

**ASİDİK ORTAMLARDA 2-aminotiyazol-2-hidroksi-1-naftaldimin SHİFF
BAZININ ÇİNKO KOROZYONUNA KARŞI İNHİBİTÖR ETKİNLİĞİNİN
KONSANTRASYONA BAĞLI OLARAK ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE
İNCELENMESİ**

Abdurrahman YILDIZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KASIM 2008
ANKARA**

Abdurrahman YILDIZ tarafından hazırlanan “ASİDİK ORTAMLARDA 2-aminotiyazol-2-hidroksi-1-naftaldimin SHİFF BAZININ ÇİNKO KOROZYONUNA KARŞI İNHİBİTÖR ETKİNLİĞİNİN KONSANTRASYONA BAĞLI OLARAK ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE İNCELENMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Tülin KIYAK

.....

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliğiyle KİMYA Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Abbas AKSÜT

Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

.....

Doç. Dr. Tülin KIYAK

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

.....

Prof. Dr. Kadri AYDINOL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, ODTÜ

.....

Tarih : 14/11/2008

Bu tez ile Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr.Nail ÜNSAL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Abdurrahman YILDIZ

**ASİDİK ORTAMLARDA 2-aminotiyazol-2-hidroksi-1-naftaldimin SHİFF
BAZININ ÇİNKO KOROZYONUNA KARŞI İNHİBİTÖR ETKİNLİĞİNİN
KONSANTRASYONA BAĞLI OLARAK ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLE İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Abdurrahman YILDIZ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Kasım 2008**

ÖZET

Bu çalışmada 2-aminotiyazol-2-hidroksi-1-naftaldimin(hnaf) Shiff bazının çinko üzerindeki inhibitör etkisi asidik ortamda ve farklı konsantrasyonlar için araştırıldı. İnhibitörlü ve inhibitörsüz korozif ortamdaki korozyon özellikleri karşılaştırıldı. Deneysel çalışmada inhibitör etkinliğinin düzenli bir azalma göstermeyip zaman zaman maksimum pikler verdiği, bu değişimin konsantrasyon artışına bağlı ve periyodik olarak devam ettiği görüldü. Shiff bazının inhibitör etkinliğinin başlıca, asidik ortam pH'ına göre değişen proton bağlama derecesine,ara yüzey katot yerlerinin yoğunluğu ve protonlu shiff bazı moleküllerinin konsantrasyonuna,sulu korozif ortamda çinko yüzey pH sınırın değişken dağılımına,etkileşim süresine bağlı olarak anodik, katodik ya da karma inhibitör gibi davrandığı belirlendi.

Bilim Kodu : 201.1.041

Anahtar Kelimeler : Shiff Bazı, Hnaf, Korozyon, Çinko

Sayfa Adedi : 96

Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Tülin KIYAK

INVESTIGATION ON SCHIFF BASE; 2-Aminothiazole-2-hydroxy-1-naphtaldimine AS ZINC CORROSION INHIBITORS IN ACIDIC MEDIA BY ELECTROCHEMICAL METHODS
(M.Sc. Thesis)

Abdurrahman YILDIZ

GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
November 2007

ABSTRACT

In this study, the inhibition efficiencies of 2-aminothiazole-2-hydroxy-1-naphtaldimine have been investigated for the zinc surface in acidic media with different concentrations. The corrosive properties have been compared in the presence of inhibitor and in the absence of inhibitor. The inhibition efficiencies have not decreased proportionally, sometimes it gives maximum peaks related to the concentration increaments periodically. The effects of concentration and pH on inhibition efficiency of Schiff base have been studied. The inhibition efficiencies of Schiff base depend on; changed proton bonding degree with pH values in acidic media, density of cathodic interface and concentration of Schiff base with proton, pH changes on zinc surface in aqua corrosive media, expires of interaction. we can say that behaves as anodic,cathodic or mixing inhibitor

Science Code : 201.1.041

Key Words : Zinc, corrosion, elektrokemiksel metot, Schiff base

Page Number :96

Adviser : Assoc. Prof.Dr Tülin KIYAK

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca beni yönlendiren ve her konuda destek olan Sayın Hocam Doç. Dr. Tülin KIYAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yardımını esirgemeyen arkadaşım Canan SARALOĞLU 'na, Mehmet GÜMÜŞ 'e ve Nihat ARI 'ya şükranlarımı sunarım.

Eğitim hayatım boyunca desteklerini esirgemeyerek her türlü fedakarlığı gösteren aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Korozyon Çeşitleri	11
2.1.1. Üniform korozyon	12
2.1.2. Çukur korozyonu	12
2.1.3. Galvanik korozyon	13
2.1.4. Çatlak korozyonu.....	15
2.1.5 Kabuk altı korozyonu	16
2.1.6. Filiform korozyonu	16
2.1.7. Seçimli korozyon	17
2.1.8.Taneler arası korozyon.....	18
2.1.9.Erozyonlu korozyon	19
2.1.10. Kavitasyon	20
2.1.11. Aşınmalı korozyon	20
2.1.12. Stres korozyonu	21

	Sayfa
2.1.13. Yorulmalı korozyon.....	22
2.1.14. Hidrojen kırılgenlığı.....	22
2.1.15. Kaçak akım korozyonu	23
2.1.16. Mikrobiyolojik korozyon	24
2.2. Elektrokimyasal korozyon teorisi	25
2.3. Korozyon hücreleri Ölçümlerinde Elektro Kimyasal Teknikler.....	26
2.4. Pasifleşme	28
2.5. Polarizasyon eğrileri	30
2.5.1. Anodik ve Katodik Polarizasyon Eğrileri	33
2.6. Korozyon Hızının Ölçümü.....	36
2.6.1. Galvanostatik Yöntem	37
2.6.2. Potansiyostatik yöntem.....	38
2.6.3. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının tayini	39
2.6.4. Lineer polarizasyon yöntemi ile korozyon hızının tayini.....	40
2.6.5. Elektrokimyasal gürültü ölçme tekniği.....	41
2.7. Empedans Ölçmeleri yardımıyla korozyon hızının bulunması	42
2.8. Korozyon İnhibitörleri	50
2.9. Schiff bazları	57
3. MATERYAL ve METOD	60
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	63
4.1. Zayıf asidik ortamda polarizasyon derecesi ve konsantrasyonun çinko yüzeyindeki Hnaff inhibitör özelliği ile etkisi ve korozyon mekanizması	64
4.1.1. Aşırı polarizasyon etkisi	64
4.1.2. Hnaff inhibitör özelliğine küçük polarizasyonlar ve ara yüzey etkileşim süresinin bekleme etkisi	70

Sayfa

4.2. Kuvvetli asidik ortamda polarizasyon derecesi ve konsantrasyonun çinko yüzeydeki hnaff inhibitör özelliğine etkisi ve korozyon mekanizması	81
4.2.1. 0,1M HCl ortamındaki hnaff'ın çinko korozyonuna etkisi	81
4.2.2. Ortam Klorür miktarının etkisi	83
4.3. Moleküler optimizasyon parametreleri, moleküler geometri ve elektrokimyasal bulgular ile Çinko yüzeyi-Hnaff etkileşim mekanizmasının değerlendirilmesi	89
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	92
KAYNAKLAR	93
ÖZGEÇMİŞ	96

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Asidik çözelti ve H ⁺ katot yerlerinden indirgenmesi	77
Çizelge 4.2. Zn- hnaft etkileşimlerinin Hyperchem programına göre hazırlanan moleküler optimizasyon verileri	90

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İki farklı metalin temasından oluşan galvenik krozyon	14
Şekil 2.2. Çelik üzerine bakır perçin (küçük katot-büyük anot ve elektrolit iletkenliği yüksek)	15
Şekil 2.3. Çelik üzerine bakır perçin (küçük katot-büyük anot ve elektrolit iletkenliği düşük)	15
Şekil 2.4. Bakır üzerine çelik perçin (büyük katot-küçük anot)	15
Şekil 2.5. Filiform korozyonu.....	17
Şekil 2.6. Pasifleşme özelliği olan bir metalin anodik polarizasyon eğrisi mekanizması	29
Şekil 2.7. pH değeri ve sıcaklığın pasif bölge üzerine etkisi	30
Şekil 2.8. Bir elektroda dış akım uygulanması halinde anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin oluşması.....	31
Şekil 2.9. Anodik ve katodik polarizasyon (E-logi) eğrileri	32
Şekil 2.10. Bir korozyon hücresinde karma potansiyelin oluşması	33
Şekil 2.11. Küçük aşırı gerilimler	35
Şekil 2.12. Büyük aşırı gerilimler	35
Şekil 2.13. Galvanostatik yöntem	37
Şekil 2.14. Galvanostatik yöntemde sistemler a) Üç elektrotlu b) İki elektrotlu	38
Şekil 2.15. Potansiyostatik yöntem	38
Şekil 2.16. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi.....	39
Şekil 2.17. Korozyon potansiyeli yakınında oluşan lineer polarizasyon yöntemi	40
Şekil 2.18. Z_1 ve Z_2 empedans vektörlerini gösteren Arjand diyagramı. Z , empedansı	43

Şekil	Sayfa
Şekil 2.19. Seri bağlı direnç kapasite ve kompleks düzlem cevabı	44
Şekil 2.20. Seri bağlı kapasite direnç ve kompleks düzlem cevabı	44
Şekil 2.21. Basit randles devresi.....	44
Şekil 2.22. Şekil 2.21.deki devrenin kompleks düzlem cevabı	45
Şekil 2.23. Warburg empedans bileşenleri içeren eşdeğer devre.....	45
Şekil 2.24. Warburg empedans bileşeninin kompleks düzlem cevabı	47
Şekil 2.25. Şekil 20 ve Şekil 21 deki devrenin kompleks düzleme cevabı	47
Şekil 2.26. Grafik ve yorumların grafiği.....	48
Şekil 2.27. Rt ve Rohm değerlerinin bulunması.....	49
Şekil 4.1. Moleküler optimizasyon ile elde edilen hnaff'ın uzaydaki yönelmesi.....	63
Şekil 4.2. 0,1M NaCl (tanık) ve 1×10^{-7} M hnaff içeren (pH= 4,5) ortamlarda çinko elektrodun -1,4 ile - 0,4 (V, SCE) potansiyelleri arasında 5mV/s tarama hızı ile anodik-katodik yönde polarize edilmesi sonucu elde edilen eğriler Şekil 4.23. Epoksi ve su bazlı boya ile boyanmış numunelerin potansiyel duvarları	64
Şekil 4.3. Çinkonun Şekil.4.1'deki koşullarda ve aşırı polarizasyon öncesi ile sonrasında elde edilen elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) bulguları	65
Şekil 4.4. Çinkonun Şekil.4.1'deki aşırı polarizasyon öncesi ve sonrasında elde edilen ve açık devre potansiyellerinin 20mV civarındaki potansiyel aralığında elde edilen küçük polarizasyonlar(Rp)	66
Şekil 4.5. Çinkonun Şekil.4.1'deki koşullarda elde edilen aşırı polarizasyon öncesi(A) ve sonrasında(C) açık devre otansiyelleri	67
Şekil 4.6. 0,1M NaCl (tanık) ve 1×10^{-7} M hnaff içeren (pH= 4,5) ortamlarda çinko elektrodun -1,4 ile - 0,4 (V, SCE) potansiyelleri arasında 5mV/s tarama hızı ile anodik-katodik yönde polarize edilmesi sonucu elde edilen eğriler	67

Şekil	Sayfa
Şekil 4.7. Çinkonun Şekil.4.1'deki koşullarda elde edilen aşırı polarizasyon öncesi(A) ve sonrasında(C) açık devre potansiyelleri ve akımlarının toplu olarak gösterimi.....	68
Şekil 4.8. Çinkonun Şekil.4.1'deki aşırı polarizasyon öncesi ve sonrasında elde edilen ve açık devre potansiyellerinin 20mV civarındaki potansiyel aralığında elde edilen küçük polarizasyonların(Rp) toplu gösterimi.....	69
Şekil 4.9. Çinkonun Şekil.4.1'deki koşullarda elde edilen aşırı polarizasyon öncesi(A) ve sonrasında(C) açık devre yüklerinin hnaft konsantrasyonu	70
Şekil 4.10. Çinkonun korozyon ortamında 30 dakika bekledikten sonra açık devre potansiyeli civarındaki 20mV'luk potansiyel aralığında ardı ardına 5'er polarizasyon yapılarak bu işlemin 30 dakikalık aralıklarla 5'er defa tekrarlandığı küçük potansiyel uyarıları.....	71
Şekil 4.11. Şekil.4.9'daki koşullarda her 30dakikada bir yapılan 5'er küçük polarizasyon sonrasında elde edilen açık devre potansiyelleri	71
Şekil 4.12. Şekil 4.9'daki koşullarda farklı hnaft konsantrasyonları için elde edilen küçük polarizasyonlar	72
Şekil 4.13. Kademeli küçük polarizasyonlar yapılan ve her 5 polarizasyon sonunda ve 30 dakikada bir ölçülen adp, açık devre akımları ve empedans eğrilerinin farklı konsantrasyonlar için toplu olarak değerlendirilmesi	74
Şekil 4.14. Çinkonun 0,1M NaCl + X M hnaft içeren pH=4,5 sulu çözeltisinde başlangıçta (A) -1,4V ile -0,4V potansiyel aralığında 5mV/s tarama hızında polarize edilmesinden sonra(C) elde edilen elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri	75
Şekil 4.15. Çinkonun 0,1M NaCl + X M hnaft içeren pH=4,5 sulu çözeltisinde başlangıçta (A) -1,4V ile -0,4V potansiyel aralığında 5mV/s tarama hızında polarize edilmesinden sonra(C) elde edilen kısa polarizasyonları	75
Şekil 4.16. Şekil 4.1 ortamında beklemeden(Po), bekleyip küçük polarizasyonlar yapıldıktan sonra(Ps) yapılan aşırı polarizasyonlar	78

Şekil	Sayfa
Şekil 4.17. Çinkonun 0,1M NaCl + 1×10^{-7} M hnaff sulu çözeltisinde - 1,4V ile -0,4V potansiyel aralığında 5mV/s tarama hızında polarize edilmesi ile elde edilen akım potansiyel eğrileri: ön tahribatsız aşırı polarizasyon(Po)	79
Şekil 4.18. Çinkonun 0,1M NaCl + 2×10^{-6} M hnaff içeren pH=4,5 sulu çözeltisinde -1,4V ile -0,4V potansiyel aralığında 5mV/s tarama hızında polarize edilme	79
Şekil 4.19. Şekil 4.5'deki koşullarda ardı ardına küçük polarizasyonlar uygulanan çinkonun polarizasyonlar sonundaki empedans ölçümleri ile elde edilen akım potansiyel eğrileri: ön tahribatsız aşırı olarizasyon (Po)	80
Şekil 4.20. 0,1M HCl+ XM hnaff içeren ortamlarda Şekil 4.12'deki gibi kademeli küçük polarizasyonlar yapılan ve her 5 polarizasyon sonunda ve 30 dakikada bir ölçülen empedans eğrilerinin farklı konsantrasyonlar için toplu olarak değerlendirilmesi	81
Şekil 4.21. 0,1M HCl + XM hnaff içeren ortamlarda Şekil 4.12'deki gibi kademeli küçük polarizasyonlar ile aşırı polarizasyon yapılan ve korozyon ortamında 30 dakika bekletilen numunelere ait empedans değerleri.....	82
Şekil 4.22. 0,1M HCl+ 1×10^{-7} M hnaff içeren ortamlarda Şekil 4.12'deki gibi kademeli küçük polarizasyonlar ile aşırı polarizasyon yapılan ve korozyon ortamında 30 dakika bekletilen numunelere ait empedans değerleri.....	84
Şekil 4.23. Çinkonun 0,2M NaCl + $2,5 \times 10^{-6}$ M hnaff içeren pH=1 sulu çözeltisinde başlangıçta (A) -1,4V ile -0,4V potansiyel aralığında 5mV/s tarama hızında polarize edilmesinden sonra(C) ve kısa polarizasyonlar sonucunda elde edilen elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri	85
Şekil 4.24. Çinkonun 0,2M NaCl + $7,5 \times 10^{-6}$ M hnaff içeren pH=1 sulu çözeltisinde başlangıçta (A) -1,4V ile -0,4V potansiyel aralığında 5mV/s tarama hızında polarize edilmesinden sonra(C) elde edilen elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri	86

Şekil	Sayfa
Şekil.4.25. Çinkonun 0,2M NaCl + 15×10^{-6} M hnaff içeren pH=1 sulu çözeltisinde başlangıçta (A) -1,4V ile -0,4V potansiyel aralığında 5mV/s tarama hızında polarize edilmesinden sonra(C) elde edilen elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) eğrileri.....	87
Şekil.4.26. Bölüm 4.1-4.2 de anlatılan üç farklı ortamdaki (pH=4,5 0,1M Cl ⁻ , pH=1 0,1M Cl ⁻ , pH=1 0,2M Cl ⁻) 2×10^{-7} M hnaff'ın kısa taramalar sonrasında elde edilen açık devre koşullarındaki faradaik akımlar.....	88
Şekil.4.27. Bölüm 4.1-4.2 de anlatılan üç farklı ortamdaki (pH=4,5 0,1M Cl ⁻ , pH=1 0,1M Cl ⁻ , pH=1 0,2M Cl ⁻) 2×10^{-7} M hnaff'ın kısa taramalar sonrasındaki açık devre potansiyelleri	88
Şekil 4.28. Ara yüzey sıvı filmindeki hnaff'ın çözelti ile ve anot- katot yerleri ile proton dengeleri ve adsorpsiyon koşulları	91

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Potansiyostat/galvanostat cihazları fotoğrafı	60
Resim 3.2. Korozyon hücresi.....	61
Resim 3.3. Referans elektrodun fotoğrafı	61

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
E	Potansiyel
i	Akım
R_p	Polarizasyon direnci
E_{KOR}	Korozyon potansiyeli
$E_{i=0}$	Sıfır akım potansiyeli
i_{KOR}	Korozyon akımı
A	Amper
μA	Mikroamper
mA	Miliamper
$(dE/di)_{i \rightarrow 0}$	Polarizasyon eğrisinin eğimi
β_a	Anodik tafel eğimi
β_c	Katodik tafel eğimi
ADP	Açık devre potansiyeli
Q	Yüzey yükü
Q_a	Anodik yüzey yükü
Q_k	Katodik yüzey yükü
Q_{net}	Net yüzey yükü
ΔE_{PD}	Potansiyel duvarı genişliği
i_{KS}	Son indirgenme potansiyelindeki akım miktarı
i_{AS}	Son yükseltgenme potansiyelindeki akım miktarı
cm	Santimetre
mm	Milimetre
V	Volt
mV	Milivolt
R_Ω	Çözeltive korozyona uğrayan elektrot film direnci
C_{dl}	Korozyona ait kapasite direnci
R_t	Yük transfer direnci
R_p	Küçül polarizasyonlar

Kısaltmalar**Açıklama****Po**

polarizasyon öncesi

Ps

Polarizasyon sonrası

N

Numune

1. GİRİŞ

Mavi – Beyaz bir metal olan çinkonun atom ağırlığı 65,38 özgül ağırlığı 20 °C de 7,13 gr/cm³ ; ergime noktası 419 °C ve kaynama noktası 906 °C dir. Kimyasal olarak aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko endüstride, ana maddesi çinko olan alaşımların ve terkiplerin yapılmasında kullanılmaktadır. En büyük tüketim alanı galvanizleme ile çinko alaşımları ve pirinç üretimindedir. Ülkemizde bugün, bilinen çinko cevherlerindeki çinko metal eşdeğeri üç milyon tonun üzerindedir. Bunların en büyüğü Rize, Çayeli, Madenköy bölgesindeki bakır – çinko – kurşun kompleks rezervleridir ve toplam çinko rezervi metal eşdeğeri 1 200 000 tonun üzerindedir. Giresun Köprübaşı ve Bulanık maden yatakları da aynı tip rezervlerdir ve bunların toplam çinko metal eşdeğeri 250 000 tondan fazladır[1].

Korozyon, metalik malzemelerin, çevrenin etkili maddeleri ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlar vasıtasıyla etkilenmesi, bozunmasıdır. Korojif Vasıta (tesir maddesi), yapı parçasını kuşatan, malzemenin üstüne tesir eden ve korozyona sebebiyet veren maddelerdir. Örneğin; ortam havası, sanayi kirliliği ihtiva eden veya etmeyen serbest hava atmosferi, deniz atmosferi, su, toprak zemini ve kimyasal maddeler [2,3].

Korozyonun doğrudan ve dolaylı olarak yol açtığı ekonomik kayıplar, önemini belirleyen en önemli göstergedir. Doğrudan kayıpların en önde gelen kaynağı, korozyona karşı verilen savaşta başvurulmuş önlemlerdir. Korozyona dayanıklı malzemeler, yüzey kaplamaları, etkinliğini azaltmak amacıyla saldırgan ortamlara yapılan ilaveler ve görevini yapamayacak derecede bozunmuş parçaların yenileri ile değiştirmeleri bir anlamda korozyonun fiyatını oluşturmaktadır. ABD’de korozyonun yıllık fiyatı 8 milyar dolar olarak tahmin edilmektedir. Aynı ülkede korozyonun yol açtığı yıllık kayıplar için aşağıdaki örneklere göz atmak ilginç olacaktır [3].

Metallerin büyük bir kısmı su ve atmosfer etkisine dayanıklı olmayıp normal koşullar altında bile korozyona uğrayabilir. Bütün metaller doğada mineral olarak bulundukları hale dönüşmek eğilimindedir. Doğada bulunan mineraller, söz konusu metalin en düşük enerji taşıyan bileşiği yani en stabil lahidir. Bu mineraller özel metalurjik yöntemlerle ve enerji olarak stabil değildir. Uygun bir ortamın bulunması halinde üzerinde taşınmış oldukları kimyasal enerjiyi geri vererek yeniden minimum enerji taşıyan stabil bileşikler haline dönüşmek isterler. Bu nedenle korozyon olayları enerji açığa çıkarak kendiliğinden yürür. Bazı soy metaller hariç teknolojik öneme sahip bütün metal ve alaşımlar korozyona uğrayabilir [4].

Korozyon reaksiyonunun yürütücü kuvveti, reaksiyon sırasında açığa çıkan enerji yani serbest entalpi azalışıdır. Termodinamik olarak, bir reaksiyonun kendiliğinden yürümesi için, reaksiyon serbest entalpi değişiminin mutlaka negatif olması gerekir. Buna göre herhangi bir metalin belli bir ortamda korozyona uğrayıp uğramıyacağı, serbest entalpi değişiminin işaretine bakılarak kolayca anlaşılabilir. Eğer serbest entalpi değişiminin işareti pozitif ise, metalin söz konusu ortamda korozyona uğramayacağı kesin olarak söylenebilir. Bunun tersi, yani serbest entalpi değişiminin negatif olması, korozyon olayının olabileceğini gösterir. Ancak bazı hallerde metalin termodinamik açıdan korozyona uğraması beklendiği halde, pratikte reaksiyonun yürümediği veya önemsiz derecede yavaş yürümekte olduğu görülür. Bu durum kabuk oluşumu ve pasifleşme gibi nedenlerle reaksiyon hızının azalmasından kaynaklanır.

2. GENEL BİLGİLER

Çinko, atom ağırlığı 65,39 g/mol ve atom numarası 30 olan gümüş renkli bir metaldir. Düşük kaynama sıcaklığı dikkat çekicidir. Dökülmüş halde sert ve kırılmandır. 120°C'de şekillendirilebilir.

Çinko kullanım açısından demir dışı metaller içerisinde alüminyum ve bakırdan sonra yıllık tüketimi en fazla olan önemli üç metalden birisidir. Elektrokimyasal potansiyel dizininde demirden daha negatif standart elektrot potansiyeline sahiptir. Kimyasal yönden aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko, endüstride birçok alaşımın ve bileşiğin üretiminde kullanılmaktadır. Çinko boya sanayinde pigment olarak, ayrıca, çinko plakaların yapımında, çatı kaplama malzemelerinde ve lastik sanayinde de (ZNO olarak) kullanım alanı bulmaktadır. Üretilen çinko metalinin ana ürün olarak tüketildiği belli başlı beş alan bulunmaktadır. Bunlar; galvanizleme, pres döküm alaşımları, piring ve bronz alaşımları, çinko oksit ve haddelenmiş çinko alaşımlarıdır [5].

Galvaniz edilen maddeler en fazla yapı işlerinde, tarımda ve tarım eşyalarının yapımında ve otomobil endüstrisinde kullanılmaktadır. Deniz altında diğer klorürce zengin çözeltiler içindeki yapıların korozyondan korunmasında da çinko kaplamalar kullanılmaktadır. Boru hatları (Pipe – line), depo tankları, çelik dalgakıranlar, köprüler, iskeleler bu tip yerlerdir. Çinko başlıca, demir ve çeliğin korozyona karşı direncinin artırılmasında, döküm sanayinde kullanılan özel alaşımlar ile piring alaşımların yapımında kullanılmaktadır. Çinko alaşımları ve bileşiklerinin kullanım açısından özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Bazı uygulama alanlarında, diğer metallerle arasında bir yarış olmasına rağmen, ticari açıdan çinkonun öneminde zamanla herhangi bir gerileme görülmemiştir. Toplam çinko tüketiminin hemen hemen % 50'si galvanize çelik üretiminde kullanılmakta, % 20'si piring üretiminde, % 15'i döküm, % 8'i çinko oksit üretiminde % 7'si yarı fabrikasyon ürünlerde

kullanılmaktadır. Çevreye zararlı (Ekotoksik) etkisi nedeniyle çinko tüketimi özellikle yapı ve inşaat sektörü gibi bazı alanlarda sınırlandırılmıştır [5].

Çinkonun Sanayideki Önemi ve Kullanım Alanları

Çinko, bileşiklerinde +2 değerlikli olarak bulunur. Oluşturduğu bileşiklerde kovalent bağ yapar. Amonyak, amin, siyanür ve halojenler ile kompleks bileşikler oluşturur. Mineral asitlerinde H_2 çıkışıyla çözünür. Ancak nitrik asitte NO_x çıkışı olur. Dolayısıyla çinko özellikle toz halde çok etkili bir indirgendir. Normal sıcaklıkta havada bırakılan metalin yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluştuğundan bu sıcaklıkta halojenlere bile dayanıklıdır. HCl gazı çinkoyu çok çabuk korozyona uğratır. Toz çinkonun reaksiyona girme kabiliyeti oldukça fazladır. Fakat yanıcı değildir. Yüksek sıcaklıkta oksijen, klor ve kükürt gibi elementlerle şiddetle reaksiyona girer. Cıva ile sert bir amalgam meydana getirir. Klorür ve sülfat tuzları suda yüksek miktarda çözünür. Buna karşılık çinko oksit, silikat, fosfat ve organik kompleksleri ya suda hiç çözünmezler ya da çok yavaş çözünürler. Bileşikleri arasında çinko oksidin teknik ve ekonomik değere sahiptir. Organik bileşikleri arasında çinko sabunu ve önemli kullanıma sahiptir [6].

Çinko, $-0,76$ V standart potansiyeli ile soy olmayan bir metaldir. Özellikle karbonat ve yüksek hidrojen geriliminde meydana gelen bazik çinko bağlantılı yoğun tabaka teşekkülü ile atmosfere ve biraz da saldırgan özellikteki suya karşı yeterli dayanım sağlar. En iyi dayanım, 7 ila 12 pH değerlerinde görülür [7].

% 5 alüminyumlu çinko kaplamalar galfan (çinko – alüminyum) kaplama olarak adlandırılır. Ergimiş çinko banyosuna katılan alüminyum ile birlikte bulunan % 0,01 ~ 0,04 oranında seryum ve lantanyum, çelik yüzeyinin sıcak metalle tamamen ıslanarak homojen bir alaşım katmanı ile kaplanmasını sağlar. Elde edilen kaplamanın korozyon direnci çinko kaplamaya göre daha

yüksektir, zira belirli bir süre sonra alüminyum oksidasyon ürünleri korozyonu yavaşlatarak kaplamayı korozyon hızını azaltmaktadırlar [8].

Günümüzde en çok kullanılan metallerden birisi çinkodur ve her geçen gün de kullanım oranı artmaktadır. Çinko en çok bazı metallerin üzerini kaplamada (gavanizleme), basınçlı dökümde kullanılan alaşımlarda, boya sanayinde pigment olarak ve çeşitli çinko ürünlerinin yapımında kullanılmaktadır [5].

Gelişen teknolojiye uygun olarak son zamanlarda, çinko metali kompoze malzemelerin üretiminde alaşım girdisi olarak da önemli bir yer almaktadır. Özellikle uzay sanayi ve robotların geliştirilmesinde, otomotik – kontrol sistemlerinde kullanım sahası genişlemektedir. Çinkonun katkı elementi olduğu alaşımlardan en önemlileri metal pirinçler ve bronzlardır. Pirinçler değişik standartlarda % 40 – 50 Zn, bronzlar ise % 4 – 5 Zn içerebilirler [5]

Çinkonun Korozyonu

Atmosferik korozyon çok sık rastlanan bir korozyon türüdür, Yapılan araştırmalar tüm metalik yapıların yaklaşık % 80'inin atmosferik etki altında kaldığını göstermiştir. Direkler, köprüler, koltuklar, demiryolları, depolar, çatı örtüleri, her çeşit taşıt araçları vb. Birçok çelik yapı sürekli olarak atmosfer etkisinde kalmaktadır. Özellikle endüstriyel olarak kirlenmiş atmosferlerin etkisinde kalan çıplak haldeki çelik yapılar kısa sürede korozyona uğrar. Çeliğin atmosfer içindeki korozyon hızı su altı ve yeraltı korozyon hızına göre çok az olmasına rağmen, atmosferik korozyonun neden olduğu kayıplar toplam korozyon zararlarının hemen hemen yarısını oluşturur. Korozyon kayıplarının büyük bir bölümü korozyonu önlemek üzere yapılan masraflardan meydana gelir. Bu amaçla kurulmuş özel endüstri dalları mevcuttur. Halen üretilmekte olan boyaların az bir kısmı dekoratif amaçla büyük bir bölümü de metalleri korozyondan korumak üzere kullanılmaktadır. Üretilen çinkonun yaklaşık olarak yarısı, çelik üzerine kaplaa (galvaniz)

yapımında harcanmaktadır. Bu malzeme maliyetlerinin de dolaylı olarak korozyon kaybı sayılması gerekir [9].Çevremizi dolduran hava; metal ve alaşımlar için belirli ölçüde saldırgandır. Korozyona yol açan ana etmenler havada bulunan nem ve oksijendir. Ayrıca yerel koşullara ve mevsimlere göre hava içindeki miktarları değişebilen diğer maddeler de korozyon hızını önemli ölçüde etkilerler. Deniz atmosferinde sodyum klorür, endüstri ve kömürle ısıtmanın yoğun olduğu bölge ve kentlerde havayı kirleten kükürt bileşikleri akla gelen ilk örneklerdir. Korozyon etkinliği bakımından az saldırgan olanı kırsal atmosferdir. Deniz atmosferi için bu oran 50 – 100'dür. Deniz atmosferinin saldırganlığı öncelikle içerdiği bol miktardaki sodyum klorürden kaynaklanır. Kıyıda uzaklaştıkça sodyum klorür miktarında azalma görülür. Bu değişim korozyon hızına aynen yansır [10].

