

170790



**ALKOLLERİN ALÜMİNYUM-SİLİSYUM
ALAŞIMLARI ÜZERİNE İNHİBİTÖR ETKİSİNİN
ELEKTROKİMYASAL ve YÜZEY ANALİZ
YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ayşegül TÜRK

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

KİMYA ANABİLİM DALI
Eylül 2005

Bu çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (041 FENED 05) ve Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Müdürlüğü (2004-07-05-088 nolu proje) tarafından desteklenmiştir.

T.C.
AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKOLLERİN ALÜMİNYUM-SİLİSYUM
ALAŞIMLARI ÜZERİNE İNHİBİTÖR ETKİSİNİN
ELEKTROKİMYASAL ve YÜZEY ANALİZ
YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ

Ayşegül TÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

AFYON
2005

ONAY SAYFASI

Ayşegül TÜRK'ün yüksek lisans tezi olarak hazırladığı “Alkollerin Alüminyum-Silisyum Alaşımları Üzerine İnhibitör Etkisinin Elektrokimyasal ve Yüzey Analiz Yöntemleriyle İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

31/08 / 2005

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Birgül YAZICI
(Başkan)

Jüri Üyesi : Prof. Dr. A. Abbas AKSÜT

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ
(Danışman)

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 14.09.2005.....Gün
ve 2005/12-13 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Faah NURAY
Enstitü Başkanı

ÖZET

ALKOLLERİN ALÜMİNYUM-SİLİSYUM ALAŞIMLARI ÜZERİNE İNİHİTÖR ETKİSİNİN ELEKTROKİMYASAL VE YÜZEY ANALİZ YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ

Bu çalışmada, alüminyum-silisyum alaşımlarının 1 N NaCl ve 1 N H₂SO₄ ortamlarındaki korozyonuna ikili-üçlü bağ içeren alkollerin (1-büten-3-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, 3-metil-2-büten-1-ol, 3-metil-3-büten-1-ol , 3-metil-1-pentin-3-ol, 5-hexen-1-ol) etkisi incelenmiştir. Alüminyum alaşımlarının korozyon karakteristikleri akım-potansiyel eğrileri, korozyon hızları ise Tafel ekstrapolasyonu (T.E.) ile bulunmuştur. SEM kullanılarak alaşımların yüzey mikrofotografı 1 N HCl, 1 N H₂SO₄ ve bu ortamlara 20 mM 3-metil-1-pentin-3-ol eklenmesiyle elde edilen çözeltilerde alaşımlar 24 saat bekletildikten sonra görüntülenmiştir. Deneysel bulgular alaşımların korozyonuna HCl ve H₂SO₄ ortamındaki bakır ve demir elementlerinin önemli ölçüde etki ettiğini göstermiştir. Al alaşımları üzerine alkollerin inhibisyon etkisi H₂SO₄ > NaCl > HCl sırasında azalmaktadır. Bu alaşımın yüzey morfolojisi üzerine alkolün aktifliğinin değişmesiyle açıklanabilir.

Yukarıdaki çalışmalara ek olarak Al-Si alaşımlarının pasifliğine pirolün söz konusu alkollerle etkisi akım-potansiyel eğrileri elde edilerek incelenmeye çalışıldı. Bu çalışmalar sonucu 1 N H₂SO₄ ortamına alkol ve pirol eklenmesini pasiflik potansiyel aralığını alaşımda bileşime bağlı olarak önemli ölçüde değiştirdiği gözlemlendi. Özellikle Si yüzdesi fazla Cu yüzdesi az olan alaşımlarda bu etki daha da fazla olmaktadır.

Anahtar kelimeler: Alüminyum alaşımları, alkoller, korozyon, inhibisyon, polipirol, iletken polimer

ABSTRACT

INHIBITION EFFECT OF ALCOHOLS ON THE ALUMINUM-SILICON ALLOYS HAVE BEEN INVESTIGATED BY USING ELECTROCHEMICAL AND SURFACE ANALYSIS METHODS

In this study, the effect of double and triple bonds containing alcohols (1-buten-3-ol, 2-methyl-3-buten-2-ol, 3-methyl-2-buten-1-ol, 3-methyl-3-buten-1-ol , 3-methyl-1-penten-3-ol, 5-hexen-1-ol) on the corrosion of Al-Si alloys have been investigated in H_2SO_4 and NaCl. The corrosion characteristics of Al-Si alloys have been determined by current-potential curves. By using SEM images from the surface of alloys have been taken in 1 N H_2SO_4 , 1 N HCl and in addition this solution 20 mM 3-methyl-1-pentyn-3-ol . Results of experimental work shows that corrosion of alloys in HCl and H_2SO_4 solutions have been effected by elements in alloys such as Cu, Fe. The effect of inhibitors (alcohols) on aluminum alloys show that the corrosion rate of Al alloys has increased following order $H_2SO_4 < NaCl < HCl$. This might have changed the activity of alcohols depending on the surface morphology of alloys.

In addition, the influence of pyrrole and aforementioned alcohols have, also been investigated by using current-potential curves. Experimental results show that the addition of pyrrole and alcohols in H_2SO_4 solution have been imported changed passivation potential distance . Also elemental compositions of alloys have directly effected passivation. Especially, this influence is more effective in alloy higher Si % content and less Cu %.

Keywords: Aluminium alloys, alcohols, corrosion, inhibition, polypyrrol, conducting polymer.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	viii
KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1 Korozyonun Tanımı.....	2
2.2 Korozyon Hızı.....	4
2.3 Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri.....	4
2.3.1 Kütle Kaybı Yöntemi	5
2.3.2. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi.....	5
2.3.3 Lineer polarizasyon yöntemi	6
2.4 Alüminyumun Korozyonu.....	6
2.5 Alüminyum-Su Sistemi İçin Potansiyel pH Diyagramları.....	8
2.6 Alüminyum Yüzeyindeki Anodik Olarak Oluşturulan Filmler.....	10
2.6.1 Engel film (Sürekli Film veya Bariyer Film).....	10
2.6.2 Gözenekli film.....	11
2.7.Pasifliğin Bozulması.....	12
2.8 İnhibitörler.....	12
2.8.1 İnhibitörlerin sınıflandırılması.....	13
3. LİTERATÜR ÖZETLERİ.....	20
4. MATERYAL VE METOT.....	30
4.1 Kullanılan Elektrotlar.....	30
4.2 Kullanılan Elektrolitlerin Hazırlanması.....	31
4.3 Deneylerde Kullanılan Cihazlar.....	32
4.4 Deneylerin Yapılışı.....	32
4.5 Korozyon Karakteristiklerinin Belirlenmesi.....	34

4.6 SEM Yüzey Analizi.....	34
5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	35
6.SONUÇLAR.....	60
KAYNAKLAR.....	61
TEŞEKKÜR	
ÖZGEÇMİŞ	



SİMGELER DİZİNİ

A	Metalin korozif ortam etkisinde bulunan toplam yüzey alanı
β_a	Anodik Tafel eğimi
β	Beta fazı
E_a	Aktivasyon enerjisi
ΔE	Potansiyel farkı
E_{kor}	Korozyon potansiyeli
F	Faraday sabiti
i_{kor}	Korozyon hızı
ΔI	Akım değişimi
M	Metal
n	Söz konusu metalin çözeltiliye geçme değeri
θ	Kaplanma kesri
R_p	Polarizasyon direnci
R	İdeal gaz sabiti
Δt	Zaman aralığı
T	Sıcaklık
pH	pH değeri

KISALTMALAR DİZİNİ

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
AES	Auger elektron spektroskopisi
DKE	Doygun kalomel elektrot
EIS	Elektrokimyasal impedans spektrumu
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
PA	Propargil alkol
PANI	Polianilin
PPhe	Polifenol
PPy	Polypirol
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	Aktarımlı elektron mikroskobu
TTA	Tolitiyoüre
TTh	Tiyofen
2m3b2ol	2metil 3büten 2ol
3m3b2ol	3metil 3büten 2ol
3m2b2ol	3metil 2büten 2ol
1b3ol	1büten 3ol
3m1p3ol	3metil1pentil 3ol

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Tafel Ekstrapolasyonu ile Korozyon Hızının Bulunması.....	5
2.2	Alüminyum Yüzeyinde Oluşan Çukurcuk Korozyonu Mekanizması.....	7
2.3	25°C'de Al İçin Pourbaix Diagramı.....	9
2.4	Gözenekli Film Yapısının Şematik Gösterimi.....	11
2.5	İki Elektrot Sistemi İçin Evans Diyagramı.....	17
3.1	Metal-Oksit-Çözelti Sisteminin Şematik Gösterimi.....	24
3.2	Al-16at %Mn Alaşımı Üzerinde Pentaborat İçinde TEM ile Elde Edilen Anodik Oksit Filmi.....	25
3.3	Al-16at %Mn Üzerinde Sülfürik Asit İçinde TEM ile Elde Edilen Anodik Oksit Filmi.....	25
4.1	Deney Elektrodu.....	30
4.2	Deney Düzeneği.....	32
4.3	Deney Hücresi.....	33
4.4	SEM Cihazı.....	34
5.1	E110 Alaşımının SEM Mikrofotoğrafları a) çıplak yüzey b) HCl c) HCl + 3m1p3ol d) H ₂ SO ₄ e) H ₂ SO ₄ + 3m1p3ol	35
5.2	E140 Alaşımının SEM Mikrofotoğrafları a) çıplak yüzey b) HCl c) HCl + 3m1p3ol d) H ₂ SO ₄ e) H ₂ SO ₄ + 3m1p3ol.....	36
5.3	E150 Alaşımının SEM Mikrofotoğrafları a) çıplak yüzey b) HCl c) HCl + 3m1p3ol d) H ₂ SO ₄ e) H ₂ SO ₄ + 3m1p3ol.....	37
5.4	E160 Alaşımının SEM Mikrofotoğrafları a) çıplak yüzey b) HCl c) HCl + 3m1p3ol d) H ₂ SO ₄ e) H ₂ SO ₄ + 3m1p3ol.....	38
5.5	E171 Alaşımının SEM Mikrofotoğrafları a) çıplak yüzey b) HCl c) HCl + 3m1p3ol d) H ₂ SO ₄ e) H ₂ SO ₄ + 3m1p3ol.....	39
5.6	E195 alaşımının SEM Mikrofotoğrafları a) çıplak yüzey b) HCl c) HCl + 3m1p3ol d) H ₂ SO ₄ e) H ₂ SO ₄ + 3m1p3ol.....	40
5.7	E-110 Alaşımının 1 N NaCl ve 1 N NaCl + 20 mM İnhibitör Ortamındaki Yarı Logaritmik Akım Yoğunluğu Potansiyel Eğrileri.....	45
5.8	E-140 Alaşımının 1N NaCl ve 1N NaCl + 20 mM İnhibitör Ortamındaki Yarı Logaritmik Akım Yoğunluğu Potansiyel Eğrileri.....	45
5.9	E-150 Alaşımının 1 N NaCl ve 1 N NaCl + 20 mM İnhibitör Ortamındaki Yarı Logaritmik Akım Yoğunluğu Potansiyel Eğrileri...	46
5.10	E-160 Alaşımının 1 N NaCl ve 1 N NaCl + 20 mM İnhibitör Ortamındaki Yarı Logaritmik Akım Yoğunluğu Potansiyel Eğrileri.....	47
5.11	E-171 Alaşımının 1 N NaCl ve 1 N NaCl + 20 mM İnhibitör Ortamındaki Yarı Logaritmik Akım Yoğunluğu Potansiyel Eğrileri.....	47
5.12	E-195 Alaşımının 1 N NaCl ve 1 N NaCl + 20 mM İnhibitör Ortamındaki Yarı Logaritmik Akım Yoğunluğu Potansiyel Eğrileri.....	48
5.13	E110 Alaşımının 1 N H ₂ SO ₄ ve 1 N H ₂ SO ₄ +20 mM Alkol	

	Ortamındaki Akım Yoğunluğu-Potansiyel Eğrileri.....	51
5.14	E140 Alaşımının 1 N H ₂ SO ₄ ve 1 N H ₂ SO ₄ +20 mM Alkol Ortamındaki Akım Yoğunluğu-Potansiyel Eğrileri.....	51
5.15	E150 Alaşımının 1 N H ₂ SO ₄ ve 1 N H ₂ SO ₄ +20 mM Alkol Eklenecek Elde Edilen Akım Yoğunluğu-Potansiyel Eğrileri.....	52
5.16	E160 Alaşımının 1 N H ₂ SO ₄ ve 1 N H ₂ SO ₄ +20 mM Alkol Eklenecek Elde Edilen Akım Yoğunluğu-Potansiyel Eğrileri.....	52
5.17	E171 Alaşımının 1 N H ₂ SO ₄ ve 1 N H ₂ SO ₄ +20 mM Alkol Eklenecek Elde Edilen Akım Yoğunluğu- Potansiyel Eğrileri.....	53
5.18	E195 Alaşımının 1 N H ₂ SO ₄ ve 1 N H ₂ SO ₄ +20 mM Alkol Eklenecek Elde Edilen Akım Yoğunluğu-Potansiyel Eğrileri.....	53
5.19	E195 Alaşımının 1 N H ₂ SO ₄ ve 1 N H ₂ SO ₄ +20 mM 5-Hexen-1-ol Ortamında Elde Edilen Akım Yoğunluğu-Potansiyel Eğrileri.....	54
5.20	E195 Alaşımının 1 N H ₂ SO ₄ ve 1 N H ₂ SO ₄ +20 mM 3-Metil-2-Büten-1-ol Ortamında Elde Edilen Akım Yoğunluğu-Potansiyel Eğrileri.....	54
5.21	E140 Alaşımının 1 N H ₂ SO ₄ ve 1 N H ₂ SO ₄ +20 mM Alkol Ortamında Elde Edilen Akım Yoğunluğu-Potansiyel Eğrileri.....	55
5.22	E110 Alaşımının 1 N H ₂ SO ₄ ve 1 N H ₂ SO ₄ +20 mM 3-Metil-1-Pentin-3ol Ortamında Elde Edilen Akım Yoğunluğu-Potansiyel Eğrileri.....	56
5.23	E171 Alaşımının 1 N H ₂ SO ₄ ve 1 N H ₂ SO ₄ +20 mM 3-Metil-1-Pentin- 3ol Ortamında Elde Edilen Akım Yoğunluğu Potansiyel Eğrileri.....	56
5.24	E171 Alaşımının H ₂ SO ₄ + xM Pirol Ortamında Akım Yoğunluğu-Potansiyel Eğrisi.....	58
5.25	E171 Alaşımının H ₂ SO ₄ + 10 ⁻³ M Pirol Ortamında Akım Yoğunluğu-Potansiyel Eğrisi (Tarama Hızı: 50 mV/sn).....	58
5.26	E171 Alaşımının H ₂ SO ₄ + 10 ⁻³ M Pirol Ortamında Akım Yoğunluğu – Potansiyel Eğrisi (Tarama Hızı: 100 mV/sn).....	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Bazı İnhibitörlerin Yaklaşık Nötr pH Aralığında Değişik Metal ve Alaşımlar Üzerine Etkileri.....	13
2.2	İnhibitörlerin Sınıflandırılması ve Örnekleri.....	19
4.1	Çalışmada Kullanılan Alaşımların Bileşimi.....	30
5.1	E110 ve E140 Alaşımlarının 1 N NaCl ve 1 N NaCl + 20 mM Alkol Ortamındaki Korozyon Karakteristikleri.....	49
5.2	E150 ve E160 Alaşımlarının 1N NaCl ve 1N NaCl + 20mM Alkol Ortamındaki Korozyon Karakteristikleri.....	49
5.3	E171 ve E195 Alaşımlarının 1N NaCl ve 1N NaCl + 20mM Alkol Ortamındaki Korozyon Karakteristikleri.....	50
5.4	Alaşımların 1 N H ₂ SO ₄ ve 1 N H ₂ SO ₄ + 20 mM Alkol İçeren Ortamlardaki Pasiflik Akım Yoğunlukları.....	57
5.5	Alaşımların 1 N H ₂ SO ₄ ve 1 N H ₂ SO ₄ + 10 ⁻⁴ M ve 10 ⁻⁵ M Pirol İçeren Ortamlardaki Pasiflik Akım Yoğunlukları.....	58
5.6	E171 Alaşımının 1 N H ₂ SO ₄ ve 1 N H ₂ SO ₄ + 10 ⁻³ M Pirol İçeren Ortamlarda +1500mv ve +3000 mV 'da ve Değişen Tarama Hızlarında Elde Edilen Pasiflik Akım Yoğunlukları.....	59

1.GİRİŞ

Alüminyum bazı maddelerle birleşmiş olarak yerkabuğunun yaklaşık % 8'ini oluşturmaktadır. Yeryüzündeki metaller içinde birinci, elementler içinde ise üçüncü sırada yer alır.

Hafif metal elementlerinden biri olan alüminyum, yumuşak ve demirden yaklaşık üç kat daha hafiftir. Çeşitli metallerle alaşım yapıldığında, yoğunluğu çok az artarken mekanik dayanımında önemli artışlar olmaktadır. Bu nedenle alüminyum ve alaşımlarının en önemli özelliği dayancının kütlesine oranla çok yüksek olmasıdır. Bununla birlikte yüksek elektrik ve ısı iletkenliğine sahip olması, korozyona dayanıklılık, kolay işlenebilirlik, dekoratiflik, soğuk ve sıcak şekillendirilebilme, insan sağlığına zararlı olmaması gibi özelliklerden dolayı alüminyum; inşaat, kimya, gıda, tıp, elektrik, elektronik, makine ve ekipman imalatı, metal sanayi gibi bir çok kullanım alanı bulmaktadır. Ayrıca son yıllarda elektrokimyasal güç kaynaklarında (yakıt pilleri) ve korozyondan koruma yöntemlerinden biri olan katodik koruma işleminde anot malzemesi olarak kullanımı her geçen gün artmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı alüminyum endüstride demirden sonra en çok kullanılan metal durumuna gelmiştir (Polat 1997). Ancak alüminyum ve alüminyum alaşımlarında korozyon önemli bir problem olup, bunun azaltılması zorunludur. Bunun içinde ortama alaşım elementleri eklenmektedir. Bu, alaşımlara aynı zamanda mekanik dayanıklılıkta kazandırmaktadır (örneğin bakır). Ancak bu da gerilim korozyonuna neden olmaktadır. Bütün bu nedenlerle alüminyum alaşımlarının korozyonunun azaltılması hatta mümkünse tamamen önlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla inhibitör kullanılmaktadır. Son zamanlarda metallerin korozyonunun azaltılması için diğer bir yolda yüzeyi polimer katmanı ile kaplamak olup, bu çalışmada da pirol bu amaçla kullanılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Korozyonun Tanımı

Genel olarak maddelerin özel olarak metal ve alaşımların çevrenin çeşitli etkileriyle kimyasal ve elektrokimyasal değişme veya fiziksel çözünme sonucu bozulmasına korozyon denir (Üneri 1998).

Teknikte kullanılan metallerin çoğu oksijen, su, sülfürlü bileşikler gibi birçok maddelere karşı büyük ilgi gösterirler. Bu gibi maddelerle tepkime vererek metalik doğalarını değiştirirler. Söz konusu değişim termodinamik olarak en kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimlerinden kaynaklanır. Bilindiği gibi metaller doğada oksitleri sülfürleri vb. gibi değişik bileşikleri halinde bulunurlar. Doğadaki bileşikleri en kararlı olanlarıdır. Metal haline getirilirken uygulanan metalurjik işlemlerle doğaları değiştirilmiştir. Enerji kapasiteleri arttırılmış entropileri küçültülmüş ve bu şekilde metalik yapıyı sağlamak üzere enerji harcanmıştır. (Erbil 1984).

Korozyon tepkimeleri çoğu metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu veya küçük dış akımların etkisiyle yürüdüğünden bir potansiyel farkı oluşmaktadır. Metal korozyonu ister anodik ister katodik tepkime ile denetlensin, çoğu hallerde hız yük aktarım basamağı ile sınırlanır. Metal iyonları oluştuğu zaman elektrik devresi tamamlanarak sürekli bir akım yolu sağlanmış olur (Aksüt 1982).

Korozyonda anodik reaksiyon, metalin kendi iyonlarına yükseltgenmesi olup genel olarak aşağıdaki şekilde gösterilir:



Korozyonda yürüyen değişik katodik reaksiyonlar vardır. Asitli ortamlarda;



Nötr ve alkali ortamlarda ise, suyun indirgenmesi,



oksijen indirgenmesi;



Metal iyonu indirgenmesi;



ve metal iyonunun çökmesi reaksiyonundan oluşur .

