

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İMALAT ÇELİĞİNİN NİTRİT İYONU VE
SARIKANTARON İÇEREN ZAYIF ASİDİK
ORTAMLARDAKİ KOROZYON DAVRANIŞLARI**

Buğra KARAHAN

Temmuz, 2012

İZMİR

**İMALAR ÇELİĞİNİN NİTRİT İYONU VE
SARIKANTARON İÇEREN ZAYIF ASİDİK
ORTAMLARDAKİ KOROZYON DAVRANIŞLARI**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Metalurji ve Malzeme
Mühendisliği Anabilim Dalı**

Buğra KARAHAN

Temmuz, 2012

İZMİR

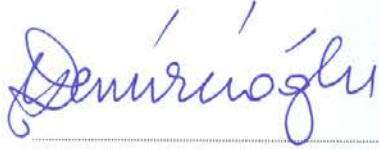
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

BUĞRA KARAHAN, tarafından Prof. Dr. AHMET ÇAKIR yönetiminde hazırlanan “ İMALAT ÇELİĞİNİN NİTRİT İYONU VE SARIKANTARON İÇEREN ZAYIF ASİDİK ORTAMLARDAKİ KOROZYON DAVRANIŞLARI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR

Yönetici



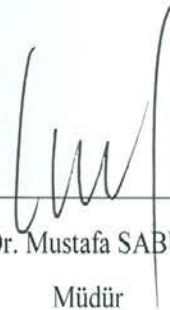
Prof. Dr. Mustafa DEMİRCİOĞLU

Jüri Üyesi



Yard. Doç. Dr. Aylin ALBAYRAK

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜRLER

Bu çalışmanın yüksek lisans tezi olarak seçiminde, araştırmaların yürütülmesinde, sonuçların değerlendirilmesinde bilgi ve önerileriyle beni yönlendiren, ayrıca eğitimimin bir üst basamağını başarıyla tamamlamama yardımcı olan danışman hocam Sayın Prof.Dr. Ahmet ÇAKIR'a saygı ve sevgilerimle teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm ve bütün çalışmam süresince bilgilerinden istifade ettiğim hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Aylin Ziylan ALBAYRAK'a teşekkür ederim.

Her konuda desteklerini gördüğüm laboratuvar arkadaşlarım Alper TURHAN, Güler Gülizar UNGAN, Arş. Gör. Orkut SANCAKOĞLU, Arş. Gör. Esra DOKUMACI ve Arş. Gör. Kadir Cihan TEKİN'e teşekkür ederim.

Çalışmanın her aşamasında ilgi, sabır ve yardımlarını esirgemeyen aileme ve yakın arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması 00528.STZ.2010-1 numaralı San-Tez projesi kapsamında gerçekleştirilmiş olup, çalışmalarımızı destekleyen Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığına ve proje ortağı Günsu Enerji Sistemleri ve Konfor Tesisleri Sanayi ve Ticaret A.Ş.'ye bu çalışmanın gerçekleşmesindeki desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Buğra KARAHAN

İMALAT ÇELİĞİNİN NİTRİT İYONU VE SARIKANTARON İÇEREN ZAYIF ASİDİK ORTAMLARDAKİ KOROZYON DAVRANIŞLARI

ÖZ

Bu çalışmada, ticari ismi Teknophos (TP) olan nitrit esaslı inorganik inhibitörün, sarı kantaron (HP) bitkisinden elde edilen ekstrenin ve bunların farklı oranlardaki karışımlarının (TP+HP) imalat çeliği üzerindeki farklı sıcaklık ve inhibitör konsantrasyonlarında, oksijeni giderilmiş zayıf asidik çözeltilerdeki korozyona karşı koruyucu etkinlikleri araştırılmıştır. Tafel ekstrapolasyon tekniği TP, HP ve TP+ HP maddelerinin korozyon parametrelerinin değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Kinetik ve termodinamik özellikler olan korozyon aktivasyon enerjisi, Arrhenius ön üssel katsayısı, korozyon entalpisi ve korozyon entropisi ayrı ayrı hesaplanıp, korozyon sistemi üzerinde değerlendirmeler yapılmıştır. İnhibitörlerin koruma etkinlikleri, hem kinetik hem de termodinamik modellerden faydalanılarak açıklanmıştır. İnhibitörlerin performanslarını ve yüzey kaplanma durumlarını belirlemek için ise adsorplanma izotermelerinden yararlanılmıştır. Bu nedenle TP, HP ve TP+HP maddelerinin imalat çeliği yüzeyine adsorplanmaları ile ilgili mekanizmaların aydınlatılmasında adsorplanma izotermeleri test edilmiştir. Tafel ekstrapolasyon deneyleri sonrasında inhibitörlerin koruma performansları ve etkinliklerini değerlendirmek için optik mikroskop kullanılarak örneklerin yüzey morfolojileri incelenmiştir.

Anahtar sözcükler: Korozyon inhibitörleri, sarı kantaron, Tafel ekstrapolasyonu, sinerjistik etki, adsorplanma izotermeleri.

CORROSION BEHAVIOUR OF MILD STEEL IN WEAK ACIDIC SOLUTIONS CONTAINING NITRITE IONS AND HYPERICUM PERFORATUM

ABSTRACT

In this study, inhibitive corrosion efficiency of nitrite based inorganic inhibitor, commercially named Teknophos (TP), total extract of plant Hypericum perforatum (HP) and their mixtures (TP+ HP) on mild steel have been investigated at different temperatures and different inhibitor concentrations in fully de-aerated weak acidic solutions. Tafel extrapolation technique was used to evaluate the corrosion parameters of TP, HP and TP+ HP. Kinetic and thermodynamic properties such as corrosion activation energy, Arrhenius pre-exponential coefficient, corrosion enthalpy and corrosion entropy, respectively, were calculated and discussed. Inhibitors' inhibitive action was satisfactorily explained by using both thermodynamic and kinetic models. Adsorption isotherms are used to determine the surface coverage and performance of the inhibitors. Therefore in order to clarify the adsorption mechanisms of TP, HP and TP+ HP on mild steel surface, adsorption isotherms were tested. After the Tafel extrapolation experiments, optical microscope was used to examine the surface morphology of the samples to provide the confirmatory evidence for corrosion prevention caused by inhibitors.

Keywords: Corrosion inhibitors, hypericum perforatum, Tafel extrapolation, synergistic effect, adsorption isotherms.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜRLER.....	iii
ÖZ.....	vii
ABSTRACT.....	viii
BÖLÜM BİR – GİRİŞ.....	1
BÖLÜM İKİ – LİTERATÜR BİLGİSİ.....	8
2.1 Korozyon.....	8
2.1.1 Korozyonun Tanımı ve Önemi.....	8
2.1.2 Elektrokimyasal Korozyon.....	9
2.2 Korozyondan Korunma Yöntemleri.....	13
2.2.1 Tasarımda Alınacak Önlemler.....	13
2.2.2 Yüzey Kaplama.....	15
2.2.2.1 Metalik Kaplamalar.....	15
2.2.2.2 İnorganik Kaplamalar.....	16
2.2.2.3 Organik Kaplamalar.....	17
2.2.3 Pasivasyon.....	18
2.2.4 Katodik Koruma.....	19
2.3 Korozyona Karşı İnhibitör Kullanımı.....	21
2.3.1 İnhibitörlerin Değerlendirilmesi.....	23
2.3.2 İnhibitörlerin Sınıflandırılması.....	24
2.3.2.1 Pasivasyon İnhibitörleri.....	24
2.3.2.2 Organik İnhibitörler.....	31
2.3.2.3 Çökeltme İnhibitörleri.....	38
2.3.2.4 Buhar Fazı İnhibitörleri.....	40
2.3.3 İnhibitör Seçimi ve Dizayn Faktörleri.....	41

2.3.3.1 Metalin Doğası.....	42
2.3.3.2 Aynı Sistemde Farklı Metallerin Birlikte Kullanımı.....	42
2.3.3.3 Metal Yüzeyi.....	42
2.3.3.4 Ortamın Doğası.....	43
2.3.3.5 Ortamın pH ı.....	43
2.3.3.6 Ortamın Sıcaklığı.....	44
2.3.3.7 İnhibitör Miktarı.....	44
2.3.3.8 Mekanik Etkiler.....	45
2.3.3.9 Havalandırma ve Sıvı Hareketliliği.....	45
2.3.3.10 Çevreye ve İnsan Sağlığına Olan Etkisi.....	45
2.3.4 Sinerjistik Etki.....	46
2.3.5 Termodinamik ve Kinetik Modelleme.....	48
2.3.6 Adsorplanma İzotermi ve Türleri.....	49

BÖLÜM ÜÇ – MATERYAL VE METOD.....54

3.1 Materyal.....	54
3.1.1 Nitrit İçerikli İnorganik İnhibitör.....	54
3.1.2 Sarı kantaron (Hypericum perforatum).....	55
3.1.2.1 Bitki Ekstresinin Hazırlanışı.....	56
3.1.2.2 Toplam Fenolik ve Flavonoid İçeriklerinin Belirlenmesi.....	57
3.1.2.3 DPPH Yöntemi ile Antioksidan Aktivite Tayini.....	58
3.1.3 Kullanılan Elektrotlar.....	59
3.1.4 Korozyon Ölçüm Cihazı.....	59
3.1.5 Yüzey Görüntülerinin İncelenmesi.....	59
3.2 Metod.....	60
3.2.1 Deneysel Çalışmalar.....	60
3.2.2 Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi.....	61
3.2.3 Polarizasyon Direncinin Bulunması.....	63

BÖLÜM DÖRT – BULGULAR VE TARTIŞMA.....64

4.1 İmalat Çeliğinin TP İçeren Zayıf Asidik Ortamlardaki Korozyon Davranışları	64
4.1.1 Korozyon Parametrelerinin Çıkarılması	64
4.1.2 Kinetik ve Termodinamik Verilerin Hesaplanması	66
4.1.3 Adsorplanma İzotermilerinin Belirlenmesi	68
4.2 İmalat Çeliğinin HP İçeren Zayıf Asidik Ortamlardaki Korozyon Davranışları	71
4.2.1 Korozyon Parametrelerinin Çıkarılması	71
4.2.2 Kinetik ve Termodinamik Verilerin Hesaplanması	74
4.2.3 Adsorplanma İzotermilerinin Belirlenmesi	76
4.3 İmalat Çeliğinin TP+HP İçeren Zayıf Asidik Ortamlardaki Korozyon Davranışları	76
4.3.1 Korozyon Parametrelerinin Çıkarılması	76
4.3.2 Kinetik ve Termodinamik Verilerin Hesaplanması	80
4.3.3 Adsorplanma İzotermilerinin Belirlenmesi	80
4.4 İmalat Çeliğinin TP, HP ve TP+HP İçeren Zayıf Asidik Ortamlardaki Tafel Ekstrapolasyon Deneyleri Sonrası Yüzey Görüntülerinin İncelenmesi	82
BÖLÜM BEŞ – SONUÇLAR VE ÖNERİLER	87
5.1 Sonuçlar	87
5.2 Öneriler	89
KAYNAKLAR	90

