

45506

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

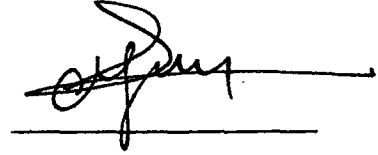
SOĞUTMA SUYU İNHİBİTÖRLERİNİN İNCELENMESİ

Ayşe TOSUN

Yüksek Lisans Tezi
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

1995
ANKARA

Bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Tez Yöneticisi

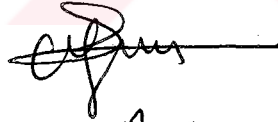
Doç. Dr. Mübeccel Ergun

Bu tez, jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

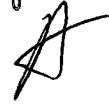
Başkan : Prof.Dr.Hayri YALÇIN



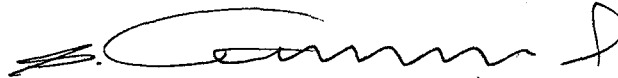
Üye : Doç.Dr.Mübeccel ERGUN



Üye : Doç.Dr.Abbas AKSİT



Bu tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



SOĞUTMA SUYU İNHİBİTÖRLERİNİN İNCELENMESİ**(Yüksek Lisans Tezi)****Ayşe TOSUN****GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ****1995****ÖZET**

Bu çalışmada, % 0.18 C, % 0.04 S, % 0.03 Si, % 0.50 Mn, % 0.15 Ni, % 0.05 Mo içeren karbon çeliğinin korozyonu üzerine kromat, molibdat, nitrit, boraks, ortofosfat, benzoat, asetat, C vitamini ve bu maddelerle hazırlanan karışımların, inhibitör etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla, 100 ppm Cl^- iyonu içeren, nötral ortamda ve oda sıcaklığında deneyler yapılmıştır. Bu çalışmalardan seçilen tek, ikili ve üçlü inhibitör karışımlarının inhibitör etkileri, değişen sıcaklık ve pH değerlerine bağlı olarak incelenmiştir. Akım - potansiyel eğrileri, potansiyostatik (1 mV/s) yöntemle elde edilmiş, korozyon hızları da Katodik Polarizasyon Eğrisinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu ve Lineer Polarizasyon Direnci Yöntemleri ile belirlenmiştir. Belirlenen korozyon hızlarından yararlanılarak inhibitör verimleri hesaplanmış ve bu değerler inhibitör etkinliklerini karşılaştırmada kullanılmıştır.

Sonuç olarak, tekli inhibitör çalışmalarında, 10 ppm kromatla % 93, 50 ppm nitritle %95 ve 50 ppm molibdatla % 90' lık inhibitör verimlerine ulaşılmıştır. İkili karışımlarla yapılan çalışmalar sonucunda, 8 ppm nitrit + 2 ppm C vitamini karışımıyla % 95, 1 ppm kromat + 9 ppm molibdat karışımıyla da % 97' lik inhibitör verimlerine ulaşılmıştır. Üçlü karışımlarla yapılan çalışmalarda da tek ve ikili inhibitörlere alternatif olarak kullanılabilir karışımlar belirlenmiştir.

INVESTIGATION OF COOLING WATER INHIBITORS**(M.Sc. Thesis)****Ayşe Tosun****GAZI UNIVERSITY****INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY****1995****ABSTRACT**

In this study, the inhibitor effect of chromate, molybdate, nitrite, borax, orthophosphate, benzoate, ascorbic acid and mixtures of these substances on the corrosion of carbon steel having % 0.18 C, % 0.04 S, % 0.03 Si, % 0.50 Mn, % 0.15 Ni and % 0.05 Mo was investigated. For this purpose, experiments were conducted in neutral media having 100 ppm Cl^- at room temperature. The inhibitor effect of some one component, binary and ternary inhibitor blends was investigated depending on the temperature and pH. The current-potential curves were obtained by potentiostatic (1 mV/s) method and the corrosion rates were determined extrapolation of the Tafel slope of the cathodic polarization curves method and linear polarization method. By the use of the determined corrosion rates percent inhibition values were calculated and these values were used in comparing the effectiveness of the substances as inhibitor.

In conclusion, for the one component inhibitor studies, the inhibitor effects were found to be % 93 for solution containing 10 ppm chromate, % 95 for 50 ppm nitrite and % 90 for solution with 50 ppm molybdate. At the binary inhibitor studies, it was found that the inhibitor effects were % 95 for solution with 8 ppm nitrite+2 ppm ascorbic acid, % 97 with 1 ppm chromate+9 ppm molybdate. From the studies with the solutions containing three of these substances, it was observed that some such mixtures can be a good alternative to some one component and binary inhibitor mixtures.

TEŞEKKÜR

Deneyisel çalışmalarım sırasındaki yardımlarını, araştırmalarımın titizlikle değerlendirilmesinde değerli katkılarını gördüğüm Sayın hocam Doç. Dr. Mübeccel ERGUN' a, tezin yazımında bana yardımcı olan birbirinden değerli hocalarıma, moral ve desteklerini eksik etmeyen arkadaşlarıma ve canım aileme sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER DİZİNİ.....	xi
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
3. KURAMSAL TEMELLER.....	10
3.1. Korozyon.....	10
3.2. Polarizasyon.....	13
3.3. Pasiflik.....	15
3.3.1. Demirin Pasifleşme Mekanizması.....	18
3.4. Pourbaix Diyagramları.....	19
3.4.1. Demirin Termodinamik Kararlılığı ve Korozyonu.....	19
3.5. Korozyonun Önlenmesi.....	23
3.6. İnhibitörler.....	23
3.6.1. İnhibitörlerin Etki Mekanizmaları ve Sınıflandırılması.....	24
3.6.1.1. Anodik İnhibitörler.....	24

Sayfa

3.6.1.2. Katodik İnhibitörler.....	25
3.6.1.3. Karma İnhibitörler.....	26
3.6.2. İnhibitör Etkinliğinin Belirlenmesi.....	27
3.6.3. İnhibitör Uygulamalarında Göz Önünde Bulundurulması Gereken Faktörler.....	29
3.7. Akım - Potansiyel Eğrilerini Elde Etme Yöntemleri.....	31
3.7.1. Galvanostatik Yöntem.....	31
3.7.2. Potansiyostatik Yöntem.....	32
3.8. Korozyon Hızını Ölçme Yöntemleri	34
3.8.1. Ağırlık Azalması	34
3.8.2. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi.....	35
3.8.3. Katodik Polarizasyon Eğrisinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi.....	35
3.8.4. Lineer Polarizasyon Yöntemi.....	38
3.8.5. Alternatif Akım Empedans Ölçme Yöntemi.....	39
4. DENEYSEL METOD.....	40
4.1. Kullanılan Maddeler.....	40
4.2. Kullanılan Cihazlar.....	40
4.3. Elektrodların Hazırlanması.....	41
4.4. Deneylerin Yapılması.....	41
5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	45
5.1. Tekli İnhibitör Çalışmaları.....	48
5.1.1. Sodyum kromat.....	49
5.1.2. Sodyum molibdat.....	50
5.1.3. Sodyum nitrit.....	53
5.1.4. Askorbik asit.....	54
5.1.5. Sodyum tetraborat, Sodyum ortofosfat.....	56
5.1.6. Sodyum benzoat, Kalsiyum asetat.....	58

Sayfa

5.2. İkili ve Üçlü İnhibitör Çalışmaları.....	60
5.2.1. Sodyum nitrit - Sodyum ortofosfat.....	61
5.2.2. Sodyum nitrit - Sodyum molibdat.....	63
5.2.3. Sodyum kromat - Kalsiyum asetat.....	66
5.2.4. Sodyum ortofosfat - Askorbik asit.....	68
5.2.5. Sodyum ortofosfat - Sodyum tetraborat.....	68
5.2.6. Sodyum kromat - Sodyum molibdat.....	69
5.2.7. Sodyum nitrit - Sodyum benzoat.....	71
5.2.8. Sodyum molibdat - Kalsiyum asetat.....	71
5.2.9. Sodyum nitrit - Askorbik asit.....	74
5.2.10. Sodyum kromat - Sodyum benzoat.....	74
5.2.11. Sodyum molibdat - Sodyum benzoat.....	76
5.2.12. Sodyum kromat-Kalsiyum asetat-Sodyum molibdat.....	78
5.2.13. Sodyum kromat-Sodyum molibdat-Sodyum nitrit.....	78
5.2.14. Sodyum nitrit-Sodyum molibdat-Sodyum ortofosfat.....	79
5.2.15. Sodyum kromat-Sodyum ortofosfat-Askorbik asit.....	81
5.2.16. Sodyum kromat-Sodyum molibdat-Sodyum ortofosfat.....	81
5.2.17. Sodyum kromat-Sodyum ortofosfat-Sodyum tetraborat.....	82
5.2.18. Sodyum nitrit-Sodyum molibdat-Kalsiyum asetat.....	82
5.2.19. Sodyum nitrit-Kalsiyum asetat-Sodyum ortofosfat.....	83
5.3. Sıcaklık ve PH Değişimine Bağlı Çalışmalar.....	86
6. SONUÇLARIN ÖZETİ.....	92
KAYNAKLAR.....	94
ÖZGEÇMİŞ.....	97

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1. Bir korozyon hücresinde anot ve katot polarizasyonu.....	13
Şekil 3.2. Pasiflik eğrisi	17
Şekil 3.3. Demir-su sistemi için potansiyel- pH denge diyagramı.....	22
Şekil 3.4. Evans Diyagramı.....	28
Şekil 3.5. Akım-potansiyel eğrileri	
a) Galvanostatik yöntem	
b) Potansiyostatik yöntem.....	33
Şekil 3.6. a) Tafel Ekstrapolasyonu gösteren bir metalin polarizasyon eğrisi	
b) Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu.....	37
Şekil 3.7. Doğrusal polarizasyon aşırı gerilimi.....	39
Şekil 4.1. Deney düzeneğinin şematik görünüşü.....	44
Şekil 5.1. Değişik inhibitörlerle elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	46
Şekil 5.2. Nitrit, kromat, molibdat ve benzoatın gösterdiği anodik polarizasyon eğrileri.....	46
Şekil 5.3. Değişik maddelerle elde edilen lineer polarizasyon eğrileri.....	47
Şekil 5.4. Molibdatın değişen konsantrasyonlarında elde edilen anodik polarizasyon eğrileri.....	51

Şekil**Sayfa**

Şekil 5.5. C Vitaminin değişen konsantrasyonlarında elde edilen anodik polarizasyon eğrileri.....	54
Şekil 5.6. Nitrit-ortofosfat ikili karışımında bileşenlerin değişen oranlarında elde edilen anodik polarizasyon eğrileri.....	62
Şekil 5.7. Nitrit-molibdat ikili karışımında bileşenlerin değişen oranlarında elde edilen anodik polarizasyon eğrileri.....	64
Şekil 5.8. Nitrit- benzoat ikili karışımında bileşenlerin değişen oranlarında elde edilen anodik polarizasyon eğrileri.....	72
Şekil 5.9. 8 ppm nitrit-2 ppm benzoat ikili karışımıyla değişen pH değerlerinde elde edilen anodik polarizasyon eğrileri.....	87
Şekil 5.10. 8 ppm nitrit-2 ppm benzoat ikili karışımıyla değişen sıcaklıklarda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri.....	88
Şekil 5.11. Molibdatla değişen sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri.....	89
Şekil 5.12. Üçlü karışımın değişen pH değerlerinde elde edilen lineer polarizasyon eğrileri.....	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 5.1. 100 ppm Cl^- iyonu içeren sulu ortamda pH' a ve sıcaklığa bağlı korozyon karakteristikleri.....	48
Çizelge 5.2. Molibdat konsantrasyonuna bağlı çukur oluşma potansiyelleri.....	50
Çizelge 5.3. 100 ppm Cl^- ortamında kromat ve molibdat konsantrasyonuna bağlı korozyon karakteristikleri.....	52
Çizelge 5.4. 100 ppm Cl^- ortamında nitrit ve C Vitamini konsantrasyonuna bağlı korozyon karakteristikleri.....	55
Çizelge 5.5. 100 ppm Cl^- ortamında boraks ve ortofosfat konsantrasyonuna bağlı korozyon karakteristikleri.....	57
Çizelge 5.6. 100 ppm Cl^- ortamında benzoat ve asetat konsantrasyonuna bağlı korozyon karakteristikleri.....	59
Çizelge 5.7. 100 ppm Cl^- ortamında nitrit+ortofosfat ve nitrit+molibdat karışımlarının değişen oranlarına bağlı korozyon karakteristikleri.....	62
Çizelge 5.8. 100 ppm Cl^- ortamında kromat+asetat karışımının değişen oran ve toplam konsantrasyonlarına bağlı korozyon karakteristikleri.....	67
Çizelge 5.9. 100 ppm Cl^- ortamında ortofosfat+C Vitamini ortofosfat+boraks ve kromat+molibdat karışımlarının değişen oranlarına bağlı korozyon karakteristikleri.....	70

Çizelge**Sayfa**

Çizelge 5.10. 100 ppm Cl^- ortamında nitrit+benzoat ve molibdat+asetat karışımının değişen oranların bağlı korozyon karakteristikleri.....	73
Çizelge 5.11. 100 ppm Cl^- ortamında nitrit+C Vitamini kromat+benzoat karışımlarının değişen oranlarına bağlı korozyon karakteristikleri.....	75
Çizelge 5.12. 100 ppm Cl^- ortamında molibdat+benzoat karışımının değişen oranlarına bağlı korozyon karakteristikleri.....	77
Çizelge 5.13. 100 ppm Cl^- ortamında üçlü karışımların değişen oranlarına bağlı korozyon karakteristikleri.....	80
Çizelge 5.14. 100 ppm Cl^- ortamında üçlü karışımların değişen oranlarına bağlı korozyon karakteristikleri.....	84
Çizelge 5.15. 100 ppm Cl^- ortamında üçlü karışımların değişen oranlarına bağlı korozyon karakteristikler.....	85
Çizelge 5.16. 100 ppm Cl^- ortamında tek, ikili ve üçlü inhibitörlerin sıcaklığa bağlı korozyon karakteristikleri.....	90
Çizelge 5.17. 100 ppm Cl^- ortamında tek, ikili ve üçlü inhibitörlerin pH' a bağlı korozyon karakteristikleri.....	91

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Tez metni içinde açıklanmamış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
E	Elektrot potansiyeli , mV
E_a	Anot potansiyeli , mV
E_c	Katot potansiyeli , mV
E_a°	Anot denge potansiyeli, mV
E_c°	Katot denge potansiyeli, mV
E_{cor}	Korozyon potansiyeli , mV
I	Akım yoğunluğu, μA
I_{cor}	Korozyon akım yoğunluğu, μA
I_{pas}	Pasifleşme akım yoğunluğu, μA

Kısaltmalar

A.A.	Askorbik asit
K.A.	Kalsiyum asetat
S.B.	Sodyum benzoat
S.O.F.	Sodyum ortofosfat
S.K.	Sodyum kromat
S.K.L.	Sodyum klorür
S.M.	Sodyum molibdat
S.N.	Sodyum nitrit
S.T.B.	Sodyum tetraborat

1. GİRİŞ

Ülkelerin, metal kullanımları, teknolojik ve ekonomik gelişmelerine paralel olarak artar. Ne var ki, bu metallerin, çevre etkisi ile bozunarak, kullanılmaz hale gelmesi, endüstriyel kuruluşların başlıca sorunu olmaktadır. Özellikle, teknolojinin ana gereçleri olan, demir, alüminyum ve bu metallerin alaşımları üzerindeki olumsuz etkileri sonucunda, ülke ekonomisinde büyük kayıplara neden olması, korozyonun ne denli önemli olduğunu göstermektedir. Bu durum, korozyonun teknik ve ekonomik açıdan, göz yumulacak düzeye indirgenmesini veya tamamen önlenmesini zorunlu kılmaktadır.

Endüstride, suyu akışkan olarak kullanan soğutma sistemlerinde, suyla temas eden metal ve alaşımlar, termodinamik kararsızlıklarından dolayı korozyona uğramaktadırlar. Malzemenin korozyonu suda çözünmüş gazlardan, pH' tan ve su içerisindeki iyonların etkisinden ileri gelmektedir (Erbil, 1990).

Çalışma koşulları ve ortama bağlı olarak, meydana gelen korozyonu önlemenin en genel yolu, korozyona dayanıklı malzeme kullanılmasıdır. Ancak, soğutma suyu sistemleri gibi kompleks ve geniş proseslerde, bu uygulama ekonomik sebeplerden dolayı mümkün değildir. Metal cinsinin değiştirilmesinin mümkün olmadığı durumlarda, çevrenin korozif etkisini gidermenin en yaygın yollarından biri inhibitör kullanmaktır.

İnhibitörler; ortama az miktarda eklendiğinde, metal ile çevresi arasındaki reaksiyonu kontrol eden, azaltan veya önleyen kimyasal maddelerdir. Korozyon inhibitörleri soğutma sistemleri, çeşitli rafineri birimleri, petrol boru yolları, kimyasal işlemler, buhar jeneratörleri, yağ ve gaz üretme ve depolama yerleri gibi bir çok ortamda kullanılmaktadır. Bu uygulamada önemli olan, inhibitörlerin, ekonomik olmaları için ve çoğunun toksik olmasından dolayı az miktarlarda kullanılarak korozyonun önlenmesidir. Bu konu birçok

araştırmacı tarafından incelenmiştir. Araştırmalarda, değişen evre koşullarında, metalin korozyonunu onleyecek uygun inhibitör karışımlarının belirlenmesi ve inhibitörlerin etki mekanizmaları üzerinde durulmuştur. Yapılan bu çalışmada da soğutma suyu sistemlerinde kullanılabilir, uygun inhibitör karışımlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Deneysel çalışmalarda, 100 ppm Cl^- iyonu içeren, nötral ortamda ve oda sıcaklığında, önce tek tek, ikili ve daha sonra l inhibitör karışımları incelenmiştir. Uygun karışımları belirlemek için, bileşenlerin değişen oran ve toplam konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Hazırlanan karışımın inhibitör olarak kullanılabilirliğine, inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda ölçülen korozyon hızlarından yararlanılarak hesaplanan, yüzde inhibitör verimleri yardımıyla karar verilmiştir. Nötral ortamda ve oda sıcaklığında yapılan bu çalışmalardan seçilen tek, ikili ve üçlü inhibitörlerle, pH ve sıcaklık değişimine bağlı olarak, inhibitör verimlerinin incelenmesi üzerinde de çalışmalar yapılmıştır. Korozyon hızları, potansiyostatik yöntemle, Katodik Polarizasyon Eğrisinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi ve Lineer Polarizasyon Yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Korozyon, metal ve alaşımların çevre etkisi ile bozunmalarını tanımlamaktadır. Çevre koşulları ise o denli değişebilmektedir ki, korozyon olaylarını açıklamakta kullanılan elektrokimyasal ilkelerin her koşul için ayrı ayrı araştırılması gerekmektedir. Literatürde, çeşitli ortam ve çalışma şartlarında, metal korozyonunun inhibitörler kullanılarak önlenmesi üzerine birçok araştırma yapılmıştır.

Srivastava, Et. al., (1981), çalışmalarında, 200, 1000 ve 5000 ppm NaCl ve 10^{-3} N, 10^{-1} N ve 1 N NaNO_2 içeren çözeltilerde, yumuşak çeliğin korozyonunu incelemişlerdir. Deneyler hem atmosfere açık durgun çözeltilerde, hem de azot gönderilerek havası uzaklaştırılmış çözeltilerde yapılmıştır. Potansiyostatik yöntemle elde edilen anodik eğrilerden yararlanılarak, sulu çözeltilerde nitritin, çeliğin korozyonu üzerine inhibitör etkisine, oksijenin katkısı belirlenmeye çalışılmıştır. Bu eğriler, oksijenin oksitlenmeye yardımcı olarak, nitrit inhibisyonunu desteklediğini göstermiştir. Ancak, NaCl'ün yüksek konsantrasyonlarına rağmen, oksijenin bulunmadığı ortamda da pasif bölge gözlenmiştir. Sonuç olarak, NaNO_2 'nin, hazırlanan üç farklı konsantrasyonundaki NaCl'li çözeltilerde, 1 N ve 10^{-1} N konsantrasyonlarının, çeliğin korozyonu üzerinde etkili olduğu, 10^{-3} N' nin ise yetersiz kaldığı, belirlenmiştir.

Marshall Et. al. , (1986), nitritin, fosfokarboksilik asitle oluşturulan karışımlarının, inhibitör etkinlikleri ve etki mekanizmalarını incelemişlerdir. Çalışmalarını potansiyostatik yöntemle gerçekleştirmişlerdir. Nitrit - fosfokarboksilik asit karışımında, bileşenlerin oranına bağlı olarak çeliğin korozyonundaki değişim incelenmiş ve yaklaşık %70 NaNO_2 - %30 fosfokarboksilik asit karışımında korozyon hızının en düşük olduğu belirlenmiştir. Demir metali için, 1 M NaClO_4 çözeltisine 100 ppm fosfokarboksilik ve nitrit ekleyerek hazırlanan 1 M sodyum klorat çözeltilerinde,

2 mV/s tarama hızıyla akım - potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Sonuçta, fosfokarboksilik asit - nitrit ikili karışımının, tek başına fosfokarboksilik asite göre daha etkili olduğu görülmüştür.

1 M NaHCO_3 / 0.01 M Na_2CO_3 / 0.004 M NaCl çözeltisinde, fosfokarboksilik asit - nitrit karışımının olması ve olmaması durumlarında polarizasyon eğrileri elde edilmiş. Bu çalışmada da, havaya açık ortamlarda bulunan demirli metallerin, bikarbonat / karbonat karışımı ile korunmasında, metal yüzeyinde oluşan pasifleştirici filmin zayıf olduğu fakat, fosfokarboksilik asit - nitrit karışımının formülasyona katılmasıyla çözünme ve pasifleşme olayının daha kolay olduğu ve daha etkili bir koruma sağlandığı görülmüştür. Son çalışmalarında da, fosfokarboksilik asit-nitrit karışımın etkisi, çinko - kromat, nitrit - fosfat ve molibdat - fosfat formüllü inhibitörlerin etkileri ile karşılaştırılmıştır. Ve gerek sürekli gerekse kesikli sistemlerde, diğerlerine göre daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Alborno, Et. al., (1989), nitritin düşük konsantrasyonlarında, inorganik fosfatlarla oluşturulan karışımlarında, 1018 karbon çeliğinin korozyonunu incelemişlerdir. Çalışmada , sodyum nitrit (SN), sodyum hexametafosfat (SHMP) ve ortofosforik asitin (OPHA) farklı konsantrasyonlarında, testler yapılmış, nitritin 100 ppm konsantrasyonunun, karbon çeliğinin korozyonunu etkili bir şekilde azalttığı fakat nitrit miktarı 150 ppm' in üzerine çıktığında, metal yüzeyinde çukur oluşumlarının başladığı görülmüştür. Fosfatlar için gerekli minimum miktarın 35 ppm olduğu belirlenmiştir. Daha sonra nitritin, inorganik fosfatlarla oluşturduğu inhibitör karışımlarının, karbon çeliğinin korozyonunu önlemede başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür. En etkili inhibitör karışımını, 60 ppm sodyum nitrit- 5 ppm sodyum hexametafosfat- 5 ppm ortofosforik asitten oluşan toplam 70 ppm lik karışım olduğu belirlenmiştir.

Stranick, (1984), çalışmasında, molibdatın 50 - 5000 ppm arasında değişen konsantrasyonlarında, hazırlanmış çözeltilerde, 1010 karbon çeliğinin korozyonunu incelemiştir. 250 ppm Cl^- ve 520 ppm $\text{SO}_4^{=}$ iyonu içeren sulu

ortamda yapılan çalışmada, potansiyel tarama hızı 0.2 mV/s olarak seçilmiştir. Deneylerde, pH'ın, sıcaklığın ve havalandırmanın etkileri de incelenmiştir. Elektrokimyasal çalışma sonucunda, molibdatın havasız ortamlarda, çeliğin kendiliğinden pasifleşmesi için yetersiz kaldığı, oksijenli ortamda ise etkili olabileceği görülmüştür. Çeliğin pasifleşmesi için gereken, oksitleme gücü, anodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen, kritik akım yoğunlukları ile belirlenmiştir. Artan molibdat konsantrasyonuna bağlı olarak, kritik akım yoğunluk değerlerinin azaldığı görülmüştür. Kritik akım ve pasiflik akım yoğunluklarının, asitli ortamlarda (nötral ve bazik ortamlara göre) ve 60 °C sıcaklıkta (21 °C sıcaklığa göre) oldukça yüksek olduğu ve pasif bölgenin daraldığı belirlenmiştir.

Vukasovich ve Farr, (1986), molibdatın inhibisyonu ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Molibdatın inhibisyonu ile ilgili ilk çalışmaları Robertson, gerçekleştirmiştir. Sonuçta molibdatın havalı ortamlarda, çelik üzerinde nitrit ve kromat kadar etkili olacağını ortaya çıkarmıştır. Pryor ve Cohen, yine molibdatın, havalı ortamlarda, bir çok inhibitörden daha çok kullanılabilir olduğunu belirlemişlerdir. Yapılan deneysel çalışma sonucunda, molibdatın metal yüzeyinde, oksitleyici film oluşturarak, aktif-pasif geçişini ve geniş bir pasif anodik bölge sağladığı belirlenmiştir. Molibdatın, nitritle beraber en iyi kuvvetlendirici etkiyi gösterdiği bunun yanında, benzotriazol ve toliltriazole birlikte de etkili olabileceği görülmüştür.