Değişik metaller içinde buldukları ortamın özelliklerine göre çeşitli şekillerde korozyona uğrarlar. Başlıca korozyon tipleri aşağıda verilmiştir (Koç ve Yalçın 1998);

- genel korozyon,
- çukur korozyonu,
- gerilim-çatlama korozyonu,
- taneler arası korozyon,
- yorulmalı korozyon,
- erozyon korozyonu,
- kaynak korozyonu,
- hidrojen kırılması korozyonu,
- metal çifti korozyonu

2.2 Korozyon Hızı

Korozyon hızı metalin birim zamanda çözünme miktarıdır. Metal yüzeyinin her yanında aynı hızla çözünmenin olduğu koşullarda korozyon hızı kütle azalması olarak verilebilir. Kütle azalması da yüzey alanı ile ilgilidir. Korozyon hızı, aşağıdaki formülle verilebilir;

$$\text{KorozyonHızı} = \frac{\text{kütleazalması}(mg)}{\text{metalinyüzeyalanı}(dm^2)} \times \frac{1}{\text{zaman}(gün)} \quad (2.7)$$

Derinlemesine korozyonlarda kütle azalması çok az önemsiz olmasına hatta bazı durumlarda ölçülemeyecek kadar az olmasına karşın metalin belirli bir yerden delinmesi sistemi kullanılamaz hale getirir. Bu nedenle korozyon hızını derinliğe ilerleme biçiminde vermek fazla anlamlıdır.

$$\text{KorozyonHızı} = \frac{8760 \times 10 \times \Delta P}{A \times d \times t} \quad (2.8)$$

bağıntısıyla verilir.

8760 = Bir yılın saat olarak karşılığı

ΔP = Kütle kaybı(gr)

t = Metalin korozif ortamda bulunduğu zaman (saat)

A = Metalin korozif ortam etkisinde bulunan toplam yüzey alanı(cm^2)

d = Metalin yoğunluğu(gr/cm^3)

değerlerini ifade etmektedir.

2.3 Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri

Korozyon hızını belirleme yöntemlerini şöyle sıralayabiliriz ;

2.3.1 Kütle kaybı yöntemi

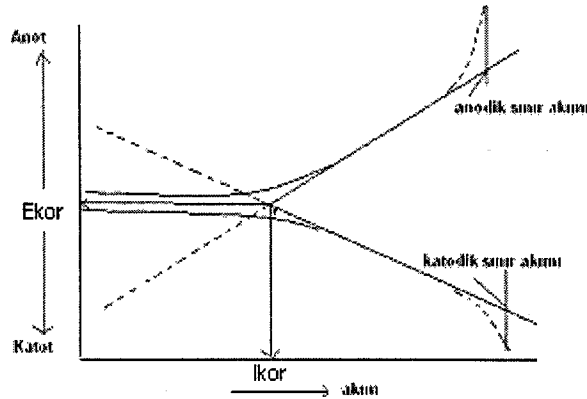
Kütle kaybından korozyon hızı belirlenirken çözünmenin homojen olması ve korozyon ürünlerinin ya tamamen çözünür veya uygun bir çözeltilde çözünerek metal yüzeyinden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu yöntemde korozyon akımı Faraday yasası ile şöyle bulunabilir;

$$i_{kor} = \frac{\Delta m.F.n}{\Delta t.M} \quad (2.9)$$

Burada Δm kütle kaybı, F Faraday sabiti, n söz konusu metalin çözeltiliye geçen elektron sayısı, M metalin mol kütlesi, Δt ise zaman aralığını gösterir. Kütle kaybı yöntemiyle korozyon hızının bulunması elektrokimyasal yöntemlere göre daha uzun zaman gerektirir.

2.3.2 Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

Potansiyostatik ve galvanostatik yöntemle, korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve katodik yönde çizilen, yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinin çizgisel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon hızı yani korozyon akımı belirlenir. Kısa sürede gerçekleştirilen bu yöntem, tek bir indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu içeren sistemlere uygulanabilir. Anodik ve katodik Tafel bölgeleri bir arada elde edilemediği zaman ise sadece birinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile de korozyon hızı bulunabilir.



Şekil 2.1 Tafel ekstrapolasyonu ile korozyon hızının bulunması (Erbil 1987)

2.3.3 Lineer polarizasyon yöntemi

Korozyon potansiyeli dolayındaki doğrusal akım-potansiyel değişiminin eğiminden polarizasyon direnci bulunup, Stern- Geary eşitliğinde yerine konarak korozyon hızı belirlenebilir.

$$i_{kor} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{\Delta I}{\Delta E} \right) = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{1}{R_p} \right) = \frac{B}{R_p} \quad (2.10)$$

Burada i_{kor} korozyon akımı, β_a ve β_c ise anodik ve katodik Tafel doğrularının eğimleridir. Korozyon potansiyeli dolayındaki akım-potansiyel eğrisinin eğiminin $(\Delta I / \Delta E)$ tersi ise R_p polarizasyon direncidir (Erbil 1987).

2.4 Alüminyumun Korozyonu

Alüminyum çevreyi en az etkileyen endüstrilerden biridir. Alüminyum üretim metodlarından hiçbirisi çevreye zarar verici atıklar içermez. Alüminyum endüstrisi yeni alaşım teknolojik gelişmeleri, üretim metodları ürün tasarımı ve kalite kontrol için araştırma geliştirme çabalarına devam etmektedir

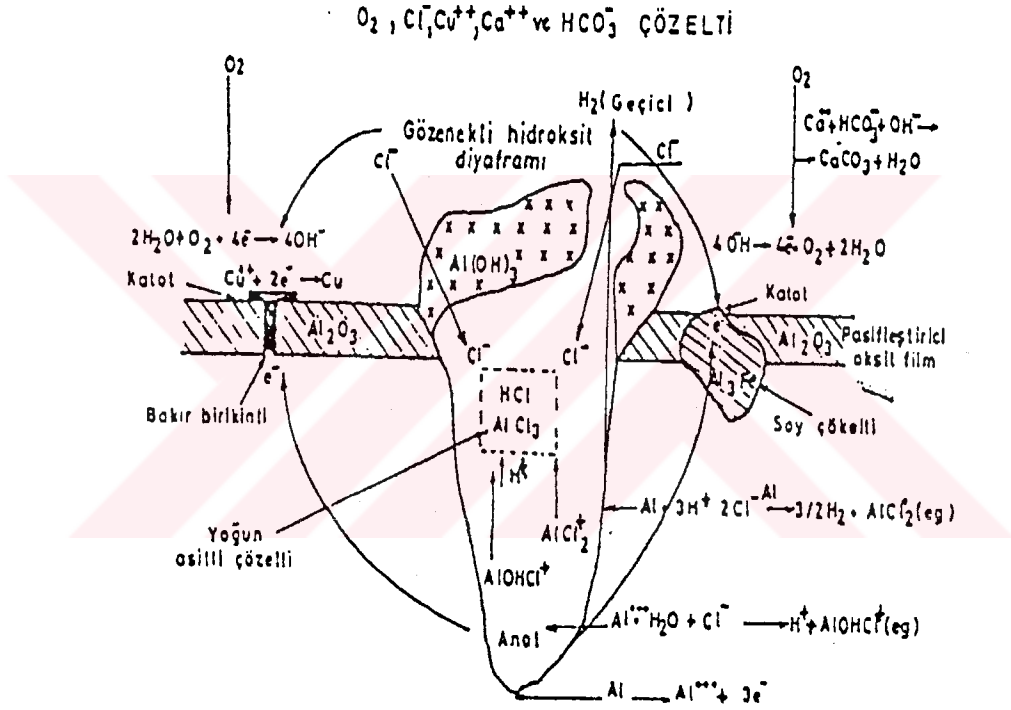
Alüminyum aktif bir element olmasına rağmen birçok ortamlarda yüzeyinde koruyucu bir film tabakası meydana gelir. Bu tabaka 20-100 Å kalınlıktadır.

Bir metal korozif ortama konulduğunda üç şekilde davranabilir; korozyona uğrayabilir, çözüldükten hiç etkilenmez (bağışıklık) veya pasifleşebilir. Eğer korozyon meydana geliyorsa metalin çözültüye geçme olayı gerçekleşecektir. Bağışıklık koşulu durumunda metal potansiyeli, metalin çözültüye geçmesini önleyecek kadar düşüktür. Pasifleşmede metalin potansiyeli, metalin üzerini koruyucu bir film tabakası oluşturacak kadar artar. Bu koruyucu film çevre ile direkt teması önlemektedir (Büyüksağış 2003).

Alüminyum çözültü ortamlarında ise özellikle pH'ın 4-8 olduğu aralıkta pasiftir. Bu aralık koşullara bağlı olarak değişebilir. Asitli ve bazlı çözültülerde hem metal, hem de oksit tabakası çözünür. Bazlı çözültüler asitli olanlardan daha koroziftir.

Özellikle klorür gibi aktif iyonların bulunduğu çeşitli sulu çözeltilerde, bu tür iyonların oksit içine kolayca girmesi nedeniyle, oksit dayanıklılığını yitirerek, alüminyumun çukurcuk, aralık korozyonu ve gerilimli korozyon çatlaması gibi yerel korozyonuna neden olmaktadır. Bunlardan özellikle çukurcuk korozyonu çok tehlikeli sonuçlar doğurur .

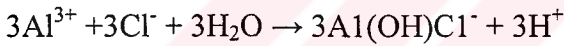
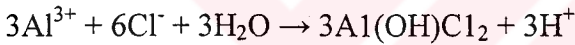
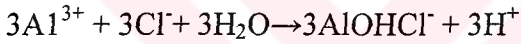
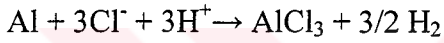
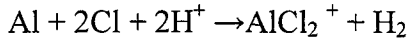
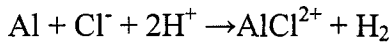
Alüminyum yüzeyinde çukurcuk korozyonunun mekanizması Şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Alüminyum yüzeyinde oluşan çukurcuk korozyonu mekanizması (Polat 1997)

Çukurcuğun içinde korozyonun başlaması ve çukurcuğun büyümesi için gerekli koşullar kendiliğinden oluştuğundan olayın oto katalitik olduğu söylenebilir. Herhangi bir nedenle bir noktada metalin çözünme hızı büyükse, Cl⁻ gibi aktif iyonlar bu noktaya hücum ederler. Aktif iyonlar metalin çözünmesini arttırdığından, bu değişme bu noktada daha hızlı bir çözünme koşulu oluşturur.

Çukurcuk oluştuktan sonra metal hızla çözünürken, metal yüzeyinde oksijen indirgenir. Çukurcuk içinde metalin çözünmesiyle, çok miktarda artı yük oluştuğundan elektriksel nötralliği sağlamak üzere çukurcuk içine negatif yüklü iyonlar özellikle de Cl^- iyonları difüzenir. Çukur içinde $AlCl_3$ derişimi artınca hidroliz olur ve hidroliz sonucu ortamın asitliğı artar, dolayısıyla metalin çözünmesi artar. Hidroliz sonucu ortamdaki H^+ ve Cl^- iyonlarının artmasıyla iletkenlik artar bu da metal çözünmesini hızlandırır. Zamanla bütün olay hızlanır. Alüminyum yüzeyindeki çukurun içindeki çözelti pH'ının 3-3,5 civarında olduğı belirtilmektedir. Olası reaksiyonlar aşağıdaki gibi yazılabilir;



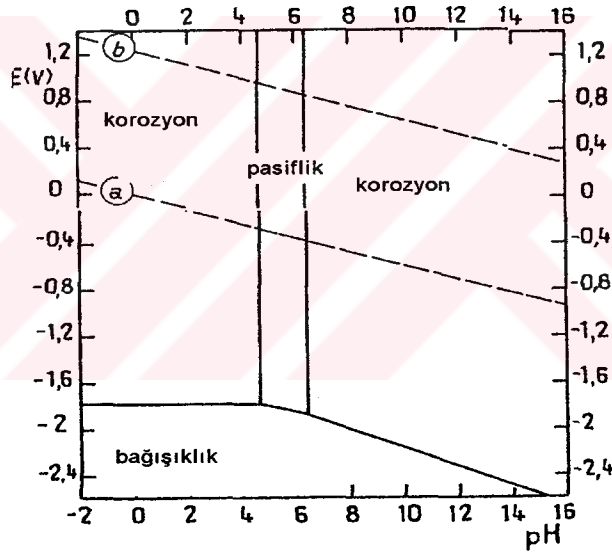
Ortamda bulunan oksijen çukurcuk içinde değıl metal yüzeyinde indirgenir. Bu arada çukurcuk ağızında hidroksitlerden oluşan bir tümsek oluşur. Bu da çukurcuk içindeki çözeltinin seyrelmesini önler ve korozyonu hızlandırıcı etki yapar (Polat 1997).

2.5 Alüminyum-su sistemi için potansiyel pH diyagramları

Potansiyel-pH diyagramları, Pourbaix (1966) tarafından bir çok element için elektrokimyasal termodinamikten yararlanılarak teorik olarak çizilmiş ve Pourbaix Atlası adı altında yayınlanmıştır. Bu diyagramlar, söz konusu korozyon olaylarında ortamın pH'ını elektrot potansiyellerine karşı diyagramlara geçirilerek hazırlanmıştır .

Pourbaix diyagramları metal-su ($M-H_2O$) sistemi için hazırlanmıştır. Bir $M-H_2O$ sistemi, çeşitli pH ve potansiyelerde metal, metal iyonları, katı oksitler hidroksitler, su ve hidroksil iyonları içeren bir sistem için denge durumunu gösterir.

Bu diyagramların metallerin pasiflik, korozyon ve bağımsızlık bölgelerini kuramsal olarak gösterdiğini, metaldeki katışkılar, ortamda bulunan çeşitli çözülmüş maddeler, özellikle korozif iyonlar ve oksijen veya eklenen inhibitörlerin durumu değiştireceği hiç bir zaman unutulmamalıdır. Bu bakımdan, bir metal veya alaşımın bulunduğu ortamda korozyon, pasiflik veya bağımsızlık bölgesinde bulunduğunu anlamak için akım-potansiyel eğrileri elde etmek gerekir. Alüminyum için Pourbaix tarafından verilen potansiyel-pH diyagramı Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 25°C'de Al için Pourbaix diagramı (Pourbaix 1966)

Potansiyelin -1,78 V ve pH'ın yaklaşık 4'ten küçük olduğu bölgelerde alüminyum iyonlar halinde çözeltilmeye geçerek korozyona uğrar (korozyon bölgesi). Potansiyelin -1,78 V'dan daha negatif değerlerinde ise metal doğal olarak korozyondan korunmaktadır (bağımsızlık bölgesi). Alüminyumun korozyona uğramadığı potansiyel bölgesinde pH arttırılacak olursa, Al iyonları ortamda ki OH^- iyonları ile hidroksit oluşturarak metal yüzeyinde çöker. Bu bölgede metal yüzeyi dış etkilerden korunduğu için korozyon olmaz ve metal pasif haldedir

(pasifik bölgesi) (Şekil 2.3). pH'ın daha çok artırılması halinde yüzeydeki hidroksit veya oksitler kompleks iyonlar oluşturarak tekrar çözünür. Yani yeniden korozyon bölgesine geçilmiştir (Pourbaix 1966).

2.6 Alüminyum yüzeyinde anodik olarak oluşturulan filmler

Alüminyum yüzeyinde kullanılan elektrolitin türüne göre engel filmi (sürekli film) ve gözenekli film (çift film) olmak üzere iki tip film oluşur.

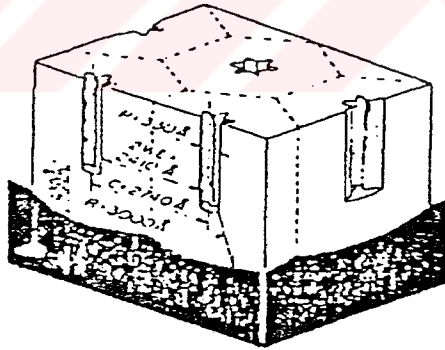
2.6.1 Engel film (sürekli film veya bariyer film)

Engel filmi çözücü etkisi olmayan borik asit, amonyum tartarat, amonyum nitrat, çok seyreltik sülfürik asit ve diğer çok seyreltik oksit asitleri içinde elde edilir. Oluşan oksit sıkı yapılı ve yalıtıcıdır. Engel filmi içinde iyonik iletkenlik kationlar, oksijen iyonları, hidrojen iyonları ve diğer iyonlar (katışıklar, alaşım bileşenleri) aracılığı ile olur. Engel filminin büyümesi sırasında yük değişimi ve aynı zamanda metal-oksit ve oksit elektrolit ara yüzeyinde kimyasal tepkime ile sonuçlanan kütle taşınması olayları yürür. Metal çözünür ve film kalınlaşır (Crosland 1999).

Engel filmi büyümesinin metal-oksit ara yüzeyinde mi, yoksa oksit-elektrolit ara yüzeyinde mi yürüdüğü tartışmasında metalin çözünerek oluşan kationların oksit elektrolit ara yüzeyine taşınarak büyüdüğü fikri daha çok geçerli görülmektedir. Ancak O_2 veya OH^- gibi iyonların oksit arasından metal yüzeyine difüzyonuyla metal-oksit ara yüzeyinde büyüdüğünü gösterenler de vardır. Film büyümesi sırasında kation ve anyonların film içinden difüzyonu, filmin ara yerlerindeki boşluklar, küçük çatlakçıklar aracılığı ile olur (Polat 1997).

2.6.2 Gözenekli film

Alüminyum oksit filmi üzerinde önemli derecede çözücü etkisi yapan H_2SO_4 , CrO_3 , $H_2C_2O_4$, H_3PO_4 elektrolitler içinde belirli bir sabit anot potansiyelinde gözenekli filmler oluşur. Gözenekli film için ilk model Polat'ın (1997) çalışmasında belirtilen Keller ve ark. (1953) ile Hunter ve Fowle (1953,1954) tarafından verilmiştir. Bu modele göre akım ilk uygulandığında yüzeyde engel filmi oluşmaya başlar. Oluşan oksit, elektrolitte çözünüyorsa engel tabakası kalınlığını azaltmaya çalışır. Böylece oksit oluşumu ile birlikte yürüyen çözünme ve tekrar oluşma ile film kalınlaşır. Bazı nedenlerle yerel çözünme hızının yüksek olduğu yerlerde gözenekler açılır. Gözeneklerin oluştuğu yerlerden yüksek akım geçer ve bu akım yerel çözünme hızını arttıran yerel bir sıcaklık artışına neden olur. Hücrelerin bu gözeneklerin çevresinde geliştiği ve filmin gözeneklerden dolayı hızla kalınlaştığı kabul edilir. Şekil 2.4'de görüldüğü gibi bu filmler metal yüzeyine dik, merkezi gözenek içeren ve alüminyum yüzeyinden engel katman ile ayrılmış sütunlar şeklinde heksagonal hücrelerin sıkı bir şekilde sıralanmasından oluşmuştur .



Şekil 2.4 Gözenekli film yapısının şematik gösterimi (Polat 1997).

Bu modelde oluşan gözeneklerin çapı ve hücre duvarı kalınlığı, uygulanan gerilim, elektrolitin cinsi, pH ve sıcaklığa bağlı olarak değişir.

2.7 Pasifliğin Bozulması

Pasiflik genel olarak ince, dayanıklı ve metalin çözünme hızını azaltan tepkime ürünleri olan filmlerin metal yüzeyini kapatması şeklinde tanımlanır. Alüminyum yüzeyi oksit filmi ile kaplandığında da pasiflik sağlanmış olur.

Korozyonun başlamasıyla pasif film yüzeyden bütünüyle (genel korozyon) ya da kısmen (yerel korozyon) uzaklaşır ve bu durumda pasiflik bozulur. Sulu çözeltilerde elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme, kimyasal çözünme, film içindeki kusurlar nedeniyle içe girebilen bir madde ile ana metalin etkileşmesi sonucu bozulma ve çukurcuklanma ile bozulma sonucu pasiflik, bütünüyle ya da kısmen bozulur .

2.8 İnhibitörler

İnhibitörler, belirli derişimlerde korozif ortama ilave edildiklerinde anodik veya katodik prosesi ya da her ikisini de önleyerek korozyon hızını önemli ölçüde azaltan maddelerdir. İnhibitörlerin korozyonu azaltmasının esas nedeni metal ile ortam arasında bir direnç artışı oluşturmalarına bağlıdır. Bu direnç artışının oluşum mekanizması inhibitörden inhibitöre değişmektedir. Bazen inhibitör bizzat bir koruyucu film oluşumunu sağlarken bazen de katalizör rolü oynayarak bu tabakanın oluşmasına yardımcı olur. Mesela kromat ve nitrit esaslı birçok inhibitörün yüzey oksidi oluşumunda sadece araç olduğu, fakat kendilerinin oksit içine girmediği bilinen bir husustur.

Hangi maddelerin ne tür metallerde ve hangi koşullarda etkili olacağını belirlenmesi birçok deneysel çalışmaların yapılmasını gerektirir. Çizelge 2.1 görüldüğü gibi herhangi bir inhibitör bazı metaller üzerine tamamen inhibitör etkisi gösterirken bir başka metal için aşındırıcı, tehlikeli bir iyon bile olabilmektedir. İnhibitör seçilirken korunacak metalin doğası mutlaka göz önüne alınmalıdır.

Çizelge 2.1 Bazı inhibitörlerin yaklaşık nötr pH aralığında değişik metal ve alaşımlar üzerine etkileri (Erbil 1984) [1)etkin 2)yeterince etkin 3)kısmen etkin 4)değişken 5)etkin değil 6)aşındırıcı]

Metal	Kromat	Nitrit	Benzoat	Borat	Fosfat	Silikat	Tanin
Tavllanmış çelik	1	1	1	1	1	2	2
Dökme demir	1	1	5	4	1	2	2
Çinko ve çinko alaşımları	1	5	5	1	-	3	2
Alüminyum ve alüminyum alaşımları	1	3	3	4	4	2	2
Kurşun-kalay lehim ve bağlantıları	-	6	1	-	-	2	2
Bakır ve alaşımları	1	3	3	1	1	2	2

2.8.1 İnhibitörlerin Sınıflandırılması

İnhibitörler değişik şekillerde sınıflandırılabilirler.