Genelde hava ile temas halinde bırakılmış çinkonun üzeri ince gri renkli bir korozyon ürünü ile kaplıdır. Az rastlanmasına rağmen yavaş kurutma gibi bazı koşullarda çinko üzerinde daha ağır beyaz bir tabaka oluşur. Üst üste istiflenmiş çinko levhalar arasında yoğunlaşan nem, genelde beyaz pas diye bilinen beyaz tuzların tortularını oluşturur. Aynı kaynaklar bazen daha ince filmleri oluştururlar. Çinkonun galvanize durumunda olması veya lehimlenmiş olması yüzeydeki olayları hızlandırır. Normal olarak çinko, su içinde çözünmüş oksijen ve karbondioksit etkisiyle en son korozyon ürünü olan bazik çinko karbonatı oluşturur. Oluşan ilk ürün çinko hidroksittir. Daha sonra karbondioksit ile bazik çinko karbonatı oluşturmak üzere tepkime verir. Galvanize levhalar arasında tutulan suya oksijen ve karbondioksit girmesi sınırlı ölçüde olur. Bu koşullarda çinko yüzeyindeki korozyon ürünleri; çinko oksit, bazik çinko karbonat, iki farklı çinko hidroksiti ve çinko karbonattır [5].

Çinko, demir ve bilinen metallerin pek çoğuna karşı anodik davranır. Sulu çözeltide demir, nikel, kurşun, kalay ve bakır gibi metalleri galvanik olarak korur. Magnezyuma karşı katodiktir ve ancak magnezyum tarafından korunabilir. Alüminyum ile galvanik bağlanması durumunda ise bazen anodik bazen de katodik davranır. Metalin korozyon ürünleri (özellikle alüminyum)

galvanik etkiyi azaltır. Nötral ve asitli ortamlarda çinko genellikle anottur. pH'ı yüksek ortamlarda ise alüminyum anot durumuna gelir. Evans, çeliğin çinko ile galvanik olarak korunabileceğini buldu. Daha sonra çeşitli tuz çözeltilerinde bu özelliğin yaygınlığını inceledi. Çinkonun diğer birçok metalle olan galvanik korozyonu değişik ortamlarda incelenmiştir. Örneğin magnezyum alaşımı AZ31, çinkoyu atmosferik korozyondan korumaktadır. Çinko levhalar, çelik gemi kazanlarının korunmasında kullanılırlar. Normal sıcaklıklarda çinko, deniz suyundaki çeliği ve toprağa gömülü bazı cins çelikleri iyi korur. Çinkonun elektrot potansiyellerinin çok negatif olması, iletken çözeltilerde çeliğin ve daha soy metallerin iyi bir şekilde korunmasını sağlar. Galvanize sıcak su tanklarında çinko iyi bir koruma yapamaz.

Çünkü burada çinko her zaman anot gibi davranmayabilir. Su sıcaklığı 700°C'den büyükse çinko, üzerindeki dirençli korozyon ürünleri nedeniyle katodik özellik gösterir [5].

Çinkonun Korozyonu İle İlgili Olarak Daha Önce Yapılan Çalışmalar

S. Asakura ve Ken Nobe; çinkonun anodik çözünmesini 1 N KCl (pH = 3) içinde incelemiştir. Çinkonun anodik polarizasyonu potansiyel puls tekniği kullanılarak yapılmıştır. Toplam aşırı gerilim $n_a + n_R$ sırasıyla aktivasyon ve omik aşırı gerilimlerinin toplamı olarak kabul edilmiş $i = 0$ iken n_R nin sıfır olduğu kabul edilerek omik aşırı gerilim için düzeltme yapılmıştır. Düzeltilmiş n ve 1 değerlerine göre çizilen Tafel grafiğinden anodik çözünme tepkimesine ait Tafel eğilimin 33 mV olarak bulmuşlardır. Yine potansiyel puls tekniği ile anodik polarizasyonla çözeltiye geçen Zn^{++} konsantrasyonunu ters katodik puls sırasında geçen akım miktarı ile ölçmeye çalışmışlardır. Toplam katodik yükün, küçük anodik akım yoğunluklarında anodik akımla orantılı olduğunu, büyük akım yoğunluğunda katodik akımın belli bir değerden daha fazla artmadığını göstermişlerdir. Düşük anodik akım yoğunluklarında buldukları sonucu difüzyon tabakası kavramına dayandırarak açıklamışlardır.

Wippermann, K. Et al.; çinko korozyonunun çeşitli tirazol türevleriyle engellemeye yönelik çalışmalarda bulunmuşlardır. Çalışmada pH'ya, potansiyele, inhibitör derişimine ve uygulama süresine bağıllık araştırılmıştır. Akım potansiyel eğrileri ve ağırlık kaybı ölçümlerine göre tirazol moleküllerinin çözünürlüğü adsorptivitesi hidrofobisitesi ve de çinkotriazol komplekslerinin kararlılığı triazol türevlerinin çeşitli koşullar altındaki inhibisyon özelliğini etkileyen en önemli faktör olduğu belirlenmiştir [12].

J.T.Clark ve N.A. Hampson bir başka çalışmada



tepkimesini sodyum nitrat, sodyum perklorat ve sodyum sülfat elektrolitleri (pH 3–3,4) içinde galvanostatik, potansiyostatik ve faradaik empedans teknikleri ile incelemişlerdir. Elektrot elektrolitle temasa getirildiğinde ilk iki saat içinde elektrot aktifliğinde önemli değişmelerin olduğu gösterilmiştir. Zn^{++} / Zn tepkime hızının elektrodun metal örgüsüne çinko atomlarının (ad–atom) girip–çıkma hızına bağılı olduğu bir mekanizma ile açıklanmıştır. 24 °C'da sülfat ve perklorat iyonları içeren elektrolitlerde denge akım yoğunluğunun $i_0 \approx 0,3 \text{ mA/cm}^2$ ve ad–atom akım yoğunluğunun $0,1 \text{ mA/cm}^2$ olduğu ve çözeltideki Zn(II) iyonları konsantrasyonuna bağılı olmadığı bulunmuştur. Elektrot yüzeyinde ad–atom adsorbsiyon enerjisinin yaklaşık sıfır olması gerektiği hesaplanmıştır [13].

Shams El Din ve arkadaşları tabii ortamlar içinde çinkonun çukur korozyonunun incelemişlerdir. Çukur oluşturan iyon olarak Cl^- , Br^- , I^- inhibitör olarak K_2CrO_4 , Na_2HPO_4 ve Na_2WO_4 denenmiştir. Bu iyonların konsantrasyonları programlı bir şekilde değiştirilmiştir. Kromat ve HPO_4^{-2} lı çözeltelerde çukur korozyonuna ait akım belli bir indüksiyon periyodundan sonra geçmeye başlar. Periyot süresinin çukur oluşturan anyon konsantrasyonu arttıkça azaldığı bulunmuştur [14].

C. De Pauli ve arkadaşları çinko elektrodun fosfatlı çözeltilerdeki elektrokimyasal özelliklerini dönüşümlü voltametri, döner disk ve kronopotansiyometrik olarak incelemişlerdir. Elde ettikleri polarizasyon eğrileri tamponlu fosfat çözeltilerinde çözünme ve pasifleşme mekanizmasının çok karışık olduğunu, elektrot tepkimelerinin elektrolit yüzeyindeki filmin yapısına bağlı olduğu sonucuna varmışlardır. Polarizasyon eğrileri $\text{pH} > 12$ 'de anodik olayda çözünme – çökme mekanizması rol oynarken, $\text{pH} < 12$ 'de katı fazın oluşma tepkimesinin baskın olduğunu göstermiştir. Araştırmacılar göre PO_4^{3-} iyonları yüzeydeki pH 'ı arttırarak çinko çözünmesini ilerletirken HPO_2^{-2} iyonları yüzeyde camsı $\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ yapısını oluşturarak korozyonu önler, ZnO camsı yapıya katkıda bulunur [15,16].

Assaf, H. F. , Abd El-Rehiem, S.S., Zaky, A.M., ; çinko metali nötr sularda korozyona karşı mükemmel direnç göstermektedir. Bu özelliğin sebebi çinko metalinin yüzeyinde çevrenin yapısına bağlı olarak çinko hidroksitlerinin, oksitlerin ve çeşitli baz tuzlarının metal yüzeyinde koruyucu tabaka oluşturmasıdır. Bu nedenle çinkonun suya maruz kalan çelikten yapılma fabrika ürünlerini kaplanmasında geniş uygulama alanları vardır. Bütün doğal sular çözülmüş tuzlar içerirler. Bazı tuzların anyonları özellikle Cl^- , Br^- , I^- belli koşullar altında koruyucu tabakalarda yerel bozulmalara sebep olurlar. Bu yerel bozulmalarda çukurlaşma korozyonu başlatır. Çinkonun NaCl , NaBr , NaI çözeltileri içindeki çukur korozyonu çeşitli deneysel parametrelerin etkisi altında potansiyodinamik ve dönüşümlü voltametri teknikleri kullanılarak çalışılmıştır. Bu çözeltilerde anodik tarama çukur korozyonunun başlamasından önce aktif / pasif geçiş göstermiştir. Aktif çözünme bölgesinde bir tane A_1 anodik pik gözlenmiştir. Pasiflik anodik yüzeyin üzerinde bulunan koruyucu ZnO tabakası yüzünden olmuştur. Belirli bir spesifik potansiyeldeki çukurlaşma (anodik pasifliğin kırılması) pasif oksit filmlerinin üzerindeki nokta şeklindeki bozukluklarda uyarımlı halojen nüfuz etmesi ile olur. Halojen iyonlarının pasif filmlerin kararlılığın bozma etkisi $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ sırasına göre azalmaktadır. Çinkonun çukur korozyonuna duyarlılığı

halojen iyonunun değişiminin ve sıcaklığın artması ile artar. Ancak tarama hızıyla azalır. Katodik tarama C1 ve C2 olmak üzere 2 tane indirgenme piki gösterir. Daha negatif olan C1 katodik piki A1 anodik pikinin konjuge piki iken C2 katodik piki korozyon ürünlerinin elektriksel indirgenmesi ile ilgilidir. Çukur korozyonu olduğu taramalı elektron mikroskobu ile de doğrulanmıştır [17].

Evans ve Davies, çinkonun damıtık su ve seyreltik tuz çözeltileri içindeki çukurcuk korozyonunun incelemiştir. Çalışmaya göre, oksijenli damıtık su içinde döndürülen çinko disk, korozyona uğramaz. Basınç altında oksijen çözülmüş durgun damıtık su içinde de korozyon olmaz. Ancak, çinko normal basıncıta durgun damıtık suda çukurcuk korozyonuna uğrar. Çukurların içi ve etrafı beyaz yönlenmiş çinko oksit ve hidroksit ile doludur. Sonuçları karma potansiyel teorisi ile açıklamışlardır [18].

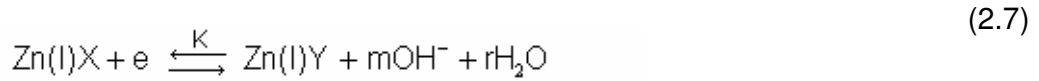
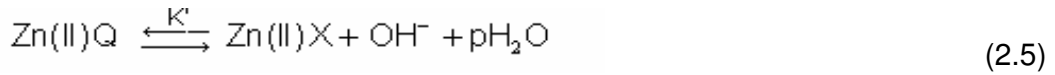
Yu-Chi Chang ve Prentice G. Bockris J.O.M ve arkadaşlarının (Bockris J.O.M., Nagy. Z. Ve Damjanovic, A., 1972) kinetik verilerini açıklayan üç basamaklı bir mekanizma önemiştir [19].Önerdikleri mekanizma;



Metalik çinko, sulu KOH çözeltilerinde anodik olarak polarizlendiğinde yüzeyin karardığı ve çözeltiden beyaz bir katı fazın ayrıldığı saptanmıştır. Çözeltide bulunan iyon türü ve katı fazın yapısı ile ilgili değişik görüşler aydınlatmak amacıyla Dirkse ve Doorne, W. Van., 1975 çözeltiyi 1) Işık saçılması (light scattering) ve 2) Nükleer mağnetik rezonans tekniği ile incelemiştir, vardıkları sonuç çözeltide başlıca Zn(OH)_4^{2-} bulunduğu,

anodik polarisazyondan sonra anot çözeltisinin ZnO'in KOH içindeki benzer özelliğe sahip olduğunu göstermiştir [20].

Konsantre alkali zinkat çözeltilerinden çinko çökme mekanizması galvanostatik yöntemle Despic A. R., Javanovic, O. J. Ve Rakic, T. tarafından incelenmiştir. KOH konsantrasyonu 1 ila 14 arasında değiştirilmiştir. Transizyon zamanı ölçmeleri yapılarak Sand eşitliği kontrol edilmiştir. İ. $t^{1/2}$ Sand çarpımının İ'nin artması ile azaldığı bulunmuştur. Deneysel sonuçları açıklayabilen c.e.c.e. tipinde bir mekanizma önerilmiştir (kimyasal c. Elektrokimyasal e, kimyasal c, elektrokimyasal [21].



Q . X ve Y ligandları göstermektedir.Eş.2,7 basamağı hız belirler.



Katodik yönde 60 ve 120 mV Tafel eğimli bölge, anodik yönde sınır akımı elde edilmiştir. Sınır akımı Zn(OH)_2 içermeyen adsorbe Zn(OH) tabakasının yüzeyde oluşması için geçer, Önerilen dört basamak için denge akım yoğunlukları ve hız sabitleri hesaplanmıştır.

2.1. Korozyon Çeşitleri

Çeşitli ortamlarda değişik etkilerle ve mekanizmalarla oluşan korozyon olayları birbirinden farklıdır. Pratik olarak birbirinden ayırt edilebilen 16 ayrı korozyon çeşidi bilinmektedir.

2.1.1. Üniform korozyon

Metal yüzeyinin her noktasında aynı hızla yürüyen korozyon çeşididir. Normal olarak korozyon olayının bu şekilde yürümesi beklenir. Üniform korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı derecede incelir. Üniform korozyon hızı, birim zamanda birim yüzey alanına düşen ağırlık kaybı olarak ($\text{mg}/\text{dm}^2\cdot\text{gün}$) veya ortalama penetrasyon olarak (mpy veya $\text{mm}/\text{yıl}$) ifade edilebilir. Korozyon hızının hesaplanmasında kullanılan bağıntılar, korozyonun üniform şekilde yürüdüğü kabulüne dayandırılır. Diğer korozyon çeşitlerinde yüzeyin bazı bölgelerinde korozyon hızı çok yüksek değerlere ulaşır. Bunu sonucunda o bölgeler beklenenden çok önce korozyon nedeniyle delinir veya kırılır.

Üniform korozyon bütün yüzeye dağılmış mikro korozyon hücreleri yoluyla gerçekleşir. Her metal için verilen ortalama penetrasyon değerleri üniform korozyonun söz konusu olduğuna dayanır.

2.1.2. Çukur korozyonu

Metal yüzeyinin bazı noktalarında çukur oluşturarak meydana gelen korozyon türüdür. Bu tip korozyon olayında anot ve katot bölgeleri birbirinden kesin şekilde ayrılmıştır. Anot, yüzeyin herhangi bir bölgesinde açılan çukurun içinde dar bir bölge, katot ise çukurun çevresindeki çok geniş bir alandır. Korozyon sonucu çukur gittikçe büyüyerek metalin o noktadan kısa sürede delinmesine neden olur. Bu nedenle çukur tipi korozyonu çok tehlikeli bir korozyon türü olarak kabul edilir.

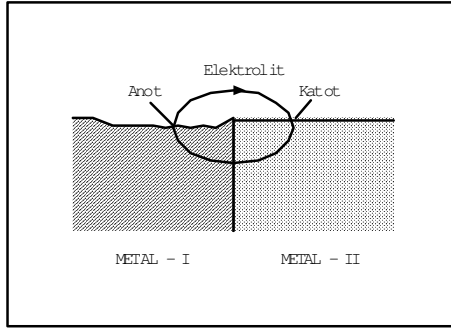
Çukur korozyonu, metal yüzeyinin herhangi bir noktasında oluşan bir anodik reaksiyon ile başlar. Eğer metal ve çevre koşulları uygun ise, bu anodik reaksiyon birbirini doğuran bir seri otokatalitik reaksiyonlarla hızla devam ederek o noktada bir çukur oluşmasına neden olur. Çukur belli bir derinliğe erişince, çukur ağzı korozyon ürünleri ile kapanır ve korozyon hızı artık yavaşlar.

Çukur korozyonu ancak durgun çözeltiler içinde meydana gelebilir. Genellikle borularda, tanklarda akış hızının azaldığı bölgelerde kendini gösterir. Çukur korozyonu oluşumunda metal cinsi de önemli rol oynar. Pasifleşme özelliği olan metal ve alaşımlar çukur korozyonuna daha duyarlıdır. Özellikle paslanmaz çeliklerde çukur korozyonuna sık rastlanır. Hatta yumuşak çelik bile çukur korozyonuna paslanmaz çeliklerden daha dayanıklıdır.

Çukur korozyonundan korunmak için öncelikle çukur korozyonuna karşı duyarlı metallerin kullanılmasından kaçınılması gerekir. Katodik koruma ve inhibitör kullanılması da çukur korozyonu için faydalıdır. Fakat inhibitör dozu yetersiz ise, küçük bir anot yüzeyinde yoğunlaştırılmış olacaktır. Bu durum hiç inhibitör kullanılmaması halinden daha tehlikeli sonuçlar doğurabilir.

2.1.3. Galvanik korozyon

İki farklı metalin bağlantısından ileri gelen bir korozyon çeşididir. Bu tip korozyona sık rastlanır. Metallerden daha soy olanı katot, daha aktif olanı ise anot olur. Böylece bir korozyon hücresi meydana gelir. Bu hücrede yalnız anot olan metal korozyona uğrar.

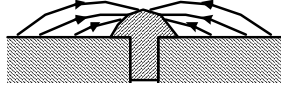


Şekil 2.1. İki farklı metalin temasından oluşan galvanik korozyon

Galvanik korozyon için her iki metale de değen elektrolitin bulunması gerekir. Eğer metal yüzeyi kuru ise, bu durumda galvanik korozyon söz konusu olmaz. Ancak dışarıda atmosfere açık olarak duran metal yüzeylerinde genellikle galvanik korozyona yetecek miktarda bir rutubet filmi bulunur. Deniz kenarında alüminyum-bakır veya yumuşak çelik-paslanmaz çelikten oluşan metal bağlantıları galvanik korozyona uğrar. Buna karşılık aynı metaller denizden uzak kuru kırsal atmosferde korozyona uğramaz. Deniz atmosferinde klorür iyonları da mevcuttur. Bu durum galvanik hücre oluşumunu kolaylaştırır.

Galvanik bir hücrede korozyon hızı, yürütücü bir kuvvet olan anot ve katot arasındaki potansiyel farkına bağlıdır. Ancak bu fark, polarizasyon nedeniyle zamanla azalır. Polarizasyon genellikle katot bölgesinde görülür. Galvanik korozyon hızına, çevre elektrolitin iletkenliği ve katot/anot yüzey alanı oranı da etki yapar. Eğer elektrolitin iletkenliği yüksek ise, korozyon daha geniş bir alanda kendini gösterir. Böylece zararlı etkisi azalır. İletkenliğin düşük olması halinde, iki metalin temas ettiği bölgenin yakınında dar bir alanda şiddetli olarak ortaya çıkar. Katot/anot yüzey alan oranı da pratikte büyük önem taşır. Bu oranın büyük olması yani büyük bir katot yüzeyine karşı anot yüzey alanının küçük olması, anot akım yoğunluğunun artmasına neden olur. Bunun tipik örneği, çelik plakaya yapılmış bakır perçin ile, bakır plaka üzerine

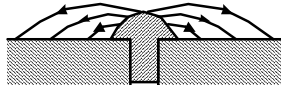
yapılmış çelik perçinde görülür. Galvanik korozyonda katot/anot yüzey alan oranı etkisi Şekil 2.2, Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Çelik üzerine bakır perçin, (küçük katot-büyük anot ve elektrolit iletkenliği yüksek)



Şekil 2.3. Çelik üzerine bakır perçin, (küçük katot-büyük anot ve elektrolit iletkenliği düşük)



Şekil 2.4. Bakır üzerine çelik perçin, (büyük katot-küçük anot)

Fawzy ve Sedahmed (1984), alüminyumun galvanik korozyonu üzerine asitli ortamda kinetik çalışmalar yapmışlardır. Alüminyumun H_2SO_4 içerisindeki galvanik korozyonunun birinci dereceden bir hız denklemine uyduğu bulunmuştur. H_2SO_4 içerisinde bakırla birleşen alüminyumun galvanik korozyonunun difüzyon kontrollü olduğu bildirilmiştir. Ayrıca bu çalışmada anot , katottan aşağıya yerleştirildiğinde, katodik oksijenin karıştırma etkisinin anodik çözölmeyi önemli miktarda arttırdığı bulunmuştur [22]

2.1.4.Çatlak korozyonu

Çatlak korozyonu yalnız metal yüzeyinde bulunan bir çatlakta değil, metal olmayan bir malzeme ile metal yüzeyi arasında da meydana gelebilir. Örneğin boruların izole flanş ile çelik arasında çatlak korozyonu oluşabilir.

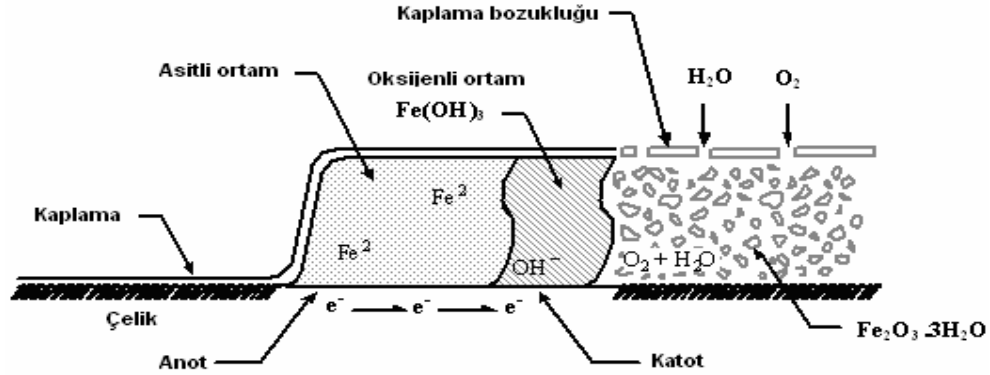
Korozyonun en etkili olduğu yer, çatlağın katot bölgesine yakın olan ağız kısmıdır. Milimetrenin binde biri kadar küçük bir çatlak bile, korozyonun başlaması için yeterlidir. 2-3 mm büyüklüğündeki aralıklarda da hareketsiz ve düşük oksijenli bir bölge oluşacağından bu büyüklükteki bölgelerde de çatlak korozyonu söz konusu olabilir. Çatlak korozyonu oluşum nedeni aşağıdaki şekilde açıklanabilir: Bir cıvata veya perçin ile birbirine bağlanmış iki çelik plakanın deniz suyu içine konulduğu düşünelim. Normal olarak metal ile çözeltinin temas ettiği yüzeylerde çözelti içinde bulunan oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak, belli bir hızda korozyon olayı meydana gelir. İki plakanın birbirine yapışık olduğu bölgede de başlangıçta çözelti içinde bulunan oksijen kullanılarak anodik ve katodik reaksiyonlar başlar.

2.1.5. Kabuk altı korozyonu

Metal yüzeyinde korozyon ürünlerinin oluşturduğu veya başka bir nedenle oluşan bir kabuk (birikinti) altında meydana gelen korozyona kabuk altı korozyonu denir. Bu korozyon kabuk altının rutubetli olmasından kaynaklanır. Çünkü kabuk altında sıvı hareketi yoktur. Bu durum çatlak korozyonuna benzer bir ortam yaratır. Kabuğun altı anot ve kabuk çevresi katot olur. Örneğin, boru yüzeylerini izole etmek amacı ile sarılan cam pamuğu yağış nedeniyle ıslanırsa, bu bölgelerde şiddetli bir kabuk altı korozyonu başlar.

2.1.6. Filiform korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama tabakası altında yürüyen bir korozyon olayıdır. Filiform korozyonu, çatlak korozyonunun bir türü olarak kabul edilebilir. Bu korozyona kabuk altı korozyonu da denilmektedir. Fakat filiform korozyonunda oksijen ve su difüzyon mekanizması kabuk altı korozyonundan farklıdır. Filiform korozyonu kaplamanın zayıf bir noktasından başlayarak, kabuk altında solucan hareketine benzer şekilde hareket eder. Bir filiform diğer bir filiformu kesmez. Kesişme halinde yansıma yaparak yoluna devam eder.



Şekil 2.5. Filiform korozyonu

Filiform korozyonunun oluşma mekanizması aynen çatlak korozyonunda olduğu gibidir. Şekil 2.5’de görüldüğü gibi filiform korozyonu kaplamanın zayıf ve suyu geçirebilen bir noktasından başlar. Bu noktada kabuk altına atmosferden oksijen ve su girişi olur. Korozyonun başladığı noktada oksijen konsantrasyonu maksimumdur ve korozyonun yürüdüğü yönde gittikçe azalır. Korozyon sonucunda metal hidroksiti ve hidrojen iyonları oluştuğundan filiformun uç kısmında oksijen az ve pH derecesi düşüktür. Böylece uç kısımda korozyonun devamı için uygun bir ortam (düşük oksijen konsantrasyonu ve düşük pH) sağlanmış olur. Bu nedenle korozyon olayı daima uç noktadan ileriye doğru hareket eder.

2.1.7. Seçimli korozyon

Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır. Bu tip korozyona en iyi örnek, pirinç alaşımı içinde bulunan çinkonun bakırdan korozyona uğramasıdır. Bu seçimli korozyona özel olarak dezinfikasyon adı verilir.

Pirinç, yaklaşık %70 bakır + %30 çinkonun oluşan bir alaşımdır. Başlangıçta sarı renkli olan bu alaşım, çinkonun korozyonundan sonra gittikçe bakır kırmızısı rengine dönüşür. Alaşım poröz bir yapı kazanarak mukavemetini

kaybeder. Alaşım içinde çinko yüzdesi ne kadar fazla ise, seçimli korozyona dayanıklılığı o kadar azalır. Çözeltilerin durgun olduğu bölgeler dezinfikasyon korozyonu için daha elverişlidir.

Dezinfikasyon korozyonu eskiden yalnızca, çinkonun çözünerek uzaklaşması alaşım içinde bulunan bakırın iskelet halinde kalması şeklinde açıklanmasıydı. Bu kabul, korozyona uğrayan alaşımın poröz bir yapı kazanmış olmasına tam olarak açıklık getirememiştir. Son yıllarda dezinfikasyon korozyonunun mekanizması şu şekilde açıklanmaktadır. Alaşım yüzeyinde çinko ve bakırın her ikisi de normal olarak korozyona uğrayarak çözünür. Çinko çözeltide kalırken bakır iyonları çinkoyu çözerek katodik bir redüksiyon ile yeniden metal haline döner. Bakır iyonları çinkonun korozyonunu hızlandırır. Böylece korozyon olayı yüzeyde kalmaz, poröz bir yapı oluşturacak şekilde derinlere doğru ilerler. Bu korozyon olayı çözelti içinde oksijen olmadan da yürüyebilir.

2.1.8.Taneler arası korozyon

Bir metalin kristal yapısında tanelerin sınır çizgisi boyunca meydana gelen korozyona taneler arası korozyon denir. Eritilmiş bir metalin katılaşması veya katı halde bulunan bir metalin herhangi bir ısıtma işlemine tabi tutulması sırasında metal atomu kristallerinin sınır bölgelerinde korozyon açısından zayıf bozukluklar meydana gelebilir. Metal koroziv bir ortam içine girdiğinde bu bölgelerde taneler arası korozyon olayı kendini gösterir. Taneler arası korozyonun en tipik örneği paslanmaz çeliklerde görülür. Bu çelikler yüksek sıcaklıkta ısıtma işlemine tabi tutulursa veya kaynak yapılırsa, çelik içinde bulunan karbon ile krom karbür bileşiği (Cr_{23}C_6) oluşturur. Ancak, taneler arasındaki sınır bölgelerinde birikerek bu bölgeleri korozyon açısından zayıf hale getirir.

Taneler arası korozyon, taneler arasında bulunan herhangi bir safsızlıktan, örneğin bir alaşım elementinin daha fazla bulunması veya bulunmaması nedeniyle de oluşur. Örneğin alüminyum içinde bulunan az miktarda demir

taneler arası korozyona neden olabilir. Çünkü alüminyum içinde demir çok az çözünür, bu nedenle taneler arasında toplanır.

Çeliklerde taneler arası korozyona olayını en aza indirmek için pratikte ısıtıl işlem yapılması, alaşım içine dayanıklı karbür bileşiği oluşturan elementler katılması ve paslanmaz çelik içinde bulunan karbon yüzdesinin % 0,03'ün altına düşürülmesi gibi yöntemler kullanılmaktadır.

2.1.9.Erozyonlu korozyon

Korozif çözeltilerin metal yüzeyinden hızla akması halinde, korozyon yanında erozyonda meydana gelir. Bu durum korozyon hızının da artmasına neden olur. Bunun nedeni, oluşan korozyon ürünlerinin akışkan tarafından sürüklenerek götürülmesidir. Erozyonlu korozyonun tipik bir görünüşü vardır. Yüzey temiz halde olup hiçbir korozyon olayı görülmez. Akış yönünde göz ile görülen oyuklar ve dalga biçiminde yuvarlaklar oluşur. Erozyonlu korozyon olayına etkileyen en önemli faktör, akışkanın akış hızıdır. Akış hızı arttıkça erozyon etkisi de artar. Akışkan içinde katı partikül bulunması, olayın şiddetini artırır. Korozyon sonucu oluşan küçük bir oyuk türbilans etkisiyle erozyonlu korozyon olayını başlatıcı etken olur.

Pasifleşme özelliği olan metaller erozyonlu korozyon olayına daha duyarlıdır. Örneğin alüminyum, kurşun ve paslanmaz çelik böyledir. Ancak bu korozyona en duyarlı metal bakır ve bakır alaşımlarıdır. Bu metallerin yüzeyinde erozyon etkisinde kalan bölgelerde pasifleşme tabakası oluşamaz ve metal korumasız kalan bu bölgelerde şiddetli korozyona uğrar. Erozyonlu korozyon olayı daha çok hareketli akışkanları bulunduğu ekipmanlarda, örneğin borular, dirsekler, valfler, pompalar santrifüjler, pervaneler, karıştırıcılar, ısı değiştiriciler, türbin paletleri gibi cihazlarda söz konusu olabilir.

2.1.10. Kavitasyon

Kavitasyon, erozyonlu korozyon olayının özel bir şeklidir. Akışkan içinde bir gaz veya buhar kabarcığının bulunması halinde, bu basınçlı gaz metal yüzeyi üzerinde bulunan herhangi bir engel nedeniyle patlayarak o noktada yıpranmaya neden olabilir. Bu olay genellikle hidrolik türbinlerde, gemi pervanelerinde ve pompa aletlerinde ortaya çıkar.

