

KOROZYONA KARŞI KULLANILABİLECEK BAZI OKSİT FAZİ  
İNİBİTÖRLERİNİN ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Hülya KAHYAÖĞLU

Ç.Ü  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA  
ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ADANA

1987

Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,  
Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında  
Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan

*m. erbil*  
Doç. Dr. Mehmet ERBİL

Üye

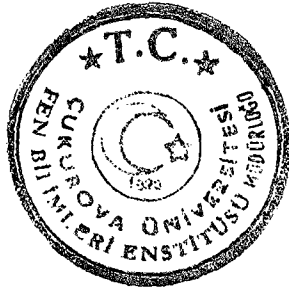
*S. Üneri*  
Prof. Dr. Saadet ÜNERİ

Üye

*A. Yücel*  
Doç. Dr. Aygen YÜCEL

Kod no: 206

Yukarıdaki imzaların, adı geçen Öğretim Üyelerine ait olduğunu onaylarım.



*Ural Dinç*  
Prof. Dr. Ural DİNÇ  
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ŞEKİL LİSTESİ -----	I
ÇİZELGE LİSTESİ -----	V
ÖZ -----	1
ABSTRACT -----	2
1.GİRİŞ -----	3
1.1.Korozyonun Tanımı ve Önemi -----	3
1.2.Korozyonun Termodinamiği ve Dayandığı Elek- trokimyasal Temeller -----	5
1.2.1.Katodik Tepkimenin Termodinamiği -----	6
1.2.2.Anodik Tepkimenin Termodinamiği -----	8
1.2.3.Potansiyel-pH Diyagramları -----	9
1.3.Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri -----	19
1.3.1.Elektrokimyasal Olmayan Yöntemler -----	19
1.3.1.1.Ağırlık Azalması İle Hız Belirlemesi Yöntemi -----	19
1.3.1.2 Delinme Hızının Belirlenmesi Yöntemi---	20
1.3.1.3.Direnç Ölçülerek Korozyon Hızının Belir- lenmesi Yöntemi -----	21
1.3.1.4.Analitik Yöntemler -----	21
1.3.2.Elektrokimyasal Yöntemler -----	21
1.3.2.1.Tafel Eğrilerinin Korozyon Potansiyeli- ne Ekstrapolasyonu -----	24
1.3.2.2.Polarizasyon Direnci Yöntemi -----	25
1.4.Korozyonu Önleme Yöntemleri -----	28

1.4.1.Aktif Koruma -----	28
1.4.1.1.Katodik Koruma -----	28
1.4.1.2.Anodik Koruma -----	29
1.4.2.Pasif Koruma -----	30
1.4.2.1.Organik ve İnorganik Kaplama -----	30
1.4.2.2.İnhibitörlerle Koruma -----	31
1.4.2.2.1.Anodik İnhibitörler -----	32
1.4.2.2.2.Katodik İnhibitörler -----	33
1.4.2.2.3.Karma İnhibitörler -----	33
1.4.2.2.4.İnhibitör Etkinliklerinin Saptanmasın- da Dikkat Edilmesi Gereken İlkeler -----	34
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR -----	36
3.MATERYAL VE METOD -----	41
3.1.Materyal -----	41
3.1.1.İnhibitör Olarak Kullanılan Doğal Bitkile- rin Özellikleri -----	42
3.2.Metod -----	48
3.2.1.Ağırlık Azalması Tayini İçin Yapılan De- neyler -----	48
3.2.2.Polarizasyon Direncinin Saptanması İçin Yapılan Deneyler -----	48
4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA -----	55
4.1.Korozyon Potansiyellerinin İncelenmesi ----	55
4.2.Polarizasyon Dirençlerinin Değişimlerinin	

İncelenmesi -----	63
4.3.Ağırlık Azalmaları Sonuçlarının İncelenmesi	75
5.SONUÇLAR -----	86
ÖZET -----	87
SUMMARY -----	88
KAYNAKLAR -----	90
TEŞEKKÜR -----	94
ÖZ GEÇMİŞ -----	95



ŞEKİL LİSTESİ	SAYFA
Şekil 1 Fe-H <sub>2</sub> O Sistemi İçin Potansiyel-pH Diyagramı -----	15
Şekil 2 Fe-H <sub>2</sub> O Sistemi İçin Potansiyel-pH Diyagramı -----	16
Şekil 3 Tafel Eğrilerinin Ekstrapolasyonu -	24
Şekil 4 Deney Düzenegi Devre Şeması -----	53
Şekil 5 Deney Düzenegi -----	52
Şekil 6 Deneysel olarak Elde Edilen Akım-potansiyel Eğrileri -----	54
Şekil 7 Fe/0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH:3(□), 5(+), 7(◇), 9(Δ), 11(x), Korozyon Potansiyelinin Zamanla Değişimi -----	56
Şekil 8 Fe/0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +200 ml/L inh., pH:3, (□): inhibitörsüz, (+): K.Kökü, (◇): M.P., (Δ): K.Boya, (x): Üzerlik, (▽): Alkanna, Korozyon Potansiyelinin Zamanla Değişimi -----	57
Şekil 9 Fe/0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +200 ml/L inh., pH:5, (□): inhibitörsüz, (+): K.Kökü, (◇): M.P., (Δ): K.Boya, (x): Üzerlik, (▽): Alkanna, Korozyon Potansiyelinin Zamanla Değişimi -----	59
Şekil 10 Fe/0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +200 ml/L inh., pH:7, (□): inhibitörsüz, (+): K.Kökü, (◇): M.P., (Δ): K.Boya, (x): Üzerlik, (▽): Alkanna	

- Korozyon Potansiyelinin Zamanla  
Değişimi ----- 60
- Şekil 11 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+200 ml/L inh.,pH:9.  
(□): inhibitörsüz, (+):K.Kökü, (◇):M.P.  
(Δ):K.Boya, (x):Üzerlik, (▽):Alkanna  
Korozyon Potansiyelinin Zamanla  
Değişimi ----- 61
- Şekil 12 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+200 ml/L inh.,pH:11  
(□): inhibitörsüz, (+):K.Kökü, (◇):M.P.  
(Δ):K.Boya, (x):Üzerlik, (▽):Alkanna  
Korozyon Potansiyelinin Zamanla  
Değişimi ----- 62
- Şekil 13 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,pH:3(□),5(+),7(◇),  
9(Δ),11(x),Polarizasyon Direncinin  
Zamanla Değişimi ----- 66
- Şekil 14 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+200 ml/L inh.,pH:3,  
(□): inhibitörsüz, (+):K.Kökü, (◇):M.P.  
(Δ):K.Boya, (x):Üzerlik, (▽):Alkanna  
Polarizasyon Direncinin Zamanla  
Değişimi ----- 68
- Şekil 15 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+200 ml/L inh.,pH:5,  
(□): inhibitörsüz, (+):K.Kökü, (◇):M.P.  
(Δ):K.Boya, (x):Üzerlik, (▽):Alkanna  
Polarizasyon Direncinin Zamanla  
Değişimi ----- 69
- Şekil 16 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+200 ml/L inh.,pH:7,

- (□): inhibitörsüz, (+): K.Kökü, (◇): M.P.  
 (Δ): K.Boya, (x): Üzerlik, (▽): Alkanna  
 Polarizasyon Direncinin Zamanla  
 Değişimi ----- 71
- Şekil 17 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+200 ml/L inh.,pH:9,  
 (□): inhibitörsüz, (+): K.Kökü, (◇): M.P.  
 (Δ)K.Boya, (x): Üzerlik, (▽): Alkanna  
 Polarizasyon Direncinin Zamanla  
 Değişimi ----- 72
- Şekil 18 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+200 ml/L inh.,pH:11,  
 (□): inhibitörsüz, (+): K.Kökü, (◇): M.P.  
 (Δ): K.Boya, (x): Üzerlik, (▽): Alkanna  
 Polarizasyon Direncinin Zamanla  
 Değişimi ----- 73
- Şekil 19 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,pH:3(□),5(+),7(◇),  
 9(Δ),11(x),Ağırlık Azalmasının  
 Zamanla Değişimi ----- 76
- Şekil 20 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+200 ml/L inh.,pH:3,  
 (□): inhibitörsüz, (+): K.Kökü, (◇): M.P.  
 (Δ): K.Boya, (x): Alkanna,Ağırlık Azal-  
 masının Zamanla Değişimi ----- 77
- Şekil 21 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+200ml/L Inh.,pH:5,  
 (□): inhibitörsüz, (+): K.Kökü, (◇): M.P.  
 (Δ): K.Boya, (x): Alkanna,Ağırlık Azal-  
 masının Zamanla Değişimi ----- 78
- Şekil 22 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+200 ml/L inh.,pH:7,



(□): inhibitörsüz, (+): K.Kökü, (◇): M.P.

(Δ): K.Boya, (x): Alkanna, Ağırlık Azal-

masının Zamanla Değişimi ----- 80

Şekil 23 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +200 ml/L inh., pH:9,

(□): inhibitörsüz, (+): K.Kökü, (◇): M.P.

(Δ): K.Boya, (x): Alkanna, Ağırlık Azal-

masının Zamanla Değişimi ----- 81

Şekil 24 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +200 ml/L inh., pH:11,

(□): inhibitörsüz, (+): K.Kökü, (◇): M.P.

(Δ): K.Boya, (x): Alkanna, Ağırlık Azal-

masının Zamanla Değişimi ----- 84

ÇİZELGE LİSTESİ	SAYFA
Çizelge 1. Demirin Korozyon Ürünlerinin Standart Kimyasal Potansiyelleri -----	11
Çizelge 2. Metal Yüzeyinde Oluşan Oksit Tabakasının Korozyonu Önleme Etkinliği	67
Çizelge 3. Polarizasyon Direnci Yöntemine Göre Saptanan Ortalama İnhibitör Etkinlikleri -----	74
Çizelge 4. Ağırlık Azalması Yöntemine Göre Saptanan Ortalama İnhibitör Etkinlikleri -----	82

## Öz

Korozyonu önlemek amacıyla inhibitör kullanımı yaygın bir uygulamadır. Değişik kimyasalların bu amaçla kullanımı yanında son yıllarda doğal bitki ekstraktlarının inhibitör olarak kullanımı ile ilgili çalışmalar da artmıştır. Bu çalışmada molekül yapıları gereği inhibitör olmaları muhtemel bazı doğal bitkilerin ekstraktlarının ( Karamuk kökü, meşe palamutu, kök boya, alkanna ve üzerlik ) demirli malzemeler üzerinde inhibitör etkinlikleri araştırılmıştır.



## ABSTRACT

Using inhibitors in order to protect from the corrosion is very common. Together with using various chemicals for this purpose, research on the utilization of natural products as inhibitors has increased in the recent years. In this experimental work, the effects of some natural plant extracts (*Berberis vulgaris* L., *Quercus cerris* L., *Rubia tinctorum*, *Alkanna tinctoria* and *Peganum harmala*), which are expected to be inhibitors because of their molecular structures, on iron materials are investigated.



## 1.GİRİŞ

### 1.1.Korozyonun Tanımı ve Önemi

Genel anlamıyla korozyon metallerin çevreleriyle etkileşip aşınması,parçalanmasıdır. Metalik korozyon olayı ise daha çok metallerin mekanik olmayan kimyasal veya elektrokimyasal yollardan aşınmasıdır (ERBİL,1985;ÜNERİ, 1978).

Metalik korozyona elektrokimyasal bir olay olarak bakılabilir. Teknikte ekonomik bakımdan önemli olan demir, alüminyum gibi metaller,gerilim sırasındaki yerlerine göre soy olmayan metallerden olduklarından bu metaller oksijen, su,sülfürlü bileşikler gibi birçok maddelere ilgi gösterirler ve bu metaller uygun koşullarda iyon halinde çözeltilmeye geçerler.

Metaller doğada oksitleri,sülfürleri v.b gibi değişik bileşikleri halinde bulunur ve doğadaki bileşikleri en kararlı olanlarıdır. Metal haline getirilirken uygulanan işlemlerle enerji kapasiteleri artırılmış ,entropileri küçültülmüş ve metalik yapıyı sağlamak üzere enerji sarfedilmiştir.

Bir metal termodinamik bir sistem gibi düşünülürse üretimi sırasında verilen enerjiyle kararsız bir haldedir. Çevresi ile etkileşerek fazla enerjisini vermesi ve kararlı bileşiği haline dönüşmesi doğal bir olaydır. Bu doğal yapıya dönüşme eğilimi üretimleri sırasında harcanan enerji ile orantılıdır. Çok enerji sarf edilerek elde edilen

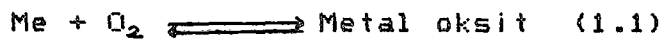
metaller doğal yapılarına çok kolay dönerler.

Metallerin çevreleriyle etkileşerek oluşturdukları bileşiklere "korozyon ürünleri" denir. Korozyon ürünleri koşullara bağlı olarak metal yüzeyinde kalabilir veya metal yüzeyinden hemen uzaklaşabilir. Korozyon ürünlerinin yüzeyden hemen uzaklaşması korozyonun devam etmesi demektir. Ürünlerin yüzeyde kalması durumunda ise korozyonun zamanla azalması yada tamamen durması söz konusu olabilir. Metal yüzeyinde kalan ve sıkı bir film tabakası oluşturan ürünler, genelde oksitleri olarak bilinir. Alüminyum üzerinde oluşan ince  $Al_2O_3$  filmi koruyucu bir oksittir.

Yüzeyi tamamen koruyamayan poröz yapıları oksitler de oluşabilir. Oluşan oksit poroziteye bağlı olarak korozyonu belirli ölçüde önlese de tamamen durdurmaz. Bazı demir oksitler korozyonu belirli ölçüde yavaşlatabilir.

Metallerin oksijenle tepkime vermeleri sulu veya susuz ortamlarda görülebilir. Normal koşullarda yürüyen sulu korozyon çok miktarda su içeren ortamlarda (doğal su, deniz suyu, çeşitli kimyasal maddeler içeren çözeltiler) ya da nemin yoğunlaşmasıyla oluşan sıvı tabakaları içerisinde yürüyebilir. Olayın mekanizması hepsinde aynıdır.

Kuru korozyon ise yüksek sıcaklıklarda metalin oksijenle birleşerek doğrudan oksit oluşturmasıdır. Bir metalin oksijenle verdiği tepkime basit olarak şöyledir:



Bu tepkimenin sağa doğru ilerlemesi korozyon olayını,

sola doğru ilerlemesi ise metallerin doğadan metalurjik olarak elde edilmelerini gösterir.

Enerji ve emek sarfedilerek doğadan kazanılan metaller korozyonla tekrar doğaya dönmektedir. En basit deyimle korozyon sonucu kaybedilen metal, elde edilmesi sırasında harcanan enerjinin, emeğin, paranın boşa gitmesi demektir. Bunların hepsine genel olarak "korozyon giderleri" denilebilir.

Her ülkenin özellikle sanayileşmiş ülkelerin korozyon giderleri oldukça büyük miktarlar tutmaktadır. Bu giderler üretim maliyetine yüklenmekte ve maliyet artmaktadır. Çoğu ülkelerde korozyon giderleri her yıl istatistikler halinde saptanmaktadır. H.H.Uhlig'e göre, yapılacak iyi bir korozyon kontrolü araştırmasının sonuçlarından, korozyon nedeni ile yapılan harcamalarda %20 ekonomi sağlar (ÜNERİ, 1978).

## 1.2. Korozyonun Termodinamiği Ve Dayandığı Elektrokimyasal Temeller

Korozyon olayı temelde elektrokimyasal olaydır. Korozyon tepkimeleri ile elektrokimyasal bir pilde yürüyen tepkimeler arasında hiç fark yoktur. Elektrokimyasal tepkimelerde de kimyasal tepkimelerde olduğu gibi bir tepkime entalpisi ve tepkime serbest enerjisi vardır. Bir tepkimenin kendiliğinden yürüyüp yürüyemeyeceği  $\Delta G$  serbest enerjisinin büyüklüğüne bağlıdır. Metalin yükseltgenmesi yönünde kendiliğinden yürüyen bir tepkime için  $\Delta G < 0$  ise bu tepkime korozyon tepkimesidir.

Korozyon olayında anodik tepkime (oksidasyon) metalin çözünmesi, katodik tepkime de (redüksiyon) ortamda bulunan herhangi bir maddenin ya da iyonun indirgenmesidir.

### 1.2.1. Katodik Tepkimenin Termodinamiği

Korozyon olaylarında görülen birçok katodik tepkimelerden başlıcaları şunlardır (GREENE, 1970; ERBİL, 1985).

1. Hidrojen iyonlarının indirgenmesiyle, hidrojen gazı çıkışı



Bu tepkimeyi karşılayan elektrot potansiyeli;

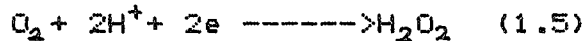
$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2} \quad (1.3)$$

Hidrojen elektrot için  $E_0 = 0$  kabul edildiğinden (1.3) bağıntısı

$$E = -0.059pH - \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2} \quad (1.4)$$

şeklinde verilir. Korozyon sırasında hidrojen gazı çıkışı oluyorsa gazın basıncı yaklaşık olarak atmosfer basıncı büyüklüğündedir ve son terim ihmal edilebilir.

2.a) Hidrojen peroksit oluşturmak üzere oksijen indirgenmesi

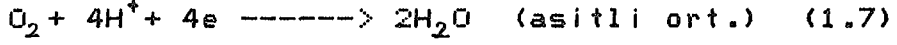


Bu tepkimeyi karşılayan elektrot potansiyeli;

$$E = 0.68 - 0.059pH - \frac{RT}{2F} \ln \frac{Q_{H_2O_2}}{P_{O_2}} \quad (1.6)$$



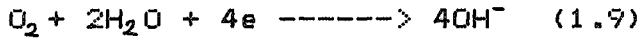
b) Su oluşturmak üzere oksijen indirgenmesi



Bu tepkime sonucunda elektrot yüzeyindeki potansiyel;

$$E = 1.23 - 0.059\text{pH} + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2} \quad (1.8)$$

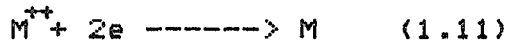
c) Nötral ve alkali çözeltilerde oksijen indirgenmesi



Bu tepkimeyi karşılayan elektrot potansiyeli ise;

$$E = E_0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{OH^-}^4}{P_{O_2}} \quad (1.10)$$

3) Ortamda bulunan daha soy bir metal iyonunun indirgenmesi de olasıdır. Ortamda bulunan ve korozyonu söz konusu olan metale göre daha soy bir potansiyele sahip iyonların metal yüzeyinde indirgenerek metalik hale geçmeleri ile de katodik tepkime sürebilir.



(1.11) tepkimesi ile ilgili elektrot potansiyeli de

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{M^{++}} \quad (1.12)$$

bağıntısı ile verilir.

4)Çözelti içinde bulunan daha yüksek değerlikli bir iyon daha düşük bir değeriğe indirgenebilir.

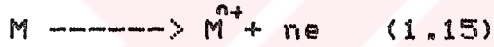


Bu tepkimenin yürüdüğü potansiyel aşağıdaki gibidir:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{Q_{M^{+3}}}{Q_{M^{+2}}} \quad (1.14)$$

### 1.2.2.Anodik Tepkimenin Termodinamiği

Anodik tepkime metalin yükseltgenmesidir (ERBİL,1985; GREENE,1970).



Bu çözünme denklemine göre

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (1.16)$$

bağıntısı yazılabilir.

Korozyon potansiyeli  $E_0$ 'a bağlı olduğu gibi başka faktörlere bağlıdır. İyon aktivitesi potansiyeli belirleyen en önemli faktörlerdendir. Korozyona uğrayan metalin bulunduğu ortamda başlangıçta hiç metal iyonu bulunmayabilir. Korozyonun olması ile artan iyon derişimi potansiyel değişimini sağlar.

Ortam koşullarına bağlı olarak potansiyel-pH veya potansiyel-iyon aktivitesi ilişkileri olan tepkimeler

dikkate alınarak kuramsal olarak hesaplanıp ilgili bağıntılar türetilebilir. Bu tür ilişkiler M.Pourbaix tarafından incelenerek diyagramlar halinde verilmiştir (POURBAIX, 1966).

### 1.2.3.Potansiyel-pH Diyagramları

Korozif ortamlarda çok çeşitli maddeler bulunur ve koşullara göre çeşitli reaksiyonlar verir. Bundan dolayı bir metalin herhangi bir ortamdaki korozyon davranışları Pourbaix diyagramlarından faydalanılarak tahmin edilebilir.

Pourbaix diyagramlarının çizilmesinde izlenen yol:

Elektrokimyasal bir tepkimenin gidişini, sözkonusu tepkimenin elektrokimyasal potansiyel denkliğinden hareketle incelemek olanaklıdır. Genel olarak, bir tepkimenin serbest entalpi değişimi negatif olduğu sürece bu tepkime kendiliğinden yürür. Korozyon tepkimesinin olması ya da olmaması, sözü edilen tepkimenin serbest entalpi değişimine bakılarak tahmin edilir. Denge de olan bir tepkime için  $\Delta G=0$ 'dir. Molar serbest entalpiler "kimyasal potansiyel ( $\mu$ )" olarak tanımlandığından, dengedeki bir tepkime için:

$$\sum \nu_i \mu_i = 0 \quad (1.17)$$

yazılabilir. (1.17) bağıntısındaki  $\nu_i$ : tepkimeye katılan her bir iyon ya da molekülün mol sayısını,  $\mu_i$ : de i türünün kimyasal potansiyelini göstermektedir. Kimyasal potansiyelin iyon aktifliğine bağılılığı aşağıdaki gibi verilir:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (1.18)$$

(1.18) bağıntısında  $\mu_i^\circ$ : standart kimyasal potansiyel,  $a_i$ : iyon ya da molekülün aktifliği, R: evrensel gaz sabiti, T: mutlak sıcaklıktır.

Elektrokimyasal tepkimeler daima elektron transferleri ile birlikte yürüdüğünden, elektrokimyasal tepkimelerle eşdeğer olan korozyon tepkimelerini incelerken kimyasal potansiyeller yerine elektrokimyasal potansiyeller dikkate alınır. Elektrokimyasal potansiyel ( $\bar{\mu}$ ) ile kimyasal potansiyel ( $\mu$ ) arasında elektronun potansiyel katkısını ifade eden elektriksel potansiyel ( $\mu_{el}$ ) farkı vardır.

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + \mu_{el} \quad (1.19)$$

Korozyon tepkimelerinin denge konumlarında elektrokimyasal potansiyel denkliği aşağıdaki biçimde yazılır:

$$\sum \nu_i \bar{\mu}_i = 0 \quad (1.20)$$

Elektriksel potansiyel tepkimede transfer edilen elektron sayısına bağlı olarak hesaplanır. n elektron transfer ediliyorsa, elektriksel potansiyel,

$$\mu_{el} = -nFE \quad (1.21)$$

bağıntısından hesaplanır.

Elektrokimyasal potansiyel denkliklerinden çıkılarak denge potansiyelleri, derişim ya da basınç ve pH arasındaki ilişkiler kurulup potansiyel-pH diyagramları çizilebilir.

Demir-su sisteminin denge diyagramı:

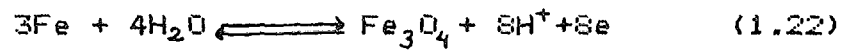
Demirin sulu ortamdaki korozyonu sonucu oluşabilecek katı (anh. ve hid.) bileşikleri  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dır. Çözünen ürünleri ise  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{HFeO}_2^-$ ,  $\text{FeO}_2^-$ ,  $\text{FeOH}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{FeO}^{++}$ ,  $\text{FeO}_3^-$ ,  $\text{FeO}_2^+$  ve  $\text{FeO}_4^{2-}$  dir. Ancak  $\text{FeO}_4^{2-}$  kesin olarak kanıtlanmamıştır (POURBAIX, 1966). Yukarıda oluşması olanaklı ürünlerin oluşma reaksiyonları yazılıp, (1.20) bağıntısı yardımıyla, denge potansiyelinin pH ve çözünen bileşiğin konsantrasyonuna bağlılığını veren bağıntılar elde edilir. Bu bağıntılardan faydalanarak Pourbaix diyagramları hazırlanır. Denge potansiyelini veren bağıntıları çıkarmak için yukarıda verilen korozyon ürünlerinin standart kimyasal potansiyelleri Çizelge 1 de verilmiştir (POURBAIX, 1966).

Çizelge 1: Demirin korozyon ürünlerinin standart kimyasal

potansiyelleri	(cal)
Fe	0
FeO	-58880
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	-242400
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ anh.	-177100
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ hid.	-161930
$\text{Fe}^{++}$	-20300
$\text{Fe}^{+++}$	-2530
$\text{HFeO}_2^-$	-90627
$\text{FeOH}^{++}$	-55910
$\text{H}_2\text{O}$	-56690

H <sup>+</sup>	0
Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-106200
FeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-111685

Örnek olarak aşağıda verilen elektrokimyasal reaksiyonun denge potansiyelinin pH'a bağıllığını veren bağıntıyı çıkaralım.



$$\sum V_i \bar{M}_i = 0$$

$$\sum V_i \bar{M}_i + M_{el} = 0$$

$$\sum V_i \bar{M}_i + V_i RT \ln a_i + M_{el} = 0$$

Buna göre son eşitlik (1.22) denge tepkimesine uygulanırsa;

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\circ} + 8\mu_{\text{H}^+}^{\circ} - 3\mu_{\text{Fe}}^{\circ} - 4\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + 8RT \ln a_{\text{H}^+} - 3RT \ln a_{\text{Fe}} \\ - 4RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} - 8FE = 0 \end{aligned} \quad (1.23)$$

(1.23) eşitliğinde;  $\mu_{\text{Fe}}^{\circ} = \mu_{\text{H}^+}^{\circ} = 0$  ve  $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = a_{\text{Fe}} = a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  olup, bağıntı kısaltılarak ve yeniden düzenlenerek aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$E = \frac{\mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\circ} - 4\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}}{8F} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (1.24)$$

(1.24) eşitliğinin sağ tarafındaki ilk terim, termodinamik veri çizelgelerinden (Çizelge 1) sağlanacak standart kimyasal potansiyeller yardımıyla hesaplanabilir: Çizelge 1

den,

$$\mu_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 = -242400 \text{ cal/mol} = -1014201,6 \text{ J/mol}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -56690 \text{ cal/mol} = -237190,96 \text{ J/mol}$$

$$E = \frac{-1014201,6 - 4(-237190,96)}{8 \cdot 96500} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

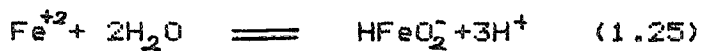
$$E = -0,085 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

ya da 25°C için

$$E = -0,085 + 0,059 \log a_{\text{H}^+} = -0,085 - 0,059 \text{ pH}$$

bağıntısı elde edilir.