Soğutma sularında da, molibdatın inhibitör etkisi ilk defa 1950' lerde incelenmiş, düşük konsantrasyonlarda bile, molibdatın bu sistemlerde etkili olacağı saptanmıştır. Bunun yanında, nitrit - molibdat karışımında, molibdatın kritik akım yoğunluğunu, nitritin de pasiflik akım yoğunluğunu azaltarak etkili olduğu görülmüştür. Molibdatın, nitrit dışında çinko, amino fosfat ve benzoatla da etkili olabileceği sonucuna varılmıştır.

Vukasovich, (1990), molibdatın verimliliği konusunda araştırmalar yapmıştır. 1992' de, molibdatın 1 ppm konsantrasyonunun bile, kromat-çinko karışımı ile kuvvetlendirici etki sağlayarak, soğutma sistemlerinde kullanılabileceği ortaya

konmuştur. Kromatin, soğutma sularında sınırlı kullanımından dolayı, molibdat-çinko karışımı ön plana çıkmıştır. Bunların yanında, nitrit, aminofosfat, benzo-ve toliltriazol, orto- ve polifosfat, polimerler veya kopolimerler üzerinde de araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmada, kapalı sistemler için, 200 ppm sodyum molibdatın, 100 ppm sodyum nitritle beraber etkili bir karışım oluşturacağı belirtilmiştir. Ve molibdatın nitritle beraber, soğutma sistemlerinde etkili karışımlar oluşturacağı ve nitritten başka nitrat, fosfat, borat, silikat, benzoat, aminofosfat, fosfonokarboksilat gibi maddelerle de kullanılabileceği belirtilmiştir. Molibdatın kromat ve nitrit kadar etkili olabileceği üzerinde durulmuştur.

Pallos ve Wallwork, (1982), çalışmalarında, 80 ppm Cl^- iyonu içeren çözeltilerde ve iki farklı sıcaklıkta, inhibitör karışımları kullanılarak, yumuşak çeliğin korozyonunu incelemişlerdir. Kromat - çinko, çinko - fosfat ve fosfat - fosfonat karışımlarının inhibisyon etkilerinin incelendiği bu çalışma, belirli zaman aralıklarında, metal yüzeyinde ki potansiyel farkları ölçülerek, inhibitör etkinlikleri belirlenmiştir. 25 °C de inhibitör etkisi azalan yönde olmak üzere, kromat - çinko, nitrit, çinko - fosfat, fosfat - fosfonat + kalsiyum, fosfat - fosfonat şeklinde belirlenmiştir. Sıcaklığın 44 °C' ye çıkarılması ile sıralamada önemli bir değişim olmadığı sonucuna varılmıştır.

Al- Borno ve arkadaşları, (1989), 77 ppm Cl^- + 123 $SO_4^{=}$ iyonu içeren Kuveyt musluk suyunda, nitrit, molibdat ve inorganik fosfatın oluşturduğu çok bileşenli inhibitör karışımlarının, 1018 karbon çeliğinin korozyonuna etkisini, potansiyostatik yöntemle incelemişlerdir. Kuveyt musluk suyunda, karbon çeliğinin korozyonu kontrolünde, nitritin 200 - 500 ppm konsantrasyonunun, toplam 200 ppm korozif iyonun yanında yeterli olabileceği belirlenmiştir. Klor sülfat miktarının toplam olarak 200 ppm olduğu bu ortamda, çeliğin korunması için ortofosfat miktarının da 35 ppm ve bunun üzerinde olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

İkili inhibitör karışımlarıyla yapılan deneylerin sonucunda, 60 ppm nitritle, 10 ppm orto veya polifosfatın etkili bir karışım oluşturduğu ve molibdat - nitrit

oranı 32 ve toplam konsantrasyon 50 ppm olacak şekilde hazırlanmış karışımla da etkili sonuçlara ulaşıldığı belirlenmiştir. Farr ve Saremi' de çalışmalarında, pH:7 de molibdat : fosfat oranının 12:6 değerinde, soğutma sularında kullanılabileceği, pH:10 da bu karışımın daha az etkili olacağı sonucunu çıkarmışlardır. Molibdat - nitrit - fosfat karışım oranları optimize edilerek, molibdat - nitrit ve nitrit - fosfat ikili karışımlarına alternatif inhibitör karışımı olarak bulunmuştur. Molibdat : nitrit : polifosfat : ortofosfat optimum oranının 3:2:1:1 olduğu belirlenmiştir. pH 6.5 - 10 aralığında yapılan çalışmalarda en iyi sonuçlar pH' ın 7.5 değerinde elde edilmiştir.

Alexander ve Moccari, (1993), 1.5 Cl⁻ ve 1.5 ppm SO₄⁼ içeren deiyonize su içersinde, bakır alaşımları ve karbon çeliği korozyonu üzerine MoO₄⁼, MoO₄⁼ + NO₂⁻, MoO₄⁼ + toliltriazol (TTA) ve MoO₄⁼ + NO₂⁻ + TTA inhibitör karışımlarının etkisini incelemişlerdir. Daha sonra elde ettikleri sonuçları, 200 ppm CrO₄⁼ in inhibitör etkisi ile karşılaştırmışlardır. Deneysel çalışma, oda sıcaklığında, havalı ve havasız çözeltilerde, potansiyostatik yöntemle ve 0.1 mV/s tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, potansiyostatik polarizasyon eğrilerinden;

1) MoO₄⁼ (oksijenli ortamda), MoO₄⁼ + NO₂⁻ ve MoO₄⁼ + NO₂⁻ + TTA karışımlarının metalin pasifleşmesini sağlayabildiği görülmüştür.

2) MoO₄⁼ + NO₂⁻ + TTA (300 ppm, 300 ppm ve 10 ppm) karışımının etkisinin, 200 ppm CrO₄⁼ in gösterdiği etkiyle aynı olduğu belirlenmiştir.

3) %90 Cu - %10 Ni, %70 Cu - %30 Ni ve piring üzerinde, MoO₄⁼ + NO₂⁻ + TTA veya MoO₄⁼ + TTA in deiyonize su içinde korozyonu azalttığı belirlenmiştir.

4) MoO₄⁼ ün tek başına oksitleyici gücünün zayıf olduğu ve havalandırma veya diğer oksitleyici maddeler örneğin NO₂⁻ yardımıyla, karbon çeliği için uygun bir inhibitör olabileceği belirtilmiştir.

Marshall, (1981), çalışmasında, nitrit / N, N - di - (fosfonometil) metilamin karışımının sulu ortamda, demirli alaşımlar üzerindeki inhibitör etkisini incelemiştir. 40 °C de, havalı ortamda, 2 mV/s tarama hızı ile NaNO_2 - $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ karışımının, bileşen oranının değişimine karşılık, yumuşak çelik üzerindeki yüzde inhibisyon sonuçlarını değerlendirmiştir. Toplam inhibitör konsantrasyonu 10 mM olacak şekilde, 1:1 oranında en yüksek yüzde inhibisyon değerine ulaşılmıştır

90 ppm nitrit - N, N - di - metilamin karışımının, farklı üç metal için, 500 ppm sodyum nitrit, 50 ppm çinko - kromat, 100 ppm çinko - fosfonat karışımlarından daha etkili olduğu, mmd birimiyle, korozyon hızları verilerek gösterilmiştir. Çalışmada kullanılan inhibitörlerin etki mekanizmalarına da yer verilmiştir. Havalı ve nötral ortamlarda, demirli metallerin korunmasında bu inhibitörlerin, katodik oksijen reaksiyonunu azaltmada etkili olmadıkları, anodik reaksiyonları etkileyerek işlevlerini gerçekleştirdiği belirlenmiştir.

Boffardi, (1984), soğutma sistemlerinde çok kullanılan inhibitörlerin, metal - ortam arayüzeyinde etkili oldukları pH, sıcaklık ve bileşimleri üzerinde incelemeler yapmış. Birkaç bileşenli inhibitör karışımlarının kuvvetlendirici etkileri ve bileşenlerin uygun oranları üzerinde çalışmıştır. 200 - 250 mg/l Cl^- ve $\text{SO}_4^{=}$ iyonu içeren ortamlarda, çeliğin korozyonunu önlemede, kromatın 500 - 1000 mg/l, nitritin 300 - 500 mg/l, molibdatın 1000 mg/l konsantrasyonlarında etkili oldukları belirtilmiştir.

Yüksek konsantrasyonlardaki kromat ile, pH: 6 -11, sıcaklık ise 38 - 66°C şartlarında çalışıldığı, molibdatın da tek başına oksitleyici olmadığından, nitrit gibi güçlü oksitleyicilerle birlikte etkili karışımlar oluşturduğu üzerinde durulmuş ve molibdatın kullanıldığı pH aralığı 5.5 - 8.5 olarak verilmiştir. Çinko - kromat karışımının, çeliğin korozyonuna etkisi incelenmiş. 5-10 mg/l konsantrasyonundaki çinkonun, 20 mg/l gibi düşük kromat konsantrasyonu ile etkili bir karışım oluşturacağı belirlenmiştir. Bu karışım dışında, çinko - polifosfat ve çinko - fosfanat gibi karışımların da çelik üzerinde etkili olabileceği

sonucuna varılmıştır.

Sekine Et. al., (1988), çalışmalarında, askorbik asit (AA) ve folik asitin (FA) in, yumuşak çeliğin korozyonu üzerine etkilerini, korozyon hızlarını, ağırlık azalması yöntemi, polarizasyon eğrileri yöntemi ve IR - UV absorpsiyon spektroskopisi ölçümleri ile belirleyerek, incelemişlerdir. %0.3 NaCl içeren ve farklı sıcaklıktaki çözeltilerde, AA ve FA ın konsantrasyon değişimlerinin, korozyon hızına etkilerinin incelenmesi sonucu; AA' ın 200 ppm konsantrasyonunda ve 30 °C de en iyi inhibitör etkisi elde edildiği gözlenmiş ve bu konsantrasyonun üzerinde korozyonun hızlandığı belirlenmiş. FA ile en düşük korozyon hızlarına, 100 ppm konsantrasyonda ve 30 °C de ulaşılmıştır.

AA' ın ve FA' ın değişen konsantrasyonlarında ve $22 \pm 1^\circ\text{C}$ de elde edilen, anodik polarizasyon eğrilerinde pasif bölgeye rastlanmamıştır. Bu durumda, askorbik asit ve folik asitin etkisi, Langmuir Adsorpsiyon Izotermine göre, metal yüzeyinde fiziksel veya kimyasal olarak adsorpsiyonuna bağlanmıştır. Ortamdaki NaCl miktarı ve pH' ın etkisi de incelenmiştir. Her iki asit için, % 0.03 NaCl içeren ve pH değeri 6 olan çözeltilerde en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bunun yanında, % 0.03 NaCl içeren ortamdaki 200 ppm AA' ın gösterdiği inhibisyon etkisinin, % 0.3 NaCl içeren ortamdaki 200 ppm NaNO_2 ' nin inhibisyon etkisine yakın olduğu belirtilerek bir karşılaştırma yapılmıştır.

3. KURAMSAL TEMELLER

3. 1. Korozyon

Korozyon kelimesi Latince, çevresi tarafından aşındırılma anlamına gelen «corrosus» tan türetilmiştir. Genel anlamda korozyon, bir metalin veya alaşımın, yapı malzemesi niteliği olan tüm malzemelerin çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları sonucu bozunmalarını tanımlar. Kimyasal korozyon, metal ve alaşımların gaz ortamlar içinde oksitlenmesidir (kuru korozyon). Ancak çevreyi dolduran nemli havanın neden olduğu korozyon olayı, bu tanımın dışındadır. Metal ve alaşımların sulu ortamlar içinde bozunmaları ise elektrokimyasal korozyon olarak tanımlanır (ıslak korozyon).

Bir reaksiyonun elektrokimyasal yoldan yürüyebilmesi için başlıca şu koşulların sağlanması gerekir.

- * Bir potansiyel farkının bulunması
- * Elektronik ve elektrolitik iletkenler arasında yük transfer reaksiyonunun gerçekleşmesi
- * Sürekli bir akım iletim yolunun bulunması

Bu koşullar göz önüne alındığında, en korozyif ortamın çeşitli maddeler içeren sulu ortamlar olduğu görülmektedir. Sulu ortamlarda korozyif etki gösteren belli başlı maddeler şunlardır; oksijen, karbondioksit, H_2S , amonyak, asitler - bazlar, oksitleyici maddeler, çözünmüş katılar ve metal yüzeyinde birikinti oluşturanlar (Aksüt, 1982).

Elektrokimyasal korozyon, iyon içeren bir sulu çözelti (elektrolit) içinde bulunan metalik malzemede veya metalde, metal-elektrolit ara yüzeyinde yürüyen elektron transferi nedeniyle değişik potansiyellere sahip alanların oluşmasıyla aşınmanın meydana gelmesidir. Elektronlar metal yüzeyinde potansiyelin daha negatif olduğu bölgelere doğru akarlar. Pozitif potansiyele sahip bölgeler anot, negatif potansiyele sahip bölgeler katot olarak davranır. Katot bölgesinde biriken elektronlar katotta oluşan indirgenme reaksiyonu ile harcanır. Anodda ise oksidasyon reaksiyonu sonucu elektron açığa çıkar. Metal yükseltgenir ve çözünür. Bu elektrokimyasal reaksiyonlar, anot ve katotta aynı anda yürür. Korozyon olayı anodda oluşur (Yalçın ve Koç, 1991).

Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları bakımından bütün korozyon reaksiyonları, genelleştirilebilen bir kaç reaksiyon grubunda toplanabilir. Her bir korozyon reaksiyonunda anodik reaksiyon genel biçimiyle aşağıdaki gibi gösterilebilir;



Metalik korozyonda sık sık gözönüne alınan çeşitli katodik tepkimeler vardır. Bunların başlıcaları aşağıda gösterilmiştir;

Hidrojen çıkışı :



Oksijen indirgenmesi (asitli çözeltilerde) :



Oksijen indirgenmesi (nötr veya bazlı çözeltilerde) :



Metal iyonu indirgenmesi :



Metal çökmesi :



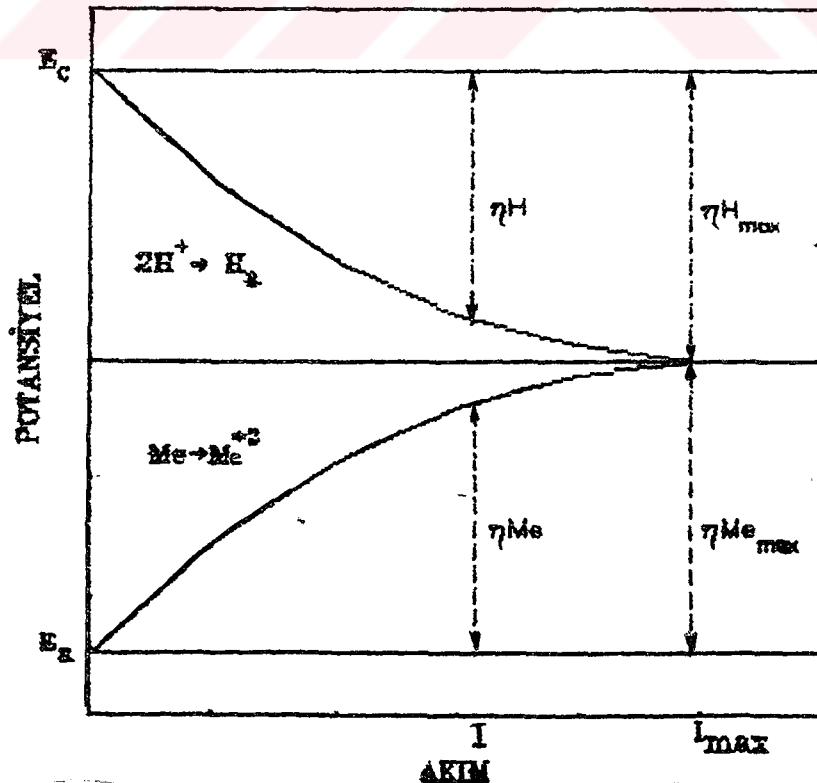
Asitler veya asitli ortamlar içinde en genel yürüyen, hidrojen çıkışı reaksiyonudur. Metal iyonu indirgenmesi ve metal çökmesi reaksiyonları daha seyrek ve çoğu kez kimyasal proses akımlarında olur. Oksijen indirgenmesi çok genel tepkimedir. Elektrolit içine oksijen difüzyonu genellikle atmosferden olur. Eğer katot bölgesinde yeterli oksijen olmazsa bu reaksiyon bir süre sonra durur. Bu nedenle yeraltı ve sualtı korozyonunda, korozyon hızı, çoğu zaman katot bölgesinde, oksijen difüzyon hızına, bağlı kalır.

Eğer katodda oksijen sürekli olarak bulunmazsa, katodik reaksiyonların hızı azalır ve buna bağlı olarak, anodik reaksiyonların hızı da düşer. Suyun sıcaklığı yükselir ve dolayısıyla viskozitesi azalırsa, oksijen çok daha kolayca dağılarak, korozyon hızı artar.

3.2. Polarizasyon

Elektroliz olaylarında, korozyona uğrayan metale akım uygulanırsa potansiyeli değişir. Bu olaya polarizasyon denir. Polarizasyon η ile gösterilir. Aşırı voltaj ve aşırı gerilim terimleri de aynı anlamda kullanılır. Korozyon sonucu anot yüzeyinde korozyon ürünlerinin bir tabaka oluşturması ile anot ve hidroksit iyonları, hidrojen gazı veya reaksiyon ürünlerinin birikmesiyle katot polarize olur. Yani anot ve katot arasında potansiyel farkı azalarak korozyon hızı düşer (Şekil 3.1). Bu polarizasyonu bozan etmenlerin başında düşük pH gelmektedir. Suyun pH değerinin düşmesi ile hidrojen iyonlarının konsantrasyonu artar ve bunlar katoddaki hidroksit iyonları ile birleşerek katodu depolarize eder.

Görüldüğü gibi korozyon akımı, doğrudan anot ve katot polarizasyonlarının büyüklüğüne bağlıdır. Anot ve katot polarizasyonları, metal cinsi ve ortam koşullarına göre değişir.



Şekil 3.1. Bir korozyon hücresinde anot ve katot polarizasyonu

Anot ve katodun polarizasyon özellikleri, pratikte korozyonun önlenmesi açısından büyük önem taşır. Korozyonu önlemek için alınan önlemler de polarizasyona dayanır.

Polarizasyon çeşitleri, elektrot polarizasyonu nedenlerine göre üç şekilde sınıflandırılabilirler. Bunlar; direnç polarizasyonu, konsantrasyon polarizasyonu ve aktivasyon polarizasyonudur. Korozyon olayının elektrokimyası polarizasyon direncine bağlıdır. Bunu direnç polarizasyonu ile karıştırılmamalıdır. Polarizasyon direnci, elektron transfer kolaylığının bir ölçüsüdür.

Direnç Polarizasyonu (η_R) : Bu polarizasyon, çözelti direncinin büyük veya devreden geçen akımın büyük olduğu veya elektrolit yüzeyinde akım geçişini güçleştiren bir katman olduğu zaman ortaya çıkar. Akım kesildiğinde, polarizasyon yok olur.

Aktivasyon Polarizasyonu (η_A) : Bir elektrot tepkimesine giren özdeklerin elektrot / elektrolit ara yüzeyinde, aktifliklerinin sabit kaldığı koşullarda, elektrot tepkimesini yürütebilmek için, aşırı gerilim gerekiyorsa, aktivasyon polarizasyonu (η_A) söz konusu olabilir. Teorik hesaplamalarda yalnız bu polarizasyon kullanılır.

Konsantrasyon Polarizasyonu (η_C) : Reaksiyon hızını en yavaş basamak belirler. Bazı hallerde iyon yüzeye taşınma hızı çok yavaş olur. Böyle durumlarda konsantrasyon polarizasyonu doğar. Genel olarak bir elektrodta aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonu bir arada olur. Reaksiyon hızı küçük olduğu zaman genellikle reaksiyonu aktivasyon polarizasyonu denetler, reaksiyon hızı yüksek olduğu zaman reaksiyon konsantrasyon polarizasyonu denetimindedir. Bir elektrodun toplam polarizasyonu, aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonlarının toplamından oluşur.

3.3. Pasiflik

Pasiflik özel çevre koşullarında, bazı metal ve alaşımların kimyasal etkinliklerini yitirmeleri olarak tanımlanır. Yani bazı metal ve alaşımlar hemen hemen inert olurlar ve soy metalmiş gibi davranırlar.

Bu olay metal - elektrolit ara yüzeyinde oluşan koruyucu tabaka ile açıklanmaktadır. Bu tabaka, metal yüzeyini kaplayarak, metalin elektrolit ile temasını önler. Tabakanın özelliği, onun kalınlığına, geçirgenliğine, oluştuğu potansiyele, kimyasal bileşimine, içinde elde edildikleri elektrolitin cinsine ve ortamda kaldığı süreye bağlıdır.

Mühendislik bakımından pasifleşme çok önemlidir, çünkü genel olarak kullanılan bir çok metal ve alaşımlar, bu özelliği gösterirler. Bunlar, demir, nikel, silisyum, krom, titan ve bunların alaşımlarıdır (krom ve krom - nikel çelikleri, demir - krom, bakır - nikel alaşımları gibi). Bunlar, aktif - pasif geçişli metaller denir. Sınırlı koşullarda, uranyum ve toryum da pasiflik özelliği gösterebilir.

Titan hariç, pasifleşen metal ve alaşımlar, anodik yönde polarize edilirse genellikle S tipi bir akım - potansiyel eğrisi verirler. Bu eğriler yardımıyla metalin pasifleşme eğilimi incelenebilir (Şekil 3.2). Bu eğrilerin biçimi, çalışma koşulları, elektrot yapısı ve ortam koşullarına bağlı olarak değişir.

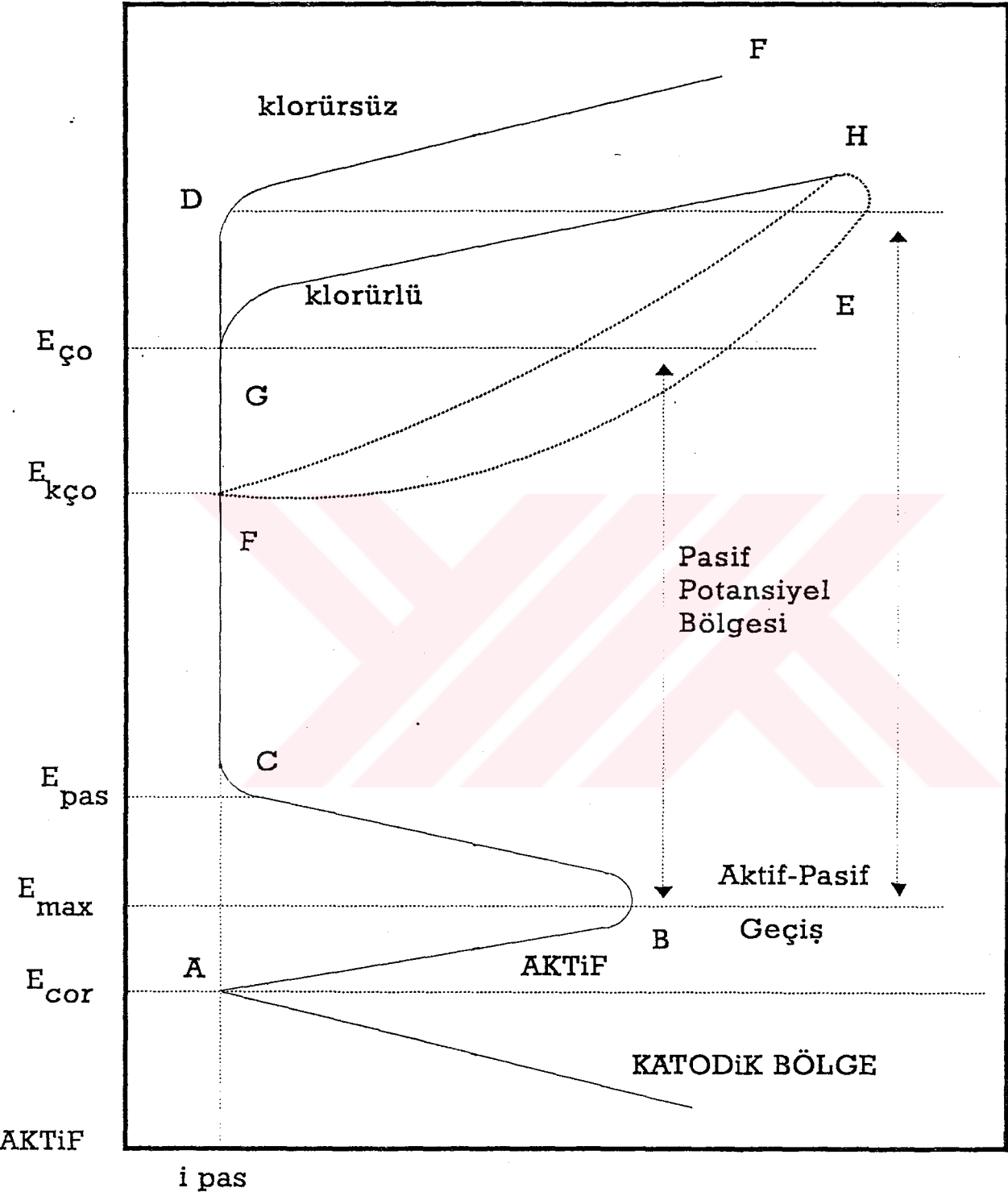
Klor gibi aktif maddelerin bulunduğu ortamda, pasiflik eğrisi ABCGH biçimindedir. Pasifleşebilen metallerde, belirli bir anodik potansiyelden sonra metal yüzeyinde çukurlar oluşmaya ve metal hızla çözünmeye başlar. Pasifliğin bozulduğu bu potansiyele, çukur oluşma potansiyeli (E_{∞}) denir. Çukur oluşma potansiyeli yalnız klor, brom iyonu gibi aktif iyonların değişimine bağlı değil, aynı zamanda aktif ve inhibitif iyonların derişimlerinin oranına da bağlıdır. Çukur oluşma potansiyeli, çözeltideki aktif iyon derişimi arttıkça daha negatif değerlere, inhibitif iyon derişimi arttıkça daha pozitif değerlere kaymaktadır.

