebebi pirinç-118 numunesi içerisinde bulunan %10 'luk Alüminyum oranıdır. Pirinç-118 yapay deniz suyunda çukur korozyonuna maruz kaldığı düşünülmektedir.
- Pirinç-118, Benzotriazole (BTA) tarafından yapay deniz suyunda, pirinç-MM55 kıyasla korozyona karşı daha iyi korunmuştur. Bunun sebebi pirinç-118 numunesindeki yüksek Bakır oranıdır. Bakır ile Benzotriazole (BTA) zaman içerisinde oluşan kompleks bir yapı oluşturmaktadır. Kullandığımız yöntemler arasında bu kompleks oluşumunu en iyi gösteren yöntem Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) 'dir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Afyon Kocatepe Üniv., Tek. Eğt. Fak., 2004, <http://www.teknolojikarastirmalar.com>,

Akid, R., Mills, D.J., 2001, A comparison between conventional macroscopic and novel microscopic scanning electrochemical methods to evaluate galvanic corrosion, Corrosion Science, 43,1203-1216

Al-Kharafi, F.M., Ateya, B.G., AbdAllah, R.M., 2004, Selective dissolution of brass in salt water, Jour. of App. Elec., 34, 47–53

Alstom, 2007, <http://www.alstom.com.pl/>

Altınöz, K., 1995., Korozyon ve Korunma Yöntemleri, İst. Üniv. Yk. Lis. Tezi., 75 s

Apicella, F., Nickelsen, G., Wang, F., 1996, Repair of Marine Structures Using an All-Polymer Encapsulation Process, Materials Performance, p. 28

Aramaki, K., 2001, Effect of organic inhibitors on corrosion of zinc in an aerated 0,5 M NaCl solution, Corrosion Science, 43-1985-2000

AroKor, 2007, <http://www.chemicaland21.com>

Asan, A., Kabasakaloğlu, M., Işıklan, M., Kılıç, Z., 2005, Corrosion inhibition of brass in presence of terdentate ligands in chloride solution, Corrosion Science, 47-1534–1544

Atkins, J.T.N.,1971., Corrosion and its control, Oxford Univ. Pres, p. 275

- Babic, R., Meticos-Hukovic, M., Loncar, M., 1999, Impedance and Photo electrochemical study of surface layers on Cu and Cu-10Ni in acetate solution containing benzotriazole, *Electrochimica Acta*, 44, 2413-2421
- Baboian, R., 1986, *Electrochemical Techniques*, National Ass. of Corr. Eng., 194-234 p
- Batar, H., 2005, EEG işaretlerinin dalgacık analiz yöntemleri kullanılarak yapay sinir ağları ile sınıflandırılması, Kahraman Maraş Sütçü İmam Üniv., Elek-Elektronik Müh., Yk. Lisans Tezi
- Bengough, G.D., Jones, R.M., Pirret, R., 1920, Corrosion of copper in different environments, *Journal of the Inst. Metals*, 32, 65-158
- Berger, D.M., 1990., *Corrosion Theory*, Gilbert / Commonwealth companies, p. 308
- Bosich, J.F., 2002, *Corrosion Prevention for Practicing Engineers*, New York, Barnes & Noble, Inc., p. 103
- Brongers, H., 1999, *Corrosion Inhibitors*, A report by Publications Resource Group, Business Communications Company, <http://www.corrosioncost.com>
- Brusic, V., Frisch, M.A., Eldridge, M.N., Eldridge, B.N., Novac, P., Bkaufman, F., 1991, Copper corrosion with and without inhibitors, *J.Electro.Soc.*, 138, 2253
- Butler, G., 1966, *Corrosion and its prevention in waters*, Leonard Hill-London, 46 p
- Chaouket, F., Srhiri, A., Benbachir, A., Frignani, A., 1995, 8th Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara-Italy, p. 1065
- Chase G.G., 1991, Transgranular and Intergranular Corrosion of 18Cr – 3Ni – 12Mn Stainless Steel Immersed in Seawater, *Corrosion*, p. 74-82