Kavitasyon olayı korozyonla veya erozyonla birlikte yürüyebilir. Olayın başlaması için akış yüzeyinde herhangi bir hendek veya pürüzün bulunması gerekir. Gaz kabarcıkları bu noktada patlar ve metali oyar. Oluşan oyukta meydana gelen türbilans yeni kabarcıkların oluşması için uygun bir ortam oluşturur. Böylece kavitasyon olayı aynı noktada tekrarlanarak metal yüzeyindeki oyuk gittikçe büyür.

2.1.11. Aşınmalı korozyon

Birbiri üzerinde kayan iki yüzeyin aşınması ile birlikte yürüyen korozyon olaylarına aşınmalı korozyon denir. Bu korozyon ancak belli koşullarda gerçekleşir. Bu konuda iki değişik teori vardır:

1. İki metal yüzeyi birbiri ile mekanik olarak sürtünme yaptığında çok küçük metal parçalar yüzeyden kopar. Kopan bu metal tozları kolayca oksitlenerek korozyona uğrar.

2. Metal yüzeyi oksijen ile temas ettiğinde ince bir oksit filmi ile kaplanır. Sürtünme sonucu metal yüzeyindeki bu oksit filmi kazınarak uzaklaştırılır. Oksit filmi uzaklaştırılmış olduğundan son halde metal yüzeyi parlaktır.

Aşınmalı korozyon daha çok metallerin yığın halinde uzun mesafelere taşınmaları sırasında ve yumuşak bağlantı yapılmış elemanlar arasında görülür. Bu örneklerden de görüldüğü gibi aşınmalı korozyonun oluşması için

suyun bulunmasına gerek yoktur. Galvaniz malzemenin taşınması sırasında aşınmalı korozyon olayı önemli sorun yaratır.

2.1.12.Stres korozyonu

Korozif ortamda bulunan bir metal aynı zamanda statik bir gerilme altında ise, metalin çatlayarak kırılması çabuklaşır. Metal yüzeyinde bulunan herhangi bir çukur veya çatlak gerilim altında duyarlı hale gelerek korozyonun başlaması için uygun bir ortam yaratır.Normal halde korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir kabuk oluşturduğu halde, stres altında kabuk oluşturamaz. Bunun sonucu olarak korozyon hızla devam ederek metalin o bölgede çatlamasına neden olur.

Bu tip korozyona saf metallerden çok alaşımlar duyarlıdır. Burada söz konusu olan gerilme yalnızca çekme gerilmesidir. Basınç gerilmesinin korozyonu artırıcı bir etkisi yoktur. Korozif ortam stres korozyonunun oluşmasına yardımcı olur. Örneğin amonyaklı ortamda bakır ve bakır alaşımları, klorürlü ortamlarda paslanmaz çelikler ve nitrat çözeltileri içinde karbon çeliğinin stres korozyonu daha şiddetli yürür. Stres korozyonu diğer ortamlarda da gerçekleşebilir.

Bayoumi (1996), alüminyum alaşımlarının stres korozyonu çatlamlarının mekanizmasını incelemiştir. Bu çalışmada stres korozyonu çatlama ile ilgili kritik gerilim yoğunluğu faktörlerini belirlemek amacıyla deneysel teknik belgelenmiş ve net bir şekilde belirtilmiştir [23].

Stres korozyonun en çok bilinen şekli, kazanlarda rastlanan kostik kırılabilirliktir. Buhar kazanlarında kazan besleme sularının korozif etkisini azaltmak amacıyla suları alkali karakterde olması istenir. Bu alkali ortamın buharlaşması sonucu bazı perçin boşluklarında konsantrasyon artışı meydana gelir, bu bölgelerde çatlak oluşabilir. Buna kostik çatlama denir.

2.1.13.Yorulmalı korozyon

Periyodik olarak yükleme-boşaltma şeklinde etkiyen dinamik bir stres altında bulunan bir metal zamanla yorulur. Yorulmuş halde bulunan metal, normalden daha küçük gerilmelerin etkisi ile çatlayabilir. Yorulma ve korozyonunda birlikte etkisi metalin daha kısa sürede çatlamasına neden olur.

Korozyon olayı yorulma etkisi ile birlikte yürürse, parçalanma olayı yalnız başına korozyon nedeniyle meydana gelen parçalanmadan daha kısa sürede gerçekleşir. Bu olay korozyonu destekleyen etkenlere iyi bir örnek oluşturur. Yorulmalı korozyon, bir korozif ortamda çekme veya basınç gerilmelerinin periyodik olarak değişmesi sonucu ortaya çıkar. Bunun sonucu olarak malzemenin çekme gerilmesi özelliğinde zayıflama olur.

2.1.14.Hidrojen kırılganlığı

Bir korozyon reaksiyonu sonucu veya katodik koruma uygulamasında metal yüzeyinde hidrojen atomları oluşur. Bunlar metal yüzeyinde adsorbe edilir. Bu atomlardan bir kısmı $H+H = H_2$ şeklinde birleşerek hidrojen molekülü halinde atmosfere karışır. Hidrojen atomlarının bir kısmı da, metal bünyesine girerek orada bulunan boşluklara yerleşir. Daha sonra bu hidrojen atomları da molekül haline dönüşerek büyük bir hacim artışına neden olur. Molekül halindeki hidrojenin artık difüzyon özelliği yoktur. Metal içinde bulunan hidrojen molekülleri metal boşluklarında büyük bir basınç oluşturarak metalin çatlamasına neden olur.

Demir (ferrit) kübik merkezli intersititial kristal yapısında olan bir metaldir. İntersititial kristal yapıda olan metaller kristal ağ içinde yabancı bir atom ve iyonu kabul edebilirler. Böyle bir yabancı atom kırılganlığı artırıcı rol oynar. Çelik içine hidrojen atomlarının girmesi çeliğin kırılganlık özelliğini artırır.

Demir içine girmiş olan hidrojen atomları biraz gecikmeli olarak kırılmaya neden olur. Bu durum çekme dayanımı deneyinde açıkça görülür. Eğer hidrojen hasarı söz konusu olan numune çekme dayanımı deneyine tabi tutulursa, normal çekme dayanımı bir miktar aşıldığı halde kırılma olmaz, ancak birkaç saat gecikme ile aniden kırılma meydana gelir. Hidrojen atomunun metal içine difüzyonu için belli bir süre geçmesi gerekir.

Metal içine hidrojen atomlarının difüzyonu, atom halinde hidrojen oluşturan çeşitli olaylardan meydana gelebilir. Korozyon sonucu ortaya çıkan hidrojen, pikling işleminde meydana gelen hidrojen veya ıslak elektrot ile yapılan kaynak işleminde oluşan hidrojen metal için sorun yaratır. Islak bir elektro ile kaynak yapılması halinde, atom halinde hidrojen ortaya çıkar. Bu reaksiyon şöyledir:



Bu reaksiyondan sonra ortaya çıkan atomik hidrojen birçok metal bünyesine difüze olur. Eğer söz konusu metal yük altında değil ise, metal bünyesine girmiş olan hidrojenin bir kısmı metale hiçbir zarar vermeden dışarıya çıkar. Normal sıcaklıklarda 48 saat sonra hidrojen etkisiz hele gelir. Hidrojenin bir kısmı ise hiçbir zaman metali terk etmez. Ancak metal kısa süreli yüksek sıcaklığa ısıtılırsa bu hidrojen giderilebilir.

2.1.15. Kaçak akım korozyonu

Doğru akım ile çalışan raylı taşıy araçları, doğru akım taşıyan yüksek voltajlı elektrik hatları ve kaynak makineleri zemin içine kaçak akımlar yayarlar. Bu kaçak akımlar çevrede bulunan metalik yapılara girerek korozyona neden olurlar. Örneğin bir yeraltı tren hattına paralel giden boru hattında kaçak akım korozyonu meydana gelebilir. Yeraltı trenlerinde doğru akım kaynağının (+) ucu trene, (-) ucu da raya bağlıdır. Trenin hareketi sırasında akım devesini tamamlayarak ray üzerinden besleme istasyonuna geri döner. Ancak trenin

bulunduğu noktada akımın bir kısmı zemine kaçarak yakında bulunan boru hattına girer. Akımın boru hattına girdiği noktalar katot olur. Bu noktalarda korozyon söz konusu olmaz. Boru üzerinden bir süre akan akım, yeniden zemine girerek oradan trafo istasyonuna geri döner. Korozyon olayı akımın borudan çıktığı bölgelerde görülür.

2.1.16.Mikrobiyolojik korozyon

Mikrobiyolojik korozyon normal korozyon olaylarından farklı yapıda olmayıp, bazı mikro canlıların korozyon reaksiyon hızını artırması şeklinde kendini gösterir. Normal korozyon olayının mevcut olmadığı ortamlarda mikrobiyolojik korozyon olayına nadir rastlanır. Başka nedenlerle meydana gelen korozyon olayları da katılarak korozyon hızını artırıcı etki yapar.

Mikro canlıların gelişmesi sonucu asitler ve sülfürler gibi bazı bileşenler ortaya çıkar. Bu bileşenler korozyon hızını artırıcı olarak rol oynar. Bazı halde mikroplar doğrudan elektrokimyasal reaksiyonlara da katılabilir. Sülfür bileşikler bakteriler tarafından elementel kükürt veya sülfata kadar oksitlenebilir. Bazıları da bunun tersi reaksiyonu gerçekleştirir.

Thiobacillus thio oxidans gibi aerobik bakteriler, her çeşit sülfür bileşiğini ve elementel kükürdü sülfat haline oksitleyebilir. Bu tip bakterilerin faaliyeti için ortamda oksijen bulunması zorunludur. Reaksiyon sonucu kükürt oksitlenerek sülfürik asit haline dönüşür.



Mikrobiyolojik korozyon olayına soğutma suyu sistemlerinde özellikle durgun bölgelerde çok sık rastlanır. Mikrobiyolojik korozyon genellikle tabanda durgun bölgelerde oluşur ve büyük oyuklar meydana getirir.

2.2.Elektrokimyasal Korozyon Teorisi

Korozyon olayı, biri anotta oksidasyon, diğeri katotta redüksiyon şeklinde aynı anda yürüyen iki elektrokimyasal reaksiyondan oluşur. Bu açıdan bakıldığında korozyon olayı kendiliğinden akım üreten bir galvanik pil olarak düşünülebilir. Korozyonun yürümesi için mutlaka iki ayrı metalin bulunması şart değildir. Korozyon, bir metal yalnız başına elektrolit içinde bulunurken de meydana gelebilir. Metal yapısında veya elektrolitte bulunan bazı farklılıklar nedeniyle bir potansiyel farkı oluşabilir. Bunun sonucu olarak metal yüzeyinin bazı bölgeleri katot, bazı bölgeleri de anot olur. Böylece mikro veya makro ölçüde korozyon olayı gerçekleşir. Korozyon olayı metalin oksidasyonu ile anotta meydana gelir. Anotta metal elektron vererek iyon halinde çözeltilmeye geçer [24].

Korozyon tepkimesinin elektrokimyasal yoldan yürüyebilmesi için; potansiyel farkı, elektronik ve elektrolitik iletkenler arasında yük transfer reaksiyonu ve sürekli bir akım iletim yolu koşullarının bir araya gelmesi gerekir. Korozyon tepkimeleri, çoğu metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu veya küçük dış akımların etkisi ile yürüdüğünden bir potansiyel farkı oluşmaktadır. Metal korozyonu ister anodik ister katodik tepkime ile denetlensin, çoğu hallerde hız, yük aktarım basamağı ile sınırlanır. Metal iyonları olduğu zaman elektrik devresi tamamlanarak sürekli bir akım yolu sağlanmış olur [25].

Korozyon olaylarında katotta metalin redüksiyonu yerine, içinde bulunduğu ortam koşullarına bağlı olarak başka çeşit redüksiyon reaksiyonları meydana gelir. Katot reaksiyonu elektrolit ortamının pH derecesine ve elektrolit içinde çözünmüş oksijen konsantrasyonuna bağlıdır. Doğal elektrolitler içinde yürüyen korozyon olaylarında başlıca aşağıdaki iki reaksiyon söz konusu olur:

a) Asidik ortamlarda katot reaksiyonu hidrojen iyonu redüksiyonu ile gerçekleşir.



b) Nötral ve çözünmüş oksijenin bulunduğu ortamlarda katot reaksiyonu su içinde çözünmüş olan oksijenin elektron alarak hidroksit iyonu haline dönüşmesi şeklinde yürür.

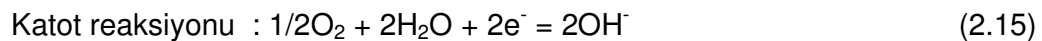


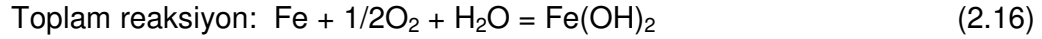
Doğal sular içinde pH genellikle 7'den yüksektir. Bu nedenle doğal sular içindeki korozyon olayı (b)'de olduğu gibi katotta oksijen redüksiyonu ile birlikte yürür. Bu nedenle nötral çözeltiler içinde korozyon olayının yürüyebilmesi için elektrolit içinde mutlaka çözünmüş oksijenin bulunması gerekir. Metal yüzeyinin her bölgesi aynı derecede oksijen almayabilir. Daha fazla oksijen alabilen bölgeler katot, az oksijen alan bölgeler de anot olur. Böylece bu iki bölge arasında konsantrasyon piline benzer şekilde bir korozyon hücresi oluşur. Bu korozyon hücresinin anot olan bölgelerinde metal iyon haline geçerek korozyona uğrar. Katot bölgelerinde yalnızca redüksiyon reaksiyonları meydana geleceğinden korozyon söz konusu olmaz[24].



2.3. Korozyon Hücreleri Ölçümlerinde Elektrokimyasal Teknikler

Yukarıda açıklandığı üzere korozyon olayları korozyon hücresinin anot ve katodunda oksitlenme ve redüklenme reaksiyonlarıyla yürür. Örneğin demirin korozyonu sonucu aşağıdaki reaksiyonlar ile pas oluşur.





Bu reaksiyonların görüldüğü üzere, nötral bir ortamda korozyon olayının yürümesi için mutlaka hem oksijene, hem de oksijene ihtiyaç vardır.

Termodinamik korozyon

Bir kimyasal reaksiyonun kendiliğinden yürüyüp yürümeyeceği termodinamik yöntemlerle kesin olarak belirlenebilir. Termodinamik yasalara göre bir kimyasal reaksiyon ancak serbest entalpi değişimi negatif ($\Delta G < 0$) olduğu zaman kendiliğinden yürüyebilir. O halde belli bir ortamda anot ve katot reaksiyonlarının toplamından oluşan korozyon reaksiyonunun serbest entalpi değişimi hesaplanarak korozyonun meydana gelip gelmeyeceği belirlenebilir. Bunu bir örnek ile açıklayalım. Örneğin demirin, pH = 4 olan (oksijensiz) bir sulu çözelti içinde korozyona uğrayıp uğramayacağını inceleyelim.

Anot reaksiyonu ile demir atomu iki değerli demir iyonu haline geçer.



Pratik olarak korozyonun gerçekleşmesi halinde en az $[\text{Fe}^{+2}] = 10^{-6}$ mol/l demir iyonunun çözeltiye geçmiş olduğu kabul edilebilir. Buna göre nernst denklemi kullanılarak anot potansiyeli hesaplanabilir.

$$E_{\text{anot}} = 0,44 - 0,059/2 \log 10^{-6} = 0,62 \text{ Volt} \quad (2.18)$$

Buradan anot reaksiyonunun serbest enerji değişimi bulunabilir.

$$\Delta G = -nFE = -2 \times 96500 \times 0,62 = -119,7 \text{ kJ/mol} \quad (2.19)$$

Oksijensiz ortamda katot reaksiyonu hidrojen çıkışı şeklinde yürür.



Katot potansiyeli ve katodik reaksiyonunun serbest entalpi değişimi şöyledir.

$$E = 0 - 0,059 / 2 \log 1 / (10^{-4})^2 = -0,236 \text{ Volt} \quad (2.21)$$

$$\Delta G = -nFE = -2 \times 96500 (-0,236) = 45,5 \text{ kJ/mol} \quad (2.22)$$

Toplam korozyon reaksiyonu anot ve katot reaksiyonlarının toplamından oluşur. Bu reaksiyonun serbest enerji değişimi hesaplanırsa,

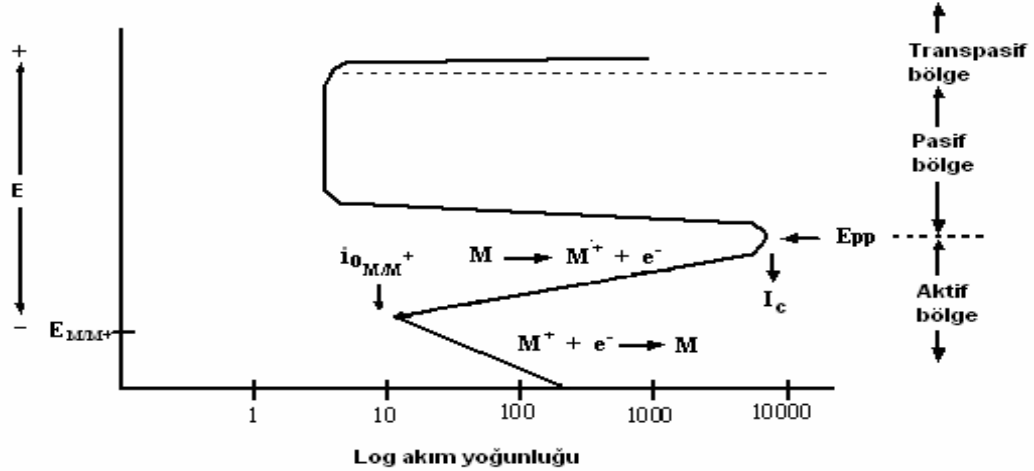
$$\Delta G_{\text{korozyon}} = \Delta G_{\text{anot}} + \Delta G_{\text{katot}} \quad (2.23)$$

$$\Delta G_{\text{korozyon}} = -119,7 + 45,5 = -74,2 \text{ kJ/mol} \quad (2.24)$$

Bulunur. Bu sonuç, $\Delta G < 0$ olduğu için demirin pH = 4 olan oksijensiz bir sulu çözelti içinde korozyona uğrayabileceğini göstermektedir. Ancak termodinamik olarak korozyon hızı hakkında bir fikir edinebilmek mümkün değildir. Korozyon hızı ancak reaksiyon kinetiği incelenerek anlaşılabilir. Örneğin pasifleşme nedeniyle korozyon hızı pratikte önemsiz sayılacak kadar küçük olabilir. Bu durumda korozyon pratik olarak bir tehlike yaratmayabilir. Korozyon reaksiyonunun serbest entalpi değişiminin pozitif olması halinde (ΔG) korozyon olayının meydana gelmeyeceği kesin olarak söylenebilir [24].

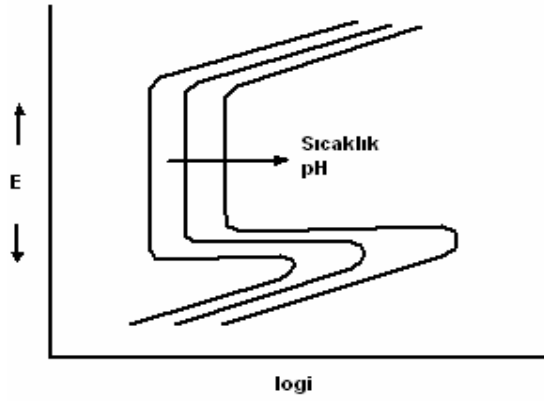
2.4. Pasifleşme

Pasifleşme özelliği olan bir metal anodik olarak polarize edilirse, Şekil 2.6'da görülen biçimde polarizasyon eğrileri elde edilir.



Şekil 2.6. Pasifleşme özelliği olan bir metalin anodik polarizasyon eğrisi

Şekil 2.6'da, havası giderilmiş bir asit çözeltisi içinde tipik bir polarizasyon eğrisi şematik olarak verilmektedir. Şekilden görüldüğü üzere, başlangıçta potansiyel arttırıldıkça korozyon hızı da artar. Bu bölge aktif bölge olarak tanımlanır. Metalin pasifleşme potansiyeli olan (E_{pp}) değerine erişildiğinde, pasifleşme başlar ve bu noktadan sonra potansiyelin hafif bir artışı ile korozyon hızında ani bir düşme gözlenir. Korozyon hızı bir anda binde bir veya daha fazla düşer ve korozyon hızı (i_{pas}) değerini alır. Pasif hale erişildikten sonra, potansiyel anodik yönde artırılmaya devam edilirse, korozyon hızının değişmediği görülür. Bu durum metal yüzeyinde oluşan pasif tabaka kırılıncaya kadar devam eder. Metal korozyon hızının sabit kaldığı bu bölge pasif bölge olarak tanımlanır. Potansiyel belli bir değere erişince pasif film kırılarak bozulur. Pasif bölgenin büyüklüğü metalin cinsine ve içinde bulunduğu ortam koşullarına göre değişir. Asitlik ve sıcaklık arttıkça pasif bölge gittikçe daralır (Şekil 2.7). Buna karşılık pasif bölgenin korozyon hızında (i_{pas}) artış olur [24].



Şekil 2.7. pH değeri ve sıcaklığın pasif bölge üzerine etkisi

2.5. Polarizasyon eğrileri

Eğer bir metal kendi iyonlarını içeren bir çözelti içine daldırılırsa oksidasyon reaksiyonu ile ters yöndeki metal iyonlarının redüksiyon reaksiyonu bir denge haline gelir.



Denge halinde her iki yöne doğru olan elektron değişimi hızı birbirine eşittir. Bu durumda oksidasyon ve redüksiyon akım yoğunlukları da eşittir.

$$i_a = i_c = i_0 \quad (2.26)$$

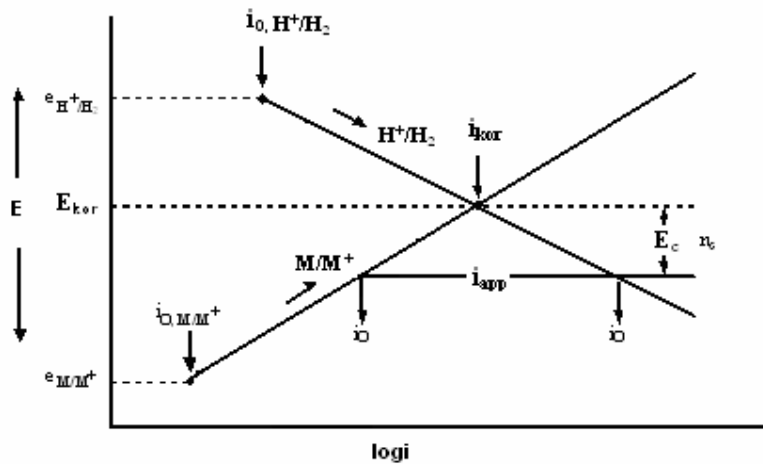
(i_0) akım yoğunluğuna denge akım yoğunluğu adı verilir. Denge halinde ölçülen E_0 potansiyeline de denge potansiyeli denir.

Eğer elektroda bir (i) dış akımı uygulanacak olursa bu durumda $i_a = i_c$ eşitliği bozulur. Devreden geçen net akım bu iki arasındaki farka eşit olur. Bu durumda elektrot potansiyeli de, hiç akım geçmediği (E_0) değerinden farklı bir

(E_i) değerini alır. Akım geçerken elektrot potansiyelinde meydana gelen değişime polarizasyon denir ve (η) ile ifade edilir.

$$\eta = E_i - E_0 \quad (2.27)$$

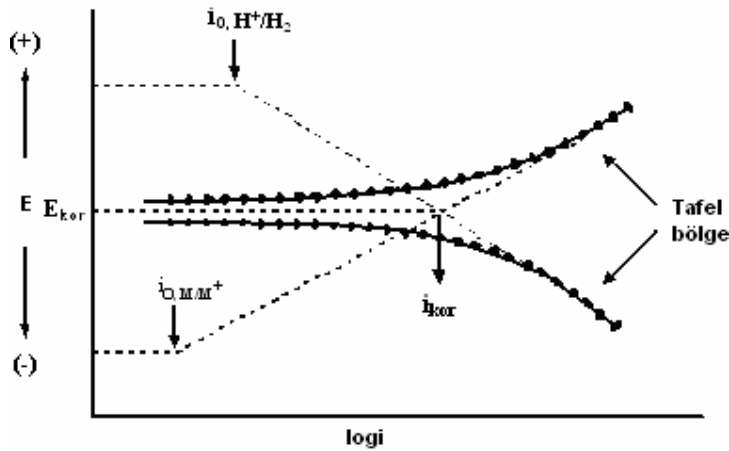
Korozyona uğrayan Bir elektrotta metalin anodik reaksiyonu ile katot reaksiyonu, örneğin hidrojen iyonu redüksiyon reaksiyonu (veya oksijen redüksiyonu reaksiyonu) bir dengeya oluşur. Böylece elektrot yüzeyinde biri anodik diğeri katodik iki farklı reaksiyonun dengesi ile oluşan bir karma potansiyel, yani korozyon potansiyeli oluşur. Böyle korozyona uğrayan ve denge halinde buluna bir elektroda dıştan bir akım uygulanması halinde elektrot potansiyelinde meydana gelen değişimler Şekil 2.8'de şematik olarak görülmektedir [24].



Şekil 2.8. Bir elektroda dış akım uygulanması halinde anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin oluşması

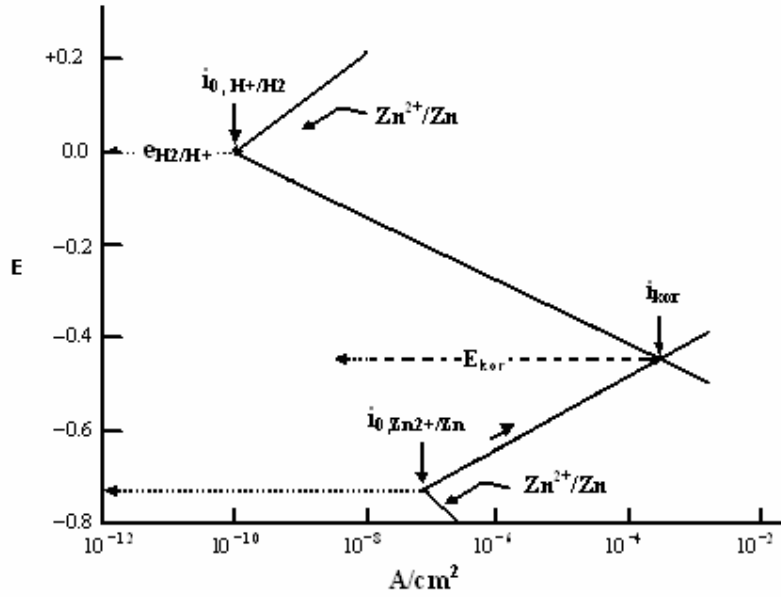
Denge halinde bulunan bir elektroda anodik yönde akım uygulandığında anot potansiyeli pozitif yönde artış gösterir. Katodik yönde akım uygulanması

halinde elektrot potansiyeli pozitif yöne doğru kayar. Uygulanan dış akım yoğunluğunun logaritması ile potansiyel değişimleri (polarizasyonlar) grafiğe alınırsa, Şekil 2.9'de verilen eğriler elde edilir. Şekil 2.9'de görüldüğü gibi, (E-log*i*) polarizasyon eğrilerinde, uygulanan dış akım belli bir değere ulaştıktan sonra polarizasyon lineer hale gelmektedir. Aşırı gerilim ile uygulanan dış akımın logaritmasının lineer olarak değiştiği bu bölgelere Tafel bölgesi denir. Bu bölgede tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilerek korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır.



Şekil 2.9. Anodik ve katodik polarizasyon (E-log*i*) eğrileri

Yukarıda açıklandığı üzere, korozyona uğrayan bir elektrotta anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda yürürler. Bu durumda elektrot potansiyeli bir karma potansiyel değerine (E_{kor} : korozyon potansiyeli) erişir. Bu potansiyele karşı gelen akıma da korozyon akımı (i_{kor}) denir. Örneğin çinkonun asidik ortamdaki korozyonunda çinko elektrodun anodik reaksiyonu ile, hidrojen elektrodun katodik reaksiyonu birlikte yürür. Şekil 2.10'de görüldüğü gibi, bu iki polarizasyon eğrisinin kesim noktasında bir korozyon potansiyeli oluşur. Çinkonun açık devre potansiyeli -0,76 Volt ve hidrojen elektrodun denge potansiyeli 0 Volt olduğu halde, asidik ortamda korozyon potansiyeli -0,45 Volt'tur [24].



Şekil 2.10. Bir korozyon hücresinde karma potansiyelin oluşması

2.5.1. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri

Korozyona uğrayan bir elektroda uygulanan bir dış akım yoğunluğu ile elektrotlarda meydana gelen (η) aşırı gerilimi arasında teorik olarak aşağıdaki şekilde bir bağıntı vardır.

$$i = i_0 [\exp (1-\beta) F \eta / RT - \exp (-\beta F \eta) / RT] \quad (2.28)$$

Bu bağıntı aşırı gerilimin çok küçük ve çok büyük değerleri için bazı kabuller yapılarak basitleştirilebilir.

Eğer elektrotlardaki aşırı gerilim $\eta > 50$ mV ise, bu durumda yukarda verilen denklemin ikinci terimi, birincinin yanında çok küçük kalacağından ihmal edilebilir.

$$\eta > +50 \text{ mV ise,} \quad (2.29)$$

$$i = i_0 \exp (1-\beta) F\eta / RT \quad (2.30)$$

$$\text{veya } \eta > -50 \text{ mV ise, } i = i_0 \exp (-\beta\eta F/RT) \quad (2.31)$$

elde edilir. Bu denklemin her iki yanının logaritması alınarak,

$$\ln i = \ln i_0 + (1-\beta)F\eta / RT \quad (2.32)$$

ve (η) aşırı gerilim değeri,

$$\eta = [-RT \ln i_0 / (1-\beta)F] + [RT \ln i_0 / (1-\beta)F] \quad (2.33)$$

elde edilir. Bu denklemde yalnız (η) ve (i) değişkendir. Sabit değerler (a) ve (b) ile gösterilirse denklem aşağıdaki şekli alır.

$$\eta = a + b \ln i \quad (2.34)$$

Bu denklem Tafel denklemi olarak bilinir. Buna göre, yüksek aşırı gerilim değerlerinde, uygulanan dış akımın logaritması ile aşırı gerilim arasında lineer bir bağıntı vardır.