Kimyasal bir reaksiyon için de benzer yollardan iyon aktifliklerini birbirine bağlayarak denklikler elde edilebilir. Örneğin,



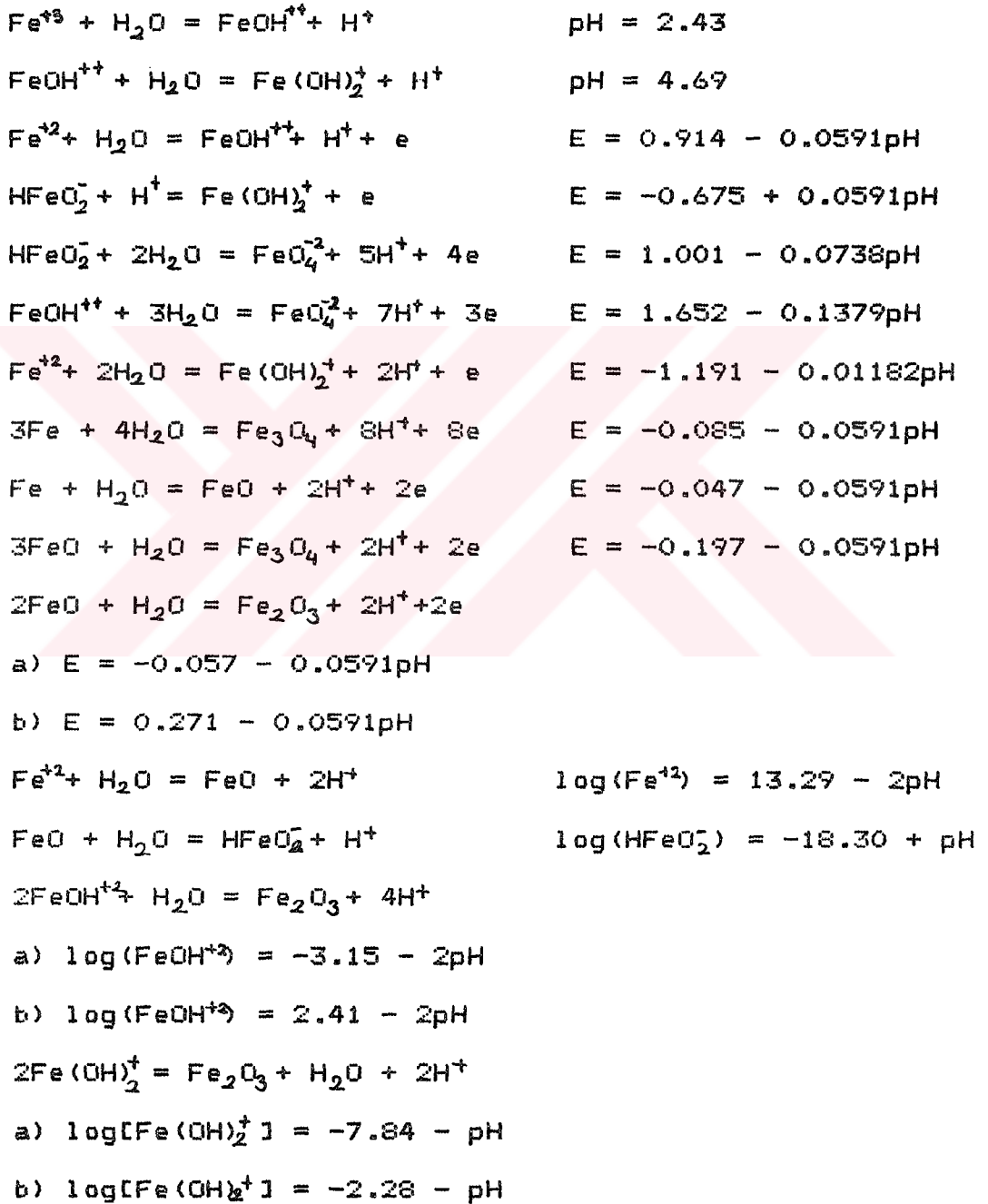
(1.25) tepkimesi için

$$\left[ \mu_{\text{HFeO}_2^-}^0 + 3\mu_{\text{H}^+}^0 - \mu_{\text{Fe}^{+2}}^0 - 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 \right] + RT \ln \frac{[\text{HFeO}_2^-]}{[\text{Fe}^{+2}]} + 3RT \ln [\text{H}^+] = 0$$

$$\log \frac{[\text{HFeO}_2^-]}{[\text{Fe}^{+2}]} = -31,57 + 3\text{pH}$$

olur. Limit halde  $[\text{HFeO}_2^-] / [\text{Fe}^{+2}] = 1$  olup pH'ı 10,52 olan

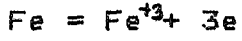
bir doğrudur. Aynı yoldan diğer denklemler için de hesaplamalar yapılarak benzer denklemler elde edilmiş ve bu denklemlerin limit halleri için pH ve potansiyel değerleri saptanmıştır (POURBAIX,1966).



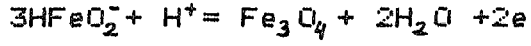




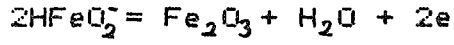
$$E = -0.440 + 0.0295 \log(\text{Fe}^{2+})$$



$$E = -0.037 + 0.0197 \log(\text{Fe}^{3+})$$

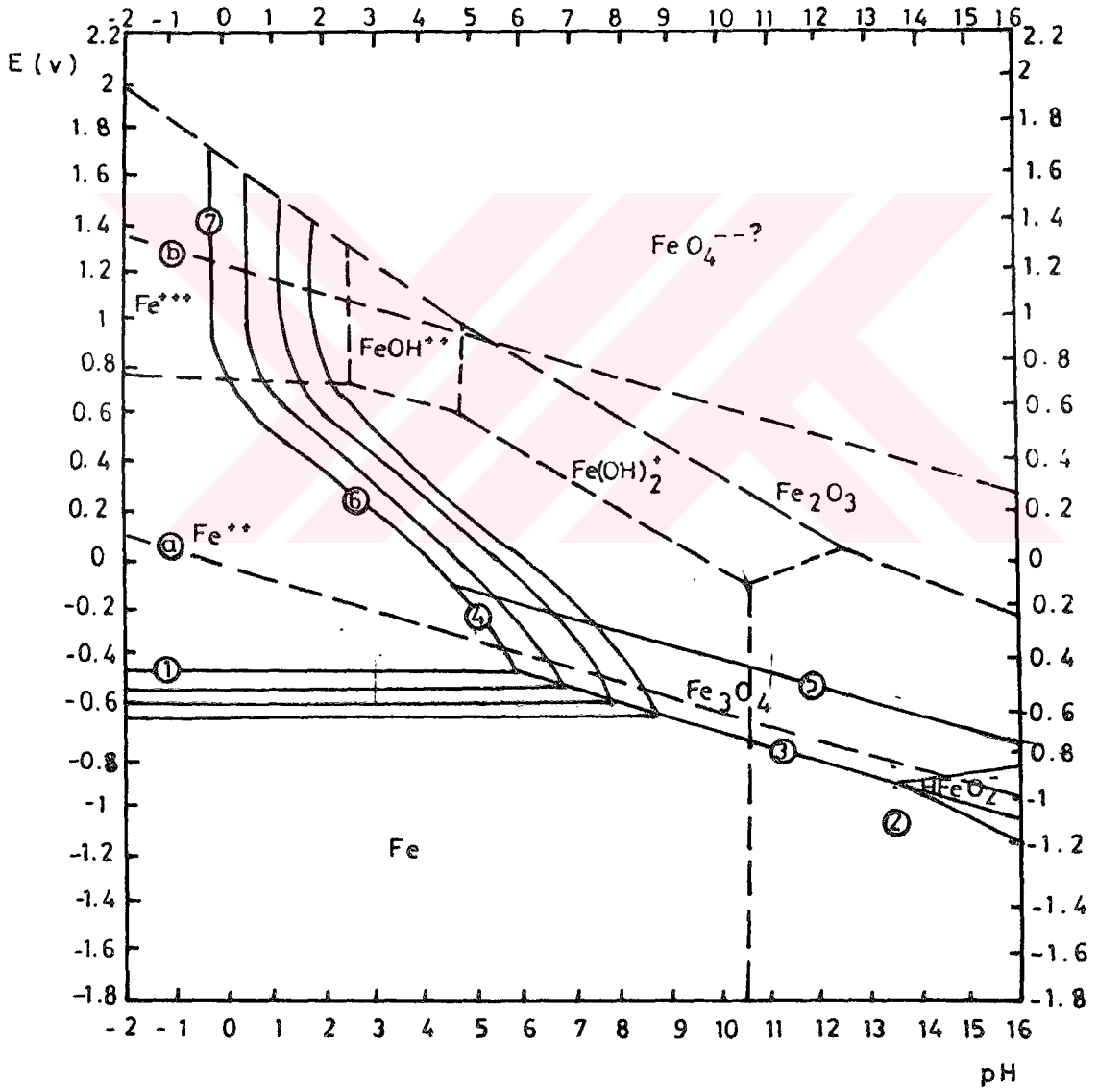


$$E = -1.819 + 0.0295\text{pH} - 0.0886 \log(\text{HFeO}_2^-)$$

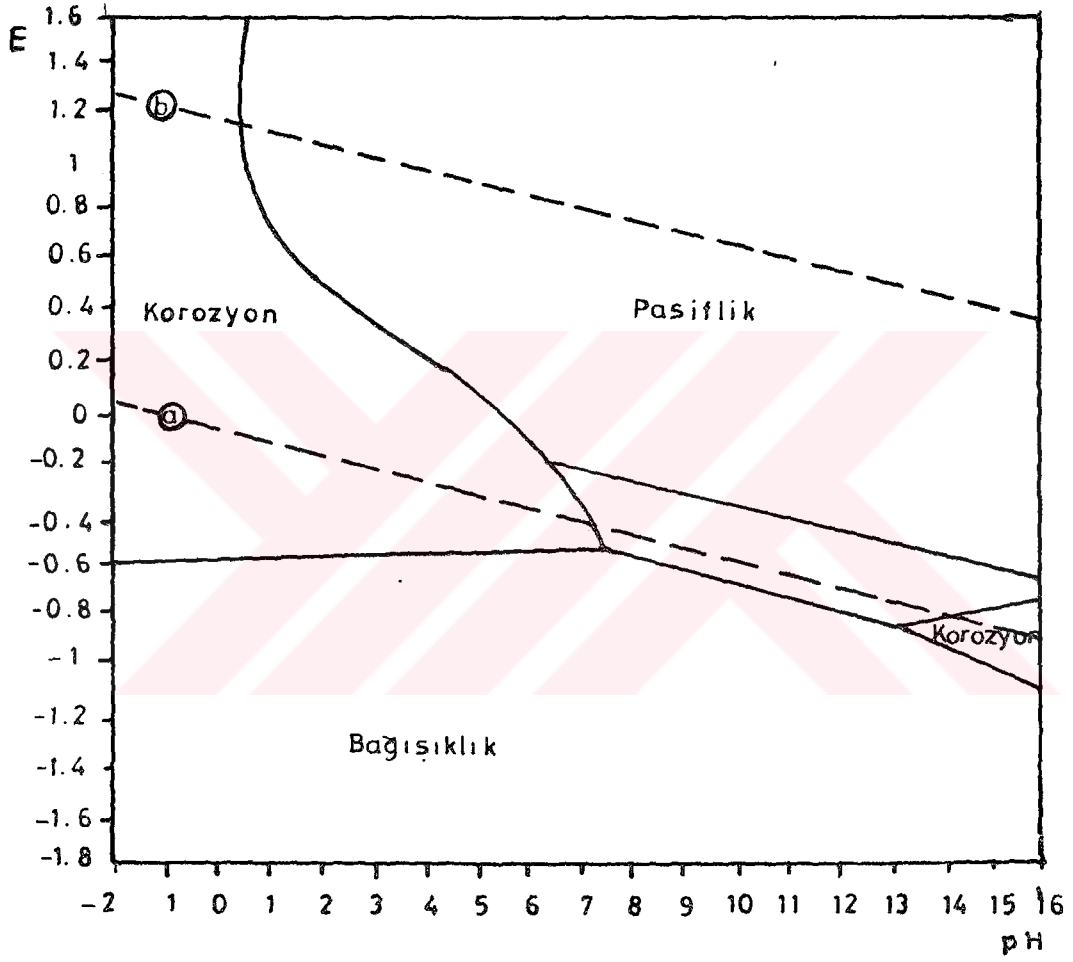


$$\text{a) } E = -1.139 - 0.0591 \log(\text{HFeO}_2^-)$$

$$\text{b) } E = -0.810 - 0.0591 \log(\text{HFeO}_2^-)$$



Şekil 1. Demir için potansiyel-pH diyagramı

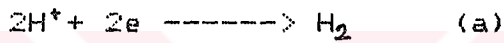


Şekil 2. Demir için potansiyel - pH diyagramı

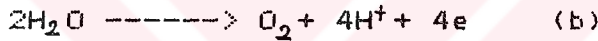
Yukarıdaki denklemlerden bazılarında iki ayrı denge potansiyelleri verilmiştir. Bunun nedeni oksitlerin sulu veya susuz durumuna göre ayrı ayrı denge potansiyellerinin hesaplanmasındandır.

Sulu ortamlarda korozyon olaylarında suyun indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonlarının standart denge potansiyellerinin pH'a bağılılığı şöyle gösterilebilir (FOURBAIX, 1966).

Sudan meydana gelen  $H^+$ 'in indirgenmesi:



suyun yükseltgenmesi ise:



Bu reaksiyonların elde edilen denge potansiyelleri ise;

$$E = 0.00 - 0.0591pH - 0.0295 \log F_{H_2}$$

$$E = 1.228 - 0.0591pH + 0.0147 \log F_{O_2}$$

$$F_{H_2} = F_{O_2} = 1 \text{ atm. için}$$

$$E = 0.00 - 0.0591pH$$

$$E = 1.228 - 0.0591pH$$

eşitlikleri elde edilir.

Bir metalin çözünebilir sayılması için  $10^{-6}$  molg/lt'den daha çok çözünmüş olması gereklidir. Şekil 1 ve 2 deki a ve b doğruları, sudan hidrojen veya oksijen oluşmasını gösteren elektrokimyasal reaksiyonların denge potansiyellerinin pH'a bağılılığını veren denklemlerin doğrularıdır. Şekil 1 incelenecek olursa demir 1 ve 2 numaralı doğruların altında

korozyona uğramamaktadır. 1 nolu doğru üzerinde  $Fe^{++}$  şeklinde çözünmekte , $pH>12$  olduğunda ise 2 nolu doğrular üzerinde  $HFeO_2^-$  şeklinde çözünmektedir. 3 ve 4 nolu doğrular üzerinde  $Fe_3O_4$  halinde 5,6,7 doğrularının üzerinde  $Fe_2O_3$  halinde çözümlenir. Ancak bu ürünler az gözenekli olarak oluşursa, demirin korozyonunu kısmen önlerler. Bu diyagramlar koşullara bağlı olarak değişir. Bu diyagramda demir için üç bölge vardır. Bağışıklık, pasiflik ve korozyon bölgeleri. Metalin korozyonunu önlemek metali bağışıklık veya pasiflik bölgesinde tutmakla sağlanabilir. Demir için bu üç bölge şekil 2 de gösterilmiştir ve demir için önemli görünen reaksiyonların sınır halleri için çizilmiştir.

Elde edilen Pourbaix diyagramları metallerin kullanma yerlerine göre korozyon durumu hakkında yeterli bilgi vermezler. Korozyon koşullarının tahmininde yardımcı olurlar ve korozyon hızı hakkında hiç fikir vermezler. Korozyon hızının ölçülmesi ise kinetik bir sorundur. bu nedenle olayı doğru izleyebilmek için korozyon kinetiği de bilinmelidir. Değişik yöntemlerle korozyon hızı ölçümleri yapılmalıdır.

### 1.3.Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri

Korozyon hızı metalin birim alan başına birim zamandaki çözünme miktarı olarak tanımlanır (ERBİL,1985). Korozyon hızını ölçmek için bir çok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler genel olarak ikiye ayrılabilir:

- a) Elektrokimyasal olmayan yöntemler
- b) Elektrokimyasal yöntemler

#### 1.3.1.Elektrokimyasal Olmayan yöntemler

##### 1.3.1.1.Ağırlık Azalması İle Hız Belirlenmesi

Bu yöntemde korozyon etkisi incelenecek ortam laboratuvarlarda yapay olarak hazırlanır ve metal numunesi bu ortamda aşınmaya bırakılır. Belirli zaman aralıklarında ağırlık kaybı saptanır. Bu yöntemle korozyon hızı:

$$\text{Korozyon hızı} = \frac{\text{Kütle azalması}}{\text{Metalin yüzey alanı} \times \text{zaman}} \quad (1.26)$$

bağıntısıyla hesaplanır. Kütle, yüzey ve zaman birimleri keyfi olarak seçilebilir. Uluslararası en çok kullanılan birimler kütle için gram veya miligram, yüzey alanı için  $m^2$  yada  $dm^2$  zaman için yıl veya gündür.

Ağırlık kaybıyla hız belirlenmesi yöntemi çok uzun zamandır uygulanan basit bir yöntemdir. Metal örneğin tartıma hazırlanması ve tartılması sırasında meydana gelebilecek hatalar yanında, korozyon hızının küçük olduğu koşullarda tartım yapılabilecek bir ağırlık kaybının olması için korozif ortamda çok uzun bir süre bekletilmek zorunda

kalması sakıncalıdır.

Tekniğin ilerlemesiyle tartım sırasında daha hassas terazilerin kullanılabilmesi tartımdan gelebilecek hataları azaltır. Bu yöntemle ortalama bir korozyon hızı belirlenebilir (ERBİL,1984).

#### 1.3.1.2.Delinme Hızının Belirlenmesi

Çukur korozyonunun görüldüğü koşullarda ağırlık azalmasının az veya çok olması önemli değildir. Çok küçük miktar ağırlık azalmasına karşılık metalin bir noktadan delinmesi o malzemeyi kullanılmaz yapar. Bu nedenle en derin çukurun oluşma hızı temel alınmalıdır. Ağırlık azalmalarına bağlı olarak ortalama çukur derinliklerinin zamanla değişimini veren ampirik bağıntılar vardır. Örnek olarak yılda mil olarak çukur derinliğini zamana bağlayan

$$d = \frac{345 \cdot \Delta g}{\rho \cdot A \cdot t} \quad (\text{mpy}) \quad (1.27)$$

bağıntısıdır. Bu bağıntıda  $\Delta g$ :ağırlık azalması (mg),  $\rho$  :örnek yoğunluğu (g/cm<sup>3</sup>), A:yüzey alanı (dm<sup>2</sup>) ve t:zaman(gün)'dür.

Bu bağıntıdan yararlanılarak hesaplanan ortalama oyulma hızı çok anlamlı değildir. Bunun için bu bağıntılar yanında maksimum çukur derinliğini veren bağıntılar geliştirilmeye çalışılmıştır. Metal yüzeyinde oluşan çukurların yoğunluğu ve maksimum derinlikleri ortamda bulunan etkin iyonların derişimine bağlı olduğu kadar yüzey genişliğine de bağlıdır. Çukur derinliklerinin zamanla değişimi mikroskopla

incelenerek belirlenebilir. Korozif ortamda belirli bir süre bekletilen örneklerden kesitler alarak çukur derinlikleri mikroskopik olarak ölçülebilir (ERBİL,1984).

#### 1.3.1.3.Direnç Ölçülerek Korozyon Hızının Belirlenmesi

Korozif ortamda metalin aşınması ile bağlantılı olarak kalınlığındaki azalma direncinin de değişmesine neden olur. Dıştan ölçülen direnç değişmesi ile incelmenin miktarı ve dolayısıyla zamana bağlı olarak korozyon hızı belirlenir. İşletme koşullarına uygun olarak hazırlanan sistemlerde metalin belirli zamanlardaki direnci ölçülür ve direncin zamanla değişimi saptanarak korozyon hızı belirlenir (ERBİL, 1984).

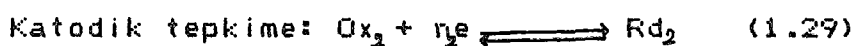
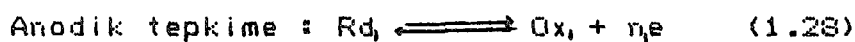
#### 1.3.1.4.Analitik Yöntemler

Analitik yöntemler korozyon hızı belirlemelerinde çok kullanılan yöntemlerden biridir. Genel korozyon veya çukur korozyonu olmasına bağlı olmaksızın,çözelti içindeki korozyon ürünlerinin miktarının tayinine dayanır. Elektrokimyasal çözünme sonucu metal iyon halinde çözeltiliye geçebilir yada değişik bileşiklere dönüşebilir. Sonuçların güvenilir olması için hangi tür ürünlerin olacağı bilinmelidir. Spektroskopik olarak doğrudan metal miktarını saptamak daha doğru sonuç verir(ERBİL,1984).

#### 1.3.2.Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızını belirleyebilmek için korozyon olayının elektrokimyasal doğasını bilmek gerekir. Korozyon olayı,elektrokimyasal bir

pilde yürüyen olaylarla aynıdır. Anodik ve katodik olaylarla ilgili tepkimeler genel olarak şöyle şematize edilirler:



Bu tepkimelerin hızları tepkimeye katılan madde yada iyonların aktiflikleri ve Boltzman faktörüne bağlı olarak verilir.

Anodik olay için:

$$i_a = k_1 a_{\text{Rd}_1} \exp\left(\frac{-\Delta G_A}{RT}\right) - k_{-1} a_{\text{Ox}_1} \exp\left(\frac{-\Delta G_K}{RT}\right) \quad (1.30)$$

Katodik olay için:

$$i_c = k_2 a_{\text{Ox}_2} \exp\left(\frac{-\Delta G_K}{RT}\right) - k_{-2} a_{\text{Rd}_2} \exp\left(\frac{-\Delta G_A}{RT}\right) \quad (1.31)$$

Yukarıdaki denklemlerin ikinci terimleri ihmal edilir ve gerekli düzeltmeler yapılırsa aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$i = i_{a,0} \exp\left[\frac{\alpha n F (E - E_a^0)}{RT}\right] - i_{c,0} \exp\left[-\frac{(1-\alpha) n F (E - E_c^0)}{RT}\right] \quad (1.32)$$

$E = E_{\text{cor}}$  olduğunda  $i_a = i_c = i_{\text{cor}}$  olur ve  $i = 0$ 'dir. Ve

$$i_{\text{cor}} = i_{a,0} \exp\left[\frac{\alpha n F (E_{\text{cor}} - E_a^0)}{RT}\right] = i_{c,0} \exp\left[-\frac{(1-\alpha) n F (E_{\text{cor}} - E_c^0)}{RT}\right] \quad (1.33)$$



(1.32) ve (1.33) bağıntılarının taraf tarafa oranlanıp ve  $E-E_{cor}=\eta$  ile gösterilmesiyle

$$i = i_{cor} \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (1.34)$$

bağıntısı türetilir. (1.34) bağıntısını  $\eta$ 'nin değişik değerleri için irdelersek  $\eta \gg 0$  olduğunda katodik tepkime hızı ihmal edilebilir ve

$$i_a = i = i_{cor} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (1.35)$$

bağıntısı yazılabilir. Bu bağıntıdan çıkılarak

$$\eta_a = -a_a + b_a \log i_a \quad (1.36)$$

şeklinde ifade edilen Tafel bağıntısı elde edilir.  $\eta \ll 0$  olduğunda ise benzer şekilde

$$\eta_c = a_c - b_c \log i_c \quad (1.37)$$

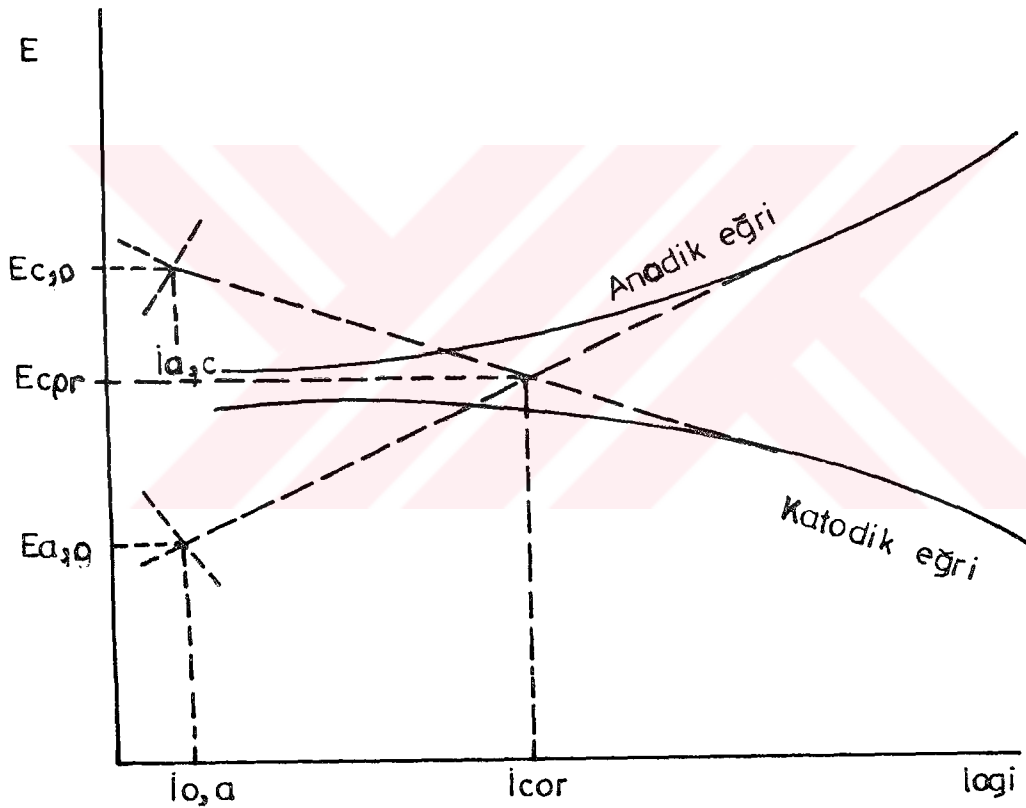
bağıntısı elde edilir.  $\eta - \log i$  ilişkisinden faydalanılarak korozyon hızı belirlenebilir. Elektrokimyasal yolla korozyon hızı belirlemelerinde ilk önce söz konusu metalin korozif ortamdaki akım-potansiyel eğrisi çizilir.

Akım-potansiyel eğrisi elde edilirken çalışılacak potansiyel aralığı korozyon hızının belirleneceği yöntemle

göre seçilir. Bunun için başlıca iki yöntem bilinmektedir.

### 1.3.2.1. Tafel Eğrilerinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve katodik yönde elde edilen polarizasyon eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişir. Kesiştikleri noktanın belirlediği akım korozyon akımıdır.