- Craing, B.D., 1996, Corrosion in Oil/water Systems, Materials Performance, p. 61
- Crawford, J., 1978., A guide of Pumping and Piping Arrangement, p. 77
- Cogger, N.D., Evans, N.J., 1999, An Introduction to EIS Measurement Technique Report, No. 6, Solartron Instruments
- Darowicki, K., Orlikowski J., Lentka G., 2000, Instantaneous impedance spectra of a non-stationary model electrical system, Volume 486, Issue 2, p. 103-110
- Darowicki, K., Orlikowski, J., Arutunow, A., 2004, Dynamic electrochemical impedance spectroscopy measurements of passive layer cracking under static tensile stresses, J. Solid State Electrochem, volume 8, p. 352–359
- Darowicki, K., Ray, J., 2008, DEIS monitoring of materials under influence of cavitation erosion-corrosion, Corrosion Today 2008, Gdansk - Poland
- Darowicki, K., Slepiski, P., Szocinski, M., 2005, Application of the dynamic EIS to investigation of transport within organic coatings, Progress in Organic Coatings, volume 52, p. 306–310
- Darowicki, K., Krakowiak, A., 2003, The application of gabor transformation in the harmonic analysis of corrosion processes, Anti-Cor. Meth. Mat., 50, 193-203
- Darowicki, K., 2007, Gdansk Univ. of Tech., PhD course notes, p 23
- Demir- çelik üreticiler derneği, 2005, <http://www.dcud.org.tr/sektor.htm>
- Devay, J., Meszaros, L., 1979, Study of the rate of corrosion of metals by a faradaic distortion method, Acta Chim. Acad Hung., 100, 183

- Dikbaş, K., 2007, 25 Eylül 2007, Zaman gazetesi, s. 9
- Doruk, M., 1971, Korozyon Olayının Elektrokimyasal İlkeleri, ODTÜ, 70 s
- Doruk, M., 1975, Korozyon ve Önlenmesi, ODTÜ, 82 s
- El-Sherif, M., Khaled, M., Waheed, I., Badawy, A., 2004, Effect of Zn and Pb as alloying elements on the electrochemical behavior of brass in NaCl solutions, *Electrochimica Acta*, 49, 5139–5150
- Engineering Applications, 2007, <http://www.info-labview.org/>
- Engineering Designer, May-June 2004, volume 30, number 3, p. 6-9
- Ferina, S., Loncar, M., Meticos-Hukovic, M., 1995, 8th Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara-Italy, p. 929
- Fiaud C., 1995, 8th European symposium on corrosion inhibitors, Ferrara, no:10 p 929
- Gamry, 2005, Basics of Electrochemil Impedance Spectroscopy, <http://www.gamry.com>
- Gerengi, H., 2003, Sülfürle kirletilmiş %3,5 Nacl çözeltisinde korozyon davranışları ve inhibitör etkisi, Osmangazi Üniv. Fen Bil. Ens., 36615 numaralı Yk. Lis. Tezi
- Gileadi, E., 1974, Experimental Electrochemistry, Wesley Public, 386 p
- Gupta, R.K., Singh, R.A., 2006, Inhibition of corrosion by poly(N-hexadecylaniline)/docosanol mixed Langmuir–Blodgett films on copper in sea water, *Materials Chemistry and Physics*, 74-1227–1236
- Habib, K., and Amin, A., 2007, Electrochemical behaviour of Al-brass in natural seawater, *Desalination*, 85-275–282

- Han, Z., He, Y.F., Lin, H.C., 2000, Dealloying characterizations of Cu-Al alloy in marine environment, *Journal of materials science letters*, 19- 393-395
- Hür, E., 2005, Polianilin ile türevlerinin paslanmaz çelik yüzeyinde elektrokimyasal sentezi ve anti-korozif özellikleri, *Osmangazi Üniv. Fen Bil. Ens.*, 168101 numaralı doktora tezi.
- Jinturkar, P., Guan, Y.C., Han, K.N., 1998, Dissolution and corrosion inhibition of copper, zinc, and their alloys, *Corrosion*, 54, 106
- Jones, D.A., 2004, Principles and prevention of corrosion, NJ07458, 40-350 p
- Joseph, F.B., 2002, Corrosion Preventions For Practice Engineering, Barnesv & Noble Inc., New York, USA, p. 202
- Kabasakaloğlu, M., Kıyak, T., Şendil, O., Asan, A., 2002, Electrochemical behaviour of brass in 0.1 M NaCl Solution, *Applied Surface Science*, volume 193, p. 167-174
- Kear, G., Barker, B.D., Walsh, F.C., 2004, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media-a critical review, *Corrosion Science*, vol. 46, p.109-135
- Kenneth, R.T., 1998, Corrosion For Science And Engineering, Longman pub., p. 450
- Kıyak, T., Selman, D., Abdurrahman, A., Melike K., 2003, Korozyon inhibitörü olarak benzotriazole G.U. *Journal of science*, volume 16, p. 275–282
- Kosec, T., Ingrid, M., Pihlar, B., 2007, Benzotriazole as an inhibitor of brass corrosion in chloride solution, *Applied Surface Science*, volume 253, p. 8863–8873
- Mamas, S., Kıyak, T., Kabasakaloğlu, M., Koç, A., 2005, The effect of benzotriazole on brass Corrosion, *Materials Chemistry and Physics*, volume 93, p. 41–47