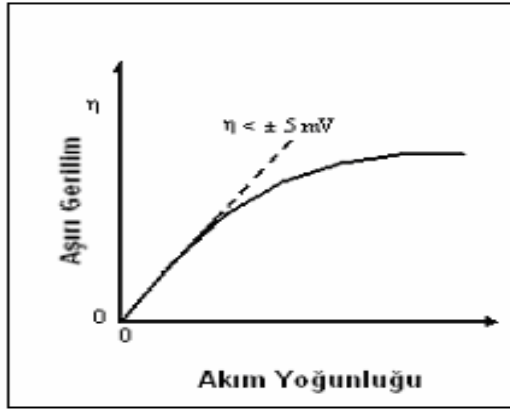
Aşırı gerilimin $\eta < 5 \text{ mV}$ olması halinde, akım yoğunluğu ile aşırı gerilim arasında yazılmış olan genel denklemde bulunan üstel terimler Mc Laurin serisine göre açılıp yalnız ilk iki terimi alınarak, (η) çok küçük olduğundan diğer terimler ihmal edilebilir.

$$i = i_0 F\eta / RT \quad (2.35)$$

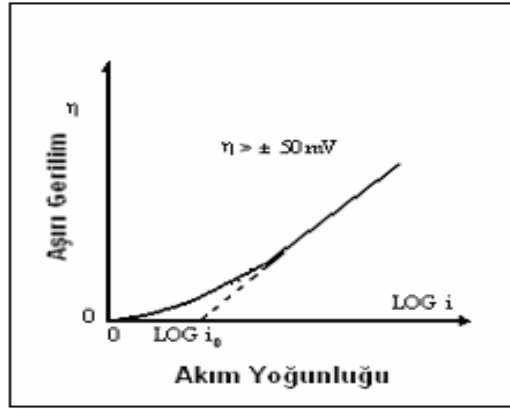
ve (η) aşırı gerilimi ile akım yoğunluğu arasında,

$$\eta = RTi / i_0 F \quad (2.36)$$

bağıntısı elde edilir. Bu durumda da aşırı gerilimin akım yoğunluğuna göre lineer olarak değiştiği görülür (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Küçük aşırı gerilimler



Şekil 2.12. Büyük aşırı gerilimler

Başlangıçta uygulanan dış akım yoğunluğu çok küçükken ,aşırı gerilim değerleri de çok küçüktür. Bu bölgede (korozyon potansiyeli civarında) akım yoğunluğu (i) ile aşırı geriliminin (η) lineer olarak değiştiği görülür. Uygulana dış akım belli bir değere eriştikten sonra , polarizasyon eğrisinde belirgin bir kırılma olur ve bu noktadan sonra aşırı gerilim ile uygulanan dış akımın logaritması lineer bir değişim gösterir. Bu bölge Tafel Bölgesi olarak bilinir. Tafel bölgesinin başlamış olduğu noktanın potansiyeli ve Tafel doğrusunun eğimi korozyon açısından büyük önem taşır.

Tafel bölgesinin deneysel olarak belirlenmesinde pratikte bazı zorluklarla karşılaşılır. Bazı ortamlarda uzun bir tafel bölgesi elde edilemez. Uygulanan

dış akım yaklaşık 10 kat artırıldığında Tafel doğrusu artık lineer halden sapabilir. Çok yüksek akım yoğunluklarında konsantrasyon polarizasyonu da etkili olmaya başlar. Bu bölgede ölçülen aşırı gerilim değerleri gerçek değerden daha büyük bulunur. Elektrolit direnci azaltılarak ve çözelti karıştırılarak konsantrasyon polarizasyonunun etkisi azaltılabilir. Böylece daha uzun bir Tafel bölgesi elde edebilmek mümkün olur [24].

Moon ve arkadaşları , katodik polarizasyonun saf alüminyumun sulu çözeltilerdeki korozyonuna etkisini incelemişlerdir. Katodik polarizasyonun saf alüminyumun çözülmesine yalnızca nötr çözeltide yardım ettiği gözlemlenmiştir. Ayrıca saf alüminyum örneğin aşındırılmasından ve numune üzerindeki katodik polarizasyondan sonra elde edilen açık devre potansiyel ölçümlerinden, oksit filmlerin numune üzerinde kendi kendine oluştuğu ve sulu çözeltide tüm pH aralıklarında katodik polarizasyon altında var olduğu bulunmuştur. Deneysel sonuçlara dayanarak saf alüminyumdaki katodik korozyonun oksit filmin oksit / elektrolit ara yüzündeki kimyasal çözülümü ve alüminyum / oksit ara yüzündeki anlık oksit film oluşumu ile sürdüğü ileri sürülmektedir [26].

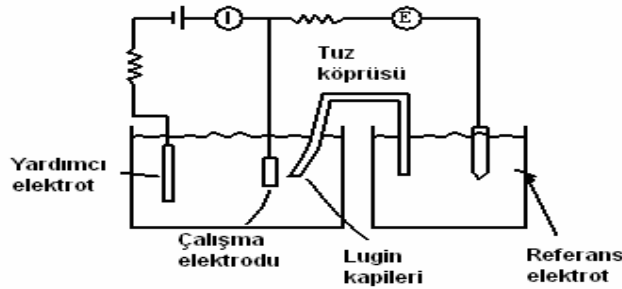
2.6. Korozyon Hızının Ölçümü

Korozyon hızı çeşitli yöntemler ile tayin edilebilir. Başlangıçta korozyon hızı yalnızca ağırlık kaybı yöntemi ile tayin edilmekteydi. Bu yöntemde korozyon hızı ölçülecek olan metal , korozi ortam içinde belli süre bekletilerek , bu süre içinde meydana gelen ağırlık kaybı tartılarak tayin edilmektedir. Sonuç birim yüzeyde ve birim zamanda meydana gelen kütle kaybı örneğin , ($mdd = mg / dm^2.gün$) olarak verilmektedir. Korozyon hızının tayininde günümüzde de kullanılmakta olan bu yöntemin başlıca iki sakıncası vardır. Ağırlık kaybı yöntemi ile duyarlı bir korozyon hızı tayininde çok uzun bir zamana ihtiyaç duyulmaktadır. Diğer taraftan elde edilen korozyon hızı değerleri o andaki korozyon hızını değil , başlangıçtan itibaren geçen uzun bir zaman diliminin ortalamasını vermektedir.

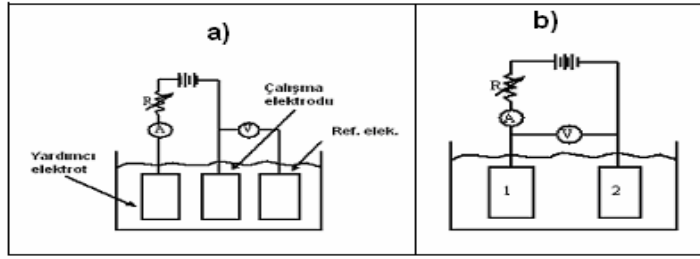
Son zamanlarda elektrokimyasal tekniklerin gelişmesi ile birlikte korozyon hızı tayininde polarizasyon eğrileri kullanılmaya başlanmıştır. Galvanostatik veya potansiyostatik ölçümlerle elde edilen polarizasyon eğrileri değerlendirilerek Tafel ekstrapolasyonu veya lineer polarizasyon yöntemleri kullanılarak korozyon hızları çok kısa sürede tayin edilebilmektedir.

2.6.1.Galvanostatik yöntem

Galvanostatik yöntem biri üç elektrot , diğeri iki elektrot yöntemi olmak üzere iki şekilde uygulanmaktadır (Şekil 2.13). Üç elektrot yönteminde biri çalışma elektrodu, biri yardımcı elektrot ve biri de referans elektrot olmak üzere üç elektrot bulunur (Şekil 2.14). İncelenmekte olan elektroda inert bir yardımcı elektrot ile anodik veya katodik yönde sabit bir dış akım uygulanır. Bu akım altında belli bir süre beklenerek elektrot potansiyeli referans elektroda karşı ölçülür. Daha sonra değişken bir reosta ile uygulana akım yoğunluğu değiştirilerek elektrot potansiyeli yeniden ölçülür.



Şekil 2.13. Galvanostatik yöntem



(a)

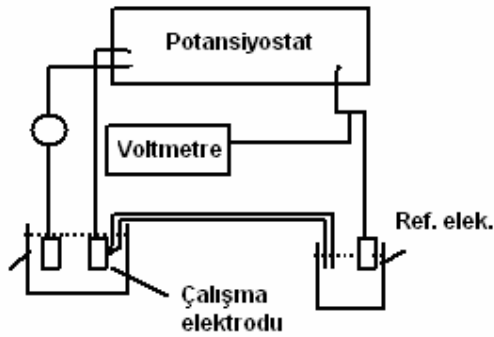
(b)

Şekil 2.14. Galvanostatik yöntemde sistemler a) Üç elektrotlu b) İki elektrotlu

İki elektrot yönteminde birbirinin aynı olan iki çalışma elektrodu kullanılır. Bu yöntemde referans elektrot bulunmaz (Şekil 2.14).

2.6.2. Potansiyostatik yöntem

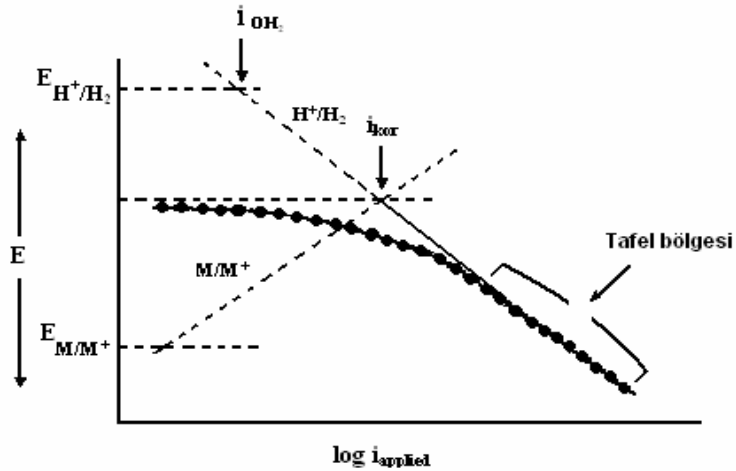
Bu yöntemde incelenen elektrodun potansiyeli bir potansiyostat yardımı ile belli bir değerde sabit tutularak bu potansiyele karşı gelen akım yoğunluğu ölçülür. Daha sonra bir potansiyelde ölçüm tekrarlanır. Şekil 2,15'deki potansiyostatın burada görevi uygulanan dış akımı ayarlayarak elektrot potansiyelinin ölçüm süresince sabit kalmasını sağlamaktır.



Şekil 2.15. Potansiyostatik yöntem

2.6.3. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının tayini

Deneysel olarak elde edilen polarizasyon eğrileri, metalin söz konusu olan elektrolit içindeki korozyon hızının belirlenmesinde kullanılabilir. Şekil 2.16'da görüldüğü gibi katodik polarizasyon eğrisinin tafel lineer bölgesi korozyon potansiyeline ekstrapole edilerek kesim noktasındaki akım yoğunluğu (korozyon hızı) elde edilebilir.

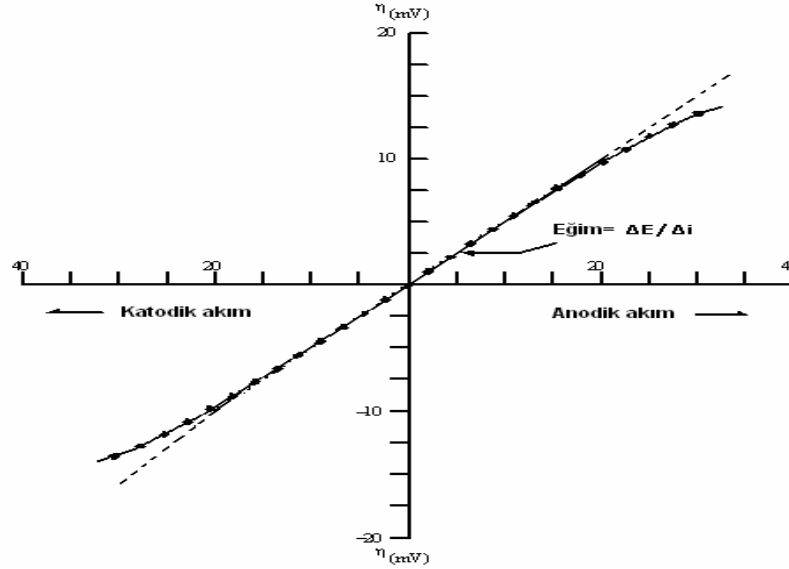


Şekil 2.16. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi

Katodik polarizasyon eğrilerine benzer şekilde, anodik bir yönde bir dış akım yoğunluğu uygulayarak anodik polarizasyon eğrileri elde edilebilir. Bu durumda elektrot potansiyeli korozyon potansiyelinden itibaren pozitif yönde sapar. Uygulana dış akım yoğunluğuna bağlı olarak anodik reaksiyon hızı artarken katodik reaksiyon gittikçe geriler. Uygulanan dış akım yoğunluğu $i_{app} = i_a - i_c$ şeklinde ifade edilir. Teorik olarak polarizasyon eğrilerinde de aynen katodik polarizasyon eğrileri her zaman ideal hale uygun biçim göstermeyebilir. Bu sakıncalar nedeniyle korozyon hızının tafel ekstrapolasyon yöntemi ile tayininde genellikle katodik polarizasyon eğrilerinin kullanılması tercih edilir.

2.6.4. Lineer polarizasyon yöntemi ile korozyon hızının tayini

Polarizasyon eğrileri korozyon potansiyelinin ± 10 mV civarında, uygulanan dış akım yoğunluğu ve aşırı gerilim arasında lineer bir değişim gösterir.



Şekil 2.17. Korozyon potansiyeli yakınında oluşan lineer polarizasyon yöntemi

Polarizasyon eğrilerinin lineer bölgedeki eğimine $R_p = (\Delta E / \Delta i_{app})$ polarizasyon direnci denir. Deneysel olarak tayin edilen bu direnç korozyon hızının hesaplanmasında kullanılabilir. Bu amaçla Stern ve Geary tarafından bulunan aşağıdaki denklem kullanılır [24].

$$i_{cor} = \beta_a \beta_c / 2,3 R_p(\beta_a + \beta_c) \quad (2.37)$$

Stern – Geary denklemindeki β_a ve β_c sabitleri anodik ve katodik tafel sabitleridir ve deneysel olarak tayin edilir.

2.6.5. Elektrokimyasal gürültü ölçme tekniği

Açık devre koşullarında korozyona uğrayan elektrodun akım veya potansiyelinde titreşim şeklinde kendiliğinden olan değişimler çok iyi bilinen ve kolayca gözlenebilen bir olaydır. Akım ve potansiyeldeki bu değişimler, çukur korozyonunun başlaması ve ilerlemesi, aktif halden pasif hale geçiş gibi bazı elektrokimyasal olaylar hakkında bilgi verebilmektedir. Elektrokimyasal sistemlerde kendiliğinden olan bu titreşimlerin incelenmesi ile gerçekleştirilen teknik, elektrokimyasal gürültü tekniği olarak adlandırılmaktadır [27].

Elektrokimyasal gürültü ölçümü üzerine yapılan çalışmalar Iverson'nun yapmış olduğu çalışmalara dayanmaktadır. Iverson, platin, altın, magnezyum, demir, yumuşak çelik ve çinko gibi çeşitli elektrotların kendileriyle galvanik eşleştirme yapıldıklarında aralarında ölçülen potansiyellerin titreşimli olduğunu bulmuştur. Alüminyum ve magnezyumda 100 mV'dan daha büyük genlikli ve frekansı 1-2 Hz olan titreşimli ölçümler elde edilmiştir. Demir, çelik ve çinko ise genliği 50-60 mV arasında değişen, frekansı 0,2-0,6 Hz olan titreşimler vermektedir. İki platin elektrot arasındaki potansiyelde titreşimli olmakla beraber, genliği korozyona uğrayan elektrotlarla karşılaştırıldığında ihmal edilebilecek kadar küçük olmaktadır [27].

Elektrokimyasal gürültü ölçme tekniğinde oluşan titreşimlerin nedeni Iverson'a göre, elektrotların korozyonu sırasında anodik ve katodik reaksiyonların lokal olarak farklı yerlerde meydana gelmesi sonucu yüzeydeki farklı bölgelerin farklı elektrik yükü ile yüklenmesidir. Farklı yüke sahip bölgeler arasında yük geçişinin olması, potansiyel veya galvanik akımda titreşimlere neden olmaktadır [27].

2.7. Empedans Ölçmeleri yardımıyla korozyon hızının bulunması

Son senelerde korozyon hızını ölçmek için empedans ölçümleri kullanılmaktadır. Bu tekniğin temel kavramlarının anlaşılması biraz zordur. Matematiksel ve elektrokimyasal analizler için pek çok makale yazılmıştır. Aşağıda kullanılacak bu teknik ve sonuçların nasıl yorumlanacağı basit olarak açıklanmıştır.

Bir elektro kimyasal ara faz (Elektrot/elektrolit) da korozyon reaksiyonunun olduğunu düşünelim. Bu arafaz ,direnç, kapasite ve indüktans gibi pasif devre elemanlarından ibaret gibi düşünülebilir. Bu devreye bir alternatif voltaj uygulanırsa sonuçta devreden geçen akım ohm kanunu kullanılarak

$$V=RI \quad (2.38)$$

Şeklinde yazılabilir. Ancak buradaki R direnci yerine, ele aldığımız sistemin eşdeğer devresinin, X , reaktansı alınmalıdır.

$$V_p= i_p \cdot X \quad (2.39)$$

Bir kapasitenin veya bir indüktansın reaktansı değişik şekillerde ifade edilebilir. En iyi ifade şekli bu büyüklükleri kompleks sayı halinde göstermektir, $j=\sqrt{-1}$;

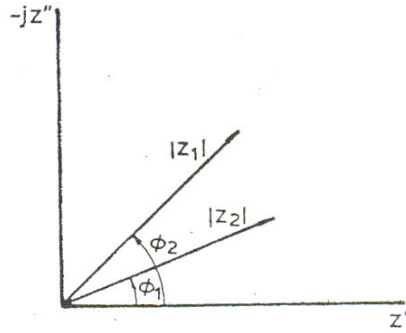
$$X_R=R \quad (2.40)$$

$$X_C=\frac{1}{j\omega C} \quad (2.41)$$

$$X_L=j\omega L \quad (2.42)$$

Burada ω =açısal frekans($\omega=2\pi f$), R=direnç, C=kapasitans, L=indüktanstır.

Bu gösteriliş şekli herhangi bir ac devresinin empedansını Arjand diyagramı şeklinde göstermeyi mümkün kılar. Bu diyagramda empedansın reel kısmı yatay eksen ve imajiner kısmı düşey eksen alınır(Şekil 2.18).



Şekil 2.18. Z_1 ve Z_2 empedans vektörlerini gösteren Arjand diyagramı. Z , empedansı.

Bir empedans iki şekilde tanımlanabilir. Birincisi $|Z|$ değeri ve ϕ açısı , ikincisi reel Z' ve imajiner Z'' bileşenlerini belirterek yapılır. Bu iki gösteriliş şekli de birbirine eşdeğerdir.

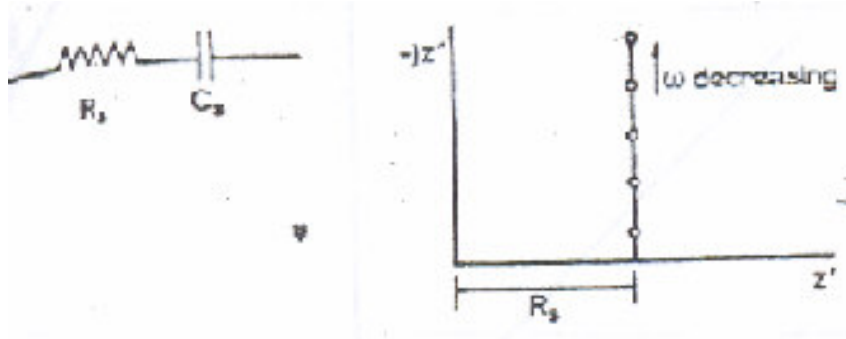
Çünkü $Z' = Z \cos \phi$ ve $Z'' = Z \sin \phi$ dir. Ayrıca kompleks sayı şeklinde

$$Z = Z' + jZ'' \quad (2.43)$$

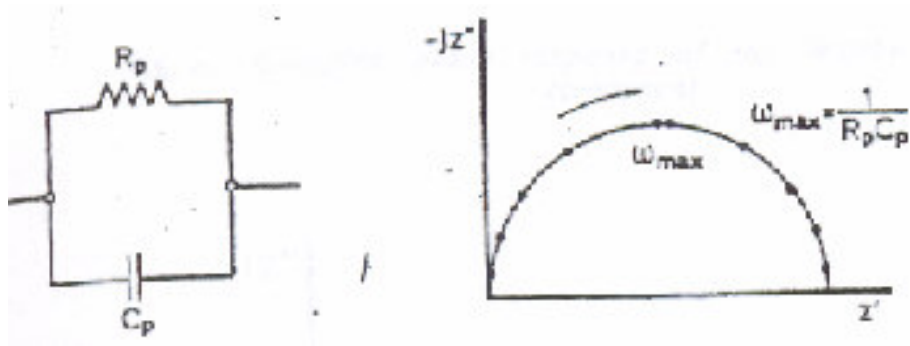
İfadesi ile gösterilebilir.

Yukarıda verilen reaktans ifadeleri açısal frekans, ω , içerdiğinden reaktif eleman içeren bir devrenin faz açısı ve empedans vektörü ω değiştikçe değişir. Frekansla bu değişim en iyi Nyquist diyagramı şeklinde gösterilebilir. Bu diyagram Argand diyagramının frekansla değişimini gösteren genişletilmiş halidir. Nyquist diyagramdaki noktalar setindeki her bir nokta o frekanstaki empedans vektörünün büyüklüğünü ve yönünü gösterir.

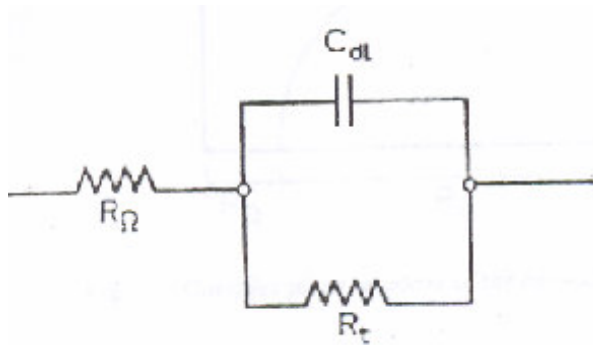
Bir devrenin empedans cevabının nasıl olduğunu anlamak için devrelerin Nyquist diyagramlarını inceleyelim.



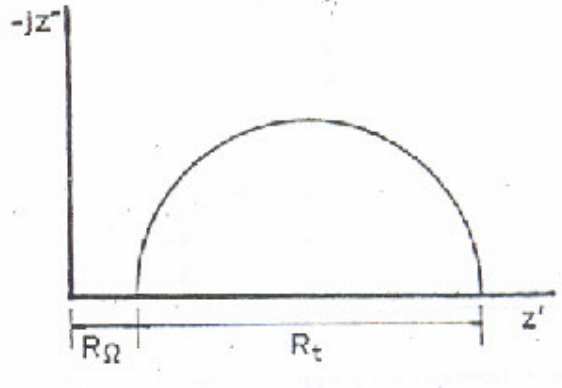
Şekil 2.19 Seri bağlı direnç kapasite ve kompleks düzlem cevabı.



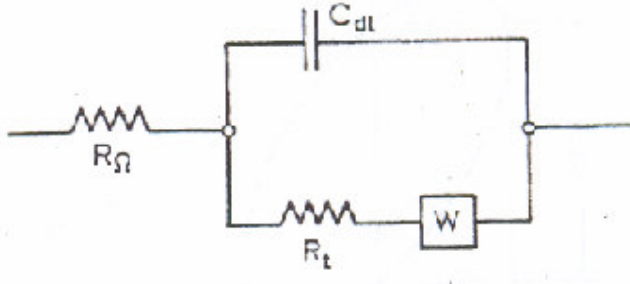
Şekil 2.20 Seri bağlı kapasite direnç ve kompleks düzlem cevabı.



Şekil 2.21. Basit Randles devresi.



Şekil 2.22.deki devrenin kompleks düzlem cevabı



Şekil 2.23. Warburg empedans bileşenleri içeren eşdeğer devre.

Reaktif elemanların seri bağlı olması durumunda matematiksel olarak admittansi Y , tanımlamak daha uygundur. Admittans modulu $|Y| = 1/|Z|$ ve faz açısı φ dir. Burada impedans şekillerinden bahsedilecektir. Özetlersek , empedans bir devrenin alternatif sinyale gösterdiği dirençtir. Normal dirençten farkı sadece büyüklüğü değil aynı zamanda faz açısı nedeniyle yönü de değişir.

Bir elektrokimyasal hücrenin ac akım veya voltajına verdiği cevabı analiz edebilmek için düşünülen hücrenin verdiği cevabı verebilecek elemanlardan oluşan bir devre tasarlamak gerekir. Randles tarafından önerilen devre pek çok elektrokimyasal hücre için kullanılmıştır. Resistans R_Ω çözelti ve

korozyona uğrayan elektrot film direncini, paralel bağlı R_t ve C_{dl} korozyona ait kapasite ve direnci göstermektedir. C_{dl} adsorbe iyon ve su moleküllerinin oluşturduğu çift tabakanın kapasitesi, R_t yük transfer direncidir. R_t korozyon reaksiyonun hızı ile ilgili bir büyüklüktür. Yüzeydeki elektron transferinin bir ölçüsüdür. Aktivasyon kontrollü sistemlerde bu değer lineer polarizasyon direncini ölçme tekniği ile ölçülür. $R_t = R_p$ alınabilir. Bu değer Stern- Geary eşitliğini kullanarak korozyon akım yoğunluğunu, i_{corr} , hesaplamakta kullanılabilir.

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_t} \quad \text{veya} \quad i_{corr} = \frac{sabit}{R_t} \quad (2.44)$$

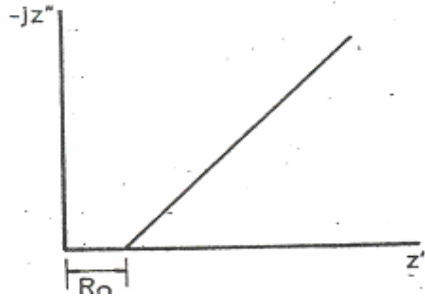
Pratikte R_t ve C_{dl} non-lineer elemanlardır. Yani büyüklükleri uygulanan voltaja bağlıdır. Hücrenin yarı kararlı denge durumunu bozmadan bu değerleri bulabilmek için devreye 10-20 mV genlikli (lineer polarizasyon tekniğindeki gibi) bir sinyal uygulanır. Nyquist diyagramı biçiminde sistem cevabı Şekil 4 de görülüyor. Yatay eksen(apsis) hücre empedansının reel kısmını yani resistif kısmını ve düşey eksen(ordinat) imajiner kısmı yani kapasitif bileşeni verir. 10kHz'den daha büyük frekanslarda C_{dl} kapasitesi çok kolay iletir. R_t kısa devre olur. Sadece çözelti ve film direnci R_Ω kalır. Bu nokta yarım dairenin son kesim noktasıdır. Frekans azaldıkça C_{dl} daha ve daha az iletir. Sistem cevabı yarım daireye uygun şekilde değişir. Çok düşük frekanslarda veya dc sinyalinde kapasite artık akım iletemez. Hücre empedansı $R_\Omega + R_t$ olur. Bu yarım dairenin sağ kesim noktasından bulunur.

Pratikte yukarıdaki durumla nadiren karşılaşılır. Konsantrasyon polarizasyonu korozyon hızını belirleyebilir. Böyle durumları açıklayabilmek için yukarıdaki Randles devresine R_t ye seri bağlı, W , Warburg empedansı eklenir

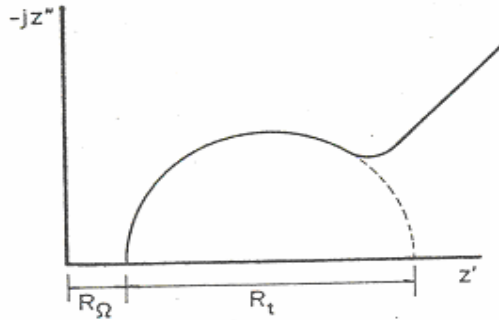
Warburg empedansı olayın konsantrasyon ve difüzyonla ilgili kısmını açıklar. Kompleks sayı şeklinde gösterimi

$$W = \frac{\sigma}{\sqrt{w}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{w}} \quad (2.45)$$

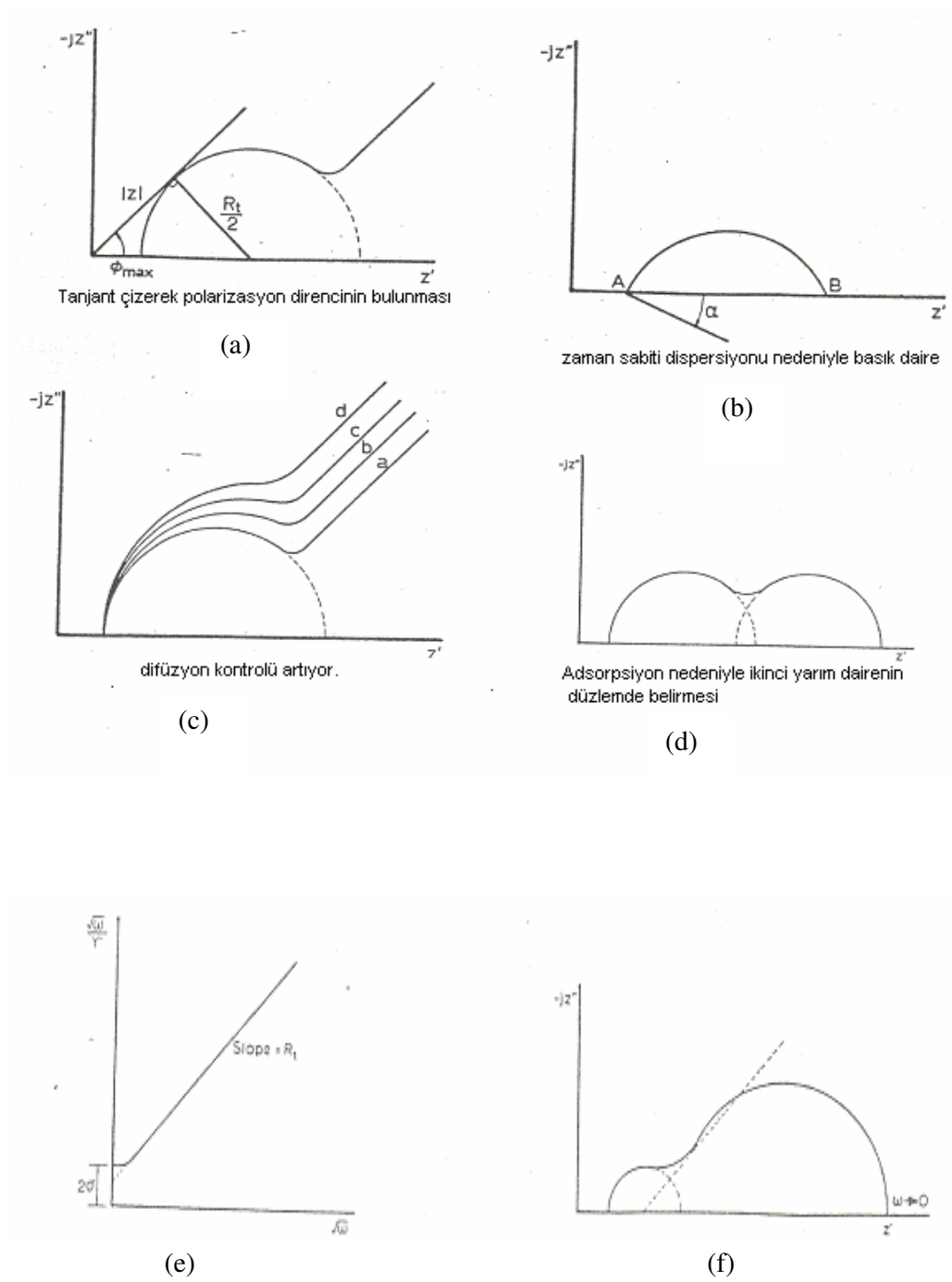
Bu bağıntı da Warburg empedansının reel ve imajiner kısımlarının eşit olduğu ve $1/\sqrt{w}$ ile lineer değiştiği görülüyor. Bu empedansın Nyquist diyagramı eğimi 45° olan bir doğru verir. Yüksek frekansta $1/\sqrt{w}$ küçük olduğundan Warburg empedansı gösteren iyon difüzyonu ile ilgili kısım düşük frekans bölgesinde elde edilir. Sistemin tüm cevabı Şekil 2.24 de gösterilmiştir.