- a) Anorganik inhibitörler
- b) Organik inhibitörler

a) Anorganik inhibitörler

Anorganik inhibitörler, kendileri genel olarak filmin yapısına girmezler. Fakat bunlar koruyucu film tabakasının oluşmasına yardımcı olurlar. Anorganik inhibitörlere pasivatörler adı verilmektedir.

b) Organik inhibitörler

Organik inhibitörler metal yüzeyinde ince bir adsorpsiyon filmi oluşturarak yüzeyin ortamla ilişkisini kesen inhibitörlerdir. Organik inhibitörlere pikling inhibitörleri de denilir. Organik inhibitörler, metal yüzeyine adsorplanabilen uygun polar grup veya grupları ihtiva eden maddelerdir. Bu maddeler organik N, amin, S ve OH gruplarını ihtiva ederler (Erbil 1984)

Triazoller metal katyonlarıyla örneğin kromla üçlü, Fe, Cu, Zn, Co, Ni ile ikili kompleksler oluştururlar. Kompleks oluşumu sonucu triazoller NH gruplarıyla metal yüzeyine adsorplanırlar. Aromatik triazollerin bakır ve alaşımları için etkili inhibitörler oldukları bilinmektedir. Triazollerin etkisi, bakır yüzeyinde çözünmez, yarıgeçirgen bakır – triazol kompleksi oluşturmalarına dayanır. Polimer kompleksi kovalent ve koordine kovalent bağlarla oluşur. Kovalent bağ, polimerik komplekste bir triazol molekülünün azot atomunun üzerindeki hidrojenin yerine bakır atomunun geçmesiyle oluşur. Bir koordine kovalent bağ ise bakırın bir diğer triazol molekülünün azot üzerindeki serbest elektronları bağlamasıyla oluşur.

c) Organik inhibitörlerin etkinliği

Organik maddelerin inhibitör olarak kullanılmasında molekülün sisteme uygunluğuna, çözünürlüğüne, çözeltinin pH'ına, sınır katmanı arasındaki difüzyon hızına ve ekonomik olmasına dikkat edilmelidir. İnhibitörler başlıca şu yollarla etkirler.

- 1) Metal yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturarak
- 2) Metalle reaksiyon verip, yüzeyde adsorplanarak
- 3) Metalle reaksiyon vermeyip, yüzeyde adsorplanarak etkirler.

Bunlardan 1 ve 2'yi daha ziyade inorganik inhibitörler, 3'ü ise organik inhibitörler gösterir.

Organik inhibitörler genelde yüzeyde adsorplanarak etkir. Adsorpsiyon aşağıdaki özelliklere bağlı olarak, değişik biçimlerde olur. Bu özellikler;

- 1) Moleküllerin kimyasal yapısı
- 2) Çözeltinin kimyasal bileşimi
- 3) Metal yüzeyinin yapısı
- 4) Metal-çözelti ara yüzeyindeki elektrokimyasal potansiyel

Organik inhibitörler üç ayrı tipte adsorpsiyon gösterirler. Bunlar başlıca:

- 1) π bağı orbital adsorpsiyonu
- 2) Elektrostatik adsorpsiyon
- 3) Kimyasal adsorpsiyon

Organik inhibitörler genelde bu adsorpsiyon tiplerinden ikisini birlikte gösterirler. Organik inhibitörlerin etkinliği ise başlıca dört yolla olur.

- 1) Metal yüzeyinde adsorplanarak
- 2) Metalle organo-metalik kompleks oluşturarak
- 3) Aktif maddelerin etkisini azaltarak
- 4) Aktif maddeleri adsorplayarak

Örneğin HCl ortamında yapılan bir korumada, hem organo metal kompleksi hem de adsorpsiyon söz konusudur. Organik inhibitörler genel olarak ortama az miktarda ilavede % 99'a yakın koruma sağlarlar. İnhibitörlerin organo-metalik kompleksler yoluyla etkinliği, oluşan kompleksin kararlılığına bağlı olarak değişir. Eğer metalle inhibitör iç orbital kompleksi oluşturuyorsa, bu koşullarda metal korozyona uğramaz. Çünkü iç orbital komplekslerinde ($nd^2 nsp^3$) enerji düşük olduğundan bunları elektrot yüzeyinden atmak çok fazla enerji gerektirir. Oysa dış orbital kompleksi oluşturuyorsa (ki bunlarda orbitalin baş kuantum sayısı daha büyüktür.) daha yüksek enerjiye sahip olacağından, daha kolay metal yüzeyinden atılır ve korozyon artar.

Örneğin, Al, Fe, Cr ve Fe-Cr alaşımları Cl^- ile dış orbital kompleksleri oluştururlar ve bu nedenle Cl^- ortamında kolayca korozyona uğrarlar. Buna karşılık Ti, Ta, Mo, Zr ise Cl^- ile iç orbital kompleksleri oluşturur. Bu nedenle bu metaller Cl^- ortamında güç korozyona uğrarlar. Yine dış orbital kompleksleri polar çözücülerde kolay çözünürler. Suda polar olduğundan bunlar kolayca çözeltiye geçer. π bağının meydana gelmesi ihtimali olan komplekslerde daha

ziyade iç orbital kompleksleri oluşur. Bu nedenle π bağı içeren inhibitörler daha etkin olurlar.

d) Organik inhibitörlerin etkinliğine yapısının etkisi

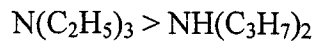
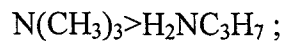
Bazı durumlarda inhibitörlerin etkinliği karıştırılmaları halinde artar. Bunların etkinliğine neden olan başlıca faktörler şunlardır:

- 1) Organik bileşiğin hacmi
- 2) Aromatik olup olmadığı
- 3) Karbon zincirinin uzunluğu
- 4) Metale bağlanma kuvveti
- 5) Fonksiyonel grupların sayısı ve bağ cinsi
- 6) Organik bileşiğin ara kesit alanı
- 7) Metal yüzeyinde katı kompleksin oluşması

Tüm bu özellikler önemlidir. Bu nedenle inhibitör seçerken bütün bu özellikler göz önüne alınmalıdır. İnhibitör iyi çözünmeli, bu yolla az miktardaki inhibitörle korozyonu önlemek olanaklı olup inhibitörlerin etkinliği molekül uzunluğu arttıkça artmaktadır. Örneğin aminlerde etkinlik sırası şöyledir:

Propilamin>etilamin>metilamin

Ara kesitin de etkisi vardır. Bu sıra şöyledir: aynı karbon sayısında etkinlik, dallanmış durumda daha fazladır. Örneğin,



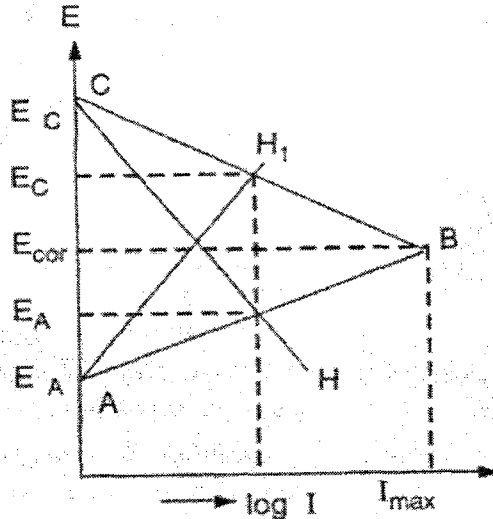
Alkollerin molekül ağırlığındaki ve dallanmadaki artış korumayı artırır (Funkhouser 1961). Triazinoditiyoller (NC(SH)NC(SH)NC-R-) iki -SH radikali ve alkil amin gruplarına sahiptirler ve korozyon inhibitörü olarak kullanılırlar. Güçlü bir kimyasal bağla metal yüzeyine tutunurlar (Baba vd 1997).

e) Tafel eğrisinin eğimini değiştirme özelliğine göre

Tüm korozyon olaylarında elektrokimyasal çözünme mekanizması açıklanırken anot ve katot olayları ayrı ayrı ele alınır. Anottaki çözünme hızı elektrokimyasal olarak katot reaksiyonuna eşittir.

Metal üzerindeki anodik bölgelerin sahip olduğu potansiyel E_A ve katodik bölgelerin sahip olduğu potansiyel E_C ile gösterilirse bu iki potansiyel arasındaki farkın büyüklüğü korozyon eğilimi hakkında bilgi sağlar. Korozyon hızını asıl belirleyen ise metalin polarizasyon karakteristikleridir.

Şekil 2.5 de Evans diyagramında görülen AB ve CB doğruları, korozyon olayının aktivasyon denetimli olduğu koşullarda sırasıyla anodik ve katodik Tafel eğrileridir.



Şekil 2.5 İki elektrot sistemi için Evans diyagramı(Erbil 1984)

1) Anot yüzeyine göç ederek anodu polarize etmek suretiyle metalin potansiyelinin daha pozitif değere kaydırarak anodik tafel eğimini AB'den AH¹'e değiştiren ve böylece korozyon hızını yavaşlatan maddelere anodik inhibitörler denir. Genelde korozyonu tamamen önlerler ve yüzey değişmeden kalır. Ancak halojenürler, sülfatlar ve nitratlar gibi iyonların varlığına karşı çok duyarlıdırlar ve bu durumda metal yüzeyinde ciddi yerel ataklara sebep olabilirler. Belli bir derişimin altında olduklarında inhibisyon yerine korozyonu artırıcı olabilirler. Bu nedenle bunlara tehlikeli inhibitörler de denir.

2) Katodik Tafel eğrisinin eğimini CB konumundan CH konumuna getirerek etkin olan maddelere katodik inhibitörler denilmektedir. Daha az etkilidirler, ancak aşındırıcı iyonların varlığından çok fazla etkilenmezler. Belli bir derişimin altına düştüklerinde tehlikeli olmaları söz konusu değildir, sadece etkinlikleri azalır.

3) Yukarıda belirtilen etkinlikleri birlikte gösteren maddelere ise karma inhibitörler denir.

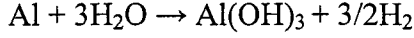
Inhibitör sınıflandırılmalarına çeşitli örnekler çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 İnhibitörlerin sınıflandırılması ve örnekleri(Önal 2000)

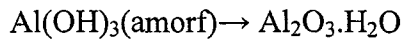
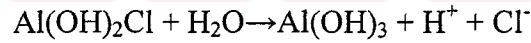
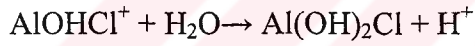
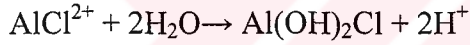
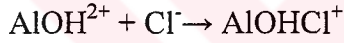
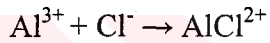
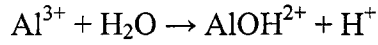
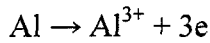
	Örnekler	İleri sınıflandırma
Anodik	kromat nitrit	oksitleyerek pasifleştirici
Anodik	fosfat molibdat tungusat silikat benzoat	oksitleyici olmayan pasifleştirici
Katodik	arsenatlar	katodik zehir
Katodik	karbonatlar çinko sülfat	CaCO ₃ olarak çöktürücü Zn(OH) ₂ olarak çöktürücü
Çöktürme	fosfat silikat	anodik/katodik etkileyici
Korozif tüketiciler	sülfid hidrazin	katodik etkileyici
Uçucu/buhar fazı	sikloheksilaminler morfolin	pasifleştirici nötralleştirici
Yağda çözünen	sülfonatlar sodyum nitrit lityum nitrit aminler	pasifleştirici/adsorpsiyon
Film oluşturan	aminler organik nitritler kükürtlü bileşikler aromatik halkalı bileşikler asetilen türevleri asetilenik alkoller	Organik/adsorpsiyon

3. LİTERATÜR ÖZETLERİ

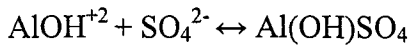
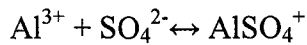
Foley ve Nguyen (1982), sulu klorür ve sülfat çözeltileri içinde Al'un çözünmesi ile ilgili olarak teorik mekanizmalar önermektedir. Al'un su ile toplam reaksiyonu genel olarak



şeklinde verilmektedir. Klorür iyonları içeren sulu çözeltilerde ise katodik reaksiyonlar gözardı edildiğinde yürüten tepkimeler aşağıdaki biçimde önerilmektedir.



Sülfat içeren çözeltilerde yukarıdaki tepkimelere ek olarak

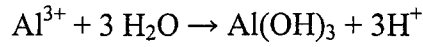
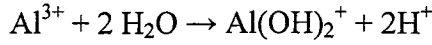
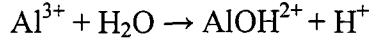


tepkimeleri de yürüyebilir.

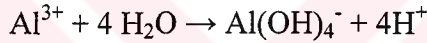
Ambat ve Dwarakadasa (1994), pasif bölgede metalin çevresiyle ilişkisini kesen yüzeyde oksit filminin oluştuğunu belirtmektedir. Bu film oluşumunu

kontrol eden ana faktörlerin alaşımın potansiyeli, metalik iyonun derişimi ve ara yüzeyin pH'ının olduğunu söylemektedirler. Ayrıca alüminyum alaşımlarının korozyon davranışını incelemiştirler.

pH 6'da alüminyum pasif konumda olacak ve oksijen çıkışı birincil katodik reaksiyon olacaktır. Çözünürlük eşitliği şu şekildedir:



pH asitlikten uzaklaştıkça Al^{3+} 'ün çözünürlüğü azalacak ve Al(OH)_3 'ün çökmesi hızlanacaktır. pH 11'de ise çözünürlük dengesi şöyle ifade edilmektedir.



Alüminyumun pH 2 ve 11'de çözeltide Al^{3+} ve AlO_2^- iyonları halinde çözüldüğünü pH 6'da ise alüminyum hidroksit olarak çöktüğünü ve böylece alaşım yüzeyini koruyarak korozyon hızını azalttığını belirtilmektedir.

Aksüt ve Önal (1997), çalışmalarında elektrokimyasal yöntemlerle H_2SO_4 ve HCl içerisinde saf demir, saf krom ve demir – krom alaşımlarının korozyonuna tolitiyoüre (TTA), fenol ve fenol + propargil alkolün (PA) etkisini incelemiştir. Korozyon potansiyelleri, korozyon hızları, polarizasyon dirençleri, inhibisyon etkileri belirlenmiştir. TTA fenol ve fenol + PA'nın inhibisyon verimi Fe-Cr alaşımının Cr içeriğine bağlı olup artan Cr içeriği ile inhibisyon verimi azalmaktadır. TTA ve Fenolün saf Fe ve düşük Cr içerikli Fe-Cr alaşımları için çok etkin inhibitör olarak davrandığı gözlenmiştir. PA'nın HCl içinde düşük alaşımlı Fe-Cr alaşımları ve saf Fe için ve H_2SO_4 içinde ise % 15 Fe-Cr alaşımının korozyonunda da etkin olduğu gözlenmiştir.

Çalışmalar sonucu propargil alkol'ün inhibisyon etkisinin materyallerin bileşimine, çalışma ortamına ve çalışma sıcaklığına bağlı olduğu görülmüştür. Propargil alkol'ün yumuşak çelik üzerine inhibisyon etkisi tercihen propargil alkol'ün üçlü bağlarındaki π elektronları ile yüzeyde adsorpsiyonuna dayanır.

H_2SO_4 ' lü ortamda saf Fe ve düşük alaşımlı Fe – Cr korozyonunu TTA gibi triazol türevleri durdurmaktadır. Cr içeriğinin artışıyla (% 6' dan fazla Cr) , krom Cr^{3+} olarak çözünür. Sonuç olarak triazol anyonları ve Cr^{3+} iyonlarının bağlanmasıyla bir triazol – krom kompleksi oluşur. Bu kompleks polimerik yapıda değildir ve sudaki çözünürlüğü yüksektir. Bu yüzden TTA' nın inhibisyon etkisi % 6 - % 15 arasında Cr içeren H_2SO_4 ' lü ortamda azalır. Benzer sonuçlar HCl +TTA ortamında da bulunmuştur. Daha yüksek krom içeriğindeki Fe – Cr alaşımlarının korozyon hızının Cr_2O_3 oluşumundan dolayı azaldığı bulunmuştur. Düşük alaşımlı Fe – Cr alaşımlarında oluşan film gözeneklidir. Bu yüzden alaşımların çözünme hızı artar.

Şahin ve Bilgiç (1999), çalışmalarında ostenitik krom-nikel çeliğinin değişik derişimlerde krotil alkol içeren asidik ortamlardaki korozyonunu potansiyodinamik akım-potansiyel eğrileri ile 298-343 K sıcaklığı arasında incelemiştir. Aynı inhibitör derişiminde sıcaklıkta bir artış korozyon potansiyelinde pozitif kaymaya ve korozyon hızının artmasına neden olmuştur. Aktivasyon enerjisinin değeri (E_a), artan inhibitör derişimi ile inhibitör veriminin arttığını göstermiştir. Adsorpsiyonun, inhibitör molekülünün elektronik yapısının yanında fonksiyonel grupları, sterik faktörler, aromatiklik, donör atomlardaki elektron yoğunluğu ve π orbital karakteri gibi temel fizikokimyasal özelliklerine bağlı olduğu belirtilmiştir. Çalışmanın amacı sülfürik asitli ortamda ostenitik Cr-Ni çeliğinin korozyonuna doymamış alkol olan krotil alkolün ($CH_3-CH=CH-CH_2OH$) etkisini incelemektir. Krotil alkolün seçilmesinin nedeni, toksin etkisinin olmaması, ucuz olması ve yapısındaki çift bağı inhibisyon verimini incelemeye uygun olmasıdır. İnhibisyon özelliklerine derişim ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Yüzey kaplama derecesi ve % inhibisyon verimi aşağıdaki formüllerle hesaplanmıştır.

$$\eta = \left[\frac{(i_0 - i)}{i} \right] 100$$

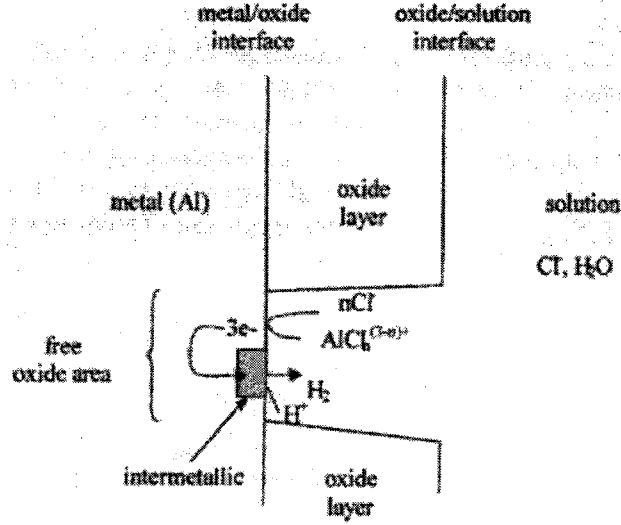
$$\theta = \frac{(i_0 - i)}{i}$$

Burada, i_0 ve i sırasıyla inhibitörlü ve inhibitörsüz örnekteki akım yoğunluğudur. İnhibitör derişiminin artmasıyla inhibitör verimi, yüzey kaplama derecesi artmış ve korozyon potansiyeli pozitif yöne kaymıştır. Bu sonuçlara göre çelik üzerine adsorplanan krotil alkolün anodik inhibitör olarak davrandığı belirlenmiştir. Korozyon hızının sıcaklığa bağıllığı Arrhenius eşitliği ile ifade edilebilir.

$$i = k \exp(-E_a/RT)$$

Burada, i korozyon hızı, E_a aktivasyon enerjisi, T mutlak sıcaklık, k bir sabit, R evrensel gaz sabitidir. Bu eşitlik değişik inhibitör derişimlerinde ya da inhibitör yokluğunda korozyon reaksiyonunun E_a değerlerinin hesaplanmasında kullanılır. Korozyon akım yoğunluğunun doğal logaritmasının değeri $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek eğimden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. İnhibitörlü ortamdaki E_a değerleri inhibitörsüz ortamdakinden daha yüksektir. Korozyon inhibitörü olan bir maddenin aktivasyon enerjisini büyük ölçüde artıracığı belirtilmiştir. İnhibitör derişiminin artışıyla aktivasyon enerjisinin artması krotil alkolün iyi bir inhibitör olduğunu göstermiştir.

Barbucci vd (1997); alüminyum alaşımları teknolojik uygulamalarda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Al kendisinin aktif bir element olmasından dolayı doğada bileşikleri halinde bulunur. Bu çalışmada Al'un ikili ve üçlü alaşımları (Al-Cu, Al-Cu-Be, Al-Mg-Zn) üzerindeki pasifliğin bozulması ve Al'un korozyon özellikleri elektrokimyasal yöntemler (anodik polarizasyon ve EIS) ve yüzey analizleri(SEM-TEM-AES) yardımıyla açıklanmaya çalışılmıştır.