Şekilde, (AB) eğrisi boyunca metal veya alaşım korozyona uğrar. Pasifleşme potansiyeli olan (E_{max}) değerine ulaşıldığı zaman, korozyon hızı maximum bir değer alır. Potansiyel belli bir değere ulaştığında, metal veya alaşımın korozyon hızında azalma görülür. Şekilde (BC) eğrisi oksit filminin oluştuğu bölgeyi, (CG) eğrisi de, klorürlü ortamda, pasif bölgeyi göstermektedir. Bu bölgede korozyon hızı, beklenen korozyon hızından onbinde bir hatta, milyonda bir oranında küçüktür. Transpasif bölgeyi gösteren (GH) eğrisi boyunca, metal yüzeyini kaplayan oksit filmi ya yer yer kırılır ya da filmin poröz yapısı nedeniyle, metal - elektrolit arasında temas sağlanır. Böylece korozyon olayı yeniden başlar (Yalçın ve Koç, 1991).

Kritik çukur oluşma potansiyeli, çukur oluşmasını önleyecek potansiyeli belirlemek açısından önemlidir. Bu noktayı elde edebilmek için, transpasif durumdaki metalin potansiyelini çok küçük bir hızla negatif yönde değiştirmek gerekir. Geri dönüşte, pasifliğin tekrar sağlandığı F noktasına, kritik çukur oluşma potansiyeli ($E_{kço}$) denir. Bu şekilde, HF ve HEF eğrileri elde edilir (Şekil 3.2). Pasifleşme potansiyeli (E_{pas}) ve kritik çukur oluşma potansiyelleri arasında tam olarak pasiflik vardır. Pasifleşme ve çukur oluşma potansiyelleri arasında ise pasifleşme tam değildir. Dolayısıyla metal ve alaşımları korumak için, potansiyelin $E_{kço} - E_{pas}$ arasında tutulması gerekir.

Pasifleşme olayı, 140 yılı aşkın bir süredir merak ve araştırma konusu olmuştur. Literatürde, metallerin pasifleşme mekanizmaları üzerine bir çok çalışmalar yapılmıştır.

SOY



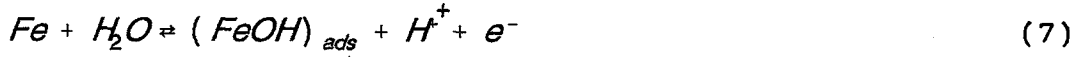
Şekil 3.2. Pasiflik Eğrisi

3. 3. 1. Demirin pasifleşme mekanizması

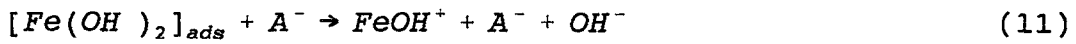
Demir üzerinde oluşan ince pasif filmin yapısı üzerine yapılan çalışmalarda, bu filmin, Fe_3O_4 ve $\gamma - Fe_2O_3$ den oluşan bir katmanla, meydana geldiği kabul edilmiştir (Jones, 1992).

Saf demirin anodik polarizasyonu dört ayrı bölgede incelenmiştir. Bunlar; aktif bölge, geçiş bölgesi, primer pasifleşme bölgesi ve pasif bölgedir. Bu bölgelerde yürüyen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Önal, 1993).

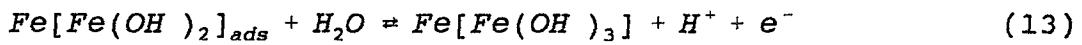
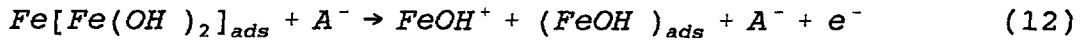
Aktif Böge:



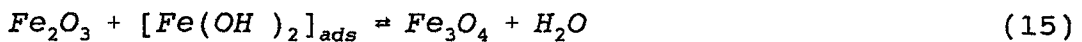
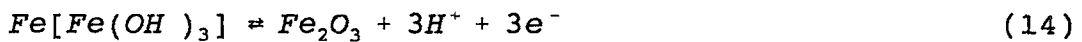
Geçiş Bölgesi :



Primer Pasifleşme Bölgesi :



Pasif Bölge :



3.4. Pourbaix Çizelgeleri

Korozyon olaylarında, elektrokimyasal tepkimelerin de yürüdüğü kanıtlandıktan sonra, korozyon sorunlarının kimyasal termodinamik yardımıyla çözümlenemeyeceği, elektrokimyasal termodinamikten yararlanılması gerektiği düşünülmüştür. Pourbaix ve arkadaşları tarafından, bir çok elementlerin 25 °C sıcaklığı için, söz konusu korozyon olayında, ortamın pH' ı, elektrot potansiyellerine karşı çizelgelere geçirilmiştir.

Bu çizelgeler, metallerin pasiflik, korozyon ve bağımsızlık bölgelerini, kuramsal olarak gösteren, bir faz diyagramı niteliğini taşırlar. Yani, metal iyonları ve metal oksitlerinin, termodinamik kararlılık bölgelerini gösterecek şekilde düzenlenmiştir.

3.4.1. Demirin termodinamik kararlılığı ve korozyonu

Demirin, sulu ortamlardaki korozyonu, değişik şekillerde yürümekle beraber, bu reaksiyonları ve demirin pasif, korozif ve bağımsızlık bölgeleri, Şekil 3.3' de, demir - su sistemi için hazırlanmış, potansiyel - pH diyagramı ile verilmiştir. Bu diyagramda, demir (Fe), demirin katı oksitleri magnetit (Fe_3O_4) ve hematit (Fe_2O_3) ve demirin çözünmüş iyonları Fe^{+2} , Fe^{+3} , bihipoferik (HFeO_2^-) ile ilgili elektrokimyasal denge koşulları gösterilmiştir.

Bu diyagram, demirin sulu ortamdaki reaksiyonları dikkate alınarak geliştirildiğinden, demirin sulu ortamdaki korozyonu hakkında bilgi verebilir.

Genel olarak bir metal, sulu çözeltilerde litrede 10^{-6} mol.gr' dan daha az çözünüyorsa korozyona uğramaz. Sudaki çözünürlüğü sınırlı olan ürünlerin (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) yüzeyi örterek korumaları mümkündür. Eğer metal, sulu

çözeltide litrede 10^{-6} mol . gr' dan daha çok çözünüyorsa korozyona uğradığı kabul edilir. Suda çözünen korozyon tuzları (Fe^{+2} , Fe^{+3} , $HFeO_2^-$) metal yüzeyini örterek koruyucu bir tabaka oluşturmaları ve böylece korozyon hızını yavaşlatmaları beklenmez. Söz konusu iyonların derişim değerlerine 10^{-6} - 1 M arasında değerler verilerek pH' a göre elektrot potansiyelinin değişimlerini gösteren Şekil 3.3' deki daire içinde bulunan sayılar, elektrokimyasal dengelerle ilgili denklemleri 0, -2, -4, -6 gibi sayılar da, o iyonların derişimlerinin logaritmalarını ifade etmektedir.

Fe - H₂O sistemi için verilen, potansiyel-pH diyagramlarında üç bölge bulunmaktadır.

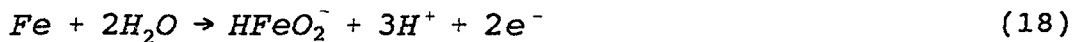
1) Korozyon Bölgesi :

İki tane korozyon bölgesi bulunmaktadır. Birisi, potansiyelin -0.65 V tan daha pozitif, pH' nda 9' dan az olduğu bölgedir. Burada;



reaksiyonları olur. Bunlardan ilk reaksiyon bu bölgenin alt kısmında, ikincisi ise üst kısmında oluşur.

Diğeri ise potansiyeli - 0.8 ile - 1.2 V arasındaki, pH' ı 14' den büyük olan bölgedir. Burada da şu reaksiyona göre korozyon olayı oluşur.



2) Bağışıklık Bölgesi :

Bu bölgede korozyon meydana gelmez ve burada metal termodinamik olarak kararlıdır. Bu bölgede korozyon reaksiyonlarının, serbest enerji değişimi,

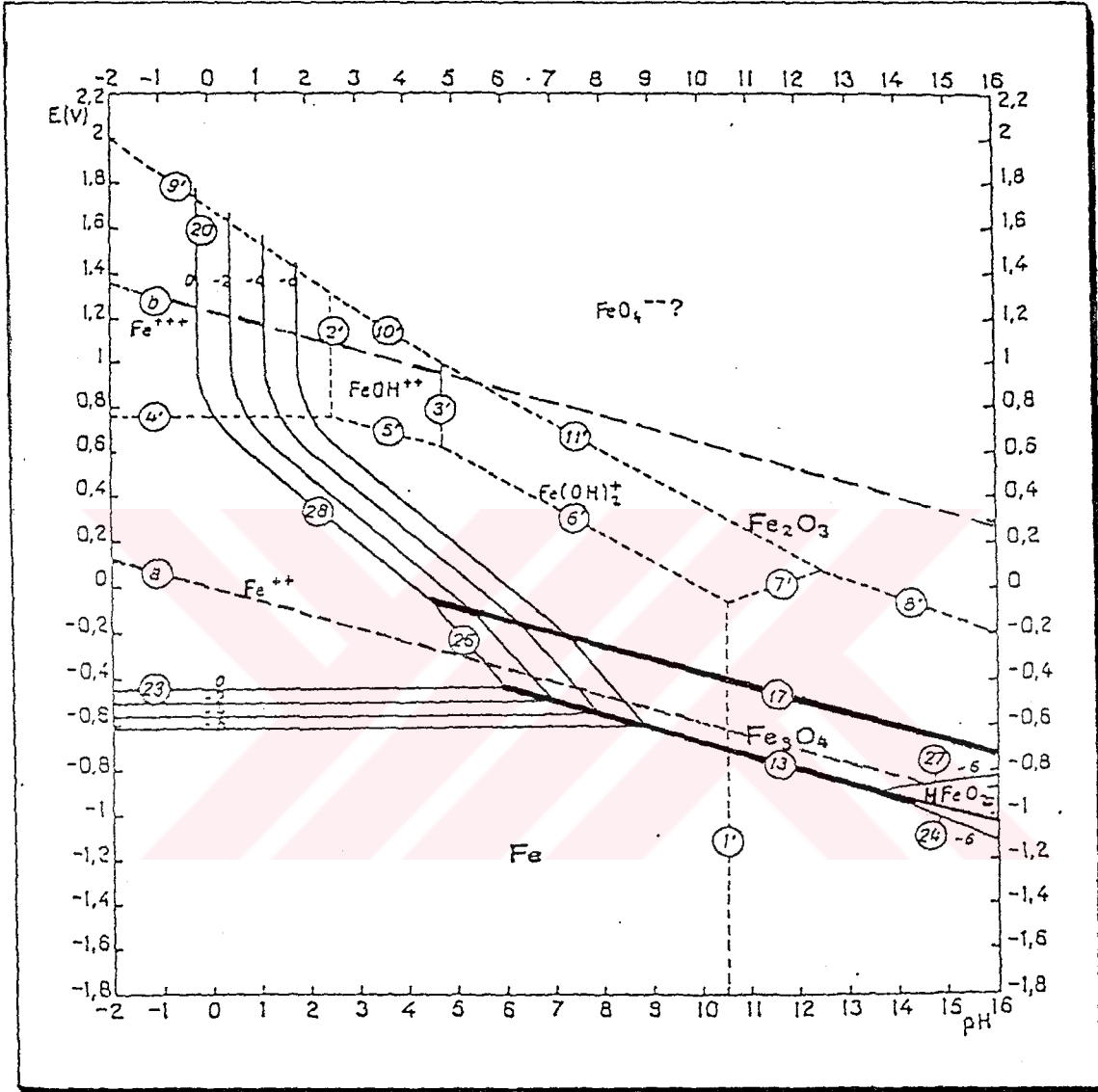
$\Delta G > 0$ ' dır. Bu sonuç katodik koruma yoluyla korozyonu önlemenin temel ilkesini oluşturur. Eğer demir metalinin elektrot potansiyeli, dıştan akım uygulayarak belirli bir değerin altına düşürülürse korozyon reaksiyonu durur. Potansiyelin - 0.65 V'dan daha negatif olduğu bu bölgede metal dayanıklı davranış gösterir.

3) Pasiflik Bölgesi:

Pourbaix Diyagramlarında Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 ' ün bulunduğu bölgeler demirin pasiflik bölgesidir. Bu bölgede, metal yüzeyindeki oksit tabakasının oluşmasıyla metal pasifleşecektir.



Ortamın pH değeri ve bu ortamla temas eden metalin potansiyelini, ilgili diyagramda yerine koyarak metalin göstereceği tutum hakkında bilgi edinilebilir. Bu diyagramlar sayesinde (1) bir tepkimenin kendiliğinden yürüme yönünü önceden tahmini, (2) korozyon ürünlerinin bileşimlerinin tahmin edilmesi ve (3) korozyon ortamında korozyonu azaltıcı veya önleyici değişimlerin tahmin edilmesi, mümkün olabilir. Ne var ki, bu diyagramlar yardımıyla korozyon hızının değeri hakkında hiç bir şey söylenemez.



Şekil 3.3. Demir-su sistemi için Potansiyel-pH denge diyagramı

3.5. Korozyonun Önlenmesi

Metal korozyonunun önlenmesi, metalin kendi yapısı ile ilgili koşullar dışında, ortam ile ilişkisini kesmekle mümkündür. Bunun için bazı olanaklar vardır. Önemli olan, çalışma koşullarına göre, en ekonomik olanı seçmektir.

Bu önlemler ;

- * Dayanıklı malzeme kullanmak.
- * Ortama inhibitör eklemek.
- * Boya, metal, plastik gibi korozyona daha dayanıklı malzemeye metal yüzeyini kaplamak.
- * Katodik koruma uygulamak.
- * Anodik koruma uygulamak.

3.6. İnhibitörler

Düşük konsantrasyonlarında, ortama eklendiğinde, korozyon hızını azaltan kimyasal maddelere, inhibitör denir. Ortamda sürekli bulunmaları gerektiğinden ancak kapalı sistemlere uygulanabilirler. Belirli formüllerle hazırlanmış karışımlar şeklinde kullanılırlar. Karışımlar içinde koşullara göre seçilmiş etkin maddeler bulunur. Burda önemli olan etkin maddenin türü ve derişimidir.

İnhibitör kullanımı, metal cinsinin değıştirilmesinin, ekonomik açıdan mümkün olamayacağı durumlarda, çevrenin korozif etkisini gidermenin en yaygın yollarından biridir. İnhibitörler, soğutma sistemleri, çeşitli rafineri birimleri, buhar jeneratörleri, yağ ve gaz üretme ve depolama yerleri gibi bir çok ortamda kullanılmaktadır.

3.6.1. İnhibitörlerin etki mekanizmaları ve sınıflandırılması

İnhibitörleri genel anlamda sınıflandırmak olanaklı değildir. Çünkü, bir sistem için uygun olan, diğeri için uygun olmayabilir. Bu inhibitörlerin farklı biçimde etki etmelerinden ileri gelmektedir. İnhibitörler başlıca şu yollarla etkili olurlar;

- * Metal yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturarak,
- * Metalle reaksiyon verip, yüzeyde adsorplanarak,
- * Metalle reaksiyon vermeyip, yüzeyde adsorplanarak.

İnhibitörler farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Elektrot reaksiyonlarına göre anodik, katodik ve karma inhibitörler, yapılarına göre organik, inorganik inhibitörler veya etkiye biçimlerine göre pasivasyon, çöktürme, buhar fazı, nötürleştirici ve adsorpsiyon inhibitörleri olmak üzere .

3.6.1.1. Anodik inhibitörler

İnhibitör, metalin anodik çözünme reaksiyonunu yavaşlatıyorsa "anodik inhibitör" olarak adlandırılır. Genel olarak anodik inhibitörler anyonlardır. Anyonlar anot yüzeyine doğru göç eder ve çoğu zaman oksijenin de etkisiyle metali pasifleştirirler. Anodik inhibitörler, oksitleyiciler ve çözünmeyen film oluşturanlar olarak iki grupta incelenebilir.

Oksitleyiciler metal yüzeyini süratle okside ederek ince ve çok sağlam bir tabaka meydana getirirler. Okside edici inhibitörlerin başında kromat gelir. Çözünmeyen film oluşturanlar ise örneğin ortofosfatlar, sudaki demir iyonları gibi korozyon ürünleri ile suda çözünmeyen kompleksler oluştururlar. Ve bunlar, anot yüzeyine çökerek film halinde yüzeyi kaplarlar.

Anodik inhibitörler, özellikle oksitleyici türde olanlar tehlikeli türde olanlardır. Anodik bölgede korunmamış küçük bir alan kalırsa yüksek bir hızla korozyona uğrar. Bu nedenle anodik inhibitörlerin sistemde devamlı olarak yeterli miktarda bulunması çok önemlidir.

3.6.1.2. Katodik inhibitörler

Katodik reaksiyon üzerine etkiyerek korozyon hızını azaltırlar. Anodik inhibitörler, korozyon potansiyelini soy değerlere kaydırırken, katodik inhibitörler de aktif değerlere kaymasını sağlarlar. Genel olarak katodik inhibitörler katyonlardır. Katyonlar katot yüzeyine doğru göç ederek, kimyasal veya elektrokimyasal olarak çökeler ve yüzeyi yalıtarak elektrokimyasal devreyi keserler.

Katodik inhibitörler oksijen tüketiciler, hidrojen gidericiler ve çözünmeyen film oluşturmalar olarak üç grupta incelenebilir. Oksijen tüketiciler; oksijeni ortamdan uzaklaştırarak katot depolarizasyonunu önlerler (sodyum sülfid, hidrazin). Bu tür inhibitörler özellikle nötr ve asidik ortamlarda etkin değildirler. Hidrojen gidericiler, arsenik, antimon, bizmut gibi bazı ağır metal iyonları hidrojen depolarizasyonu reaksiyonunu engellerler. Bu tür inhibitörler düşük pH'lı çözeltilerde etkindirler. Çözünmeyen film oluşturanlar katot üzerinde çözünmez bir film oluştururlar.

Soğutma sistemlerinde, korozyon önlenmesinde ilk metod, kalsiyum karbonata inhibitör görevi yaptırılmasıdır. Sistem suyunun, hafif taş yapıcı bir özelliğe getirilerek, ısı transfer yüzeyinin katodik bölgelerinde çok ince bir kalsiyum karbonat filmi oluşmasına izin verilir. Bu kalsiyum karbonat filmi oksijenin metal yüzeyine, temasını önleyerek, korozyonu durdurur.

Katodik inhibitörler, bölgesel korozyona neden olmadıklarından, güvenli inhibitörlerdir. Çözelti içinde, yetersiz miktarda bulunsalar da bir tehlike söz

konusu değildir. Ancak, anodik inhibitörlerden daha az etkilidirler.

3.6.1.3. Karma Inhibitörler

Bu inhibitörler hem anodik hem katodik reaksiyonlar üzerine etkirler. Bu nedenle etkilerini, ölçülen potansiyele göre belirlemek mümkün değildir. Genelde asit çözeltilerinde kullanılırlar. Örnek olarak aminler gibi moleküllerinde polar gruplar içeren organik bileşikler verilebilir.

Organik inhibitörler genel olarak yüzeyde adsorplanarak etkili olurlar. Bunların, etkinlikleri başlıca dört yolla meydana gelir (Aksüt, 1982).

- 1) Metal yüzeyinde adsorpsiyon
- 2) Metalle, organo - metalik kompleks oluşturarak
- 3) Aktif maddelerin etkisini gidererek
- 4) Aktif maddeleri adsorplayarak

Buhar fazı inhibitörleri de atmosferik korozyona karşı dayanıklılığı arttıırırlar. Bu tür inhibitörlerin, koruma etkisi de hem anodik hem katodik tepkimeleri yavaşlatma şeklindedir. Alifatik ve siklik aminler bu türden inhibitörlerdir (Üneri, 1981).

Inhibitörler hangi tür sınıflandırmaya tabi tutulursa tutulsun, hepsinin ortak yanı: metal yüzeyinde adsorplandıklarında ya doğrudan kendileri katılarak ya da ortam koşullarını değiştirerek metal/ortam ara yüzeyindeki direnci arttırmaktır (Erbil, 1988).

3.6.2. İnhibitör etkinliğinin belirlenmesi

İnhibitörlerden beklenen korozyon hızını azaltmalarıdır. Etkinliği de, korozyon hızını azaltma oranı olarak tanımlanır. Etkinlik, inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda belirlenen korozyon hızları, (20) nolu bağıntıda yerine konularak hesaplanır.

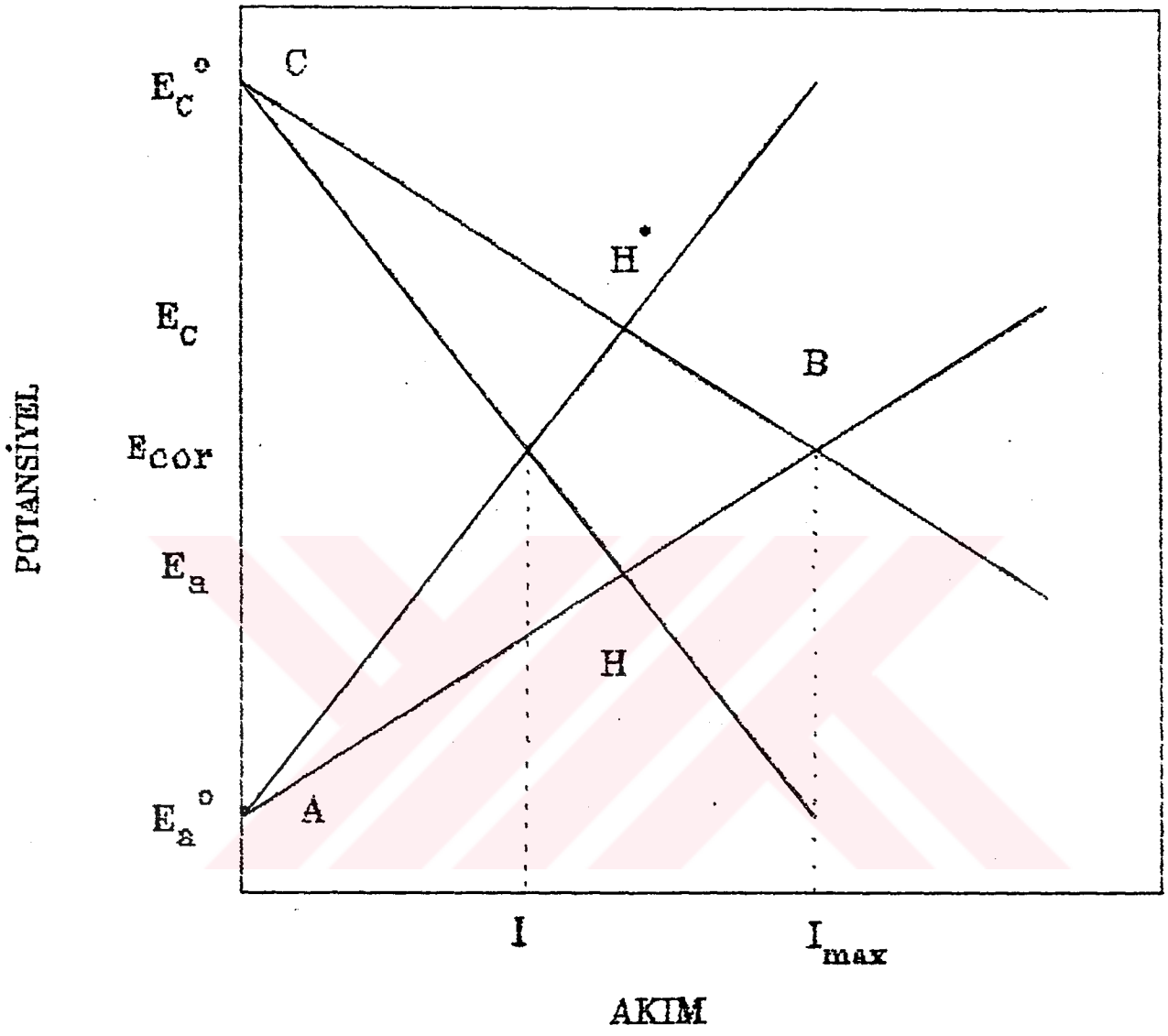
$$\% \text{ İnhibitör Etkinliği} = [(I_o - I_{inh}) / I_o] 100 \quad (20)$$

Bu bağıntıda I_o ve I_{inh} sırasıyla, inhibitörsüz ve inhibitörlü koşullarda belirlenen korozyon hızlarıdır. Görüldüğü gibi, etkinliğin belirlenmesi için, esas olan korozyon hızının belirlenmesidir.