Şekil 3. Tafel Eğrilerinin Ekstrapolasyonu

Şekil 3'de görüldüğü gibi Tafel bağıntıları grafiğe geçirilir ve ekstrapolasyonla korozyon potansiyeli bulunur.

Teorik olarak anodik ve katodik Tafel eğrilerini elde edip korozyon potansiyeline ekstrapole ederek korozyon

akımını bulmak kolay gibi görünüyorsa da uygulamada bir çok güçlüklerle karşılaşılır. Bu nedenle en uygun koşul araştırılır. Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek doğrusal kısmı çok önemlidir ve yöntemin güvenilir olması için doğrusal kısmın korozyon potansiyelinden en az 40-50 mv sonra başlaması ve akımın en az 10 kat artıncaya kadar sürmesi gerekir (ERBİL,1984).

### 1.3.2.2.Polarizasyon Direnci Yöntemi

Korozyon hızı ölçümleri için yaygın olarak kullanılan polarizasyon direnci metodu ilk önce 1938'de Wagner ve Traud tarafından tanımlanmış ve daha sonra 1957'de Stern ve Geary tarafından geliştirilmiştir.

Stern ve Geary'e göre akım-potansiyel eğrileri korozyon potansiyeli dolayında çizgiseldir ve bu çizgisellik yaklaşık 7-10 mV arasına kadar sürmektedir. Çizgisel olan 7-10 mV'luk aralığın eğimi ile korozyon akımı arasında aşağıdaki bağıntı vardır.

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{1}{i_{cor}} * \frac{b_a \cdot b_c}{2,303(b_a + b_c)} \quad (1.38)$$

yukarıdaki (1.38) bağıntısı düzenlenirse

$$i_{cor} = \frac{\Delta i}{\Delta E} * \frac{b_a \cdot b_c}{2,303(b_a + b_c)} \quad (1.39)$$

elde edilir. Bu bağıntıyı elde etmek için (1.34) bağıntısı

$\eta$ 'nin çok küçük olduğu koşullar için aşağıdaki şekilde seriye açılabilir:

$$i = i_{cor} \left[ 1 + \frac{\alpha n F \eta}{RT} - 1 + \frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] = i_{cor} \frac{n F \eta}{RT} \quad (1.40)$$

Buradan

$$\frac{i}{\eta} = i_{cor} \frac{n F}{RT} \quad (1.41)$$

yazılabilir.  $b_A$  ve  $b_c$ 'nin tanım bağıntılarından faydalanarak

$$\frac{n F}{RT} = 2.303 \left( \frac{1}{b_A} + \frac{1}{b_c} \right) \quad (1.42)$$

elde edilir. Buna göre

$$\frac{i}{\eta} = i_{cor} 2.303 \left( \frac{1}{b_A} + \frac{1}{b_c} \right) = i_{cor} 2.303 \frac{b_A + b_c}{b_A \cdot b_c} \quad (1.43)$$

bağıntısı yazılır.

$$\frac{b_A \cdot b_c}{2.303(b_A + b_c)} = B \quad \text{ve} \quad \frac{i}{\eta} = \frac{\Delta i}{\Delta E}$$

biçiminde düzenlenirse

$$i_{cor} = B \frac{\Delta i}{\Delta E} = B \frac{1}{R_p} \quad (1.44)$$

bağıntısı elde edilir. Polarizasyon direnci yönteminin duyarlılığı B sabitinin ve ölçülen  $\Delta i / \Delta E$  değerlerinin

duyarlılığına bağlıdır. Bu metodun uygulanabilmesi için  $b_A$  ve  $b_c$  değerlerinin bilinmesi lazımdır. Fakat bazı koşullarda Tafel sabitinin belirlenmesi güçtür. Bunun için korozyon potansiyelinin pH'la değişiminden yararlanılır. Roschenblech tarafından korozyon potansiyelinin pH'la değişimi, polarizasyon direnci ve korozyon hızı arasındaki ilişki aşağıdaki bağıntı ile verilmiştir:

$$i_{cor} = - \frac{1}{2,3} \left( \frac{di}{dE} \right) * \left( \frac{dE_{cor}}{dpH} \right) \quad (1.45)$$

Buradan B sabiti için

$$B = - \frac{1}{2,3} \left( \frac{dE_{cor}}{dpH} \right) \quad (1.46)$$

bağıntısı bulunur.

1970'den beri Stern-Geary eşitliği, hataları minimuma indirecek şekilde geliştirilmeye çalışılmıştır. Mansfeld ve Oldham (1971), daha küçük hatalarla korozyon hızının hesaplanmasına imkan verecek şekilde Stern-Geary eşitliğini geliştirmişlerdir.

Korozif bir ortamda bulunan bir metalin korozyon hızı anlatılan yöntemlerle belirlenebilir ve bu belirlenen hıza göre metali korozyondan koruma yöntemleri seçilebilir. Koruma yöntemlerini iki grup altında toplayabiliriz:

1. Aktif koruma
  - a) Katodik koruma

b) Anodik koruma

2. Pasif koruma

a) Organik ve inorganik kaplama

b) İnhibitörlerle koruma

#### 1.4.Korozyonu Önleme Yöntemleri

##### 1.4.1.Aktif Koruma

###### 1.4.1.1.Katodik Koruma

Katodik koruma, korunacak yapıyı, yapı üzerindeki anot bölgelerinin açık devre potansiyeline katodik olarak polarizleme olarak tanımlanır (ÜNERİ,1985).

Katodik koruma pratikte çelik,bakır,kurşun ve pirinç gibi metallere,her türlü korozyon ortamında toprakta veya sulu ortamlarda uygulanır. Paslanmaz çelik,alüminyum gibi pasifleşen metalleri de çukur korozyonundan korur (UHLIG & REVIE,1985).

Katodik koruma ilk defa Sir Humpry Davy tarafından 1824'te uygulanmış ve gemi tekneleri çinko anotlarla korunmuştur (FONTANA & GREENE,1967;UHLIG & REVIE,1985).

Yöntemin etkin olarak kullanılması yaklaşık 100 yıl sonra Amerika'da yeraltı petrol borularının korunmasıyla başlar. Bugün binlerce yıllık gömülü borular ve kablolar katodik koruma ile etkin şekilde korunmaktadır.

Katodik koruma iki yöntem ile uygulanır:

a) Dıştan Akım Uygulayarak Katodik Koruma

Dıştan doğru akım vererek yapılan katodik korumada

yapıt elektrıksel olarak eksi yapılıır ve katot gibi davranır. İkinci elektrot elektrıksel olarak artı yapılıır ve anot olarak devreyi tamamlar. Artı akım anottan elektrolite (topraĝa veya deniz suyuna) elektrolitten, katodik olarak korunan yapıta akmaktadır (ÜNERİ,1985).

#### b) Kurban Anot İle Katodik Koruma

Bu yolla yapılan katodik korumalarda dış enerji kaynaĝı kullanılmaz. Korunacak metalden daha aktif olan bir başka metal yada alaşım metale baĝlanır. Aktif metal, çiftin anodu olacağından korunacak metal katot olur ve metal korozyona karşı korunmuş olur (ÜNERİ,1985).

#### 1.4.1.2.Anodik Koruma

Anodik koruma, katodik koruma uygulamalarına nazaran daha yenidir ve ilk defa 1954'te Edeleanu tarafından uygulanmıştır (FONTANA & GREENE,1967).

Anodik koruma anodik olarak polarizlendiği zaman kolayca pasifleşen ve i akımı çok dūřük olan metallere ve alaşımlara (genellikle geçiş metallere) uygulanır. Çinko, magnezyum, kadmiyum, gümüş, bakır veya bakırlı alaşımlara uygulanmaz (UHLIG & REVIE,1985).

Bu yöntem uygulanmadan önce metalin akım-potansiyel karakteristiklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Pasiflik bölgesinde uygulanan potansiyel metalin daha aşırı aşınmasını önler. Metal başlangıçta bir miktar çözünerek yüzeyini kapatır ve pasif bir tabaka oluşturur. Uygulanan anodik pasif potansiyelde, oluşan pasif tabakanın

sürekliiliği sağlanır.

Bu yöntemle çalışılırken koşulların çok iyi araştırılması gerekmektedir. Yapılacak bir hata korozyonu daha da hızlandırabilir.

#### 1.4.2.Pasif Koruma

##### 1.4.2.1.Organik ve İnorganik Kaplama

Metalin yüzeyini kaplayarak korozif ortamla bağlantısını kesmek korozyondan koruma uygulamalarının en yaygın olanlarından biridir (ERBİL,1985). Kaplamalar organik boyalarla veya metalik boyalarla yapılabilir.

Kaplamanın iyi yapılabilmesi için kaplama yapılacak metalin yüzeyinin temiz ve kuru olması gerekmektedir. Kaplama iyi yapılmazsa,yani yüzeyde kaplanmamış metal kısımlar bulunursa kaplanmamış yüzeylerde korozyon daha hızlanır ve kaplanmamış halinden daha hızlı şekilde korozyon devam eder.

Kaplama yapılacak metale uygun bir kaplama maddesi seçilmesi gerekir.

Organik kaplamalar metal yüzeyinin kapatılmasında en çok uygulanan kaplamadır. Organik kaplamalar çeşitli boyalar, laklar, polimer maddeler kullanılarak yapılabilir. Organik boyalardan başka metalin yüzeyini polivinilklorür (PVC), politetrafloretilen (Teflon), epoksi reçineler (araldit), polistirenbutadien (Buna S) gibi termoplastik, termoset ve plastikler kullanılmaktadır (FONTANA & GREENE, 1967;WEST,1970;UHLIG & REVIE,1985).



Metalik kaplamalarda kaplama metali kaplanacak malzemeden daha soy ise bu tür kaplama katodik kaplamadır. Kaplamanın çok sıkı olması ve yüzeyinin iyi kapanması gerekir. Çelik üzerine elektrolitik Ni kaplama katodik kaplamalar için iyi bir örnektir.

Kaplama metali kaplanacak malzemeden daha az soy ise kaplama anodik kaplamadır. Kaplama metali kurban anot gibi etkir. Bu tür kaplamalarda yüzeyin kapatıcı olması şart değildir.

İnorganik metalik olmayan kaplamalarda yüzey camı maddelerle kaplanabilir. Veya yüzey uygun bir oksitle kaplanarak korozyona karşı bir koruma sağlanabilir.

#### 1.4.2.2.İnhibitörlerle Koruma

Korozif bir ortama az miktarda eklendiğinde korozyonu yavaşlatan yada durduran maddelere inhibitör denir (ERBİL, 1984). Etkileri anodik ve/veya katodik tepkimeleri yavaşlatarak korozyon hızını azaltma şeklindedir. İnhibitörler etkidikleri elektrokimyasal reaksiyon türüne göre Evans tarafından üç gruba ayrılmıştır. Toplam korozyon reaksiyonunun anodik dalını yavaşlatan inhibitörler "anodik inhibitörler", katodik dalını yavaşlatanlar "katodik inhibitörler", her iki dalı birlikte yavaşlatabilenler ise "karma inhibitörler" olarak adlandırılmıştır (WRANGLER,1972; ERBİL,1984).

İnhibitörler ayrıca organik inhibitörler ve inorganik inhibitörler olarak da adlandırılabilir ama bu

sınıflandırma keyfidir.

İnorganik inhibitörler çoğunlukla nötr elektrolitler içinde kullanılır ve anodik reaksiyon üzerine etki ederek metalin pasifleşmesini sağlarlar.

Organik inhibitörler ise daha çok asit elektrolitler içinde kullanılır. Metal yüzeyinde oluşturdukları adsorbsiyon tabakası fazla kararlı değildir ve etki mekanizmaları moleküler yapılarına göre farklılık gösterir.

Son yıllarda bir çok organik inhibitör nötr ortamlarda inorganik inhibitörlerde asitli ortamlarda kullanılmışlardır.

Inhibitör uygulamalarının yapılacağı ortamlar katı, sıvı yada gaz olabilir. Her ortam için inhibitör uygulanabilirliği farklıdır. Genellikle kapalı devre çalışan sulu sistemlerde inhibitörlerle koruma yapılmaktadır. Ama sulu olmayan ortamlarda da uygulama yapılabilir.

#### 1.4.2.2.1. Anodik inhibitörler

Bir inhibitör sadece anodik reaksiyonu önleyorsa ya anot yüzeyine adsorblanan pozitif yüklü iyonlar nedeniyle metal iyonlarının çözeltiye geçiş hızı azalmakta veya metalin pasifleşmesi sonucu korozyon hızı azalmaktadır.

Nötr ortamlarda çoğunlukla karşılaşılan ve oldukça etkin olan pasifleşme halinde aktif yüzeyin azalması nedeniyle genel korozyon azalır.

Anodik inhibitörler korozyon potansiyelini pozitif

<sup>x</sup>değerlere kaydırarak metal yüzeyini pasifleştirdikleri için bu inhibitörlere "pasifleştirici inhibitörler"de denilebilir.

Anodik inhibitörler katodik inhibitörlerden daha etkindir. Bununla birlikte anodik inhibitörler ortama az miktarda ilave edildiklerinde korozyon hızını arttırarak tehlikeli olabilirler. Bu nedenle anodik inhibitörler yeterince güvenilir değildir (WRANGLLEN, 1972; ERBİL, 1984; UHLIG & REVIE, 1985).

#### 1.4.2.2.2. Katodik İnhibitörler

Katodik inhibitörler katodik reaksiyonların ilerleme hızlarını yavaşlatarak korozyon hızını azaltırlar ve korozyon potansiyelini negatif değerlere kaydırır. Katodik inhibitörlerin korozyon hızını yavaşlatması iki türlü olabilir:

a) Metal yüzeyinde katot reaksiyonunun sürdüğü alan küçüldüğü için hız azalır.

b) Katodik reaksiyonun basamaklarından biri yavaşlatılarak korozyon hızı azaltılır.

Katodik inhibitörler bölgesel korozyona neden olmadığı için güvenli inhibitörlerdir. Çözelti içinde yeter miktarda bulunmasalar bile bir tehlike söz konusu değildir. Etkinliği daha az olmakla birlikte pratikte çok kullanılmaktadır (WRANGLLEN, 1972; ERBİL, 1984).

#### 1.4.2.2.3. Karma İnhibitörler

Karma inhibitörler hem anodik hem de katodik

reaksiyonlar üzerine etkirler. Karma inhibitörler korozyon potansiyelini fazla değiştirmez. Korozyon akımını küçültür (ERBİL,1984).

#### 1.4.2.2.4.İnhibitör Etkinliklerinin Saptanmasında Dikkat Edilmesi Gereken Genel İlkeler

Metal korozyonuna etkiyen faktörler çok çeşitli olduğundan inhibitör uygulamalarının etkin olabilmesi için bazı faktörlere dikkat edilmesi gerekmektedir. Metalin türü, ortamın bileşimi, çözeltinin pH'ı, çözelti sıcaklığı, ortamın havaya açık olup olmaması, malzemenin dizaynı vb. etkin faktörlerdir.

Metalin türü inhibitör etkinliğini etkiler. İnhibitörün etkinliği metalden metale farklıdır. Herhangi bir inhibitör bazı metaller için tamamen inhibitör etkisi gösterirken bir başka metal için aşındırıcı, tehlikeli bir iyon bile olabilmektedir. İnhibitörlerin her metal için ayrı etki göstermeleri nedeniyle birden fazla metalin birarada kullanıldığı sistemlerde sorun çıkabilir. Bu durumda tüm metalleri birlikte koruyabilecek karışımlar hazırlamak gerekir. İnhibitör kullanırken inhibitörün kullanılacağı ortama uygun sečilmesi gerekir. Asitli ortamda inhibitör etkinliği olan bir madde nötr veya bazik bir ortamda etkin olmayabilir. Bütün inhibitörlerin en çok etkin olduğu bir pH aralığı vardır. İnhibitör seçilirken kullanılacak sistemin pH'ı göz önüne alınmalıdır.

Sıcaklığın etkisi inhibitörleri olumsuz yönde etkiler. Sıcaklık arttıkça bir çok inhibitörün etkinliği azalır

(ERBİL, 1984).

İnhibitörlerin yeterince etkin olabilmeleri için ortamda belirli derişimde bulunmaları gerekmektedir. Bazı inhibitörlerin az kullanılmaları bazen çok tehlikeli olmakta ve korozyonu hızlandırmaktadır (Anodik inhibitörler). İnhibitörün etkin olduğu en düşük derişimde kullanılması da ekonomik açıdan gereklidir.

İnhibitör seçimi çevre sorunları açısından da önemlidir. Sanayideki gelişmeye paralel olarak çevre sorunları önem kazanmıştır. Kullanılan inhibitörün kullanıldığı koşullarda zehirli olmaları üretilen maddeye bağı olarak önemli olabilir veya olmayabilir. Ama inhibitörün kullanımı sırasında kaçaklar ve belirli bir kullanım devresinden sonra dışarıya atılmaları çevre sorunları yaratır. Bunun için inhibitör seçimi yaparken titiz davranmak gerekmektedir.

Hem ekonomik olması yönünden hem de çevre kirliliğı yönünden son yıllarda inhibitör çalışmaları doğal bitkilere yönelmiştir. Çeşitli kabuklar, bitki kökleri, yaprakların ekstraktlarının inhibitör etkinlikleri araştırılmaktadır.

Bu çalışmada, doğada bol bulunan bazı bitkilerin ekstraktlarının demirli malzemeler üzerinde inhibitör olarak etkinlikleri araştırılmıştır. Etkin maddelerinin molekül yapıları gereğı inhibitör olmaları muhtemel bazı bitkilerin (Meşe palamutu, Karamuk kökü, Alkanna, Kök boya ve Üzerlik) sulu ekstraktları kullanılarak inhibitör etkinliğı araştırılmıştır.

## 2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Korozyon üzerine yapılan çalışmalar çok önceki yıllara dayanmaktadır.

1824'de Sir Humphrey Davy İngiliz Deniz Kuvvetlerine ait teknelere katodik koruma uygulamıştır.

1830'larda İngiltere'de "British Association for the Advancement of Science" tarafından işlenmiş ve dökme demirin korozyonu üzerinde çeşitli araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Deneyler Robert Mallet tarafından yürütülmüş ve 1838, 1840 ve 1843'de rapor halinde sunulmuştur. Mallet'in çalışmaları Volta, Hall, Faraday, de La Rive ve diğerleri gibi ünlü bilim adamlarının elektrokimya ile ilgili çalışmalarının olduğu yıllara rastlar.

1906'da korozyon testlerinin yapılması amacıyla "Committee U of the American Society for Testing Materials" adında bir grup çalışmalara başlamış ve bu çalışmalar sonunda birçok kuruluş korozyon kontrolüne önem vermeye başlamıştır.

1921 yılında "American Institute of Electrical Engineers, American Electric Railway Association, National Bureau of Standards" gibi kuruluşların temsilcilerinden oluşan bir grup daha çok tren yollarında kaçak akımların neden olduğu korozyona ağırlık vererek çalışmalarını sürdürmüşlerdir (GREENE, 1970).

Ülkemizde korozyonla ilgili çalışmaların başlaması oldukça yenidir. Korozyon olayı metalurjik yönden İstanbul

ve Ortadoğu Teknik Üniversitelerinde araştırılmaya başlanmıştır. Korozyon olayının elektrokimyasal ve kimyasal yönden araştırılması ise Ankara Üniversitesi Fen Fakültesinde başlamıştır. Bugün birçok üniversitede korozyonla ilgili çalışmalar devam etmektedir.

İnhibitörlerle ilgili çalışmalar teknolojinin gelişmesine bağlı olarak gelişmeye devam etmektedir.

Asitli ortamlarda kullanılan korozyon inhibitörleri ortaçağdan beri bilinmektedir. Metal gereçlerin üzerindeki tortuları çıkartıp parlatmak için, devrin ileri gelen silahçıları aside un,maya, kepek vs. gibi değişik organik maddeler eklediler. Bunlar metalin çözünmesini önlediği gibi parlak görünüşünün kaybolmasında da bir etken oldu.

Bu alandaki ilk patent tabaka halinde demirin asitle parlatılması sırasında katkı maddesi olarak bitki yağı ve pekmez karışımını öneren Baldwin'e verilmiştir. 1900'de Robinson ve Sutherland nişasta içeren korozyon inhibitörlerinin patentini, 1907'de Laverti ve Laverti aynı amaç için bazı hidrokarbonları önermişler ve bunun patentini almışlardır.

1920'lerde Vagel tarafından geliştirilen çeşitli katkı maddeleri S.S.C.B. ve diğer ülkelerde kullanılmıştır. 1928'de Sovyetler Birliğinde sentetik inhibitör üretimi üzerinde çalışmalar başlamıştır. Antrasen ve antrasen yağının sülfonasyonu ile elde edilen parlatma katkı maddesi "Antra" Karpov Enstitüsünde geliştirilmiştir (PUTILOVA ve

Ark.,1960).

1930'larda bitkilerden ekstrakte edilen çeşitli maddeler parlatma katkı maddeleri olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1931'de Leningrad'daki bir fabrikadaki parlatma tesislerinin müdürü Brand, parlatma işleminde sülfürik asite katkı maddesi olmak üzere "Chelidonium majus" adlı bir bitkinin ve bazı bitkilerin saplarını kurutmuş ve inhibitör olarak kullanmıştır.

Daha sonraları Elkin,Barannik ve Putilova tarafından Moskova Üniversitesinde yürütülen araştırmalar bitki ekstraktlarındaki asıl inhibitörlerin genellikle alkaloidler ve diğer organik azotlu bazlar ve aynı zamanda proteinler ve onların asit hidroliz ürünleri olduğunu göstermiştir.

1940'larda hidroklorik asitte inhibitörlerin kullanılmasına sadece çeliğin parlatılmasında değil aynı zamanda ham petrolün destilasyonunda, petrol içerisindeki karbonatlı bileşiklerin kaynamadan dolayı oluşan tortuyu çıkarmak, paslanmış metalleri temizlemek vb. gibi diğer amaçlar için de kullanılmıştır. 1942'den itibaren araştırmacılar Unikal, PB-4, MN,CHM ve diğer bazı inhibitörlerin geliştirilmesinde ve üretiminde bulunmuşlardır (PUTILOVA,BALEZIN & BARANNIK,1960).

Yarım asır kadar önce inorganik korozyon geciktiricileri (nitritler, kromatlar, fosfatlar ve diğer tuzlar) suya ve elektrolitlerin nötr sulu çözeltilerine bu



ortamlardaki korozyonu önlemek için eklenmişlerdir. Bu maddelere genellikle "pasivatörler" (pasif hale getiriciler) denir. Son yıllarda sodyum nitrit ve potasyum dikromat özellikle bu amaç için kullanılmıştır.

Saf demirin çözünmesi ve pasifleşmesinde fosfat ve kromat iyonlarının etkisi araştırılmıştır (ARMSTRONG, BELL & HOLMES, 1979).

MANSFELD, KENDING ve LORENZ (1985), nötr havaya açık ortamlarda sodyum nitrit, fosforik asit ve yağ amini karışımı ve poliakrilik asit ve yağ amini karışımının inhibitör etkisini incelemişlerdir.

MAITRA ve CHAKRABORTY (1973), demirin asitteki korozyonu için S ve N içeren organik bir maddenin inhibitör etkisini araştırmışlar ve olumlu sonuç almışlardır.

BADRAN ve Ark. (1982), modifiye epoksi yağ maddeleri ile alifatik ve aromatik aminlerin demirli malzeme üzerindeki asidik ortamda inhibitör etkilerini araştırmışlardır.

Trifenil-tetrazolyumklorürün asitli ortamlarda demirin korozyonu üzerine etkisi ATEYA ve Ark. (1982), tarafından farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklığa bağlı olarak araştırılmıştır.

Aminlerin ve yağ asitlerinin demirli malzeme üzerindeki inhibitör etkileri farklı ortamlarda araştırılmıştır (SZAUER & BRANDT, 1983).

Organik inhibitör araştırmalarının yanında organik

madde içeren doğal bitkilerin ekstraktlarının inhibitör olarak kullanılması için araştırmalar yapılmaya başlanmıştır.

SALEH, ISMAIL ve EL HOSARY (1982), tarafından bazı bitkilerin kabukları, tohumları, meyva kabukları ve yapraklarının sulu ekstraktlarının, asitli ortamlarda değişik metallerin korozyona etkileri incelenmiş ve bazı bitkilerden olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Yine SALEH ve Ark. (1983), tarafından bazı bitki ekstraktlarının bazik ortamda inhibitör etkinlikleri araştırılmıştır.

ERBİL (1984), tarafından saf demirin çözünme karakteristiklerinin inhibitör derişimi ve pH'a bağlı olarak değişimleri izlenerek bazı organik maddelerin inhibitör etkileri araştırılmış ve hepsinin yüzey aktif inhibitör oldukları belirlenmiştir.

PAKDİL ve ERBİL (1986), tarafından bazı doğal bitki ekstraktlarının saf demirin asitli ortamlardaki korozyonu üzerindeki inhibitör etkisi araştırılmış ve zayıf inhibitör etkisi gösterdiği saptanmıştır.

### 3.MATERYAL VE METOT

#### 3.1.Materyal

Deneyler saf demir (%99.995) elektrotlar ile yapılmıştır. Elektrotlar 1.13 cm çapında demir çubuktan 3.0 cm boyunda kesilip yüzeyindeki kirlilikler organik çözücülerle (karbontetraklorür, aseton) giderilmiş ve bakır çubukla elektriksel bağlantı sağlanmıştır. Çözelti etkisine bırakılacak alan dışında diğer yüzeyler oto boyası ile boyanmıştır. Elektrotun açık kalan yüzeyi her deneyden önce 800 numara zımpara kağıdı ile parlatılmıştır. Karşı elektrot olarak yüzeyi yaklaşık 1 cm<sup>2</sup> olan platin levha, referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (Tacussel type C4 n 345634) kullanılmıştır.

Ağırlık azalmasında kullanılacak demir plakalar 2\*5 cm boyutlarında kesilerek hazırlanmıştır. Yüzeyindeki kirlilikler %5 lik oksalik asit ve %5 lik sitrik asit çözeltileriyle temizlendikten sonra organik çözücülerle tekrar temizlenmiştir. Kurutulduktan sonra ağırlıklarını saptanmış ve çözelti içine konulmuştur.

Deneylerde destek elektrolit olarak 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck) kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değeri H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck) ve NaOH (Merck) kullanılarak pH-metre (Schott-Mainz,C6811) ile istenilen pH'a ayarlanmıştır.

İnhibitör etkisi araştırılacak bitki ekstraktlarının elde edilmesi için; bitkiler önce ince talaş haline getirilip etüvde (105° C) yaklaşık 1 saat bekletildikten

sonra 15 g tartılmış ve 80-90°C sabit sıcaklıktaki 1 lt suda 2 saat süreyle bekletilmişlerdir. Eksilen su tamamlanarak sıcaklıkla birlikte su miktarının da sabit kalması sağlanmıştır. Tüm bitki ekstraktlarının elde edilmesinde aynı işlem uygulanmıştır.