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Yapılan çalışmada nitrit içerikli inhibitörün üretimi esnasındaki büyük maliyet sorunu, kullanımı sonrası çevreye ve insan sağlığına olan olumsuz etkileri veya sonradan gündeme gelebilecek arıtma tesisi maliyetinden dolayı ucuz, kolay bulunabilir, yenilenebilir, biyobozunur, toksik etkisi olmayan ve moleküler yapısı bakımından inhibitör olması beklenen sarıkantaron bitki ekstresi ile belirli oranlarda karıştırılarak nitrit esaslı inorganik inhibitörün hem koruyucu etkinliğinin artırılması hem de miktarının düşürülerek ekonomi, çevre ve insan sağlığı bakımından kabul edilebilir bir düzeye getirilmesi amaçlanmıştır (Tosun ve Ergün, 2006). Genellikle asidik koşullardaki etkili koruyuculuklarıyla bilinen bitki ekstralarının (Rahim ve diğer., 2007; Satapathy, Gunasekaran, Sahoo, Amit ve Rodrigues, 2009), NO₂⁻ iyonunun metal ile bitki ekstresi molekülleri arasında köprü görevi üstlenmesiyle alkali koşullarda da etkili koruyucu olarak kullanılacakları fikrini ortaya çıkarmıştır. Bu bağlamda hem nitrit içerikli inorganik inhibitörün, hem sarıkantaron bitki ekstresinin, hem de karışımlarının deneyden 1 gün önce yaklaşık 16 saat boyunca azot gazı ile oksijeni giderilen 0,25 M K₂SO₄ + 10⁻⁴ M H₂SO₄ zayıf asidik ana çözelti içerisindeki korozyon davranışları incelenerek, sıcaklık ve inhibitör konsantrasyonuna bağlı olarak koruyucu etkinlikleri belirlenmiştir. İnhibitörlerin adsorplanma izotermi çıkarılıp, termodinamik-kinetik modellenmesi yapılarak koruma mekanizmalarının inhibitör etkinlikleriyle olan uyumu araştırılmıştır. Deney sonrası çıkarılan numunelerin yüzey morfolojileri optik mikroskop yardımıyla incelenmiş, Tafel ekstrapolasyon deneyleri sonucu elde edilen korozyon parametreleriyle yüzey görüntüleri arasındaki uyum karşılaştırılmıştır.

Endüstride kullanılan metalik malzemeler ile ilgili olarak yaşanan en büyük problem, olayın ekonomik boyutları ve işleyişin düzeni de göz önüne alındığında, yaşanabilecek bir korozyon olayıdır. Bu problemin çözümünde değişik metodların kullanımı söz konusudur. Bunlar: Uygun metal ve alaşım seçimi, korozyonu

hızlandırıcı parametrelerin kontrolü, anodik ve katodik korumalar, kaplamalar ve inhibitörler gibi anti korozif uygulamalardır (Asefi, Arami, ve Mahmoodi, 2011). Korozyon inhibitörleri korozif ortama küçük miktarlarda ilave edilerek endüstrideki çalışma işleyişine herhangi bir kısıtlama yaratmadan pratik bir şekilde korozyonun yavaşlatılmasını veya önlenmesini sağlar (Revie ve Uhlig, 2008; Yee, 2004). İnhibitörler sadece korozyonun hızını düşürmekle kalmaz aynı zamanda metal için uygun bir çalışma ortamı yaratır (Sastri, 2011).

Nitritler kapalı sistemlerde ve su çevrim sistemlerinde yaygın bir şekilde kullanılan oksitleyici, pasifleyici ve anodik bir inhibitördür (Hardwick, 2001). Oksijenli ve oksijensiz her ortamda rahatlıkla etkin bir şekilde kullanılabilirler (Al-Refaeie, Walton, Cottis ve Lindsay, 2010). Bununla birlikte bazı literatür çalışmalarında nitritlerin oksijenin bulunmadığı kapalı sistemlerde daha etkin olduğu şeklinde bilgiler yer almaktadır. Bunun sebebinin ise ortamda bulunan oksijenin ve mikroorganizmaların etkisiyle (1.1) reaksiyonu uyarınca nitritin koruyuculuğu daha az olan nitrata dönüşmesinden kaynaklandığı vurgulanmaktadır (Cramer ve Covino, 2003; Revie ve Uhlig, 2008). Bakterilerin bir diğer etkisi ise besin kaynağı olarak gördükleri nitriti (1.2) reaksiyonu uyarınca amonyağa dönüştürmeleriyle görülmektedir. Dolayısıyla bu çalışmada deneyler gerçekleştirilirken kapalı ortam şartlarının simule edilmesi zorunluluğu vardır. Bu bağlamda ana çözelti, deneyin 16 saat öncesinden başlamak üzere ve deney süresince azot gazı ile süpürülerek oksijenin giderilmesi sağlanmıştır. Aynı zamanda dışarıdan deney ortamına oksijenin girişini önleyecek çeşitli tedbirler alınmıştır.



Nitritlerle ilgili önemli diğer bir husus kullanıldıkları ortamdaki pH aralığıdır. Nitritler pH 6 nın üzerinde inhibitör olarak kullanılmakta olup daha asidik ortam şartlarında bozunmaya uğrayarak uçucu NO ve N₂O ya dönüşmektedir (Revie ve Uhlig, 2008). Dolayısıyla nitritlerin etkin olarak koruma sağladığı pH aralığını elde

edebilmek için pH= 4,67 olan zayıf asidik karakterli ana çözelti kullanılmıştır. Ana çözeltiye nitrit içerikli inhibitör ilave edildikten sonraki pH değişimleri ise Bölüm 3.1.1 de verilmiştir.

Karim, Mustafa, Assaduzzaman ve İslam (2010) yapmış oldukları çalışmada nitrit iyonunun pH a bağlı olarak imalat çeliği üzerinde yaratmış olduğu koruma etkisi araştırılmıştır. Deneyler klorür iyonu içeren simule edilmiş soğutma suyunda NaOH ile ayarlamalar yapılarak pH 2 - pH 12 aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda nitrit iyonlarının pH 6 nın altında korozyonu hızlandırdığı, en yüksek koruma durumunu ise pH 8 de gösterdiği bildirilmiştir. Nitritin nötr ve alkali şartlarda koruma etkisinin ise metal yüzeyinde oluşturulan koruyucu Fe₂O₃ filmi ile sağlandığı öngörülmüştür. Mohana ve Badiea (2008) endüstriyel su ortamında farklı sıcaklık ve karıştırma hızlarında ağırlık kaybı ve polarizasyon tekniklerini kullanarak çeşitli konsantrasyonlardaki sodyum nitrit (NaNO₂)-boraks (Na₂B₄O₇) karışımının koruyucu etkinliğini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre NaNO₂-Na₂B₄O₇ karışımının sağlamış olduğu koruyucu etkinliğinin tek başına NaNO₂ nin sağlamış olduğu koruyucu etkinliğinden üstün olduğu anlaşılmıştır. NaNO₂ ye ilave edilen boraks pH ı 9-9,4 e yükselterek NaNO₂ nin inhibitör olarak kullanıldığı şartları (pH <6) sağlamıştır. Aynı zamanda Na₂B₄O₇ güçlü Fe-O ve NO₂- Fe₂O₃ bağının kurulmasına yardımcı olmuştur. Bu tez çalışmasında korozyon davranışı incelenen nitrit esaslı inhibitörün içeriğinde de sadece NaNO₂ yoktur. Etkin bir koruma durumu elde etmek için NaNO₂ ile beraber boraks ve diğer etken maddeler de bir arada kullanılmıştır. Nitrit esaslı inhibitörün içeriğinde yer alan etken maddeler ve miktarları Bölüm 3.1.1 deki Tablo 3.1 de verilmiştir.

Nitritlerin Bölüm 2.3.2.1 de de detaylı olarak bahsedilen korozyondan korunma konusundaki üstlenmiş olduğu rol, diğer oksitleyici anodik inhibitörlerde olduğu gibi demir yüzeyinde doğal olarak meydana gelen demir oksit filmindeki kusurları tamir etmektir (Sastri, 2011). Nitritler ile korozyondan korumanın temelinde katodik reaksiyonlar vardır ve meydana gelecek her katodik reaksiyon metal iyonu salınımını teşvik edecektir. Ortamda yeterli miktarda nitrit iyonu yokken meydana gelecek metal iyonu salınımı ise sisteme yarardan çok zarara sebep olacaktır. Korozyon

ortamındaki elektrokimyasal veya biyolojik etkenler düşünülürken nitrit iyonu miktarında düşüş gözlenmesi olası bir durumdur. Dolayısı ile koruma durumu aktif bir denge üzerinde gerçekleştiği için sistem içerisindeki nitrit konsantrasyonunun sürekli olarak kontrol edilmesi gerekliliği mevcuttur (Hardwick, 2001).

Tez kapsamında imalat çeliğinin nitrit esaslı inhibitör içeren zayıf asidik ortamlardaki korozyon davranışları incelenmiştir. Tafel ekstrapolasyon deneyleri ile farklı sıcaklık ve konsantrasyonlar için korozyon parametreleri bulunmuş ve bulunan değerler Bölüm 4.1.1 de verilmiştir. Elde edilen bu parametreler ışığında nitrit içerikli inhibitörün 25 °C nin üzerindeki sıcaklıklarda % 90 mertebelerindeki koruyucu etkinliği ile etkili bir koruma sağladığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda korozyon potansiyellerinin, koruyucu ilavesiz duruma göre pozitif (noble) yönde değişim göstermesi anodik bir inhibitör olan nitritlerin genel özelliğini yansıtmıştır (Garces, Saura, Mendez, Zornoza ve Andrade, 2008). Bununla beraber 25 °C de gözlenen zayıf koruma durumunun ise kararlı bir oksit filmi oluşumu için metal yüzeyinden yeterince metal iyonu salınımının gerçekleşmemesinden kaynaklandığı öngörülmektedir.