İnhibitör etkinliklerini Tafel Denklemleri yardımıyla çizilen Evans Diyagramları (Şekil 3.4) üzerinde de açıklamak mümkündür.

Evans Diyagramına Göre :

- 1) Anodik Tafel eğrisinin eğimini değiştirerek (AB konumundan, AH' konumuna getirerek) korozyon hızını yavaşlatan maddelere anodik inhibitörler,
- 2) Katodik Tafel eğrisinin eğimini değiştirerek (CB konumundan CH konumuna getirerek) etkili olan maddelere katodik inhibitörler,
- 3) Yukarıda belirtilen, her iki etkiyi birlikte gösteren maddelere de karma inhibitörler denir.



Şekil 3.4. Evans Diyagramı

3.6.3. İnhibitör uygulamalarında gözönünde bulundurulması gereken faktörler

Metal korozyonunu etkileyen faktörler çok çeşitli olduğu için, uygulamalarda başarı sağlayabilmek için bazı ilkelere dikkat etmek gerekmektedir. Metalin türü, ortamın bileşimi, çözeltinin pH' ı, çözeltinin havalandırılıp havalandırılmadığı, ortamda bulunması olası mikroorganizmalar, çözelti sıcaklığı v.b. faktörler.

Az miktarda inhibitör yardımıyla, minimum korozyon hızına ulaşmak için, inhibitör seçiminden, uygulama kolaylığına kadar en elverişli koşulların sağlanması gerekmektedir.

Korunacak sistem için inhibitör kullanımında, göz önünde bulundurulması gereken faktörler şöyle sıralanabilir.

1) Metalin Cinsi : Her metalin elektron yapısı farklı olduğundan, inhibitörlerle etkileşimleri, dolayısıyla her inhibitörün inhibitör etkinliği, metalden metale farklı olacaktır. Örneğin, benzoat pH:7' de yumuşak çelik için etkili iken, çinko için etkili değildir. Soğutma sistemlerinde de genel olarak, demir ve alaşımları kullanılmaktadır. Ve bu metaller üzerinde etkili olabilecek inhibitörler seçilir. Bunlara, kromat, nitrit, molibdat, benzoat, borat, fosfonat örnek verilebilir.

2) Sıvı Ortamın Bileşimi : Sıvı ortamdaki bileşenlerin, uygulanan inhibitörün etkinliği üzerinde büyük etkileri vardır. Sudaki Cl^- gibi aktif iyonların, metalle daha kolay etkileşime girdiklerinden, korozyon hızının artmasına neden olurlar. Sonuç olarak inhibitör verimliliği, olumsuz yönde etkilenmiş olur.

3) İnhibitör Konsantrasyonu : Tüm inhibitörlerin, yeterince etkin olabilmeleri için, ortamda belirli bir derişimin üzerinde bulunmaları gerekmektedir. İnhibitörlerin, kritik konsantrasyonlarının altında, yetersiz miktarlarda

kullanımları, hiç kullanılmamalarından daha tehlikeli olabilir. Örneğin, kromat, nitrit ve molibdatın genelde kritik konsantrasyonları 10^{-3} ile 10^{-4} M arasında değişir (Uhlig, 1985). Ortamın sıcaklığı ve ortamdaki Cl^{-} iyonlarının artmasıyla kritik konsantrasyonu da artış gösterir. Örneğin, 70 - 90 °C arısında, kromat ve nitritin kritik konsantrasyonu 10^{-2} M' dir.

4) Sistemin pH' ı : Tüm inhibitörlerin, en çok etkin oldukları bir pH aralığı vardır. İnhibitör seçilirken, sistemin pH' ı gözönünde bulundurulmalıdır. Nötr ve yaklaşık nötr ortamlarda, az miktarda da olsa safsızlıklar, asitli ortama göre önemli bir pH değişimine neden olabilmektedir. Bu yüzden, pH denetimine özen gösterilmelidir. Yapılan çalışmalarda, soğutma sistemlerinde, suyun pH' ının 7 - 7.5 değerinde olmasının uygun olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla, soğutma sistemleri için, nötr ve yaklaşık nötr ortamlarda etkili olabilecek inhibitörler seçilir.

5) Sistemin Sıcaklığı : 0 - 100 °C aralığında kullanılan inhibitörler için sıcaklık yükseldikçe etkinlik azalır. Bir çok inhibitörler de sıcaklık yükseldikçe etkinliklerini tamamen kaybederler. Örneğin polifosfatlar 40 °C' nin altında etkili olurlar. Bu sıcaklığın üstünde ortofosfatlara dönüşürler ve etkilerini kaybederler.

Sıcaklığın yükselmesi, kinetik hareketliliği artırır ve adsorpsiyonu zayıflatır. Yüzey adsorpsiyonu sonucu inhibisyon sağlanıyorsa, zayıf adsorpsiyon daha az koruma sağlayacaktır. Soğutma suyu sıcaklığının, çok fazla değişmediği durumlarda, sıcaklık değeri, 25 - 37.5 °C arasındadır.

6) Havalandırmanın Etkisi : Çoğu inhibitörlerin yaklaşık nötr çözeltiler içinde etkin olabilmeleri için ortamda çözünmüş O_2 ' nin bulunması gerekir. Örneğin molibdat, havalı ortamda, havasız ortama göre daha etkili bir inhibitör özelliği gösterir. Ancak, etkinliklerinin çözünmüş oksijenle ilişkisi olan inhibitörler, çözünmüş aşırı oksijenle etkileşerek, inhibitör etkinlikleri azalır. Dolayısıyla fazla havalandırma, bu tür inhibitörler için zararlıdır.

7) Zehirlilik ve Çevre Sorunları : Kullanılan inhibitörlerin, kullanıldığı koşullarda zehirli olmaları, üretilen maddeye bağlı olarak önemlidir. İnhibitör seçiminde, çevre kirlenmesi de göz önünde bulundurulması gereken önemli bir faktördür. Örneğin, kromatlar son derece toksik maddelerdir. Fosfatlar gübre etkisi yaptığı için, ortamda her çeşit bitkinin anormal gelişmesine neden olurlar. Dolayısıyla, korozyonu önlemek üzere uygulanacak olan inhibitörün seçiminde, uzun vadeli düşünmek gereklidir.

3.7. Akım - Potansiyel Eğrilerini Elde Etme Yöntemleri

Metal ve alaşımlarının korozyon özelliklerini konu alan incelemeler, potansiyel - akım yoğunluğu ilişkisine dayanmaktadır. Genellikle bir eğri olarak ifade edilen bu ilişkinin, deneysel olarak belirlenmesinde iki ayrı yoldan yararlanılır.

3.7.1. Galvanostatik yöntem

Bu yöntemde kontrol edilen değişken akım yoğunluğudur. Akım yoğunluğunun her değeri için, belirli bir sürekli durum potansiyeli vardır (Şekil 3.5 a). Galvanostatik yöntem, potansiyel - akım yoğunluğu ilişkisinin kararlılık gösterdiği alanlarda doğru sonuçlar verebilir. Böylece katodik potansiyel - akım yoğunluğu eğrisi ile, anodik potansiyel - akım yoğunluğu eğrisinin aktif ve transpasif alanlarını incelemek mümkündür. Bu yöntem pasifleşme incelemeleri için yetersizdir. Özellikle pasifleşme potansiyeli ve pasif akım gibi büyüklüklerin hassas bir şekilde ölçülmesi mümkün değildir. Galvanostatik yöntemin bu eksikliğini gidermek için yapılan çalışmalar sonucu, potansiyostatik yöntem geliştirilmiştir.

3.7.2. Potansiyostatik yöntem

Bu yöntemde, serbest değişken elektrokimyasal potansiyeldir. Aktif-pasif dönüşümünün yer aldığı, kritik potansiyelde gözlemlenen süreksizlik dışında, elektrot potansiyelinin, ayarlanan her değeri için belirli bir sürekli akım yoğunluğu vardır (Şekil 3.5 b). Böylece, bu yöntemle potansiyel - akım yoğunluğu eğrisi, eksiksiz olarak elde edilmiş olur. Ayrıca, potansiyeli istenen adımlarla değiştirerek, pasifliği, ayrıntılı bir şekilde incelemek mümkün olur.

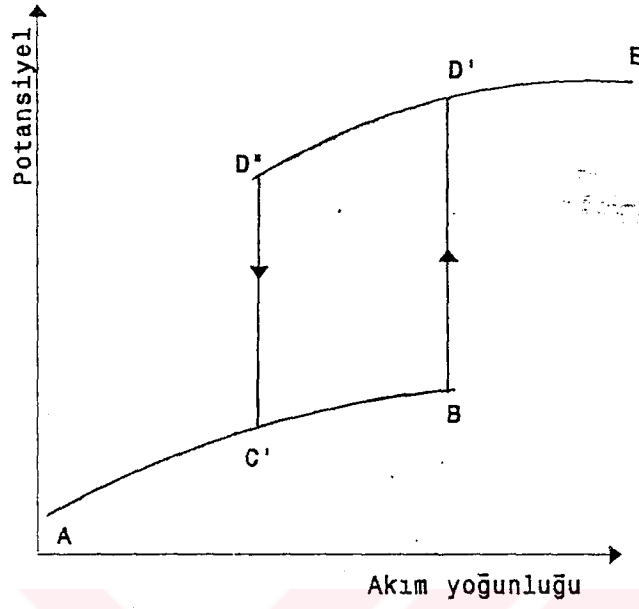
Yöntemin, potansiyel değiştirme hızına bağlı olarak üç çeşit uygulaması vardır.

1) Kararlı Potansiyodinamik Yöntem : Bu yöntemde, potansiyel denge potansiyelinden, önceden belirlenen bir değere ani olarak çıkarılır ve bu değerde sabit tutulur. Bu potansiyele karşılık akım değeri ölçülerek kaydedildikten sonra potansiyel tekrar artırılarak parametrik eğriler elde edilir.

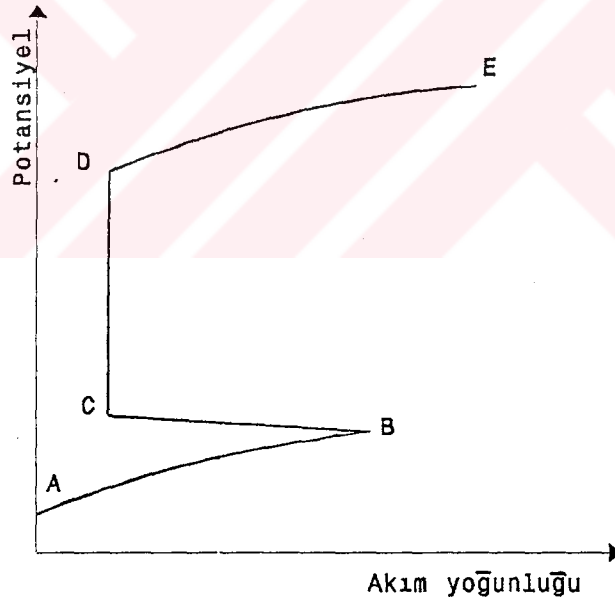
2) Yarı Kararlı Potansiyodinamik Yöntem : Adım adım değiştirilen potansiyellerde belirli bir süre beklendikten sonra akım değerleri kaydedilir.

3) Potansiyodinamik Yöntem : Çalışma elektrodu potansiyeli belirli bir tarama hızında taranarak bu potansiyellere karşı çalışma elektrodu ile karşı elektrot arasındaki akım beklenmeden kaydedilir.

Potansiyostatik yöntemde elektrokimyasal dengenin kurulması potansiyel değiştirme hızına bağlıdır. Bu değiştirmenin düşük hızlarda olması dengenin daha kolay kurulmasını sağlar. Kararlı potansiyodinamik yöntemde dengenin tam olarak kurulması beklendiğinden en sağlıklı yöntem bu yöntem olmasına karşın, kısa sürede sonuç vermediğinden diğer potansiyostatik yöntemler bugün daha fazla kullanılmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 3.5. Akım-potansiyel eğrileri

a) Galvanostatik yöntem

b) Potansiyostatik yöntem

3.8. Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri

Metal ve alaşımların korozyon hızlarının nicel olarak bilinmesi, korozyona karşı dirençlerinin karşılaştırılması açısından gereklidir. Korozyon hızı başlıca şu yöntemlerle ölçülür.

- * Ağırlık azalması
- * Tafel ekstrapolasyonu yöntemi
- * Lineer polarizasyon direnci yöntemi
- * Alternatif akım empedans ölçme yöntemleri

3.8.1. Ağırlık azalması

Ağırlık azalmasında korozyon hızı belirlenirken çözünmenin homojen olması ve korozyon ürünlerinin ya tamamen çözünmesi veya uygun bir çözeltide, çözünerek metal yüzeyinden uzaklaştırılması gerekir.

Ağırlık azalması, birim zamanda, birim yüzey başına ağırlık azalması olarak verilir. İncelme hızı ifadelerinden yılda mil pratikte en çok kullanılan birimdir. Endüstride kullanılan metallerin korozyon hızı yaklaşık, 1 - 200 mpy arasında değişmektedir. Ağırlık azalması yöntemiyle, korozyon hızı ;

$$I_{cor} = \frac{534 \times W}{D \times A \times T} \quad (21)$$

Burada, I_{cor} : Korozyon Hızı , mpy

W : Ağırlık Azalması, mg

D : Örneğin Yoğunluğu, g/cm³

A : Örneğin Yüzeyi, inç kare

T : Süre, saat

Bu yöntemin, uygulamadaki kolaylıklarına karşın, birçok sakıncaları vardır. Deney süreleri genellikle çok uzundur. Özellikle korozyon hızının çok düşük olduğu hallerde, güvenilir sonuçlara ulaşmak çok zordur. Laboratuvarda yapılan deneylerin gerçek koşulları aynen yansıtması olanaksızdır. Bu elde edilen sonuçların güvenilirliğini kısıtlayan bir başka etmendir. Korozyon homojen dağılımlı değil ise ağırlık kaybı anlamını belirli ölçüde yitirebilir. Metal üst yüzeyinde örtücü tabakaların oluşması belirsizliklere ve değerlendirmelerde zorluklara yol açabilir.

3.8.2. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

Potansiyostatik ve galvanostatik yöntemle, korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım - potansiyel eğrilerinin, lineer bölgelerine, Tefel Bölgesi denir. Bu bölgelerin, korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon akımı belirlenir (Şekil 3.6 a).

Wagner ve Traud tarafından, karma potansiyel teorisine dayanarak ortaya konan bu yöntemin, birden fazla indirgenme reaksiyonu olduğunda , uygulaması güçtür.

Anodik ve katodik Tafel Bölgeleri birarada elde edilemediği zaman sadece birinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile korozyon hızı bulunabilir.

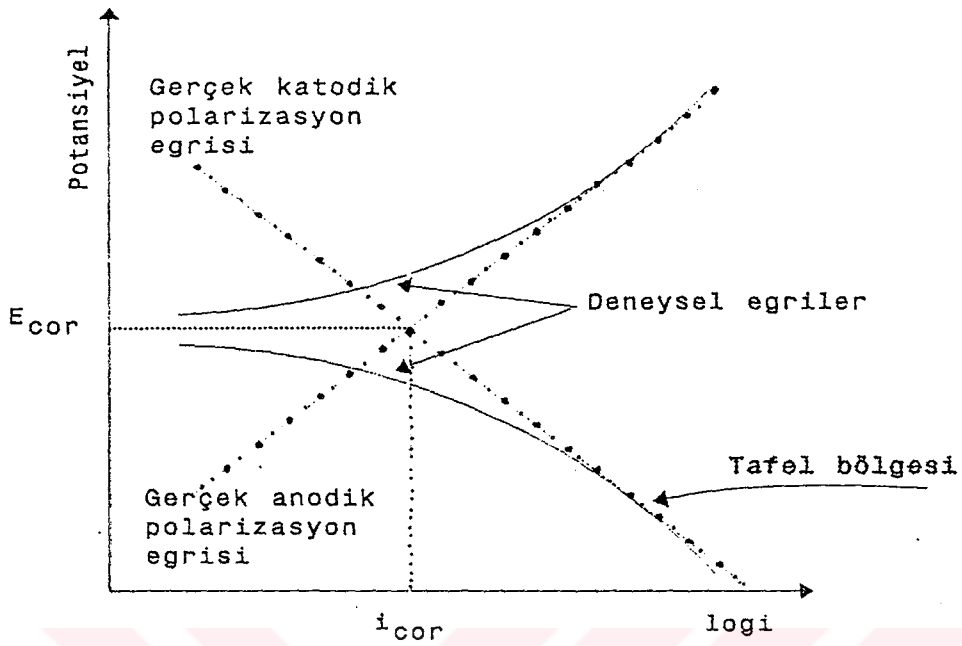
3.8.3. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu

Bu yöntemde, polarizasyon eğrisi yalnız katodik dal için elde edilir. Bu yöntem 1955 ' de Stern tarafından önerilmiştir.

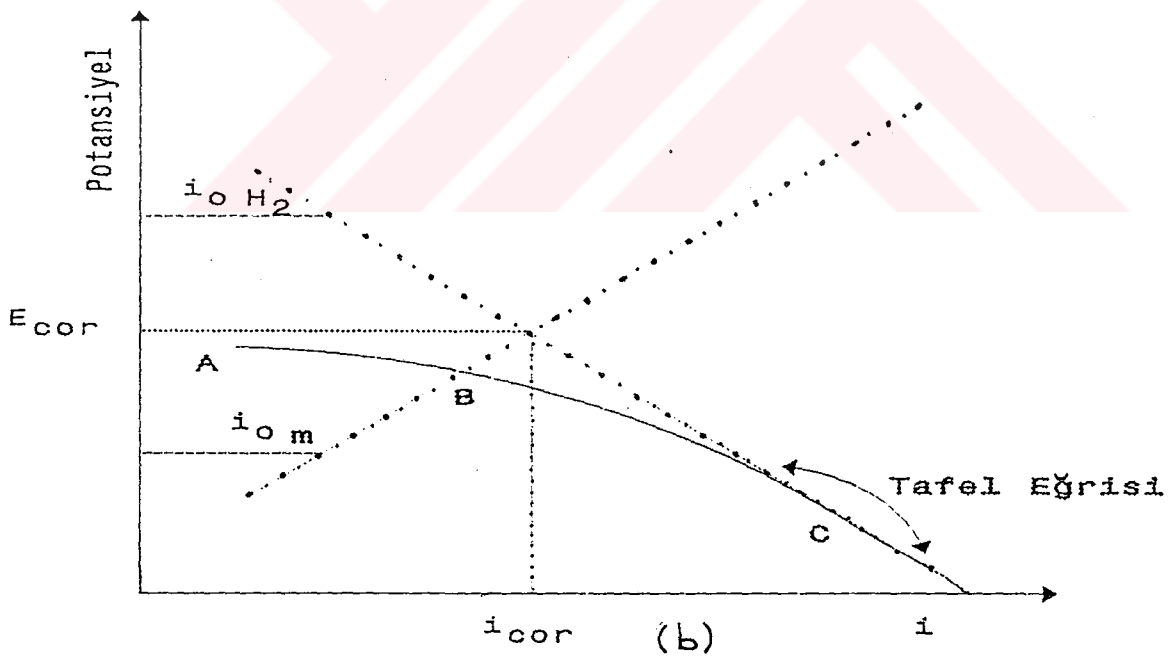
Platin gibi inert bir metalden yapılan yardımcı elektrot aracılığı ile deney elektroduna katodik akım verilir. Devreden geçen akım ampermetre yardımıyla ölçülür. Bu ölçümler basit galvanostatik yöntemle yapılamaz. Potansiyostatik yöntem kullanılır.

Havası uzaklaştırılmış bir çözelti içine daldırılmış M metali için bu yoldan elde edilen katodik polarizasyon eğrisi Şekil 3.6 b' de ABC eğrisi olarak verilmiştir. Uygulanan polarizasyon eğrisi, korozyon potansiyelinden 50 mV daha aktif bir potansiyelden sonra yarı logaritmik çizimde doğrusal olur. Tafel Bölgesinin doğrusal kısmı, korozyon potansiyeline ekstrapole edilerek korozyon hızı bulunur.

Bu yöntemde, çok küçük korozyon hızlarını belirlemek ve korozyon hızını sürekli denetlemek mümkündür. Bu yöntemin dezavantajı, yalnız bir indirgenme reaksiyonu içeren sistemlere uygulanabilmesidir. Birden fazla indirgenme reaksiyonunun olduğu ortamlarda, Tafel Bölgesinden sapma olur.



(a)



Şekil 3.6. a) Tafel Ekstrapolasyonunu gösteren bir metalin polarizasyon eğrisi
 b) Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu

3.8.4. Lineer polarizasyon direnci yöntemi

Bu yöntem ilk kez 1955' de Simmons ve 1957' de Skold ve Lacson tarafından ortaya çıkarılmıştır. Yöntemin kuramsal temelleri 1957' de Stern ve Geary tarafından verilmiştir.

Stern ve Geary' ye göre aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyeli dolaylarında uygulanan ΔI akımı etkisiyle oluşan ΔE potansiyel farkı arasında aşağıda verilen bağıntı vardır.

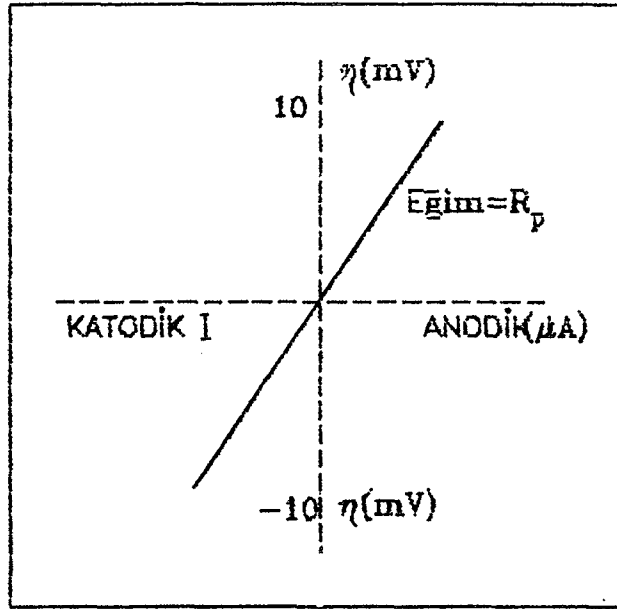
$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{(\beta_a \times \beta_c)}{2.303 \times I_{cor} \times (\beta_a + \beta_c)} \quad (22)$$

$$I_{cor} = \frac{(\beta_a \times \beta_c)}{2.303 \times (\beta_a + \beta_c)} \times \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (23)$$

Burada , $(\Delta I / \Delta E)$ eğiminin tersi , R_p polarizasyon direncidir. β_a ve β_c sırasıyla, anodik ve katodik Tafel Sabitleri dir. Bu çizgisel bağıntı en çok 10 mV' a değin uygulanabilmektedir.Genel olarak 7 mV dan sonra çizgisellikten sapma başlamaktadır.

Denklem 23' e göre polarizasyon direncinin tersi korozyon hızı ile orantılıdır. Eğer anodik ve katodik reaksiyonların Tafel sabitleri β_a ve β_c polarizasyon eğrilerinden belirlenirse, korozyon hızı denklem 23'den doğrudan hesaplanabilir.

Bir sistemde β_a ve β_c değerleri bilinmiyorsa , $\beta_a = \beta_c = 0.12$ V (endüstriyel metaller için ortalama değer) alınabilir. Bu değer korozyon potansiyelinin pH' la değişimlerinden yararlanılarak önerilmiştir. Doğrusal polarizasyon eğrisi Şekil 3.7' de verilmiştir (Üneri, 1981).



Şekil 3.7. Doğrusal polarizasyon aşırı gerilimi

3.8.5. Alternatif akım empedans ölçme yöntemi

Bu yöntem, metal / çözelti arayüzeyinin elektriksel eşdeğeri devreden yararlanılarak R_p polarizasyon direncinin belirlenmesine dayanır. Bu yöntem çözelti direnci yüksek ortamlarda da uygulanabilir. Elektriksel devrenin empedansı şu bağıntıyla verilebilir.

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + (J \times W \times C \times R_p)} \quad (24)$$

veya

$$Z^* + Z'' = R_s + \frac{R_p}{1 + (W \times C \times R_p)^2} - \frac{J \times W \times C \times R_p^2}{1 + (W \times C \times R_p)^2} = Z \quad (25)$$

Burada, R_s çözelti direnci, R_p polarizasyon direnci, W alternatif akım frekansını (2 Hf), C kapasite ve $J = (-1)^{1/2}$ 'i ifade etmektedir. Bağıntıdaki Z^* gerçek ve Z'' sanal empedansı göstermektedir. $W = 0$ ise, $Z^* = R_s + R_p$ ve $W = \infty$ ise $Z^* = R_s$ olur. Bu değerlerden yararlanılarak R_p değeri bulunur ve Stern - Geary eşitliğinde yerine koyarak, korozyon hızı belirlenir.