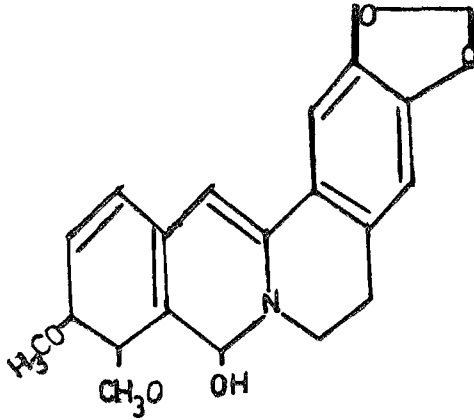
### 3.1.1. İnhibitör Olarak Kullanılan Doğal Bitkilerin Özellikleri

Bu çalışmada karamuk kökü, meşe palamutu, kök boyası, üzerlik otu ve alkanna kullanılmıştır.

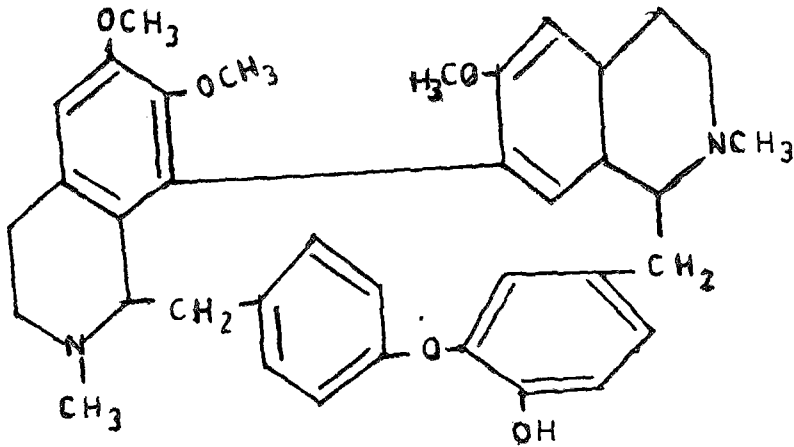
#### a) Karamuk kökü (*Berberis vulgaris* L.)

Anadolu dağlarında çok yayılmış bir türdür (Muğla, Isparta, Burdur, Ankara, Kayseri, Sivas ve Adana Torosları). Kök ve yapraklarından birçok alkaloid (berberin, oxyacanthin, palmatin, yatrorrhizin, colombamin ve berbamine) elde edilebilir. Bunlardan başka reçineli bileşikler ve musilaj taşımaktadır (BAYTOP, 1963; WEAST, 1978-1979).

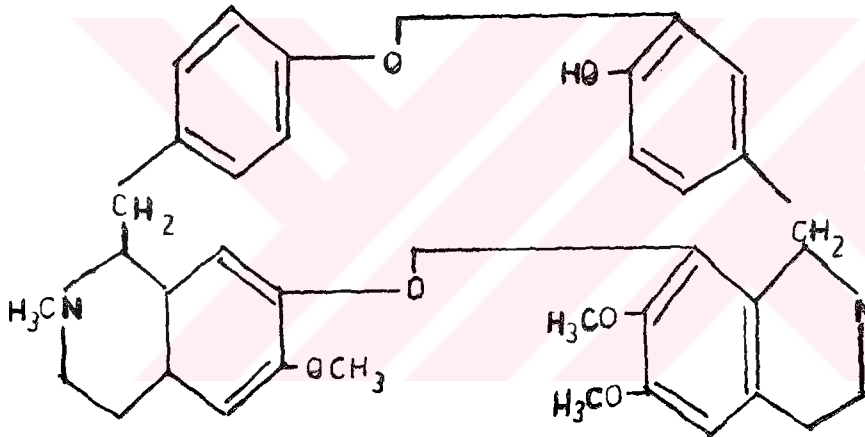
Berberin: Suda çözünür.



Oxyacanthin: Suda çözünmez.



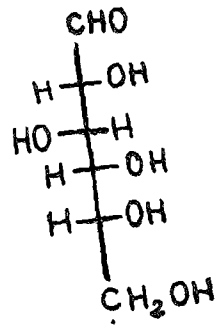
Berbamine: suda kısmen çözünür.



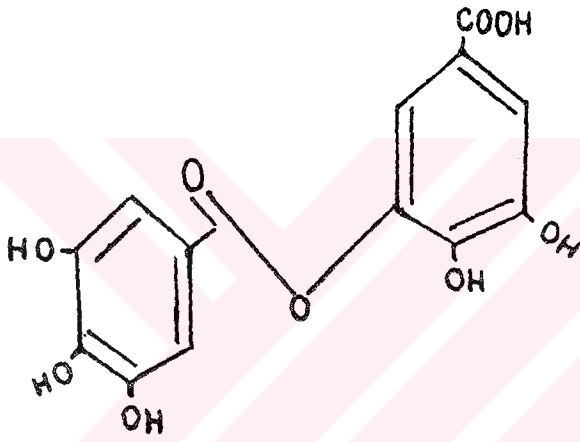
b) Meşe palamutu (*Quercus cerris* L.)

Palamut Doğu Akdeniz bitkisi olup, Türkiye'nin Karadeniz bölgesi hariç her bölgesinde görülür. Palamut meşesinin yapısında bulunan tanen hidrolize olabilen tanen tipinde yani gallik tanendir. Palamut meşesi taneninin dikkatli hidrolüzi sonunda glikoz yanında gallik, digallik ve ellagik asitler elde edilir (BAYTOP, 1963; WEAST, 1978-1979).

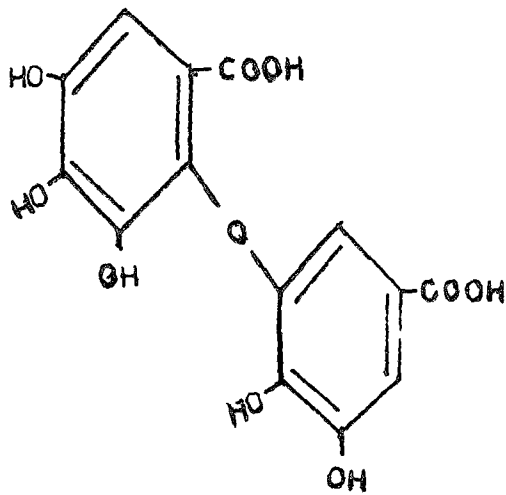
Glikoz:Suda çözünür.



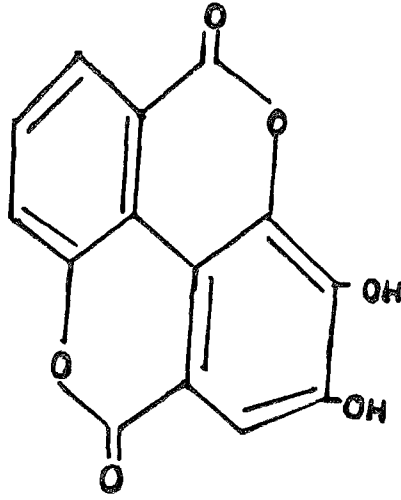
Gallik asit:Sıcak suda çok fazla çözünür.



Digallik asit:Suda çözünmez.



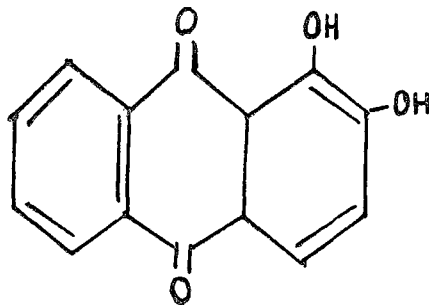
Ellagik asit:Suda kısmen çözünür.



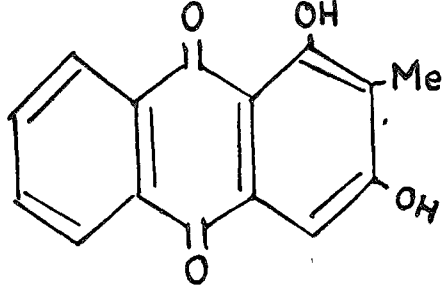
c) Kök boyası (Rubia tinctorum)

Yabani bitki olarak Anadolu'nun her tarafına yayılmıştır. Özellikle Batı Anadolu, Güneybatı Anadolu ve Güney Anadolu'da bulunmaktadır. Kök boyada hidroliz sonunda (rubiaz fermenti tesiriyle) boya maddeleri veren üç glikozit (ruberythrik asit, rubiadin ve purpurin) vardır. Bu glikozitler hidroliz sonunda sırasıyla birer boya maddesi olan alizarin (1-2 dioksi antrakinon), rubiadin (metil purporoxanthin) ve purpurin (1,2,4 trioksi-antrakinon) verirler (BAYTOP,1963;WEAST,1978-1979).

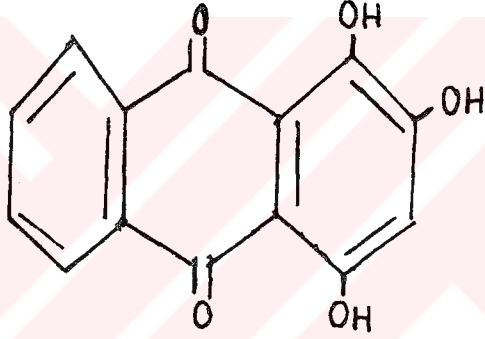
Alizarin:Suda kısmen çözünür.



Rubiadin:



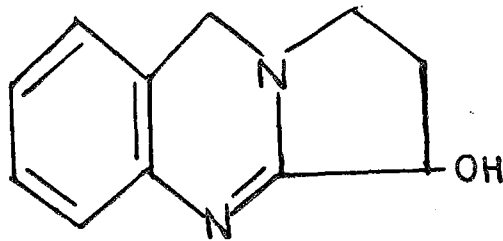
Purpurin: Sıcak suda kısmen çözünür.



d) Üzerlik otu (Peganum harmala)

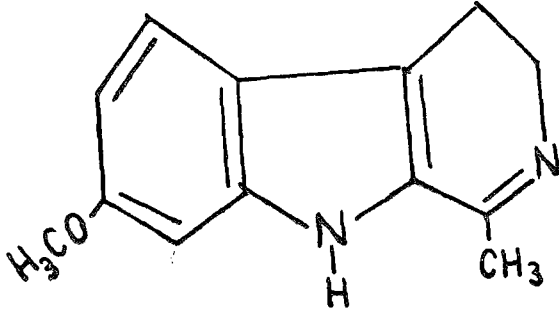
Yurdumuzda İstanbul civarı ve Orta Anadolu'da yetişir. Tohum ve köklerinde birbirine yakın bünyede olan harmalin, harmin, harmalol ve peganin (vasicin) isimli alkaloitler bulunmaktadır (BAYTOP, 1963; WEAST, 1978-1979).

Vasicin: Suda kısmen çözünür.

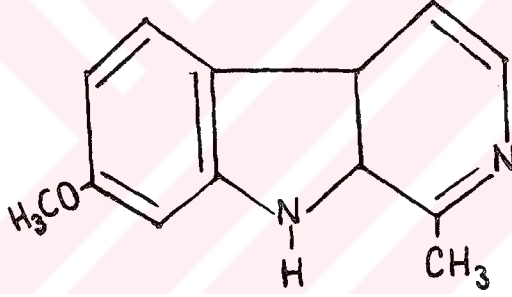




Harmalin: Suda kısmen çözünür.



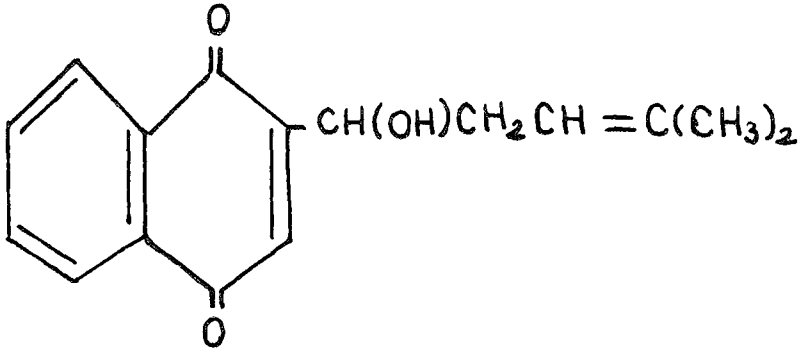
Harmin: Suda kısmen çözünür.



e) Hava-cıva otu (*Alkanna tinctoria*)

Alkanna halk arasında hava-cıva otu olarak bilinir. Bitki otsu yaprakları sık tüylüdür. Yurdumuzda Kocaeli, Manisa, Muğla, Antalya, Adana, Mersin, ve Harput havalisinde yetişmektedir. Kökün kabuk kısmında kırmızı bir boya maddesi olan alkannin ile az miktarda alkannan ve mum bulunmaktadır (BAYTOP, 1963; WEAST, 1978-1979).

Alkannin:Suda çözünmez.



### 3.2. Metot

#### 3.2.1. Ağırlık Azalması Tayini İçin Yapılan Deneyler

Ağırlık azalması tayini için kullanılacak demir plakalar materyal bölümünde belirtildiği gibi hazırlanmıştır.

İnhibitör etkinliği araştırılacak bitki ekstraktları ile pH 3,5 ve 7 de "0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 100 ml/L ekstrakt", pH 3, 5,7,9 ve 11 de "0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 200 ml/L ekstrakt" çözeltileri içinde çalışılan tüm pH'larda sadece 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde de deneyler yapılmıştır. Her behere 8 tane plaka yerleştirilmiş ve örnekler 30 günlük aralarla ikişer ikişer çıkarılıp bölüm 3.1 de belirtildiği gibi temizlenip kurutulmuş ve ağırlık azalmaları saptanmıştır.

Elde edilen sonuçlar mdd cinsinden bölüm 4 de verilmiştir. Sonuçlar zamana karşı grafiğe geçirilmiştir.

#### 3.2.2. Polarizasyon Direnci Yöntemi İle Korozyon Hızının Saptanması

Deneylerde kullanılan polarizasyon direnci metodu ile korozyon hızı ölçmelerinin çeşitli uygulama teknikleri vardır. Korozyon hızını hesaplamak için çizilen akım-potansiyel eğrileri galvanostatik veya potansiyostatik metotla elde edilir.

Elektrot potansiyeli kontrol edilerek elektroliz akımının değişiminin gözlenmesine potansiyostatik metot denir.

Elektroliz akımının kontrol edilip potansiyel değişiminin izlenmeside galvanostatik metottur.

Potansiyeli ya da akımı kontrollu olarak belirli hızlarda değiştirmek ve diğerinin değişimini izlemek olanaklı olduğu gibi, akım-potansiyel eğrilerini otomatik kaydediciler yardımıyla da elde etmekte olanaklıdır.

Akım-potansiyel eğrilerini elde etmek için şekil 4 te görülen düzenek kullanılmaktadır. Düzenek elektroliz devresi ile incelenecek elektrodun potansiyelini ölçmeye yarayan bir potansiyometre devresinden meydana gelmiştir.

Deneylerde biri karşılaştırma (kalomel) elektrodu olan üç elektrot tekniği ile galvanostatik yöntem uygulanmıştır.

Deney elektrodu ile referans elektrot arasında ilk ölçülen potansiyel korozyon potansiyelidir. Akım kaynağından değişken bir direnç yardımıyla deney elektrotu ile karşı elektrot arasına belirli akımlar uygulanır ve her akım uygulamasından sonra potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan miktarı kaydedilir. Korozyon

potansiyeli sıfır noktası kabul edilerek iki yada üç nokta daha belirlenirse (yaklaşık 10 mV aralığında) hepsinden geçen ortalama bir doğru çizilerek eğim hesaplanır. Aynı işlem hem anodik hem katodik yöne uygulanır. Hesaplanan eğimden polarizasyon direnci belirlenir (Şekil 6).

Ancak endüstride kullanılan metallerin çoğunun korozyon potansiyelleri hidrojen veya kalomel elektrot gibi karşılaştırma elektrotlarına karşı yaklaşık 500 mV gibi bir büyüklükte olduğundan, bu potansiyelden başlayarak yaklaşık 10 mV'a kadar değişmeyi duyarlılıkla ölçmek olanaklı olmadığından, potansiyel okunan devreye birde potansiyometre devresi ekleyerek potansiyel sıfırlaması yapılır (Şekil 4 te görüldüğü gibi).

Polarizasyon direnci belirlendikten sonra (1.44) bağıntısından yararlanılarak korozyon akımı bulunur.

Son yıllarda yapılan yayınlarda korozyon akımının hesaplanabileceği yeni yöntemler ileri sürülmüştür. Bu yöntemler üç nokta metodu, dört nokta metodu ve lineer en küçük kareler metodudur (BARNATT & DONALDSON, 1983; JANKOWSKI & JUCHNIEWICZ, 1980).

Barnatt ve Donaldson tarafından tanımlanan üç nokta metodunda akım ölçmeleri birbiriyle ilişkili üç potansiyelle tanımlanır, iki anodik ve bir katodik potansiyel, herbiri  $\Delta E$ ,  $2\Delta E$  ve  $-2\Delta E$  gibi.

Dört nokta metodunda ise akım ölçmeleri dört akım değerinde potansiyel değişimleri ile belirlenir.  $\Delta E$ ,  $2\Delta E$

(anodik polarizasyon) ve  $-\Delta E, -2\Delta E$  (katodik polarizasyon). Bu akım değerlerinden yararlanarak korozyon akımı, B sabiti, anodik ve katodik Tafel eğimleri hesaplanabilmektedir.

Deneyler:

İnhibitör etkinliği pH'ı 3,5,7,9 ve 11 olan 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +200 ml/L inhibitör içeren ortamlarda şekil 4 te görülen düzeneğe hazırlanarak polarizasyon direnci yöntemine göre saptanmaya çalışılmıştır.

Deney düzeneği hazırlandıktan sonra her inhibitör ve her pH için ölçmeler 104 saat süresince belirli aralıklarla tekrarlanmıştır.

Lugin kapileri deney elektrodunun boyanmamış yüzüne 1-2 mm yakınına kadar getirilmiştir (IR düşmesine engel olmak için).

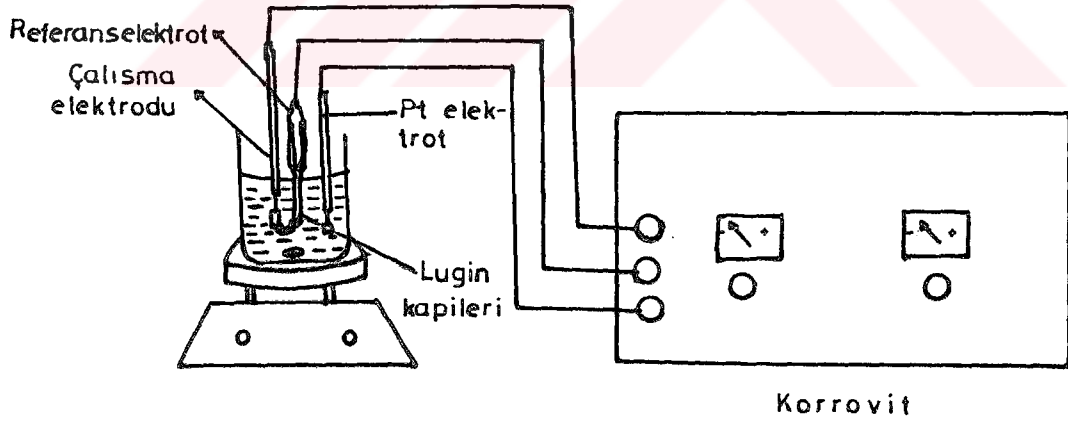
Çözelti manyetik karıştırıcı (Magnetic-Mix, TEKMAS, AS) yardımıyla karıştırılmıştır.

Elektrotlar şekil 4 de görüldüğü gibi düzeneğe bağlanmış korozyon potansiyeli okunduktan sonra zıt yönde uygulanan bir gerilimle korozyon potansiyelinin sifıra ayarlanması potansiyometre yardımıyla yapılmıştır. Ayarlama yapıldıktan sonra devreye belirli akımlar uygulanarak (5-10-20-30 mA), akımlara karşılık gelen potansiyel değişimleri saptanmaya çalışılmıştır. Akımlar hem anodik yönde hemde katodik yönde uygulanmıştır.

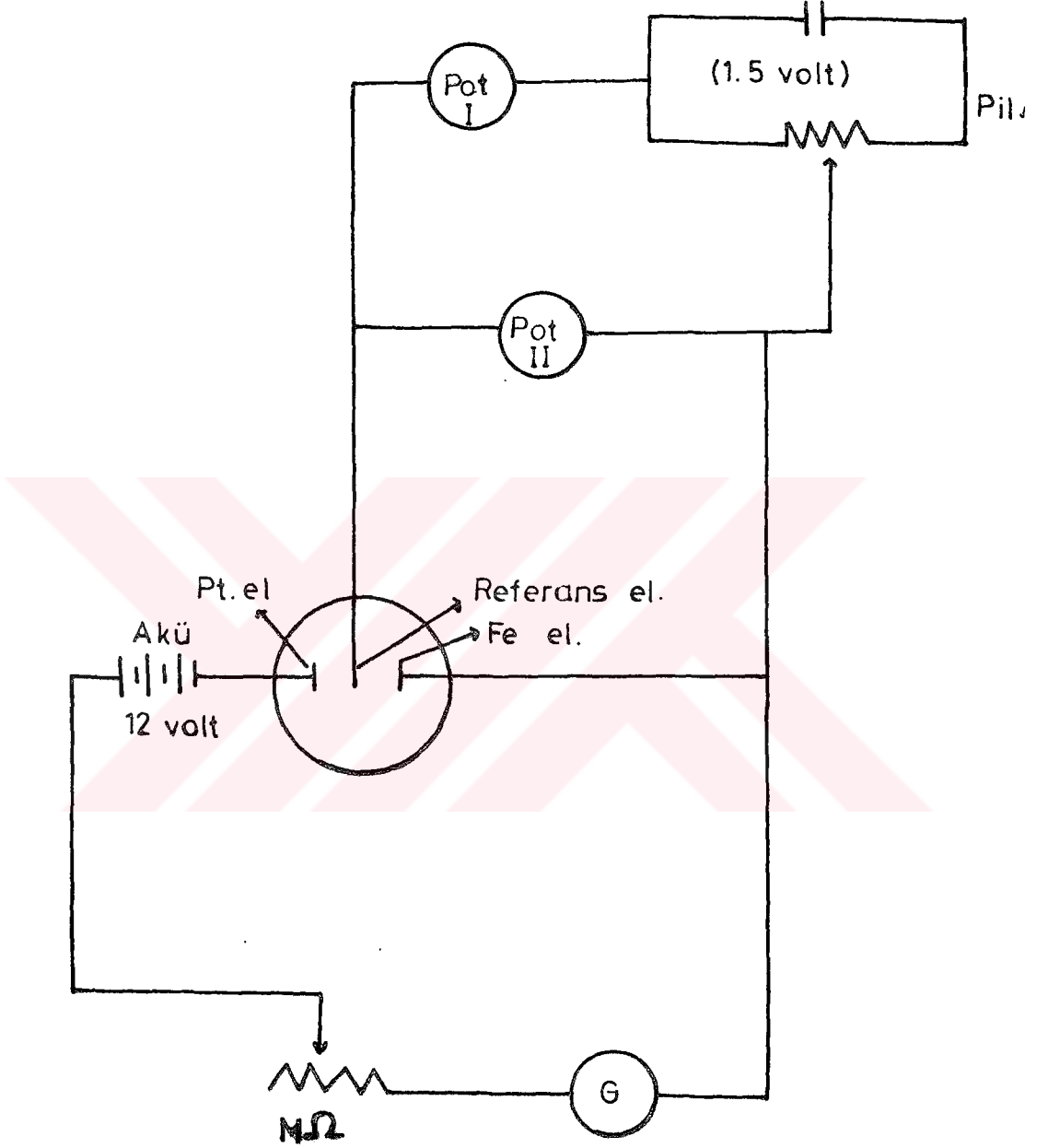
Deneylerin bir kısmı şekil 4 te görülen düzeneğin geliştirilmiş bir modeli olan Korrovit (Tacussel seri 2C

no:58847) ile de yapılmıştır. Bu deneyler için kullanılan düzenek şekil 5'te görüldüğü gibidir.