Nitritlerin yüksek fiyat düzeyi ve bakterilere besin kaynağı olması dışında diğer bir sınırlayıcısı da çevre ve insan sağlığı üzerinde yaratmış olduğu toksik etkidir. Nitritler önemli düzeyde koruyucu etki sağlamasına rağmen toksik etkisinden dolayı kullanımında azalmalar meydana gelmiştir. Sebzelerin yapraklarında ve su kaynaklarında doğal olarak bulunan nitrat canlı vücudunda ağız ve bağırsaklardaki bakteriler tarafından nitrite dönüştürülürler. Daha sonra kan dolaşımında emilen nitrit hemoglobine ulaşarak Fe^{2+} ile reaksiyona girer. Hemoglobin doku ve organlara oksijen taşıyan bir proteindir ve nitritle etkileşime girerek, Fe^{3+} taşıdığı için oksijen taşıyamayan metaglobine dönüştürülür. Canlı vücudunda % 80 oranındaki hemoglobinin, metaglobine dönüşmesi ölümlü sonuçlanacak kayıplara neden olmaktadır (Yee, 2004).

Son yıllarda inhibitörlerin güvenlik ve çevre meseleleri, kullanıldıkları endüstri kollarında evrensel boyutlarda ilgi çekmeye devam etmektedir (Raja ve Sethuraman,

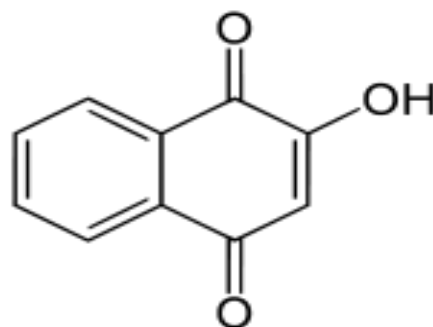
2008a). Toksik etki nedeniyle çevreye zararlı olmayan doğal ürünlerin çevre dostu korozyon önleyicileri olarak kullanımlarını geliştirmek için çalışmalar son zamanlarda yoğun biçimde sürmektedir (Asefi, Arami ve Mahmoodi, 2011). Bitkisel ekstraler pahalı olmayan, çevre dostu, kolay temin edilebilir ve yenilenebilir malzeme kaynakları olduğundan araştırmalar bunlar üzerine yoğunlaşmıştır. Asefi, Arami ve Mahmoodi (2011) toksik etkisi olmayan korozyon inhibitörleri ile ilgili yapmış oldukları literatür çalışmasında da bahsedildiği gibi bitki ekstraleri içeriğinde yer alan alkaloidler, azot, oksijen ve kükürt esaslı yapılar, karbonhidratlar, proteinler, amino asitler, vitaminler, mineraller, antioksidan, fenolik ve flavonoid içerikleri esas koruma rolünü üstlendiği bildirilmiştir. Bu bilgiden yola çıkarak çoğu organik inhibitörün metal/çözelti arayüzeyinde adsorplanma şeklinde koruma sağladığı söylenebilir. Bitki ekstraleri ile ilgili koruma mekanizmaları Bölüm 2.3.2.2 de detaylı olarak bahsedilmiştir.

Korozyon ortamındaki metal yüzeyi pozitif ve negatif yüklü bölgelerden oluşan bir mikropil görünümünü sergiler. Farklı işaretli bölgeler arasındaki potansiyel farkı iyon salınımını tetikleyerek korozyonun başlamasına ve gelişmesine sebebiyet verir. Korunacak olan metalin yüzeyinde hem negatif hem de pozitif bölgelerin olması anyonik (sülfonat) veya katyonik (aminler) organik inhibitörlerin sınırlı koruyuculuk sağlayacağını gösterir. Bu bağlamda kullanılan bitki ekstralerinin içeriğinde farklı birçok etken maddeyi barındırmasından dolayı hem pozitif hem de negatif bölgelere adsorplanarak kendi içerisinde bir sinerji oluşturabileceği düşüncesini ortaya koyar. Bu çalışmada içeriğinde birçok etken madde bulunduran ve moleküler yapısı bakımından inhibitör olması beklenen sarı kantaron bitki ekstresinin hazırlanışı Bölüm 3.1.2.1 de verilmiştir. Bitki ekstralerinin koruyuculuğunda önemli rol oynayan Antioksidan aktivite, fenolik ve flavonoid içerikleri (Rahim ve diğer., 2007), hazırlanan dört farklı bitki ekstresi için hesaplanmış ve en yüksek değerlerin Tablo 3.4 e bakıldığında sarı kantaron bitki ekstresinden elde edildiği görülmüştür. İmalat çeliğinin sarı kantaron içeren zayıf asidik ortamlardaki korozyon davranışı Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle araştırılmış ve çıkarılan korozyon parametreleri Bölüm 4.2.1 de verilmiştir. Korozyon parametrelerinin verildiği Tablo 4.4 incelendiğinde inhibitörsüz duruma göre korozyon potansiyelinin bazı konsantrasyon

ve sıcaklıklarda koruyucusuz duruma göre pozitif yönde değişirken, bazılarında negatif yönde değişmesi sarı kantaron bitki ekstresinin karışık tip inhibitör sınıfına girdiğini göstermiştir. Koruyucu etkinliklerine bakıldığında konsantrasyona göre sistematik bir değişim olmamakla birlikte, anlamlı bir koruyuculuk görülememiştir.

Bitki ekstrelerinin metal yüzeyine adsorplanarak koruma mekanizmalarını gerçekleştirdiğinden daha önce bahsedilmişti. Dolayısıyla Tafel ekstrapolasyon deneyi sonucunda elde edilen korozyon akım yoğunlukları kullanılarak sarı kantaron bitki ekstresi için Bölüm 4.2.2 de kinetik ve termodinamik parametreler bulunmuş ve elde edilen sonuçlardan benzer çalışmalarla (Oguzie ve diğer., 2010; Tang, Mu ve Liu, 2003) uyumlu olarak fiziksel ve kimyasal adsorplanmanın beraber görüldüğü anlaşılmıştır.

Ostovari, Hoseinie, Peikari, Shadizadeh ve Hashemi (2009) 1 M HCl çözeltisi içerisinde kına (*Lawsonia inermis*) ekstresinin ve bu ekstreyi oluşturan her bir etken maddelerin (Lawsone, gallik asit, α -D glüköz ve tannik asit) imalat çeliği üzerinde oluşturduğu koruma etkisini elektrokimyasal tekniklerden yararlanarak araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlardan kına ekstresinin karışık tip inhibitör olduğu, maksimum koruma etkinliğinin 1,2 g/L ekstre ilavesiyle görüldüğü bulunmuştur. Kına ekstresinin sağlamış olduğu koruma etkisine en büyük katkıyı Şekil 1.1 de moleküler yapısı verilen Lawsone'nin sağladığı, diğer katkıları ise sırasıyla gallik asit, α -D glüköz ve tannik asitin gerçekleştirdiği belirtilmiştir.



Şekil 1.1 Lawsone'nin moleküler yapısı.

Bitki ekstreleriyle ilgili yapılan bir çok literatür çalışmasında Cl, I ve Br gibi halojenlerle, bitki eksterlerinin koruma etkinliğinin sinerjistik etki ile arttığı rapor edilmiştir. Bu bağlamda bitki ekstrelerinde karışım halinde bulunan anyonik veya katyonik türlerden en çok katyonik türlerin bulunduğunu veya moleküler yapıda bulunan H^+ vasıtası ile iyonların katyonik yapıldıklarını söylemek yanlış olmayacaktır (Sastri, 2011). Eduok, Umoren ve Udoh (2010) yapmış oldukları çalışmada 1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde ebegümece (*Sida acuta*) bitkisinin yaprak ve sapından elde edilen ekstrenin imalat çeliği üzerindeki koruma durumu ağırlık kaybı ve hidrojen çıkışı yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Aynı zamanda deney ortamına iyodür iyonu ilave edilerek sinerjik etki ile beraber koruyuculuğundaki değişim izlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan bitki ekstresinin korozyonu engellediği, iyodür iyonunun metal yüzeyi ile inhibitör molekülleri arasında köprü görevi üstlenerek koruyucu etkinliğini geliştirdiği tespit edilmiştir. Bu tez çalışmasında nitrit içerikli inhibitörde yer alan NO_2^- iyonlarının, bitki ekstrelerinin koruyuculuğuna halojenlerin yapmış olduğu sinerjistik etkiyi yaratabileceği düşünülmüştür. Bu bağlamda İmalat çeliğinin NO_2^- iyonu ve sarı kantaron ekstresi karışımı içeren zayıf asidik ortamlardaki korozyon davranışı Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle araştırılmış ve çıkarılan korozyon parametreleri Bölüm 4.3.1 de verilmiştir. Korozyon parametrelerinin verildiği Tablo 4.6 ya bakıldığında iki farklı koruyucu arasındaki sinerjistik etki ile beraber koruyucu etkinliklerinde % 99,9 lara ulaşan değerler tespit edilmiştir.

BÖLÜM İKİ

LİTERATÜR BİLGİSİ

2.1 Korozyon

2.1.1 Korozyonun Tanımı ve Önemi

Teknolojik öneme sahip metallerin, birkaç istisna dışında hemen hemen tümü tabiatta bileşik halinde bulunurlar. Başka bir deyişle metallerin tabiatın etkisine milyonlarca yıl dayanabilen şekli “bileşik” halidir. Bileşiklerden metal veya alaşımların üretimi ancak ilave bir “sermaye - malzeme - enerji - emek - zaman ve bilgi” sarfı ile mümkündür.

Üretilen metal ve alaşımların ise tekrar kararlı halleri olan bileşik haline dönme eğilimleri yüksektir. Bunun sonucu olarak metaller içinde buldukları ortamın elemanları ile reaksiyona girerek, önce iyonik hale ve oradan da ortamdaki başka elementlerle birleşerek “bileşik” haline dönmeye çalışırlar; yani kimyasal değişime uğrarlar ve bozunurlar. Sonuçta metal veya alaşımın fiziksel, kimyasal, mekanik veya elektriksel özellikleri istenmeyen değişikliklerle zarara uğrar. Korozyon hem metal veya alaşımın bozunma reaksiyonuna, hem de bu reaksiyonun sebep olduğu zarara verilen addır. Korozyon metalik malzemelerin içinde buldukları ortamla reaksiyona girmeleri sonucu, hariçten enerji vermeye gerek olmadan, tabi olarak meydana gelen bir olaydır. Sebep olduğu maddi kayıplar yanında çevreyi kirleten, insan hayatını tehlikeye sokan bir değişimdir.

İçinde su bulunan ortamlarda meydana gelen korozyona “sulu ortam korozyonu” denir. Atmosferde, toprak altında, sular içinde veya her türlü sulu kimyasal madde içinde oluşan korozyon buna örnektir. Suyun kararlı olmadığı yüksek sıcaklıklarda, gazlarla metallerin kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan korozyon ise “kuru” veya “yüksek sıcaklık korozyonu”dur (Shreir, Jarman ve Burstein, 1994).