4. DENEYSEL METOD

4.1. Kullanılan Maddeler

- * Çelik, (% 0.18 C, % 0.03 Si, % 0.50 Mn, % 0.15 N, % 0.05 Mo)
- * Sodyum klorür, (NaCl)
- * Sodyum hidroksit, (NaOH)
- * Sodyum kromat, (Na₂CrO₄·4H₂O)
- * Sodyum molibdat, (Na₂MoO₄·2H₂O)
- * Sodyum nitrit, (NaNO₂)
- * Askorbik asit (C vitamini), (C₆H₈O₆)
- * Sodyum benzoat, (C₆H₅COONa)
- * Sodyum tetraborat (boraks), (Na₂B₄O₇·10 H₂O)
- * Sodyum ortofosfat, (Na₂PO₄·12H₂O)
- * Kalsiyum asetat, ((CH₃COO)₂Ca·H₂O)

Kullanılan maddeler Merck ürünleridir.

4. 2. Kullanılan Cihazlar

- * Potansiyostat, Model PGS 2000D Entek Elektronik
- * Multimetre, Model DM 24
- * Manyetik karıştırıcı, Labinco BV model L33
- * Su zımparası, P600 A - P1200 A
- * pH - metre, WPA, CD 390
- * Kaydedici
- * Deney hücresi, 600 ml' lik beher
- * Standart kalomel elektrot (SCE)
- * Platin elektrot

4.3. Kullanılan Elektrotların Hazırlanması

Bu çalışmada, çalışma elektrodu olarak, düşük karbonlu 1018 yumuşak çeliği kullanılmıştır. 1cm çapında, 2 - 3 cm boyunda silindirik çubuk şeklinde alınan örnek, yan yüzeyinden merkeze doğru deldirilerek, bakır bir çubuk yerleştirilmiştir. Bakır çubuğun çelikle tam olarak teması sağlanmıştır. Çelik bir numune kabı içine yerleştirilmiş ve üzerindeki bakır çubuğun, tüm yüzeyinin, çözelti ile temasını önlemek üzere bir cam boru kullanılmıştır. Daha sonra silindir şeklindeki örneğin, yan ve alt yüzeylerinin çözelti ile temasını önleyecek şekilde, örneğin yerleştirildiği kabın içine polyester konulmuş ve bir gün bekletilmiştir. Polyesterin katılaşması sonucu, numune kabı kırılarak, çalışma elektrodu hazır hale getirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan deney elektrodunun yüzeyini düz ve pürüzsüz hale getirmek için değişik incelikteki su zımparalarından yararlanılmıştır.

Deneylerde karşı elektrot olarak standart platin levha elektrot kullanılmıştır. 1 cm² (1cm×1cm) yüzey alanına sahip plakadan hazırlanan bu elektrot cam çubuk içine yerleştirilmiş olan bakır çubuğa bağlı bulunduğu platin tel ile lehimlenmiştir. Referans elektrot olarak da kalomel elektrot kullanılmıştır (SCE)

4.4. Deneylerin Yapılışı

Potansiyostatik yöntemle akım - potansiyel eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan deney düzeneği Şekil 4.1' de gösterilmektedir. İlk etapta, akım - potansiyel eğrilerinin elde edileceği, 100 ppm Cl⁻ iyonu içeren, çözeltiler, damıtık su yardımıyla hazırlanıp 600 ml' lik behere doldurulmuştur. Daha sonra yüzeyi yeni pürüzsüz hale getirilmiş çalışma elektrodu, karşı elektrot görevini

yapan platin elektrot ve referans elektrot olan kalomel elektrot kullanılmıştır. Çalışma elektrodu ile platin elektrot yüzeyleri karşılıklı olacak şekilde belirli uzaklıkta, kalomel elektrot ise tuz köprüsü yardımıyla çalışma elektroduna olabildiğince yakın yerleştirilmiştir. Çalışmalar boyunca elektrotların konumlarının sabit tutulmasına çalışılmıştır.

Çalışma elektrodunun, elektrolit içine daldırılmasından itibaren, potansiyel değişiminin dakikada ± 3 mV değerine ulaşması beklenmiş ve numunenin korozyon potansiyeli, doygun kalomel elektroda karşı ölçülmüştür. Bu ölçüm ya direkt olarak potansiyostat üzerinden, ya da daha hassas bir ölçüm için voltmetre yardımıyla yapılabilir. Bu çalışmada, ölçüm, dijital multimetre yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

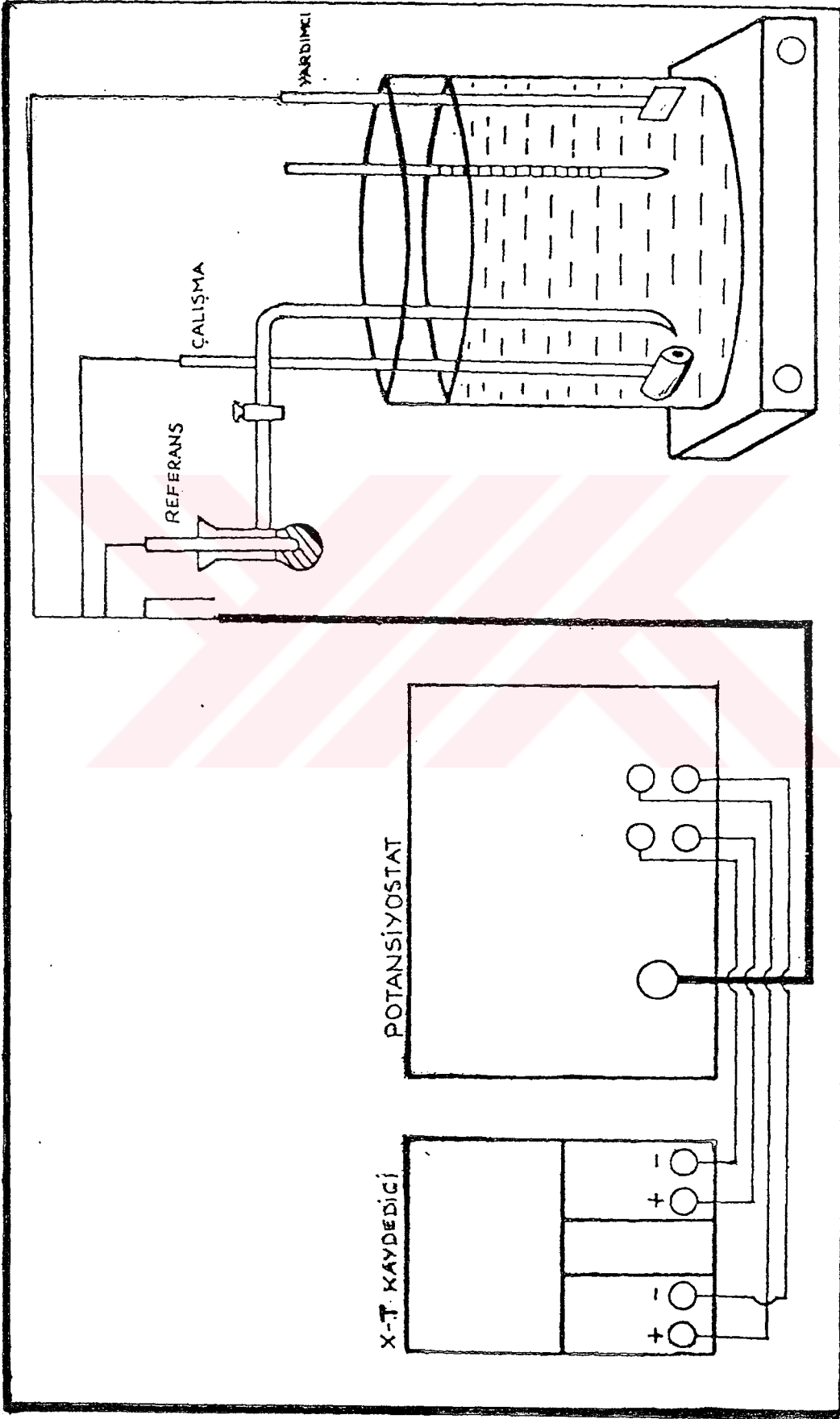
Elektrotların potansiyostatla ve potansiyostatın da kaydedici ile gerekli bağlantıları yapıp, korozyon potansiyelinin potansiyostata kaydedilmesi ile, hücre tuşu " ON " pozisyonuna getirilmiştir. Hücrenin, devreye sokulmasından itibaren, daha önceden potansiyostata kaydedilmiş başlangıç ve son potansiyel değerleri arasında, belli bir tarama hızıyla, potansiyel taraması başlatılmıştır. Bu çalışmada, tarama hızı 1 mV / s ve kaydedici kağıt hızı da anodik ve katodik eğrilerin çizimi için 20 cm/saat, lineer polarizasyon eğrilerinin çizimi için de 6 cm/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Anodik taramalarda, potansiyel tarama aralığı, korozyon potansiyelinden itibaren yaklaşık 350 mV'a kadar, katodik eğrilerin çiziminde de yaklaşık -850 mV ' a kadar sürmüştür. Lineer polarizasyon eğrileri ise, potansiyelin korozyon potansiyelinin - 25 mV altındaki bir değerden başlatılıp, anodik yönde 50 mV'luk alan taranarak elde edilmiştir.

Böylece, seçilen tarama hızı ile çalışma elektroduna uygulanan potansiyel ve bu potansiyellere karşılık çalışma elektrodu ile karşı elektrot arasında geçen akım, potansiyostatın monitor çıkışları ile x - t tipi bir kaydediciye aktararak akım - potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

Deney sırasında, elektrolit, manyetik karıştırıcı yardımıyla sabit hızda sürekli olarak karıştırılmıştır. Bu sürekli karıştırma yardımıyla, meydana gelebilecek konsantrasyon polarizasyonu önlenilmeye çalışılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında, 30 C°, 40 C°, 50 C° sıcaklıklarda, pH 5, 7, 9 değerlerinde ve atmosfere açık şekilde yapılmıştır.

Deneylerde kullanılan çalışma elektrodunun bozulan yüzeyi her deney için, yeniden kullanılacak hale getirilmiş. Deneylerin tekrar edilebilirlik durumunu belirlemek üzere, bütün çalışmalar en az iki defa yapılmıştır, deney sonuçlarının tekrarlanabilir olmadığı hallerde güvenilir sonuçlara ulaşabilmek için tekrar sayısı artırılmıştır.





Şekil 4.1. Deney düzeneğinin şematik görünüşü

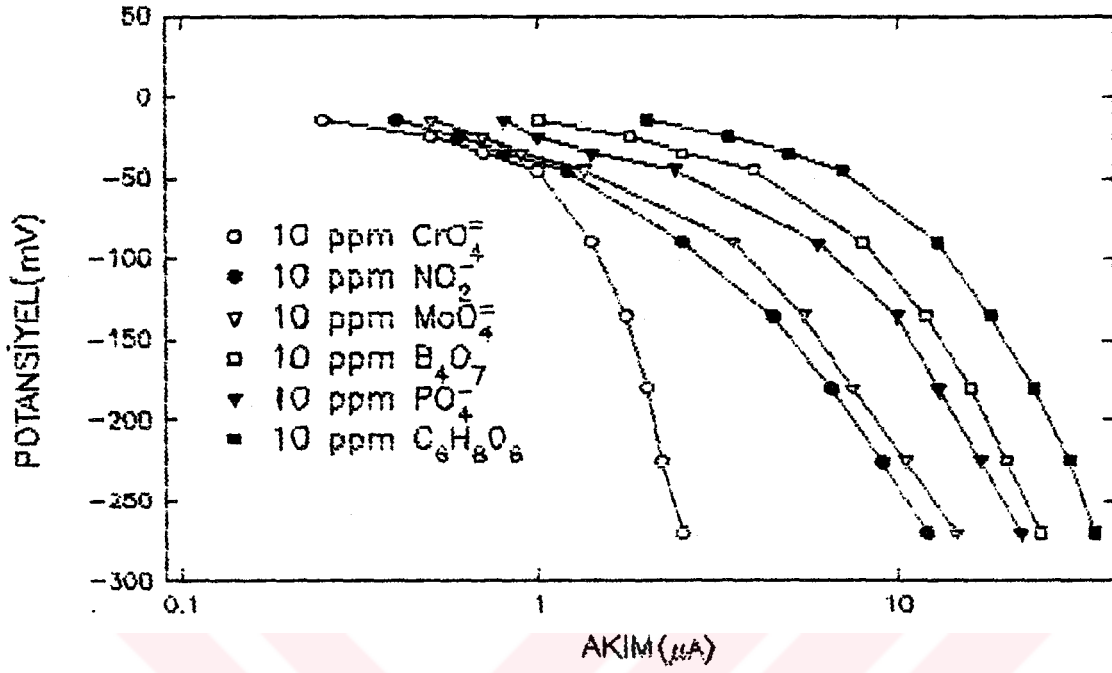
5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Yapılan deneysel çalışmada korozyon hızları, iki ayrı yöntemle belirlenmiştir. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yönteminde, potansiyostatik yöntemle elde edilen katodik polarizasyon eğrilerinden, belirlenen akım - potansiyel değerleri yardımıyla E - Logi grafikleri çizilmiş (Şekil 5.1) ve lineer bölgenin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile korozyon hızları belirlenmiştir.

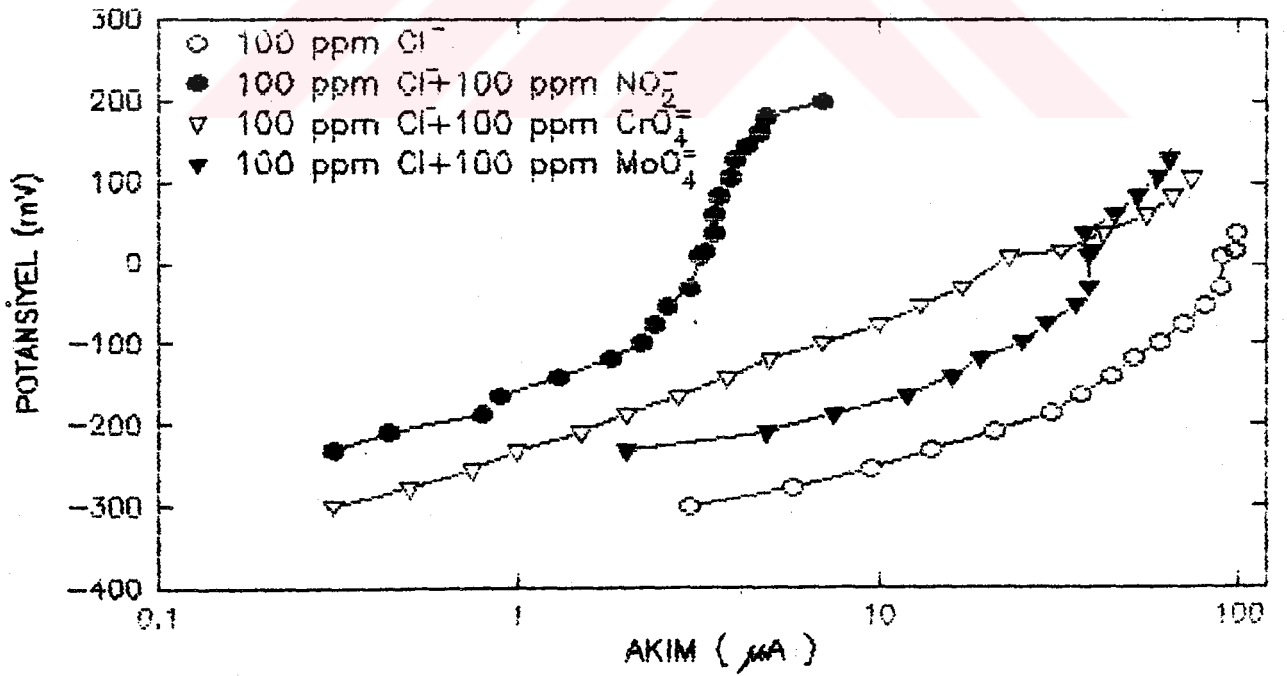
Lineer polarizasyon direnci yönteminde, elde edilen anodik polarizasyon eğrilerinden belirlenen akım - potansiyel değerleri yardımıyla E - Logi grafikleri çizilmiş (Şekil 5.2) ve lineer bölgelerin eğimleri belirlenmiştir. Lineer polarizasyon eğrileri de elde edilerek (Şekil 5.3) bu eğrilerin eğimleri belirlenmiş, katodik polarizasyon eğim değerleri ile birlikte korozyon hızları hesaplanmıştır.

Deney sonuçlarının değerlendirilmesi, katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi ile elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak yapılmıştır.

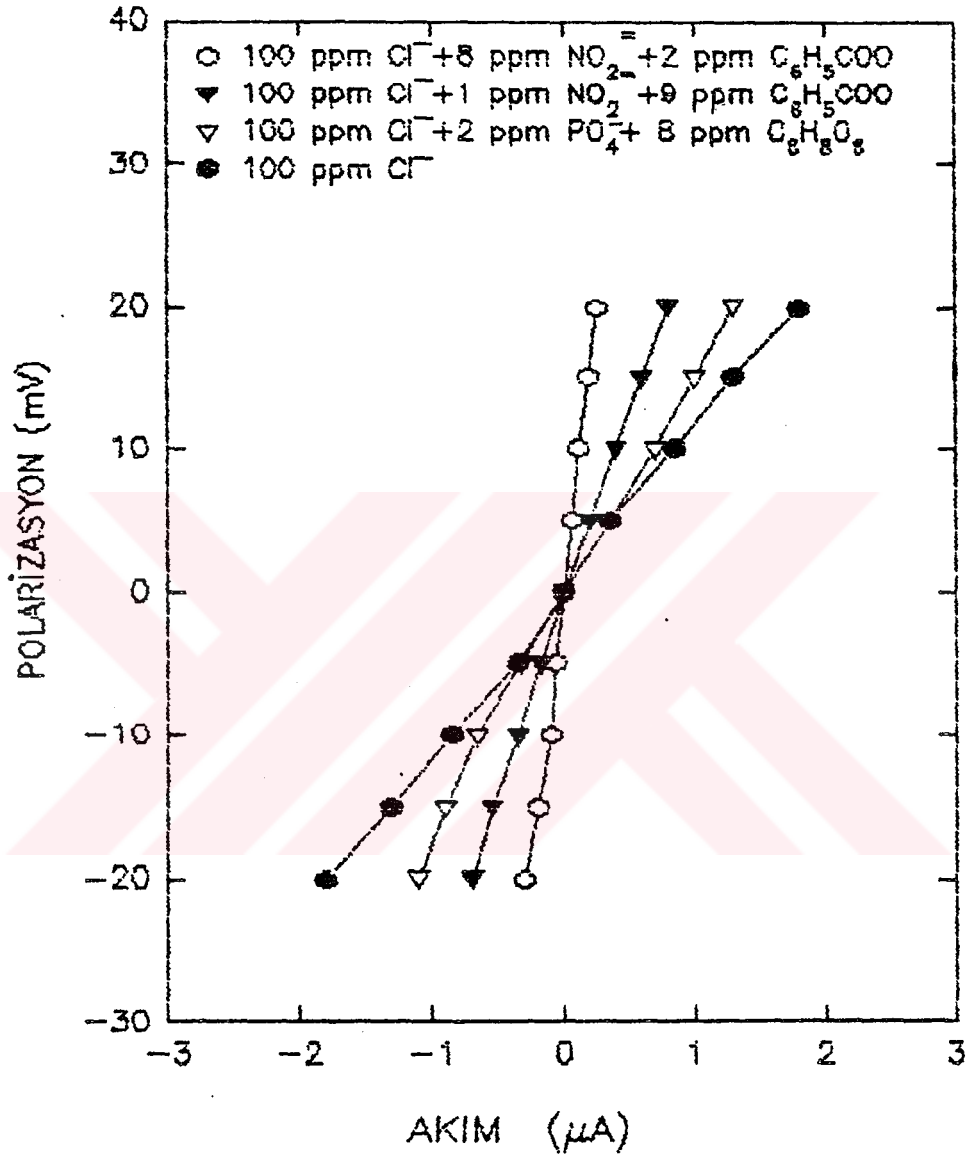
Tablolarda gösterilen I_{cor} ve (I.V.) ifadelerinden 1 nolu olanlar sırasıyla katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi ile bulunmuş korozyon hızı ve inhibitör verimini, 2 nolu ifadeler ise yine sırasıyla lineer polarizasyon direnci yöntemiyle ölçülen korozyon hızı ve inhibitör verimini ifade etmektedir.



Şekil 5.1 Değişik inhibitörlerle elde edilen katodik polarizasyon eğrileri



Şekil 5.2 Nitrit, kromat, molibdat ve benzoatın gösterdiği anodik polarizasyon eğrileri



Şekil 5.3 Değişik maddelerle elde edilen
lineer polarizasyon eğrileri

5.1. Tekli İnhibitör Çalışmaları

Çalışmada ilk olarak, çeliğin, inhibitörsüz 100 ppm Cl^- iyonu içeren çözeltide nötr (pH:7) ortamda olmak üzere oda sıcaklığında, 30°C , 40°C ve 50°C sıcaklık değerlerinde korozyon hızları belirlenmiştir. Daha sonra, oda sıcaklığında olmak üzere yine 100 ppm Cl^- iyonu içeren çözeltide, asidik (pH:5) ve bazik ortamda (pH:9) korozyon hızları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1' de gösterilmiştir.

Çeliğin korozyonu üzerine etkilerini araştırmak üzere, 100 ppm Cl^- iyonu içeren, oda sıcaklığındaki nötr ortama, farklı konsantrasyonlarda kromat, molibdat, nitrit, askorbik asit, benzoat, boraks, ortofosfat ve asetat katılmış ve korozyon hızları belirlenmiştir.

Çizelge 5.1. 100 ppm Cl^- iyonu içeren sulu ortamda, pH' a ve sıcaklığa bağlı korozyon karakteristikleri .

	E_{cor} (mV)	β_a (mV)	β_c (mV)	R_p (ohm)	I_{cor_1} (μA)	I_{cor_2} (μA)
pH=5	-310	390	1250	9090	17	14
pH=7	-300	302	1300	10000	15	11
pH=9	-285	585	720	15000	11	9.3
T= 30°C	-322	510	650	7200	16	17
T= 40°C	-335	350	810	5700	20	19
T= 50°C	-365	310	830	4500	24	21

5. 1. 1. Sodyum kromat (Na_2CrO_4)

Çizelge 5.3' de, 100 ppm Cl^- iyonu içeren sulu ortama, değişen konsantrasyonlarda, kromat katılarak elde edilen inhibitör verimleri gösterilmiştir.

Yapılan deneylerde, 200 ppm ve 1 ppm arasında değişen kromat konsantrasyonlarında çalışılmıştır. En yüksek inhibitör verimine, % 95 değeriyle, 200 ppm kromat konsantrasyonu ile ulaşılmıştır. Ancak, elde edilen verilerden görüldüğü gibi, kromat konsantrasyonunun, 200 ppm ile 10 ppm değerleri arasında yapılan çalışmalarda, inhibitör verimliliğinde önemli ölçüde bir değişim gözlenmemiştir. Kromat konsantrasyonun, 10 ppm' in altındaki değerlerinde ise inhibitör verimliliğinde azalma belirlenmiştir.

Buna göre, pH : 7 değerinde, 100 ppm Cl^- iyonu içeren, sulu ortamda ve oda sıcaklığında % 93' lük bir inhibitör verimliliği için, 10 ppm kromat konsantrasyonunun yeterli olabileceği ve bu konsantrasyonun üzerinde çalışılmasının gereksiz olduğu sonucuna varılmıştır.

Kromatların az miktarlarıyla bile önemli koruma etkisi gösterdikleri bilinmektedir. Nitekim bu çalışma şartlarında 1 ppm kromat konsantrasyonu ile % 80' e yakın bir inhibitör verimliliğine ulaşılmış olması, bu inhibitörün, bu çalışmada denenmiş diğer inhibitörlerden daha etkili olduğunu göstermektedir.

5. 1. 2. Sodyum molibdat ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Çizelge 5.3' de görüldüğü gibi, 100 ppm Cl^- iyonu içeren ortama, değişen konsantrasyonlarda molibdat eklenerek, inhibitör verimleri belirlenmiştir.