- Mansfeld, F., 1986, Polarization Resistance, Rackwell Int. Sci. Cent. Publication, p. 67
- Maughan, E.V., 2000, The Basics of Stator Coolant Water Chemistry, International Chemistry On-Line Process, Instrumentation Workshops in Clearwater, Florida
- McNeil, M., Little B.J., 1999., The use of mineralogical data in interpretation of long-term microbiological corrosion processes: sulphating reactions, The Journal of the American Institute for Conservation, volume 38, p. 186 -199
- Moltimer, C.E., 1989, Chemistry A Conceptual Approach, D.Van Nostrand Com., p. 48
- Nagiub, A., Mansfeld, F., 2002, Evaluation of microbiologically influenced corrosion inhibition using EIS and ENA, Electrochimica Acta, volume 47, p. 2319–2333
- Nagiub, A. Mansfeld, F., 2001, Evaluation of corrosion inhibition of brass in chloride media using EIS and ENA, Corrosion Science, volume 43, p. 2147-2171
- Nathan, C., 2000, Corrosion inhibitors, National Ass. of Corr. Eng., Texas, p. 10-25
- Osman, M.M., 2001, Corrosion inhibition of aluminium–brass in 3.5% NaCl solution and sea water, Materials Chemistry and Physics, p.12-16
- Özdiler, Ü.,1987., Atmosfer Etkisinde Kalan Metallerin Korozyonu, Ankara Üniv. Fen Bil. Ens. Yk. Lisans Tezi, s. 65
- Palraj, S., Venkatachari, G., Subramanian G., 2002, Bio-fouling and Corrosion characteristics of 60/40 brass in Mandapam waters, Anti-Corrosion Methods and Materials, 49-194-198
- Petkova, G., Sokolova, E., Raichva, S., Ivanov, P., 1996, British Corrosion Journal, volume 31, p. 55-63

- Pierre, R.R., 2006, Handbook of Corrosion Eng., McGraw-Hill Company, p. 117
- Popova, S.N., 2008, www.che.sc.edu/
- Pourbaix, M., 1973, Lectures on Electrochemistry Corrosion, Plenum Press, p. 201-203
- Qafsaoui, W., Blanc, C., Pebere, N., Takenouti, H., Srhiri, A., Mankowski, V., 2002, Quantitative characterization of protective films grown on copper in the presence different triazole derivative inhibitors, *Electrochimica Acta*, 47, 4339
- Quraishi, M.A., Sardar, R., 2003, Hector bases – a new class of heterocyclic corrosion inhibitors for mild steel in acid solutions, *J.Applied Electrochemistry*, 33, 1163
- Rahmouni, K., Keddam, M., Srhiri, A., Takenouti, H., 2005, Corrosion of copper in 3% NaCl solution polluted by sulphide ions, *Corrosion Science*, vol. 47, 3249–3266
- Rangarajan, S.K., 1975, Non-linear relaxation methods: III. Current-controlled perturbations, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 62, p. 31-41
- Ravichandran, R., Rajendran, N., 2005, Electrochemical behaviour of brass in artificial seawater effect of organic inhibitors, *Applied Surface Science*, vol. 241, 449-458
- Ravichandran, R., Nanjundan, S., Rajendran, N., 2004, Effect of BTA derivatives on the corrosion of brass in NaCl solution, *Applied Surface Science*, Vol. 236, 241-250
- Rehber Ansiklopedisi, 2004, Cilt 6, s. 1321–1322
- Report of the Royal Society, 2005, Excellence science, ISBN 0 85403 617 2
- Rhodes, P.R., 1996, Development of Corrosion Resistant Alloys for the Oil and Gas Industry, *Materials Performance*, p. 57-66