Yüksek sıcaklık korozyonuna örnek olarak bir metalin oksijenle birleşerek verdiği tepkime basit olarak şöyle gösterilebilir:



Bu tepkimenin sağa doğru ilerlemesi korozyon olayını, sola doğru ilerlemesi ise metallerin doğadan metalurjik olarak elde edilmelerinin doğal ilkesini gösterir (Süvari, 2007).

Korozyon bir ülkenin en büyük israf kaynağıdır. Korozyon nedeni ile ülkelerin uğradıkları “sermaye - malzeme - enerji - emek - zaman ve bilgi” kaybı yıllık değeri Gayri Safi Milli Gelirin % 3,5 ila 5’ i düzeyindedir. Korozyondan korunma yöntemlerinin doğru uygulanması sayesinde, bu amaçla yapılan ek harcamalar çıktıktan sonra dahi, korozyon kaybını yerine göre % 20 ile % 40 arasında azaltmak mümkündür (Çakır, 2010). Bunun yanında korozyon sonucu direncini yitiren bir malzemenin neden olduğu kazalar, patlamalar, kimyasal madde kaçakları, uçak, tren ve otomobil kazaları vb. kayıpların sadece para ile değerlendirilmesi zararı tam ifade etmemekle birlikte insan hayatına mal olarak miktarı tahmin edilemeyen giderlere sebep olduğu unutulmamalıdır (Süvari, 2007).

2.1.2 Elektrokimyasal Korozyon

Yalnız sulu bir ortam içindeki metallerin yüzeyinde değil, atmosfere maruz veya toprak altına gömülü metallerin yüzeyinde de her zaman değişik kalınlıkta su veya su filmi mevcuttur. Hava ve dolayısı ile onun bir bileşeni olan oksijen gazı atmosferle temas eden her tür su içinde belirli bir oranda çözünür. Su içinde çözülmüş oksijen gazı metal yüzeyinde indirgenerek yani elektron alarak, iyonik hale dönmeye meyillidir. Eğer indirgenme için gerekli elektron metal tarafından sağlanırsa, elektronlarını oksijene vererek “oksitlenen” metal atomları nötr halden “iyon” haline geçerek kimyasal değişime uğrar. Metal-sulu ortam ara yüzeyinde metalin bu kimyasal şekil değiştirmesi “elektrokimyasal korozyon” olarak tanımlanır.

Sulu ortamlarda elektron alış verişi ile gelişen yükseltgenme (elektron verme) ve indirgenme (elektron alma) reaksiyonlarına “elektrokimyasal” reaksiyonlar denir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda elektron alış verişi iki farklı faz arasındaki devamlı ve elektriksel yük dengesi bozulmuş bölgede (çift tabaka) gerçekleşir. Su içinde ve toprak altında meydana gelen tüm korozyon reaksiyonları “elektrokimyasal” reaksiyonlardır (Shreir, Jarman ve Burstein, 1994).

Metalin çözünmesi ile birlikte korozyona uğradığı ve bununla ilgili reaksiyonların gerçekleştiği bölgeye “anot” denir. Pozitif yüklü metal iyonları yüzeyden koparak çözültüye geçer. Elektronlar ise elektriksel akım vasıtası ile katot bölgesinde tüketilmek üzere akışını gerçekleştirir (Yee, 2004). Bir metalin elektron kaybetmesine yükseltgenme, bunun sonucu iyon dönüşmesine anot reaksiyonu denir. Bu reaksiyon aşağıdaki bağıntılar ile ifade edilir (Onaran, 2000).



Demirin oksitlenme basamaklarını kapsayan korozyonu ile ilgili anot reaksiyonları (2.4) ve (2.5) reaksiyonlarında verildiği gibidir.



Yukarıda belirtilen anot reaksiyonları ve aşağıda katot bölgesinde meydana gelen reaksiyonlar ile sistem içerisinde bir dengenin sağlanması gerekmektedir.





Katot bölgesindeki OH^- oluşumu ile ilk çözelti şartlarına göre pH da bir miktar artma meydana getirir. Anot yönüne doğru meydana gelen OH^- göçü reaksiyon (2.10) da gösterilen demir hidroksit oluşumunu desteklemektedir (Yee, 2004).



Korozyonun meydana gelebilmesi için “korozyon hücresi” çevriminin kesintisiz çalışması gereklidir. Anottaki kimyasal değişim ile metal iyonları meydana gelip çözeltilere geçerken açığa çıkan elektronlar, elektronik iletken vasıtası ile katoda taşınırlar ve orada harcanırlar. Katot yüzeyinde harcanan elektronlar yüzeyde örneğin oksijenin (O_2), hidroksil (OH^-) iyonu haline dönüşümüne neden olurlar. İyonlar sulu çözelti içinde hareket ederek akımın anot ile katot arasında geçişini sağlarlar. Pozitif yüklü iyonlar katoda, negatif yüklü iyonlar anoda giderler ve böylece hücre çevrimi tamamlanmış olur.

Korozyon hücresinden geçen akıma “korozyon akımı” (i_{kor}) denir. Korozyon hücresinde anot reaksiyonunun (korozyon) hızı ile katot reaksiyonunun hızları korozyon akım yoğunluğu bakımından birbirine eşittir ($i_{anot} = i_{katot} = i_{kor}$). Eğer ortamda indirgenecek yani elektron harcayacak madde yoksa korozyon da meydana gelmez, yani anotta açığa çıkabilecek elektronlar harcanamaz. Başka bir deyişle katodik olay yoksa veya oluşumu engellenebilirse anodik reaksiyon, yani korozyon da olmaz.

Metalin çözünmesi, yani korozyon hızı, indirgenme reaksiyonunun hızı ile orantılıdır. Çözelti içerisinde indirgenecek madde miktarı düşük ise korozyon hücresindeki korozyon hızı da (I_{kor}) düşüktür. Korozyona neden olan en önemli katodik olay, sulu ortamda çözülmüş oksijen gazının indirgenmesidir. Bunu sulu çözeltilerdeki hidrojen iyonunun indirgenmesi takip eder. Asit ortamlardaki hidrojen

iyonu miktarı çözülmüş oksijenden çok daha fazladır ve dolayısı ile asidik çözeltilerde hidrojen iyonu indirgenmesi, çözülmüş oksijen reaksiyonundan daha önemli bir katodik olaydır.

Korozyon birbiri ile elektriksel ve elektrolitik teması olan ve aralarında potansiyel farkı oluşabilen metalik iki bölge veya iki nokta arasında oluşur. Dolayısıyla bu bölge ve noktalardan potansiyel olarak daha asil olanın yüzeyinde katodik reaksiyon oluşurken, daha aktif olan diğer bölge veya nokta anot olarak çözünür.

Bir korozyon hücresinde bulunan demirin korozyon reaksiyonları ele alındığında:



Hücre reaksiyonunun sol tarafındaki bileşenlerin oluşum serbest enerjileri toplamı (ΔG_{sol}), sağ tarafındakilerden fazla ise ($\Delta G_{\text{sağ}}$) reaksiyon soldan sağa kendiliğinden gelişir; demir çözünür, oksijen indirgenir. Hücre reaksiyonunun iki yanı arasındaki enerji farkı korozyon hücresinin enerjisidir ve değeri negatif olarak bulunur.

$$\Delta G = \Delta G_{\text{sağ}} - \Delta G_{\text{sol}} \quad (\Delta G_{\text{sol}} > \Delta G_{\text{sağ}}) \quad (2.14)$$

$$\Delta E_{\text{hücre}} = \frac{-\Delta G_{\text{kor}}}{nF} \quad (2.15)$$

n: Korozyon hücresinde alınıp verilen elektron sayısı

F: Faraday sabiti

Eşitlik (2.15) de verilen korozyon hücresinin enerjisinin (veya potansiyelinin) bir kısmı anodik reaksiyonun (η_a), bir kısmı katodik reaksiyonun (η_k) belli bir hızla

(I_{kor}) gelişmesi için, ayrıca bir bölümü de sistemin direncini ($\sum R_j$) yenmek için harcanır.

$$\Delta E_{hücre} = \eta_a + \eta_k + I_{kor} \sum R_j \quad (2.16)$$

Sistemin direnci ne kadar yüksek ise ona harcanacak enerji de ($I_{kor} \sum R_j$) o denli büyük olur ve sonuçta eşitlik (2.16) göz önüne alındığında toplam enerjiden anodik ve katodik reaksiyonlar için harcanacak enerji payı azalır ve sonuç olarak korozyon yavaşlama gösterir (Çakır, 2010).

2.2 Korozyondan Korunma Yöntemleri

Korozyon, “Metal - Arayüzey - Ortam” üçlüsünün etkileşimi ile meydana gelir. Korozyondan korunma tedbirlerinin temelinde de bu üç elemanın özelliklerini ve birbirleri ile ilişkilerini iyi bilmek ve gerekli değişiklikleri gerçekleştirmek yatar (Çakır, 2010). Endüstride çok büyük ekonomik kayıplara neden olan korozyonu önlemek için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bunlardan en ekonomik olanını seçmek gerekir. Örneğin oto gövdelerinde paslanmaz çelik kullanmak korozyon sorununu ortadan kaldırır, ancak çok pahalıdır. Bunun yerine uygun koruma önlemleri olarak basit karbonlu çelik kullanmak çok daha ekonomiktir (Onaran, 2000).

Korozyona karşı koruma yöntemleri tasarımda alınacak önlemler, yüzey kaplama, pasivasyon, katodik koruma ve inhibitörler olmak üzere beş grupta toplanabilir.

2.2.1 Tasarımda Alınacak Önlemler

Herhangi bir sistemin tasarımında, eğer ortamın hiçbir korozyif etkisi yoksa, seçilen malzemenin “mekanik özellikleri - işlenebilirliği - bulunabilirliği - fiyatı ve görünüşü” nün bilinmesi, mühendislik ve ekonomik açıdan yeterli bilgilerdir. Halbuki içinde çalışılan her ortamın metaller üzerinde az veya çok korozyif etkisi

vardır. Dolayısı ile tasarımda ayrıca kullanılan malzemeler ile içinde buldukları ortamın etkileşimi, bu malzemelerin birbiri ile korozyon açısından uyumu, malzemeyi korozyondan korumak için alınacak tedbirler ve kullanımı sırasında bakım ve kontrol işlemleri gibi hususların da göz önünde bulundurulması gerekir.

Tasarım kademesinde bütün bu koşullar dikkate alınarak korozyonu önleyici tedbirlere başvurulur. Korozyonun tamamen önlenmesi ise çoğu zaman erişilemeyen bir durumdur. Dolayısı ile alınan önleyici tedbirler korozyonu engelleyemez fakat azaltabilir veya kontrol altına alınmasını sağlayabilir. Bu konuda dikkate alınması gerekli hususlar ve toplanılması gerekli bilgiler ise; tasarımdan beklenen görev, tasarımın çalışma şekli-koşulları, ömrü, içinde çalışacağı ortamın ve koşulların doğru tahmini ile kullanılacak malzemeler ve bu malzemelerle ilgili korozyon ve korozyondan korunma bilgi ve tedbirleri olarak sıralanabilir (Cramer ve Covino 2003).