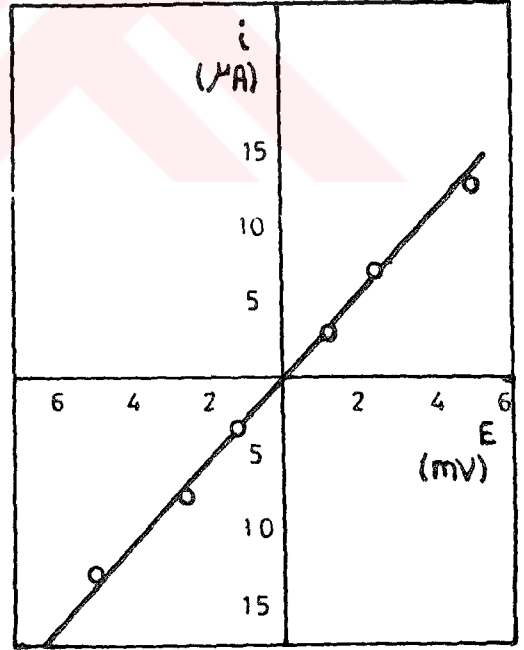
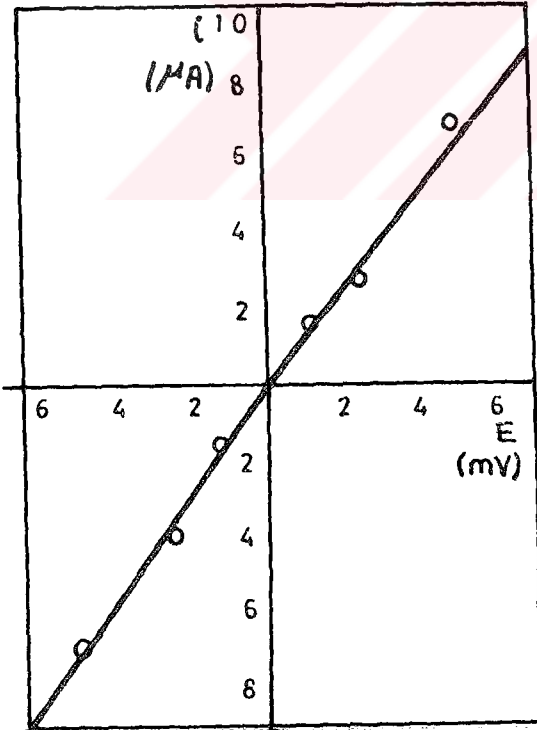
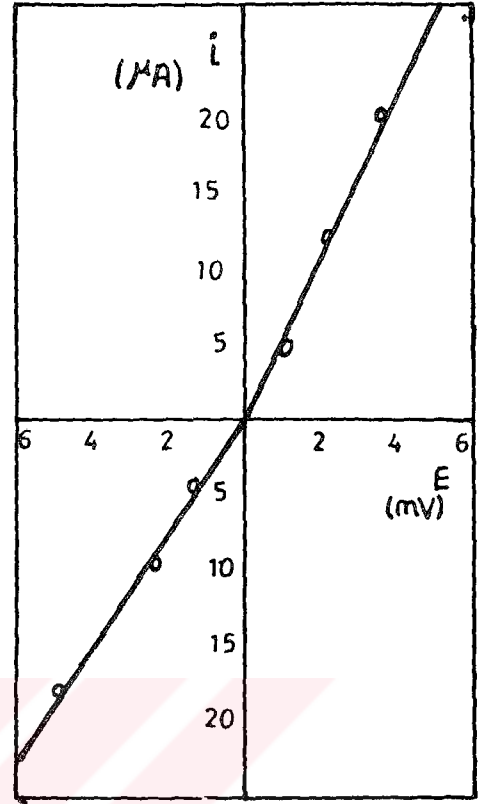
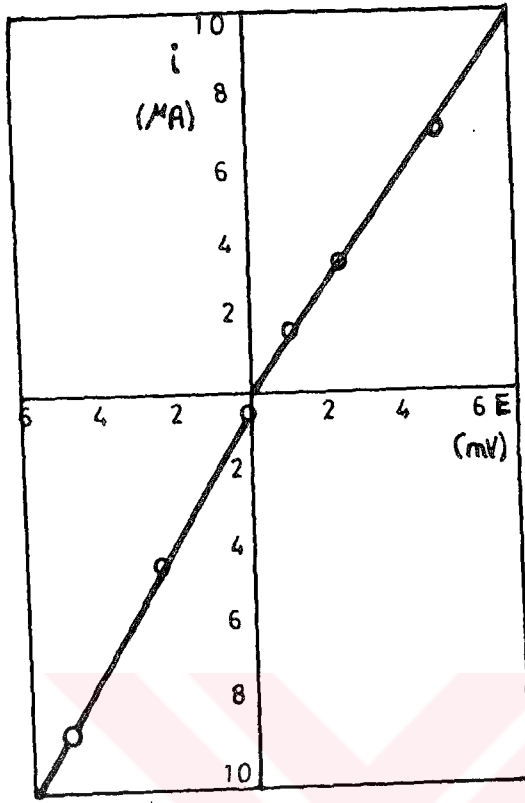
Referans elektrodu ile deney elektrotu arasındaki potansiyel farkı Korrovit yardımıyla ölçüldükten sonra bu potansiyel ters yönde uygulanarak devreden geçen akım büyüklüğü sıfırlanmıştır. Daha sonra değişik potansiyeller (1.25;2.5;5 ve 12.5 mV) uygulanmış ve bu potansiyellere karşılık geçen akım değerleri saptanmıştır. Potansiyeller hem anodik hem katodik yönde uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre akım-potansiyel grafikleri çizilmiş ve eğimden polarizasyon dirençleri saptanmıştır (Şekil 6).



Şekil 5. Deney düzeneği



Şekil 4. Deney Düzenegi Devre Şeması



Şekil 6 Deneysel Olarak Elde Edilen Akım-potansiyel

Eğrileri



#### 4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

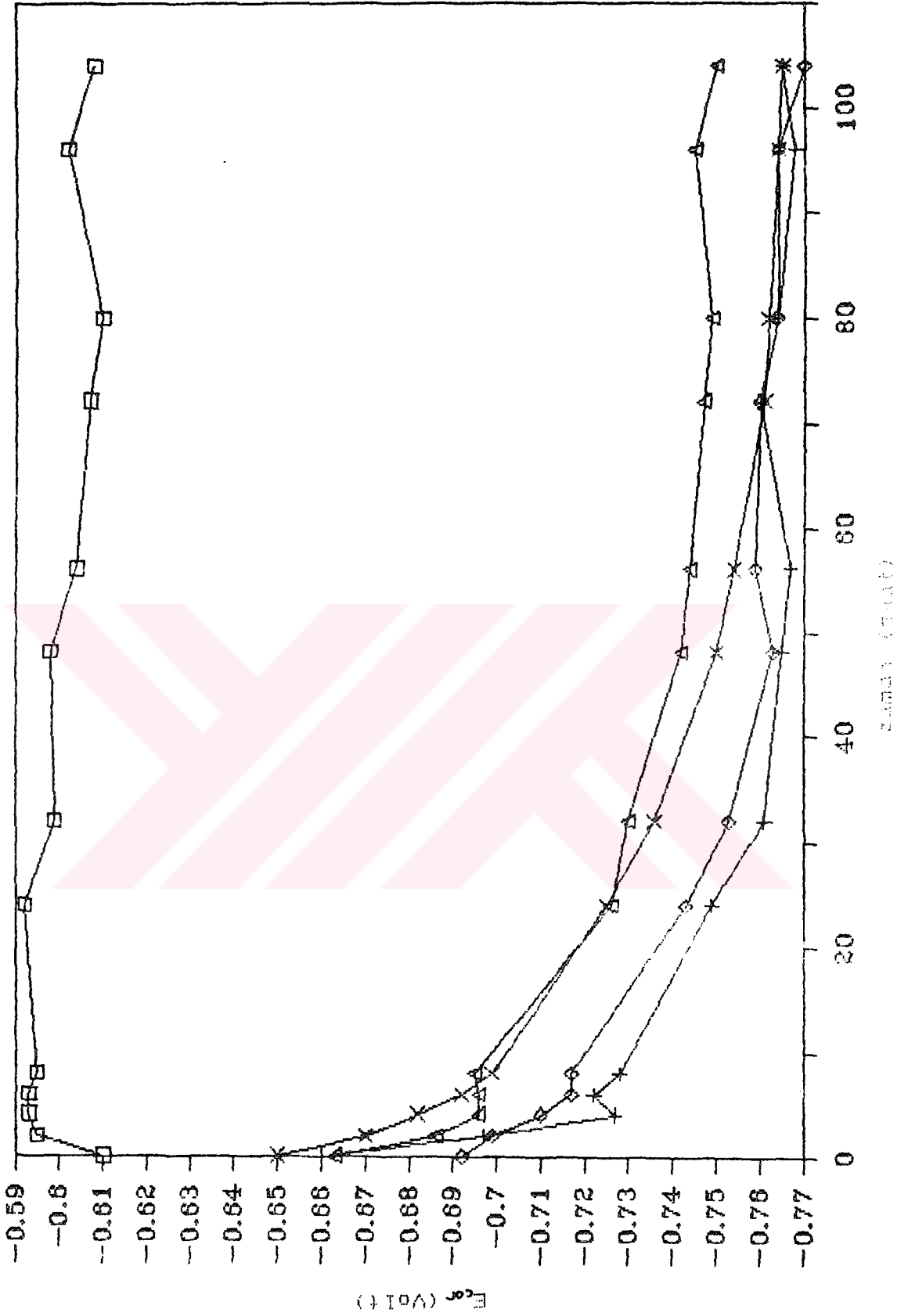
##### 4.1.Korozyon Potansiyellerinin İncelenmesi

Korozyon potansiyellerinin pH:3, 5, 7, 9 ve 11 de inhibitörsüz olarak pH'la değişimleri şekil 7'de, inhibitör türüne ve pH'a bağlı olarak zamanla değişimleri de sırasıyla şekil 8,9,10,11 ve 12 de gösterilmiştir.

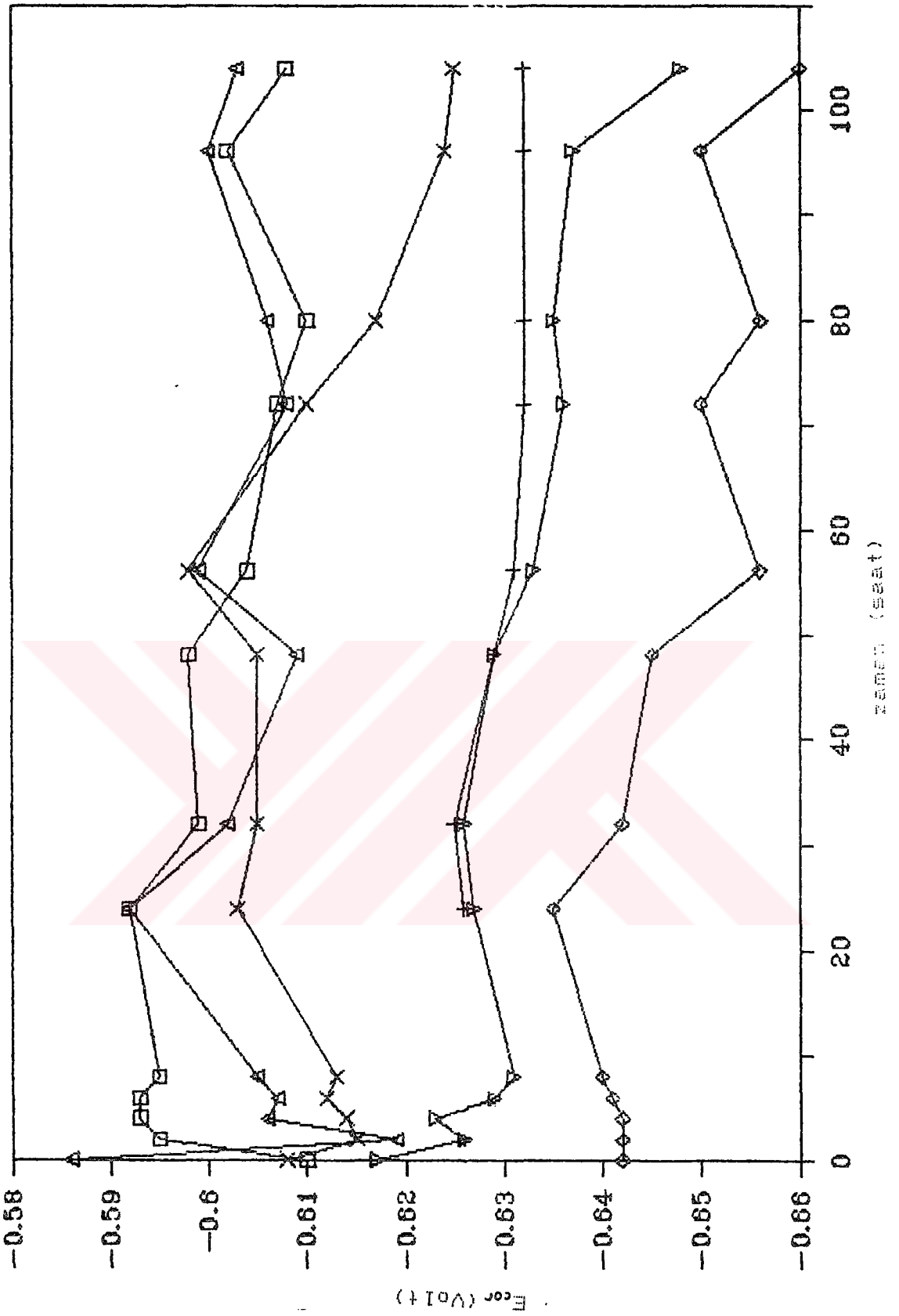
Şekil 7 den görüldüğü gibi pH:3 te 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içinde ölçülen korozyon potansiyelleri zamanla fazla değişmemiştir. pH:5,7,9 ve 11 de ise korozyon potansiyelleri zamana bağlı olarak daha negatif değerlere kaymıştır. Bu pH'larda korozyon potansiyellerinin zamanla değişimleri elektrot yüzeyinde oluşan oksit tabakasından kaynaklanıyor olmalıdır.

Morsi ve Ark. (1980) tarafından sulu çözeltilerde demirin korozyonu üzerinde oksijenin inhibitör etkisi araştırılmış ve korozyon potansiyellerinin zamanla daha negatif potansiyellere kaydığı gözlenmiş ve oksit tabakasının maksimum etkinliğine 12 saatten sonra ulaşıldığı saptanmıştır.

Üzerlik(x) bitkisi ile kök boyasının( $\Delta$ ), pH:3 de inhibitörsüz ortamdaki korozyon potansiyelini etkin olarak değiştirmedigi gözlenmiştir (Şekil 8). Alkanna( $\nabla$ ), meşe palamutu( $\diamond$ ) ve karamuk kökü(+) bitkilerinin ekstraktları korozyon potansiyellerini daha negatif değerlere kaydırmıştır. Genellikle organik kökenli maddeler katodik inhibitör etkisi gösterirler ve korozyon potansiyelini daha negatif değerlere kaydırırlar (WRANGLER,1972).



Şekil 7 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH: 3(□), 5(+), 7(◇), 9(△), 11(x),  
Korozyon Potansiyelinin Zamanla Değişimi

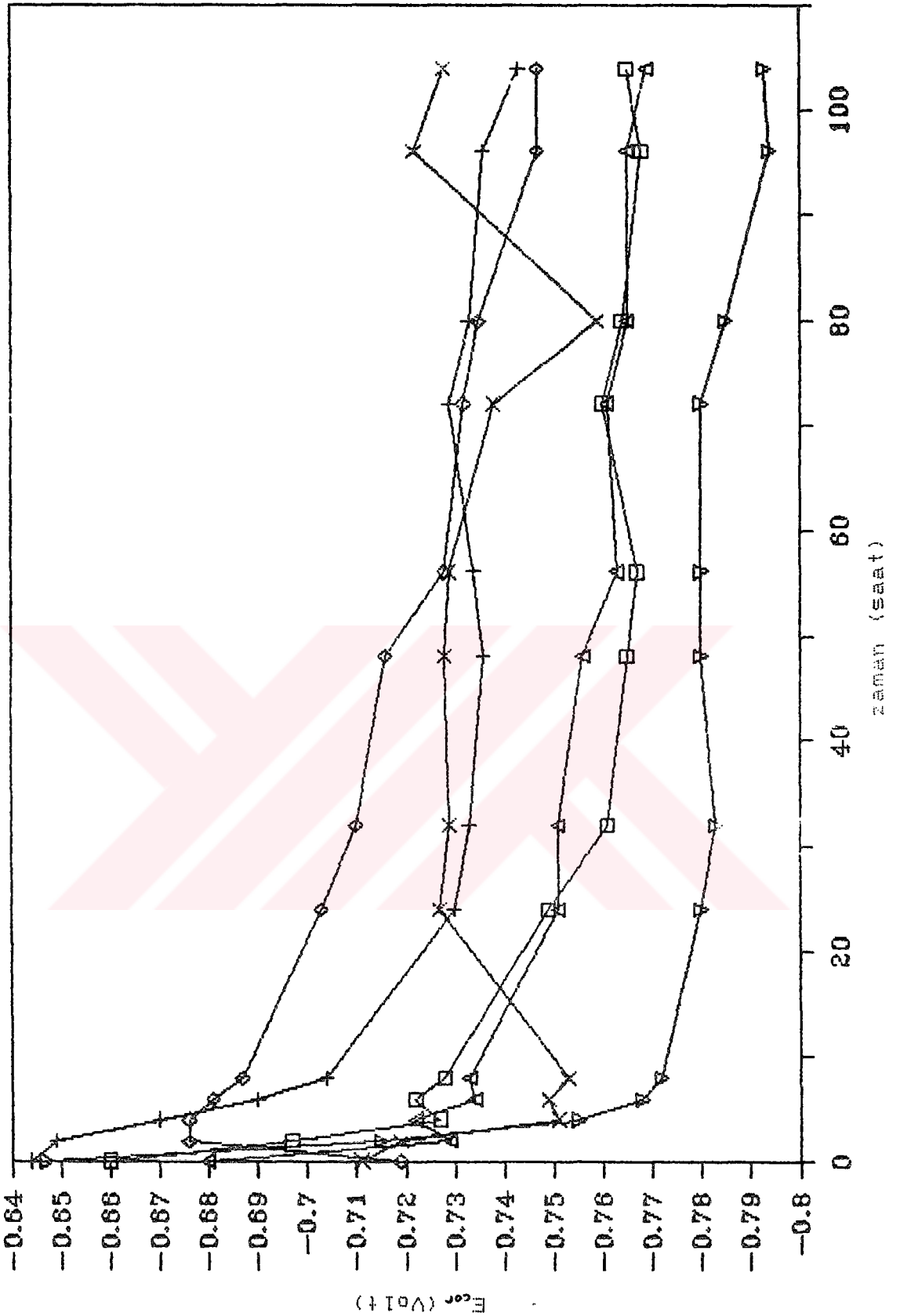


Şekil 8 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +200 ml/L inh.pH:3, (□): inhibitörsüz  
 (+): K.Kökü, (◇): M.P., (△): K.Boya, (x): Üzerlik, (▽): Alk.  
 Korozyon Potansiyelinin Zamanla Değişimi

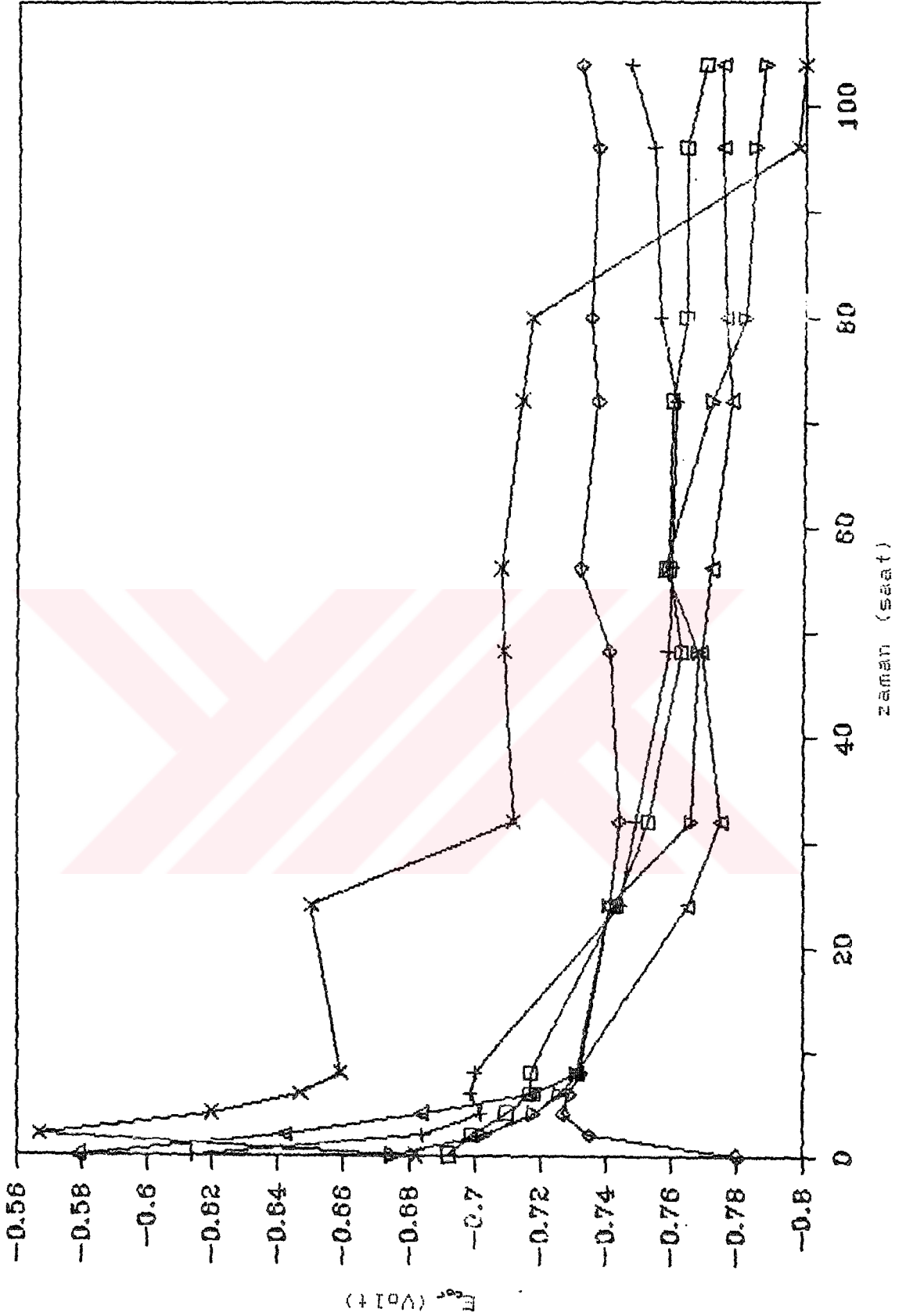
İnhibitör etkisi incelenen maddelerden alkanna, meşe palamutu ve karamuk kökünün benzer etkiyi gösterdikleri görülmektedir. Aynı maddeler pH=5 de korozyon potansiyelini 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içindeki değerlerine göre 50 mV'luk bir potansiyel aralığında değiştirmiş, ancak pozitif yada negatif yönde önemli bir değişim saptanamamıştır (Şekil 9).

Şekil 9 incelendiğinde alkanna dışında inhibitörlerin (karamuk kökü, meşe palamutu, kök boya ve üzerlik) korozyon potansiyelini inhibitörsüz ortamdaki ölçülen korozyon potansiyelinden daha pozitif değerlere kaydırıldığı görülmektedir. Söz konusu maddeler büyük olasılıkla yüzeyde adsorblanarak oksit oluşumunu geciktirmektedirler. Alkannanın etkisi diğerlerinden biraz daha farklıdır ve muhtemelen pas oluşumunu büyük oranda önleyememekte ve gözlenen etki pas+alkannanın ortak etkisidir. pH:7'de de etkilerin benzer olduğu şekil 10 un incelenmesinden anlaşılmaktadır.

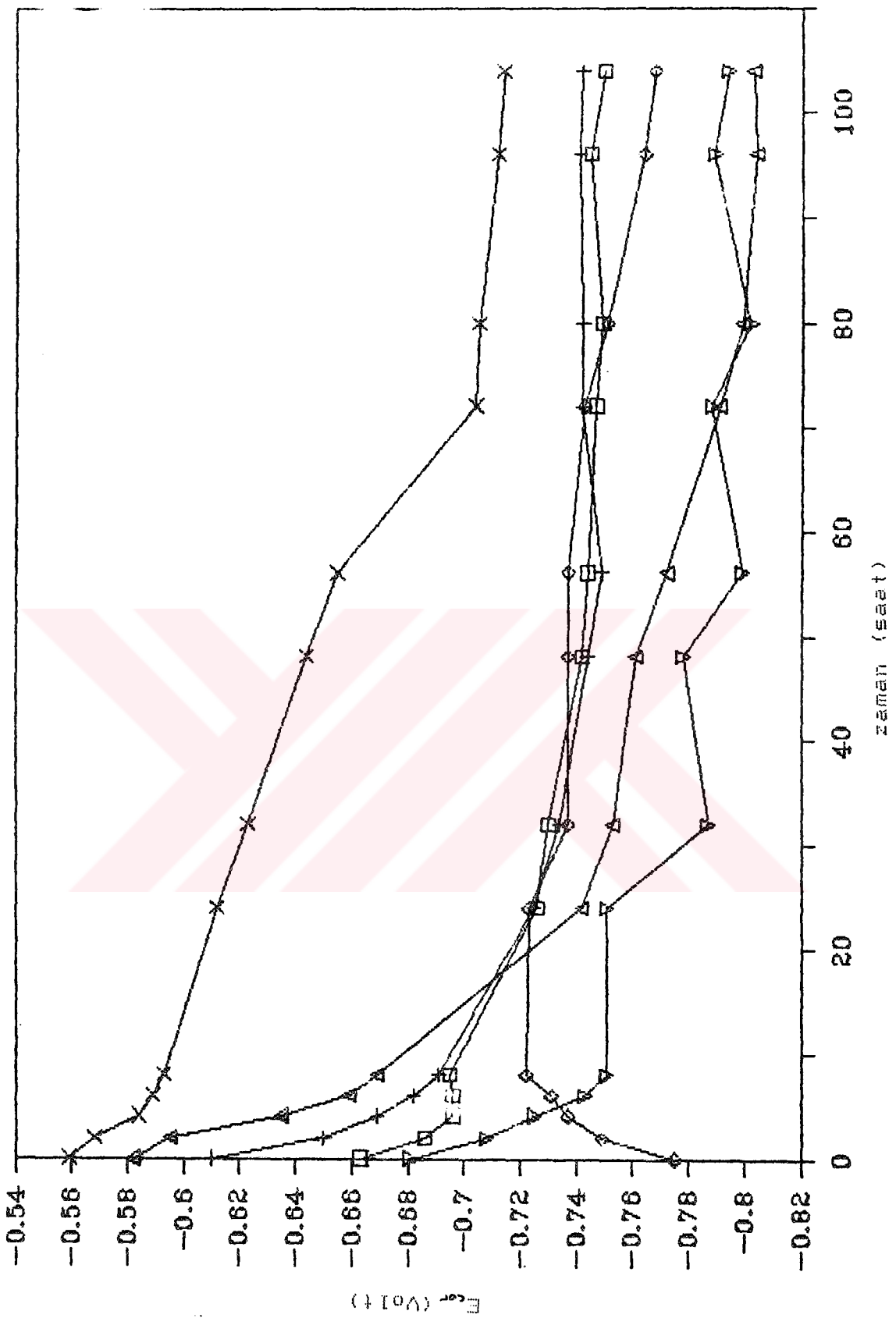
pH:9 için elde edilen ve şekil 11 de gösterilen  $E_{\text{corr}}$ -t değişimlerine göre, üzerlik(x) korozyon potansiyelini diğerlerine göre daha pozitif değerlere kaydirmiştir. Karamuk kökü(+) ve meşe palamutu(◇), korozyon potansiyelini inhibitörsüz koşullara göre fazla değiştirmemiş, kök boyası(Δ) ve alkanna(▽) ise korozyon potansiyellerini zamana bağlı olarak negatif değerlere kaydirmiştir.