Şekil 2.24. Warburg empedans bileşeninin kompleks düzlem cevabı.



Şekil 2.25. Şekil 21 deki devrenin kompleks düzlem cevabı

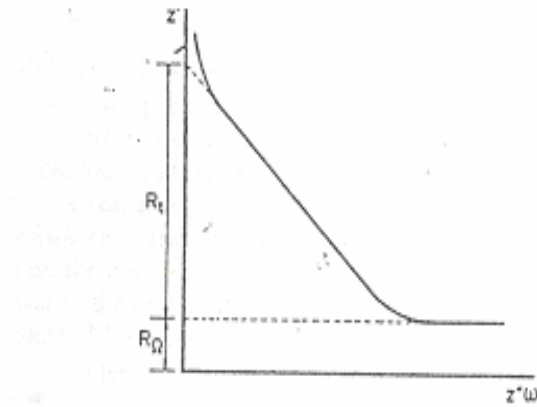


Şekil 2.26. Grafiklerin yorumlanması a) tanjant çizerek polarizasyon direncinin bulunması b) zaman sabiti dispersiyonu nedeniyle basık daire c) difüzyon kontrolü artıyor d) adsorpsiyon nedeniyle ikinci yarım dairenin düzlemde belirmesi

Yorum için en tanınmış yol daha önce söylenen Nyquist grafiğidir. En basit halde diyagram bir yarım dairedir. Yüksek frekansta kesim çözelti direncini verir yük transfer direnci yarım daireden bulunur.

Daha önce söylendiği gibi difüzyon kontrolü yarım daireyi bozar. R_t , Cdl ve σ nin bağıl değerleri Warburg empedansının yarım daireyi ne ölçüde bozacağını belirler. Uygun koşullarda yarım daireyi tamamlayarak R_t yi bulabiliriz. (c ved) hallerinde R_t bulunamaz.

Şekil 11 deki ($Z''w$) ile Z' değişiminden yararlanılarak ta R_t bulunabilir. Veya



Şekil 2.27. R_t ve R_{ohm} değerlerinin bulunması

(w) ile $\sqrt{w}/Y'$ değişiminden yararlanılır. Burada Y' gerçek admittanstır.

Burada basit haller verilmiştir. Daha karışık durumlar söz konusu olabilir. Örneğin zaman sabiti dispersiyonu, adsorpsiyon ve difüzyonun sınırlanması gibi..

Elektrot yüzeyindeki homojen olmayan bir yapı zaman sabiti dispersiyonuna neden olabilir. Yarım daire basılabilir. Bu halde yük transfer direnci AB keseni ile verilir. Adsorpsiyon etkileri ikinci bir yarım daire verir. Yük transfer direnci yine yüksek frekans bölgesindeki yarım daireden bulunur. Bazı hallerde iki

olay etkileşerek iki yarım daire birbiri ile birleşir. Hücrenin belli bir dc direnci olduğundan Warburg empedansının reel eksenle kesişmemesi bir paradoks gibi görülüyor. Gerçekte düşük frekans bölgesinde Warburg empedansı reel eksene doğru eğilmektedir. Bu etkilerin hepsi birlikte olurlar ve analizi zorlaştırırlar. Böyle durumlarda bilgisayarla uyarlanmış analizler yapmak gerekir[28]

2.8.Korozyon İnhibitörleri.

Metalik korozyon reaksiyonları, o kadar geniştir ki basit bir mekanizma bütün olayları açıklayamaz. Genellikle metallerin korozyonu sulu ortamda, elektrokimyasal işlem ile olur. Bu işlemler metal yüzeyinde ve/veya metal – çözelti ara yüzeyinde cereyan ederler

Korozyon reaksiyonu basitçe şöyle gösterilebilir:



Birçok metalin doğasında bulunan termodinamik kararsızlık (altın, platin, iridyum ve paladyum hariç) veya dışarıdaki elektrik akımının boşa gitmesi sonucunda ortaya çıkan korozyon reaksiyonundan dolayı, serbest enerjideki değişiklik, koşula uygundur. Metallerin korozyonu anodik veya katodik reaksiyon tarafından kontrol edilmesine rağmen, hız, çoğu durumlarda ilk transfer basamağı tarafından sınırlandırılmıştır. (2.46) ve (2.47) reaksiyonları yükseltgenme ve indirgenme olarak ayrı ayrı düşünülürse; bunlar yük transfer reaksiyonlarıdır. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları olur. Elektrik devresini sağlamak için, çözelti boyunca iletken bir ortam oluşturan elektrolit içindeki metal iyonları yükünü verdiği zaman koşulda sağlanmış olur. Bir korozyon reaksiyonu için, bütün diğer gerekli koşullar sağlandığında, reaksiyona giren yerler arasındaki serbest enerji farkından dolayı, anodik ve

katodik reaksiyonlar meydana gelir. Bu hal, bir parça demirin bir kısmının tuzlu su içerisine batırıldığında, ortaya çıkan korozyon durumu ile anlatılabilir. Şöyleki, bu örnekte gaz – sıvı ara yüzeyindeki bölgeler ve tuzlu su içindeki bölgeler arasındaki yapı farklılıkları korozyona neden olur. Korozyon genellikle derindeki ara yüzey bölgesinde hızlanır. İkinci örnek, iki metal arasında oluşan çatlak içindeki ve çatlak dışındaki elektrolitin oksijen içeriği bakımından farklılığı çatlaktaki korozyonun hızlanmasıyla sonuçlanabilir. Bir metal yüzeyinde reaksiyonlar sonucu oluşan koruyucu tabaka kırıldığı veya kısmen uzaklaştığı zaman, elektrokimyasal olarak tanımlanabilecek bir reaksiyon meydana gelir. Kaplı ve serbest yerlerin serbest enerjilerindeki farklılıklar nedeniyle korozyon olayları başlar [29].

Korozyon inhibitörü küçük konsantrasyonlarda bir ortama eklendiğinde, metalin çevresiyle olan reaksiyonunu etkili bir şekilde kontrol eden, azaltan veya önleyen kimyasal bir maddedir.

Inhibitörlerin etkili bir şekilde kullanılmaları için, inhibitör çalışılan ortam ile uyum içerisinde olmalıdır. Yapılan çalışma için ekonomik olmalı ve beklenen etkiye katkı sağlamalıdır.

Inhibitörler birkaç sınıfa ayrılırlar: Pasifleştiriciler, yüzeyde çökelek oluşturanlar, buhar fazı inhibitörleri, katodik inhibitörler, anodik inhibitörler, nötürleştirici ve adsorplayıcı inhibitörler. Burada organik korozyon inhibitörleri üzerinde durulacaktır.

Bir organik korozyon inhibitörü, anodik, katodik veya her ikisi birden olmak üzere sınıflandırılabilir. Sınıflandırma, öncelikle onun metal yüzeyindeki reaksiyonuna ve potansiyelin metal yüzeyindeki durumunu nasıl etkilediğine bağlıdır. Inhibitör molekülünün kimyasal yapısı önemlidir ve çoğu zaman bir bileşiğin, belirli bir sistemi etkili bir şekilde koruyup koruyamayacağını belirler. Bir kimyasal yapının diğer bir kimyasal yapıyla birleşmesiyle oluşan ürün (tuz

veya reaksiyon ürünü oluşması) yalnız başına kullanılan kimyasaldan daha etkili inhibitör olabilir [29].

İnhibitörlerin etkinliği bir çok yollarla belirlenebilmektedir ve deney sonuçlarından etkinliğe katkıda bulunan faktörler belirlenebilir. Bu faktörlerden bazıları şunlardır:

1. Organik molekülün hacmi,
2. Aromatik veya konjuge olup olmadığı,
3. Karbon zincirinin uzunluğu,
4. Metale bağlanma kuvveti,
5. Fonksiyonel grupların sayısı ve bağ cinsi
6. Organik bileşiğin ara kesit alanı,
7. Metal yüzeyindeki katı komplekslerin oluşması.

Bütün bu özelliklerin önemli olmasıyla birlikte, inhibitör iyi çözünmelidir. Bu yolla inhibitör, minimum yüzey doygunluğunda ve çok küçük konsantrasyonlarda etkili olabilir[29].

Korozyon inhibitörü küçük konsantrasyonlarda bir ortama eklendiğinde, metalin çevresiyle olan reaksiyonunu etkili bir şekilde kontrol eden, azaltan veya önleyen kimyasal bir maddedir.

İnhibitörlerin etkili bir şekilde kullanılmaları için, inhibitör çalışılan ortam ile uyum içerisinde olmalıdır, yapılan çalışma için ekonomik olmalı ve beklenen etkiye katkı sağlamalıdır.

İnhibitörler birkaç sınıfa ayrılırlar: Pasifleştiriciler, yüzeyde çökelek oluşturanlar, buhar fazı inhibitörleri, kadoki inhibitörler, anodik inhibitörler, nötrleştirici ve adsorplayıcı inhibitörler. Burada organik korozyon inhibitörleri üzerinde durulacaktır.

Bir organik korozyon inhibitörü, anodik, katodik veya her ikisi birden olmak üzere sınıflandırılabilir. Sınıflandırma, öncelikle onun metal yüzeyindeki reaksiyonuna ve potansiyelin metal yüzeyindeki durumunun nasıl etkilendiğine bağlıdır. İnhibitör molekülünün kimyasal yapısı önemlidir ve çoğu zaman bir bileşiğin, belirli bir sistemi etkili bir şekilde koruyup koruyamadığını belirler.

Bir kimyasal yapının diğer bir kimyasal yapıyla birleşmesiyle oluşan ürün (tuz veya reaksiyon ürünü oluşması) yalnız başına kullanılan kimyasaldan daha etkili inhibitör olabilir.

İnhibitörlerin etkinliği birçok yollarla belirlenebilmektedir ve deney sonuçlarından etkinliğe katkıda bulunan faktörler belirlenebilir. Bu faktörlerden bazıları şunlardır.

1. Organik molekülün hacmi,
2. Aromatik ve konjuge olup olmadığı,
3. Karbon zincirinin uzunluğu,
4. Metale bağlanma kuvveti,
5. Fonksiyonel grupların sayısı ve bağ cinsi
6. Organik bileşiğin ara kesit alanı,
7. Metal yüzeyindeki katı komplekslerin oluşması.

Bütün bu özelliklerin önemli olmasıyla birlikte, inhibitör iyi çözünmelidir. Bu yolla inhibitör, minimum yüzey doygunluğunda ve çok küçük konsantrasyonlarda etkili olabilir [29].

Bir inhibitör bir sistemde etkili iken, diğer bir sistemde etkili olmayabilir. Bu nedenle korozyon inhibitörleri evrensel olarak uygulanamaz. Bu kompleks durum inhibitör çeşitleri hakkında değişik görüşlerin oluşmasına sebep olmuştur.

Bunların bir kısmı aşağıda sıralanmıştır.

1. Dikkate alınabilecek bir kalınlıkta tabaka oluşturanlar,
2. Korunacak metal ile reaksiyon sonucunda film oluşturanlar,
3. Metal ile önemli bir reaksiyon vermeyip, yüzeyde adsorplanarak etkileyenler,

İlk iki özelliğe, demir üzerinde pas veya alüminyum ve krom üzerindeki oksitlerin oluşmasında olduğu gibi doğal olarak oluşan reaksiyonlar örnek verilebilir. Bu iki tipte, koruyucu tabaka, elektrolit içindeki substrata ve bazı bileşikler arasındaki enerji değişimi ile olur. Örneğin, su içerisinde çözünmüş oksijen, demirle kolayca birleşir. Demir, ortamda çözünmüş oksijen yoksa, su içinde korozyona uğramaz. Bu iki reaksiyon, çoğunlukla inorganik maddelerle olur. Organik inhibitörlerin genellikle metal – çözelti ara yüzeyinde adsorplanarak korozyonu engellediği dünyaca kabul edilir. Aslında adsorpsiyonun etkinliği şunlara bağlıdır [29].

Molekülün kimyasal yapısı,

1. Çözeltinin kimyasal birleşimi,
2. Metal yüzeyinin doğal yapısı,

3. Metal – çözelti ara yüzeyinin elektrokimyasal potansiyeli,

Organik inhibitörler ile gerçekleşen adsorpsiyonun üç şekli vardır.

1. x – bağı orbital adsorpsiyonu,
2. Elektrostatik adsorpsiyon,
3. Kimyasal adsorpsiyon

Organik inhibitörler genel olarak, bu adsorpsiyon tiplerinden ikisini birlikte gösterir. Bu sınıflandırmaya ilave olarak, son zamanlarda organik molekülün korozyon reaksiyonunun önlemede geçerli başka bir mekanizma keşfedilmiştir. Organo–metalik kompleks tabaka oluşumu. Çelik üzerinde denenilen bu inhibitörler, düşük konsantrasyonlarda etkilidirler ve çelik korozyonunu %99 azaltırlar.

Organik molekülü bir inhibitör olarak kullanmadan önce aşağıdaki parametreler dikkate alınmalıdır.

1. İnhibitör molekülünün sistem ile uygunluğu,
2. İstenilen etkili çözünürlük,
3. Sistemin sıcaklığı,
4. Çözeltinin pH'sı,
5. Sınır tabakası boyunca difüzyon hızı,
6. Değişik grup etkileri,
7. Ekonomik analiz.

Sistemin kimyasıyla ilgili bilgiler, organik inhibitör molekülünün kullanılışı ile ortaya çıkan zorluğun çoğunu ortadan kaldırır. Birçok endüstri çevrelerinde genellikle bulunan ve organik inhibitörün sulu ortamla uyumunu etkileyebilen maddelerin kısaca tarifleri aşağıda verilmiştir.

1. Metal katyonları bir değerlikli katyonların inhibitörler üzerinde ölçülebilir bir etkisi yoktur. İki değerlikli katyonlar, koruyucu çökelek (metal yüzeyinde) oluşturmak için bikarbonatlar ile kullanılabilir. Yüksek konsantrasyonlarda, iki değerlikli katyonlar, çökelek oluşturur fosfat (PO_4^{-2}), silikat (SiO_3^{-2}) ve sülfonat (RSO_3^-) gibi organik moleküller, inhibitörlerle birlikte etkirler.

2. Alkali (OH^-): Alkali çözeltilerde, çeliğin korozyonu, oksijen difüzyon derecesi ile kontrol edilir. Çelik kolaylıkla pasifleştirilebilir. Alüminyum, çinko ve kurşun ise düşük alkali çözeltilerde yavaş, $\text{pH} > 9$ da ise hızlı korozyona uğrar. Bu koşullarda inhibitör eklemek gerekir.

3. Klorür (Cl^-): Klörür iyonları çelik yüzeyinde kuvvetli bir şekilde adsorplanır, bu da pasifleşmeyi zorlaştırır. Bu nedenle, eğer yüksek konsantrasyonda klörür varsa, fazla miktarda pasifleştirici inhibitör eklemek gerekir.

4. Sülfat (SO_4^{-2}): Sülfatın etkisi o kadar fazla değildir ve birçok durumlarda pasiflik üzerine klordan daha yararlıdır. Eğer yüksek konsantrasyonda bulunursa, metal yüzeyinde çökerek, yeniden pasifleşmeye yardım eder, ancak bazı koşullarda sülfatlar, bazı alifatikler (uzun hidrokarbon zincirleri), bakterisitler ve korozyon inhibitörlerinin parçalanmasına neden olurlar.

5. Bikarbonat (HCO_3^-): Sert sularda bikarbonatlar mineral çökelekler oluşturarak doğal inhibisyon gösterirler. Yumuşak sularda, fazla karbondioksit asit üreyeceğinden, korozyon inhibitörleri bu durum dikkate alınarak kullanılmalıdır.

6. Sülfid (S^{2-}): Birçok metal iyonu sülfidler tarafından çöktürülür. Oksitleyici inhibitörler, sülfürü serbest kükürde çevirerek indirgenirler, bundan dolayı bu inhibitörler yalnızca yüksek konsantrasyonlarda kullanılırlarsa etkili olabilirler. Aslında, korozyon bu şartlar altında hızlanabilir.

7. Oksijen (O_2): Oksijen 0,1 ppm'den daha aşağı düşürülebilen birçok sistemde, bu yolla korozyon kontrol edilebilir. Oksijen çeliğin pasifleşmesine yardımcı olabilir. Organik inhibitörler, benzoatlar ve sülfonatlar gibi pasifleştirici gruplar içermedikçe, oksijen sebep olduğu korozyona karşı genellikle etkili değildirler.

8. Asit (H^+): Korozyon hızı, hidrojen iyonu konsantrasyonunun artmasıyla artar. Pasifleştirici inhibitörler, sülfirik (H_2SO_4) ve fosforik asitlerle (H_3PO_4) birlikte kullanılır fakat hidroklorik asitlerle (HCl) kullanılamaz.

Naftanik asitler ($R - COOH$): Bu bileşikler, bazik sularda doğal inhibisyonu destekleyebilirler. Asidik sistemlerde, inhibitörler genellikle metalik korozyonu kontrol etmek için eklenirler. Bunlar yüzey gerilimini düşürürler [30].

2.9. Schiff Bazları

Karbonil bileşikler pirimer amin grupları ile kondensasyon reaksiyonları verir karbon azot çiftte meydana gelir. Bu bağa imin veya azo metin bağı adı verilir. Kondensasyon reaksiyonlarının genel şeması verilmiştir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağ azometin veya adlimin keton ise oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir.

R, R' ve Z ne kadar elektron çekici ve rezonansa iştirak edebilen gruplar ise azometin bileşiği o kadar kararlıdır. Kondensasyon reaksiyonlarını mekanizması katılma ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden azometin bileşiklerinin meydana gelmesi ortamın pH's ile yakından ilgilidir. Reaksiyonun pH'a bağımlıdır.

Görülüyor ki bu reaksiyonlarda H^+ önemli bir rol oynamaktadır. Ancak aşırısından da çekilmek gerektiği Ayrıca asitler ve bazlar amfiprotik ortamlarda azometin bağlarını hidroliz ederek tekrar amin ve karbonil bileşenlerine dönüşmesini de sağlarlar. Bunun için asidin veya bazın derişiminin yüksek olması gerekir ve reaksiyonun kinetiği oluşum reaksiyonuna göre daha yavaştır. Azometin bileşiklerinin meydana gelmesinde rezonansın da önemli rol oynadığı belirtilmişti.

Asidik ortamda bu bileşik büyük ölçüde amino formundadır ve bu bileşiğin kondensasyon ürünleri daha kolay meydana gelmektedir. 2,4–dinitroanilin asidik karakterli bir amindir, çok derişik 2–3 M sulu HCl gibi kuvvetli asit ortamındayukarıdaki reaksiyon gereği amino formu daha fazladır daha çok ortamda bulunur. Oysa daha az asidik karakteri olan anilin gibi bir primer amin böyle bir ortamda tamamen amonyum formundadır. Özetle her Schiff bazının kendini meydana getiren amin ve karbonil bileşeninin karakterine bağlı olarak oluştuğu bir optimum pH veya asidite vardır. Bu optimum alandan uzaklaştıkça Schiff bazının yukarıda belirtildiği gibi hidroliz olup tekrar kendini meydana getiren bileşenlere ayrışma olasılığı da artar[31].

Ayrıca kondensasyon reaksiyonu ortamında suyun bulunması görüldüğü gibi reaksiyonu sola kaydırır. Bu da arzu edilen bir şey değildir. Bundan dolayı susuz ve suyu kolaylıkla tutabilen ortamlarda çalışılması uygun olur. Yukarıda açıklanan karbonil kondensasyon ürünlerinin bir grubu Schiff bazlarıdır. Schiff bazları ilk defa 1860' da alman kimyacı H.Schiff tarafından elde edilmiştir Bu bileşikler çok zayıf bazik özellik gösterirler. Bunlar ilk defa 1930' larda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmışlardır. Schiff bazlarının koordinasyon bileşiklerinin incelenmesine Pfeiffer'den sonra da devam edilmiş ve bu devamlılık günümüze kadar gelmiştir.

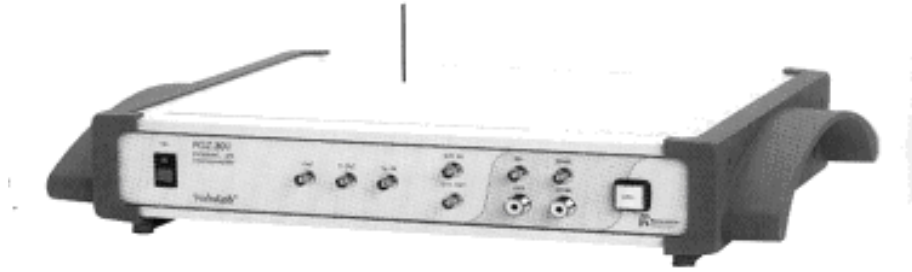
Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılırlar ve merkez atomuna yapısında bulunan donör atomları ile bağlanırlar Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak

davranabilirler. Pfeiffer' den bugüne kadar dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır. Bu artışın nedeni 2-hidroksisubstitue Schiff bazların.n geometrik olarak istenen geometrik yapılara uygun olarak hazırlanabilmesidir. Schiff bazları amin ve aldehit komponenti uygun seğilerek, donör atomlarının geometrisi arzu edilen şekilde dizilmiş olan ligandlar haline getirilebilirler. Bu yüzden Schiff bazları koordinasyon kimyası alanında 75 yıldır vazgeçilmez ligandlar durumundadırlar.

Elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi substitue Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla aktivite gösterdiği bulunmuştur Ayrıca bir takım Schiff bazı kompleksleri değişik uygulama alanları bulmaktadır. Örneğin, Cu +2ve Gd -2 komplekslerinin pozitron-emisyon tomografisi ve görüntülemede kullanıldığı platin komplekslerinin anti-tümör aktivite gösterdiği kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması- taşınması reaksiyonları için, oksijen taşıyıcı model olarak kullanıldığı ,Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği demir komplekslerinin oksijenin elektrokimyasal indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir Orto hidroksi grubu içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik form oluşur. Orto pozisyonunda OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H - - - N veya O - - - H-N) oluşmaktadır. Hidrojen bağının karakteri kullanılan aldehitin türü ile değişir. Ayrıca molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı olan bu durum, sübstitue gruba şiddetle bağlı değildir.[31].

3. MATERYAL VE METOD

Voltametik ölçümler, Voltalab40 programı ile destekli bilgisayar kontrollü Voltalab 40 PGZ 301 model potansiyostat/galvanostat sistemi kullanılarak yapılmıştır. Çalışmada çok ağızlı, pyrex camdan yapılmış beş boyunlu 500 mL'lik bir korozyon hücresi kullanılmıştır. Ortadaki ağızdan çalışma elektrodu daldırılmıştır. Boyunlarından birine de referans elektrotun girebileceği Luggin-Haber kapiler köprüsü monte edilmiştir. Diğer boyunlara ise karşı elektrot, gaz girişi için cam boru, gaz çıkışına izin veren ancak dışardan hava girmesini engel olan su tuzağının olduğu bir hazne monte edilmiştir. Çalışma elektrotu olarak, epoksi reçine içine yerleştirilmiş, $0,07 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip ve %99,6 saflıkta çinko elektrot kullanılmıştır. Elektrotlar, deney öncesinde 800 ve 1200 zımpara ile parlatılmıştır. Referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Karşı elektrot olarak 1 cm^2 'lik yüzey alanına sahip platin levha kullanılmıştır.. Schiff bazı olarak tarafından sentezlenen (HNAF) kullanılmıştır..



Resim 3.1. Potansiyostat/galvanostat cihazları ile tarama jeneratörünün fotoğrafı



Resim 3.2. Korozyon hücresinin fotoğrafı.



Resim 3.3. Referans elektrodun fotoğrafı.

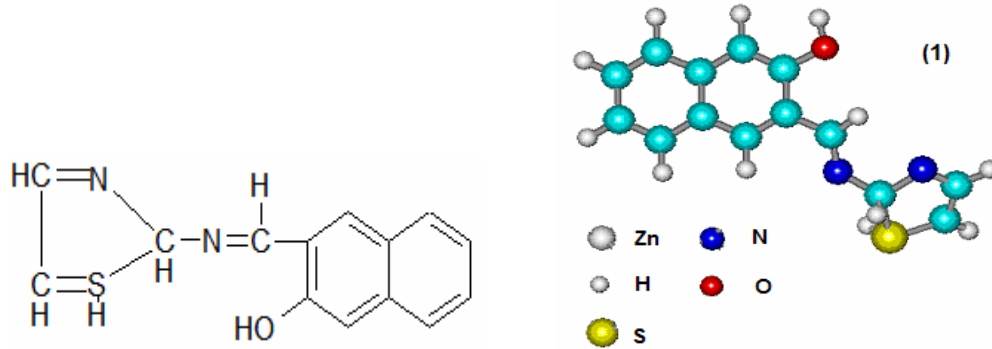
Resim 3.3 ' de görüldüğü gibi 1cm^2 yüzey alanına sahip bir platin levhadır. Platin levhaya bir platin tel kaynak yapılmış, bu da dış bağlantı için bakır telle lehimlenmiştir. Telin üzerine pyreks cam boru geçirilerek ve platin tel eritilerek bakır telin çözeltiyle teması kesilmiştir.

0,1M NaCl + xM HNAF içeren ortamda çinkonun korozyon özellikleri incelendi. Ara yüzeydeki etkileşimler, yüzeyde HNAF ve oksit fimi yapılanmaları açısından zamana ve polarizasyon dercesine bağlı olarak değerlendirildi. Bu amaçla deneysel çalışmalar iki farklı polarizasyon koşulunda gerçekleştirildi. Söz konusu ortamlardaki çinkonun zamana bağlı olarak açık devre potansiyelleri(ADP), açık devre potansiyellerindeki serbest korozyon akımları, empedans değerleri (emp) ölçüldü ve Stern-Greay uygulaması ile polarizasyon direnci belirlendi. Daha sonra korozyon aktivitesini artırmak için yüzeye -1,4V ile -0,9V arasında 2mV/s tarama hızındaki anodik-katodik aşırı gerilim uygulandı. Ara yüzeyin 10 dakika dengeye gelmesi beklendikten sonra aynı işlemler tekrarlandı. Shiff bazlarının, sulu korozif ortamlarda adsorbe oldukları metal yüzeylerden konjuge heterocyclic yapılarına bağlı olarak elektron kaybını, yani korozyonu engelledikleri bir çok çalışmada bildirilmiştir.

2-aminotiyazol-2-hidroksi-1-naftaldimin(hnaf) Shiff bazının çinko üzerindeki inhibitör etkisi asidik ortamda ve farklı konsantrasyonlar için araştırıldı. İnhibitörlü ve inhibitörsüz korozif ortamdaki korozyon özellikleri karşılaştırıldı. 0,1 M NaCl 0,1M HCl ortamında farklı konsantrasyonlarda korozyon ortamında açık devre potansiyeline bakılıp buna karşılık gelen faraday akımları(Krono amperetmik ölçümler) ölçüldü. Daha sonra -1400 ile -900 arasında aşırı polarizasyon uygulanarak açık devre buna karşılık gelen faradik akımlar ölçüldü. Yine aynı şartlarda bu sefer beklemenin etkisine bakıldı. Bunun için 30 dakika beklemiş numuneye açık devre potansiyelinin +- 10 mV anodik ve katodik yönde 2 m/Vs aralıklarla polarize edilerek ADP, i-t ve emp değerlerine bakıldı. Sonuçlar karşılaştırıldı.

4. DENEYSEL BULGULAR VE ÇALIŞMA

Bu çalışmada 2-aminotiyazol-2-hidroksi-1-naftaldimin(hnaf) Schiff bazının(Şekil 1) 0,1M NaCl + xM hnaff($C_4N_2SOH_{11}$) çözeltilerindeki çinkonun korozyon özelliklerine etkisi araştırıldı.



Şekil 4.1. Moleküler optimizasyon ile elde edilen hnaff($C_4N_2SOH_{11}$)'ın uzaydaki yönlenmesi

Ara yüzeydeki inhibitör etkinlikleri, hnaff ve oksit filmi yapılanmaları açısından zamana, konsantrasyona, anot-katot yerlerindeki Zn^{2+} iyonu ve ara yüzeyde sıvı filmdeki mikro pH değişimlerine ve polarizasyon dercesine bağlı olarak değerlendirildi.

Bu amaçla deneysel çalışmalar iki farklı elektrokimyasal polarizasyon koşulunda gerçekleştirildi.

- Söz konusu ortamlardaki çinkonun zamana bağlı olarak açık devre potansiyelleri(ADP), açık devre potansiyellerindeki serbest korozyon akımları, empedans değerleri (emp) ölçüldü ve yüzeye açık devre potansiyeli civarındaki $\pm 10mV$ aralığında $1mV/s$ tarama hızındaki 5 kere küçük polarizasyonlar uygulandı. Bu işlem 30 dakika aralıklar ile beş defa tekrarlandı. Yüzeye yapılan bu küçük uyarıların korozyona etkisini görmek için her 5 polarizasyon sonucunda adp, eis ve krono-amperometrik

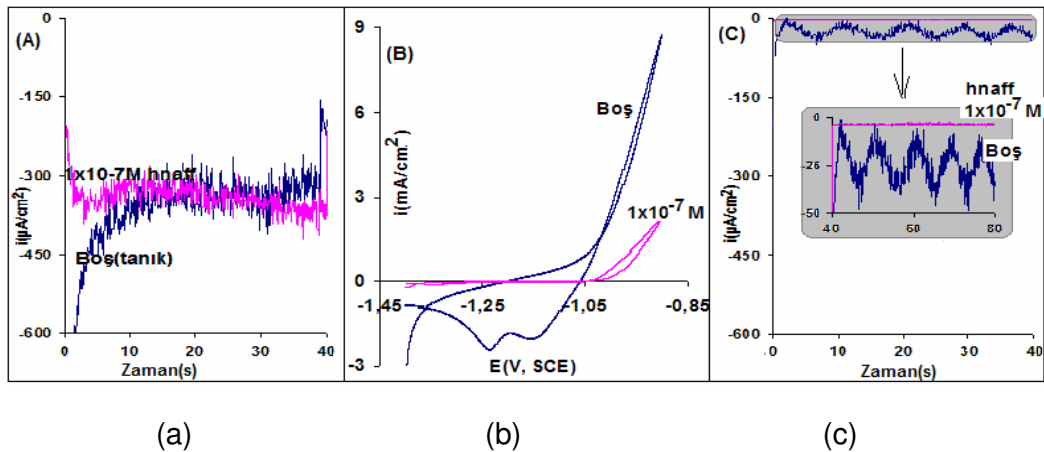
(tahribatsız)ölçümler yapıldı. Daha sonra korozyon aktivitesini artırmak için yüzey -1,4V ile -0,9V arasında 2mV/s tarama hızındaki anodik-katodik aşırı gerilim uygulandı. Sonuçlar karşılaştırıldı.