Endüstriyel metal ve alaşımlar kristal kümelerin bileşiminden oluşurlar ve bu kümeler tane olarak bilinmektedirler. Taneler birbirlerinden tane sınırı ile ayrılırlar ve tane sınırları metalik yapı içinde tane içlerinden daha farklı özelliklere sahip bölgelerdir. Safsızlıklar bu bölgelerde tercihen zenginleşirler ve bu da tane sınırlarının tercihli çözünmesine yani korozyonuna neden olur. İç yapı hataları yüksek enerji noktalarıdır ve korozyon tercihen bu noktalarda başlayacaktır.

Başlangıçta alınacak en basit önlem değişik türde metalleri bir arada kullanmamaktır. Eğer zorunluluk varsa iki metal arasına bir yalıtkan tabaka yerleştirmek, örneğin plastik conta kullanmak gerekir. Bağlantı elemanları ana metalle aynı olmalıdır. Bağlantı elemanı ile metal farklı olacak olursa anot metalin yüzeyinin çok geniş olması gerekir. Örneğin çelik levhaya (anot) daha soy pirinç vida (katot) kullanılabilir, ancak bunun tersi pirinç levhaya (katot) çelik vida (anot) uygun değildir, çünkü boyut olarak küçük anot kısa sürede paslanarak yok olacaktır.

Kaynaklı birleşimlerde kaynak elektrodu ana metalle aynı bileşimde olacak şekilde seçilmelidir. Bunun tersi durumunda demir veya bakıra yapılmış lehimin dibinde korozyon hızının yüksek olması gibi örnekler verilebilir.

Su içeren sistemler göz önüne alındığında, kapların ya tam dolu veya tam boş olarak sistemde yer alması oksijenin katodik etkisini azaltarak, korozyona dayanıklılığı arttıracaktır. (Colangelo ve Heiser, 1973; Onaran, 2000).

2.2.2 Yüzey Kaplama

Metallerin korozyondan korunmasında en yaygın olarak kullanılan gerek önleyici gerekse düzeltici tedbirlerin başında metal-ortam ara yüzeyini veya bu yüzeyin özelliklerini değiştirmeye yönelik olanlar gelir. Metallerin sulu ortamdaki korozyonu metal yüzeyi ile ortam arasındaki fiziksel, kimyasal, fizikokimyasal ve mekanik ilişkilerin sonucu oluşan karmaşık bir olaydır. Bir yüzey olayı olan korozyonun kontrol altına alınması da metal yüzeyi ile ortam arasındaki korozyon oluşturan ilişkilerin ortadan kaldırılması, değiştirilmesi veya yavaşlatılması ile mümkündür (Cramer, S. D. ve Covino, 2003).

2.2.2.1 Metalik Kaplamalar

Metalik bir malzemeyi korumak amacı ile üzerine kaplanan metal veya alaşım ya bu metale göre ortama daha dayanıklı ve asildir, veya bu metalden daha aktiftir, yani içinde bulunduğu ortamda taban metalden önce tercihli olarak çözünür ve kapladığı metalin çözünmesine engel olur. Birinci tip yani asil kaplama metallerine örnek bakır üzerine altın veya gümüş, çelik üzerine kalay, kurşun veya krom kaplamadır. İkinci tip yani aktif kaplama metallerine ise çelik üzerine çinko, kadmiyum, alüminyum kaplamalar örnek gösterilebilir.

Asil kaplama metallerinde çizik, gözenek gibi hatalar, altından açığa çıkan alt metalin tercihli olarak çözünmesine sebep olur. Bu tip kaplamalarda kaplama hataları çok tehlikeli sonuçlar doğurur; dolayısı ile kaplama kalitesi ve devamlılığı çok

önemlidir (Çakır, 2010). Örneğin kalaylı tenekelerde demiri tam örten kalay korozyonu önler. Ancak kalay tabakası çizildiği takdirde açığa çıkan anot demir havanın oksijeni ve rutubeti etkisinde paslanır (Onaran, 2000).

Aktif kaplama metalleriindeki küçük devamsızlıklar altında açığa çıkan alt metal ise korozyona uğramaz, aynı zamanda metal kaplama kendisini harcayarak onu korur (Çakır, 2010). Demir saçlar ve borular korozyondan korunmak için galvanizleme işlemine tabi tutularak çinko ile kaplanır. Mevcut kaplamalarda Zn tabakası çizilse dahi açığa çıkan demir, anot Zn tarafından korunur.

Metalik kaplamalar yüzeylerini örttükları metalleri yalnız korozyondan korumakla kalmazlar, aynı zamanda onlara dekoratif çekicilik ve işlevsel özellikler de kazandırırılar. Oto parçalarına elektrolizle uygulanan krom kaplamada üç kat bulunur. En altta yapışmayı arttıran bakır tabakası, ortada korozyona dayanıklı nikel tabakası ve en üstte hem koruma ve hem de güzel görünüm sağlayan krom tabakası vardır (Onaran, 2000).

Metalik kaplamalarda sağlanmak istenen korozyon direnci elektrolitin kompozisyonuna ve doğasına, oksijen konsantrasyonuna, polarizasyon karakterestiğine, anodik-katodik alan oranına, yüzey safsızlıklarına, metalik malzemenin kullanılacağı ortam, üzerine kaplanacağı alt metal, kaplamanın türü, uygulama şekli, kaplamanın alt ve üstünde başka kaplama bulunup bulunmadığı gibi faktörlere bağlıdır (Sastri, Ghali ve Elboujdaini, 2007).

2.2.2.2 İnorganik Kaplamalar

Camsı emayeler, camlar ve çimento kaplamalar bu sınıfta yer almakta olup en yaygın kullanılanı camsı emayelerdir. Camsı emaye kaplamalar özellikle çelik saclardan ve dökme demirlerden yapılmış alet ve teçhizatın korozyondan korunmasında yaygın olarak kullanılırlar. Ayrıca kaplandıkları yüzeye dekoratif çekicilik de kazandırırılar. Emaye ana maddesi olan frit, karmaşık bir alkali metal alüminoborosilikat bileşimidir. Isıya dayanıklı çok değişik malzemenin karıştırılıp

ergitilmesi ile oluşturulur. Emayeler asitler, alkaliler ve suya dayanıklı olup 500 °C ye kadar sıcaklıklara ve aşınmaya dayanıklıdırlar (Revie ve Uhlig, 2008).

2.2.2.3 Organik Kaplamalar

Başta demir esaslı alaşımlar olmak üzere tüm metalik yüzeylerin korunmasında en yaygın ve en ekonomik yöntem polimer esaslı doğal ve sentetik boyalar ile yüzeyi örtmektir. Metal yüzeyindeki koruyucu boya filmi, oksijen ve sudan oluşan korozif çevrenin etkisini minimuma indirecek izole bir tabaka oluşturur. Aynı zamanda meydana gelebilecek katodik reaksiyonlar engellenir.

Boyalar; bağlayıcılar, pigmentler, çözücüler ve astar olmak üzere temelde 4 ana bileşenden oluşmaktadır. Ayrıca bunlara ilaveten çok değişik amaçlara hizmet etmek için değişik katkı maddeleri de sisteme dahil edilebilir. Bağlayıcılar boyanın temel bileşenidir. Organik esaslı olup günümüzde en yaygın kullanılanlar ise sentetik polimerlerdir. Yapışma, kuruma tarzı, kimyasal ve mekanik nitelikleri açısından boyaların özelliklerini doğrudan bağlayıcılar belirler. Bağlayıcıların molekül yapısı kaplamanın geçirimsiz olmasında önemli role sahiptir (Sastri, Ghali ve Elboujdaini 2007).

Pigmentler boyaya renk yanında korozyon direnci de sağlayan organik ve inorganik katkı maddeleridir. Frenleyici etki, katodik koruma etkisi ve inert olma etkisi gibi özelliklere sahiptirler. Solventler, film içerisindeki pigmentlerin yanal yönelmesini sağlamak için kullanılır ancak filmin servis sürecinden önce buharlaştırılması gerekmektedir.

Korozyona karşı korumada çok katlı boya katmanları kullanılır. Temelde bu katmanlar primer, ara katman ve örtü tabakası şeklinde kendi içerisinde ayrılmıştır. Astar (primer) korozyona karşı asıl korumayı yapan boya katmanıdır. Ayrıca metale iyi yapışması, kendi içinde yüksek iç mukavemete sahip olması, korozyon ve kimyasallara dirençli olması, ara katmanla iyi bağlantı oluşturabilmesi ve uygun esnekliğe sahip olması gerekir (Schweitzer, 2010).

Korozyondan korunma amacıyla yapılan organik kaplamalar, koruma işlevini anodik ve katodik bölgeler arasında akım transferini azaltarak ya da oksijen difüzyonunu kısıtlayarak katodik reaksiyonu engelleyip frenleyici etki göstererek gerçekleştirirler (Sastri, Ghali ve Elboujdaini, 2007).

2.2.3 Pasivasyon

Galvanik seride anot yönde olan metaller elektrolit içinde aktif anot reaksiyonu gösterirler. Bu metallerin yüzeylerinde oksitleyici bir eriyikle veya elektroliz yolu ile inert bir oksit tabakası oluşturulduğu takdirde dış ortama karşı kimyasal aktivite önlenmiş olur. Pasifleşme denilen bu işlemle metaller önemli ölçüde korozyona karşı korunur. Yüzeyde oluşacak tabakanın koruyucu ve kalıcı olması için bazı koşulların yerine getirilmesi gerekir. Bunun için metalle onun yerine geçecek oksidin hacimleri eşit olmalı. Ayrıca oluşan tabakanın iletkenliği düşük, difüzyonu önlemek için sıkı ve boşluksuz olmalıdır.

Mg, Al, ve Cr galvanik seride demire göre anod yönünde olmalarına rağmen pasifleştirilerek inert hale getirilip korozyona karşı dayanıklılık kazandırılır. Alüminyum çevredeki oksijene kolaylıkla elektron vererek Al^{3+} iyonuna, oksijen de elektron alarak O^{2-} iyonuna dönüşür ve bu ikisi arasında Al_2O_3 bileşiği oluşur. Alüminyum ile alüminyum oksidin kafes yapıları arasındaki benzerlik nedeni ile iyi uyum sağlaması sonucu yüksek aderanslı ve korozyona dayanıklı bir tabaka elde edilir. Uygulamada elektroliz yolu ile (anodizasyon veya eloksal işlemi) kalın bir oksit tabakası oluşturularak dayanıklılık artırılır (Onaran, 2000).