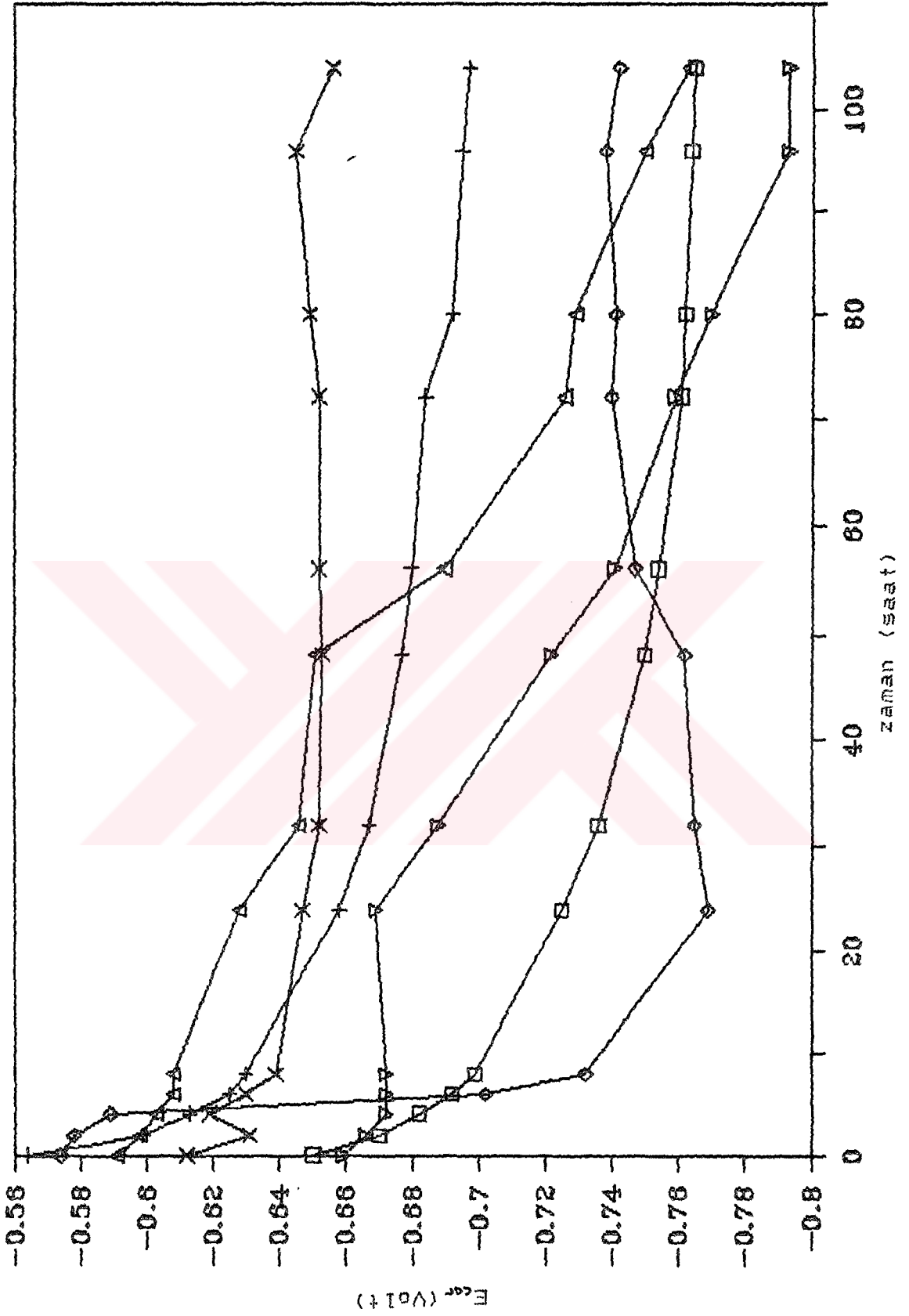
Şekil 9 Fe/0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +200 ml/L inh.pH=5, (□): inhibitörsüz  
 (+): K.Kökü, (◇): M.P., (△): K.Boya, (x): Üzerlik, (▽): Alk.  
 Korozyon Potansiyelinin Zamanla Değişimi



Şekil 10 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+200 ml/L inh.pH:7. (□): inhibitörsüz  
 (+): K.Kökü, (◇): M.F., (Δ): K.Boya, (x): Üzerlik, (▽): Alk.  
 Korozyon Potansiyelinin Zamanla Değişimi



Şekil 11 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +200 ml/L inh. pH:9. (□): inhibitörsüz  
 (+): K.Kökü, (◊): M.P., (Δ): K.Boya, (x): Üzerlik, (◀): Alk.  
 Korozyon Potansiyelinin Zamanla Değişimi



Şekil 12 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+200 ml/L inh.pH:11,(◊):inhibitörsüz  
 (+):K.Kökü, (◊):M.F., (Δ):K.Boya, (x):Üzerlik, (▽):Alk.  
 Korozyon Potansiyelinin Zamanla Değişimi



Meşe palamutu ve karamuk kökünün yüzeydeki oksit tabakasının üzerinde fazla etkin olmadığı, üzerlikin ise yüzeydeki oksit tabakasını bozarak korozyonu hızlandırdığı, alkanna ve kök boyasının yüzeydeki oksit tabakasıyla birlikte karma bir etki gösterdiği sanılmaktadır.

Şekil 12 pH:11 de korozyon potansiyellerinin inhibitör türüne ve zamana bağlı olarak değişimini göstermektedir. Meşe palamutu(◇) ve alkanna(▽) hariç diğer bitkiler korozyon potansiyellerini daha pozitif değerlere kaydırmıştır. Bu değerlere göre başlangıç aşamasında bu maddeler muhtemelen sadece oksit oluşumunun başlamasını geciktirmekte daha sonra ise hiç etkin olmamaktadırlar.

Korozyon potansiyellerinin zamanla değişimlerine toplu olarak bakıldığında (şekil 7-12), incelenen maddeler zayıf asitli pH bölgesinde yüzeyde zayıf oranda adsorblanmakta ve muhtemelen katodik polarizasyonla korozyonu yavaşlatmaktadırlar. pH'ın yükselmesi ile bu etki pasla birlikte paylaşılmakta ama daha yüksek pH'larda bu maddelerin hiç bir etkisi olmaksızın yüzeydeki polarizasyonu sadece oksit tabakası üstlenmektedir.

#### 4.2.Polarizasyon Dirençlerinin Değişimlerinin İncelenmesi

Polarizasyon dirençlerinin hesaplanması için akım-potansiyel grafikleri çizilmiş, eğimlerinden polarizasyon dirençlerinin tersi hesaplanmış ve  $R_p^{-1}$ 'nin zamana karşı değişimi grafiğe geçirilmiştir.

$R_p$ 'nin zaman ve inhibitör türüne bağlı olarak değişimleri pH=3,5,7,9 ve 11 için sırasıyla şekil 14, 15, 16, 17 ve 18 de gösterilmiştir. Şekil 13 te de  $R_p$ 'nin inhibitörsüz ortamda zamana bağlı olarak pH'la değişimi verilmiştir.

Polarizasyon direnci yöntemiyle inhibitör etkinliğinin saptanmasında korozyon akımının belirlenmesi için (1.44) bağıntısı kullanılır. İnhibitör etkinlikleri belirlenirken (1.44) bağıntısında bulunan B sabiti kullanılarak korozyon akımları hesaplanmamıştır. B sabitinin çalışılan ortamlarda önemli ölçüde bir değişim göstermeyeceği varsayılarak büyük bir yaklaşımla korozyon hızının sadece  $R_p$ 'e bağlılığı ele alınmıştır. İnhibitör etkinlikleri polarizasyon dirençlerine göre belirlenmiştir.

İnhibitör etkinliğinin saptanması için kullanılan bağıntı ise şöyledir:

$$\% Z = \frac{(R_p^{-1})_o - (R_p^{-1})_{inh}}{(R_p^{-1})_o} * 100 \quad (1.47)$$

Bu bağıntıda:

Z : Etkinlik yüzdesi

$(R_p)_o$  : Ortamda inhibitör bulunmadığı koşullardaki polarizasyon direnci

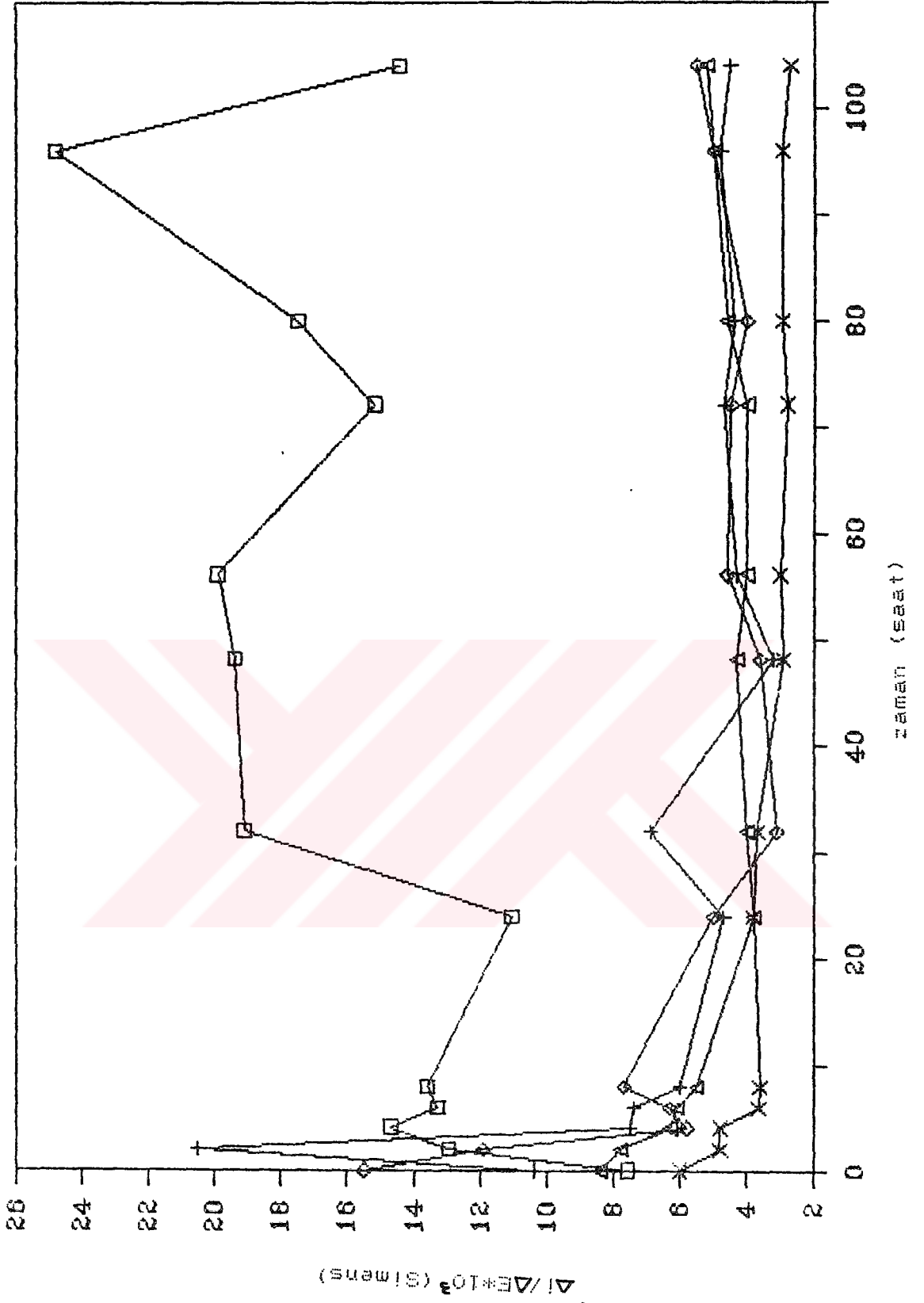
$(R_p)_{inh}$  : Ortamda inhibitör bulunduğu koşullardaki polarizasyon direnci

Şekil 13 te  $\Delta i / \Delta E$ 'nin ( $R_p$ ) pH'a bağlı olarak zamanla değişimi gösterilmiştir.

Şekil 13 ten görüldüğü gibi inhibitörsüz koşullarda 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisi içinde pH:3'te  $R_p$  değerleri zamanla kararlı hale gelmemiş sürekli salınımlar göstermiştir. pH:5, 7,9 ve 11 de muhtemelen yüzeyde oluşan oksit tabakasının etkisiyle  $R_p$  değerleri küçülmüş ve yaklaşık sabit bir değere ulaşmıştır.

Polarizasyon dirençlerinin değişimlerine göre (şekil 13), pH:3'de metal yüzeyinin çıplak olması nedeniyle polarizasyon direncinin büyümediği ve korozyonun sürdüğü anlaşılmaktadır. Oysa yüksek pH'larda oksit tabakasının da katkısıyla polarizasyon direnci büyümekte korozyon hızı yavaşlamaktadır. pH:3'de gerçekleşen zayıf adsorpsiyonun korozyonu önleyemediği ancak yüksek pH'larda oksit fazı inhibisyonu ile bir miktar etkinlik sağlanabiliyor olmalıdır. Bu sonuçlar korozyon potansiyellerinin değişimleri sırasındaki gözlemleri önemli ölçüde desteklemektedir.

pH:3'de metal yüzeyinin yeterince temiz olması nedeniyle korozyonun sürdüğü, daha yüksek pH değerlerinde ise yüzeyde oluşan oksit tabakasının korozyonu belirli ölçüde önlediği deney sonuçları ve gözlemlerle saptandıktan sonra, oksit tabakasının (pas tabakası) korozyonu ne ölçüde önleyebildiğini belirlemek üzere pH:3 'deki polarizasyon



Şekil 13 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH: 3(□), 5(+), 7(◇), 9(△), 11(x),  
Polarizasyon Direncinin Zamanla Değişimi

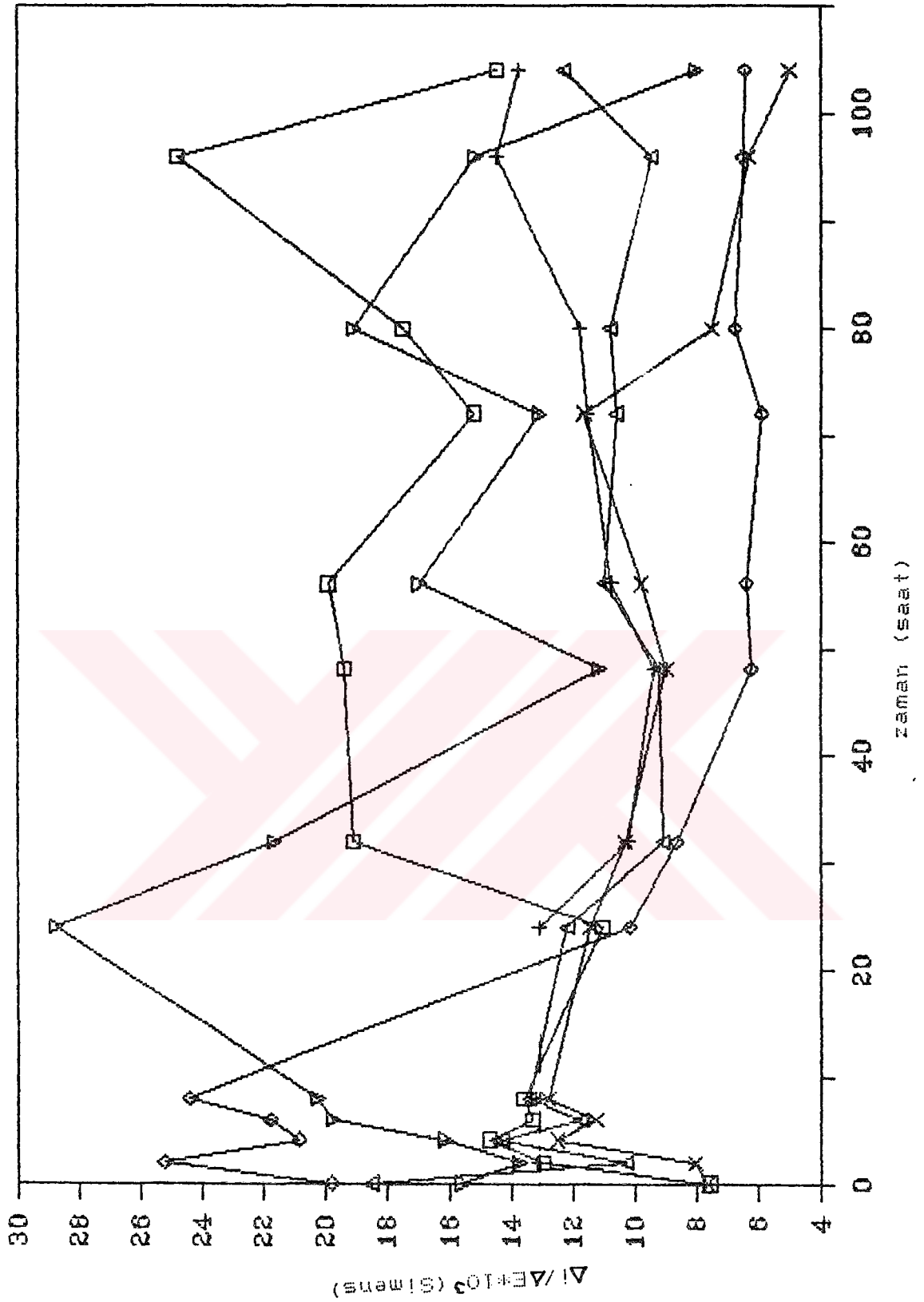
dirençleri esas alınarak daha yüksek pH'lardaki etkinlikler hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 2 de verilmiştir. Çizelge 2 den görüldüğü gibi pH'ın yükselmesi ile yüzeydeki oksit tabakası daha etkin olmaktadır.

pH	Polarizasyon D.Y	Ağırlık Azalması
5	73.45	15.85
7	75.1	18.1
9	75.3	38.5
11	82.4	31.1

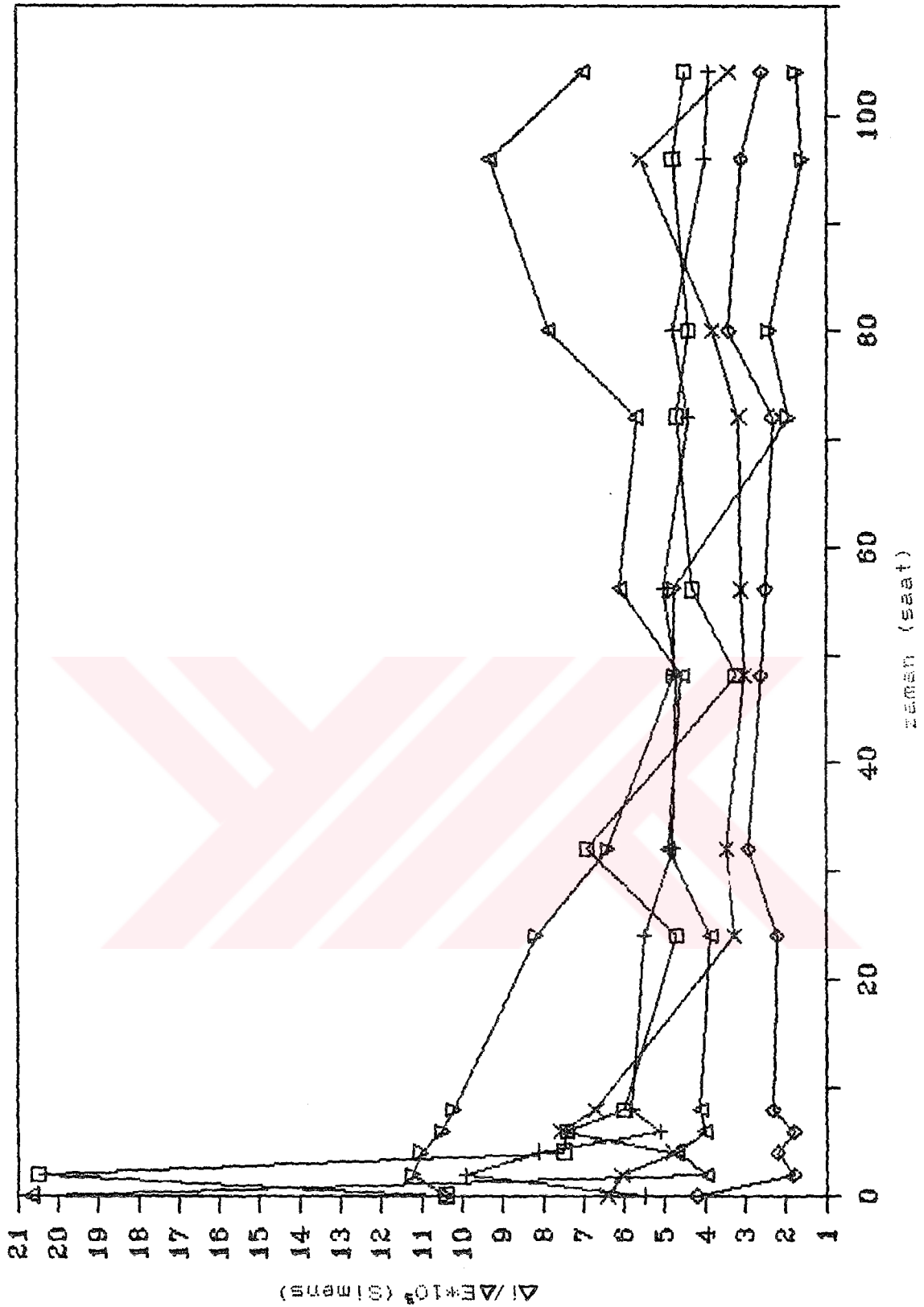
Çizelge 2: Metal yüzeyinde oluşan oksit tabakasının korozyonu önleme etkinliği (% olarak)

pH:3'de  $R_p^i$ 'nin inhibitör türüne ve zamana göre değişimi şekil 14 de gösterilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi alkannanın( $\nabla$ ) etkinliği gözlenememiştir. Diğer inhibitörler ise 24 saatten sonra  $R_p^i$  değerlerini düşürmektedir. Bu da muhtemelen meşe palamutu( $\diamond$ ), karamuk kökü(+), kök boya( $\Delta$ ) ve üzerliğin(x) yüzeyde zayıf olarak adsorblandığını ve yüzeyi kısmen kapatarak korozyonu yavaşlattığını gösterir.

Şekil 15 de pH:5 için  $R_p^i$ 'lerin zamana bağlı değişimleri görülmektedir. Kök boyası( $\Delta$ ) grafikten görüldüğü gibi  $R_p^i$  değerlerini arttırmıştır. Bu da muhtemelen kök boyasının yüzeyde oksit tabakasının oluşmasını engellediğini göstermektedir. Kullanılan diğer bitkiler [karamuk kökü(+), meşe palamutu( $\diamond$ ), üzerlik(x) ve alkanna( $\nabla$ )]  $R_p^i$  değerlerini



Şekil 14 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+200 ml/L inh.pH:3, (□): inhibitörsüz  
 (+): K.Kökü, (◇): M.F., (Δ): K.Boya, (x): Üzerlik, (▽): Alk.  
 Polarizasyon Direncinin Zamanla Değişimi



Şekil 15 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+200 ml/L inh.pH:5. (□): inhibitörsüz  
 (+): K.Kökü, (◇): M.P., (Δ): K.Boya, (x): Üzerlik, (▽): Alk.  
 Polarizasyon Direncinin Zamanla Değişimi

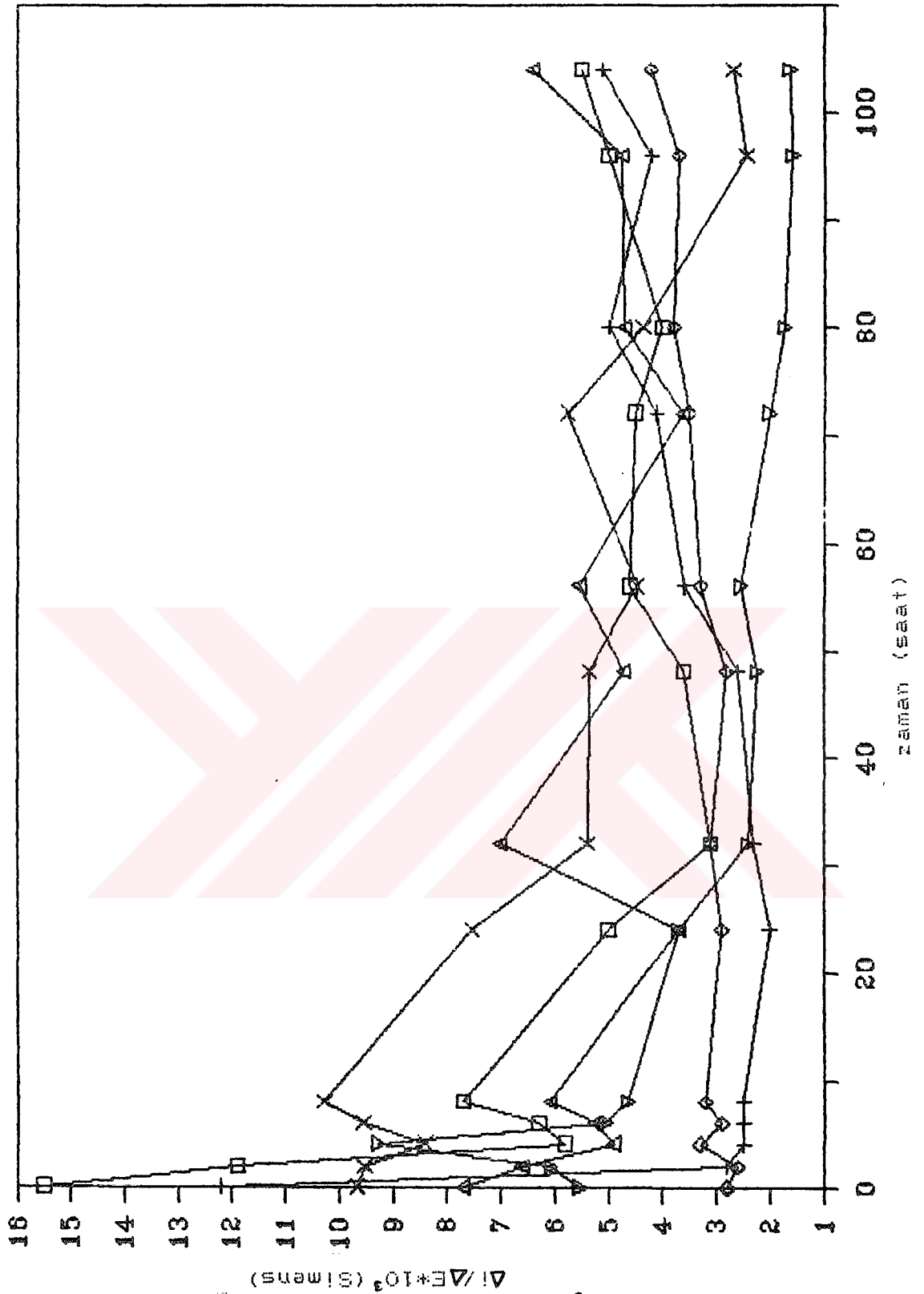
düşürmüşlerdir. Yüzeyde oluşan oksit tabakasıyla birlikte yüzeyi kapatarak korozyon hızını azaltmışlardır.

pH:7 için çizilen  $R_p^i$ -zaman grafiği şekil 16 da gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi kök boyası( $\Delta$ ) ve üzerlik(x) etkinlik göstermemişlerdir. En etkin alkanna( $\nabla$ ) olmak üzere meşe palamutu( $\diamond$ ) ve karamuk kökü(+) kısmen etkinlik göstermişlerdir. Yüzeyde oluşan oksit tabakasıyla birlikte adsorblanarak oksit tabakasının etkinliğini arttırdığı sanılmaktadır.