- Aynı numunelerde yüzey yenilendikten sonra -1,4V ile -0,9V arasında 2mV/s tarama hızındaki akım-potansiyel eğrileri bu sefer küçük polarizasyonlar uygulanmaksızın elde edildi.

4.1. Zayıf Asidik Ortamda Polarizasyon Derecesi ve Konsantrasyonun çinko Yüzeyindeki hnaff İnhibitör Özelliğine Etkisi ve Korozyon Mekanizması

4.1.1. Aşırı polarizasyon etkisi

Şekil.4.1'de 0,1M NaCl (boş), 0,1M NaCl + 1×10^{-7} M hnaff içeren sulu ortamlarda -1,4V ile -0,4V potansiyelleri arasında 5mV/s tarama hızında elde edilen anodik katodik polarizasyon eğrileri (B) ve polarizasyon öncesi(A) ile polarizasyon sonrası(C) açık devre potansiyelindeki Faradaik akımlar görülmektedir.

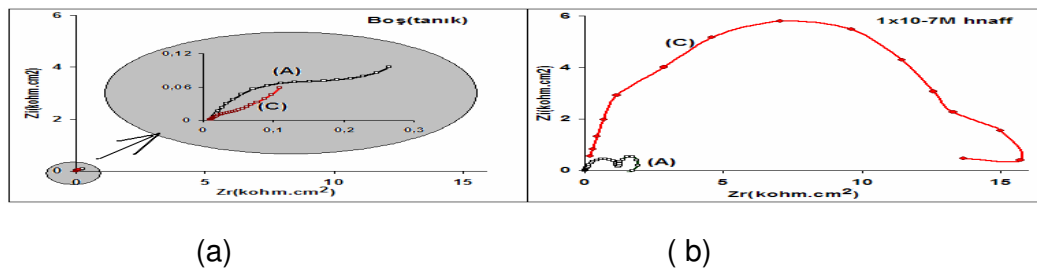


Şekil 4.2. 0,1M NaCl (tanık) ve 1×10^{-7} M hnaff içeren (pH= 4,5) ortamlarda çinko elektrodun a) NaCl açık devre potansiyeli b) Tanık ve 1×10^{-7} M Hnaf uzun taraması c) Tanık numune ve 1×10^{-7} M Hnaf i-t grafiği

-1,4 ile - 0,4 (V, SCE) potansiyelleri arasında 5mV/s tarama hızı ile anodik-katodik yönde polarize edilmesi sonucu elde edilen eğriler (B). Aynı ortamlarda başlangıç koşullarındaki(A) ve tarama sonunda(C) elde edilen açık devre potansiyelindeki akım değerlerinin karşılaştırılması.

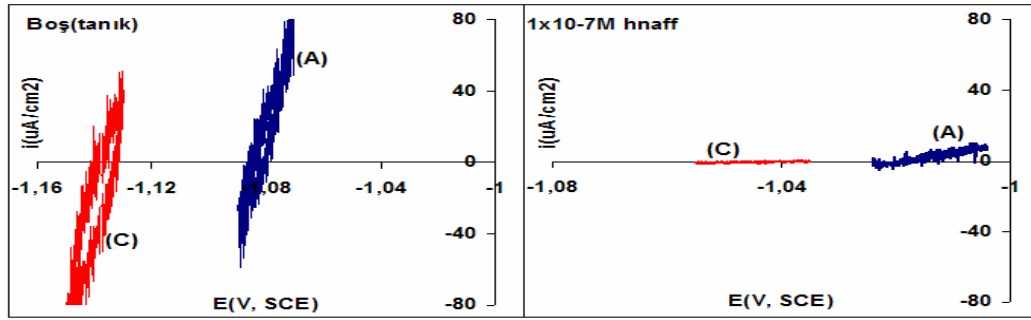
Şekil.4.2'ye göre hnaff içeren korozyon ortamında yapılan aşırı polarizasyon, polarizasyon sonrası akım değerlerine büyük oranda azalttığı görülüyor.

Şekil.4.3'de ise elektrokimyasal empedans spektroskopisi değerlerinin başlangıçta boş ortama göre yaklaşık 10 kat daha büyük olduğu ve çift empedans halkaları oluşturduğu dikkat çekicidir. Bu, hnaff içeren ortamda çinko yüzeyinde farklı özellik gösteren moleküler oluşumların dengede bulunduğu bir dinamik koruma olduğunu düşündürür. Üstelik normal koşullarda korozyonu hızlandırması beklenen aşırı polarizasyon akımının (Şekil.4.1B), polarizasyon sonundaki açık devre katodik Faradaik akımının tanık numuneye göre gözle görülür bir şekilde azalması; buna bağlı olarak da polarizasyon sonu empedans değerlerinin başlangıca göre yaklaşık 9-10 kat artması dikkat çekicidir. Bu durumun polarizasyon sonucunda aktifleşen anot-katot yerlerindeki pH'nın ve korozyon ürünü olarak oluşan çinko iyonlarının hnaff ile yaptığı etkileşimlerden kaynaklandığı düşüncesini kuvvetlendirmektedir.



Şekil 4.3. Çinkonun Şekil 4.1'deki koşullarda ve aşırı polarizasyon öncesi ile sonrasında elde edilen elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) bulguları. a) Tanık numune aşırı polarizasyon öncesi b) $1 \cdot 10^{-7}$ M Hnaf aşırı polarizasyon sonrası

Çinko yüzeyindeki aşırı polarizasyon öncesi ve sonrası elde edilen küçük (ADP civarındaki 20 mV'luk potansiyel aralığı) polarizasyonlara karşı yüzeyin gösterdiği direncin h_{naff} içeren korozyon ortamında başlangıçta yaklaşık 10 kat daha büyük olup polarizasyondan sonra bu direncin daha da artması Şekil 4.2'deki bulguları kuvvetlendirir(Şekil.4.4).

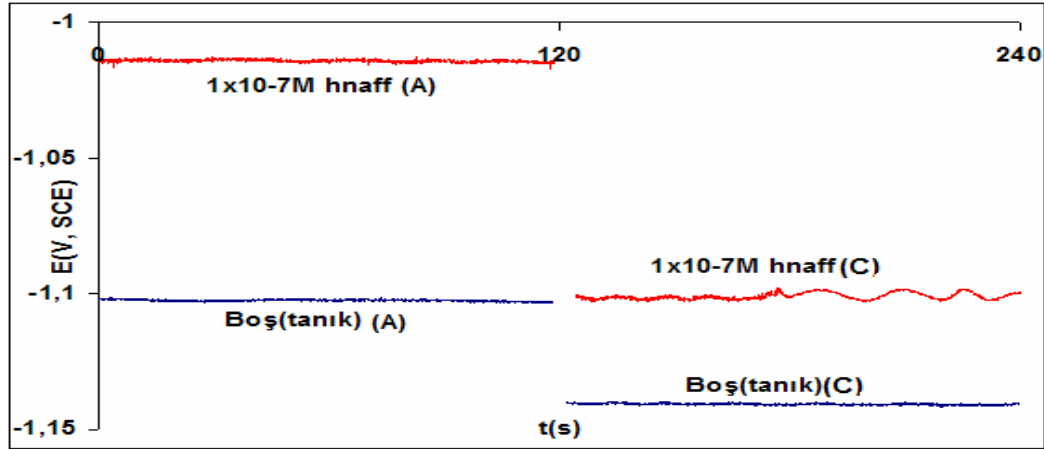


(a)

(b)

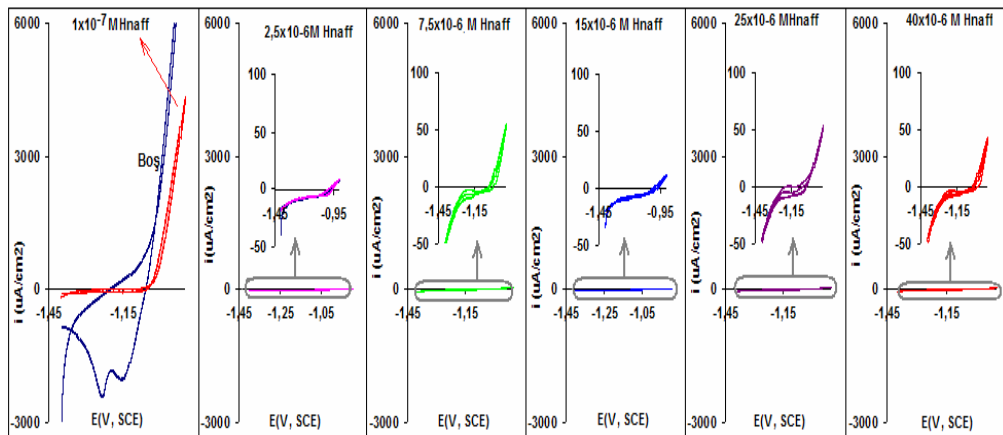
Şekil 4.4. Çinkonun Şekil 4.1'deki aşırı polarizasyon öncesi ve sonrasında elde edilen ve açık devre potansiyellerinin 20mV civarındaki potansiyel aralığında elde edilen küçük polarizasyonlar(R_p).a) Aşırı polarizasyon öncesi R_p b) Aşırı polarizasyon sonrası R_p

Şekil.4.5 'de $1 \times 10^{-7} \text{M}$ h_{naff} içeren ortamdaki açık devre potansiyellerinin boş numuneye göre daha soy değerlerde olması h_{naff} 'ın bu konsantrasyonda çinko korozyonunu yavaşlattığını ve inhibisyonun başarılı olduğunu açıkça gösterir.



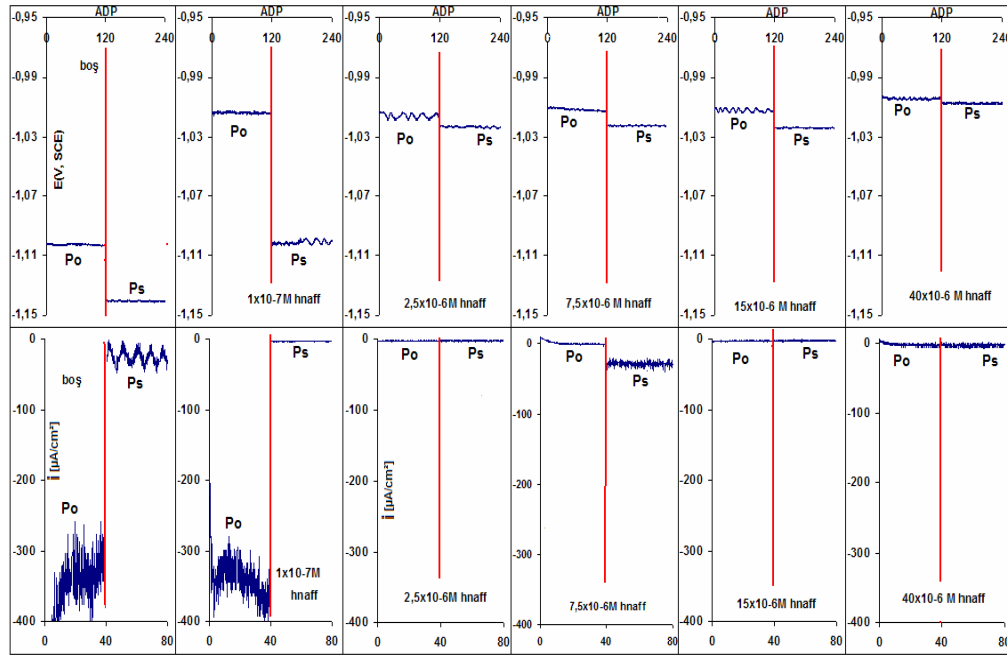
Şekil 4.5. Çinkonun Şekil 4.1'deki koşullarda elde edilen aşırı polarizasyon (A) ve sonrasında(C) açık devre potansiyelleri.

Farklı konsantrasyonlarda hnaff içeren pH=4,5 ve 0,1M NaCl korozyon ortamlarında ön işlemsiz aşırı polarizasyon eğrileri (Şekil 4.6), aşırı polarizasyon öncesi ve sonrasında elde edilen açık devre potansiyelleri ile açık devredeki akımları(Şekil 4.7), polarizasyon öncesi ve sonrasındaki küçük polarizasyonlar(R_p) (Şekil 4.8) ve gene aşırı polarizasyon öncesi ve sonrasındaki açık devre yükleri (Şekil 4.8) toplu olarak tanık(boş) numune ile karşılaştırılarak verilmiştir.



Şekil 4.6. 0,1M NaCl (tanık) ve 1×10^{-7} M hnaff içeren (pH= 4,5) ortamlarda çinko elektrodun -1,4 ile - 0,4 (V, SCE) potansiyelleri arasında 5mV/s tarama hızı ile anodik-katodik yönde polarize edilmesi sonucu elde edilen eğriler.

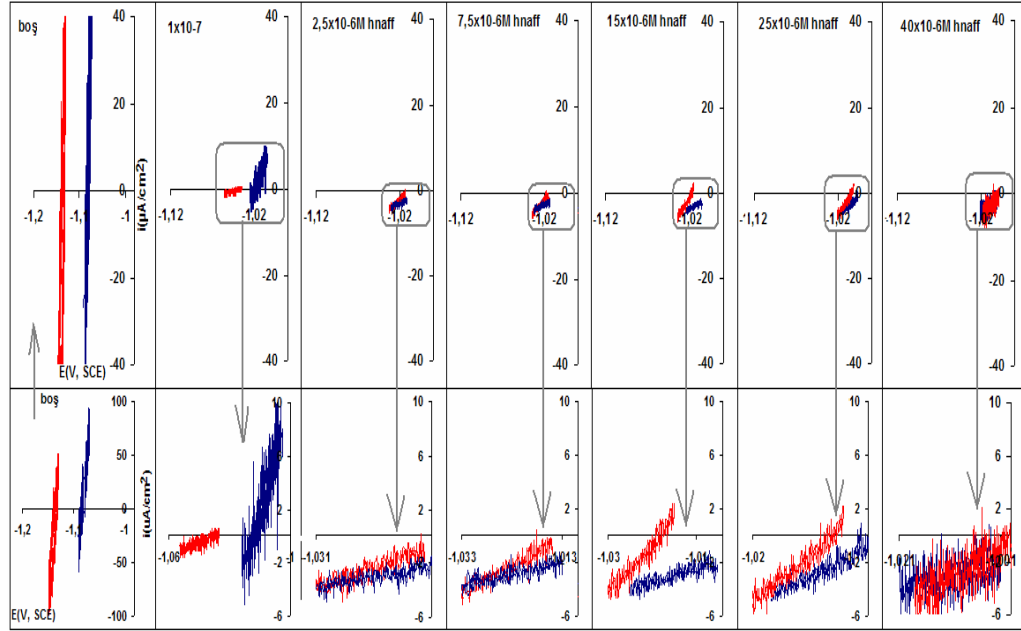
Şekil 4.6 bulgularına göre farklı konsantrasyonlardaki hnaff içeren ortamlarda yapılan aşırı polarizasyonlar çinko korozyonunu yaklaşık 400-500 kat azaltmış görünmektedir. Schiff bazının korozyon sırasında anot yerlerinde proton kazanıp katot yerlerinde proton kaybederek adsorpsiyonu, çinko inhibisyonunun başlangıcıdır. Bu derece büyük bir pasifleşme, polarizasyon sırasında Zn/çözelti arayüzeyindeki sıvı filimde pH ve iyonik-moleküler bileşimlerin değişerek yüzeyde kemisorpsiyonu sağlayan koşulların oluşması ile bağlantılı olabilir. Ara yüzeydeki polarizasyon derecesi, hnaff konsantrasyonu ve bunlara bağlı pH dağılımı optimum koşullarda iken en yüksek inhibisyonun sağlanacağı öngörülebilir.



Şekil 4.7. Çinkonun Şekil.4.1'deki koşullarda elde edilen aşırı polarizasyon öncesi(A) ve sonrasında(C) açık devre potansiyelleri ve akımlarının toplam olarak gösterimi.

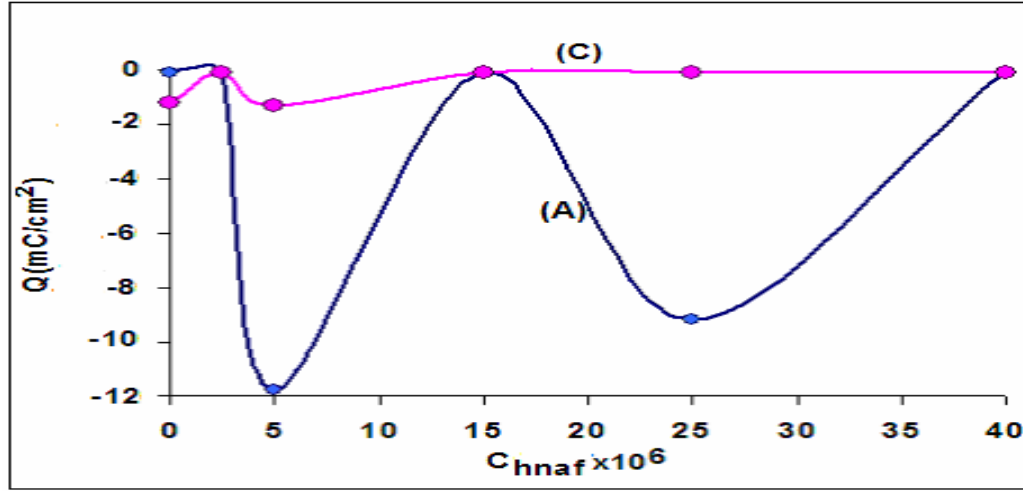
Aşırı polarizasyonların öncesinde ve sonrasında ölçülen açık devre potansiyellerinin tanık numuneye göre, yaklaşık 100mV daha pozitif değerler vermesi ve bu potansiyellere karşı gelen katodik akımların büyük ölçüde azalması(Şekil 4.6)ve polarizasyon dirençlerinin 40-50 kat artması(Şekil 4.7)

gene hnaff'ın pH 4,5 ortamında özellikle aşırı polarizasyon yapıldığında iyi bir inhibisyon etkisi yaptığını gösterir.



Şekil 4.8. Çinkonun Şekil.4.1'deki aşırı polarizasyon öncesi ve sonrasında elde edilen ve açık devre potansiyellerinin 20mV civarındaki potansiyel aralığında elde edilen küçük polarizasyonların(R_p) toplu gösterimi.

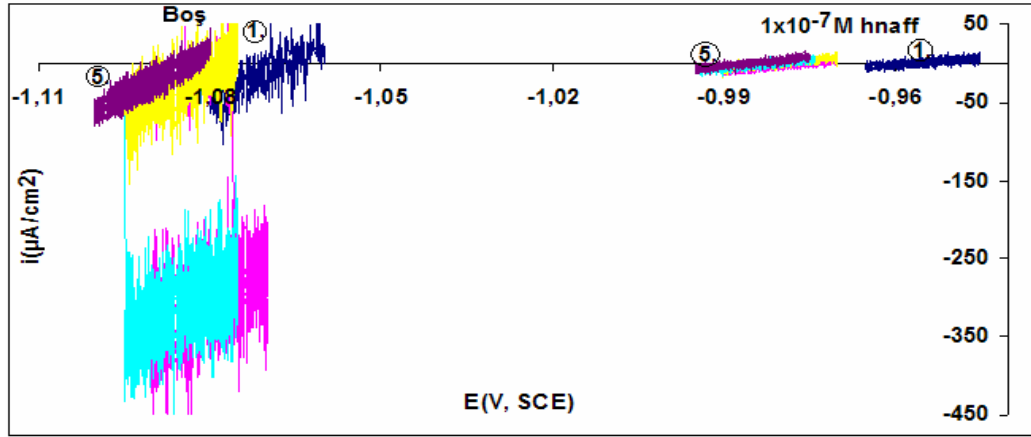
Açık devre potansiyellerindeki Faradaik akımlardan elde edilen yüklerin polarizasyon sonunda belirgin şekilde azalması polarizasyon öncesinde yüzeye adsorbe olan hnaff'ın polarizasyon sonrasında kemisorbe olarak inhibisyonu artırdığı görüşünü destekler. Konsantrasyon ile doğru orantılı bir değişim izlenmemesi, polarizasyon koşullarına göre ara yüzeydeki çözelti katmanındaki iyonik-moleküler yapılanmaların ve pH dağılımlarının farklılaşmasına bağlı olarak açıklanabilir(Şekil 4.8).



Şekil 4.9. Çinkonun Şekil 4.2'deki koşullarda elde edilen aşırı polarizasyon öncesi(A) ve sonrasında(C) açık devre yüklerinin hnaff konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.

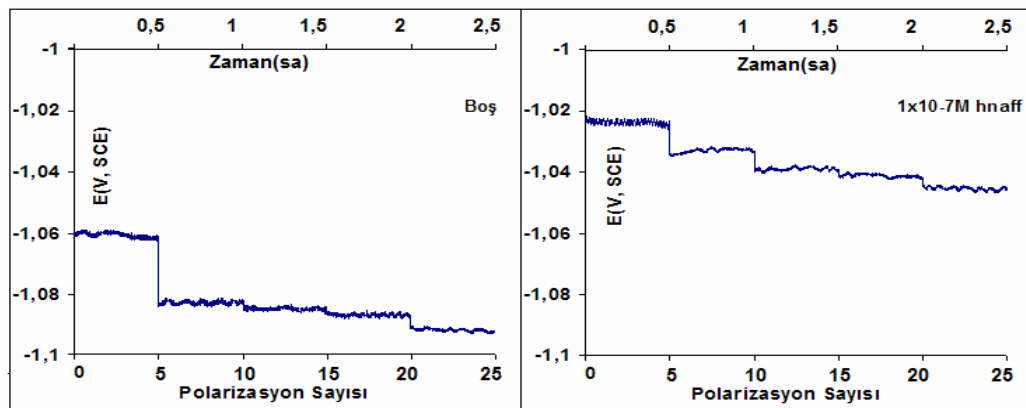
4.1.2. Hnaff inhibitör özelliğine küçük polarizasyonlar ve ara yüzey etkileşim süresinin (bekleme) etkisi

Deneysel kısımda açıklandığı gibi korozyon ortamlarında 30'ar dakika bekletilen çinko numunelerinin açık devre potansiyeli civarındaki 20mV'luk potansiyel aralığında ardı ardına 5'er polarizasyon yapılarak ve bu işlemin 30 dakikalık aralıklarla 5'er defa tekrarlandığı elektrokimyasal testler Şekil 4.9'da görülmektedir. Bu küçük potansiyel uyarıları karşısında $1 \times 10^{-7} M$ hnaff içeren ortamda tanık numueye göre daha küçük titreşimli ve büyük dirençli eğriler elde edildi. Hnaff içeren ortamda bu önce bekletme ve sonra da kademeli küçük polarizasyonlara maruz bırakılan çinko korozyonunun yavaşladığını gösteren bulgulardır.



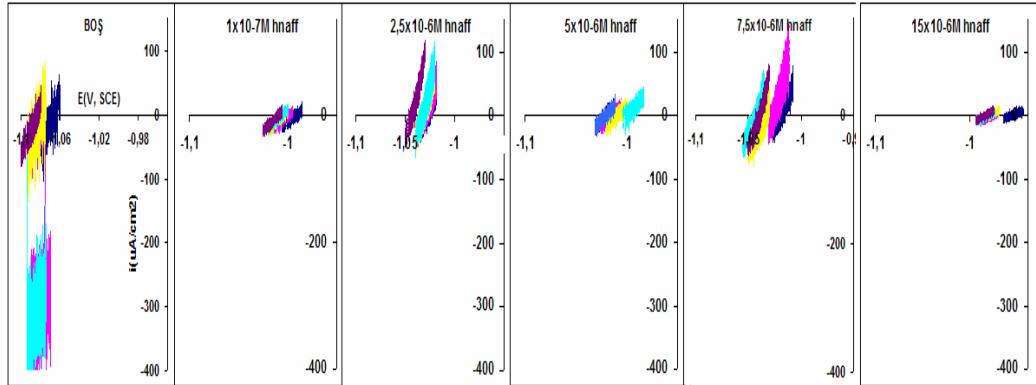
Şekil 4.10. Çinkonun korozyon ortamında 30 dakika bekledikten sonra açık devre potansiyeli civarındaki 20mV'luk potansiyel aralığında ardı ardına 5'er polarizasyon yapılarak bu işlemin 30 dakikalık aralıklarla 5'er defa tekrarlandığı küçük potansiyel uyarıları.

Şekil.4.9'daki ardı ardı polarizasyonlar sırasında her beş polarizasyon sonunda ölçülen açık devre potansiyellerinin (Şekil 4.11) hnaft içeren ortamda yaklaşık 40mV daha soy değerlere kayması da hnaft'ın bekletilen ve elektrokimyasal yoldan tahrip edilen yüzeylerde bile inhibitör özelliğini korumaya devam ettiğini gösteren diğer bir bulgudur.



Şekil 4.11. Şekil.4.9'daki koşullarda her 30dakikada bir yapılan 5'er küçük polarizasyon sonrasında elde edilen açık devre potansiyelleri.

Farklı konsantrasyonlardaki Schiff bazı ile yapılan Şekil 4.9'daki işlemler, Şekil 4.12' de toplu olarak görülmektedir.



Şekil 4.12. Şekil 4.9'daki koşullarda farklı hnaff konsantrasyonları için elde edilen küçük polarizasyonlar.

Farklı miktarda hnaff içeren ortamlarda yapılan küçük polarizasyonlara ait dirençlerin konsantrasyondan bağımsız olarak artıp azalması, inhibisyonun yalnızca konsantrasyona değil ara yüzeydeki ortak yapılanmaya bağlı olarak değiştiğini vurgulayan bir diğer bulgudur. (Moleküler optimizasyon verilerine ait sonuçlar(Çizelge 4.2), bu bulguları desteklemektedir.)

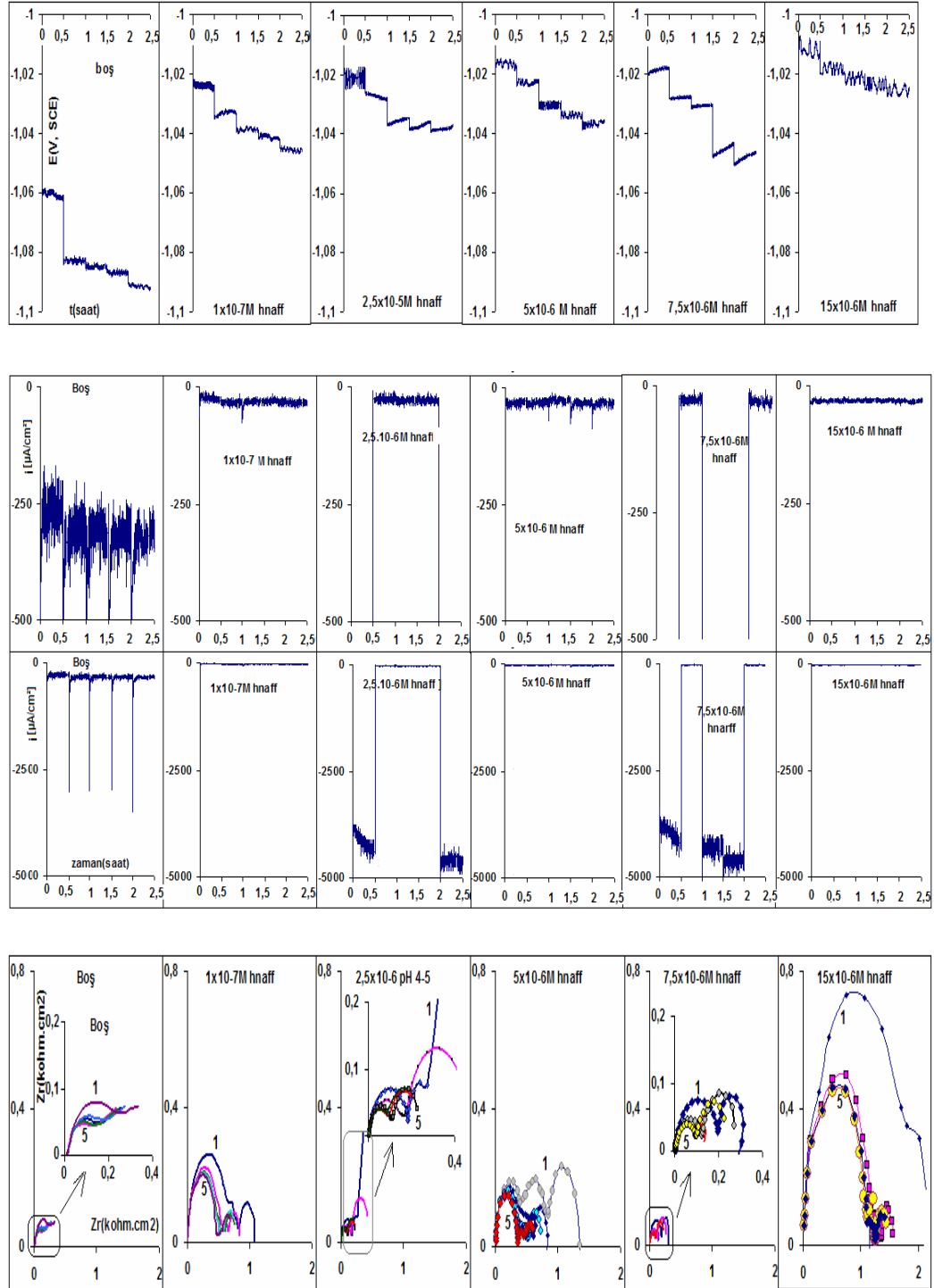
Şekil 4.13'de kademeli küçük polarizasyonlar sırasında her 5 polarizasyon sonunda ve 30 dakikada bir ölçülen adp, açık devre akımları ve empedans eğrileri farklı konsantrasyonlar için toplu olarak düzenlenmiştir.

Şekil 4.13'e göre hnaff'ın farklı konsantrasyonlardaki açık devre potansiyelleri tanık numuneye göre yaklaşık 50-60mV daha soy değerler gösterdi. Bu farkın aşırı polarize edilen numunelerde yaklaşık 80-100mV olduğu (Şekil 4.6) düşünülürse, aşırı polarizasyonun bekletilen ve küçük polarizasyonlar yapılan numunelerden daha etkili bir inhibisyona yol açtığı bir daha kanıtlanmış olur.