Paslanmaz çeliği paslanmaz kılan yüzeyindeki çok ince koruyucu filmidir. Tabii olarak meydana gelebilen bu film oksitleyici kimyasal maddelerle de oluşturulabilir. Örneğin paslanmaz çelik derişik nitrik asit çözeltisiyle temas ettirilirse yüzeyinde koruyucu film oluşur veya mevcut film daha dayanıklı hale gelir. Paslanmaz çelikler normal olarak pasiftirler, ancak oksitleyici özelliği düşük korozif çözeltilerde, aktifleşirler. Bu nedenle pasifliğin korunması için oksijen veren ortamların sürekli var olması gereklidir. Pasif tabaka olarak bilinen bu film klorürlü ortama dayanıklı

değildir ve bölgesel olarak tahrip olarak çukurcuklar meydana gelir (Colangelo ve Heiser, 1973). Bilindiği gibi paslanmaz çeliklerin klörlü ortama direnci alaşım elementlerinin miktarı artırılarak (yüksek krom, nikel) ve ilave metaller katarak (molibden) artırılabilir (Revie ve Uhlig, 2008).

Başta çelik yüzeyleri olmak üzere çinko ve kadmiyum kaplamalar temelde fosforik asit olmak üzere diğer uygun iyonlar ve kimyasal maddeler içeren çözeltilere daldırılır veya yüzeylerine bu çözeltiler püskürtülürse metal yüzeyi elektriksel olarak yalıtkan bir fosfat tabakası ile kaplanır. Fosfat tabakası yüzeyi koruduğu gibi boşluklu olmasından dolayı özellikle boyanacak yüzeylerde hem boyanın metal yüzeyine kenetlenmesini kolaylaştırır hem de boya ile elde edilen koruma ömrünü artırır (Revie ve Uhlig, 2008).

2.2.4 Katodik Koruma

Genelde sulu ve toprak altı ortamlardaki metalik yapıların harcanabilir anotlar veya hariçten akım uygulanması ile korozyondan korunması yöntemlerine verilen addır. Bu koruma ise metal yüzeylerinin başka bir malzeme ile kaplanmadan yalnız elektriksel davranışı değiştirilerek sağlanır. Başta gemiler, çelik dubalar veya iskele kazıkları gibi deniz veya tatlı sular içindeki metalik yapılar ve borular ile yine toprak altındaki benzeri metalik tank, boru gibi malzemelerle sulu ortamlarda çalışan birçok alet ve teçhizat (ısı değiştirgeçler) korozyondan bu yöntem sayesinde korunurlar.

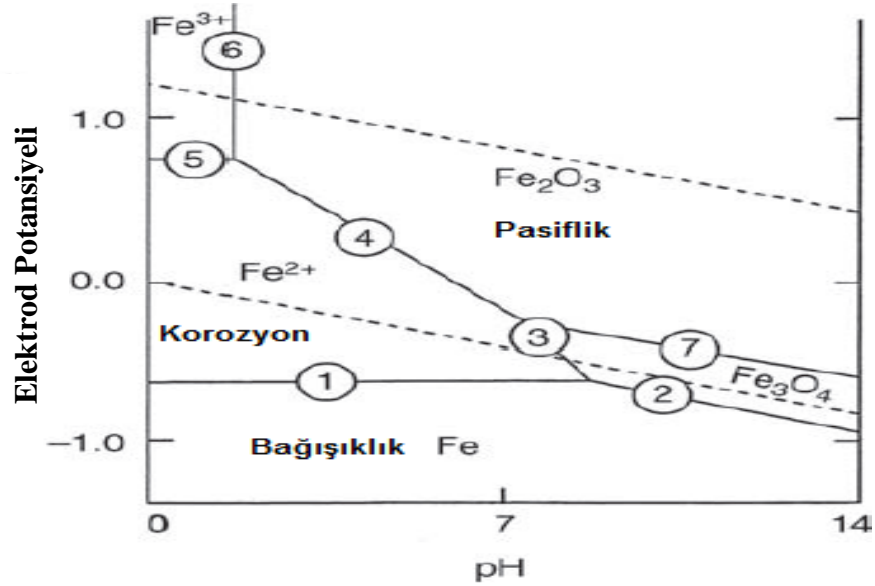
Katodik korumanın prensibi korunacak metalik yapının kendisinden daha aktif bir başka metalle bağlantısı sağlanarak çözünmesinin durdurulması ve yerine aktif metalin çözünmesinin sağlanmasına dayanır. Aktif metal çözünürken açığa çıkan elektronlar korunacak metal tarafından harcanır; yani korunacak metalin yüzeyinde indirgenme meydana gelir.

Korunacak metale elektronlar aktif bir metal yerine bir akım kaynağı vasıtası ile de sağlanabilir. Aktif bir metal ile sağlanan katodik korumaya kurban anotlarla

koruma, harici bir akım kaynağından yararlanılarak gerçekleştirilen katodik korumaya ise dış akım kaynaklı katodik koruma denir.

Katodik olarak korunan bir metalik yapının potansiyeli negatif yöne kayar ve belli değerlere erişir. Dolayısı ile herhangi bir metalik yapının yeterli korunup korunmadığı potansiyel ölçümleri ile tespit edilebilir (Revie ve Uhlig, 2008).

Katodik koruma, korunacak metal yapının potansiyeli daha negatif olacak şekilde sistemin Şekil 2.1 de verilen Pourbaix diyagramına göre bağışıklık bölgesine hareket etmesini sağlar. Bu durum korozyon duyarlılığının daha azalacağı anlamına gelmektedir. Daha negatif potansiyeller daha büyük boyutta katodik reaksiyonları ve daha küçük boyutta anodik reaksiyonları ifade etmektedir. Diğer taraftan potansiyelin pozitif yöndeki hareketi ise sistemin korozyon hızını düşürerek Şekil 2.1 deki diagrama göre pasif bölgeye hareketini teşvik edecektir. Bu durum çevreleriyle kolay bir şekilde etkileşime geçen bazı metallerin anodik korunmasının temelini oluşturur. Dolayısı ile sistemin potansiyelinde yapılacak değişimler ile birlikte katodik veya anodik koruma ile etkili bir korozyon kontrolü sağlamak mümkündür.



Şekil 2.1 Demirin su içerisindeki Pourbaix (E-pH) diagramı (Sastri, 2011).

Kurban anot yönteminin temelinde galvanik hücre sistemi yer almaktadır. Korozyondan korunacak metal yapıya göre daha aktif olan anod metal bağlanır ve çıkış anod akımı ölçülür. Genel olarak toprak altındaki yapıların korunmasında magnezyum ve çinko anotlar kullanılmaktadır. Bu yöntem yardımı ile korunan sistemlerde koruma potansiyeli E_p belirlenir ve bu potansiyel değeri korunacak metale devamlı bir şekilde uygulanır. Sistemin korunması için gerekli akım yoğunluğu ise kullanılan anod malzeme veriminin ve miktarının hesaplanmasında kullanılır (Sastri, Ghali ve Elboujdaini 2007).

$$\text{Anod Metalin Miktarı} = \text{Sistemin Akım Gereksinimi} / \text{Anod Metalin Verimi} \quad (2.17)$$

2.3 Korozyona Karşı İnhibitör Kullanımı

Metal yüzeyindeki korozyon, ilave edilecek kimyasal bileşiklerle kontrol edilebilir veya azaltılabilir. Bu bir tür korozyon engellenmesidir ve eklene kimyasal bileşiklere korozyon önleyicileri (inhibitörler) denir. Bu önleyiciler metal yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturarak anodik oksitlenme ya da katodik indirgenme hızını veya her ikisinin hızını birden düşürürler. Korozyon inhibitörlerinin fonksiyonunu iki şekilde açıklamak mümkündür. Bazı durumlarda ilave edilen inhibitör korozif yapıcılarla etkileşime girerek korozif ortamı korozif olmayan ortama dönüştürür. Diğer sınıfa giren inhibitörler ise direkt metal ile etkileşime girerek oluşturacakları koruyucu film ile beraber meydana gelebilecek korozyonu önlerler (Sastri, 2011). İlk olarak bahsedilen ortam düzenleyicilere örnek olarak oksijen tutucu hidrazin veya mikrobiyolojik korozyona karşı kullanılan kobalt nitrat ve biosidler verilebilir.

Metal yüzeyine adsorplanarak korozyonu engelleyen inhibitörler ise iki adımda koruyuculuklarını gerçekleştirirler. Birinci adımda inhibitör molekülleri metal yüzeyine taşınır. İkinci adımda ise metal ile inhibitör molekülleri arasında etkileşim başlar. Anodik inhibitörler, katodik inhibitörler ve karma inhibitör bu grubun örnekleri arasındadır.

İnhibitörler farklı şekilde sınıflandırılabilirler:

- i. Kimyasal yapılarına göre (organik-inorganik)
- ii. Vasıflarına göre (oksitleyici-oksitleyici olmayan)
- iii. Uygulama yerine göre (pikling, soğutma suyu sistemleri, kapalı-açık sistemler)

En yaygın olarak bilinen inhibitör kullanım alanları otomobil soğutma sistemleri ve kazanlardaki su besleme hatları örneklendirilebilir. Korozyonun elektrokimyasal doğası göz önüne alındığında, engellenmesini elektrokimyasal temelde de ifade eden en az iki elektrokimyasal reaksiyon yer almaktadır. Sonuç olarak anodik, katodik ve karma inhibitörler gündeme gelmektedir. İnhibitörler asit çözeltilerinden alkali çözeltilere kadar farklı pH değerlerinde kullanılırlar. Ancak farklı ortam koşullarında farklı durumlar söz konusu olmakla birlikte çeşitli inhibasyon mekanizmaları göz önüne alınmaktadır. Tamamlanmış olan araştırmalar sonucu farklı etkiye mekanizmaları ayırt edilmiştir. Bunlar:

- Arayüzey engellemesi
- Zar engellemesi
- Elektrolitik tabaka engellemesi
- Pasivasyon

Yapılan sonraki çalışmalarda arayüzey ve arafaz inhibisyonları arasında açık bir farkın olduğu ileri sürülmüştür. Arayüzey inhibisyonunda metalik yüzey ile inhibitör arasında güçlü bir etkileşim olduğu varsayılır. Bu bağlamda inhibitör molekülleri mevcut potansiyele bağlı olarak iki boyutlu tabaka şeklinde adsorplanır ve bu tabaka çeşitli şekilde temel reaksiyonları etkilemektedir. Diğer taraftan ara yüzey inhibisyonunun korozi ortamında bulunan çıplak metal yüzeyinde ortaya çıktığı anlaşılmıştır. Bu durum genellikle asit çözeltisi içerisindeki aktif metal çözünümüyle fark edilmektedir.