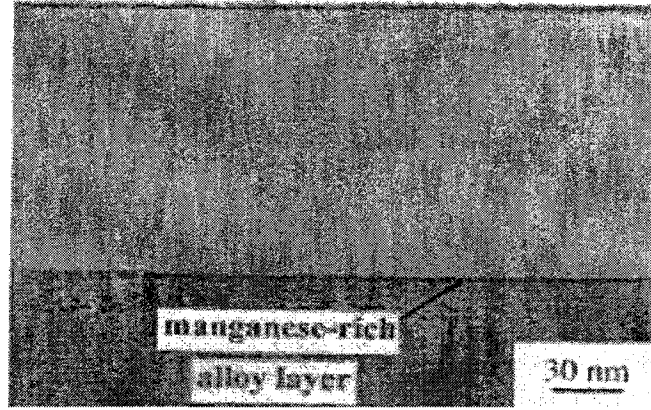
Şekil 3.1 Metal-oksit-çözelti sisteminin şematik gösterimi(Barbucci vd 1999)

Bazı araştırmacılara göre çukurcuk korozyonu bazı aktif iyonların oksit tabakasına girmesiyle gerçekleşir. Saf alüminyum öncelikle yüzeyinde oksit tabakası oluşturur. Al'un bu anodik davranışı alaşımlarını da etkilemektedir. Bu tabakanın içine aktif iyonlar (Cl^- , Br^- , F^- , I^- ...gibi) saldırarak çukurcuk korozyonuna neden olurlar.

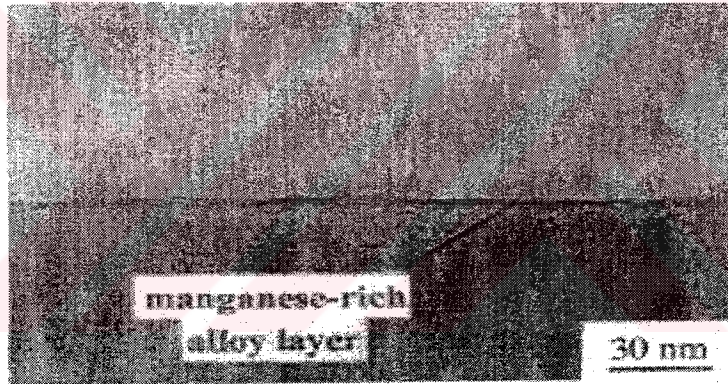
Crossland vd (1999), Al-2,5 % Mn ve Al-16 % Mn alaşımları üzerinde engel tip anodik filmlerin oluşumu esnasındaki manganın davranışı amonyum pentaborat sodyum hidroksit ve sülfürik asit çözeltileri içinde TEM, RBS ve XPS yöntemleriyle incelemiştir. Her iki alaşımda da ilk önce Mn içermeyen amorf alümina filmi oluşmuştur. Mn iyonları Al^{3+} iyonlarından en az üç kat daha hızlı anodik filmde dışarı doğru göç ettiği için. Pentaborat ve NaOH çözeltileri içinde, film yüzeyindekinden daha az mangan içeren bir katman oluşmaktadır. Ama H_2SO_4 ortamında manganın çözeltiliye geçmesinden dolayı zenginleşme olmamaktadır.

Engel tip anodik filmler NaOH ve H_2SO_4 elektrolitleri içinde büyüyebilir. XPS analizleri Mn^{3+} iyonlarının tüm filmin yüzeye yakın yerlerinde Mn^{2+} nin ise filmin altında olduğunu göstermiştir. Al alaşımları üzerinde amorf anodik oksit filmlerinin büyümesi Al^{3+} iyonlarının dışarı O^{2-} iyonlarının içeri göçmesiyle oluşmaktadır. Mn örnekleri güçlü asidik çözeltilerde elektrolite doğru hareket

eder. Buda Mn örneklerinin sülfür iyonları ile birleşerek film içine hareket ettiği şeklinde yorumlanmaktadır.



Şekil 3.2 Al-16 %Mn alaşımı üzerinde pentaborat içinde TEM ile elde edilen anodik oksit filmi(pH=8,2) (Crossland vd 1999).



Şekil 3.3 Al-16 %Mn üzerinde sülfürik asit içinde TEM ile elde edilen anodik oksit filmi(pH=0,2) (Crossland vd 1999).

Naoi vd (2000) yaptıkları çalışmada ise, Al elektrotlar kolayca Al^{3+} formuna oksitlenirler ve elektrot yüzeyinde iletken olmayan Al_2O_3 filmi oluştururlar. Al_2O_3 filmi mükemmel engel, elektron transferini ve elektrokimyasal polipirol (PPy) film oluşumunu da inhibe eder. Al elektrodun anodik çözünme prosesinde elektrolit anyonu, oksit filminin tipi ve akım etkinliğine karar vermede anahtar rol oynar. Al elektrodun elektrokimyasal oksidasyonunda ; Al iyonlar iki tip reaksiyon verir. Al_2O_3 ile sonuçlanan film oluşum prosesi , çözünebilir komplekslerin çözeltiye geçme reaksiyonu.

Bilgiç ve Şahin (2001), çalışmalarında sülfürik asitli ortamda ostenit krom-nikel çeliğinin korozyonuna 2-bütün-1-ol'ün etkisini sıcaklık ve inhibitör derişimine bağı olarak incelemişler ve 2-bütün-1-ol'ün bu ortamda anodik inhibitör olarak etki ettiğini belirtmişlerdir. İnhibisyon etkinliği artan inhibitör derişimi ile artmıştır. Negatif ΔG_{ads}^0 değeri inhibitörün ostenitik krom-nikel çeliğinin yüzeyinde kendiliğinden adsorplandığını göstermiştir. 2-bütün-1-ol'ün adsorpsiyonu Temkin adsorpsiyon izotermine uymuştur.

Szymanski vd (2002), burada 3 MeV proton ışın demeti ile nükleer bir mikroskop kullanılarak alaşımın homojen elementel bileşimi incelenmiştir. Bünyesinde korozyon ürünü olarak bilinen $Al(OH)_3$ içeren oksit Al_2O_3 bulunmuştur. Asidik çözeltilerde klorür iyonlarının alaşım yüzeyindeki katmanın çözünmesine neden olduğu bulunmuştur.

Rahman ve Ba-Shammakh(2003); bu çalışmada çeşitli sıcaklıklar ($20^\circ C-65^\circ C$), akım yoğunluğu ($0,5-6 \text{ mA/cm}^2$) ve pH'larda (2,4,7ve 8,5) okzalik asit elektrolitiyle yumuşak çelik üzerinde polipirol filmi oluşturmuşlardır. Pirol ve okzalik asit derişimleri galvanostatik deneylerde her ikisi için 0,1 M olarak tutulmuştur. Sonuçlar düşük sıcaklıkların asidik ortamda yumuşak çelik üzerinde polipirol oluşumu için uygun olduğunu göstermiştir. Yüksek sıcaklık ve düşük akım yoğunluklarında salınımlı elektrot potansiyelleri elde edilmiştir. Film kalitesi pH-7 'de oldukça zayıf iken alkali ortamda film yoğun bir şekilde elde edilmiştir. Alkali ortamlarda asidik ortamların aksine yüksek sıcaklıkların polipirol filmi oluşumu için uygun olduğu bulunmuştur.

Domingues vd (2003), borat/borik/sülfürik asit anodizing proseslerini incelemişlerdir. Sonuçlar filmlerin fiziksel yapısının sadece kullanılan banyodan değil ayrıca alaşım örneğinden de etkilendiğini göstermiştir. Anodize örneklerin korozyon direncinin pratik uygulamalar için yeterli olduğu ve aşırı yorulma direncinin ticari kromik asit ile elde edilenden önemli bir fark göstermediği gözlenmiştir.

Tan ve Blackwood (2003); polianilin (PANI) ve polipirol (PPy) iletken polimerlerden oluşan çok katlı katmanların karbon çeliği ve paslanmaz çelik üzerine etkilerini incelemişler. Karbon çeliğinde PANİ çeşitli kombinasyonlu poli kaplamalardan daha iyi sonuç vermiştir. Paslanmaz çelikde ise çok katlı kaplamalar daha iyi sonuç vermiştir. Kopolimerin koruma derecesi PPy üzerinde PANİ katmanı olduğunda ise daha etkindir

Tüken vd (2004 a); yumuşak çelik üzerinde polipirol, polifenol ve bu iki monomerin çoklu kaplamalarını incelemişler. Bu çalışmada polipirol kaplanmış yumuşak çelik üzerinde çok ince polifenol (PPhe) filmi elektrokimyasal olarak sentezlenmiş ve çoklu tabaka kaplaması elde edilmiştir. Sentez için siklik voltametri tekniği kullanılmıştır. Bu çoklu tabaka ile kaplamanın ve tekli PPy kaplamanın korozyon performansları 0,05 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyel-zaman eğrileri kullanılarak incelenmiştir. Polipirolün elektrokimyasal sentezi siklik voltametri tekniği ile yapılmış ve filmin çok kararlı yapışkan ve yüksek iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür. Polifenol filminin sentezi bu tabaka üzerine yapılmış ve yumuşak çelik üzerinde çoklu tabaka elde edilmiştir. PPhe filminin sentezi oksalik asit çözeltisinden yapılmıştır. Tekli PPy kaplamanın ve çoklu kaplamanın korozyon performansları mukayese edilmiş ve çoklu tabaka kaplamasının daha iyi koruma sağladığı görülmüştür. Çoklu tabaka ile kaplandığında MS elektrotta dikkate değer bir korozyon olmamıştır. 10 saat daldırma süresi ve korozif çözeltiliye 340 saat maruz bıraktıktan sonra % 98 değerinde bir inhibiyon sağlanmıştır. Çok ince olan PPhe filminin çok düşük poroziteye sahip olduğu elektrolitin kaplama üzerindeki deliklerden çok az geçtiği görüldü.

Tüken vd(2004 b); bu çalışmada polipirolle kaplı yumuşak çelik üzerinde politiyofen film sentezi yapılmıştır. Birinci polipirol tabakasının sentezi oksalik asit çözeltisi içinde yapılmıştır. Daha sonra onun üzerine politiyofen kaplaması 0,1 M tiyofen içeren ACN-LiClO₄ içinde yapılmış her iki sentez içinde siklik voltametri tekniği kullanılmıştır. PPy/TTh ile kaplı yumuşak çeliğin korozyon

davranışı % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde anodik polarizasyon, açık devre potansiyel-zaman eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlar kaplamanın oldukça düşük poroziteye sahip olduğunu ve korozif ortama karşı mükemmel bir koruma bariyeri oluşturduğunu göstermiştir. Aynı zamanda yumuşak çelik için anodik koruma sağlanmıştır. İnhibisyon verimi % 98,2 olarak hesaplanmıştır.

Herrasti vd (2004); Metalin iyi korunması için, polimer oksijen veya su içermemelidir. Bu özelliklerinin yanısıra düşük difüzyon katsayısı da olmalıdır. Diğer özellikleri ise elektronik iletkenlik, yüzeye iyi yapışma, belli bir derecede plastik deformasyon, pahalı olmayan kaplama prosesi ve endüstriyel ölçekte uygulanabilir olmalıdır. Polimer kaplamanın diğer kaplamalara (boyalara) göre en önemli üstünlüğü ana materyalin sürekli kaplanabilmesi ve inert bir film olmasıdır. Yaptıkları çalışmada polypirrol filmlerini sabit potansiyel, sabit akım ve siklik voltametri teknikleri ile elde etmişlerdir. Bu filmlerin mekanik özellikleri morfoloji üzerinde hazırlama metodunun etkisi ve polypirrol filmlerinin korozyona karşı davranışları incelenmiştir. En iyi mekanik özellikler bir gün boyunca 80°C 'de termal işlem görmüş ve sabit akımda elde edilen polypirrol kaplamada görülmüştür. Sabit akım metodu sert, elastik ve kompakt film elde etmede en iyi metot olmuştur. Bu metotla elde edilen filmler uzun süreli saldırgan ortamlarda bile çeliğin korozyonunun kontrol edilmesine imkân vermiştir.

Malik vd, (2005); yaptıkları çalışma da hexasynoferrat anyonları içeren polypirrol kaplamaların koruyucu özelliklerini incelemişlerdir. Koruyucu kaplama özelliklerini oldukça saldırgan ortamlar olan HCl ve NaCl ortamlarında incelemişlerdir. Kronopotansiyometrik ve potansiyometrik sonuçlar göstermiştir ki hexasynoferrat anyonları içeren polipirrol kaplamaları başarılı bir şekilde modifiye olmuştur. Böyle filmler klorür içeren asitli ortamlarda pitting korozyonuna karşı paslanmaz çelikte iyi bir koruma göstermiştir. Klorür anyonları çelik yüzeyine ulaştığında pasif tabakanın kırılmasına neden olurlar. Ama demir

ve krom iyonları $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ çözünmez hexasynoferrat kompleksleri oluşturarak o pitleri (çukurları) kapatmaktadır.

Rahman vd (2004); yaptıkları çalışmada demir üzerinde pirolün başarılı oksitlenmesi için belli bir miktarda korozyon ürünü gerekmekte olduğunu tespit etmişlerdir. Daha düşük akım yoğunluklarında ise yeterli pasiflik derecesini elde etmek uzun zaman almaktadır. Artan akım yoğunluğu polimerizasyon hızını artmış ve daha iyi ve yoğun bir yüzey filmi oluşturmuştur.

Ocon (2005); yaptıkları çalışmada yumuşak çelik üzerine yapışkan polimer kaplamanın elektrosentezini incelemiştir. Yüzeyin kaplanmış ve kaplanmamış şartlarda açık devre potansiyelini potansiyodinamik ve impedans tekniğini kullanarak incelemiştir. Sonuçlar göstermiştir ki kaplanmış polimer film elektrot potansiyelini daha pozitif değerlere kaydırır. Ama bu değişimin pasifliğe neden olduğu söylenemez. Bununla birlikte polypirrol_{undoped} filminde oksijen indirgenmesi ve demir çözünmesi arasında dikkate değer bir sinerjik etki gözlenmektedir. Yumuşak çeliğin potansiyeli aktif çözünme bölgesinde kalmaktadır ve pasif oksit katmanının bu bölgede oluşması mümkün değildir. PPy metal çözünme prosesini oksijen indirgenme prosesinden ayırmaktadır. Bu, metal yüzeyinde bölgesel pH artışını önlemektedir. Polarizasyon eğrileri E_{ocp} ve impedans ölçümleri göstermiştir ki, PPy_{undoped} katmanları reaktif metallerinin korozyona karşı korunmasında iyi bir gelecek vaat etmektedir. Saldırgan kimyasal maddelere karşı fiziksel bir engel oluşturan PPy filmler polimerik bir inhibitör olarak davranabilmekte ve kaplanmış metalin korozyon hızının azaldığı yerlerde potansiyelin kaymasına neden olmaktadır .

4. MATERYAL VE METOD

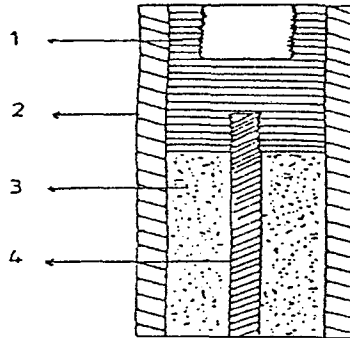
4.1 Kullanılan Elektrotlar

Bu çalışmada, çalışma elektrodu olarak alüminyum alaşımları, karşılaştırma elektrodu olarak doygun kalomel elektrot (DKE) ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Deneylerde elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerindeki tüm potansiyeller DKE'ya karşı ölçülmüş ve sonuçlarda bu elektroda göre verilmiştir. Çalışma elektrodu olarak kullanılan alüminyum alaşımlarının bileşimi çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kullanılan alaşımların bileşimi

Alaşım	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	Cr
ETİAL-110	3,10	0,29	5,20	0,47	0,35	0,03	0,19	0,04	0,001	0,03	0,008
ETİAL-140	0,85	0,20	12,00	0,64	0,38	0,09	0,48	0,06	0,001	0,03	0,01
ETİAL-150	2,35	0,23	12,30	0,82	0,26	0,08	0,58	0,04	0,02	0,03	0,01
ETİAL-160	3,40	0,22	8,60	0,88	0,21	0,09	0,75	0,09	0,02	0,03	0,01
ETİAL-171	0,24	0,48	10,00	0,44	0,38	0,008	0,23	0,01	0,005	0,02	0,01
ETİAL-195	0,94	1,02	18,23	0,23	0,011	0,97	0,004	--	--	0,01	0,002

Çapı 3 mm ve boyu 3 cm olacak şekilde silindir şeklinde kesilen alüminyum alaşımları teflon içerisine yerleştirilmiş ve çevresi çelik yapıştırıcı ile doldurularak Şekil 4.1'de gösterildiği biçimde elektrot haline getirilmiştir.

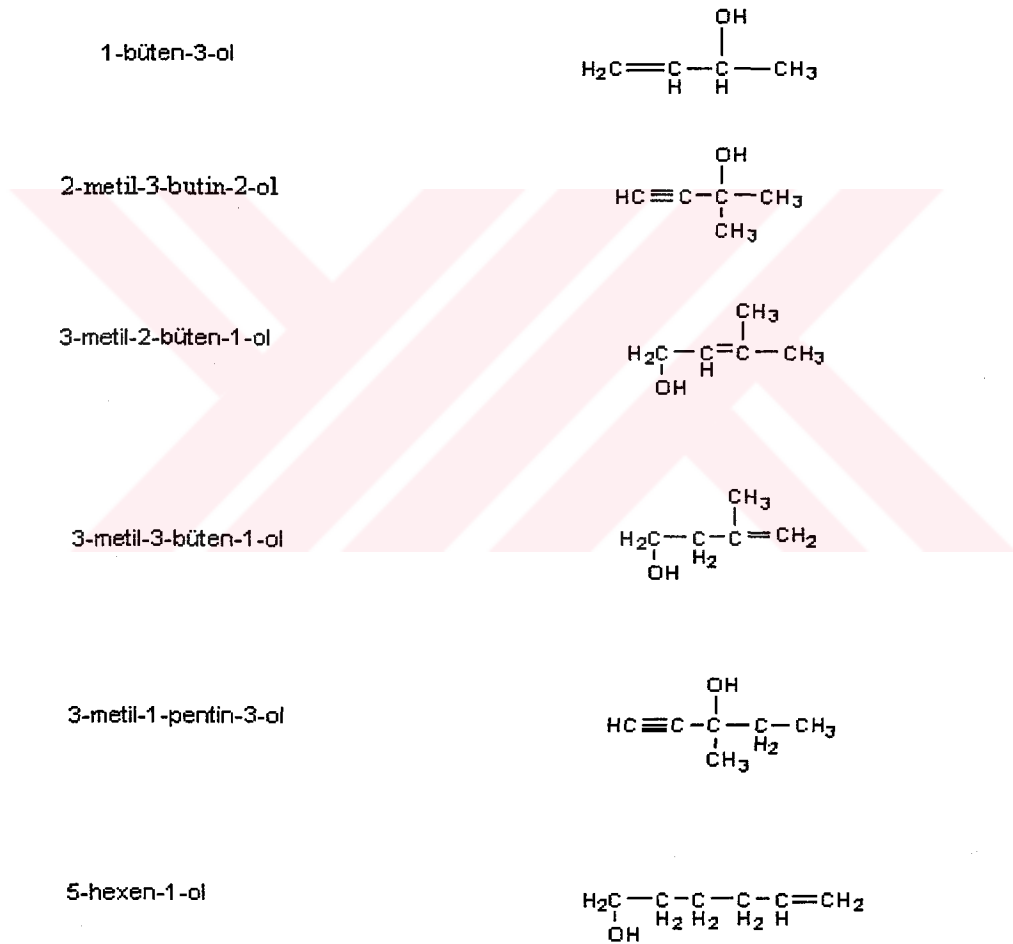


1.Pirinç, 2. Teflon, 3. Çelik yapıştırıcı, 4. Örnek

Şekil 4.1 Deney elektrotu

4.2 Kullanılan Elektrolitlerin Hazırlanması

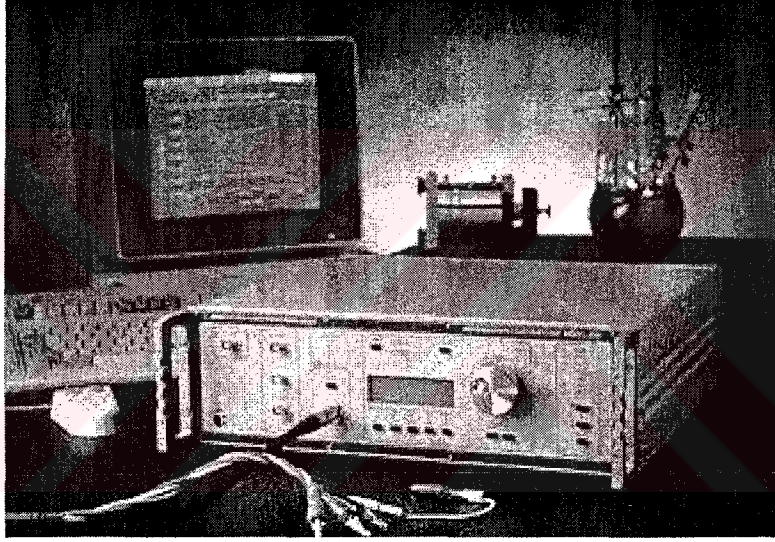
Elektrolit olarak kullanılan çözeltilerin tümü KMnO_4 üzerinden ikinci kez distillenen su ile hazırlanmıştır. Alüminyum alaşımlarının elektrokimyasal davranışı 1 N NaCl ve 1 N NaCl + 20 mM alkol ortamlarında anodik ve katodik akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinden, 1 N H_2SO_4 ve 1 N H_2SO_4 + 20 mM alkol ortamlarında ise -600 mV ile 1500 mV aralığında akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinin değişiminden belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan alkoller ve açık yazılımları ise aşağıda verilmiştir ;



Kullanılan bu inhibitörlerin derişimleri 20 mM olarak seçilmiştir.