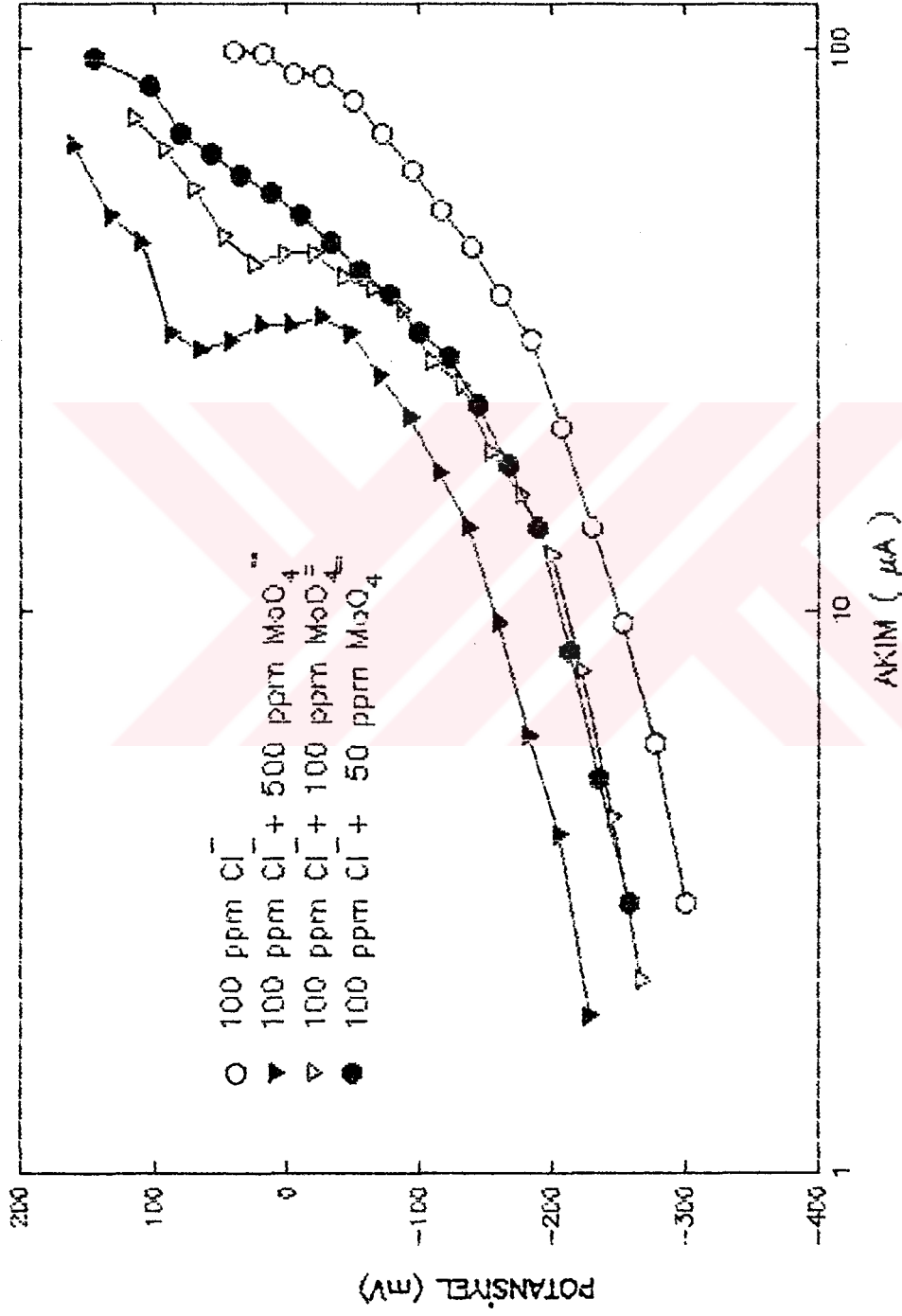
Molibdat konsantrasyonun, 10 ppm ile 500 ppm arasında değiştirilmesiyle yapılan çalışmalarda, inhibitör verimliliğinde önemli ölçüde bir değişim gözlenmemiştir. Bu yüzden daha yüksek molibdat konsantrasyonlarında deney verileri elde edilmemiştir. En yüksek inhibitör verimine, % 90' lık değeri ile molibdatın 500 ve 50 ppm konsantrasyonlarında ulaşılmıştır. 50 ppm' in altına düşüldüğünde ise verimde azalma belirlenmiştir.

Çizilen anodik polarizasyon eğrilerinden Şekil 5.4., molibdatın, artan konsantrasyonlarıyla, pasif bölgeninin, daha belirginleştiği gözlenmiştir. Ayrıca, çukur oluşma potansiyellerinin de, molibdatın artan konsantrasyonlarıyla, pozitif yönde, artış gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 5.2). Çalışma sonucu, molibdatın 100 ppm Cl^- iyonu içeren nötral ortamda ve oda sıcaklığında, çeliğin pasifleşmesinde etkili olabileceği söylenebilir.

Çukur oluşma potansiyelleri, anodik polarizasyon eğrilerinden, akımın pozitif bölgeden sonra açık bir artış gösterdiği noktadan, transpasif bölgeye çizilen teğetin potansiyel eğrisini kestiği noktayla belirlenmiştir.

Çizelge 5.2 Molibdat konsantrasyonuna bağlı çukur oluşma potansiyelleri.

Kons. (ppm)	10	50	100	200	500
E_{∞} (mV)	-205	-125	-66	40	70



Şekil 5.4 Molibdatın değişen konsantrasyonlarında elde edilen anodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 5.3 100 ppm Cl⁻ ortamında kromat ve molibdat konsantrasyonuna bağlı korozyon karakteristikleri

	Kons. ppm	E _{cor} (mV)	β_a (mV)	β_c (mV)	R _p (ohm)	I _{cor1} (μ A)	I _{cor2} (μ A)	(I.V.) ₁ %	(I.V.) ₂ %
SK	1	-295	205	310	18500	3.1	2.9	79	74
	5	-290	203	380	26000	2.0	2.2	87	80
	10	-282	248	460	57000	1.1	1.2	93	89
	25	-299	250	255	57142	1.1	1.0	93	91
	100	-300	255	260	55000	0.9	1.0	94	91
	200	-298	260	210	57000	0.8	0.9	95	92
SM	10	-290	302	312	22000	2.8	3.0	81	73
	50	-282	310	237	33333	1.5	1.7	90	85
	100	-265	420	192	30000	1.6	1.9	89	83
	200	-260	405	235	32000	1.8	2.0	88	82
	500	-235	410	250	40000	1.5	1.7	90	85

5. 1. 3. Sodyum nitrit (NaNO_2)

100 ppm Cl^- ortamına, değişen konsantrasyonlarda nitrit katılarak, inhibisyon verimleri belirlenmiştir. Sonuçlar, Çizelge 5.4 ' de gösterilmiştir.

Çalışma sonucunda, nitrit konsantrasyonunun, 200 ppm' den 50 ppm'e kadar düşürölmesi durumunda, inhibisyon veriminde önemli ölçüde bir değişiklik olmamıştır. En yüksek inhibitör verimine, % 95 değeriyle, 50 ve 100 ppm nitrit konsantrasyonlarında ulaşılmıştır. Bu değerin altında, inhibitör veriminde azalma olmuştur.

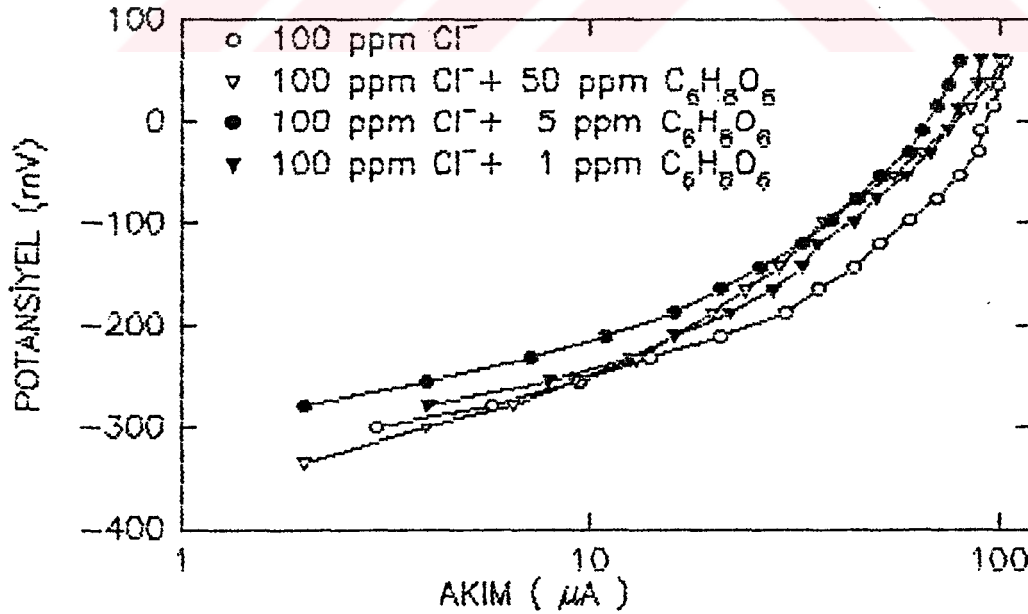
Çalışmalarda, pH 7 değerinde, 100 ppm Cl^- iyonu içeren sulu ortamda ve oda sıcaklığında, çeliğin korunması için nitrit konsantrasyonunun, 50 ppm' in üzerine çıkarılmasının gereksiz olduğu, bu miktarın yeterli olacağı belirlenmiştir.

5. 1. 4. Askorbik asit ($C_6H_8O_6$)

100 ppm Cl^- iyonu içeren sulu ortama, farklı konsantrasyonlarda askorbik asit eklenerek elde edilmiş inhibitör verimleri, Çizelge 5.4' de gösterilmiştir.

1 ppm ile 50 ppm arasında değişen askorbik asit konsantrasyon değerlerinde, yapılan çalışmada en yüksek inhibitör verimine, 5 ppm konsantrasyonunda ulaşılmıştır. Bu konsantrasyonun üzerindeki değerlerde, inhibitör verimliliğinde azalma gözlenmiştir.

Deneylerin gerçekleştirildiği süre içinde, çözelti içindeki metal yüzeyinin paslanması sonucu, anodik polarizasyon eğrilerinden görüldüğü gibi (Şekil 5.5) askorbik asitin metali pasifleştiremediği ve korozyonunu önleyemediği belirlenmiştir.



Şekil 5.5 C Vitaminin değişen konsantrasyonlarında elde edilen anodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 5.4 100 ppm Cl⁻ ortamında nitrit ve C vitamini konsantrasyonuna bağlı korozyon karakteristikleri

	Kons. ppm	E _{cor} (mV)	β _a (mV)	β _c (mV)	R _p (ohm)	I _{cor1} (μA)	I _{cor2} (μA)	(I.V.) ₁ %	(I.V.) ₂ %
SN	5	-198	350	390	47619	2.5	1.7	83	85
	10	-203	405	330	50000	1.5	1.6	90	86
	50	-190	464	352	86956	0.8	1.0	95	91
	100	-201	560	235	62500	0.8	1.2	95	89
	200	-185	540	205	53000	0.9	1.2	94	89
AA	1	-269	350	458	11764	6.5	7.3	57	33
	3	-268	355	357	12500	4.7	6.2	69	44
	5	-272	367	345	15000	4.5	5.1	70	53
	10	-290	430	511	11111	8.0	9.0	47	18
	50	-335	570	546	8000	12.0	15.0	20	-

**5. 1. 5. Sodyum tetra borat ($\text{Na}_2 \text{B}_4 \text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2 \text{O}$), Sodyum ortofosfat
($\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) :**

Çizelge 5.5' de, 100 ppm Cl^- iyonu içeren sulu ortama, değişen konsantrasyonlarda boraks ve ortofosfat katılarak, elde edilen inhibitör verimleri gösterilmiştir.

Her iki çalışma sonucunda, en yüksek inhibitör verimi boraksın ve ortofosfatın 10 ppm konsantrasyon değerinde belirlenmiştir. Her iki madde için, 10 ppm konsantrasyonun üzerinde yapılan çalışmada, inhibitör verimleri, konsantrasyon artışları ile azalma göstermiştir.

Çalışma sonucunda bu iki maddenin tek başlarına, 100 ppm Cl^- iyonu içeren nötral ortamda ve oda sıcaklığında çeliğin korozyonunu önlemede etkili olamayacakları sonucuna varılmıştır.

Tek başlarına etkili olmadığı sonucuna varılan bu inhibitörlerin, başka inhibitörlerle birlikte yüksek verimlere ulaşabilme olasılığı araştırılmak üzere ikili ve üçlü karışımlarda kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 5.5 100 ppm Cl⁻ ortamında boraks ve ortofosfat konsantrasyonuna bağlı korozyon karakteristikleri

	Kons. ppm	E _{cor} (mV)	β_a (mV)	β_c (mV)	R _p (ohm)	I _{cor1} (μ A)	I _{cor2} (μ A)	(I.V.) ₁ %	(I.V.) ₂ %
STB	5	-266	364	534	13000	9.0	7.2	40	34
	10	-249	336	505	13333	6.5	6.6	57	40
	50	-257	352	605	8000	10.0	12.0	33	-
	100	-282	420	523	6060	13.0	17.0	26	-
SOF	10	-283	300	450	10526	4.7	7.4	67	33
	50	-264	299	380	10000	5.2	7.3	65	48
	100	-278	428	668	11111	11.0	10.0	27	28

5. 1. 6. Sodyum benzoat (C_6H_5COONa), Kalsiyum asetat ($(CH_3COO)_2CaH_2O$)

100 ppm Cl^- ortamına, değişen konsantrasyonlarda benzoat ve asetat katılarak elde edilen inhibitör verimleri, Çizelge 5.6 ' da verilmiştir.

Çalışma sonucunda, 200 ppm ve 25 ppm değerleri arasında azalan benzoat konsantrasyonu ile, inhibitör verimliliği de azalma göstermiştir. 100 ppm Cl^- içeren sulu ortamda, % 80 civarındaki inhibitör verimliliği için, 50 ppm benzoatın yeterli olacağı belirlenmiştir.

Asetatla yapılan çalışmalarda da, artan asetat miktarı ile inhibitör veriminde artış gözlenmiş, 200 ppm asetat konsantrasyonu ile % 80' lik verim değerine ulaşılmıştır. Ancak yaklaşık bu düzeydeki verim değeri için, 100 ppm asetat konsantrasyonunun yeterli olabileceği belirlenmiştir.

Çalışma sonucunda, 100 ppm Cl^- iyonu içeren nötral ortamda ve oda sıcaklığında, asetatın çelik üzerinde benzoat kadar etkili olduğu sonucuna varılmış ve asetatın pahalı bir inhibitör olan benzoatın yerine alternatif olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

Çizelge 5.6 100 ppm Cl⁻ ortamında benzoat ve asetat konsantrasyonuna bağlı korozyon karakteristikleri

	Kons. ppm	E _{cor} (mV)	β _a (mV)	β _c (mV)	R _p (ohm)	I _{cor1} (μA)	I _{cor2} (μA)	(I.V.) ₁ %	(I.V.) ₂ %
SB	25	-269	384	374	13542	4.0	6.0	73	45
	50	-270	332	280	16666	3.2	4.0	79	64
	100	-265	336	271	15384	2.9	4.2	81	62
	200	-250	342	330	24700	2.2	3.0	85	73
KA	25	-316	437	480	22222	5.0	4.5	67	59
	50	-303	498	441	28571	3.8	3.5	75	68
	100	-278	430	461	22222	3.5	4.2	77	62
	200	-280	357	409	22988	3.0	3.6	80	67

5. 2. İkili ve Üçlü İnhibitör Çalışmaları

Kromat soğutma sistemlerinde geniş ölçüde kullanılmakta olan bir inhibitördür. Tek başına, bir çok inhibitör karışımlarından da etkili olan kromatin, çevre üzerinde zehirleyici özelliğe sahip olmasından ve belirli konsantrasyonun üzerinde korozyonu hızlandırmasından dolayı, düşük miktarlarda ve verimi yükseltmek için, başka inhibitörlerle kullanılması uygun olmaktadır.

Kromata yakın değerlerde etkili olan bir diğer inhibitör olan, nitritin de mikroorganizmaların oluşumuna neden olmasından dolayı, açık soğutma sistemlerinde, kullanımları sınırlı olmaktadır. Molibdat ise, toksik özelliği yok denecek kadar az olan etkili bir inhibitör olması yanında, pahalı bir inhibitördür.

Fosfatlar özellikle su depoları ve soğutma sistemlerinde genel olarak kullanılan inhibitörlerdir. Nevar ki sulu ortamlarda, gübre etkisi yaparak, hızlı bir şekilde, bitkilerin çoğalmasına neden olmaktadırlar. Benzoatlar, kritik konsantrasyonunun altında kullanıldığında, diğer inhibitörler kadar, korozyonu hızlandırmayan maddelerdir. Boraksın inhibitör etkisi düşüktür ama bunun yanında toksik özelliği yoktur.

Tüm bu bilgiler gözönünde bulundurularak, zararlı etkisi çok olan inhibitörleri minimum kullanacak ve yüksek inhibitör verimlerine ulaşabilecek şekilde, ikili ve üçlü inhibitör karışımlarının belirlenmesi üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

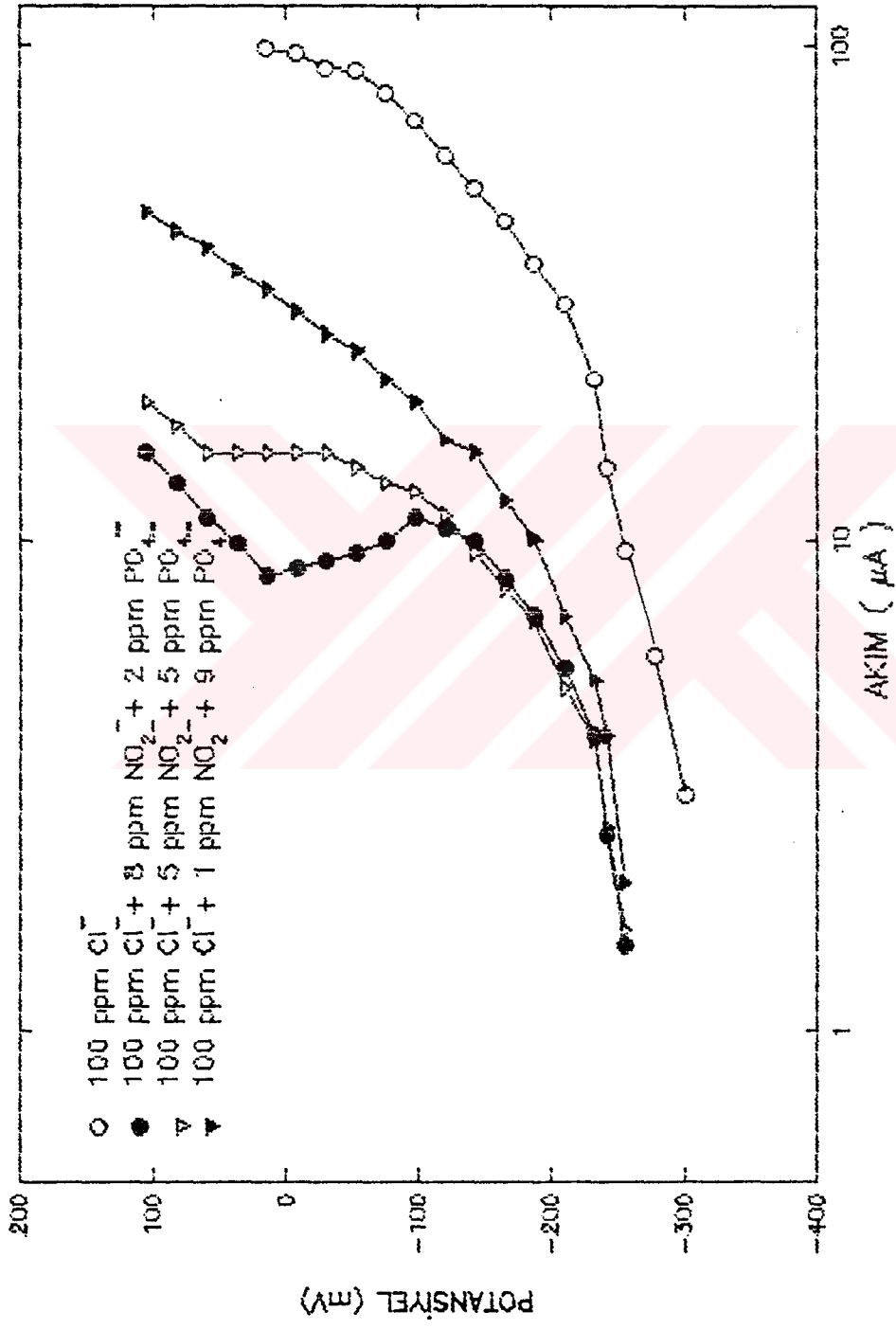
5. 2. 1. Sodyum nitrit - Sodyum ortofosfat

Çizelge 5.7' de, 100 ppm Cl^- iyonu içeren sulu ortama, toplam konsantrasyon 10 ppm olacak şekilde, değişen oranlarda, nitrit - ortofosfat, karışımı katılarak elde edilen, inhibitör verimleri gösterilmiştir.

En yüksek inhibitör verimine, nitrit : ortofosfat oranının, 4 : 1 olması durumunda ulaşılmıştır. Bu karışım, bu inhibitörlerin, 10 ppm konsantrasyon değerinde, tek tek kullanımlarına alternatif olarak gösterilebilir. Tek başına etkili olmayan ortofosfatın, nitritle beraberken yüksek inhibitör verimlerine ulaşılmasını sağladığı görülmüştür.

Karışımında, nitrit miktarı arttıkça inhibitör verimi de artış göstermiş ve çizilen anodik polarizasyon eğrilerinden görüldüğü gibi (Şekil 5.6) , metalin pasifleşmesi daha kolay bir şekilde gerçekleşmiştir.

Bu durum, metal yüzeyinde adsorplanan nitro bileşikleri veya nitrit iyonlarının sistemin serbest enerjisini küçülterek pasifleştirmeyi kolaylaştırmış olabilmesiyle açıklanabilir. Bir diğer açıklaması ise metali pasifleştiren oksitlerin oluşumunun NO_2^- iyonları ile kolaylaştırmış olmasıdır.



Şekil 5.6 Nitrit-ortofosfat ikili karışımında bileşenlerin değişen oranlarında elde edilen anodik polarizasyon eğrileri

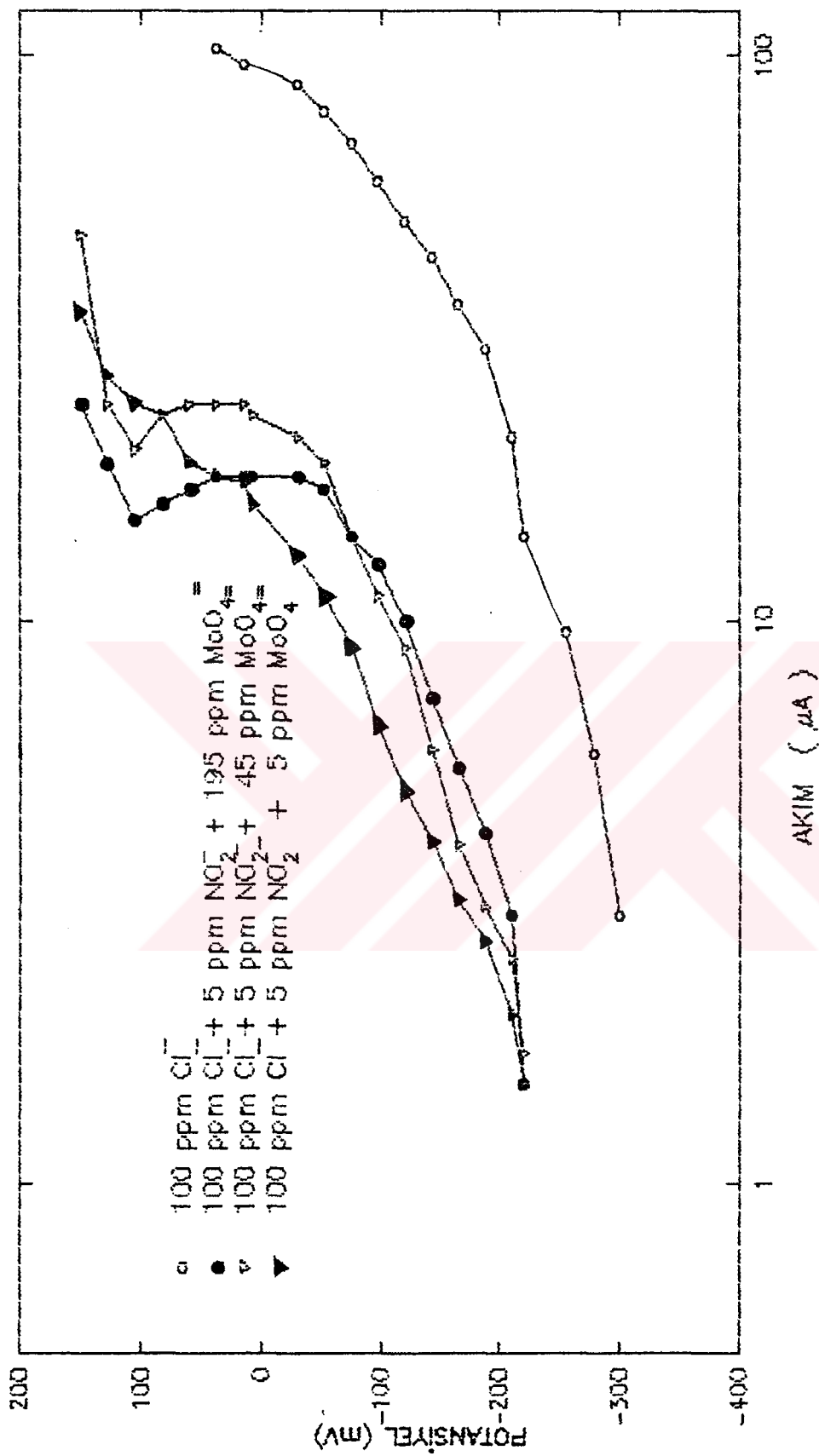
5. 2. 2. Sodyum nitrit - Sodyum molibdat

100 ppm Cl^- iyonu içeren sulu ortama, toplam olarak 10, 50, 100 ve 200 ppm olacak şekilde, nitrit - molibdat karışımları eklenmiştir. Elde edilen inhibitör verimleri Çizelge 5.7' de verilmiştir.

Toplam inhibitör miktarı, 10 ppm olacak şekilde hazırlanan çözeltilerde bileşenlerinin oranlarının değiştirilmesiyle, inhibitör veriminde önemli ölçüde değişim gözlenmemiştir.