Arafaz inhibisyonunda ise metal yüzeyi ile elektrolit arasında üç boyutlu bir tabakadan söz edilmektedir. Bu tabakalar genellikle zayıf çözünebilir korozyon ürünleri ya da inhibitör moleküllerinden ibarettir. Ara faz inhibasyonu çoğu zaman doğal ortam koşullarında gözenekli ve gözeneksiz olmayan tabaka oluşumları ile kendisini göstermektedir. Dolayısıyla korozyondan koruma etkinliği çoğunlukla üç boyutlu tabakanın özelliklerine bağlıdır (Schweitzer, 2010).

2.3.1 İnhibitörlerin Değerlendirilmesi

Herhangi bir uygulama alanında birden fazla inhibitör çeşidi veya inhibitör karışımları uygun koruyucu etkiyi sağlayabilir. Bununla beraber inhibitörün koruma özelliği inhibitör konsantrasyonuna, metale veya korozyon ortamına bağlı olarak değişim gösterebilir. Bu durumda inhibitörlerin birbirlerine karşı veya değişen ortam koşullarına bağlı olarak performanslarının değerlendirilmesi gerekir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz duruma göre Tafel ekstrapolasyon tekniğinde korozyon akım yoğunlukları (i_{kor}), ağırlık kaybı tekniğinde ağırlık kayıpları (w), lineer polarizasyon tekniğinde polarizasyon dirençleri (R_p), elektrokimyasal empedans tekniğinde şarj transfer dirençleri (R_{ct}) ve gazometrik yöntemde H_2 gazının çıkışı karşılaştırılarak inhibitörlerin değerlendirilmesi yapılır. Yukarıdaki teknikler ışığında aşağıdaki formülasyonlara bağlı kalınarak inhibitörlerin koruyucu etkinliği belirlenir.

$$\% \text{ K.E.} = \frac{i_{kor}^{\circ} - i_{kor}}{i_{kor}^{\circ}} \times 100 \quad (2.18)$$

$$\% \text{ K.E.} = \frac{W^{\circ} - W}{W^{\circ}} \times 100 \quad (2.19)$$

$$\% \text{ K.E.} = \frac{R_p - R_p^{\circ}}{R_p} \times 100 \quad (2.20)$$

$$\% \text{ K.E.} = \frac{R_{ct} - R_{ct}^{\circ}}{R_{ct}} \times 100 \quad (2.21)$$

$$\% \text{ K.E.} = [(V^{\circ} - V)/V^{\circ}] \times 100 \quad (2.22)$$

i_{kor}° = İnhibitör ilavesiz durumda elde edilen korozyon akım yoğunluğu

i_{kor} = İnhibitör ilaveli durumda elde edilen korozyon akım yoğunluğu

W° = İnhibitör ilavesiz durumda elde edilen ağırlık kaybı

W = İnhibitör ilaveli durumda elde edilen ağırlık kaybı

R_p° = İnhibitör ilavesiz durumda elde edilen polarizasyon direnci

R_p = İnhibitör ilaveli durumda elde edilen polarizasyon direnci

R_{ct}° = İnhibitör ilavesiz durumda elde edilen şarj transfer direnci

R_{ct} = İnhibitör ilaveli durumda elde edilen şarj transfer direnci

V° = İnhibitör ilavesiz durumda elde edilen H_2 gazı hacmi

V = İnhibitör ilaveli durumda elde edilen H_2 gazı hacmi

2.3.2 İnhibitörlerin Sınıflandırılması

İnhibitörleri 4 ana sınıf içerisinde toplamak ve incelemeleri bu doğrultuda gerçekleştirmek mümkündür. Bunlar;

- I. Pasivasyon İnhibitörleri
- II. Organik İnhibitörler
- III. Çökelme İnhibitörleri
- IV. Buhar Fazı İnhibitörleri

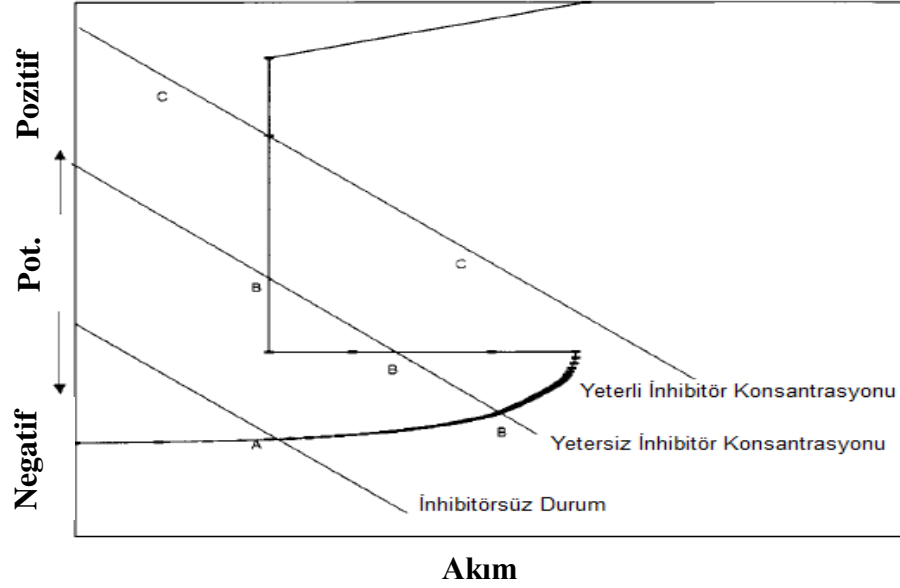
2.3.2.1 Passivasyon İnhibitörleri

Pasifleşme için pasifleştiriciler, polarizasyon engelleyici olarak hareket edip metal yüzeyiyle etkileşime girerler ve anodik bölgede kritik akım yoğunluğunu (i_{kritik}) aşan akım yoğunlukları söz konusu olur. Pasifleştirici olarak hareket eden iyonlar hem termodinamik manada oksitleme kapasitesine hem de kolayca indirgeme

özelliğine sahiptir. Bu yüzden SO_4^{2-} veya ClO_4^- iyonları kolayca indirgenemediği için pasifleştirici niteliğe sahip değildirler. NO_3^- iyonları ile NO_2^- iyonları karşılaştırıldığında ise nitrat nitrite göre daha yavaş indirgenmediği için daha yüksek bir i_{kritik} değerine ihtiyaç vardır. Metal ile pasifleştiricinin ilk teması sonucu meydana gelen kimyasal indirgemenin kapsamı düşünüldüğünde, oluşacak pasif filmin minimum bir kimyasal eşdeğeri olmalıdır. Yapılan çalışmalarda kromat ve diğer passivatörlerin indirgenmesine karşılık gelen toplam eşdeğerler, artık radyoaktivite ölçümleri ile bulunmuştur. Kromat çözeltisine tabii tutulan demir yüzeyi işlem sonrasında saf su ile yıkandıktan sonra yapılan artık radyoaktivite hesaplamaları sonucunda kromat miktarının pasifleşme işlemi sonrasında azaldığı bulunmuştur. Passivasyon inhibitörleri olarak da ifade edilen, diğer inhibitör sınıflarında yer alan inhibitörlere göre daha etkin koruma sağladığı düşünülen anodik inhibitörlerin (Revie ve Uhlig, 2008) (Tosun ve Ergün, 2006) genellikle pH aralığının 6,5-10,5 olduğu şartlarda etkili olduğu bilinmektedir (Sastri, 2011). Örneğin nitritlerin, $pH \geq 6$ olduğu koşullarda etkin olarak çalıştığı ve daha asidik ortamlarda ve yüksek sıcaklıklarda nitritlerin ayrışma eğilimi göstererek azot, azot oksit, diazot tetraoksit, azot peroksit ve amonyum formuna dönüştüğü ifade edilmiştir (Karahana ve diğer. 2011).

Anodik inhibitörler, oksitleyici anyonlar ve oksitleyici olmayan anyonlar olmak üzere iki grupta toplanabilir. Oksitleyici anyon olan kromat, nitrit ve nitrat gibi inhibitörler ortamda oksijen olmasa dahi, yapısında bulunan oksijen yardımıyla metalle etkileşerek meydana gelen oksitlenme reaksiyonları sonucunda metalin pasifleşmesini sağlarlar (Al-Refaie ve diğer. 2010). Bununla beraber oksitleyici etkiye sahip olmayan dolayısıyla metali oksitleyip pasifleştirmek için havanın oksijenine ihtiyacı olan fosfat, molibdat ve tungstat gibi oksitleyici olmayan anyonların koruyucu etkinliği ortamdaki oksijen miktarına bağlı olarak değişim gösterir (Hardwick, 2001; Yee, 2004). Etkili bir koruma potansiyeli ile beraber geniş bir kullanıma sahip olan anodik inhibitörlerin en büyük kısıtlayıcısı bu inhibitörlerin kullanımı sırasında kritik konsantrasyon değerinin altına düşülmesi halinde aktif bir depolarizatör olarak hareket ederek korozyon hızındaki artış ile birlikte çukurcuk korozyonuna sebebiyet vermesidir. Bu nedenle anodik inhibitörlere aynı zamanda

tehlikeli inhibitörler de denilmektedir (Revie ve Uhlig, 2008; Sastri, 2011). Kullanılması gereken kritik değerin altındaki konsantrasyonda pasifleştirici kullanımı (Kritik konsantrasyon $> C_{inh}$), aktif değerleri işaret eden oksitlenme-indirgenme potansiyeline ve Şekil 2.2 de verilen eğrilerden katodik polarizasyon eğrisinin anodik polarizasyon eğrisini aktif bölgede kesmesine neden olur.



Şekil 2.2 Pasivatör konsantrasyonunun demirin korozyonu ile ilgili anodik - katodik polarizasyon eğrileri üzerindeki etkisi (Sastri, 2011).

Vida dişi ve çatlak gibi hassas bölgelerde pasivatör konsantrasyonu kritik değerin altına düşerek aktif-pasif bölgeleri meydana getirir. Bu durum aktif bölgelerdeki çukurcuk korozyonunu tetiklemektedir. Yüksek akış hızını kapsayan hareketli ortamlarda, gerilme yığılmalarına sebep olabilecek malzeme kusurlarının varlığında ve yağ filmi ya da kirlilik içeren yüzeylerde pasivatörlerin kritik değerlerinin üzerinde kullanılması gerekmektedir. Bununla birlikte inhibitör miktarının kritik konsantrasyonun üzerinde artış göstermesi ile koruma etkisinin de artacağını beklemek doğru değildir, dolayısıyla inhibitörlerin koruma sağlarken bir optimum konsantrasyona sahip olduğunu düşünmek yanlış olmayacaktır (Garces ve diğer., 2008; Karim ve diğer., 2010).