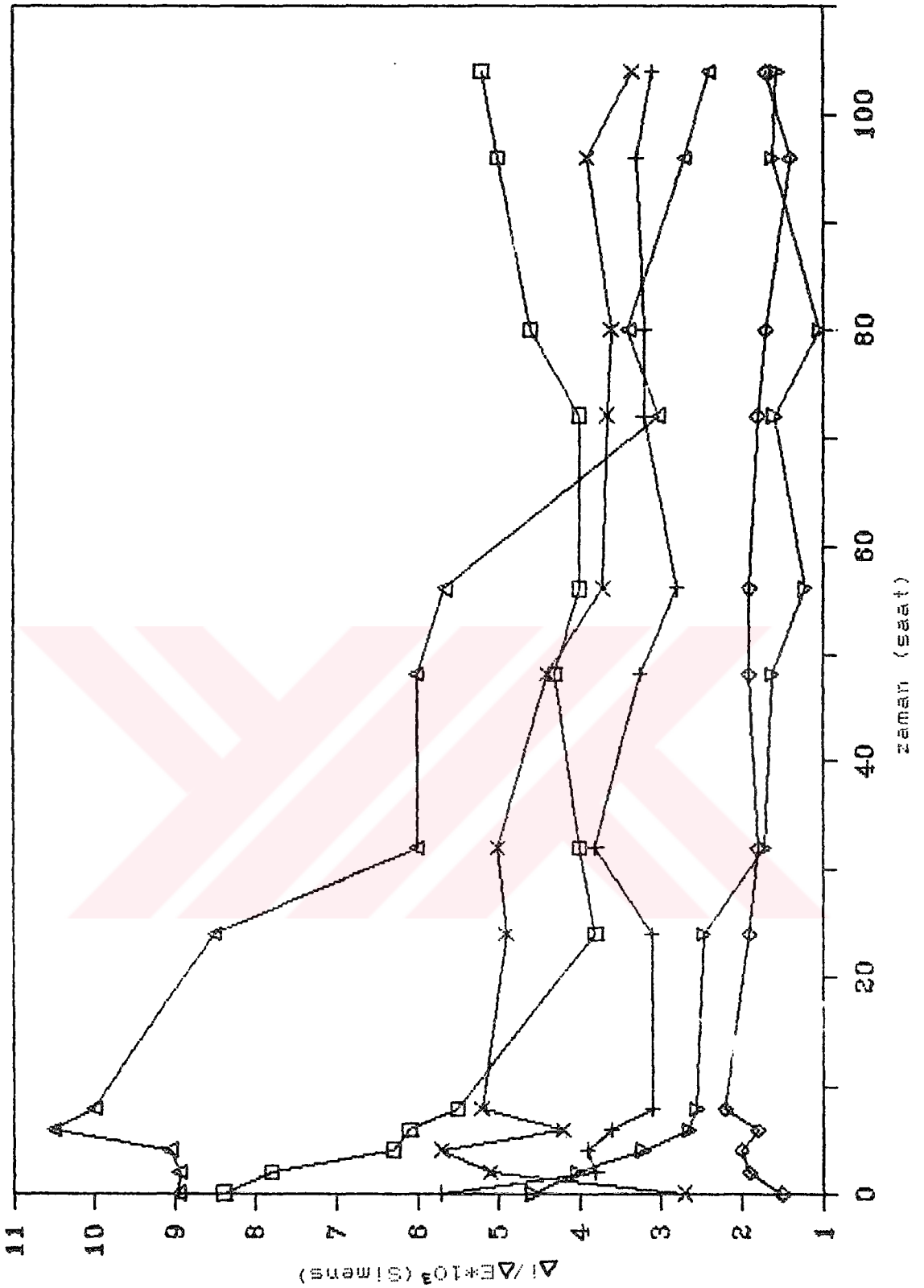
Şekil 17 de inhibitör etkinlikleri pH:9 için gösterilmiştir. Kök boyası( $\Delta$ ) pH:9'da grafikten görüldüğü gibi korozyonu daha hızlandırmıştır. Muhtemelen yüzeyde oluşan oksit tabakasını bozmakta ve korozyonu arttırmaktadır. Meşe palamutu( $\diamond$ ) ve alkanna( $\nabla$ ), karamuk kökü(+) ve üzerlike(x) göre daha etkindirler. Yüzeyde oluşan oksit tabakasının gözeneklerinden adsorblanarak korozyonu yavaşlattığı sanılmaktadır. Korozyon potansiyelerinin zamanla değişimi ile de sonuçlar uygunluk göstermektedir.

pH:11 için  $R_p^i$ -zaman grafiği şekil 18 de verilmiştir. Kök boyası( $\Delta$ ), üzerlik(x) ve karamuk kökü(+) yüzeyde oluşan oksiti bozarak oksitin koruyucu etkisini yok etmektedir. Meşe palamutu( $\diamond$ ) ve alkanna( $\nabla$ ) ise yüzeyde oluşan oksitle birlikte adsorblanarak oksitin koruyucu etkisini arttırmaktadır.

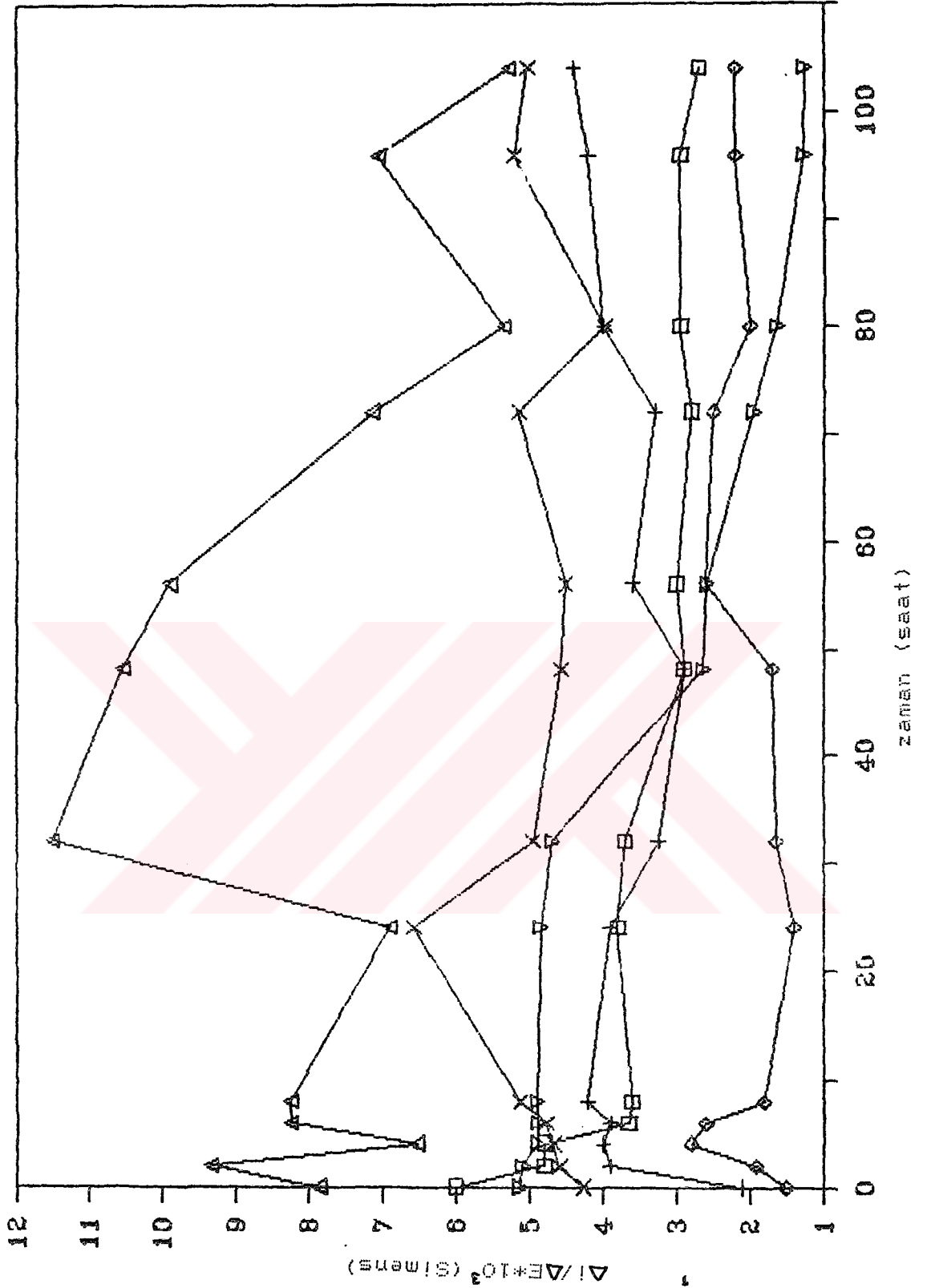




Şekil 16 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +200 ml/L inh.pH:7, (□): inhibitörsüz  
 (+): K.Kökü, (◇): M.P., (Δ): K.Boya, (x): Üzerlik, (▽): Alk.  
 Polarizasyon Direncinin Zamanla Değişimi



Şekil 17 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +200 ml/L inh.pH:9. (□): inhibitörsüz  
 (+): K.Kökü, (◇): M.P., (Δ): K.Boya, (x): Üzerlik, (▽): Alk.  
 Polarizasyon Direncinin Zamanla Değişimi



Şekil 18 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+200 ml/L inh.pH:11 (◇): inhibitörsüz  
 (+): K.Kökü, (◇): M.P., (△): K.Boya, (x): Üzerlik, (▽): Alk.  
 Polarizasyon Direncinin Zamanla Değişimi

İnhibitörsüz koşullardaki polarizasyon dirençlerine göre saptanan ortalama inhibitör etkinlikleri (% olarak) çizelge 3 de verilmiştir.

pH	K.Kökü	M.Palamutu	Kök boya	Üzerlik	Alkanna
3	32.8	59.7	40.7	49.7	5.4
5	0	44.8	-	5.0	17.9
7	27.1	29.2	-	-	49.3
9	28.2	60	-	6.8	63.3
11	-	37.5	-	-	15.8

Çizelge 3 deki inhibitör etkinlikleri saptanırken (1.47) bağıntısı kullanılmıştır. Ortalama etkinlikler saptanırken ilk 24 saat içinde alınan ölçümler ortalamaya katılmamıştır. İlk 24 saat içinde  $R_p$ 'değerlerinin kararlı olmadığı ve fazla salınım gösterdiği çizilen grafiklerden de görülmektedir.

Çizelge 3 den görüldüğü gibi incelenen maddelerin etkinlikleri ve maksimum etkinlik gösterdikleri pH'lar birbirlerinden farklıdır. Örneğin meşe palamutunun pH:3 ve 9 da gösterdiği maksimum etkinliği,alkanna sadece pH:9 da gösterebilmektedir. Etkinliklerin inhibitör türüne ve pH'a bağıllığı şüphesiz etkin maddelerin moleküler yapısı ve fonksiyonel grupları ile ilgilidir. Çalışmalarımızda inhibitör etkinliğinin yapısal ilişkilerine girilmemiştir.

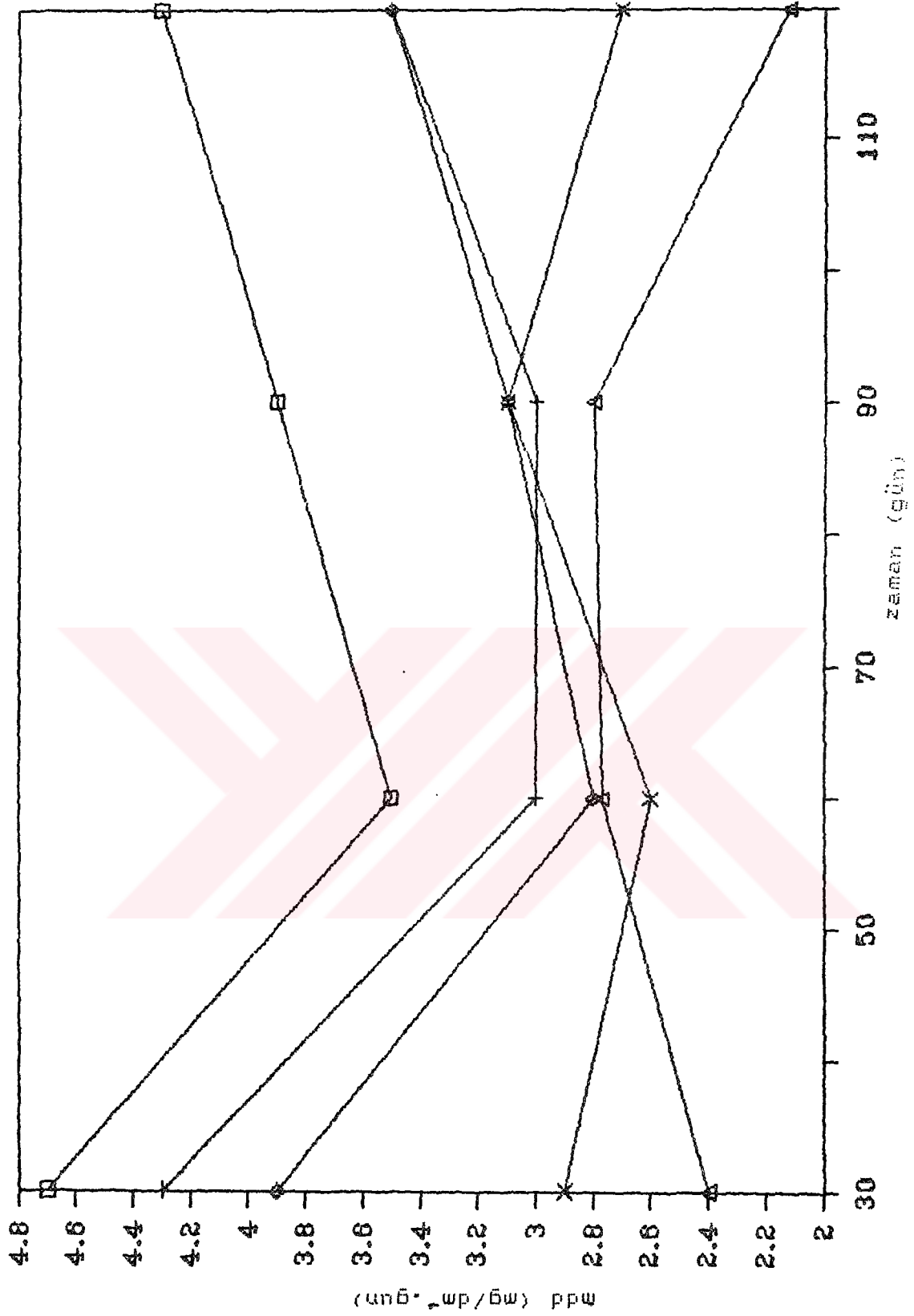
#### 4.3.Ağırlık Azalmaları Sonuçlarının İncelenmesi

Ağırlık azalması-zaman grafikleri şekil 19, 20, 21, 22, 23 ve 24 de gösterilmiştir. Bu grafikler sırasıyla inhibitörsüz ortamlardaki pH'nin etkisini, pH:3,5,7,9 ve 11'de zaman ve inhibitör türüne bağlı etkinlikleri göstermektedir.

Şekil 19 da 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'ın pH:3, 5, 7, 9 ve 11 deki ağırlık azalmalarının zamanla değişimi görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi pH:3(0)de görülen ağırlık azalması miktarı diğer pH'larda elde edilen sonuçlara göre daha fazladır. pH:5,7,9 ve 11 de yüzeyde metalin çözünerek oksitlerinin oluştuğu ve bu oluşan oksit tabakasının da korozyonu kısmen önlediği görülmektedir. Bu sonuç 7 ve 13 te elde edilen sonuçları doğrulamaktadır.

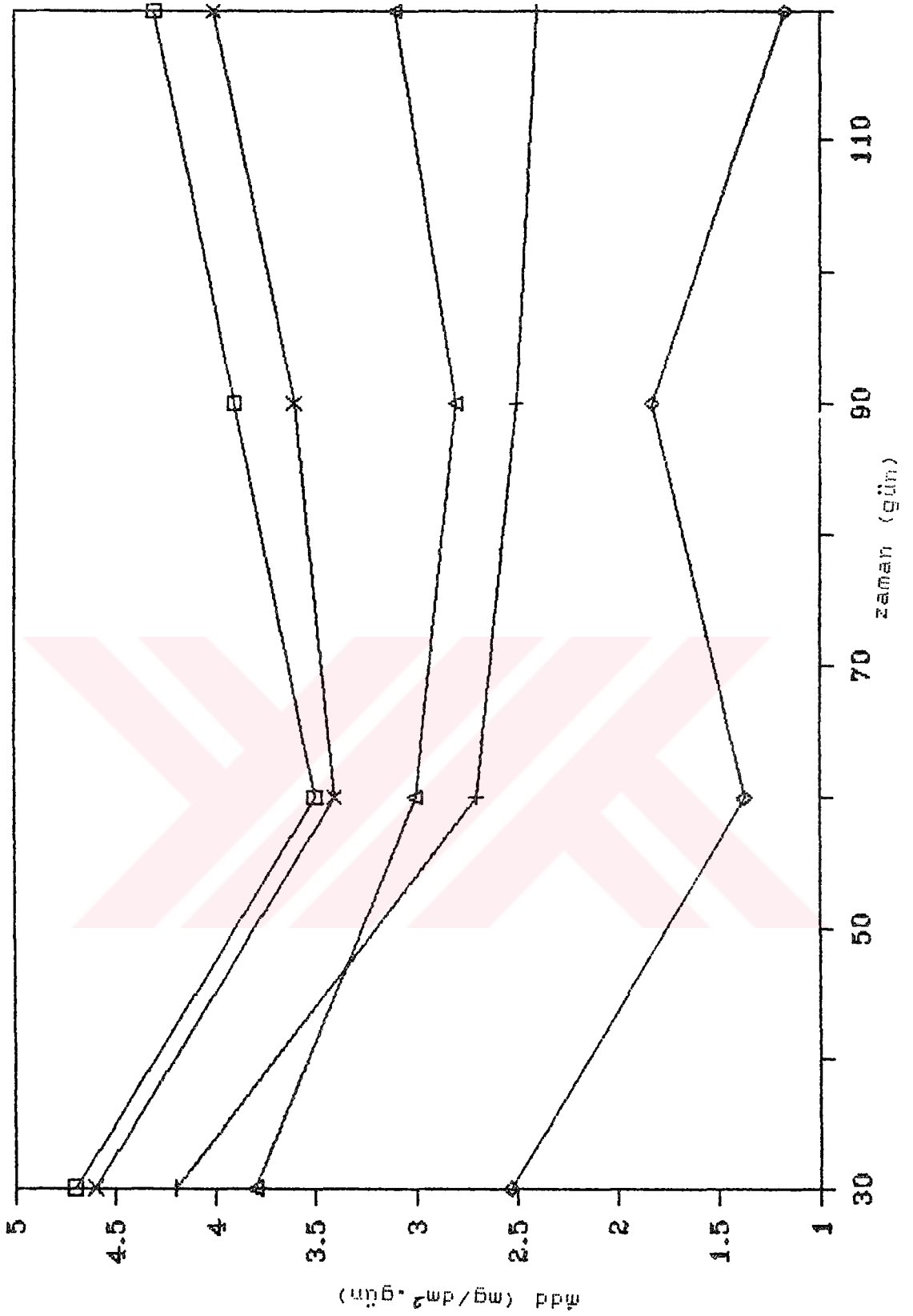
pH:3'de inhibitör etkinliklerinin zamanla değişimi şekil 20 de görülmektedir. Şekil incelenecek olursa meşe palamutu( $\diamond$ ) en etkin olmak üzere karamuk kökü(+), kök boya( $\Delta$ ) ve alkanna(x) zayıf etkinlik göstermektedir. İnhibitörler metal yüzeyinde adsorblanarak yüzeyi kapatmışlar ve yüzeyi kapattıkları oranda korozyonu yavaşlatmışlardır. Elde edilen bu sonuçlar şekil 8 ve 14 de elde edilen sonuçları doğrulamaktadır.

Şekil 21 de pH:5 de ağırlık azalmalarının inhibitör türüne ve zamana bağlılığı gösterilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi alkanna(x) dışında karamuk kökü(+), kök

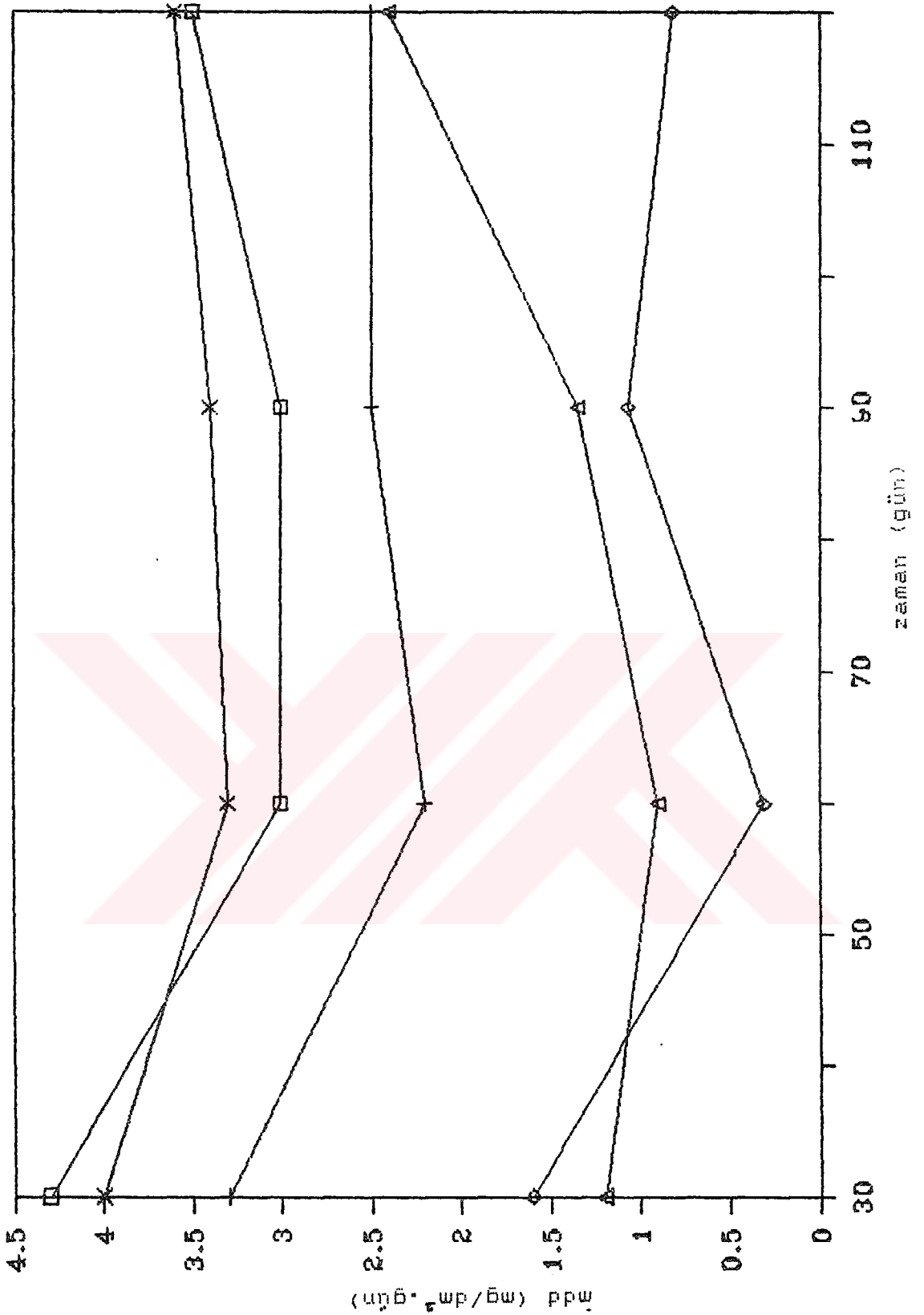


Şekil 19 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH:3(□), 5(+), 7(◇), 9(△), 11(x),

Ağırlık Azalmasının Zamanla Değişimi



Şekil 20 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+200 ml/L inh.pH=3, (□): inhibitörsüz  
 (+): K.Kökü, (◇): M.P., (Δ): K.Boya, (x): Alkana  
 Ağırlık Azalmasının Zamanla Değişimi



Şekil 21 Fe/0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ +200 ml/L inh.pH:5, (◇): inhibitörsüz

(+): K.Kökü, (◇): M.P., (△): K.Boya, (x): Alkanna

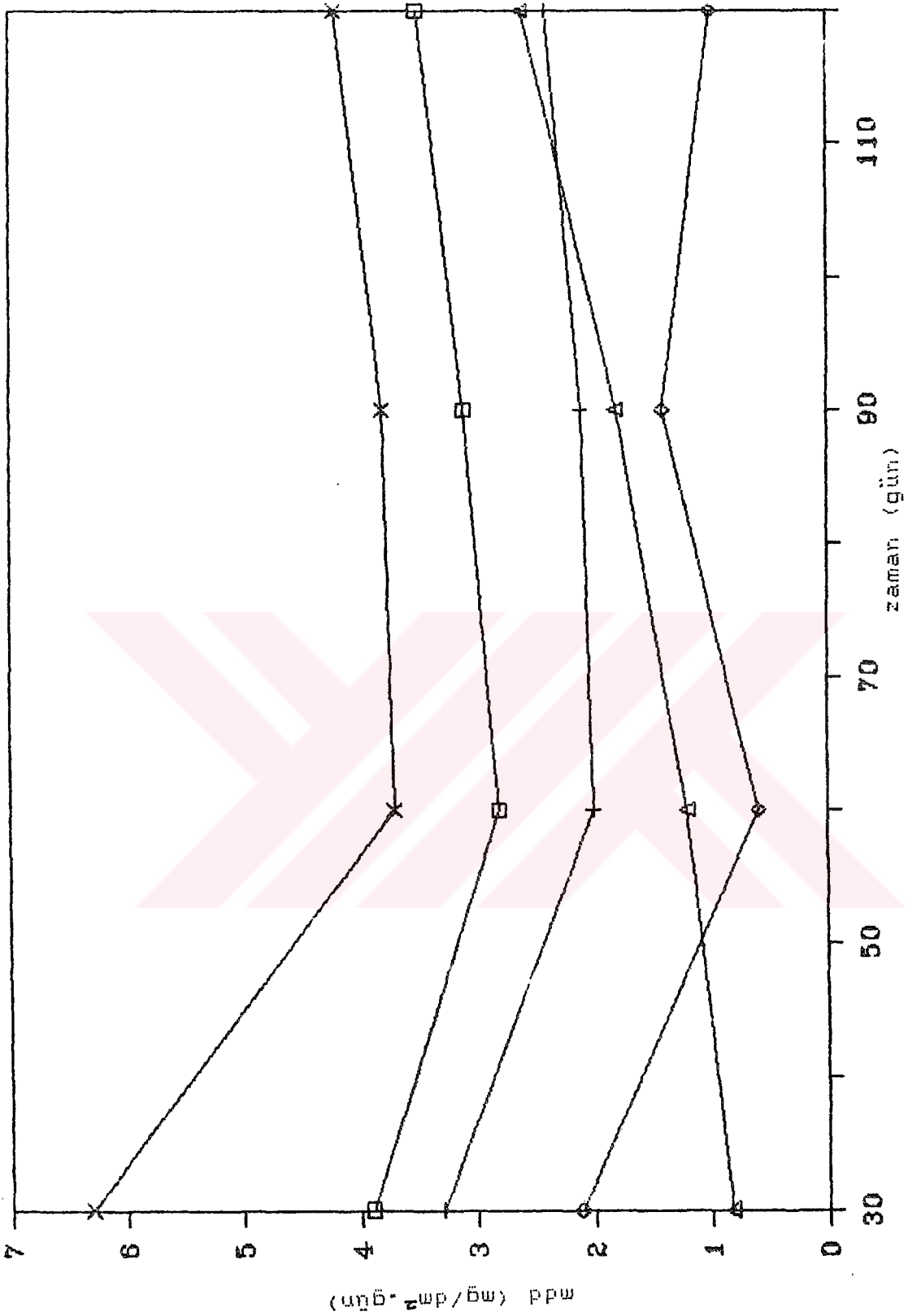
Ağırlık Azalmasının Zamanla Değişimi



boyası ( $\Delta$ ) ve meşe palamutunun ( $\diamond$ ) etkin olduğu görülmektedir. Plaka yüzeyinde oluşan oksit tabakasıyla birlikte karma bir etki gösteriyor olmalıdırlar. Alkanna(x) ise zamanla yüzeyde oluşan oksit tabakasını bozucu bir etki göstermektedir.