4.3 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Wenking PGS 2000D model potansiyostat / galvanostat, proje bilgisayar destekli programla yürütüldüğü için pentium 100 bilgisayar ve deney sonuçlarını almak için Canon S200× yazıcı kullanılmıştır. Deney eğrilerini elde etmek için özel bir bilgisayar paket programı kullanılmıştır. Ayrıca deney sonuç eğrilerinin ortalaması excel programı kullanılarak bilgisayarda çizdirilmiştir. Şekil 4.2 akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan deney düzeneğini göstermektedir.



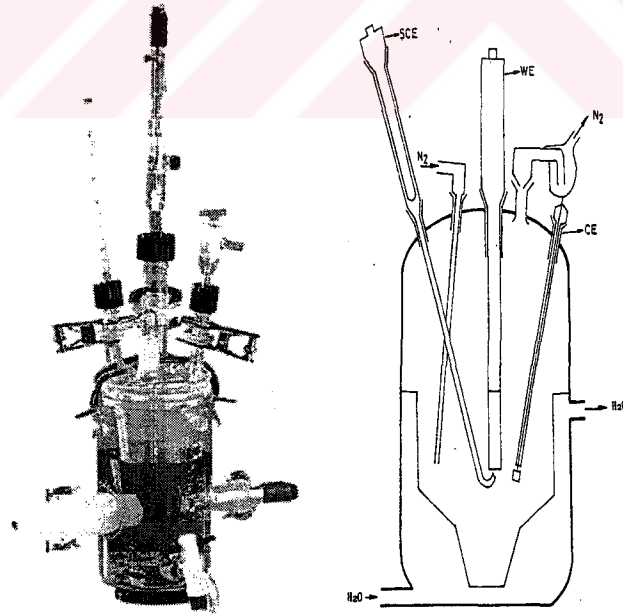
Şekil 4.2 Deney düzeneği

4.4 Deneylerin Yapılışı

Potansiyodinamik yöntem kullanılarak söz konusu alaşımların sulu ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri şekil 4.3'de gösterilen hücre ve şekil 4.2'deki deney düzeneği kullanılarak 25 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Doymun kalomel elektrot ve çalışma elektrodu arasındaki potansiyel düşüşünü önlemek için DKE, bir Lugin-Haber kapileri yardımıyla çalışma elektrotuna yaklaştırılmıştır. Oluşan korozyon ürünlerini metal yüzeyinden uzaklaştırarak daha homojen bir ortamda

çalışabilmek için ise manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Çalışma elektrotları deneye başlamadan önce 1200'lük zımpara kağıdı ile parlatılıp iletkenlik suyu ile yıkandıktan sonra deney çözeltisine daldırılmış ve 30 dakika bekletilerek korozyon potansiyeli bulunmuştur. Bu korozyon potansiyelinden ± 300 mV aralıkta, 2 mV/sn'lik tarama hızında 1 N NaCl ve 1 N NaCl + 20mM alkol içeren çözeltilerde akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Deneyler 3 kez tekrarlanmış ve tablolarda ortalama değerler verilmiştir. Korozyon hızları yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinin doğrusal kısımlarının korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemiyle bulunmuştur.

Buna ek olarak 1 N H_2SO_4 ve 1 N H_2SO_4 + 20mM inhibitör ortamında siklik voltametri tekniğiyle -600 mV ile +1500 mV aralığında 20 mV/sn'lik tarama hızında akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Pirol ile yapılan çalışmalarda ise hem pirolün derişiminin etkisi hem de tarama hızının alüminyum ve alaşımlarının korozyonuna etkisi bulunmaya çalışılmıştır. Deneyler 1 N H_2SO_4 ve 1 N H_2SO_4 + xM pirol içeren ortamlarda E171 alaşımı kullanılarak -600 ile +3500 mV potansiyel aralığında yapılmıştır.



Şekil 4.3. Deney hücresi

Deney sonuç eğrilerinin ortalaması excel programı kullanılarak bilgisayarda çizdirilmiştir.

4.5 Korozyon Karakteristiklerinin Belirlenmesi

Bu çalışmada belirlenen korozyon karakteristikleri; korozyon hızı (i_{kor}), korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve yüzde etkinlik (inhibisyon) değerleridir. Korozyon hızı, akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinin katodik Tafel bölgelerinin korozyon potansiyelini (E_{kor}), ekstrapolasyonundan belirlenmiştir. % inhibisyon değerleri ise ; Tafel Ekstrapolasyonu yönteminden bulunan i_{kor} kullanılarak hesaplanmıştır.

4.6 SEM Yüzey Analizi

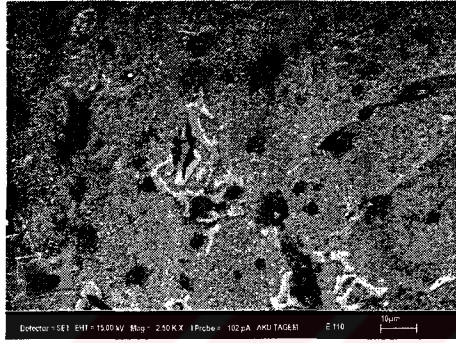
SEM mikrofotografarı Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM Elektron Laboratuvarında bulunan LEO 1430 VP SEM mikroskobunda görüntülenmiştir. SEM yüzey analizinde kullanılan cihaz Şekil 4.4'de verilmiştir.



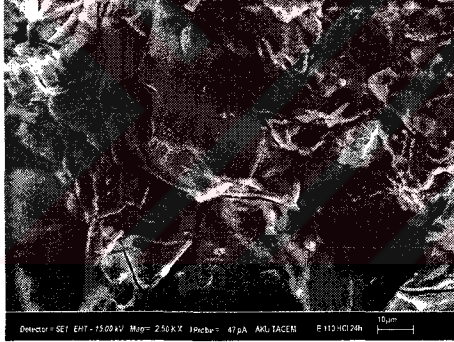
Şekil 4.4 SEM cihazı

5.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

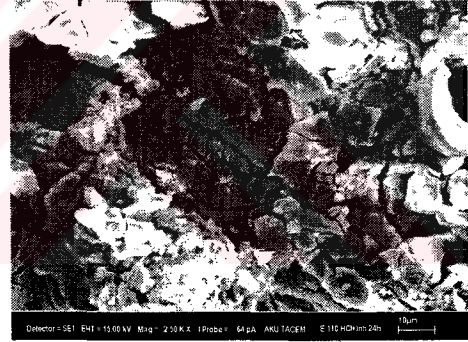
Çalışmada kullanılan alüminyum alaşımlarının (E110, E140, E150, E160, E171 ve E195) çıplak yüzeylerinin, 1 N HCl, 1 N HCl + 20 mM 3-metil-1-pentin-3-ol, 1 N H₂SO₄ ve 1 N H₂SO₄ + 20 mM 3-metil-1-pentin-3-ol ortamında 24 saat bekledikten sonraki SEM mikrofotografaları x2500 büyütme olarak şekil 5.1-5.6'da verilmiştir.



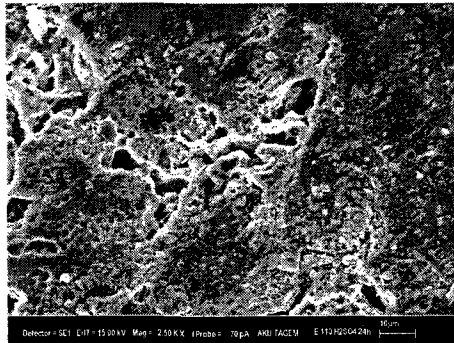
a



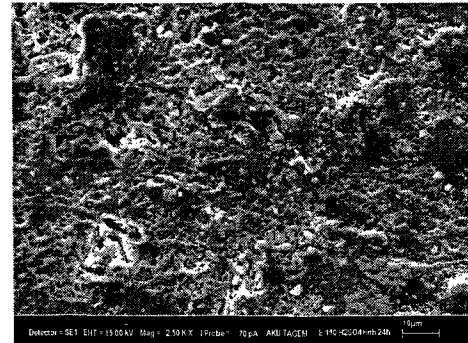
b



c



d

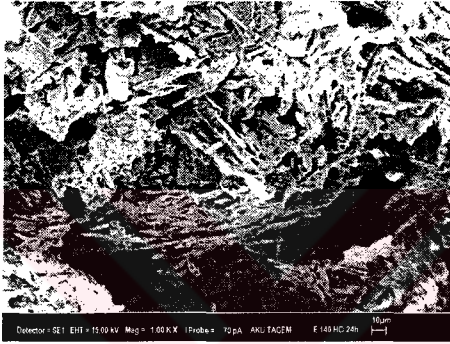


e

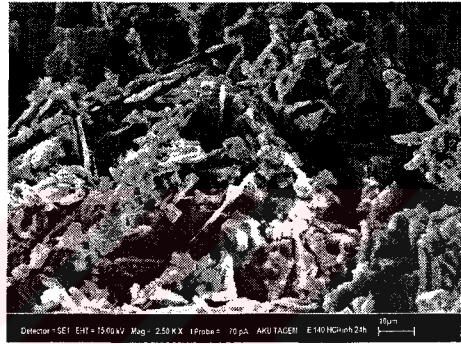
Şekil 5.1 E110 alaşımlarının SEM mikrofotografaları a) çıplak yüzey b) HCl c) HCl + 3mlp3ol d) H₂SO₄ e) H₂SO₄ + 3mlp3ol



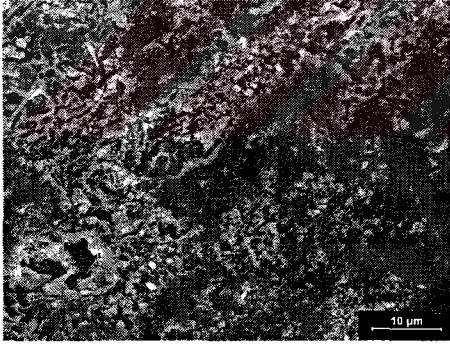
a



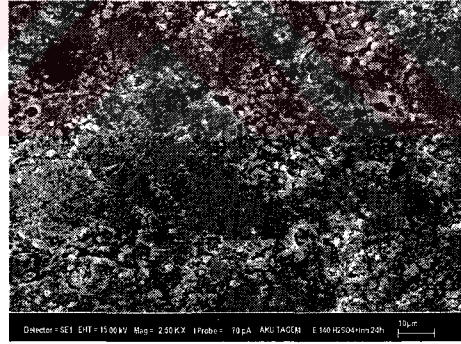
b



c



d

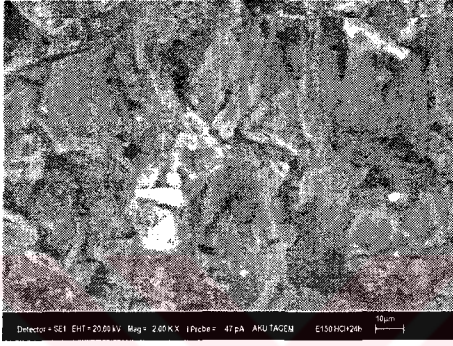


e

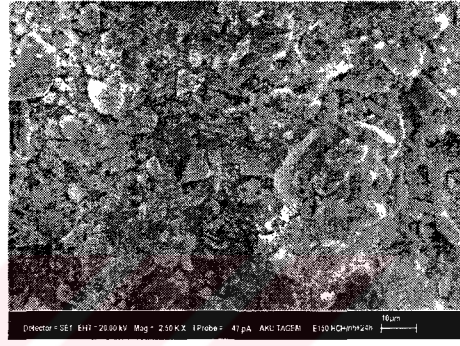
Şekil 5.2 E140 alaşımının SEM mikrofotografına) çıplak yüzey b) HCl c) HCl + 3mlp3ol d) H₂SO₄ e) H₂SO₄ + 3mlp3ol



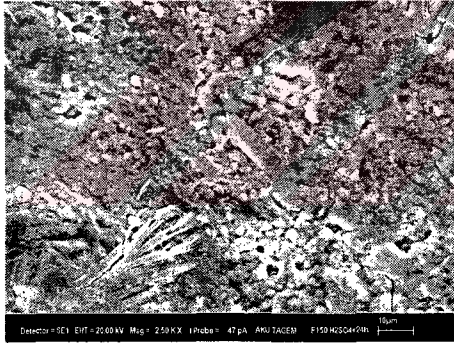
a



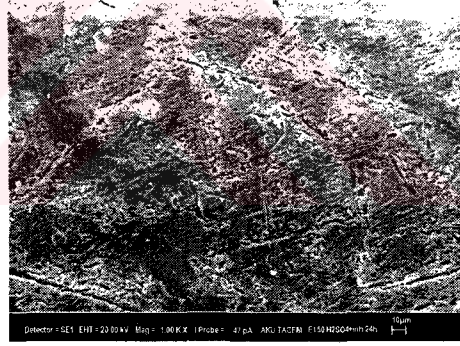
b



c



d

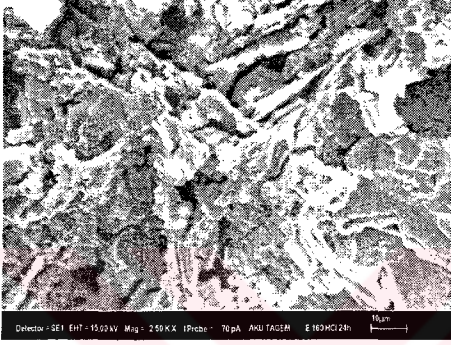


e

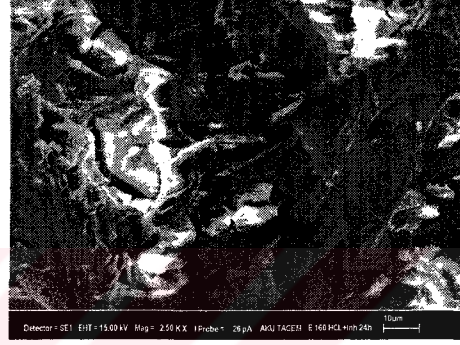
Şekil 5.3 E150 alaşımının SEM mikrofotografaları a) çıplak yüzey b) HCl c) HCl + 3mlp3ol d) H₂SO₄ e) H₂SO₄ + 3mlp3ol



a



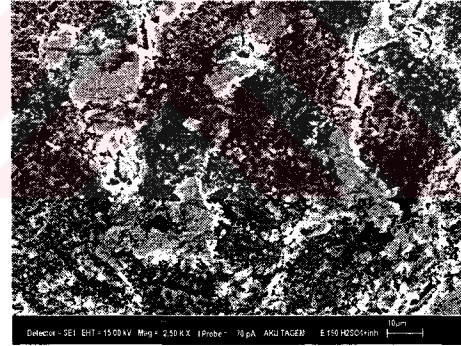
b



c

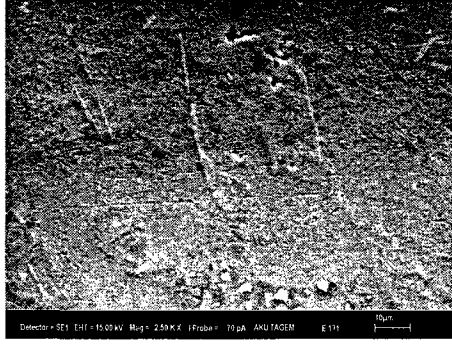


d

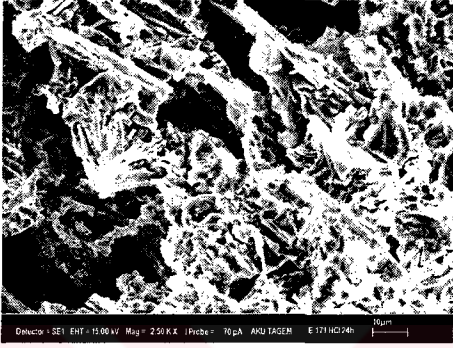


e

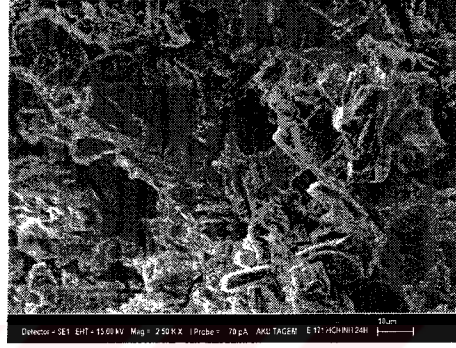
Şekil 5.4 E160 alaşımının SEM mikrofotografaları a) çıplak yüzey b) HCl c) HCl + 3mlp3ol d) H₂SO₄ e) H₂SO₄ + 3mlp3ol



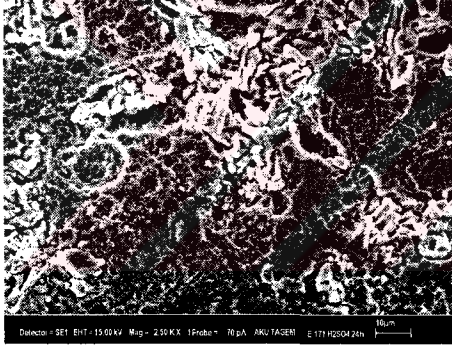
a



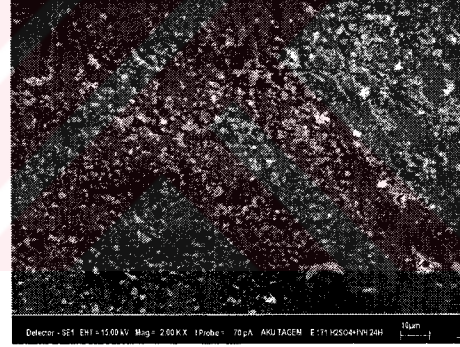
b



c



d

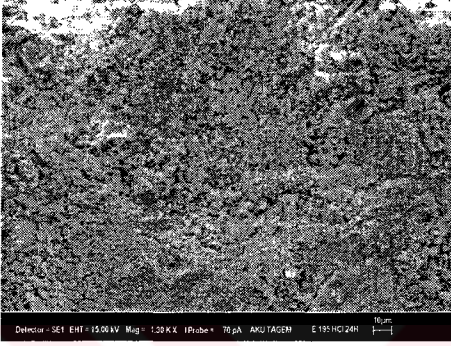


e

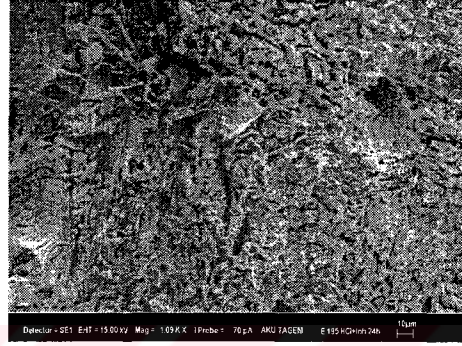
Şekil 5.5 E171 alaşımının SEM mikrofotografaları a) çıplak yüzey b) HCl c) HCl + 3ml p3ol d) H₂SO₄ e) H₂SO₄ + 3ml p3ol



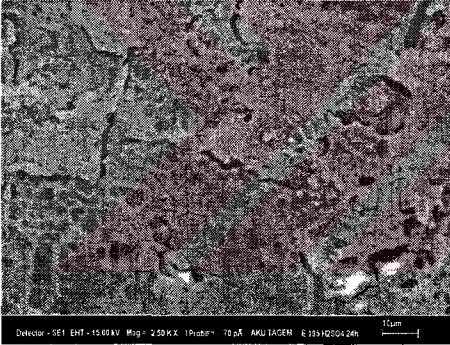
a



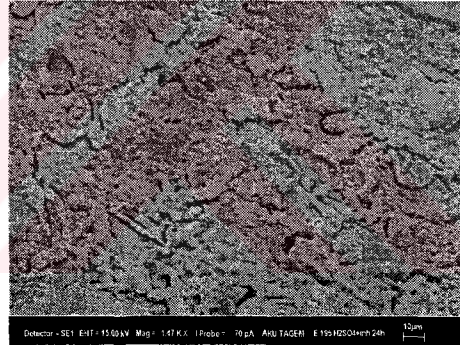
b



c



d



e

Şekil 5.6 E195 alaşımının SEM mikrofotografaları a) çıplak yüzey b) HCl c) HCl + 3mlp3ol d) H₂SO₄ e) H₂SO₄ + 3mlp3ol

Bu çalışmada Büyüksağış ve Aksüt, 2002'nin çalışmasında tüm alaşımlarda en iyi inhibitör etkinliği gösteren 3-metil-1-pentin-3-ol alındı. Söz konusu alkol H_2SO_4 ortamında HCl ortamına göre daha iyi inhibitör etkinliği göstermektedir.