Çözeltide nitrit konsantrasyonunun 5 ppm' de sabit tutulup, toplam inhibitör karışımı 50 ppm, 100 ppm ve 200 ppm olacak şekilde, molibdat miktarının artırılması ile inhibitör verimliliğindeki değişme izlenmiştir. Çizilen anodik polarizasyon eğrilerinden (Şekil 5.7), karışımda artan molibdat konsantrasyonu ile kritik akım yoğunluğu değeri azalmıştır. Örneğin karışımda, 45 ppm MoO_4^- varken, kritik akım yoğunluğu değeri 24 μA iken, 195 ppm MoO_4^- bulunması halinde 18 μA ' e düşmüştür.

Sonuç olarak, bu iki inhibitörün, birlikte olmalarının, tek tek kullanımlarına alternatif olarak gösterilebileceği ve toplam 10 ppm nitrit - molibdat karışımının, % 91' lik verim için yeterli olacağı belirlenmiştir.



Şekil 5.7 Nitrit-molibdat ikili karışımında bileşenlerin değişen oranlarında elde edilen anodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 5.7 100ppm Cl⁻ ortamında nitrit + ortofosfat ve nitrit + molibdat karışımlarının değişen oranlarına bağlı korozyon karakteristikleri

	Kons. (ppm)	E _{cor} (mV)	β _a (mV)	β _c (mV)	R _p (ohm)	I _{cor1} (μA)	I _{cor2} (μA)	(I.V.) ₁ %	(I.V.) ₂ %
SN + SOF	1 + 9	-285	339	255	17000	2.8	3.7	81	66
	5 + 5	-260	345	250	24500	2.0	2.5	87	77
	8 + 2	-263	350	240	26000	1.6	2.3	89	80
SN + SM	1 + 9	-222	236	230	36363	1.3	1.4	91	87
	3 + 7	-223	250	255	33333	1.4	1.6	91	85
	5 + 5	-193	405	333	50000	1.5	1.5	90	86
	8 + 2	-231	271	240	34482	1.3	1.4	91	87
	5 + 45	-227	310	320	38461	1.5	1.8	90	84
	5 +95	-225	320	310	46512	1.6	1.5	89	86
	5 +195	-220	330	255	35000	1.6	1.8	85	84

5. 2. 3. Sodyum kromat - Kalsiyum asetat

Çizelge 5.8' de, 100 ppm Cl^- iyonu içeren sulu ortama, toplam inhibitör miktarı 100 ppm, 50 ppm ve 10 ppm olacak şekilde, değişik oranlarda kromat ve asetat katılarak elde edilen inhibitör verimleri gösterilmiştir.

Çalışma sonucunda, asetatın etkisi, inhibitör karışımının 10 ppm değerinde, gözlenmiştir. Tek başına 10 ppm kromatın gösterdiği inhibitör verimine, 5 ppm kromat + 5 ppm asetat karışımı ile ulaşılmıştır. Ayrıca, toplam inhibitör miktarı 10 ppm olacak şekilde hazırlanan, 1 ppm ve 5 ppm kromat içeren, kromat - asetat karışımından elde edilen verimin, tek başına 1 ppm ve 5 ppm kromatın gösterdiği verimden yüksek çıktığı belirlenmiştir. Bu iki inhibitörün birarada bulunmalarının, tek başlarına kullanımlarından daha etkili olacağı görülmüştür.

Toplam inhibitör miktarının 50 ppm ve 100 ppm değerlerindeki çalışmalarda, inhibitör verimliliğinde önemli ölçüde, değişim gözlenmemiştir. En yüksek inhibitör verimi, % 97 değeri ile 25 ppm kromat - 75 ppm asetat karışımında gözlenmiştir.

100 ppm Cl^- iyonu içeren nötral ortamda ve oda sıcaklığında, 5 ppm kromat - 5 ppm asetat karışımının, % 95 civarındaki bir verim için, yeterli olabileceği belirlenmiştir.

Çizelge 5.8 100 ppm Cl⁻ ortamında kromat + asetat karışımının değişen oran ve toplam konsantrasyonuna bağlı korozyon karakteristikleri

	Kons. (ppm)	E _{cor} (mV)	β _a (mV)	β _c (mV)	R _p (ohm)	I _{cor 1} (μA)	I _{cor 2} (μA)	(I.V.) ₁ %	(I.V.) ₂ %
SK + KA	50 + 50	-304	430	390	66666	0.6	1.3	96	88
	25 + 75	-375	423	379	90909	0.4	0.9	97	92
	10 + 90	-329	350	290	62500	0.6	1.0	96	91
	5 + 95	-312	344	310	57142	0.8	1.2	95	89
	2 + 98	-318	360	669	42553	1.0	2.4	93	78
	2.5 + 47.5	-300	285	720	66666	0.9	1.3	94	88
	1 + 9	-299	190	560	47619	1.5	1.3	90	88
	5 + 5	-304	225	515	51282	1.0	1.3	93	88

5. 2. 4. Sodyum ortofosfat - Askorbik asit

Çizelge 5.9' da, toplam 10 ppm olacak şekilde, değişen oranlarda, ortofosfat - askorbik asit, karışımlarından elde edilen inhibitör verimleri gösterilmiştir.

En yüksek inhibitör verimine, 8 ppm ortofosfat - 2 ppm askorbik asit karışımında ulaşılmıştır. Bu karışımın, ortofosfatın tek başına, 10 ppm konsantrasyonunda kullanılmasına alternatif olarak gösterilebileceği belirlenmiştir.

5. 2. 5. Sodyum ortofosfat - Sodyum tetraborat

Çizelge 5.9' da, 100 ppm Cl^- ortamında, değişen oranlarda ortofosfat - boraks karışımları incelenerek, elde edilmiş inhibitör verimleri gösterilmiştir.

En yüksek verime, 1 : 1 oranında ve toplam inhibitör karışımının 100 ppm olduğunda ulaşılmıştır. Toplam inhibitör miktarının artırılması sonucunda, inhibitör veriminde azalma belirlenmiştir. Bu durum, iki inhibitörün tek başlarına ve yüksek konsantrasyonlarında, düşük inhibitör verimleri vermesine bağlanmıştır.

Ortofosfat - boraks karışımının, 1 : 1 oranında olmak üzere daha düşük konsantrasyonlarında da yapılan çalışmada, tek başlarına verdikleri verim değerlerinin, üzerine çıkılamamıştır.

Sonuçta bu iki inhibitörün, birlikte kullanımlarının getireceği bir avantajın olmadığı belirlenmiştir.

5. 2. 6. Sodyum kromat - Sodyum molibdat

100 ppm Cl^- iyonu içeren sulu ortama toplam inhibitör karışımı 10 ppm ve 5 ppm, karışımdaki kromat miktarı da 1 ppm olacak şekilde kromat - molibdat katılmıştır. Elde edilen inhibitör verimleri Çizelge 5.9' da verilmiştir.

Çalışmada belirlenen inhibitör verimlerinden, bu iki inhibitörün birlikte kullanımlarının, tek tek kullanımlarından daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Ayrıca kromatin karışım içinde 1 ppm gibi az miktarda olmasına rağmen, toplam 10 ppm olacak şekilde hazırlanan, kromat - molibdat ikli inhibitörü ile % 97' lik bir verime ulaşılmıştır.

Çizelge 5.9 100 ppm Cl^- ortamında ortofosfat + C vitamini, ortofosfat + boraks ve kromat + molibdat karışımlarının değişen oranlarına bağlı korozyon karakteristikleri

	Kons. (ppm)	E_{cor} (mV)	β_a (mV)	β_c (mV)	R_p (ohm)	$I_{\text{cor}1}$ (μA)	$I_{\text{cor}2}$ (μA)	$(I.V.)_1$ %	$(I.V.)_2$ %
SOF + AA	2 + 8	-287	300	446	26666	4.0	3.0	73	73
	5 + 5	-274	336	375	16666	4.5	4.6	70	58
	8 + 2	-270	242	352	20000	3.0	3.1	80	73
SOF + STB	50 + 50	-284	360	280	15384	2.5	4.4	83	60
	100 + 100	-293	259	338	10526	3.5	6.0	77	45
	50 + 100	-310	266	352	6666	5.0	10.0	67	09
SK + SM	1 + 9	-240	334	340	86956	0.5	0.8	97	92
	1 + 4	-264	405	342	66666	1.5	1.2	90	89

5. 2. 7. Sodyum nitrit - Sodyum benzoat

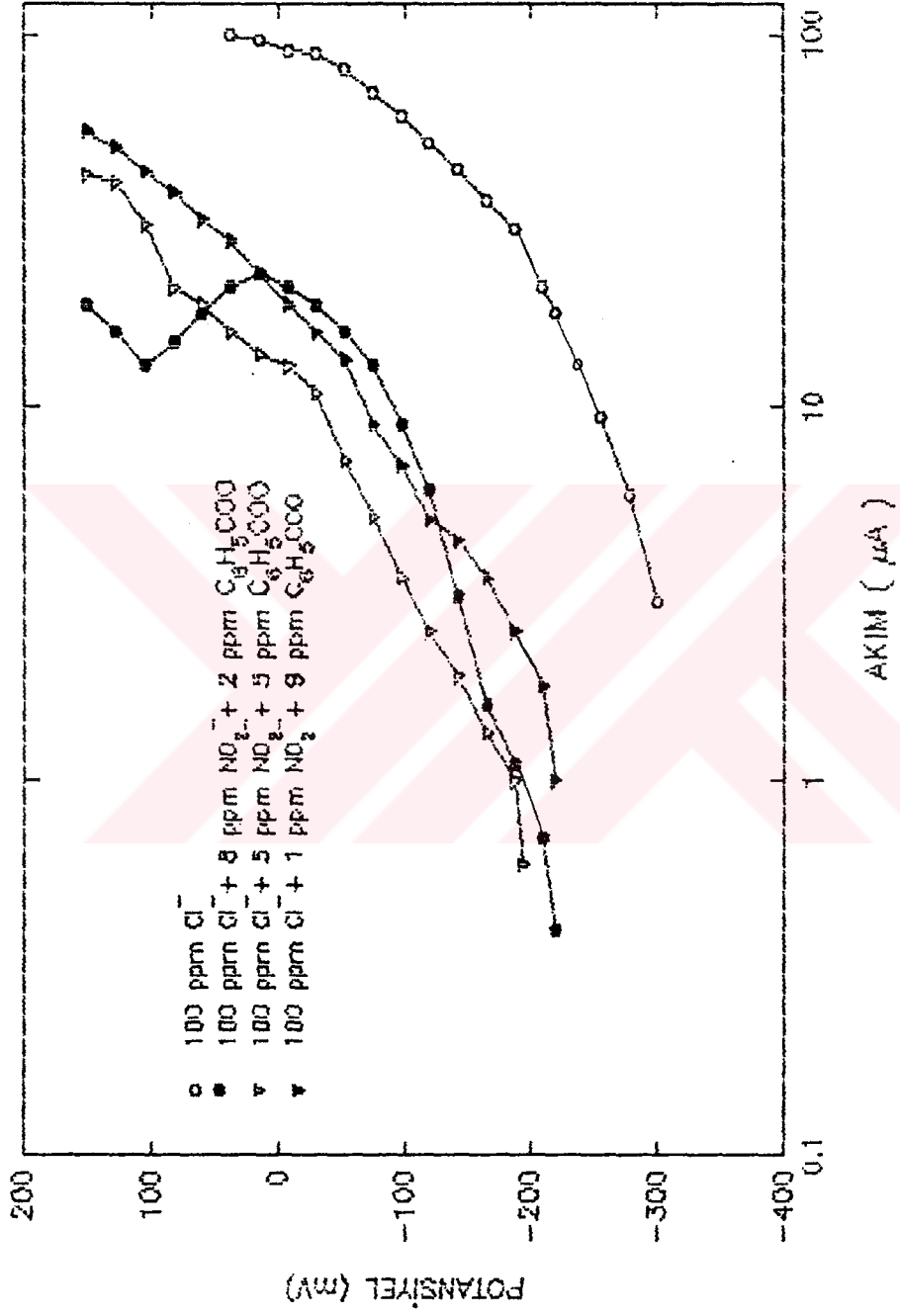
100 ppm Cl^- iyonu içeren ortama, toplam konsantrasyon 10 ppm olacak şekilde nitrit - benzoat karışımı katılmıştır. Elde edilen inhibitör verimleri, Çizelge 5.10' da verilmiştir.

Çalışma sonucunda, ortamdaki nitrit miktarının artmasıyla, inhibitör verimi de artmıştır. En yüksek inhibitör verimine % 95 değeri ile nitrit - benzoat karışımının, 4 : 1 oranında, ulaşılmıştır. Çizilen anodik polarizasyon eğrilerinden (Şekil 5.8), karışımdaki nitrit miktarının artmasıyla, pasifleşmenin belirginleştiği görülmüştür.

5. 2. 8. Sodyum molibdat - Kalsiyum asetat

Çizelge 5.10' da, 100 ppm Cl^- iyonu içeren nötral ortama, değişen oranlarda molibdat - asetat karışımı katılarak elde edilen inhibitör verimleri gösterilmiştir.

Bu karışımın 1 : 1 oranında, % 90' lık verim değerine ulaşılmıştır. Bu karışım, iki inhibitörün 200 ppm konsantrasyonlarında tek tek kullanımlarına alternatif olarak gösterilebilir. Karışımda, molibdat ve asetat miktarlarının iki katına çıkarılması sonucunda, verim değerinde artan yönde bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 5.8 Nitrit- benzoat ikili karışımında bileşenlerin değişen oranlarında elde edilen anodik polarizasyon eğrileri.

Çizelge 5.10 100 ppm Cl⁻ ortamında nitrit + benzoat ve molibdat + asetat karışımının değişen oranlarına bağlı korozyon karakteristikleri

	Kons. (ppm)	E _{cor} (mv)	β _a (mv)	β _c (mv)	R _p (ohm)	I _{cor 1} (μA)	I _{cor 2} (μA)	(I.V.) ₁ %	(I.V.) ₂ %
SN + SB	1 + 9	-220	290	350	28985	2.0	2.4	87	78
	5 + 5	-194	305	202	51282	1.0	1.0	93	91
	8 + 2	-215	310	274	53000	0.7	1.1	95	90
SM + KA	200 + 100	-235	230	344	20000	2.5	3.0	83	73
	100 + 100	-242	265	160	32258	1.5	1.3	90	88
	100 + 200	-223	318	374	25000	2.0	3.0	87	73

5. 2. 9. Sodyum nitrit - Askorbik asit

Çizelge 5.11' de, 100 ppm Cl^- iyonu içeren ortama, toplam konsantrasyon 10 ppm olacak şekilde, nitrit - askorbik asit, karışımı eklenerek, elde edilen inhibitör verimleri gösterilmiştir.

Çalışma sonucunda, ortamda nitrit artmasıyla, inhibitör verimliliği de artış göstermiştir. Bu karışımların nitritin tek başına kullanılmasına, alternatif olarak gösterilebileceği belirlenmiştir.

5. 2. 10. Sodyum kromat - Sodyum benzoat

100 ppm Cl^- iyonu içeren sulu ortama, toplam 10 ppm olacak şekilde değişen oranlarda, kromat - benzoat katılarak, elde edilen inhibitör verimleri , Çizelge 5.11' de verilmiştir.

Çalışmada, 4 : 1 oranında, kromat - benzoat karışımı ile % 95' lik bir inhibitör verimine ulaşılmıştır. Kromat konsantrasyonunun 1 ppm' e düşürülmesi ve 9 ppm benzoatla birlikte kullanılmasıyla da elde edilen inhibitör veriminin % 90 değerinde olduğu görülmüştür. 5 ppm kromat - 5 ppm benzoat karışımının, 10 ppm kromatın kullanılmasına alternatif olacağı belirlenmiştir.

Bu iki inhibitörün tek tek kullanıldıklarında verdikleri verimler gözönüne alındığında, iki inhibitörün birbirini kuvvetlendirerek, verimi artırdığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 5.11 100ppm Cl⁻ ortamında nitrit + C vitamini ve kromat + benzoat karışımlarının değişen oranlarına bağlı korozyon karakteristikleri

	Kons. (ppm)	E _{cor} (mV)	β_a (mV)	β_c (mV)	R _p (ohm)	I _{cor1} (μ A)	I _{cor2} (μ A)	(I.V.) ₁ %	(I.V.) ₂ %
SN + AA	8 + 2	-222	330	160	66666	0.8	0.7	95	94
	5 + 5	-235	340	226	33333	1.6	1.8	89	84
	2 + 8	-266	232	330	25000	2.5	2.4	83	78
SK + SB	5 + 5	-276	420	365	74074	1.0	1.1	93	90
	1 + 9	-275	250	364	51280	1.5	1.3	90	88
	8 + 2	-306	286	350	13333	0.8	0.5	95	95

5. 2. 11. Sodyum molibdat - Sodyum benzoat

100 ppm Cl^- iyonu içeren sulu ortama, toplam inhibitör konsantrasyonu, 10 ppm, 100 ppm, 200 ppm ve 300 ppm olacak şekilde, molibdat - benzoat karışımı katılarak, elde edilen inhibitör verimleri, Çizelge 5.12' de gösterilmiştir.

Çalışma sonucunda, en yüksek inhibitör verimine, toplam inhibitör karışımının 10 ppm (8 ppm molibdat - 2 ppm benzoat) konsantrasyonunda, % 90' lık verim değeri ile ulaşılmıştır. Toplam konsantrasyonu, artırmanın inhibitör verimine etkisi gözlenmemiştir. Bu iki inhibitörün birlikte kullanımları, tek başlarına kullanımlarından daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir.

Çizelge 5.12 100 ppm Cl⁻ ortamında molibdat + benzoat karışımının değişen oranlarına bağlı korozyon karakteristikleri

	Kons. (ppm)	E _{cor} (mV)	β _a (mV)	β _c (mV)	R _p (ohm)	I _{cor1} (μA)	I _{cor2} (μA)	(I.V.) ₁ %	(I.V.) ₂ %
SM + SB	100 + 100	-222	252	358	22222	3.0	2.9	80	74
	200 + 100	-230	242	300	25000	2.0	2.3	87	79
	100 + 200	-205	258	330	30769	2.0	2.0	87	82
	50 + 50	-220	230	405	22222	2.5	2.9	83	74
	2 + 8	-256	226	342	25000	2.0	2.3	87	79
	8 + 2	-230	209	323	50000	1.5	1.1	90	90

5. 2. 12. Sodyum kromat - Kalsiyum asetat - Sodyum molibdat

Yapılan çalışmada, zararlı etkilerinden dolayı, kromat konsantrasyonu, 1 ppm gibi düşük değerde tutularak, inhibitör verimini arttırmak amacıyla üçlü karışımlar üzerinde durulmuştur. 100 ppm Cl^- iyonu içeren ortama, toplam inhibitör karışımı 10 ppm olacak şekilde, kromat - asetat - molibdat karışımı eklenerek elde edilen inhibitör verimleri Çizelge 5.13' de verilmiştir.

Çalışmada, toplam karışım içinde molibdat konsantrasyonunun artırılmasıyla inhibitör verimi de artış göstermiştir. Molibdatın kuvvetlendirici etkisinin, asetata göre daha fazla olduğu belirlenmiştir.

1 ppm kromat - 4 ppm asetat - 5 ppm molibdat karışımının, 1 ppm kromat - 9 ppm molibdat, 8 ppm kromat - 2 ppm benzoat ve 5 ppm kromat - 5 ppm asetat ikili karışımlarına alternatif olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

5. 2. 13. Sodyum kromat - Sodyum molibdat - Sodyum nitrit

Çalışmada, 100 ppm Cl^- iyonu içeren ortama, kromat miktarı 1 ppm değerinde sabit kalacak şekilde, 10 ppm konsantrasyonunda kromat - nitrit - molibdat karışımı eklenmiş ve elde edilen, inhibitör verimleri Çizelge 5.13' de verilmiştir.

1 : 6 : 3 oranında kromat - nitrit - molibdat karışımı ile elde edilen % 97' lik verim değeri, bu üçlü karışımın denenen tekli, ikili ve üçlü tüm karışımlardan daha etkili olduğunu göstermiştir. Bu üçlü karışıma eşdeğer, 1 : 3 : 6 oranındaki, kromat - asetat - molibdat karışımının kullanılmasının, nitritin zararlı

etkilerinden kurtulmak için daha uygun olacağı görülmüştür.

5. 2. 14. Sodyum nitrit - Sodyum molibdat - Sodyum ortofosfat

Çizelge 5.13' de, toplam konsantrasyon 10 ppm olacak şekilde, nitrit - molibdat - ortofosfat karışımları ile elde edilen inhibitör verimleri gösterilmiştir.

Bu çalışmada, en iyi inhibitör verimi olan % 92' lik değere, 1 : 8 : 1 oranında, nitrit - molibdat - ortofosfat karışımı ile ulaşılmıştır. Karışım da, molibdat miktarı arttıkça, verimde artış olmuş, ortofosfatın etkisi de belirgin bir şekilde gözlenmemiştir. 1 : 8 : 1 oranındaki bu karışımın, yüksek konsantrasyonlarda kullanılan nitritin ve kromatin ikili karışımlarına alternatif olarak gösterilebileceği belirlenmiştir.

Çizelge 5.13 100 ppm Cl⁻ ortamında üçlü karışımların değişen oranlarına bağlı korozyon karakteristikleri

	Kons. (ppm)	E _{cor} (mV)	β _a (mV)	β _c (mV)	R _p (ohm)	I _{cor1} (μA)	I _{cor2} (μA)	(I.V.) ₁ %	(I.V.) ₂ %
SK+KA+SM	1 + 4 + 5	-300	215	340	90909	0.7	0.6	95	94
	1 + 6 + 3	-250	337	425	51282	1.2	1.6	92	85
	1 + 3 + 6	-270	405	390	95238	0.6	0.9	96	92
SK+SN+SM	1 + 3 + 6	-250	233	289	87000	0.5	0.6	97	94
	1 + 6 + 3	-248	299	266	100000	0.4	0.6	97	94
SN+SM+SOF	2 + 6 + 2	-239	338	220	25000	1.6	2.3	89	80
	2 + 2 + 6	-260	298	250	20000	2.5	2.9	83	74
	1 + 8 + 1	-240	295	240	30000	1.2	2.0	92	82

5. 2. 15. Sodyum kromat - Sodyum ortofosfat - Askorbik asit

100 ppm Cl^- iyonu içeren ortama toplam inhibitör karışımı 10 ppm olacak şekilde, kromat - ortofosfat - askorbik asit üçlü karışımı eklenmiştir. Elde edilen inhibitör verimleri, Çizelge 5.14' de gösterilmiştir.

Elde edilen inhibitör verimlerinden, karışımda askorbik asitin kuvvetlendirici anlamda etkisinin olmadığı görülmüşse de, % 90' lık bir verimle ve 1 ppm gibi düşük miktarda kromat içermesi açısından bu üçlü karışımın, kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.

5. 2. 16. Sodyum kromat - Sodyum molibdat - Sodyum ortofosfat

Çizelge 5.14' de, 100 ppm Cl^- iyonu içeren ortama, toplam inhibitör miktarı 10 ppm olacak şekilde, kromat - molibdat - ortofosfat karışımı katılarak, elde edilen inhibitör verimleri gösterilmiştir.

Çalışmada, % 95' lik bir verime ulaşılmıştır. Önceki çalışmalardan alınan verimler de gözönünde bulundurulduğunda, ortofosfatın bu karışım içinde etkili olduğu görülmüştür.

Bu karışımın, kromat ve nitritin yüksek konsantrasyonlarındaki ikili karışımlarına alternatif olarak gösterileceği belirlenmiştir.

5. 2. 17. Sodyum kromat - Sodyum ortofosfat - Sodyum tetraborat

100 ppm Cl^- iyonu içeren ortama, toplam inhibitör miktarı 10 ppm olacak şekilde, kromat - ortofosfat - boraks karışımı eklenerek elde edilen inhibitör verimleri Çizelge 5.14' de gösterilmiştir.

Çalışma sonucunda, bu üçlü inhibitör karışımı ile etkili inhibitör verimlerine ulaşamamıştır. Tek başına 1 ppm kromatın, verim değerinin % 79 olmasından ve bu karışımlarda en yüksek % 83' lük verim değerine ulaşılması, boraks ve ortofosfatın bu karışım içinde etkili olamadığını göstermiştir.

5. 2. 18. Sodyum nitrit - Sodyum molibdat - Kalsiyum asetat

Çalışmada 100 ppm Cl^- iyonu içeren sulu ortama, toplam inhibitör miktarı 10 ppm olacak şekilde, nitrit - molibdat - asetat karışımı katılarak inhibitör verimleri belirlenmiş. Bu verimler, Çizelge 5.15' de gösterilmiştir.

Bu karışımda en yüksek % 95' lik bir inhibitör verimine ulaşılmıştır. Karışımda, moli dat artışı ile verim de artış göstermiştir. Bu üçlü inhibitör karışımının molibdatın, kromatın ve nitritin daha yüksek konsantrasyonlarının kullanıldığı ikili karışımlar yerine kullanılmasının daha uygun olduğu belirlenmiştir.

5. 2. 19. Sodyum nitrit - Kalsiyum asetat - Sodyum ortofosfat

100 ppm Cl^- iyonu içeren sulu ortama toplam inhibitör miktarı, 10 ppm olacak şekilde nitrit - asetat - ortofosfat üçlüsü eklenmiştir. Elde edilen inhibitör verimleri Çizelge 5.15' de gösterilmiştir.

Karışım da ortofosfatın miktarının artmasıyla, verimde artış gözlenmiştir. Bu üçlü karışımın, nitritin daha yüksek konsantrasyonlarında tek ve ikili karışımlarına alternatif olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.