Şekil 22 de pH:7'de ağırlık azalması sonuçları görülmektedir. pH:7'de de alkanna(x) inhibitör olarak etkinlik gösterememiştir. Yüzeyde oksit tabakasını oluşturmadığı ve korozyonun daha hızlı bir şekilde sürdüğü görülmektedir. Karamuk kökü(+), kök boyası ( $\Delta$ ) ve meşe palamutu ( $\diamond$ ) ise belirli oranda bir etkinlik göstermişler ve yüzeyde oluşan oksit tabakasını daha koruyucu hale getirmişlerdir. Bu sonuçlar şekil 10 ve 16 ile uygunluk göstermemektedir. Şekil 10 ve 16 da alkanna etkin gözükürken şekil 22 de korozyonu hızlandırıcı şekilde görülmektedir. Bu farklılık deney sürelerinin farklı olmasından kaynaklanabilir. Şekil 10 ve 16 da ölçümler 104 saat süreyle yapılmıştır. Şekil 22 de ise ölçümler 120 günde tamamlanmıştır. Buna göre alkanna başlangıçta oksit tabakasıyla birlikte koruyucu etki gösterdiği halde zaman ilerledikçe yüzeydeki oksit tabakasının kararlılığını bozmaktadır.

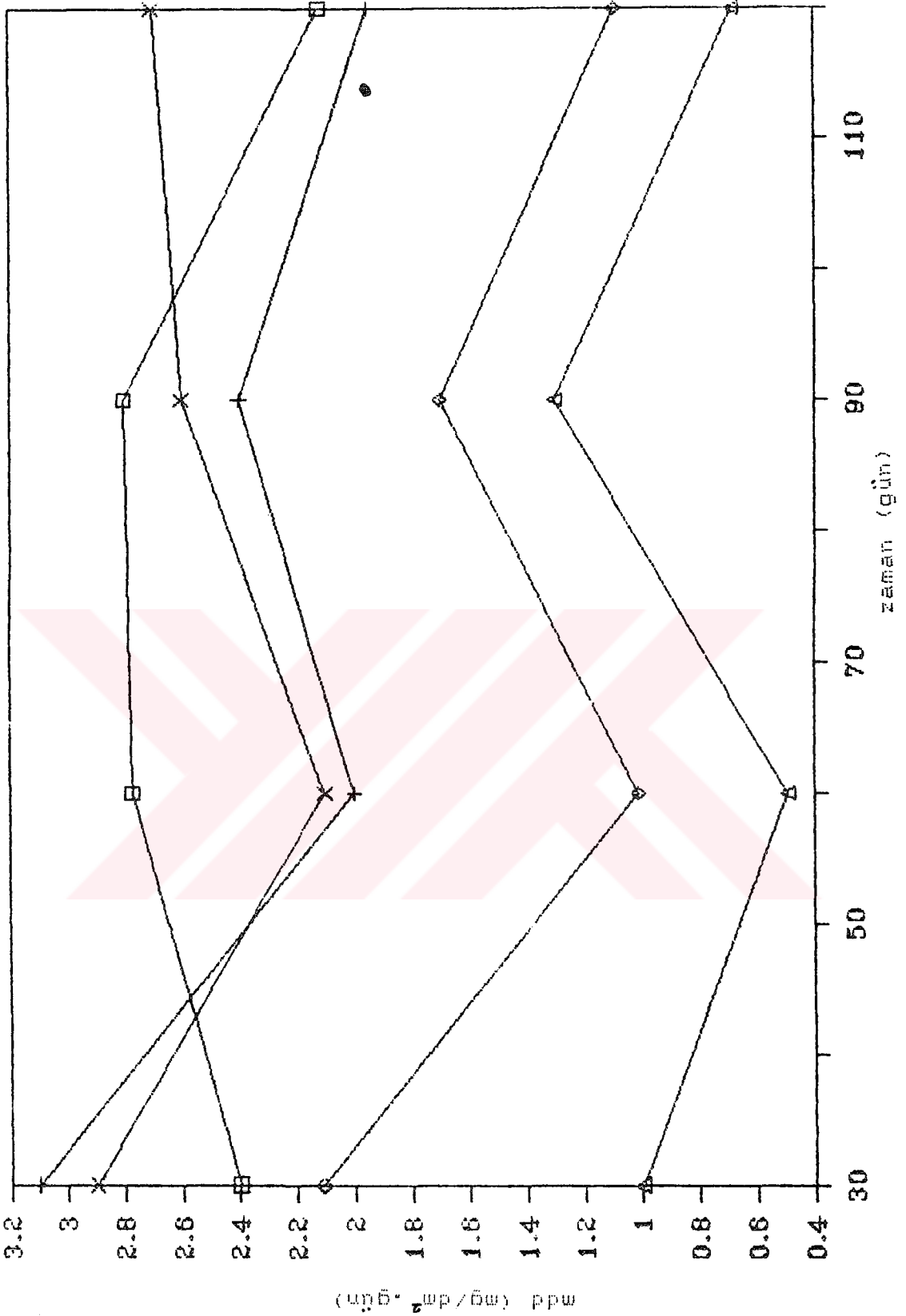
pH:9 için çizilen mdd-zaman grafiğinde (şekil 23) meşe palamutu ( $\diamond$ ) ve kök boyasının ( $\Delta$ ) etkin olduğu, karamuk kökü(+) ve alkannanın(x) etkin olmadığı görülmektedir. Bu sonuçları



Şekil 22 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+200 ml/L inh.pH:7, (◇):inhibitörsüz

(+):K.Kökü, (◇):M.F., (Δ):K.Boya, (x):Alkana

Ağırlık Azalmasının Zamanla Değişimi



Şekil 23 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+200 ml/L inh.pH:9, (□): inhibitörsüz

(+): K.Kökü, (◇): M.F., (Δ): K.Boya, (x): Alkanna

Ağırlık Azalmasının Zamanla Değişimi

pH:9 için çizilen Rp<sup>2</sup>-zaman grafiğindeki sonuçlar ile karşılaştırırsak sonuçların benzer olmadığı görülür. Şekil 17 de kök boyasının( $\Delta$ ) etkin olmadığı alkannanın( $\nabla$ ) ise etkin olduğu görülür. Şekil 23 te ise alkannanın(x) etkin olmadığı kök boyanın( $\Delta$ ) ise etkin olduğu görülmektedir. Alkana başlangıçta oksit tabakasıyla birlikte elektrot yüzeyini kapatarak kısmen korumakta, zamanla oksitin yapısını bozarak oksitin koruyucu etkisini azaltmaktadır. Kök boyası( $\Delta$ ) ise yüzeyde daha sıkı adsorblanarak başlangıçta oksit tabakasının oluşmasını engellemekte ancak yüzeyde zamanla oluşan oksit tabakası ile birlikte koruyucu bir tabaka meydana getirmektedir.

Şekil 24 te pH:11 için çizilen mdd-zaman grafiğinden görüldüğü gibi alkanna(x) dışında tüm bitki ekstraktları etkin olmaktadır. Bu sonuçlar da şekil 12 ve 18 deki sonuçlara uymamaktadır. Şekil 18 e göre kök boyası( $\Delta$ ) ve karamuk kökü(+) korozyonu hızlandırmakta alkanna( $\nabla$ ) ise yüzeyde oluşan oksit tabakasıyla birlikte etkin olmaktadır. Başlangıçta hiç etkin olmayan kök boyası( $\Delta$ ) ve karamuk kökü(+) zamanla etkin olmaya başlamaktadır. Alkana ise başlangıçta etkin olmakta zamanla etkinliği azalmaktadır.

Ağırlık azalması yöntemi ile elde edilen inhibitör etkinlikleri (%) çizelge 4 te toplu halde verilmiştir.

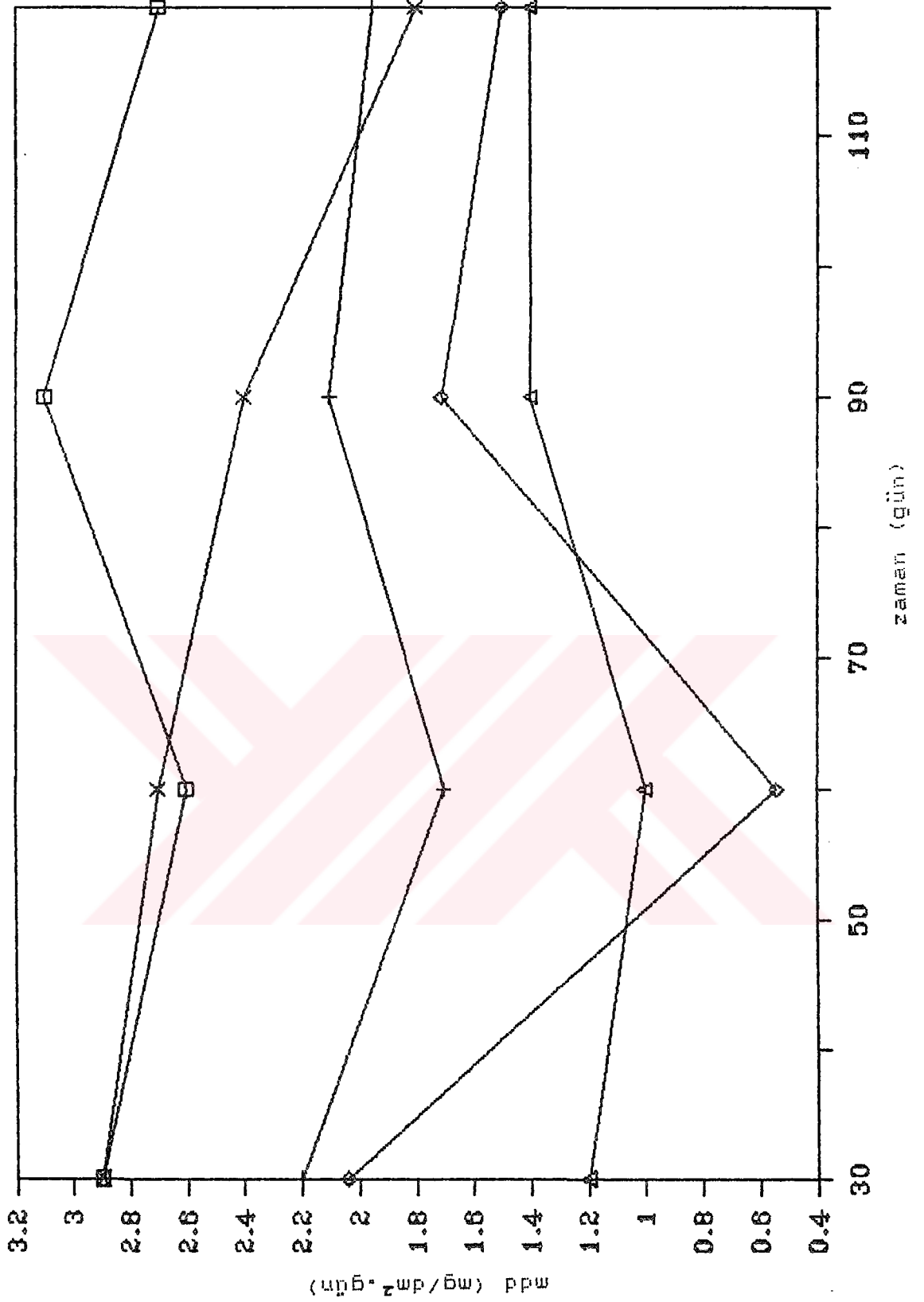
pH	K.Kökü	M.Palamutu	Kök Boya	Alkana
3*	12.1	51.2	-	2.4

5*	7.9	56.5	30.4	-
7*	-	52.6	7.5	-
3	28.0	57.9	22.6	4.8
5	23.9	72.5	57.7	-
7	26.3	61.7	51.9	-
9	6.3	41.4	65.6	-
11	29.6	47.7	55.8	13.2

(\* ) işaretli ortamlarda doğal bitki ekstraktları 100 ml/L olarak alınmıştır. Diğerleri ise 200 ml/L olarak kullanılmıştır.

Çizelge 4 ten görüldüğü gibi inhibitör etkinlikleri, inhibitör derişiminin 200 ml/L olduğu koşullarda 100 ml/L derişimine göre daha fazla olmaktadır.

Ağırlık azalması yöntemi ile polarizasyon direnci yöntemi sonuçları arasında görülen bazı uyumsuzluklar deney süreleri ile bağlantılı olmalıdır. Deney başlangıcında metal yüzeyleri temiz olduğundan gözlenen etki sadece yüzeyde adsorblanan maddelere aittir. Oysa zamanla oluşan pas tabakası yüzey koşullarını değiştirir ve organik madde yüzeye yeterince sıkı bağlanmamışsa pas oluşumu ile birlikte, yüzeyden uzaklaşması doğaldır. Daha sıkı bir adsorbsiyon halinde ise pas tabakasının oluşumunu geciktirmesi ama pas oluşuktan sonra da ortak bir koruma sağlamaları beklenir. Polarizasyon direnci ölçmelerinin



Şekil 24 Fe/0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +200 ml/L inh.pH:11,(□):inhibitörsüz

(+):K.Kökü, (◇):M.P., (Δ):K.Boya, (x):Alkana

Ağırlık Azalmasının Zamanla Değişimi

daha kısa bir sürede ve karıştırılan çözelti içinde gerçekleştirilmesi, ağırlık azalması ölçmelerinin ise durgun ortamda ve uzun sürede yapılması sonucu bazı değerlerde sapmalara neden olmaktadır. Bu arada yöntem farklılığından kaynaklanan sapmaların da dikkate alınması gerekir.



## 5.SONUÇLAR

Polarizasyon direncinin inhibitör türüne bağlı olarak zamanla değişimleri incelendiğinde şu sonuçlar elde edilmiştir:

Alkanna ve meşe palamutu en etkin pH:9'da olmak üzere diğer pH'larda da zayıf bir etkinlik göstermektedir. İnhibitör olarak kullanılan doğal bitkilerin yapılarında bulunan organik moleküllerin, yüksek pH'larda yüzeyde oluşan oksit tabakasıyla birlikte adsorblanarak oksitin koruyucu etkisini arttırdıkları gösterilmiştir. Kök boyası, üzerlik ve karamuk kökü en yüksek etkinliği pH:3'te göstermektedir. Bu sonuçlar 104 saat süren ölçümler sonucunda elde edilmiştir.

Ağırlık azalması ile ilgili deney sonuçları 120 gün süresinde elde edilmiştir.

Bu sonuçlara göre meşe palamutu ve kök boyası her pH'ta etkinlik göstermektedir. Karamuk kökünün etkinliği ise daha azdır. Alkanna başlangıçta etkin olmakla birlikte zamanla etkinliğini kaybetmektedir.

İnhibitör olarak etkinliği araştırılan doğal bitkiler içerisinde en etkin olarak saptananı meşe palamutudur.

İncelenen doğal bitki ekstraktlarının çoğunun genelde zayıf birer inhibitör olduğu ve özellikle zayıf bazik pH bölgesinde oksit fazı inhibitörü olarak etkidikleri gösterilmiş olup, başka inhibitörlerle hazırlanacak karışımlar içerisinde belirli oranlarda bulundurulmaları halinde inhibisyona katkıları olanaklıdır.



## ÖZET

Genel anlamıyla, korozyon metallerin çevreleriyle etkileşip aşınmasıdır.

Korozyon sonucu kaybedilen metal, elde edilmesi sırasında harcanan emeğin, paranın boşa gitmesi demektir. Korozyon sonucu üretimi duran işletmelerin zaman, para ve üretim kaybı da önemlidir. Özellikle sanayileşmiş ülkelerde korozyon giderleri çok büyük miktarlar tutmaktadır.

Korozyonu önleme yöntemlerinden birisi inhibitör kullanımıdır. Korozif bir ortama az miktarda eklendiğinde korozyonu yavaşlatan yada durduran maddelere inhibitör denir. Anodik ve/veya katodik tepkimeleri yavaşlatarak korozyon hızını azaltırlar.

Son yıllarda hem ekonomik olması yönünden hem de çevre kirliliği yönünden kimyasal maddeler yerine, doğal bitkilerin inhibitör etkinlikleri araştırılmaya başlanmıştır.

Bu çalışmada doğada bol bulunan bazı bitkilerin ekstraktlarının demirli malzemeler üzerinde inhibitör etkinlikleri araştırılmıştır. Meşe palamutu, karamuk kökü, alkanna, kök boya, ve üzerlik bitkilerinin sulu ekstraktları kullanılarak inhibitör etkinlikleri saptanmıştır.

Meşe palamutu ve alkanna'nın, en etkin pH=9 da olmak üzere diğer pH'larda da etkinlik gösterdiği saptanmıştır. Üzerlik, karamuk kökü ve kök boyanın pH=3 dolayında etkin olduğu gözlenmiştir.

## SUMMARY

Generally, corrosion is the abrasion of metals through their interactions with their environments.

The metal lost as a result of corrosion means wasted labour and money used to obtain the metal. The losses incurred in terms of time, money and output when the processes are interrupted due to corrosion are important, too. Especially in industrialized countries, corrosion expenses add up to very large sums.

The use of inhibitors is one of the methods of protection against corrosion. Inhibitors are materials which stop or slow down corrosion, when introduced in very small amounts into corrosive media. They decrease the rate of corrosion by slowing down the anodic and cathodic reactions.

In recent years, the inhibitive effects of natural plants instead of chemicals are being investigated with respect to their economic and environmental pollution aspects.

In this experimental work, the inhibitive effects of some plant extracts found commonly in nature on iron materials are studied. Inhibitive effects of liquid extracts of *Berberis vulgaris* L., *Quercus cerris* L., *Rubia tinctorum*, *Alkanna tinctoria* and *Peganum harmala* are determined.

*Quercus cerris* L. and *Alkanna tinctoria* are effective in all pH values, especially at pH=9. *Peganum harmala*, *Berberis vulgaris* L. and *Rubia tinctorum* are observed to be effective around pH=3.



## KAYNAKLAR

- AKSÜT, A., 1975. 18-8 Paslanmaz Çeliğin Sodyumsülfat ve Sitrik Asit Çözeltileri İçindeki Korozyonu, Yüksek Lisans Tezi A.Ü.F.F., Ankara, s.8-13
- ARMSTRONG, R.D., BELL, M.F. & HOLMES, J.P., 1979. The Dissolution and Passivation of Pure Iron and the Effect of Phosphate and Chromate Corrosion Inhibitors, Corrosion Sci., 19, 297-304
- ATEYA, B.G., ABO EL KHAIR, B.M & AL QUASIMI, R., 1982. Inhibition of the Acid Corrosion of Iron with Triphenyl Tetrazolium Chloride, Corrosion Sci., 22, 8, 717-721
- BADRAN, B.M., ABDEL FATTAH, A.A. & ABDUL AZIM, A.A., 1982. New Corrosion Inhibitors Based on Fatty Materials-I. Epoxidized Fatty Materials Modified with Aliphatic Amines, Corrosion Sci., 22, 6, 513-523
- BADRAN, B.M., ABDEL FATTAH, A.A. & ABDUL AZIM, A.A., 1982. New Corrosion Inhibitors Based on Fatty Materials-II. Epoxidized Fatty Materials Modified with Aromatic Amines, Corrosion Sci., 22, 6, 525-536
- BARNATT, S. & DONALDSON, M., 1983. Three-point Method for Evaluating Corrosion Current and Tafel Slopes From a Single Polarization Curve, Corrosion-NACE, 39, 1 33-35
- BAYTOP, T., 1963. Türkiyenin Tıbbi ve Zehirli Bitkileri, İ.Ü. Tıp Fak., sayı 1039, no:59, İsmail Akgün Matbaası
- DEVON, T.K., SCOTT, A.I., 1975. Handbook of Naturally Occurring

- Compounds, Academic Press Inc., New York, Vol 1, 15-17
- ERBİL, M., ÜNERİ, S., 1974. The Linear Polarization Measurements for Aluminum in Organic Acid Media, *Chim. Acta Turcica*, 2, 29-41
- ERBİL, M. & LORENZ, W., J., 1978. Inhibition of the corrosion of Iron in Aqueous Solutions, *Werkstoffe und Korrosion*, 29, 505-510
- ERBİL, M., 1984. The Inhibition Effect of Benzene(1,4)Biphosphonic Acid on Corrosion of Iron in Aqueous Solutions *Chim. Acta Turcica*, 12, 1, 97-105
- ERBİL, M., 1984. Korozyon İnhibitörleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması, SEGEM, Ankara
- ERBİL, M., 1984. Demirin Anodik Çözünme Karakteristikleri Üzerine Bazı Yeni İnhibitörlerin ve pH'nin Etkileri, *Doğa Tr. Kim. D. Seri A*, 8, 3, 250-256
- ERBİL, M., 1985. Korozyon-I, SEGEM, Ankara
- ERBİL, M., Inhibition of Iron Corrosion in Aerated Aqueous Sulphate Solutions, *Chim. Acta Turcica* (Baskıda)
- FONTANA, M.G. & GREENE, N.D., 1967. *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill Book Company, New York, s.205
- GREENE, N.D., 1970. *Corrosion-Related Chemistry and Electrochemistry*, NACE Basic Corrosion Course, Houston, Texas. 1 Bası, Bölüm 3
- JANKOWSKI, J. & JUCHNIEWICZ, R., 1980. A Four-point Method for Corrosion Rate Determination, *Corrosion Sci.*, 20, 841-851

- MAITRA, A.N. & CHAKRABORTY, A., 1973. Guanyl-thiourea an Inhibitor for Acid Corrosion of Iron. *Corrosion Sci.*, 13, 689-690
- MANSFELD, F. & KENDIG, M.W., LORENZ, W.J., 1985. Corrosion Inhibition in Neutral, Aerated Media. *J. Electrochem. Soc. Electrochemical Sci. & Technology*, 132, 2, 290-296
- MORSI, M.A., ELEWADY, Y.A., LORBEER, P. & LORENZ, W.J., 1980. The Inhibition of the Iron Corrosion in Aqueous Solutions Containing Oxygen. *Werkstoffe und Korrosion* 31, 108-114
- PAKDİL, E., ERBİL, M., 1986. Bazı Doğal Bitki Ekstraktlarının Demirin Korozyonu Üzerindeki İnhibitör Etkilerine İlişkin Bir Araştırma. *Doğa Tr. Kim. D. Seri A* , 10, 2, 139-143
- POURBAIX, M., 1966. *Atlas of Electrochem. Eq. in Aqueous Sol.*, Printed in Great Britain by J.W. Arrowsmith Ltd. Bristol, 307-321
- PUTILOVA, I.N., BALEZIN, S.A. & BARANNIK, V.P., 1960. *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, New York
- ROZENFELD, I.N., 1981. *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill International Book Company, New York, 120-138
- SALEH, R.M., ISMAIL, A.A. & EL HOSARY, A.A., 1982. Corrosion Inhibition by Naturally Occuring Substances-VII. The Effect of Aqueous Extracts of Some Leaves and Fruit-peels on the Corrosion of Steel, Al, Zn & Cu in Acids. *Br. Corrosion J.*, 17, 3, 131-135
- SALEH, R.M., ISMAIL, A.A. & EL HOSARY, A.A., 1983. Corrosion In-

- hibition by Naturally Occuring Substances-IX. The Effect of Aqueous Extracts of Some Seeds,Leaves,Fruit-peels on the Corrosion of Al 1 N NaOH.*Corrosion Sci.*,23,11,1239-1241
- STERN,M. & GEARY,A.L.,1957.*Electrochem.Soc.*,Vol.104,s.56
- SZAUER,T. & BRANDT,A.,1983.Equilibria in Solitions of Amines and Fatty Acids with Relevance to the Corrosion Inhibition of Iron.*Corrosion Sci.* 23,12,1247-1257
- UHLIG,H.H.;REVIE,R.W.,1985.*Corrosion and Corrosion Control* Printed in the U.S. by John Wiley & Sons,Inc.3 Basi
- ÜNERİ,S.,1978.*Elektrokimya A.Ü.F.F. Yayınları No:130 Cilt 1*
- ÜNERİ,S.,1985.*Katodik Koruma,SEGEM,Ankara*
- WAGNER,C. & TRAUD,W.Z.,1938.*Electrochem.Vol 44,391*
- WEST,J.M.,1970.*Electrodeposition and Corrosion Process,* Von Nostrand Reinhold Company,London,2 Basi,138-157
- WEAST,R.C.(Editor),1978-1979.*C.R.C.Handbook of Chemistry and Physics,CRC Press,Inc.,U.S.,59 Basi*
- WRANGLLEN,G.,1972.*An Introduction to Corrosion and Protection of Metals,Printed in Great Britain by Butler & Tanner Ltd.,London,157-162*

## TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Doç.Dr.Mehmet ERBİL'e sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, deneysel çalıőmalarımda yardımlarını gördüğüm Dr.Ramazan ESEN'e teşekkür etmeyi borç bilirim. Çalıőmalarım süresince yardımlarını gördüğüm arkadaşlarıma da teşekkür ederim.





## ÖZGEÇMİŞ

1961 yılında Hatay'ın Dört Yol ilçesinde doğdum. İlkokulu Gaziantep'te, ortaokulu Ağrı'da ve liseyi Polatlı'da bitirdim. 1983 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldum. 1984 yılında Çukurova Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaya ve 1985 yılında da Yüksek Lisans öğrenimine başladım. Halen Kimya Bölümünde aynı görevimi sürdürmekteyim.