Şekil 5.1-5.6'dan görüldüğü gibi H_2SO_4 ortamında HCl ortamına göre daha alaşımın yüzeyleri daha çok korozyona uğramıştır. Bu da H_2SO_4 ortamında alüminyum alaşımlarında hem bariyer hem de gözenekli katmandan oluşan bir yapının olmasından kaynaklanmaktadır.

Alüminyumun H_2SO_4 ortamındaki oksit yapısı iki katmanlı olup alt katman sık dokulu bariyer tabakayı, üst ise gözenekli yapıdadır. Böyle bir yapıdaki yüzeyde alkoller adsorplanınca olasılıkla üst katmandaki gözenekleri kapatarak, korozyonu azaltmaktadır. Bu kapatma etkisi alkollerin yapısına bağlı olup, alkoller küçükse bu gözeneklere girebileceğinden bu kapatma daha iyi olur. Ancak alüminyum alaşımları söz konusu olduğundan yüzey yapısı saf alüminyumunkinden farklı olacağından bu durumda kısmen değişim söz konusu olabilir. Örneğin bakır fazla ve alkol de bakır yüzeyinde çok adsorplanıyorsa, inhibitör etkisi alkollerin bakır yüzeyindeki adsorplanma ve etkileşimine bağlı olarak artış gösterebilir veya yüzeyin çoğunluğu alüminyumdan oluşuyorsa, o zaman da küçük alkoller çukurlara girip çukurları daha iyi kapatacağından inhibitör etkisi daha fazla olur.

Alüminyumun yüzeyindeki oksit filminin gelişimine Cl^- ve SO_4^{2-} iyonlarının etkisine bakıldığında SO_4^{2-} iyonunun filmin büyümesine katkıda bulunduğu gözlenmiştir. H_2SO_4 içerisinde alüminyum yüzeyindeki oksit filminin kalınlığı artarken Cl^- iyonlarının kompleks iyon oluşturarak film katmanını çözme etkisinden dolayı HCl ortamında film kalınlaşması söz konusu olmaz. Cl^- iyonları filmi çözerek, çukur korozyonuna sebep olur. Polat'ın (1997) çalışmasında, sülfat iyonunun alüminyum için bir inhibitör gibi davrandığını, yeterince yüksek derişimlerde ise $Al(OH)SO_4$ oluşturarak yüzeyi pasifleştirdiği sonucunu çıkarmışlardır (Foley ve Nguyen 1982).

Al-Si alaşımlarının H_2SO_4 ve $H_2SO_4 + 20$ mM 3-metil-1-pentin-3-ol alkol ortamındaki SEM görüntüleri (Şekil 5.1-5.6) daha homojen ve çıplak yüzey yapısına daha çok benzemekte bu nedenle H_2SO_4 ortamındaki korozyon önemli ölçüde azalmakta ve inhibisyon yüksek olmaktadır. HCl ve HCl + 20 mM 3-metil-1-pentin-3-ol alkol ortamındaki SEM görüntüleri (Şekil 5.1-5.6) incelendiğinde yüzeyin tamamen deĐiŐtiĐi çukur korozyon rnlerinin ($AlCl_2^+$, $AlOHCl^+$, $Al(OH)_2Cl$ vb) oluştuğu görünmektedir (Foley ve Nguyen 1982). HCl zeltilerinde Cl^- iyonu Al ile çözünür kompleksler oluşturmakta ve korozyon hızının artmasına neden olmaktadır (Büyüksağış 2003, Foley ve Nguyen 1982, Ambat ve Dwarakadasa 1994) Alüminyum alaşımının hidroklorik asit ortamında taneler arası korozyona duyarlı olduğu ve alüminyumun pasifliğinin kırılmasıyla tane sınırları boyunca çözünmenin olduğu gözlenmiştir (Kowal 1996).

Şekil 5.1’de E110 alaşımının çıplak yüzey mikrofotoğrafı incelendiğinde yüzeyin homojen bir yapıda olduğu görülmektedir. Bazı bölgelerde Si ubukları görülmektedir. HCl ve HCl +inhibitör mikrofotoğrafları incelendiğinde HCl ortamında yüzey dikenli çubuklar kristaller Őeklinindedir. HCl +inhibitör ortamında bu yapılar azalmıŐ, beyaz görünen bölgeler alkolün adsorblandığı bölgeler olup inhibisyon olmakta. E110 alaşımı Cu içeriği fazla olan alaŐımlardan birisidir. Yüzeyde diğer alaşım element bileşenleri zndĞu için Cu miktarı artmakta buda inhibisyona neden olmaktadır. Yüzeyde poroz bir film olduğu için inhibisyon H_2SO_4 ’e göre düşüktür. H_2SO_4 ve $H_2SO_4 +$ inhibitör ortamlarının SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyin HCl ve HCl + inhibitör ortamına göre daha Homojen olduğu söylenebilir. SO_4^{2-} iyonunun inhibitif etkisinden dolayı H_2SO_4 ortamında da inhibisyon olmakta. H_2SO_4 ortamında bariyer ve gözenekli olmak üzere iki katman bulunmakta. Bu da inhibisyonu arttırıcı etki yapmaktadır.

Şekil 5.2’de E140 alaşımının SEM mikrofotoğrafları incelendiğinde E140 alaşımı Al-Si faz diyagramında ötektik yapıya çok yakın bileŐimde Si içermektedir. Çıplak yüzey incelendiğinde iki faz görülmektedir. Al ile zengin matrix bölgesi ve Si çubuklarının oluŐturduĐu bölge.

HCl ortamında (Şekil 5.2b) yüzeyde kuvars Si kristalleri çok belirgin bir şekilde görünmektedir. E140 Si miktarı ve Mg içeriği en az olan alaşımdır. Bu nedenle diğer alaşım elementleri (Al, Fe, Zn, Mg) çözeltiye geçmiş. Si çözünürlüğü çok az olduğu için yüzeyde kalmıştır. Bu alaşım elementleri çözeltiye geçtiğinde yüzeyde Si oranı artmıştır. HCl +inhibitör mikrofotografı incelendiğinde yüzeyde alkol adsorblanmıştır. Alaşımın alüminyum bileşeni ile alkolün OH⁻ grubundaki oksijen ile bağ yaparak inhibisyona katkıda bulunmuştur. H₂SO₄ ve H₂SO₄ + inhibitör ortamı içinde Şekil 5.1’de söylenenlerin aynısı söylenebilir.

Şekil 5.3 incelendiğinde E150 alaşımı Cu, Fe, ve Zn içeriği fazla olan alaşımlardandır. Fe ve Zn aktif elementler olduğu için yükseltgenerek ortama elektron vermekte. Bu elektronlarda HCl ortamında H⁺ iyonu tarafından alınarak H₂ indirgenme reaksiyonunu hızlandırmaktadır. HCl ortamında korozyon çok olmaktadır. Şekil 5.3c incelendiğinde alkolün bu reaksiyonu kısmen adsorblanarak engellediği görülmektedir. Şekil 5.3d incelendiğinde yüzey çıplak yüzey yapısına benzemekte alaşım elementleri Fe ve Zn çözündüğü için Si çubukları daha belirgin görünmektedir. Şekil 5.3e’de alkol yüzeyi kapatmakta Fe ve Zn ile kompleks oluşturarak onların çözünürlüğünü azaltmakta ve inhibisyon artmakta yüzey daha homojen olmaktadır.

E160 alaşımı Cu, Fe ve Zn içeriği en fazla olan ve ötektik altı yapı bir alaşım. Şekil 5.4 ‘deki mikrofotografılar incelendiğinde E110 alaşımı mikrofotografılarına benzediği görülmektedir. Çünkü E110 alaşımında da bakır içeriği yüksek ve ötektik altı bir alaşım. E110 alaşımı için söylenenler E160 için de söylenebilir.

Şekil 5.5 E171 alaşımının mikrofotografıları incelendiğinde ötektik yapıya yakın bir alaşım HCl ve HCl+inhibitör ortamında yüzey oldukça çözülmüş. Yüzeyde çukur bölgesi görülmekte. HCl ortamında yüzeyde poröz bir film oluşmakta. Film poröz yapıda olduğu için Cl⁻ iyonları bu porözlerden içeri girerek alüminyum klorür çözümleri oluşturmakta buda yüzeyde korozyonu arttırmaktadır. Alkol kısmen bu filmdeki gözenekleri tıkayarak korozyonu

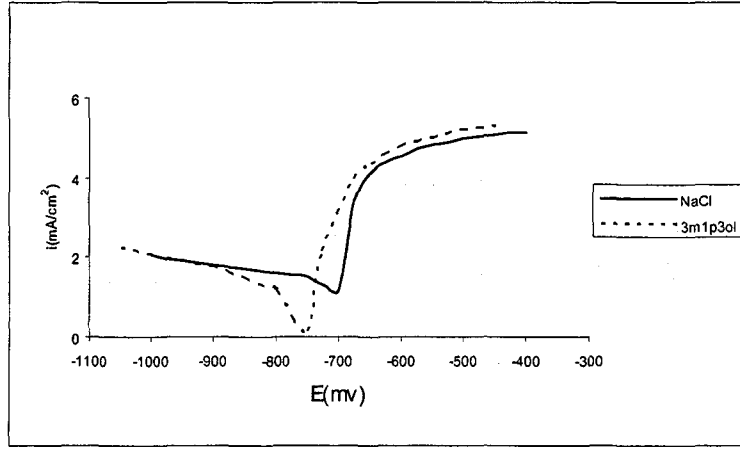
azaltmakta ve inhibisyon sağlamaktadır. H_2SO_4 ve H_2SO_4 + inhibitör durumunda da diğer alaşımlar için söylenenlerin aynısı söylenebilir.

E195 alaşımı Si ve Mg içeriği fazla olan alaşımdır. Ötektik üstü bir yapı göstermektedir. Si içeriği fazla olduğundan silisyumlar Şekil 5.6'da bir araya gelerek segregasyonlar oluşturmuştur. Mg çok aktif olduğu için yüzeyde MgO'ler oluşmaktadır. Şekil 5.6 b ve c incelendiğinde HCl ve HCl + inhibitör ortamında poröz film yapısından dolayı yüzey oldukça pürüzlü ve korozyon sülfürik asit ortamına göre daha çok olmaktadır. Şekil 5.6'd ve 5.6'e incelendiğinde H_2SO_4 ortamında koruyucu film varlığına devam etmektedir.

Alüminyum alaşımlarının korozyon hızları Tafel extrapolasyonu (T.E) yöntemiyle bulunmuştur. Bu çalışmada belirlenen korozyon karakteristikleri; korozyon hızı (i_{cor}), korozyon potansiyeli (E_{cor}) ve yüzde inhibisyon değerleridir. Korozyon hızı, yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinin katodik Tafel bölgelerinin korozyon potansiyeline (E_{kor}), ekstrapolasyonundan belirlenmiştir. % inhibisyon değerleri ise ; i_{kor} kullanılarak hesaplanmıştır.

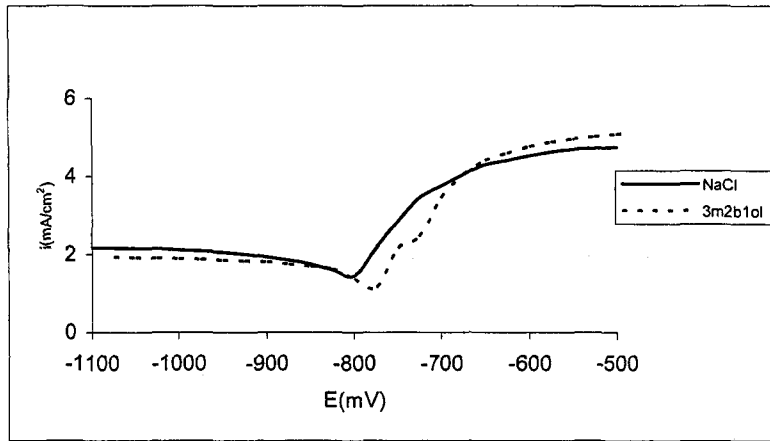
$$\%inhibisyon = \left[1 - \frac{i_{cor} (inhibitörlü)}{i_{cor} (inhibitörsüz)} \right] \times 100 \quad (5.1)$$

Alüminyum alaşımlarının 1 N NaCl ve 1 N NaCl + 20 mM inhibitör eklenmesiyle elde edilen çözeltilerdeki akım yoğunluğu- potansiyel eğrilerinin değişimine bazı örnekler Şekil 5.7- 5.12'de verilmiştir. [1-büten-3-ol(1b3ol), 2-metil-3-bütin-2-ol(2m3b2ol), 3-metil-2-büten-1-ol(3m2b1ol), 3-metil-3-büten-1-ol(3m3b1ol) , 3-metil-1-pentin-3-ol (3m1p3ol), 5-hexen-1-ol].



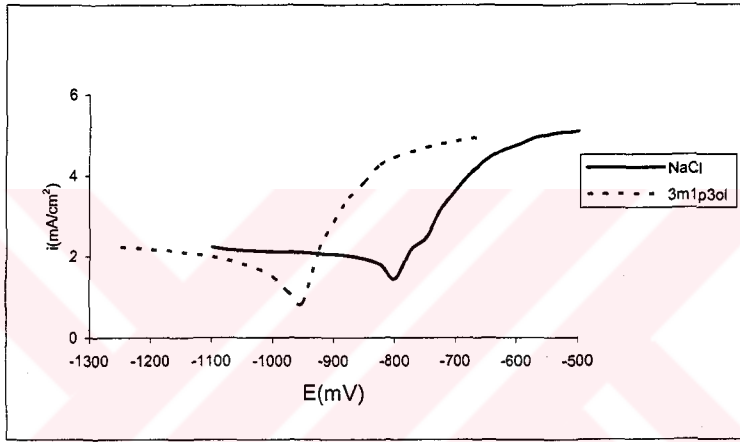
Şekil 5.7. E-110 alaşımının 1 N NaCl ve 1 N NaCl + 20 mM inhibitör ortamındaki yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri

Çizelge 5.1 incelendiğinde E110 alaşımında en yüksek inhibisyonu 3m3b1ol alkölü göstermektedir. Buradan çifte bağ ve metil grubunun aynı karbon üzerinde olmasının inhibisyonu arttırdığı söylenebilir. E110 alaşımında bütün alkoller genelde yüksek inhibisyon göstermektedir. Bu da E110 alaşımında Cu yüzdesinin fazla olmasıyla açıklanabilir. Örneğin bakır alaşım yüzeyinde fazla ve alkol de bakır yüzeyinde çok adsorplanıyorsa, inhibitör etkisi alkollerin bakır yüzeyindeki adsorplanma ve etkileşimine bağlı olarak artış gösterebilir. E110 alaşımında inhibitör eklendikçe E_{kor} değerleri daha negatif değerlere kaydığından E110 alaşımında alkoller katodik inhibitör olarak etkimektedir.



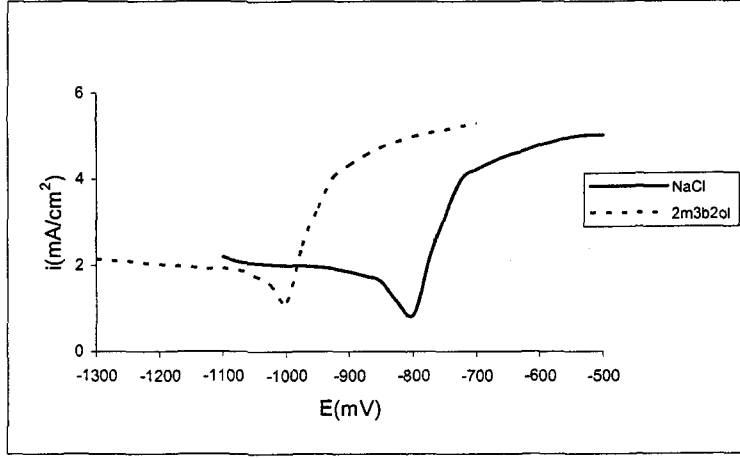
Şekil 5.8 E-140 alaşımının 1 N NaCl ve 1 N NaCl + 20 mM inhibitör ortamındaki yarı logaritmik akım- yoğunluğu potansiyel eğrileri

Şekil 5.8 incelendiğinde ortama 3m2b1ol eklendiğinde alkol anodik inhibitör olarak davranmakta i_{cor} değeri azalmaktadır. E140 alaşımında en iyi inhibisyonu 3-metil-3-büten-1-ol ve 3-metil-1-pentin-3 ol göstermektedir. Metal çözelti arayüzeyinde adsorplanmış 3-metil-1-pentin-3 ol asetlenik alkolünde, bağ oluşumu sırasında, $C \equiv C$ üçlü bağı açılabilirdiği gibi oksijenle bağlanmış hidrojen atomuda kopabilir. Adsorplanmış tabakadaki 3-metil-1-pentin-3 ol'ün , oksijen atomu ile çözeltiden gelen bir diğer asetlenik gruptaki karbon atomu arasındaki kimyasal bağla film oluşabilir (Önal 2000). Eğer film kararlı olup yüzeyi tam örterse inhibisyon yüksek olur.



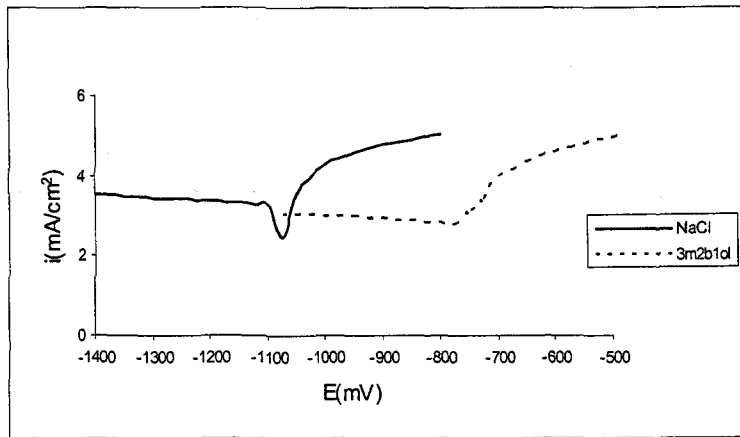
Şekil 5.9 E-150 alaşımının 1 N NaCl ve 1 N NaCl + 20 mM inhibitör ortamındaki yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri

Şekil 5.9 incelendiğinde ortama 20mM 3m1p3ol eklendiğinde E_{cor} değeri daha negatife kaymakta 3m1p3ol alkolü katodik inhibitör olarak davranmaktadır. Çizelge 5.2'de E150 alaşımının korozyon karakteristikleri incelendiğinde 3m2b1ol ve 3m1p3ol alkollerini katodik inhibitör olarak davranmakta ve korozyon hızı azaldığı için inhibisyon gözlenmektedir. 2m3b1ol ve 3m3b1ol ise korozyon potansiyelini daha pozitif değerlere kaydırılmışlardır. Yüzey pozitif yükle yüklendiği için Cl^- daha iyi adsorplanmış ve çözünür kompleksler oluşturarak korozyon hızını arttırmıştır.



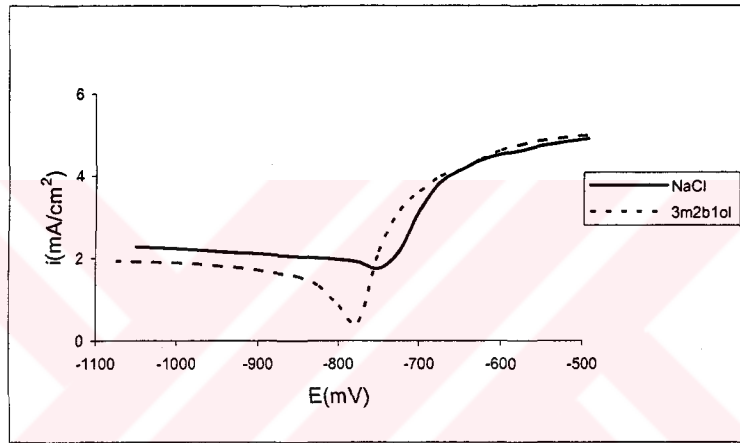
Şekil 5.10 E-160 alaşımının 1 N NaCl ve 1 N NaCl + 20 mM inhibitör ortamındaki yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri

Şekil 5.10 incelendiğinde E160 alaşımında 2m3b2ol korozyon potansiyelini daha negatif değerlere kaydırmıştır. Çizelge 5.2 incelendiğinde Ecor değerini 3m3b1ol ve 3m1p3ol değiştirmemiştir. Alkollerden sadece 3m3b1ol alkolü %50'lik bir inhibisyon göstermektedir. Bu alkol üzerindeki üçüncü karbondaki hem çifte bağ hem de metil grubunun olması nedeni ile inhibisyon göstermiş olabilir. E160 alaşımı bakır içeriği yüksek olan bir alaşımdır. Bakır diğer alaşım elementlerine göre daha soy olduğunda katodik reaksiyonu hızlandırmakta bu nedenle anodik reaksiyonlar da hızlanmakta ve korozyon artmaktadır. Bu durum E160 alaşımının HCl ve HCl + inhibitör ortamlarında elde edilmiş SEM mikrofotografalarında gözlenmektedir.