- Rubim, J.G., Gutz, L.C.R., Sala, O., 1987, Spectroelectrochemical study of the Corrosion of copper electrode in deaerated 1 M HCl solutions containing Fe(III): Effect of the Corrosion inhibitor benzotriazole, *J. Electroanalytical Chemistry*, volume 220, p. 259-267
- Santos, C.I.S., Mendonca, M.H., Fonseca, I.T.E., 2006, Corrosion of brass in natural and artificial seawater, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 36, 1353-1359
- Sathiyarayanan, S., Venkatachari, G., 2004, Evaluation of corrosion inhibitors by harmonic analysis, *The journal of corrosion science and engineering*, vol.7,13-45
- Sey. Hid. ve Oşı. Dairesi Baş., 2006, MEDATLAS 2002
- Serfiçeli, Y., 2000, Malzeme Bilgisi, Cem Dizgi, Ankara, s. 52-75
- Silverman, D.C., 1984, Rotating Cylinder Electrode For Velocity Sensitivity Testing, *Corrosion*, Volume 40, p. 220-225
- Sinyavskii, V. S. and Kalinin, V. D., 2005, Marine corrosion and protection of Aluminium alloys according to their composition and structure, *Protection of metals*, volume 41, p. 317–328
- Soleymani, H.R., Ismail, M.E., 2004, Comparing corrosion measurement methods to assess the corrosion activity of laboratory OPC and HPC concrete specimens, *Cement and Concrete Research*, volume 34, p. 2037–2044
- Stern, M., Geary, A.L., 1957, A theoretical analysis of the shape of polarization curves, *Electrochemical Society*, volume 104, p. 56-63
- Stratfull, R.F., 1983, Criteria for cathodic protection of bridge decks, *Corrosion of reinforcement in concrete construction*, Society of Chemical Industry, London, England, p. 287

- Sukhotin, A., Tereshchenko, G., 2005, Corrosion Resistance of Equipment for Chemical Industry, Begell House Publication, p. 71-86
- Tadeja, K., Ingrid, M., Boris, P., 2007, Benzotriazole as an inhibitor of brass corrosion in chloride solution, Applied Surface Science, 253, p. 8863–8873
- Temel Britannica Ansiklopedisi, 1993, Cilt 14, s. 78
- The Hendrix Group, Inc., 2003, <http://www.hghouston.com>
- TMMOB, Madencilik Bülteni, Haziran -2007, sayı 81, s. 62
- Thomsan G., 2000, Corrosion and rehabilitation of concrete Access chambers, 63rd annual water industry engineers' conference, oral presentation, England
- Tromans, D., Silva, J.C., 1997, Anodic behaviour of copper in chloride/tolytriazole and benzotriazole solution, Corrosion, volume 53, p. 16-28
- Ulick, R., 2004., An Introduction to Metallic Corrosion, London Arnold Pub., p. 203
- Uhling, H., 2006, Corrosion in Action, The International Nickel Company, USA, p.12
- Üneri, S. 1998., Korozyonun Temel İlkeleri, SAGEM, s. 462
- Vasanth, K.L., 2007, Corrosion inhibition in naval vessels, National Association of Corrosion Engineers, Paper, p. 233
- Vernon, W., 2002, Metallic Corrosion, Butter Worth Scientific Publications, USA, p. 44
- Walker, R., 1973, Benzotriazole as a copper inhibitor for immersed copper, Corrosion, volume 29, p. 290-302

- Wharton, J.A., Barik, R.C., Kear, G., Wood, R.J.K., Stokes, K.R., Walsh, F.C. , 2005, The corrosion of nickel-aluminium bronze in seawater, *Corrosion Science*, volume 47, p. 3336-3367
- Wranglen, G., 1985, *An Introduction to Corrosion and Protection of Metals*, Chap. and Hall Ltd, London, p. 30-39
- Xue, Z., Field, R.J., 1991, Simplification of a mechanism of the methylene blue hydrosulfide- oxygen CSTR oscillator: a homogeneous oscillatory mechanism with nonlinearities but no autocatalysis, *J.Physical Chemistry*, 95, p. 730-740
- Yalçın, H., 2005, *Katodik Koruma*, Palme yayıncılık, Ankara, s. 18-232
- Yanardağ, T., 2004, *Çinkonun Sulu Çözeltide Korozyonuna Organik Maddelerin Etkisi*, Ank. Üniv., Yk. Lis. Tezi s. 54-66
- Youda, R., Nishihara, H., Aramaki, K., 1988, A SERS Study of Inhibition Mechanism of Benzotriazole and Its Derivatives for Copper Corrosion in Sulphate Solutions, *Corrosion Science*, volume 28, p. 87
- Zhang, D., Gao, L., Zhou, G., 2004, Inhibition of copper corrosion by bis-(1-benzotriazolymethylene)-(2,5-thiadiazoly)-disulfide in chloride media, *Applied Surface Science*, volume 225, p. 287-293
- Zhu B., Lindbergh G., 2001, Corrosion behaviour of high-chromium ferritic steels in molten carbonate in cathode environment, *Electrochimica Acta*, 46, 2593–2604