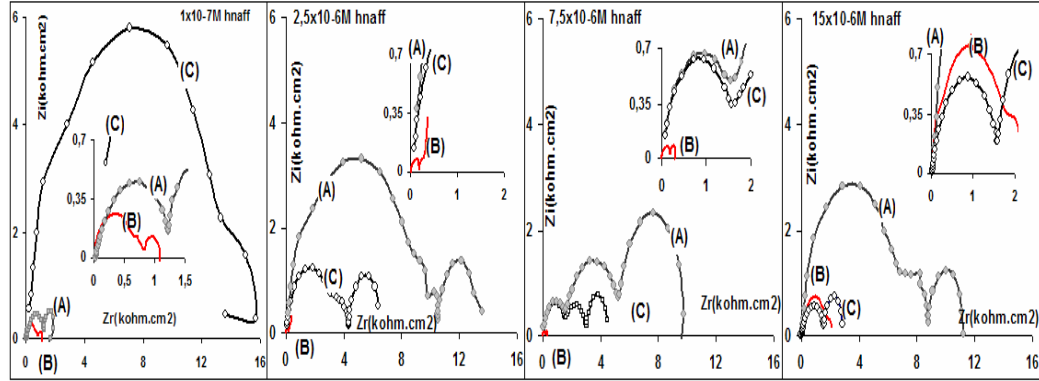
Açık devre akımlarının ayrıntılı olarak değerlendirildiğinde akımların tanık numuneye göre genelde 7-8 kat azaldığı, fakat bazı konsantrasyonlarda (2,5x10-6M, 7,5x10-6M hnaff) farklı polarizasyon derecelerinde katodik akımlarda aşırı artışlar olduğu görüldü. Bu durum, çinko polarizasyonu

sırasında ara yüzeyde yapılanan sıvı filmin yüzeyde yüksek inhibisyon yapılanması sağlayabilen bileşimine ulaşamadığı durumlarda ortaya çıkması, polarizasyon koşulları bir miktar değiştirildiğinde ise inhibitör özelliğinin tekrar artması olarak açıklanabilir. Yani “ara yüzeyde oluşan Hnaff-Zn kompleks yapılar çözünüyorsa korozyonu hızlandırıp, çöküyorsa yavaşlatıyor” olarak önerilebilir.

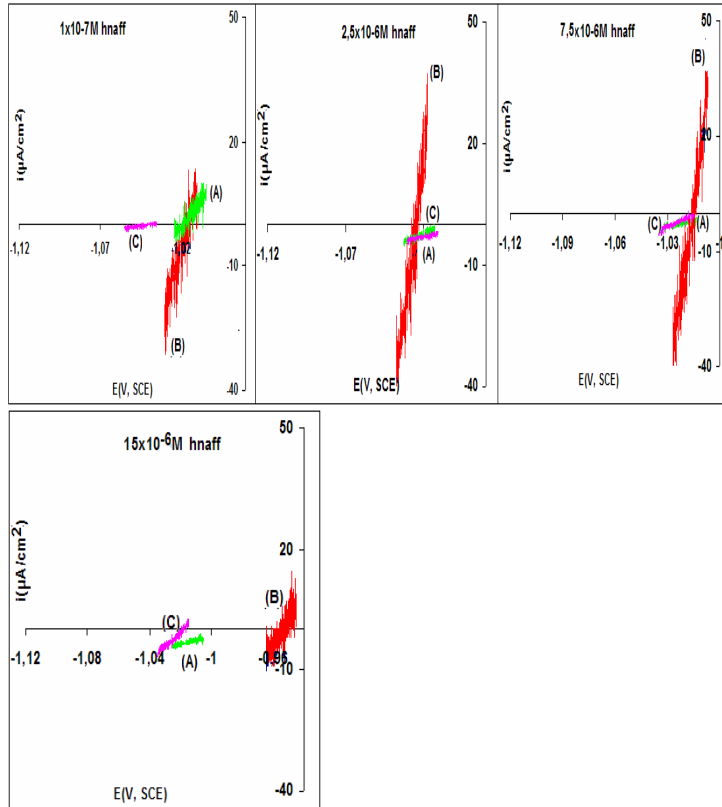
Şekil 4.13’de dikkat çeken başka bir özellik, aşırı katodik akım gösteren (çözünür komplekslerin oluşabileceğini önerdiğimiz) numunelere ait empedans halkalarının diğer numunelere ait empedans halkalarına göre birkaç kat daha küçük olması(Şekil 4.13c); kısa polarizasyon eğrilerinin de daha küçük dirençli olmasıdır($2,5 \times 10^{-6}M$, $7,5 \times 10^{-6}M$ hnaff). Halbuki aşırı polarizasyon uygulamalarında bu konsantrasyonlar için inhibitör etkinliği oldukça yüksek bulunmuştu. Aynı derişimler de hnaff içeren ortamlarda yapılan bu iki uygulama arasındaki fark, yalnızca bekletme ve polarizasyon derecesidir. Bu yaklaşıma göre de polarizasyon ürünlerinin ara yüzey çözelti filminin iyonik-moleküler bileşimine katkısı, optimum koşulları sağladı ise inhibisyon gerçekleşir. Bekletme ve kısa kademeli polarizasyon uygulamalarında, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de verilen konsantrasyonlar arasında polarizasyon direnci en büyük, açık devre potansiyelleri en soy, açık devredeki akım değerleri en küçük ve empedans halkaları en büyük olan $15 \times 10^{-6}M$ ‘lık hnaff derişimin de en iyi korumanın gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 4.13. Kademeli küçük polarizasyonlar yapılan ve her 5 polarizasyon sonunda ve 30 dakikada bir ölçülen adp, açık devre akımları ve empedans eğrilerinin farklı konsantrasyonlar için toplu olarak değerlendirilmesi.



Şekil 4.14. Çinkonun 0,1M NaCl + X M hnaft içeren pH=4,5 sulu çözeltisinde başlangıçta (A) -1,4V ile -0,4V potansiyel aralığında 5mV/s tarama hızında polarize edilmesinden sonra(C) elde edilen elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri



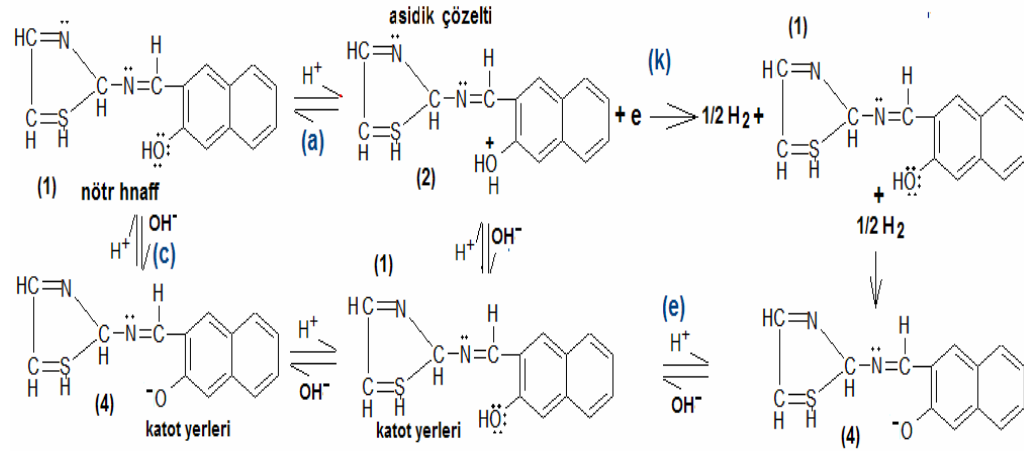
Şekil 4.15. Çinkonun 0,1M NaCl + X M hnaft içeren pH=4,5 sulu çözeltisinde başlangıçta (A) -1,4V ile -0,4V potansiyel aralığında 5mV/s tarama hızında polarize edilmesinden sonra(C) elde edilen kısa polarizasyonları.

Şekil 4.14'e göre pH=4,5 ortamındaki numunelere ait birden fazla halkalı yapısı, yüzeydeki hna⁺'ın birbiri ile dinamik dengede olan farklı yapılarda adsorpsiyon şekilleri olduğunu gösterir. Bu inhibisyon, Zn²⁺, protonlanmış, protonu koparılmış hna⁺'tan ve Cl⁻ iyonlarının beraber ve farklı şekillerde yüzeyde oluşturduğu adsorpsiyon ürünlerinden kaynaklanabilir. Bu durumda oluşan çözünmeyen ürünlerin miktarı, türü, birbiri ile kurabildikleri dinamik dengeler ve yüzeyi doldurma oranı ölçüsünde inhibisyon etkinliği sınırlanır. Tanık numune ile kıyaslandığında böyle bir inhibisyonun oldukça yüksek olduğu Bölüm 4.1'de gösterilmişti.

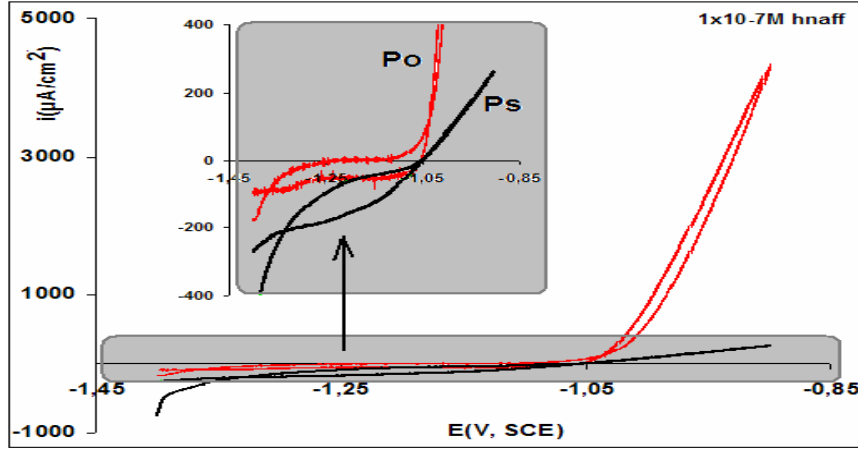
Anot ve katot yerlerinde etkin olan başlangıç koşullarındaki(A) empedans değerleri, ön işlemsiz aşırı polarizasyon yapıldıktan sonra(C) 1×10^{-7} M hna⁺ içeren numune dışındaki numunelerde bir miktar azaldığı; bununla beraber polarizasyon yapılmadan korozyon ortamında bekletilen numunelerde empedans halkalarının 10-15 kat daha fazla azaldığı görülmüştür. Bu durumda genel olarak zayıf asit ortamında aşırı polarizasyonun korozyonu yavaşlattığı açıkça görülmektedir. Sabit pH'da H⁺/ hna⁺ oranını en büyük olduğu 1×10^{-7} M numunesi ile H⁺/hna⁺ oranının en küçük olduğu 150×10^{-7} M hna⁺ numunesinde bekleme sonucu oluşan empedans halkaları genişledi (Şekil 4.14). Aynı koşullarda yapılan kısa polarizasyonlarda polarizasyon direncinin artması aynı eğilimi vurgular (Şekil 4.15).

Bu bulgular hna⁺ inhibisyonunda ortam asitliği ve H⁺/hna⁺ oranının oldukça önemli olduğu bilgisini verir. Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'ye göre H⁺'nın katot yerlerinde indirgenmesi hna⁺ üzerinden olup korozyonu yavaşlatırken anot yerlerinde hna⁺ ın protonunu kaybetmiş (1) ve (4) halleri ile inhibisyona katkıda bulunması muhtemeldir. H⁺/ hna⁺ oranının yüksek olduğu küçük konsantrasyonlu hna⁺ ortamlarında kontrollü indirgenme daha uzun süreli olduğundan bekleme sırasında(k) inhibitör etkisi daha yavaş azalır. . H⁺/ hna⁺ oranının düşük olduğu büyük konsantrasyonlu hna⁺ ortamlarında ise (a) dengesi sola kayar; yeteri kadar büyük polarizasyon var ise önce (c) , sonra (e) dengeleri kurularak yüzeyde inhibisyon gerçekleşebilir.

Çizelge 4.1 Asidik çözelti ve H⁺ katot yrlerinden indirgenmesi

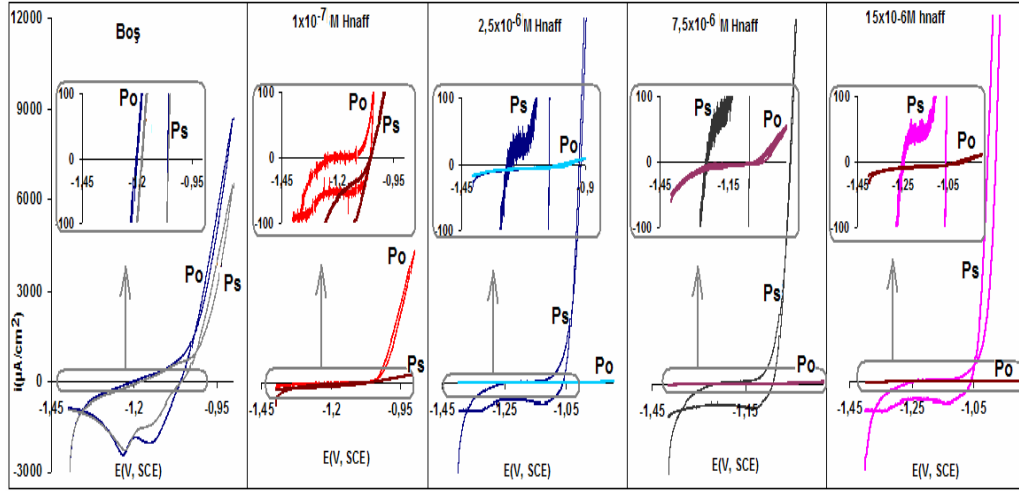


Şekil 4.10'da $1 \times 10^{-7} \text{M}$ hnaff içeren ortamdaki küçük polarizasyonlar sonucunda elde edilen aşırı polarizasyon akımları (Şekil 4.16Ps) bu ön işlemin yapılmadığı polarizasyona (P_o) göre yaklaşık 10 kat daha küçük değerler vermiştir. Bu, kompleks yapıların küçük polarizasyonlar sonunda yüzeye kemisorbe olarak kuvvetli inhibisyon yaptığı sonucunu verir. İnhibisyonun sağlandığı Ps eğrisine ait pasif bölge potansiyel aralığında P_o 'a göre daha küçük direnç olması da ara yüzeyde oluşan Zn^{+2} iyonlarının hnaff ile yaptığı kompleks yapılarından kaynaklandığı, Bu yapılara Cl^- iyonlarının dahil olması ile de oluşan ZnCl_2^- 'nin anot yerlerinde inhibitör etkisi, yani klorürlü asidik ortamda etkin koruma yapabileceği düşünüldü.

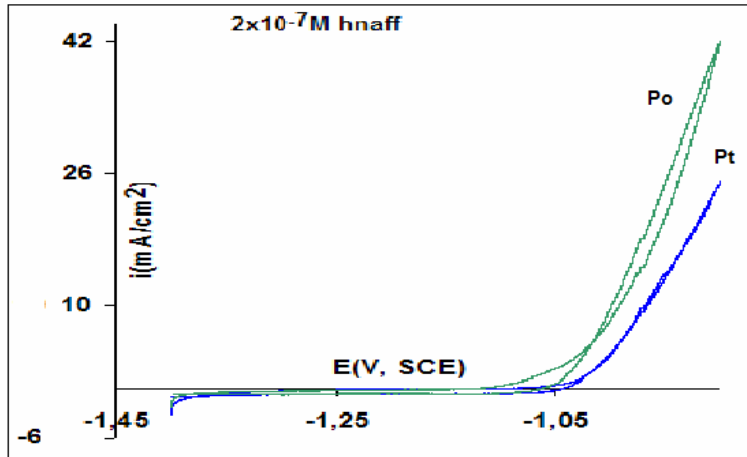


Şekil 4.16. Şekil 4.2 ortamında beklemeden(Po), bekleyip küçük polarizasyonlar yapıldıktan sonra(Ps) yapılan aşırı polarizasyonlar.

Şekil 4.16'daki ile aynı işlem hnaff konsantrasyonu 25-400 at artırılarak daha yüksek konsantrasyonlar için uygulandığında (Şekil 4.16) bu sefer ön işlemsiz aşırı polarizasyonun(Po) inhibisyonu, ön işlemlili polarizasyonun ise (Ps) korozyonu hızlandırdığı görüldü. Bunun arayüzeydeki çözelti filminde polarizasyon derecesine bağlı $Zn^{2+}/hnaff/pH/$ oranlarından kaynaklandığı düşünüldü.

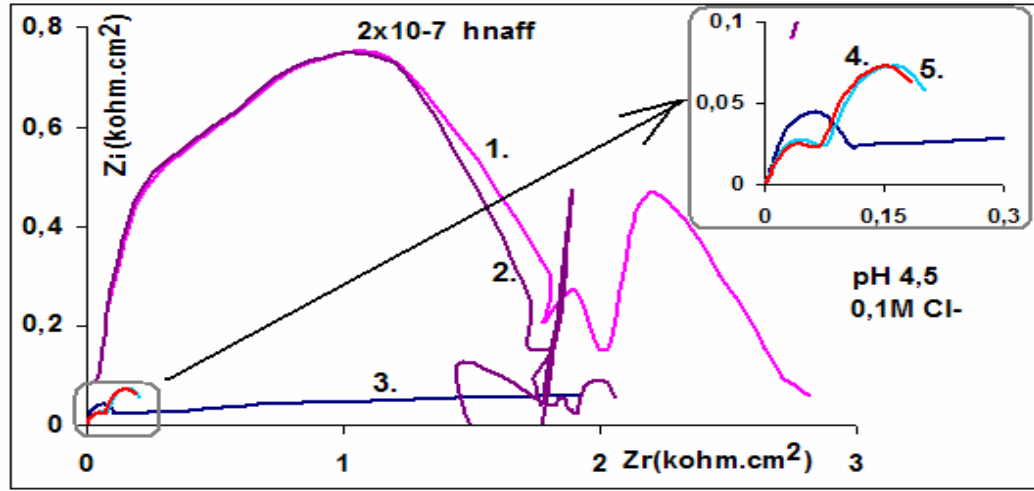


Şekil 4.17. Çinkonun 0,1M NaCl + 1×10^{-7} M hnaft sulu çözeltisinde -1,4V ile -0,4V potansiyel aralığında 5mV/s tarama hızında polarize edilmesi ile elde edilen akım potansiyel eğrileri: ön tahribatsız aşırı polarizasyon(Po), Şekil.4.5'deki küçük polarizasyonlar uygulandıktan sonra elde edilen ön tahribatlı aşırı polarizasyon(Ps).



Şekil 4.18. Çinkonun 0,1M NaCl + 2×10^{-6} M hnaft içeren pH=4,5 sulu çözeltisinde -1,4V ile -0,4V potansiyel aralığında 5mV/s tarama hızında polarize edilmesi ile elde edilen akım potansiyel eğrileri: ön tahribatsız aşırı polarizasyon(Po), Şekil.4.5'deki küçük polarizasyon uygulamaları ile yavaş yavaş korozyona uğratan çinkonun aşırı polarizasyon eğrisi(Pt).

Hnaff konsantrasyonu 2 katına çıkarıldığında ($2 \times 10^{-7} \text{M}$), Po ve Ps koşullarında elde edilen polarizasyon akımlarının tanık numuneye ve $1 \times 10^{-7} \text{M}$ hnaff ortamına (Şekil 4.2, Şekil 4.8) göre önemli ölçüde büyüdüğü Şekil 4.18 de, yüzey film direncinin azalıp ara yüzeyin daha kararsız hale geldiği empedans ölçümlerinden de görülmektedir (Şekil 4.19). Söz konusu ortam için bu durumlar, çinko ara yüzey çözelti filmindeki kompleks oluşumunun kararlı inhibisyonu sağlayacak koşullara ulaşamamasından kaynaklanır.

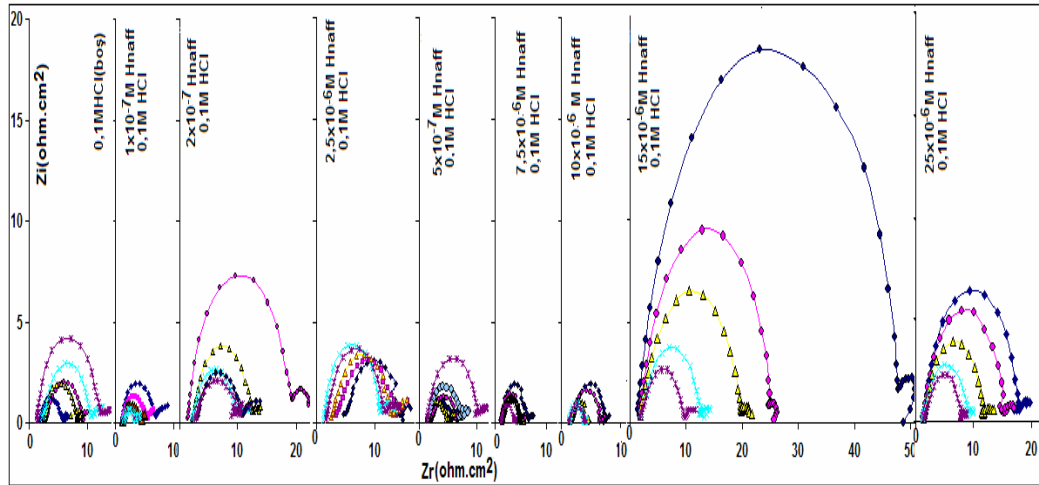


Şekil 4.19. Şekil 4.5'deki koşullarda ardı ardına küçük polarizasyonlar uygulanan çinkonun polarizasyonlar sonundaki empedans ölçümleri

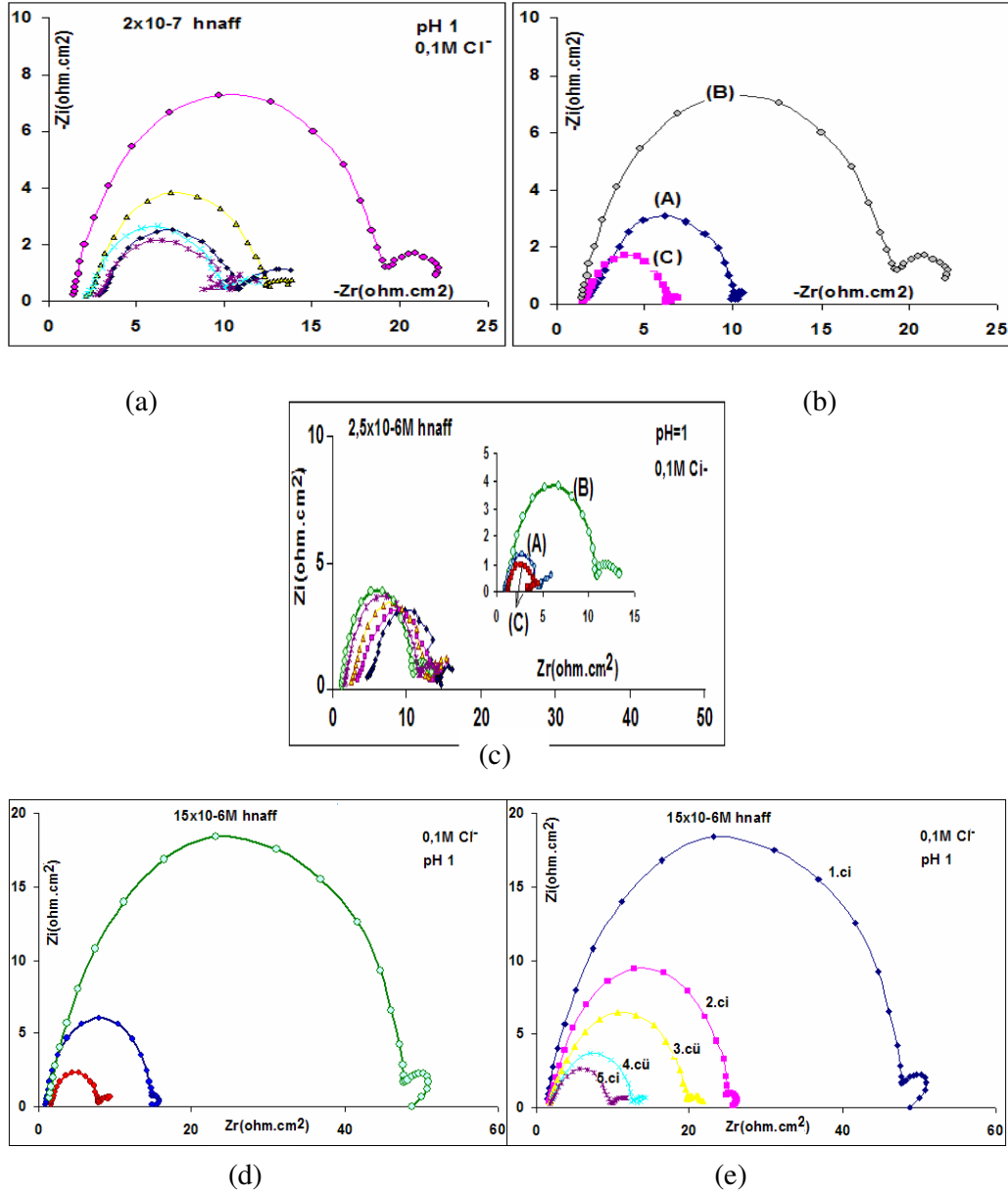
4.2. Kuvvetli asidik ortamda polarizasyon derecesi ve konsantrasyonun çinko yüzeyindeki hnaff inhibitör özelliğine etkisi ve korozyon mekanizması

4.2.1. 0,1M HCl ortamındaki hnaff'ın çinko korozyonuna etkisi

Şekil 4.13'deki uygulamaların klorür miktarının 0,1M'da sabit tutulduğu pH=1 ortamında tekrarlandığında elde edilen empedans halkalarının önemli ölçüde küçüldüğü (300-600kez) görüldü(Şekil 4.20-Şekil 4.21).



Şekil 4.20. 0,1M HCl+ XM hnaff içeren ortamlarda Şekil 4.12'deki gibi kademeli küçük polarizasyonlar yapılan ve her 5 polarizasyon sonunda ve 30 dakikada bir ölçülen empedans eğrilerinin farklı konsantrasyonlar için toplu olarak değerlendirilmesi.



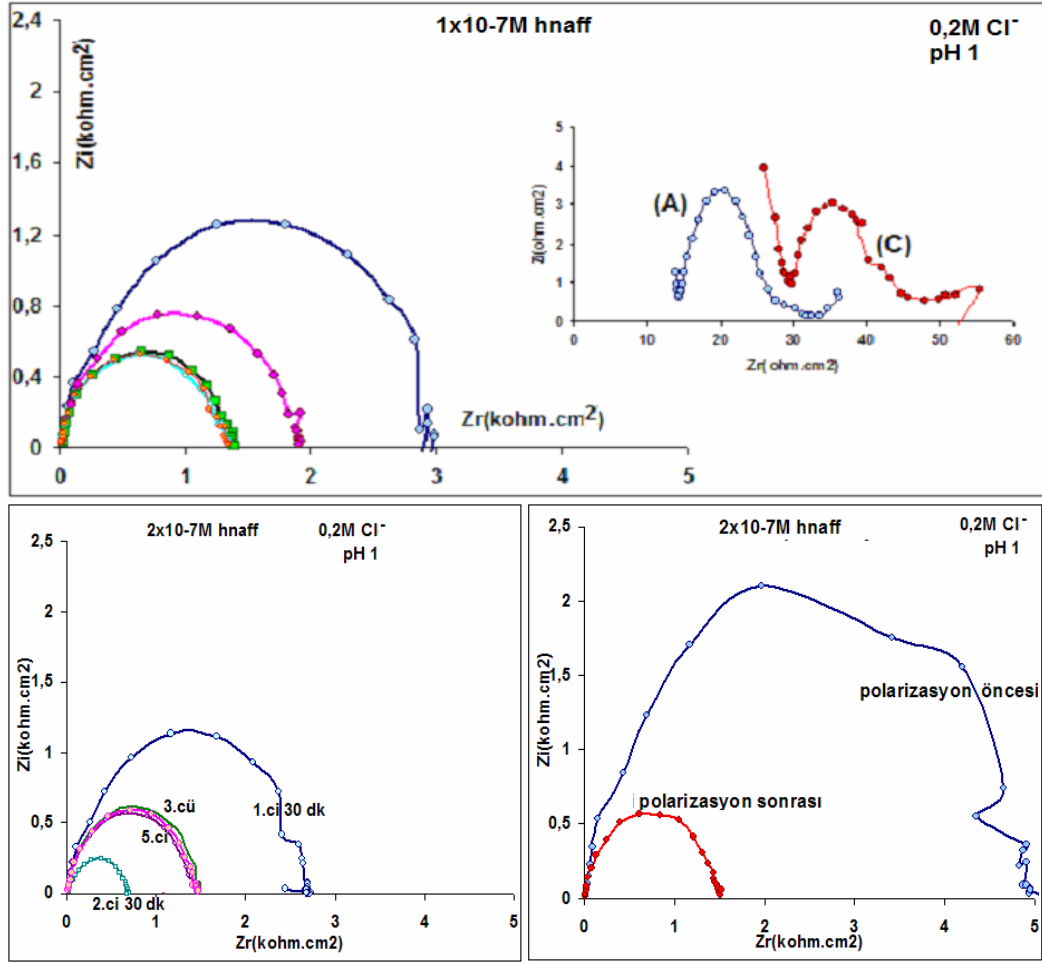
Şekil 4.21. 0,1M HCl + XM hnaff içeren ortamlarda Şekil 4.12'deki gibi kademeli küçük polarizasyonlar ile aşırı polarizasyon yapılan ve korozyon ortamında 30 dakika bekletilen numunelere ait empedans değerleri. a) $2 \cdot 10^{-7} M$ hnaff pH:1 $0.1M Cl^-$ emp grafiği b) $15 \cdot 10^{-7} M$ hnaff tarama öncesi tarama sonrası ve bekleme etkisi c) $2.5 \cdot 10^{-6} M$ hnaff 5 yarım saatlik tarama aralığında emp grafiği d) $15 \cdot 10^{-6} M$ hnaff $0.1M Cl^-$ pH 1'de tarama öncesi tarama sonrası emp grafiği e) $15 \cdot 10^{-6} M$ hnaff $0.1M Cl^-$ pH 1'de 5 yarım saatlik emp grafiği

0,1M HCl +hnaff içeren ortamlarda elde edilen empedans değerleri konsantrasyon ile doğrudan ilişkili olmayıp oluşan tek halkalı empedans halkalarının zayıf asit ortama göre 300-800 kat azaldığı görülmektedir. Katotta adsorbe olan protonlu hnaff üzerinden kontrollü olarak sürekli indirgenen H^+ iyonları ile ara yüzey genel korozyon özelliği gösterir(Şekil 4.19, 4.20). Bu yüzden empedans halkaları oldukça düzgündür.