Şekil 5.11 E-171 alaşımının 1 N NaCl ve 1 N NaCl + 20 mM inhibitör ortamındaki yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri

Şekil 5.11 ve Çizelge 5.3 incelendiğinde E171 alaşımında bütün alkoller anodik inhibitör olarak davranmaktadır. E171 alaşımında en yüksek inhibisyon değerleri elde edilmiştir. SEM mikrofotografına bakıldığında HCl ve HCl + inhibitör ortamındaki yüzey görüntüleri diğer alaşımlara göre daha homojen. Şekil 5.5 b'de açık renkte görülen bölgeler inhibitör eklendikçe koyulaşmış. E171 alaşımının bileşimine bakıldığında ötektik yapıya sahip bir alaşım olduğu görülür. Bu alaşımında bakır miktarı oldukça az Mn miktarı ise oldukça fazladır. Bakırın az manganın çok olması inhibisyonu artırıcı etki yapmış olabilir.



Şekil 5.12 E-195 alaşımının 1 N NaCl ve 1 N NaCl + 20 mM inhibitör ortamındaki yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri

Şekil 5.12 ve Çizelge 5.3 E195 alaşımı için incelendiğinde bütün alkollerin katodik inhibitör olarak etki ettiği görülmektedir. En yüksek inhibisyon değerleri 3m2b1ol ve 3m3b1ol'de gözlenmektedir. Bunun sebebi bu alkollerdeki çifte bağlar metil grubunun bağlanma şekli veya dallanmış yapı olabilir. E195 alaşımını bileşimine bakıldığında Mg ve Si içeriği en fazla olan ötektik üstü bir alaşım olduğu görülür. Büyük bir ihtimalle Mg çok çözünmekte yüzeyde Mg azaldığı için Al artmakta ve inhibisyon fazla olmaktadır.

Aluminyum alaşımlarının 1 N NaCl ve bu ortama 20 mM inhibitör eklenmesiyle elde edilen korozyon karakteristikleri çizelge 5.1 -5.3 de verilmiştir.

Çizelge 5.1 E110 ve E140 alaşımlarının 1 N NaCl ve 1 N NaCl + 20 mM alkol ortamındaki korozyon karakteristikleri

ORTAM	E-110 ALAŞIMI	E_{cor} (mV)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	% inhibisyon	E-140 ALAŞIMI	E_{cor} (mV)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	% inhibisyon
		T.E.	T.E.	T.E.		T.E.	T.E.	
NaCl		-700	50			-800	79	
2m3b2ol		-775	398	-		-775	158	-
3m2b2ol		-750	10	80		-775	50	37
3m3b1ol		-775	8	84		-800	25	68
3m1p3ol		-750	12	75		-950	25	68

Çizelge 5.2 E150 ve E160 alaşımlarının 1 N NaCl ve 1 N NaCl + 20mM alkol ortamındaki korozyon karakteristikleri

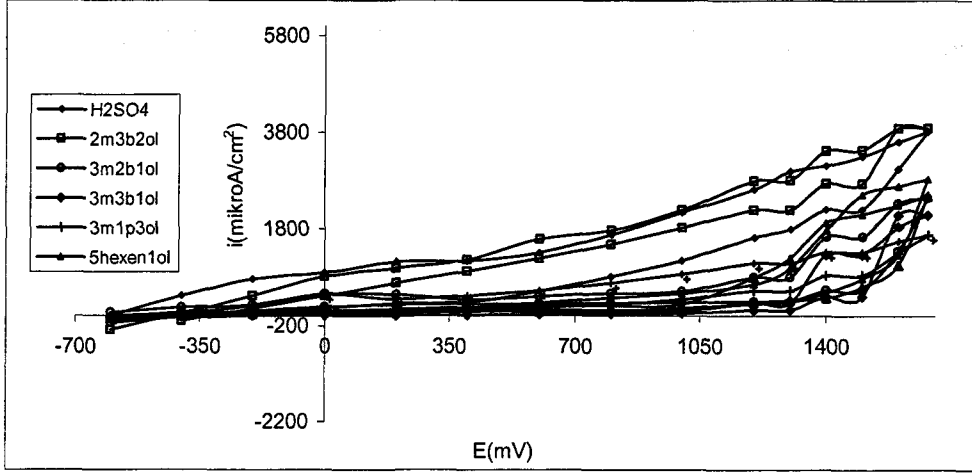
ORTAM	E-150 ALAŞIMI	E_{cor} (mV)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	% inhibisyon	E-160 ALAŞIMI	E_{cor} (mV)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	% inhibisyon
		T.E.	T.E.	T.E.		T.E.	T.E.	
NaCl		-800	100			-800	50	
2m3b2ol		-750	630	-		-1000	63	-
3m2b2ol		-850	50	50		-750	199	-
3m3b1ol		-725	794	-		-800	25	50
3m1p3ol		-950	50	50		-800	50	-

Çizelge 5.3 E171 ve E195 alaşımlarının 1 N NaCl ve 1 N NaCl + 20mM alkol ortamındaki korozyon karakteristikleri

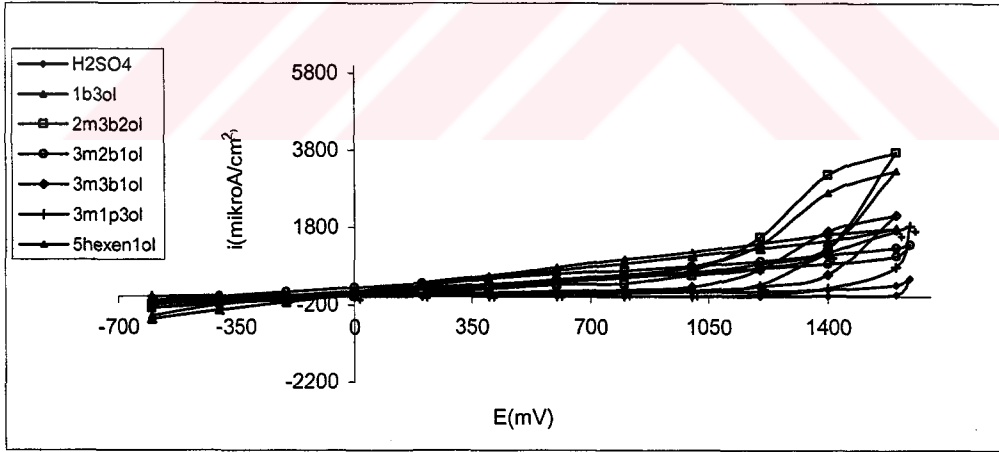
ORTAM	E-171 ALAŞIMI	E_{cor} (mV)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	% inhibisyon	E-195 ALAŞIMI	E_{cor} (mV)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	% inhibisyon
		T.E.	T.E.	T.E.		T.E.	T.E.	
NaCl		-1075	1995			-750	100	
2m3b2ol		-775	398	80		-900	63	37
3m2b2ol		-775	794	60		-775	25	75
3m3b1ol		-775	501	75		-775	12	87
3m1p3ol		-800	126	94		-800	79	21



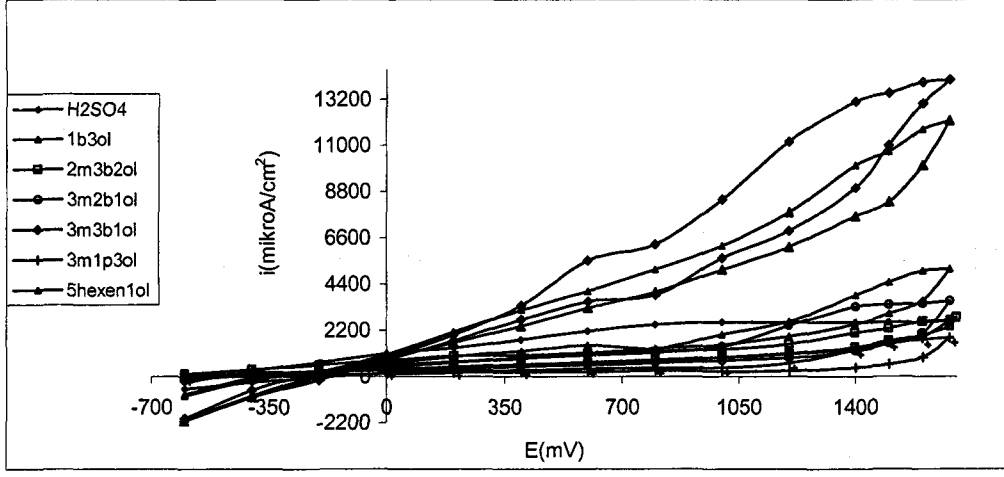
1 N H₂SO₄ ve 1 N H₂SO₄ + 20 mM alkol içeren çözeltilerde alaşımların 20 mV/sn tarama hızında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri Şekil 5.13-5.18 'de verilmiştir



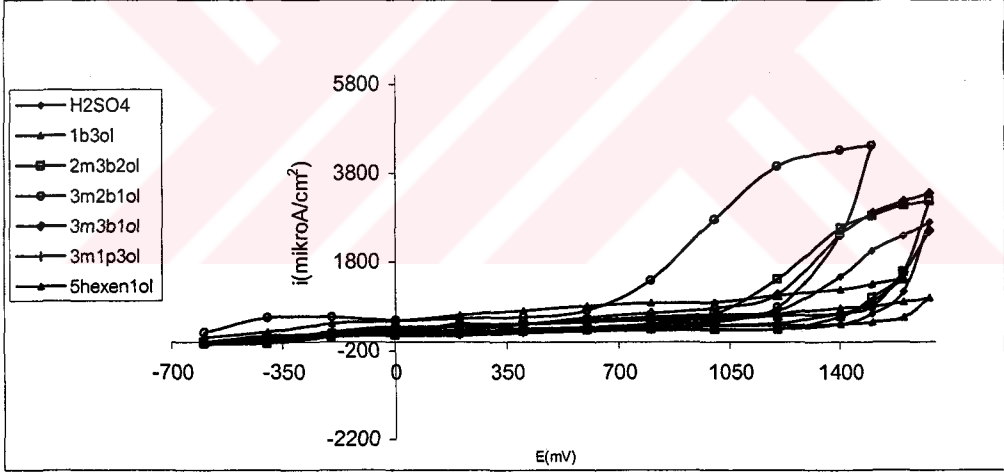
Şekil 5.13 E110 alaşımının 1 N H₂SO₄ ve 1 N H₂SO₄ +20 mM alkol ortamındaki akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri



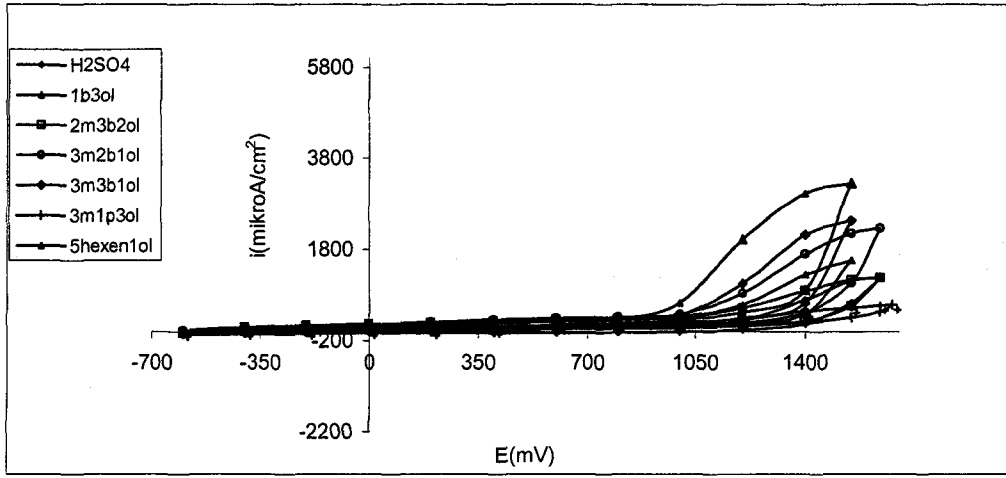
Şekil 5.14 E140 alaşımının 1 N H₂SO₄ ve 1 N H₂SO₄ +20 mM alkol ortamındaki akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri



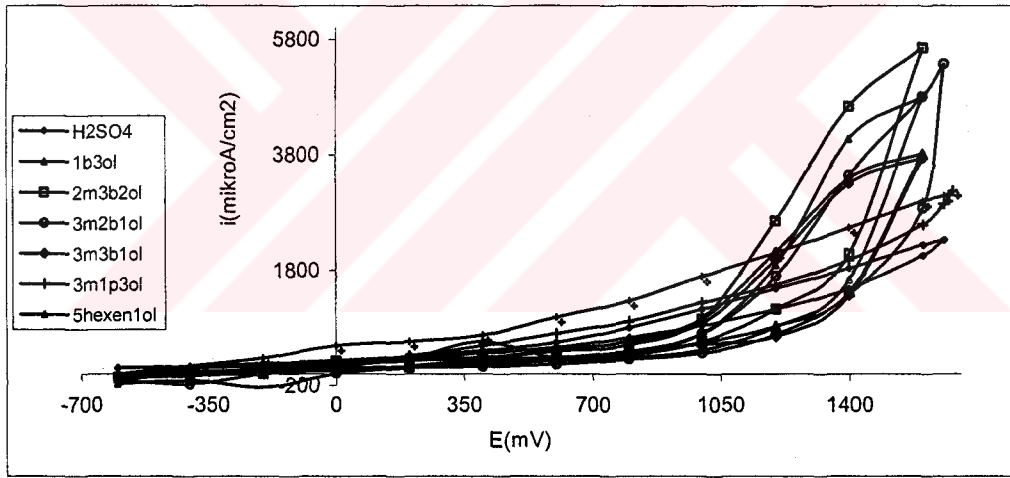
Şekil5.15 E150 alaşımının 1 N H₂SO₄ ve 1 N H₂SO₄ +20 mM alkol eklenerek elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğriler



Şekil 5.16 E160 alaşımının 1 N H₂SO₄ ve 1 N H₂SO₄ +20 mM alkol eklenerek elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri

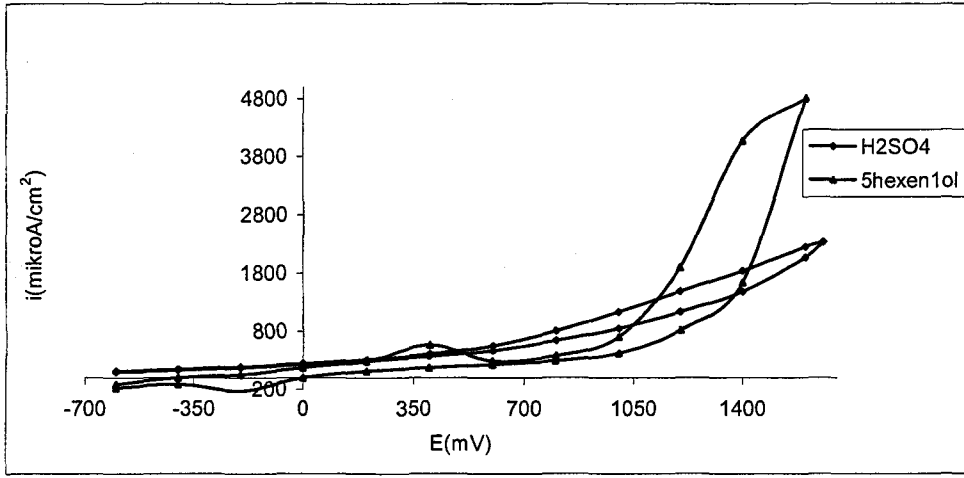


Şekil 5.17 E171 alaşımının 1 N H₂SO₄ ve 1 N H₂SO₄ +20 mM alkol eklenerek elde edilen akım yoğunluğu- potansiyel eğrileri



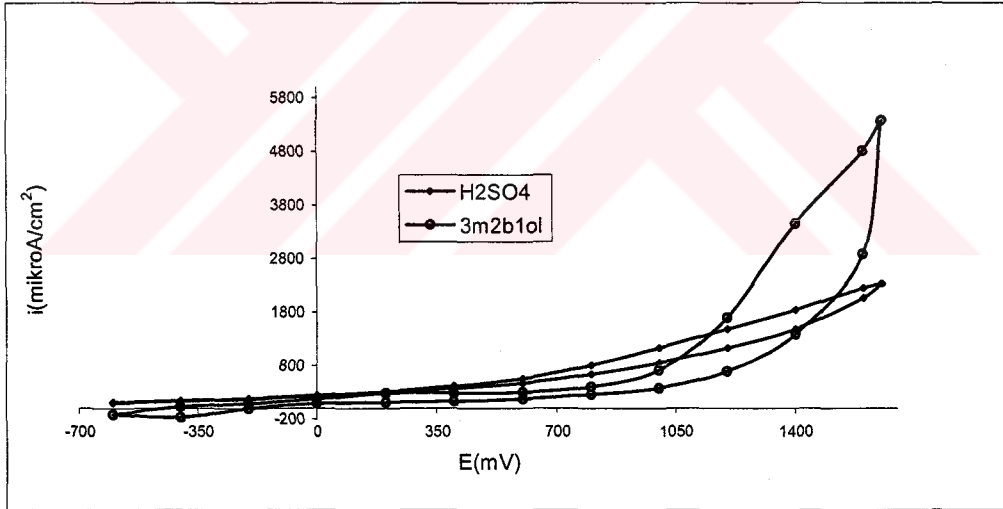
Şekil 5.18 E195 alaşımının 1 N H₂SO₄ ve 1 N H₂SO₄ +20 mM alkol eklenerek elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri

Şekil 5.13.-5.18 'daki voltamogramlar incelendiğinde pasiflik akımının büyüklüğü, daha önce Büyüksağış (2003)'ün çalışmasında belirtilen korozyon hızları ile de paralellik göstermektedir. Eğer yüzeyde desorplanma söz konusu ise yeni oksit katmanı oluşumu (veya desorplanmadan kaynaklanan) ve akım artışı olmaktadır.



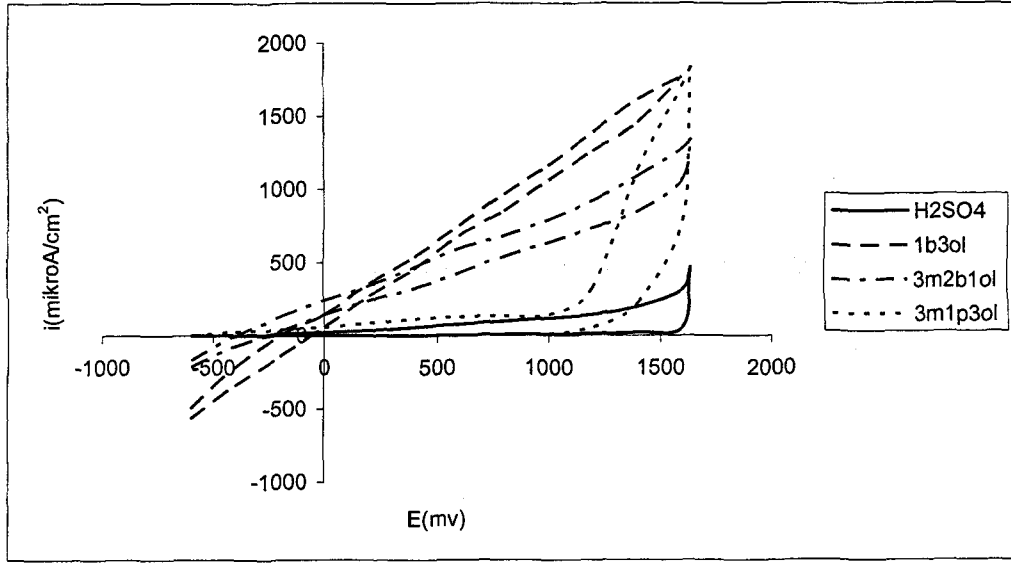
Şekil 5.19 E195 alaşımının 1 N H₂SO₄ ve 1 N H₂SO₄ +20 mM 5-hexen-1-ol ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri

E195 alaşımının yapısında bulunan maddeler oksitlenmekte, geri dönüş eğrisinde ise indirgenmektedir (Şekil 5.19).