Çizelge 5.14 100 ppm Cl⁻ ortamında üçlü karışımların değişen oranlarına bağlı korozyon karakteristikleri

	Kons. (ppm)	E _{cor} (mV)	β _a (mV)	β _c (mV)	R _p (ohm)	I _{cor.1} (μA)	I _{cor.2} (μA)	(I.V.) ₁ %	(I.V.) ₂ %
SK+SOF+AA	1 + 8 + 1	-247	251	250	25000	1.5	2.2	90	80
	1 + 1 + 8	-258	233	384	24390	2.0	2.6	87	76
SK+SM+SOF	1 + 3 + 6	-238	298	285	50000	0.9	1.3	94	88
	1 + 6 + 3	-244	295	260	52632	0.7	1.1	95	90
SK+SOF+STB	1 + 3 + 6	-291	299	260	12500	3.0	4.8	80	56
	1 + 6 + 3	-272	308	250	13333	2.5	4.5	83	59

Çizelge 5.15 100 ppm Cl⁻ ortamında üçlü karışımların değişen oranlarına bağlı korozyon karakteristikleri

	Kons. (ppm)	E _{cor} (mV)	β_a (mV)	β_c (mV)	R _p (ohm)	I _{cor1} (μ A)	I _{cor2} (μ A)	(I.V.) ₁ %	(I.V.) ₂ %
SN+SM+KA	2 + 4 + 4	-224	298	322	30769	1.0	2.2	94	80
	2 + 2 + 6	-227	306	420	31250	2.0	2.5	88	77
	2 + 6 + 2	-308	299	344	48000	0.9	1.4	95	87
SN+KA+SOF	2 + 2 + 6	-263	470	338	25000	1.5	3.4	91	70
	2 + 6 + 2	-266	491	299	25641	2.0	3.1	88	72

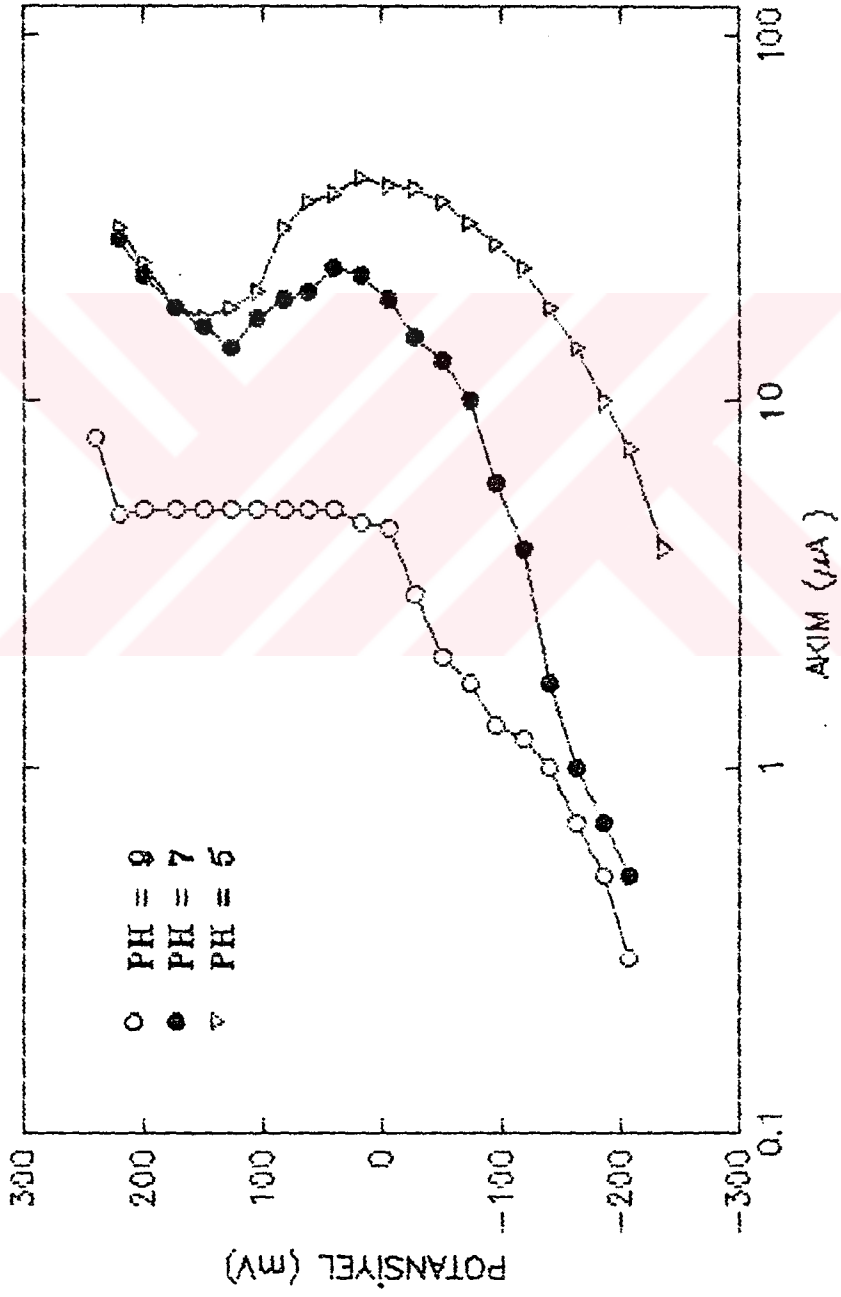
5. 3. Sıcaklık ve pH Değişimine Bağlı Çalışmalar

100 ppm Cl^- iyonu içeren, nötral ortamda ve oda sıcaklığında yapılan çalışmalardan seçilen tek, ikili ve üçlü inhibitörlerle sıcaklık ve pH değişimine bağlı olarak inhibitör verimleri belirlenmiştir (Çizelge 5.16 ve Çizelge 5.17).

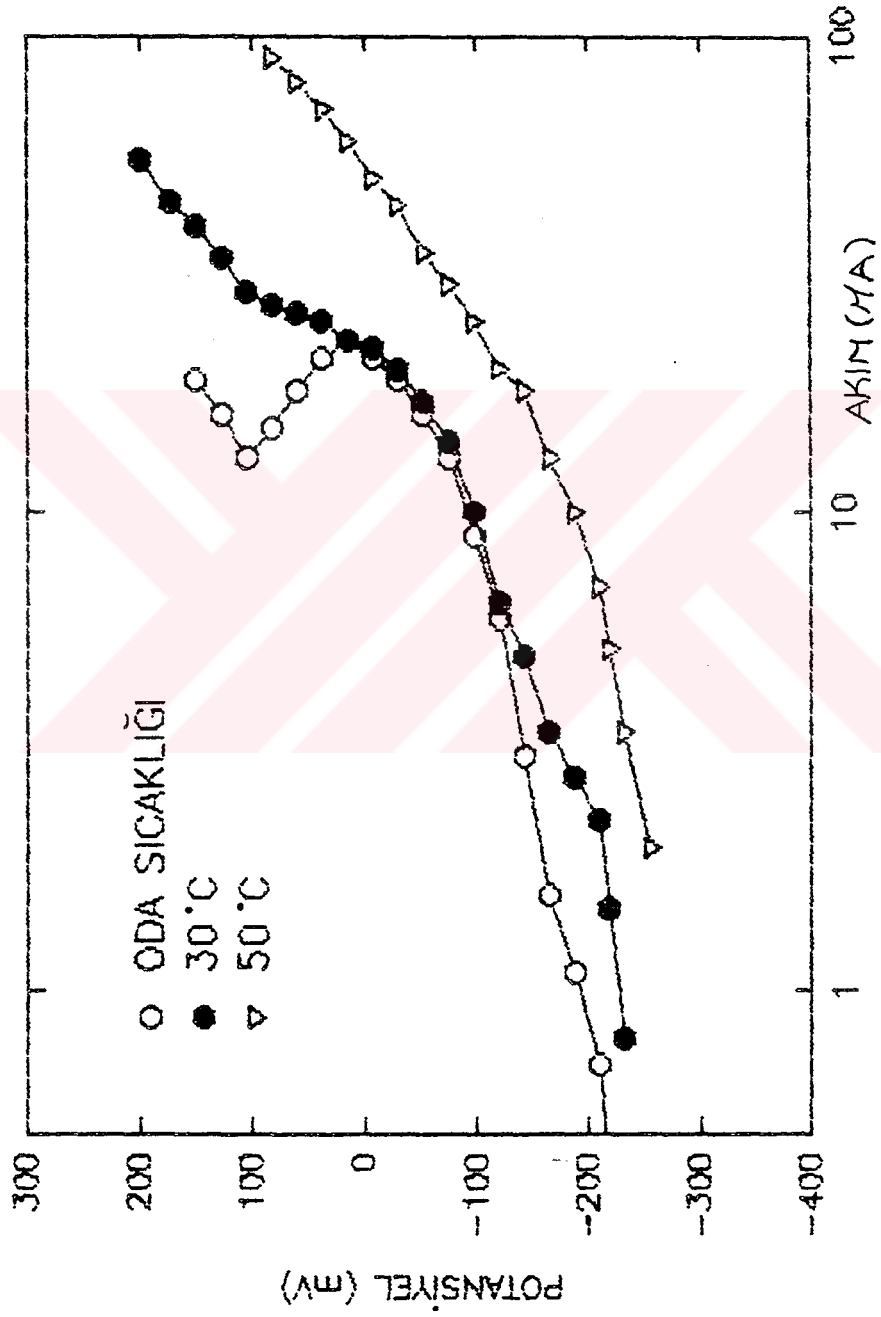
Asidik (pH:5) ortamda yapılan çalışmalarda korozyon hızlarında artma belirlenmiştir. Bu durum çözelti içindeki $[\text{H}^+]$ konsantrasyonunun yüksek olması sonucu katodik reaksiyon sayısının dolayısıyla korozyon hızının artması ile açıklanabilir. Bazik (pH:9) ortamda ise nötr ortamdaki verimlere yakın değerler belirlenmiştir. 8 ppm nitrit - 2 ppm benzoatla yapılan çalışmalarda elde edilen anodik polarizasyon eğrilerinden, bazik ortamda çeliğin anodik pasifleşme bölgesinin genişlediği ve kritik akım yoğunluğunun düştüğü gözlenmiştir (Şekil 2.10).

Sıcaklık artışına bağlı olarak yapılan çalışmalarda da korozyon hızlarında artma ve inhibitör verimlerinde azalma olmuştur. 8 ppm nitrit - 2 ppm benzoatla yapılan çalışmalarda elde edilen anodik polarizasyon eğrilerinden, sıcaklığın artmasına bağlı olarak, çeliğin pasifleşemediği görülmüştür (Şekil 2.11). Sıcaklık artışıyla, genelde bütün reaksiyon hızları artacağı için, burda da korozyon reaksiyon hızı artış göstermiştir.

Polarizasyon direnç değerleri de korozyon hızlarına ters orantılı olacak şekilde değişim göstermiştir. Sıcaklık ve pH değişimine bağlı olarak elde edilen lineer polarizasyon eğrileri Şekil 2.12 ve Şekil 2.13' de gösterilmiştir.

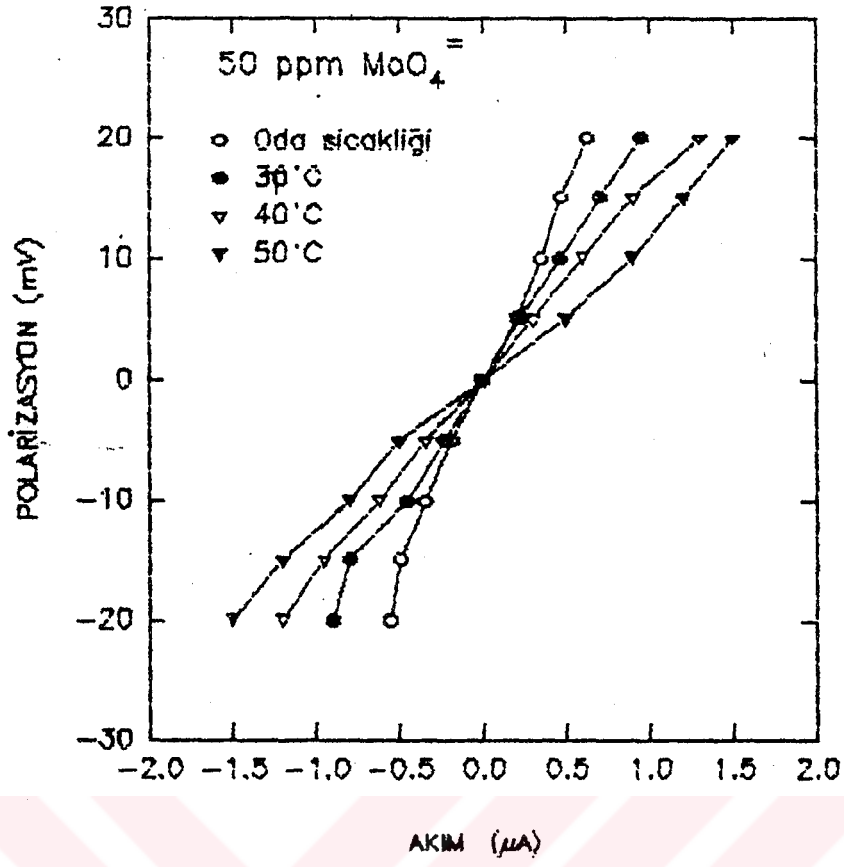


Şekil 5.9 8 ppm nitrit-2 ppm benzoat ikili karışımıyla değişen pH değerlerinde elde edilen anodik polarizasyon eğrileri

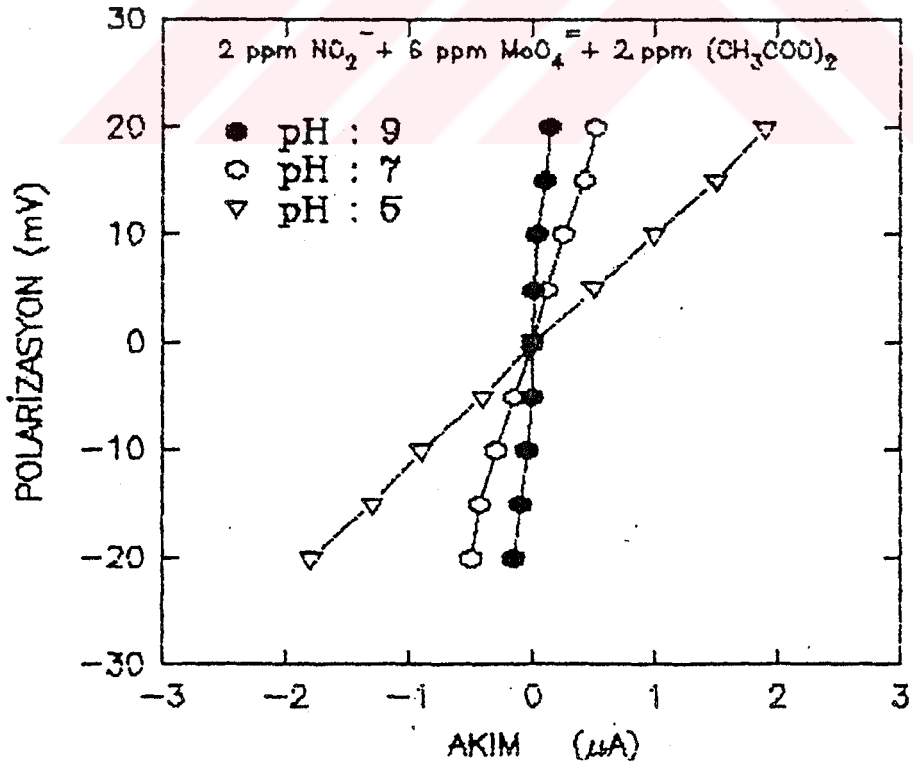


Şekil 5.10 8 ppm nitrit-2 ppm benzoat ikili karışımıyla değişen

sıcaklıklarda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri



Şekil 5.11 Molibdatla değişen sıcaklıklarda elde edilen lineer polarizasyon eğrileri



Şekil 5.12. Üçlü karışımın değişen pH değerlerinde elde edilen lineer polarizasyon eğrileri

Çizelge 5.16 100 ppm Cl⁻ ortamında tek, ikili ve üçlü inhibitörlerin sıcaklığa bağlı korozyon karakteristikleri

	T (C°)	E _{cor} (mv)	β _a (mv)	β _c (mv)	R _p (ohm)	I _{cor 1} (μA)	I _{cor 2} (μA)	(I.V.) ₁ %	(I.V.) ₂ %
SM (50 ppm)	30	-250	141	195	20000	1.9	1.8	88	89
	40	-262	145	180	16666	3.1	2.1	84	89
	50	-268	131	203	12500	4.1	2.8	83	87
SN+SB (8 ppm+2 ppm)	30	-270	183	213	25000	1.3	1.7	92	89
	40	-285	188	158	15500	2.3	2.6	88	86
	50	-282	202	185	10000	3.7	4.8	84	77
SN+SM+KA (2 ppm+6 ppm+2ppm)	30	-267	180	214	12000	2.5	3.5	84	79
	40	-290	165	149	8000	3.5	4.2	83	78
	50	-305	170	155	6666	4.6	5.3	81	75

Çizelge 5.17 100 ppm Cl⁻ ortamında tek, ikili ve üçlü inhibitörlerin değişen pH' a bağlı korozyon karakteristikleri

	pH	E _{cor} (mV)	β _a (mV)	β _c (mV)	R _p (ohm)	I _{cor1} (μA)	I _{cor2} (μA)	(I.V.) ₁ %	(I.V.) ₂ %
SM (50 ppm)	5	-254	150	215	18181	2.4	2.5	86	82
	7	-282	310	237	33333	1.5	1.7	90	85
	9	-224	130	202	57143	0.8	1.1	93	88
SN+SB (8 ppm+2 ppm)	5	-230	234	325	11111	3.7	5.3	78	62
	7	-215	310	274	53000	0.7	1.1	95	90
	9	-225	238	180	44444	0.8	1.0	93	89
SN+SM+KA (2 ppm+6 ppm+2ppm)	5	-280	290	360	12500	4.0	5.6	76	60
	7	-308	299	344	48000	0.9	1.4	95	87
	9	-265	105	167	62500	0.7	0.5	94	95

6. SONUÇLARIN ÖZETİ

* Yapılan deneysel çalışmalarda, korozyon hızları, Katodik Polarizasyon Eğrisinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu ve Lineer Polarizasyon Direnci Yöntemleri ile belirlenmiş ve her iki yöntemle elde edilen sonuçlar genel olarak birbirine yakın çıkmıştır.

* Kromat ve nitritin tek tek kullanıldığı çalışmalar sonucunda, bu iki inhibitörün artan konsantrasyonlarında, belirli bir değerden sonra inhibitör verimlerinde önemli ölçüde değişim görülmemiştir. 100 ppm Cl^- iyonu içeren nötral ortamda ve oda sıcaklığında, % 93' lük verim değerine sahip 10 ppm kromatin, % 95' lik verim değeriyle de 50 ppm nitritin, çeliğin korozyonunu önlemede yeterli olabileceği belirlenmiştir.

* 100 ppm Cl^- iyonu içeren, nötral ortamda ve oda sıcaklığında, 1 ppm kromat konsantrasyonu ile % 80' e yakın bir verim değerine ulaşılması, bu inhibitörün bu şartlarda çelik üzerinde, bu çalışmada denenmiş diğer inhibitörlere göre daha etkili olduğunu göstermiştir.

* Molibdatla yapılan çalışmalar sonucu elde edilen anodik polarizasyon eğrilerinden, molibdatın, çalışılmış şartlarda, çeliğin pasifleşmesinde etkili olabileceği ve artan konsantrasyonu ile kritik akım değerlerinin azaldığı görülmüştür. Artan molibdat konsantrasyon değerleri ile % 90' lık verim değerinin üzerine çıkılmamıştır ve bu verim için 50 ppm molibdatın yeterli olabileceği sonucuna varılmıştır. Çukur oluşma potansiyel değerlerinin artan molibdat konsantrasyonuna bağlı olarak pozitif yönde artış gösterdiği belirlenmiştir.

* Tek başlarına boraks, ortofosfat ve askorbik asitle yapılan çalışmalar sonucu elde edilen anodik polarizasyon eğrilerinden, çalışılmış şartlarda çeliğin pasifleşmesini sağlayamadıkları ve korozyonunu önlemede etkili olamadıkları belirlenmiştir.

* Tek başına, çeliğin korozyonunu önlemede yüksek verim değerlerine ulaşamayan askorbik asit, ortofosfat ve benzoatın, ikili karışımlar içinde ve etkili fakat düşük konsantrasyondaki inhibitörlerle yüksek verim değerlerine ulaşılmasını sağladıkları belirlenmiştir.

* Nitrit ve molibdatın bulunduğu ikili ve üçlü karışımlarda, karışım içinde bu inhibitörlerin miktarlarının artmasıyla, karışımın inhibitör veriminde artma ve kritik akım yoğunluklarında azalma olduğu belirlenmiştir.

* Sıcaklığın yükselmesiyle korozyon hızlarında artma ve inhibitör verimlerinde azalma belirlenmiştir. Bu durum, sıcaklık artışıyla korozyon reaksiyon hızının artmasına bağlanmıştır.

* Asidik (PH:5) ortamda inhibitör verimlerinde azalma, bazik ortamda ise nötr ortamdaki verimlere yakın değerler belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

Aksüt, A., 1982, İnhibitörler ve Bunların Korozyonu Önleme Mekanizması:
T.S.E. Standart Dergisi, 21, 18 - 33

Al - Borno, A., İslam, M. and Haleem, R., 1989, Synergistic Effects
Observed In Nitrite - Inorganic Phosphate Inhibitor Blends :
Corrosion 45, 990 - 995

Al - Borno, A., İslam, M. and Khraishi, R., 1989, Multicomponent
Corrosion Inhibitor System For Recirculating Cooling Water Systems:
Corrosion 45, 970 - 975

Alexander, D.B. and Moccari, A.A., 1993, Evaluation Of Corrosion
Inhibitors For Component Cooling Water System : Corrosion
49, 921 - 928

Ariel, N., 1981, Su - Buhar - Kondensat Sistemlerinde Korozyon ve
Kimyasal Temizleme, SEGEM, Ankara

Bektaş, D., 1994, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya
Mühendisliği Yüksek Lisans Tezi, Ankara

Bennet P. Boffardi, 1984, Corrosion Control Of Industrial Cooling Water
Systems: Materials Performance, 17 - 24

Bohnsack G. at al., 1986, Mechanisms Of Organic Inhibitors Used In
Cooling Water Corrosion Control : Materials Performance, 32 - 39

Clubley, B.G., 1988 , Chemical Inhibitors For Corrosion Control

- Doruk, M., 1982, Korozyon ve Önlenmesi, ODTÜ, Ankara
- Erbil, M., 1988, Korozyon Inhibitörleri I. Korozyon Simpozyumu, Ankara, 63 - 85
- Erbil, M., Yazıcı, B., 1990, Korozyon, 2, 53 - 58
- Jones, D. A., 1992, Principles and Prevention Of Corrosion, 142 - 152
- Marshall, A., Greaves, B. and Everitt, D.M., 1986 Low Nitrite Inhibitor Treatment For Cooling Systems : Materials Performance, 45 - 50
- Marshall, A., 1981, An Investigation Into The Mechanism Of Inhibition Of A Synergistic Dianodic Corrosion Inhibitor: Corrosion - Nace 37, 214-222
- Mercer A. D., 1990, Some Views On The Corrosion Mechanisms Of Inhibitors In Neutral Solutions : Materials Performance, 45 - 49
- Önal, A. N., 1993, Demir - Krom Alaşımlarının Asidik Ortamdaki Korozyonuna Aminoasitlerin Etkisi: Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü Yüksek Lisans Tezi
- Pallos, G. and Wallwork, G., 1982 Inhibition Of Pitting Corrosion Of Mild Steel In Neutral Solutions : Corrosion - Nace, 38, 305 - 313
- Sekine I., 1988 The Corrosion Inhibition of Mild Steel by Ascorbic and Folic Acids : Corrosion Science, 28, 987 - 1001
- Srivastava, P.K., Kapse, G.W., Patvardahan, A.K. and Mehta M.L., 1981, Effect Of Sodium Nitrite Inhibitor On The Corrosion Behavior Of Cold Torsion Twisted Mild Steel (Tor Steel) In Neutral Chloride Solutions :

Corrosion - Nace, 37, 16 - 21

Stranic, M.A., 1984 The Corrosion Inhibition Of Metals By Molybdate Part

1. Mild Steel : Corrosion - Nace ,40, 296 - 302

Uhlig, H.H. and Revie, R.W., 1985 Corrosion and Corrosion Control,
264-266

Üneri, S., 1981, Korozyon, T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, SEGEM,
Ankara

Vukasovich, M.S., 1990, Application For The Versatile Molybdate
Inhibitor : Materials Performance, 29, 48 - 51

Vukasovich, M.S. and Farr, J.P.G., 1986, Molybdate In Corrosion Inhibition-
A Review : 25, 9 - 15

Yalçın, H. ve Koç, T., 1991, Demir ve Çelik Yapıların Korozyonu ve Katodik
Korunması, İller Bankası Genel Müdürlüğü Yayını Ankara, yayın no:47

ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında Bandırma' da doğdu . İlk, orta ve lise öğrenimini İzmir' de tamamladıktan sonra, 1989 yılında Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümüne girdi. 1993' de lisans dönemini bitirerek aynı yıl yüksek lisans programına başladı . 1995 yılında da bu programı tamamladı .