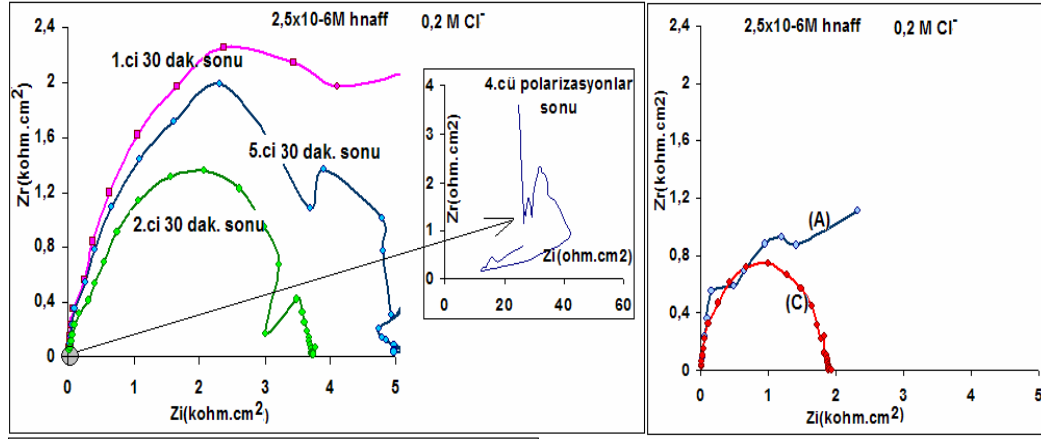
Zayıf asitli ortamlarda numunelerdeki film direnci bekletildikçe azaldığı halde(Şekil 4.12, Şekil 4.13), kuvvetli asidik ortamlarda korozyon ortamlarında bekleme süresi içinde filmin direnci de yükselmektedir (Şekil 4.20). Bunun bekleme ile ara yüzey pH'ının zamanla azaldığı ve korozyon hızının yavaşlamasından kaynaklandığı düşünüldü.

4.2.2. Ortam Klorür miktarının etkisi

Hnaff ara yüzey yapılanmasına klorür iyonlarının etkisini görmek için pH=1 değerinde sabit tutulup ortam klorür miktarı 0,2 M konsantrasyona yükseltildiğinde (Şekil 4.21-Şekil 4.24) aşırı polarizasyon öncesi(A) ve sonrasında(C) elde edilen tek halkalı empedans eğrileri (Şekil 4.21), 0,1M Cl- ortamına göre yaklaşık 1000 kat büyüdü . Üstelik küçük polarizasyonlar bu oluşumu daha kararlı hale getirdiler (Şekil 4.21).

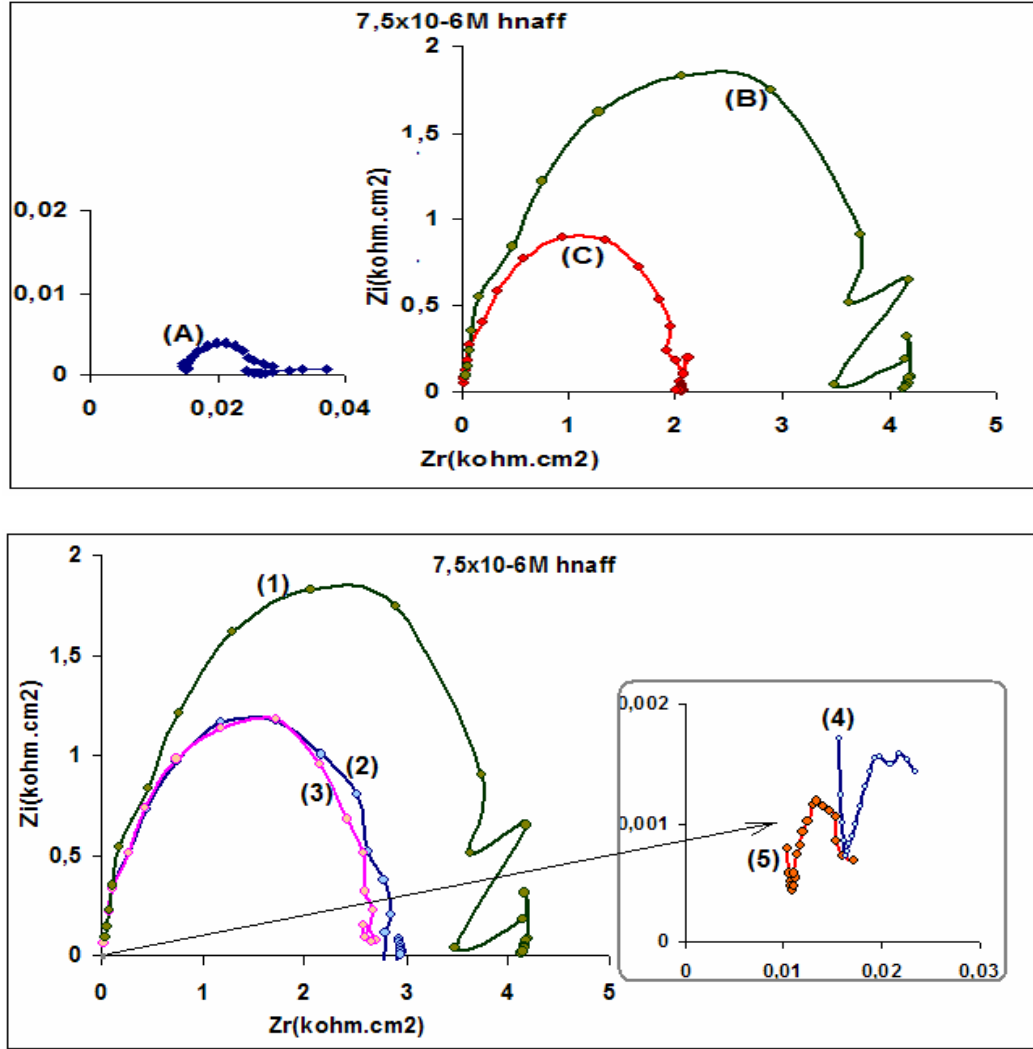


Şekil 4.22. 0,1M HCl+1x10⁻⁷M hnaft içeren ortamlarda Şekil 4.12'deki gibi kademeli küçük polarizasyonlar ile aşırı polarizasyon yapılan ve korozyon ortamında 30 dakika bekletilen numunelere ait empedans değerleri.

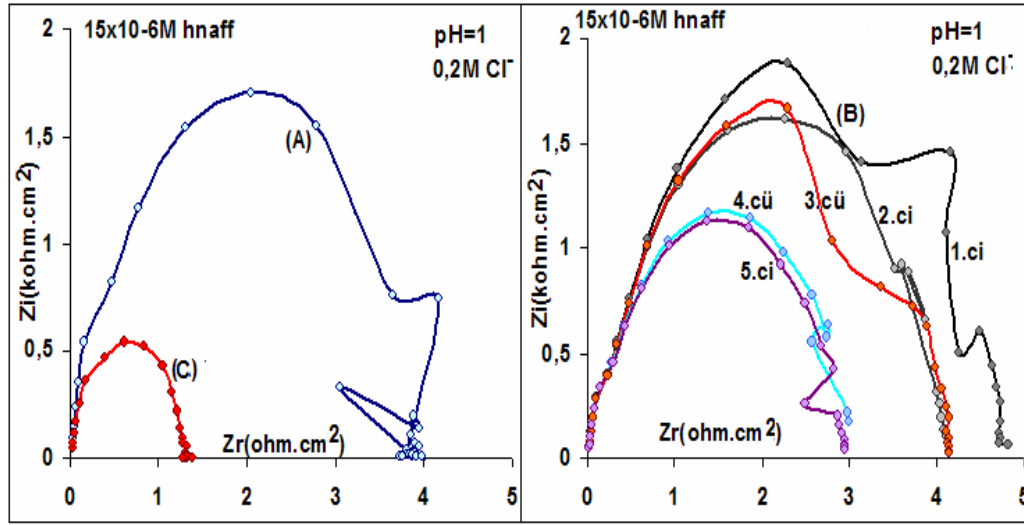


Şekil 4. 23. Çinkonun 0,2M NaCl + $2,5 \times 10^{-6}$ M hnaft içeren pH=1 sulu çözeltisinde başlangıçta (A) -1,4V ile -0,4V potansiyel aralığında 5mV/s tarama hızında polarize edilmesinden sonra (C) ve kısa polarizasyonlar sonucunda elde edilen elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri.

Bu ortamda hnaft konsantrasyonu artırıldığında küçük polarizasyonlar sırasında görülen daha kararsız halkalar, işlemler sırasında oluşan ara yüzey bileşen konsantrasyonlarının kararlı hnaft yapılarına ait stokiyometrik miktarların dışında kaldığını gösterir. $2,5 \times 10^{-6}$ M ve $7,5 \times 10^{-6}$ M hnaft ortamlarında küçük polarizasyonlar yapıldıkça yüzeyde korozyonun zaman zaman hızlanıp tekrar yavaşladığı ve dengeye geldiği empedans halkalarından anlaşılmaktadır.



Şekil 4. 24. Çinkonun 0,2M NaCl + $7,5 \times 10^{-6}$ M hnaft içeren pH=1 sulu çözeltisinde başlangıçta (A) -1,4V ile -0,4V potansiyel aralığında 5mV/s tarama hızında polarize edilmesinden sonra(C) elde edilen elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri.

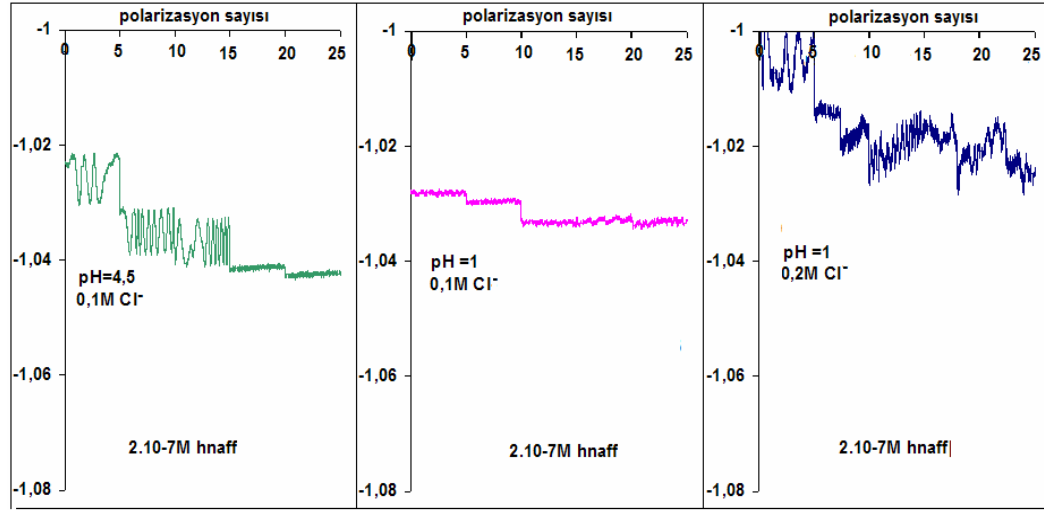


Şekil 4.25. Çinkonun 0,2M NaCl + 15×10^{-6} M hnaft içeren pH=1 sulu çözeltisinde başlangıçta (A) -1,4V ile -0,4V potansiyel aralığında 5mV/s tarama hızında polarize edilmesinden sonra (C) elde edilen elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) eğrileri.

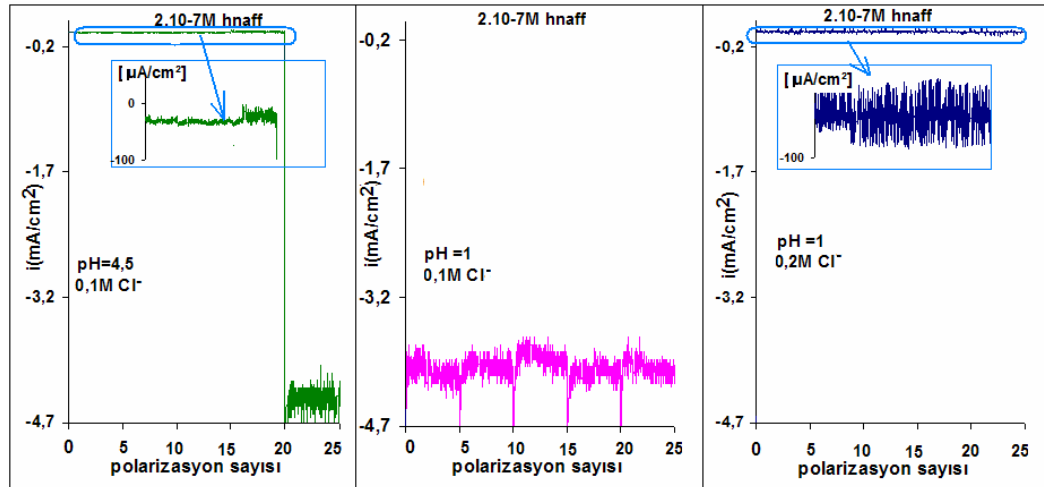
Aşırı polarizasyon sonu (C) empedans eğrilerinin hemen hemen bütün konsantrasyonlarda aynı büyüklüğe gelmesi klorürlü ortamda ara yüzeyde oluşan hnaft kompleksi için sınırlayıcı reaktiflerin hnaft miktarından ziyade polarizasyon sonunda oluşan Zn^{2+} iyonları ve pH derecesi olduğunu düşündürdü. Yapının anot yerlerinde çöken $ZnCl_2$ olduğu Bölüm 4.2'de moleküler optimizasyon sonucu elde edilen parametrelerden de anlaşılır.

2×10^{-7} M hnaft içeren ortamda yukarıda söz edilen üç farklı asidik koşul için 30 dakika aralıklar ile beşer kere tekrarlanan kısa polarizasyonlar sonunda ölçülen açık devre potansiyelleri ve bu potansiyellerdeki Faradaik akımlar Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da görülmektedir.

ADP değerleri için ayırt edici farklar belirgin olmamakla beraber açık devre akımları inhibitör etkinliği ile ilgili ve yukarıdaki bulgularla örtüşen net bilgiler vermektedir. Bu bulgulara göre de en iyi korumanın klorür konsantrasyonu 0,2M olan pH= 1 ortamında olduğu her polarizasyon sürecinden sonra hemen hemen sabit kalan küçük akım değerlerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.26. Bölüm 4.1-4.2 de anlatılan üç farklı ortamdaki ($\text{pH}=4,5$ $0,1\text{M Cl}^-$, $\text{pH}=1$ $0,1\text{M Cl}^-$, $\text{pH}=1$ $0,2\text{M Cl}^-$) $2 \times 10^{-7}\text{M hnaff}$ 'ın kısa taramalar sonrasındaki açık devre potansiyelleri.



Şekil 4.27. Bölüm 4.1-4.2 de anlatılan üç farklı ortamdaki ($\text{pH}=4,5$ $0,1\text{M Cl}^-$, $\text{pH}=1$ $0,1\text{M Cl}^-$, $\text{pH}=1$ $0,2\text{M Cl}^-$) $2 \times 10^{-7}\text{M hnaff}$ 'ın kısa taramalar sonrasında elde edilen açık devre koşullarındaki faradaik akımlar.

$\text{pH}=1$ $0,1\text{M Cl}^-$ ve $\text{pH}=1$ $0,2\text{M Cl}^-$ ortamlarına ait krono amperometrik bulgular kıyaslandığında yüzeyde oluşan hnaff bileşiklerinin asidik ortamda Cl^- katkısı ile daha kararlı hale geldiği önerisini destekledi. $0,1\text{M Cl}^-$

ortamındaki -4mA civarındaki büyük katodik akımların 0,2M Cl⁻ ortamda 40 - 50 kat azalarak 0,07mA' e düşmesi de bu ortamda inhibisyonu sağlayan koşulların oluştuğunu gösterir.

Yukarıdaki verilere göre korozyon ortamındaki pH'nın azalması ve klorür miktarının artması ile yüksek dirençli tek halkalı yapı oluşumu, üstelik bu yapılanmanın korozif klorürlü ortamda kararlı olması ve zamanla daha dirençli hale gelmesi, diğer bulgular ile beraber değerlendirildiğinde, hnaff'ın proton almış hali katodik inhibitör özelliği gösterirken proton vermiş hali anodik inhibisyon yaptığı, Cl⁻ bulunduran hnaff-Zn koordinasyon bileşiklerinin oluşumuna izin veren koşulların yüzeyde inhibitör etkisi yapabileceği düşüncesini destekledi.

4.3. Moleküler optimizasyon parametreleri, moleküler geometri ve elektrokimyasal bulgular ile Çinko yüzeyi-Hnaff etkileşim mekanizmasının değerlendirilmesi

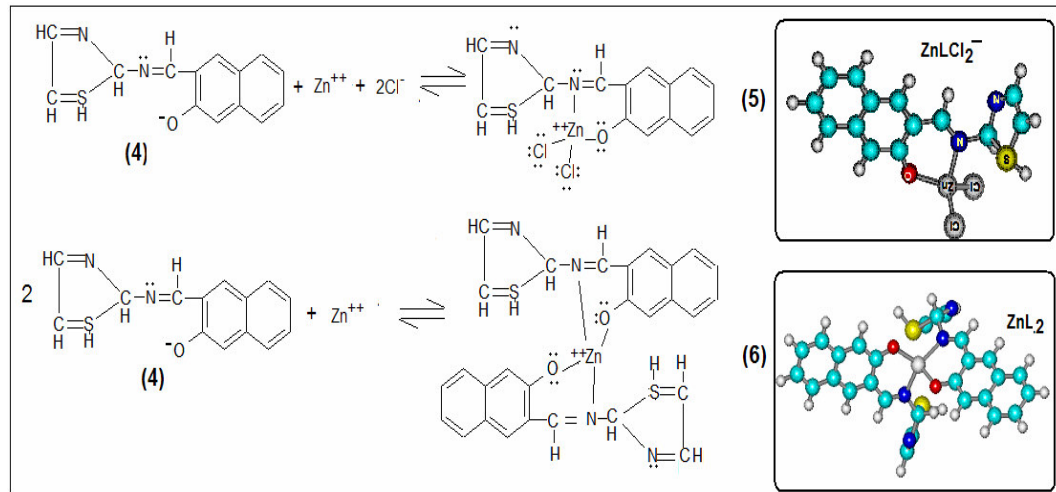
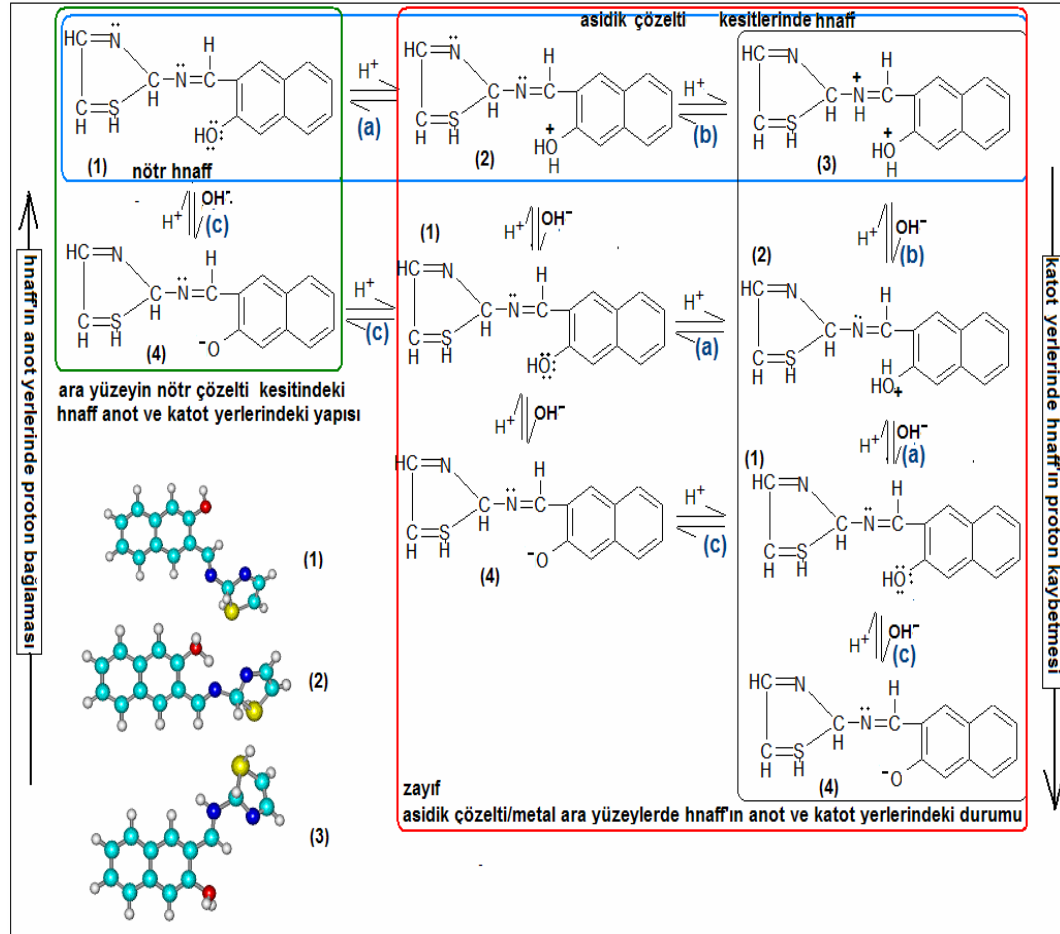
Hnaff varlığında çinko yüzeyindeki olası yapılanmaların Hyperchem programına göre hazırlanan moleküler optimizasyon bulguları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2'ye göre ara yüzey koşulları sağlandığında en olası yapı, yüksek dipol momenti, düşük oluşum enerjisi ve küçük Δ değerlerini beraber taşıyan (ZnLCl₂)⁻ yapısıdır. Bu yapının özellikle Cl⁻ iyonlarının yoğunlaştığı anot yerlerini tercih etmesi beklenir.

Yüksüz ZnL₂Cl₂, oluşumu yüzeyde çözünmeyi hızlandırır. Yeterli konsantrasyon var ise L, pi elektronları ile anot yerlerinde, LH⁺ ve LH₂⁺⁺ yapıları ise katot yerlerinde adsorpsiyon yaparak korozyonu yavaşlatır. (ZnL₂)²⁺ katodik inhibitör olarak davranır.

Çizelge 4.2. Zn- hnaff etkileşimlerinin Hyperchem programına göre hazırlanan moleküler optimizasyon verileri

Hnaff –Zn etkileşim türü	Nötr ligant (L)	+1 yüklü Ligant (LH) ⁺	(+2 yüklü) Ligant (LH ₂) ⁺⁺	2 Ligantlı yapı (ZnL ₂) ²⁺	2 Ligantlı klorür (ZnL ₂ Cl ₂)	1Ligantlı klorür (ZnLCl ₂) ⁻
Toplam enerji (kcal/mol)	-60999,32	-61172,36	-61279,66	-61104,26	-121889,98	-60683,99
Dipol moment(D)	2,942	1,531	4,746	9,774	6,263	8,13
Oluşum Enerjisi(kcal/mol)	71,719	252,24	498,52	275,93	207,665	33,459
Homo (eV)	-8,048	-11,426	-14,363	-11,17	-7,87	-3,62
Lumo (eV)	0,772	-4,923	-8,71	-5,32	-1,59	2,38
Homo-Lumo (eV)	8,82	6,503	5,653	5,85	6,28	6,00



Şekil 4.28. Ara yüzey sıvı filmindeki hnaff'ın çözelti ile ve anot- katot yerleri ile proton dengeleri ve adsorpsiyon koşulları.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- 0,1M Cl^- + xM hnaff ve pH=4,5 ortamında ara yüzeye ön polarizasyon uygulanarak kemisorpsiyon yapan ara yüzey ürünleri oluşması korozyonu yavaşlatır. Hnaff'ın inhibitör etkinliği, ortamdaki Cl^- , hnaff, polarizasyon ile oluşan Zn^{2+} konsantrasyonları ve anot- katot yerlerindeki pH dağılımına bağlı oluşan kompleks yapıları ve bu yapıların yüzeydeki denge durumları ile yüzeyi kaplama oranlarına bağlı olarak değişir.
- Zayıf asidik (pH=4,5) ortamlarda hnaff 1×10^{-7} M ile 40×10^{-6} M konsantrasyonlar arasında ve -1,4V -0,4V(SCE) potansiyelleri arasında aşırı polarizasyon yapıldığında iyi bir inhibitör özelliği gösterir.
- Ara yüzeyde oluşabilen ZnL_2 kompleks yapısı çinko yüzeyde zayıf inhibisyon yapar ve kısa polarizasyonlar uygulandığında yüzeyde kararlı ürün oluşum şartlarına ulaşıncaya kadar çözünmeyi hızlandırır. Polarizasyon uygulanmadığı durumlarda bekleme ile inhibitör etkisi azalarak korozyon hızlanır.
- Hnaff + 0,1M Cl^- içeren pH=1 ortamında çinko genel korozyona uğrar. Klorür miktarı artınca küçük hnaff konsantrasyonları için aşırı polarizasyon ile, daha büyük hnaff konsantrasyonları için bekletme ve kısa polarizasyonlar yapıldığında yüzeyde iyi bir inhibisyon gerçekleşir.

KAYNAKLAR

1. Demir Dışı Metaller Özel İhtisas Komisyonu Raporu, **T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı**, Ankara , 171-173 (1995)
2. Fischer, U., "Metal Meslek Bilgisi", **Milli Eğitim Yayınları**, Ankara, 311-314 (1995).
3. Doruk, M., "Korozyon ve Önlenmesi", **Orta Doğu Teknik Üniversitesi Yayını**, Ankara, 1-5, 52-123 (1982).
4. Yalçın ,H.,Koç,T., "Katodik Koruma", **Palme**, Ankara, 34-52 (1999)
5. Koç A., Çinkonun "Klorürlü Ortamda Farklı pH'larda Korozyon Mekanizması", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 3-10 (2005)
6. "Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu", **DPT**, Ankara, 87-121 (2001).
7. Topbaş, M. A., "Endüstri Malzemeleri", **Yıldız Teknik Üniversitesi Yayını**, İstanbul, 2:178-183 (1993).
8. Çakır, A. F., "Korozyondan Korumada Metalik Kaplamalar", **1. Korozyon Sempozyumu Bildirileri**, Ankara, 223-247 (1988).
9. Yalçın, H., Koç, T., "Demir ve Çelik Yapıların Korozyonu ve Katodik Koruması", **İller Bankası Genel Müdürlüğü Yayını**, Ankara, 9-17 (1991).
10. Bough, L.M., "Corrosion and polarization characteristics of zinc in neutral acid media-1 ,Pure zinc in solutions of various sodium salts" **Electrochim. Acta**, 24:24 657- 667 (1980)
11. Asakura, S., ve Nobe, K., "Electrodisolution of zinc in acidic chloride solutions", **NACE**, 40: 227-231 (1984).
12. Wipperman, K., Schultze, W., Kesel, R. ve Penninger, J., " The İnhibition of zinc corrosion By bisaminotriazole another triazole Derivative, **Corrosion Science**, Great Britain 205-230, (1991).
13. Clark, J. T., ve Hampson, N. A., "The Zn(II)/Zn Exchange reaction", J: **Electroanal. Chem.**, 26:307-318 (1970).

14. El din Shams, A. M. Adb el Halem ve J. M. Adb el Kader, "Studies on the pitting corrosion of zinc in aqueous solutions", **J. Electroanal. Chem.**, 65: 335-339 (1975).
15. De Pauli, C. P., Derosa, O. A. H., ve Giordano, M. C., "Zinc dissolution and passivation in buffered phosphate solutions", **J. Electroanal. Chem.**, 86: 335-348 (1978).
16. De Pauli, C., Derosa, O. A. H., ve Giordano, M. C., "Effect of phosphate ions on zinc dissolutions in alkaline solutions", **J. Electroanal. Chem.**, 73: 105-108 (1976).
17. Assaf, F. H., Abd El-Rehiem, S.S., Zaky, A.M., "Pitting corrosion of zinc in neutral Halide solution", **Materials Chemistry and Physics**, , 58-63 (1999).
18. Evans, U. R., ve Davies, D. E., "The Pitting of Zinc by Distilled Water and Dilute Solutions", **J. Chem. Soc.**, 2607-2614 (1957).
19. Chang, Yu-Chi ve Prentice, G., "A Model for the Anodic Dissolution of Zinc in Alkaline Electrolyte", **J. Electrochemical Soc.**, 131: 1465-1967 (1984).
20. Dirkse, T. P. Ve Doorne, W. V., "Supersaturated Zincate Solutions", **J. Electrochem. Soc.**, 122:1-4 (1975).
21. Despic, A. R., Javanovic, O. Ve Rakic, T., "Kinetics and Mechanism of Deposition of Zinc from Zincate in Concentrated Alkali Alkali Hydroxide Solutions", **Electrochimica Acta**, 21: 63-67 (1976).
22. Fawzy, M. A., Sedahmed, G. H., "The role of gas evolution in the kinetics of galvanic corrosion of aluminium in acid media", **Surface Technology**, 22:281-286 (1984).
23. Bayoumi, M. R., "The Mechanics and Mechanisms of Fracture in Stress Corrosion Cracking of Aluminium Alloys", **Engineering Fracture Mechanics**, 54:879-889 (1996).
24. Yalçın, H., Koç, T., Elektrokimya, **Palme**, Ankara, 99-112 (2000).
25. Aksüt, A. A., "İnhibitörler ve bunların korozyonu önleme mekanizmaları", **Standart Ekonomik ve Teknik Dergi**, 249:18 (1982).
26. Moon, S. M., Pyun, S. I., "The corrosion of pure Aluminium During Cathodic polarization in aqueous solutions", **Corrosion Science**, 39:399-408 (1997).
27. Kıyak, T., "Selülozik ve akrilik boyalar kullanarak inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda alüminyum korozyonunun gürültü ölçme tekniğiyle

incelenmesi”, **7. Uluslar arası Korozyon Kongresi Sempozyumu**, İstanbul, 266-275 (2000).

28. Scully, J.R., Silverman, D.C., Kending, M. W.,” **Electrochemical Impedance: Analysis and interpretation**” 218-228 (1993)
29. Awad, S. A. Ve Kamel, K. H. M.; “Mechanizm of corrosion-Inhibition and corrosion promotion of Zinc by Phosphate ions”, **J. Electroanal. Chem.**, 24: 217-225, (1970).
31. Isse, A. A. Gennero, A Vianello, E. 1997.” Electrochemical Reduction of Schiff Base Ligands ” H_2 Solen and H_2 Solophen. *Electrochimica Acta*, 42, 5-2071..Brown, W.H. 1995. **Organic Chemistry. Saunders College Publishing**, 674-675.(2000)

ÖZGEÇMİŞ**Kişisel Bilgiler**

Soyadı, adı :YILDIZ, Abdurrahman
Uyruğu :T.C.
Doğum tarihi ve yeri :10.09.1978 Ankara
Medeni hali :Bekar
Telefon :0(536)604 12 53
Faks :
e-mail :abdurrahman.y13@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	2008
Lisans	Niğde Üniversitesi/Kimya Bölümü	1999

İş deneyimi MEB Öğretmen

Yabancı Dil İngilizce

Hobiler Kitap okumak , spor yapmak