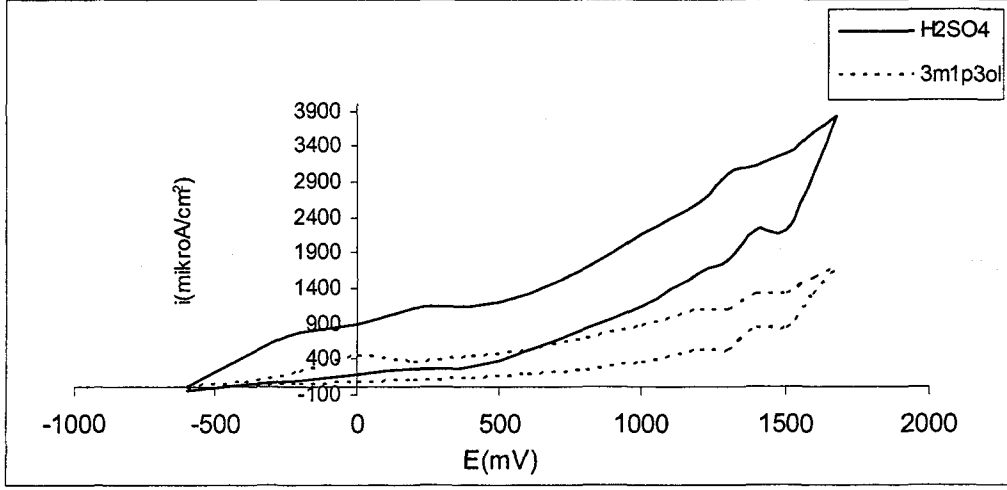
Şekil 5.20 E195 alaşımının 1 N H₂SO₄ ve 1 N H₂SO₄ + 20 mM 3m-2b-1ol ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri

E195 alaşımında alkoller yüzeyi çok iyi kapatmaktadır. Pasiflik akım yoğunluğu daha düşük değerlere kaymıştır.(Şekil 5.19 ve 5.20)



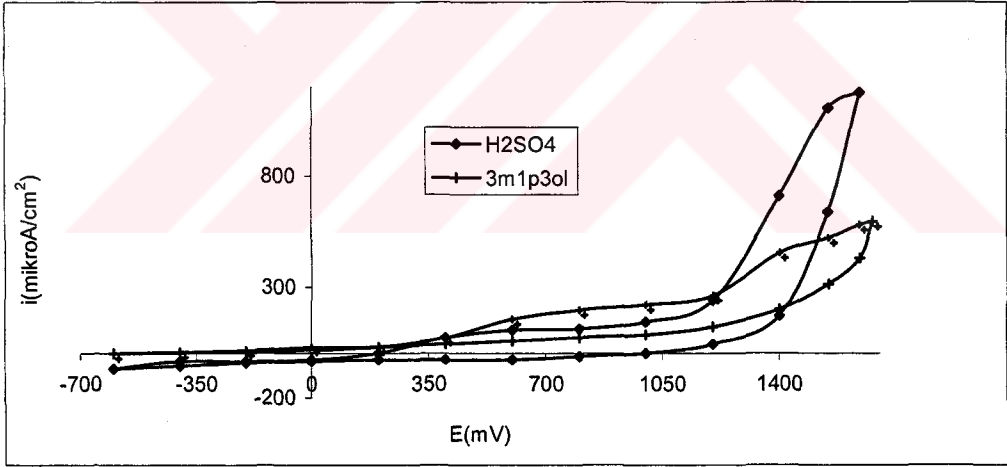
Şekil 5.21 E140 alaşımının 1 N H₂SO₄ ve 1 N H₂SO₄ +20 mM alkol ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri

O₂ oluşumu +1000 mV dolayında inhibitör cinsine bağlı olarak biraz değişmektedir. H₂SO₄ asit ortamında inhibisyon yüksek, bu nedenle de pasiflik akımı da düşük olmaktadır. Anodik eğrilerin geri dönüşleri hepsinin hemen hemen aynı olması alkollerin polimerleşmediğini, sadece oksijen oluşumunun söz konusu olduğunu ifade etmektedir. E140 alaşımında 1-büten-3-ol varlığında akımın çok geçmesi alkolün adsorplanmadığını ifade etmektedir, tersine kolay desorplandığı söylenebilir (korozyon hızlı olmalı). Aynı durum 3-metil-2-büten-1-ol'de de var (Şekil 5.21).



Şekil 5.22 E110 alaşımının 1 N H₂SO₄ ve 1 N H₂SO₄ + 20 mM 3m1p3ol ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri

E110 alaşımında alkoller H₂SO₄ ortamına göre yüzeyi daha iyi kapatmıştır. Pasiflik akım yoğunluğu düşmüştür.(Şekil 5.22)



Şekil 5.23 E171 alaşımının 1 N H₂SO₄ ve 1 N H₂SO₄ + 20 mM 3m1p3ol ortamında elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri

E171'de + 400 mV'dan sonra yeni katman oluşmakta, +1200 mV'da ise transpasiflik başlamaktadır (Şekil 5.23).

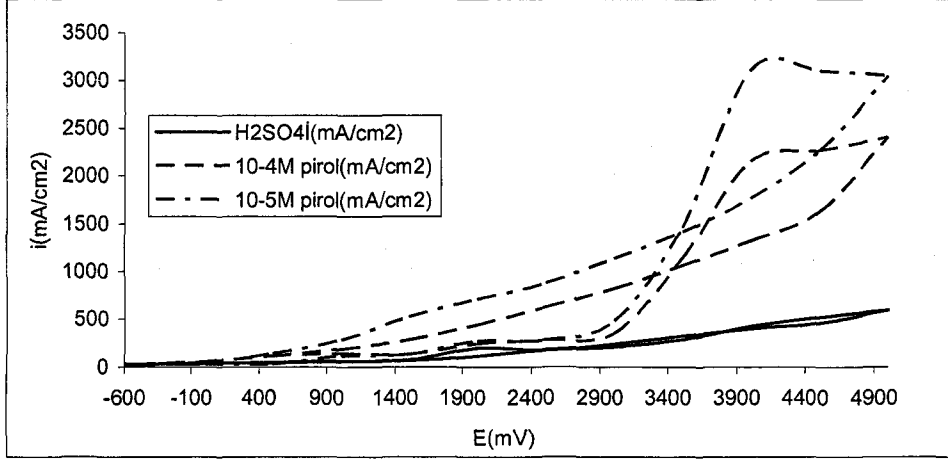
Akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinden her bir alaşımın 1 N H₂SO₄ ve 1 N H₂SO₄ +20 mM alkol içeren ortamlardaki pasiflik akım yoğunlukları çizelge 5.4'de verilmiştir

Çizelge 5.4 Alaşımların 1 N H₂SO₄ ve 1 N H₂SO₄ + 20 mM alkol içeren ortamlardaki pasiflik akım yoğunlukları

		H ₂ SO ₄	1b3ol	2m3b2ol	3m2b1ol	3m3b1ol	3m1p3ol	5hexen1ol
	E(mV)	i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
E110	1000	2151	---	2194	509	170	870	467
E140	1000	117	1161	679	793	255	141	778
E150	1000	2590	6228	1316	1444	8422	439	2010
E160	1000	623	892	637	2760	764	467	467
E171	1000	141	637	311	382	368	219	340
E195	1000	1132	962	962	368	892	1698	707

Çizelge 5.4 incelendiğinde alkol ilavesi pasiflik akımını ve pasiflik bozunma potansiyelini daha soy değerlere kaydırmaktadır. Bu durum alkolün yapısına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Daha önce belirtildiği gibi H₂SO₄ ortamındaki dış gözenekli katmanda madde adsorplanması, eğer alkol molekülünün büyüklüğü küçük ise gözenekleri tıkayıp korozyonu yavaşlatmakta idi (Büyüksağış 2003). Çizelge de en düşük pasiflik akım yoğunlukları E171 de gözlenmektedir.

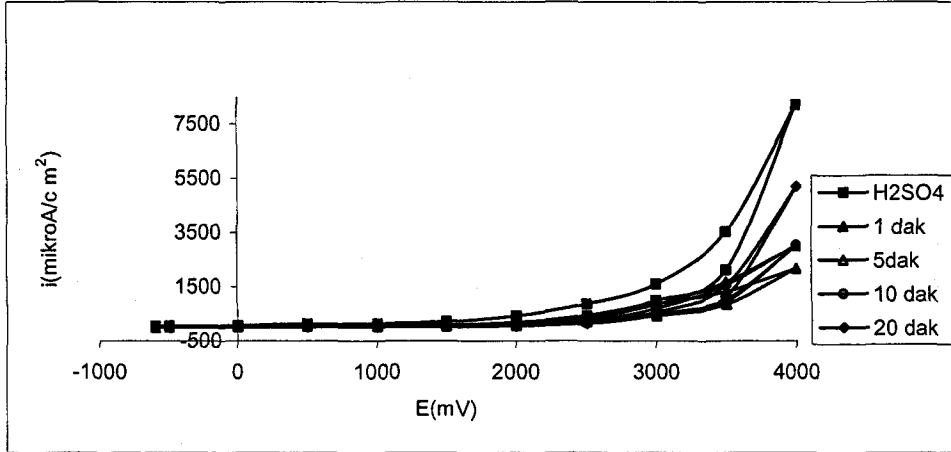
Alkollerin en iyi inhibisyon gösterdiği alaşım olan E171 'de pirolün polimerleşmesini incelemek için 1 N H₂SO₄ + x M pirol içeren ortamda 50 mV/sn tarama hızı ile elde edilen akım potansiyel eğrileri Şekil 5.24'de verilmiştir. Şekil 5.24'de görüldüğü gibi pirol +1500 mV dolayında polimerleşmekte +3500 mV dolayında ise transpasiflik söz konusu olmaktadır. Polimer derişimi arttıkça oksijen çıkışı azalmaktadır. Potansiyel tarama hızı büyük ise pasiflik bozulması gecikmekte, dolayısıyla pasiflik bölgesi daha pozitif kaymaktadır. Bu durum E171 alaşımıyla 1 N H₂SO₄ + 10⁻³ M pirol ortamında +1500 mV'da değişik süreler bekletildikten sonra elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde net bir biçimde gözlenmektedir (Şekil 5.25-5.26).



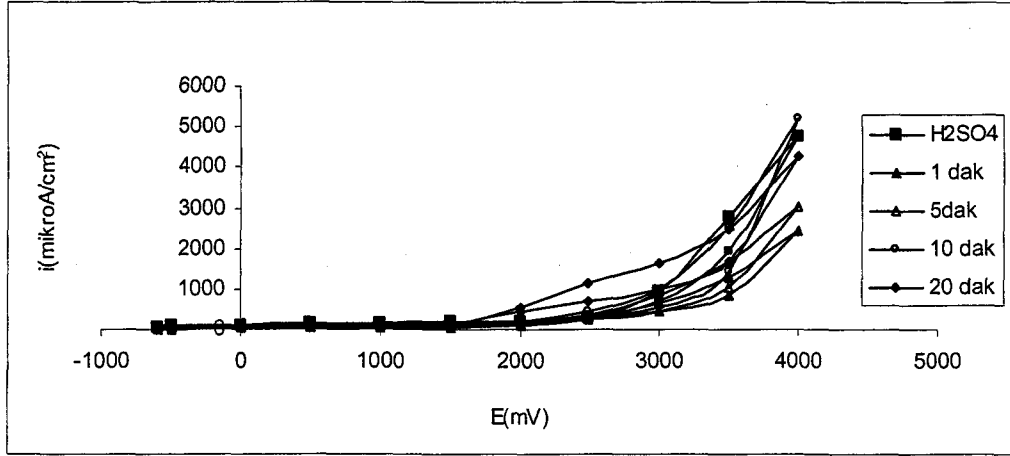
Şekil 5.24 E171 alaşımının $H_2SO_4 + x M$ pirol ortamında akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri

Çizelge 5.5 E171 alaşımının 1 N H_2SO_4 , 1 N $H_2SO_4 + xM$ pirol içeren ortamlardaki pasiflik akım yoğunlukları

E (mV)	H_2SO_4	$H_2SO_4 + 10^{-4} M$ pirol	$H_2SO_4 + 10^{-5} M$ pirol
	$i (\mu A/cm^2)$	$i (\mu A/cm^2)$	$i (\mu A/cm^2)$
+1500 mV	67,94	127,39	127,39
+3500 mV	285,92	1132,34	1457,90



Şekil 5.25 E171 alaşımının $H_2SO_4 + 10^{-3} M$ pirol ortamında +1500 mV tarama hızında değişik süreler bekletilerek elde edilen akım yoğunluğu potansiyel eğrisi (tarama hızı: 50 mV/sn)



Şekil 5.26 E171 alaşımının $H_2SO_4 + 10^{-3}$ M pirol ortamında +1500 mV tarama hızında değişik süreler bekletilerek akım yoğunluğu – potansiyel eğrisi (tarama hızı: 100 mV/sn)

Çizelge 5.6 E171 alaşımının 1 N H_2SO_4 ve 1 N $H_2SO_4 + 10^{-3}$ M pirol içeren ortamlarda +1500mV’da değişik süreler bekletilerek +1500mV ve +3500 mV ‘daki ve değişen tarama hızlarında elde edilen pasiflik akım yoğunlukları

E (mV)	Tarama hızı (mV/s)	H_2SO_4	$H_2SO_4 + 10^{-3}$ M pirol			
			1Dakika	5 Dakika	10dakika	20dakika
		i ($\mu A/cm^2$)	i ($\mu A/cm^2$)	i ($\mu A/cm^2$)	i ($\mu A/cm^2$)	i ($\mu A/cm^2$)
+1500mV	50	212,31	99,08	84,93	84,92	59,45
	100	184,1	127,39	84,92	84,92	134,46
+3500mV	50	3538,57	1316,35	1670,21	1571,12	1556,97
	100	2760,09	1273,89	1670,205	2547,77	2476,99

Çizelge 5.5 incelendiğinde ortama pirol eklenmesi pasiflik akım değerlerini arttırmıştır. Buda polipirol kaplamanın iletken bir yapıda olduğunu göstermektedir. Çizelge 5.6 incelendiğinde pirolün çözeltide bekleme süresi arttıkça pasiflik akımlarının azaldığı görülmektedir. Buda zamanla pirolun alaşım yüzeyinde engel filmi oluşturduğunu ve yüzeyi kapatarak pasiflik akımının azalmasına neden olduğu söylenebilir.

6. SONUÇLAR

- Al-Si alaşımlarında kullanılan alkoller H_2SO_4 ortamında daha iyi inhibisyon göstermektedir
- Alüminyum ve alaşımlarının 1 N H_2SO_4 ortamına alkol ve pirol eklenmesiyle pasiflik potansiyel aralığı bileşime bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir. Özellikle Si yüzdesi fazla Cu yüzdesi az olan alaşımlarda bu etki daha da fazla olmaktadır.
- H_2SO_4 ve $H_2SO_4 + 20$ mM alkol derişiminde elde edilen siklik anodik akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerin geri dönüşleri hepsinin hemen hemen aynı olması alkollerin polimerleşmediğini, sadece oksijen oluşumunun söz konusu olduğunu ifade etmektedir.
- Pirol ile yapılan çalışmalarda polimer derişimi arttıkça oksijen çıkışı azalmaktadır Potansiyel tarama hızı arttıkça ise pasiflik bozulması gecikmekte, dolayısıyla pasiflik bölgesi daha pozitif kaymaktadır
- NaCl ve NaCl + 20 mM alkol derişiminde , inhibitörler hem anodik hemde katodik inhibitör olarak davranmaktadır
- NaCl ortamında en iyi inhibisyonu 3-metil-3-büten-1ol alkölü göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Aksüt, A.A., 1982, "İnhibitörler ve bunların korozyonu önleme mekanizması", Standart Ekonomik ve Teknik Dergi, 249,18
- Aksüt,A.A., ve Önal, A.N., 1997, "The effect of some organic compounds on the corrosion of pure Fe, pure Cr and Fe-Cr alloys in acidic solutions" Corrosion Science, 39(4),761-774
- Ambat, R., Dwarakadasa. E.S., 1994, "Studies on the influence of chloride ion and pH on the electrochemical behavior of aluminium alloys", J. Applied Electrochemistry, 24,911-916
- Baba, H., Kodama, T., Mori, K., ve Hirahara, H., 1997, "The corrosion inhibition of copper by pottentiostatic anodization in triazinedithiol solutions", Corrosion Science, 39(3) ,555-564
- Barbuccia, A., Cerisola, G., Bruzzene,G., Delucci, M., ve Panizza,M., 1997, "Breakdown of passivity of alüminium alloys by intermetallic phases in neutral chloride solution", Intermetallics, 8; 305-312
- Bilgiç, S., ve Sahin, M., 2001, "The corrosion inhibition of austenitic chromium-nickel steel in H₂SO₄ by 2-butyn-1-ol. Materials Chemistry and Physics", 70, 290-295
- Büyüksağış, A., 2003, "Alüminyum Bakır Alaşımlarının Korozyonuna İkili Üçlü Bağ İçeren Alkollerin Etkisi", Doktora Tezi, 158 s., Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Crossland, A.C., Thompson, G.E., Smith, C.J.E., Habazaki,H., Shimuzu, K., ve Skeldon, P., 1999, "Formation of manganese-rich layers during anodizing of Al-Mn alloys", Corrosion Science, 41(10), 2053-2069
- Domingues, L., Fernandes,J.C.S., Cunha Belo, M., Da,Ferreira, M.G.S., Guerra Rosa, L., 2003, "Anodising of Al 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid bath for aeronautical applications" Corrosion Science, 45,149-160
- Erbil, M., 1984, "Korozyon I", Segem Yayınları 270 s., Ankara
- Erbil, M., 1987, "Alternatif akım (A.C.) impedansı yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi", Doğa, 11(3); 100-111
- Fiaud,C., Harch,A., Mallouh, D., Tzinmann, M., 1993, "The inhibition of corrosion by acetylenic alcohols in acid solutions at high temperature." Corrosion Science, 35 (5-8), 1437-1444

- Foley,R.T. ve Nguyen, T.H. 1982, "The chemical nature of aluminium corrosion", J.Electrochemical Society,129(3), 464-467
- Funkhouser, J.G., 1961, "Acid corrosion inhibition with secondary acetylenic alcohols. Corrosion", 17,109-113
- Herrasti, P., Diaz,L., Ocon, P., Ibanez,A., Fatas,E., 2004, "Electrochemical and mechanical properties of polypyrrole coatings on steel", Electrochimica Acta, 49, 3693-3699
- Koç, T., ve Yalçın, H., 1998, "Mühendisler İçin Korozyon", TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını, Ankara
- Kowal, K., Deluccia, J., Josefowicz, J.Y., Laird, C., Farrington, G.C., 1996, "Insitu atomic force microscopy observations of the corrosion behaviour of aluminum-copper alloys", J. Electrochemical Society, 143(8), 2471-2481
- Malik, M.A., Wlodarczyk,R., Kulesza,P.J., Bala,H.,Miecznikowski,K., 2005, "Protective properties of hexacyanoferrate containing polypyrrole films on stainless steel", Corrosion Science, 47(3), 771-783
- Naoi, K., Takeda, M., Kano,H., Sakakura, M., Shimada; A., 2000, Electrochimica Acta, 45, 3413-3421
- Ocon,P., Cristobal, A.B., Herashi,P., Fatas,E, 2005, "Corrosion performance of conducting polymer coatings applied on mild steel" ,Corrosion Science, 47(3),649-662
- Önal, A.N., 2000, "Demir, Krom ve Demir –Krom Alaşımlarının Korozyonuna Asetilenik Alkollerin Etkisi", Doktora Tezi, 97 s., Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Polat, R., 1997, "Alüminyum Yüzeyinde Anodik Olarak Oluşturulan Oksit Filmleri" , Doktora Tezi, 306s.; Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Pourbaix, M., ve Zoubov, N.D., 1974, Iron. M., "Pourbaix(editor) Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", NACE, CEBELCOR, HOUSTON
- Rahman, S.U., Ba-Shammakh, M.S., 2004, "Thermal effects on the process of electropolymerization of pyrrole on mild steel", Synthetic Metals, 140, 207-223
- Syzmanki, R., Jamieson,D.N., Hughes, A.E., Mol, A.,van der Zwaag; S, Syan; C.G., 2002, "Filiform corrosion imaged beneath protection layers on Al

- alloys”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 190, 365-369
- Saraç, S.A., Sezer, E., 1995, “ Korozyon ve Önlenmesi”, Kimya Mühendisliği TMMOB- Kimya Mühendisleri Odası, Vol.148, 14-18
- Şahin, M., Bilgiç,S., 1999, “The effect of crotyl alcohol on the corrosion of austenitic chromium-nickel steel”, Applied Surface Science, 147, 27-32
- Şengil, A., 1992. Korozyon. Sakarya Mühendislik Fakültesi Yayınları, 494 s, İstanbul
- Tan, C.K., Blackwood, D.J., 2003, “ Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings”, Corrosion Science, 45, 545-557
- Tedeshi, R.J., 1975, “Acetylenic corrosion inhibitörs”, Corrosion, 31(4), 130-134
- Tüken,T., Arslan,G.,Yazıcı,B., Erbil, M., 2004a, “The corrosion protection of mild steel by polypyrol/polyphenol multilayer coating” Corrosion Science, 46,2743-2754
- Tüken,T., Yazıcı,B., Erbil, M., 2004b, “The use of polythiophene for mild steel protection” Corrosion Science, 51,205-212
- Üneri, S., 1998, ”Korozyon ve Önlemesi”, Korozyon Derneği Yayınları, 413 s, Ankara

TEŞEKKÜR

Tezin seçiminde, hazırlanmasında ve çalışmamın her aşamasında yardım ve ilgisini esirgemeyen ve her konuda bilgi ve tecrübesinden istifade ettiğim değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ' a teşekkür ederim.

Bu çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (041 FENED 05) ve Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Müdürlüğü (2004-07-05-088 nolu proje) tarafından desteklenmiştir.

Tez çalışmamda her konuda yardım ve destek veren Sayın Prof. Dr. Abbas AKSÜT'e teşekkürlerimi sunarım.

Her şeyden önemlisi tez çalışmamda ve tüm hayatım boyunca her zaman bana sabırla destek olan ve zorlukları göğüsleyen aileme ayrıca teşekkür ederim.

Ayşegül TÜRK

Afyon, Eylül 2005

ÖZGEÇMİŞ

25.07.1980'de Afyon'da doğdu. İlk ve ortaöğrenimini Afyon'da tamamladı.1998 yılında girdiği Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Programından 2003 yılında mezun oldu. Aynı yıl Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. Şu an yüksek lisans öğrencisi olup eğitimine devam etmektedir.