Anodik inhibitörlerin koruyuculuklarını sergilemeleri için kritik konsantrasyonlarının üzerinde sisteme verilmeleri gerekliliğinden bahsedilmiştir. Eğer korozyon ortamında Cl^- ve SO_4^{2-} iyonları mevcut ise özellikle nitrit ve kromat inhibitörleri bu durumdan olumsuz etkilenecektir. Çünkü mevcut çözeltideki bu iyonlar korozyonu hızlandırıcı rol oynayacağından i_{kritik} ve i_{pasif} değerlerinde yükselme, inhibitörler için gerekli kritik konsantrasyonda da artış meydana gelecektir (Schweitzer, 2010).

Garces ve diğer. (2008) çimento çözeltisinin simule edildiği ortam şartlarında sodyum nitritin çelik numune üzerinde yaratmış olduğu koruma etkisi araştırılmıştır. Farklı pH şartları için NaCl ve FeCl_2 içeren çalışma ortamları hazırlanarak korumadaki değişim izlenmiştir. Asidik koşullarda klorür iyonlarının etkisiyle sodyum nitritin korozyonu hızlandırarak koruyucu olmadığı, nötr ortamlarda ise düşük klorür değerlerinde sınırlı bir koruma sağladığı ifade edilmiştir (Garces ve diğer. 2008).

Sussman, Nowakowski ve Constantino (1958) yapmış oldukları çalışmada SO_4^{2-} konsantrasyonunun, sodyum nitritin demir içerikli ve demir dışı metaller üzerindeki koruma durumuna etkisini araştırmışlardır. Farklı Cl^- ve SO_4^{2-} konsantrasyonlarındaki simule edilmiş kroton ve soğutma suyu ortamında laboratuvar ve kuponların kullanıldığı saha testleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre sülfatın, sodyum nitritin koruma rolüne olumsuz etkisinin olduğu aynı zamanda düşük pH ve klorür iyonu ilavesinin de bu olumsuz durumu desteklediği sonucuna varılmıştır.

Kromatlar en ucuz ve etkili bir inhibasyon gösterdikleri için içten yanmalı motorların çevrimli su sistemlerinde, soğutma kulelerinde, doğrultmaçlarda geniş ölçüde kullanılmaktadırlar. Çalışma ortamına 400-1000 ppm konsantrasyonlarında sodyum kromat ilavesi yeterli koruyuculuk sağlarken, yüksek sıcaklıklarda ve 10 ppm üzerinde klörür bulunması halinde daha yüksek kromat konsantrasyonlarına ihtiyaç duyulur. Çalışma ortamına ilave edilen kromat, 16 ppm in altına düştüğünde korozyondan korumanın aksine, akım yoğunluğunda artışlar meydana getirerek

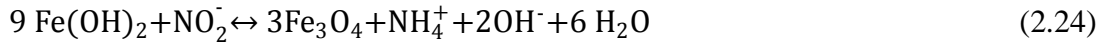
korozyonu hızlandırmaktadır (Schweitzer, 2010). Bununla beraber kromat ile korozyonun önlenmesinde ortama ilave edilecek polifosfat kritik kromat konsantrasyonunun daha düşük seviyelere inmesine izin verecektir (Schweitzer, 2010). Son çevre yönetmelikleri kromatların kullanımında sınırlamalar getirmiştir. Deriyle uzun süreli temasın sonucu döküntülere sebep olan kromatlar aynı zamanda zehirlidir. Atık olmadan önce Cr^{6+} şeklindeki formun Cr^{+3} e dönüştürülmesi gerekir (Tosun ve Ergün, 2006; Yee, 2004).

Çoğu antifriz çözeltileri metanol veya etilen glikol içermektedir. Kromatlar bu gibi ortamlarda organik bileşiklerle reaksiyona girerek oksitleme eğiliminden dolayı kullanılamazlar (Sastri, 2011). Kromatın yerine sülfonlaştırılmış yağlara boraks ilavesi ile elde edilen yağlı tabaka ve mercaptebenzothiazole kullanılır. Nitratlar, alkol ($C_nH_{2n+1}OH$) ve etilen glikol ($HO-CH_2-CH_2-OH$) ile daha düşük reaksiyona girme eğiliminden dolayı antifriz modelli soğutma kulelerinde kullanılabilir. Ancak tek dezavantajları bakteriler tarafından ayrıştırılabilir olmalarıdır. Bu yüzden havaya açık soğutma kulelerinde pek tercih edilmezler (Schweitzer, 2010).

Nitritler; anodik, inorganik, oksitleyici ve tehlikeli inhibitörler sınıfında yer almaktadır. İlave edildiği ortamda mevcut metalden iyon salınımını kolaylaştırarak malzemenin oksitlenip, pasifleşmesinde katalizör görevini üstlenmektedir. Metal yüzeyinde adsorplanan nitro bileşikleri ya da nitrit iyonlarının sistemin serbest entalpisini düşürerek pasifleşmeyi kolaylaştırdığı ileri sürülmektedir. Metalin oksit filmi ile korunmasında bir miktar metalin çözünmesi ve yüzeyde bir hidroksit çökeltisinin oluşması korumanın ön koşuludur. Ancak tek başına demir yüzeyinde oluşan oksit filminin bir koruyuculuğu yoktur, yüzeyden devamlı şekilde oksit filmi çözeltiliye geçecek ve tekrardan oluşacaktır. Nitrit anyonları bu noktada devreye girerek (2.23) reaksiyonu uyarınca katodik reaksiyonun hızlanmasını sağlayacaktır. Nitrit iyonlarının indirgenmesini sağlayacak elektronlar doğal olarak metalden sağlanacaktır. Böylelikle katodik reaksiyonun hızlanması metal iyonu salınımının gerçekleştiği anodik reaksiyonların hızlanmasına sebep olacaktır. Dolayısıyla kararlı bir pasifleşme için metal çözelti ara yüzeyinde yeterince metal iyonlarının varlığı sağlanmış olacaktır (Cramer ve Covino, 2003).

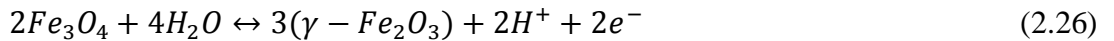


İnhibitör etkisi hidroksit çökeltisiyle etkileşme biçiminde başlamaktadır. Hidroksit çökeltisinin çok, ama oransal olarak nitrit iyonunun az olduğu koşullarda hidroksit çökeltisindeki metal (Fe) iyonlarının tamamı bir üst değerliğe yükseltgenemeyeceğinden, kararlı olmayan ve koruyuculuğu az olan, Fe_3O_4 yapısındaki oksitler (2.24) deki reaksiyon uyarınca oluşacaktır.



Bu aşamada oluşan oksidin yeterince koruyucu olmaması, korozyonun sürmesine neden olacaktır. Buraya kadar olan tepkimeler ve oluşan ürünler, inhibitör derişiminin yeterli bir sınır değere ulaşmaması halinde koruyucu olmayacağı şeklindeki genel davranışı da açıklamaktadır.

Nitrit derişiminin artırılması ya da nitrit derişimine göre oransal olarak hidroksit çökeltisinin az olması halinde, nitrit iyonlarının indirgenmesi iki adımda gerçekleşecek, ilk adımda oluşan ve koruyucu olmayan oksitler ikinci adımda yükseltgenmeyi sürdürerek daha kararlı ve koruyucu bir yapı ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) kazanacaktır.



Son tepkimenin ürünü olan $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ yapısındaki oksit, metale yeterli bir koruma sağlayabilmektedir. Bu sonuç da nötr ortamlarda inhibitör derişiminin bir sınır değeri aşması halinde etkili olacağı ifadesiyle uyumludur. Diğer taraftan, (2.24), (2.25) ve (2.26) da verilen tepkime denklemlerine göre, nitrit iyonlarının indirgenmesi sonucu oluşan amonyum iyonlarının oksit yapısı içinde ya da gözeneklerde bulunması gerekir. Yapılan araştırmalarda, oksit filmi içinde amonyum iyonlarının bulunmadığı belirtilmektedir. Buna göre, yukarıda verilen mekanizmaya uygun olarak kendisi

amonyum iyonuna indirgenip metal yüzeyinde koruyucu oksit filminin oluşumunu sağlayan nitrit iyonlarının, sulu ortamda çözülmüş olan oksijenin etkisiyle aşağıda verilen (2.27) tepkimesi uyarınca tekrar oluştuğu rapor edilmiştir (Hardwick, 2001).



Al-Refaie ve diğer. (2010) imalat çeliğinin kritik konsantrasyonun üzerinde nitrit ve molibdat içeren NaCl çözeltisi içerisindeki koruyucu davranışları ve metal yüzeyindeki pasif film formu X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) yardımıyla araştırılmıştır. NO_2^- iyonları metal yüzeyinde γFe_2O_3 oluşumunu teşvik etmiştir. Aynı zamanda nitritin indirgeme ürünü olan N_2 nin pasif film formunda yer aldığı analizler sonucu tespit edilmiştir.

Nitritler petrol ve gaz taşınımının gerçekleştiği uygulamalarda kullanılan boruların iç yüzeylerinin korunmasında inhibitör olarak kullanılır. Bu tür korumalar sürekli olarak akış ortamına % 5 ila 30 oranındaki sodium nitrit solüsyonunun ilave edilmesiyle sağlanır. Yer altı depolama tanklarında düşük sıcaklıkta çözülmüş su açığa çıkarak benzinin çeliklerdeki korozyon etkisini gündeme getirir. Açığa çıkan su benzindeki çözülmüş oksijen ile etkileşir ve çelik üzerinde değişik formda korozyona sebep olur. Depolama tanklarına sıvı fazında ilave edilen nitrit etkili bir inhibisyon sergiler. Nitritler aynı zamanda metallerin işlenmesi sırasında gündeme gelen korozyonu engellemek için kesme yağ-su emülsiyonlarında kullanılır (Schweitzer, 2010).

Günümüzde molibdatlar (MO_4^{2-}) düşük toksik etkisinden dolayı artan kullanım miktarlarıyla dikkat çekmektedir. Ancak diğer anodik inhibitörlerle karşılaştırıldığında koruma durumunun ortamdaki oksijen miktarına bağlı olarak değişim göstermesi ve yüksek maliyet sorunu molibdatlar ile korumanın sınırlandırıcı etkileri olarak karşımıza çıkmaktadır. Anodik inhibitörlerden en az etkili olanı sodyum molibdattır. Etkinliği az olmakla birlikte, etkiye biçimi bilinen anodik inhibitörler ile aynıdır. Belirli bir sınır derişimin üzerinde kullanılmaları

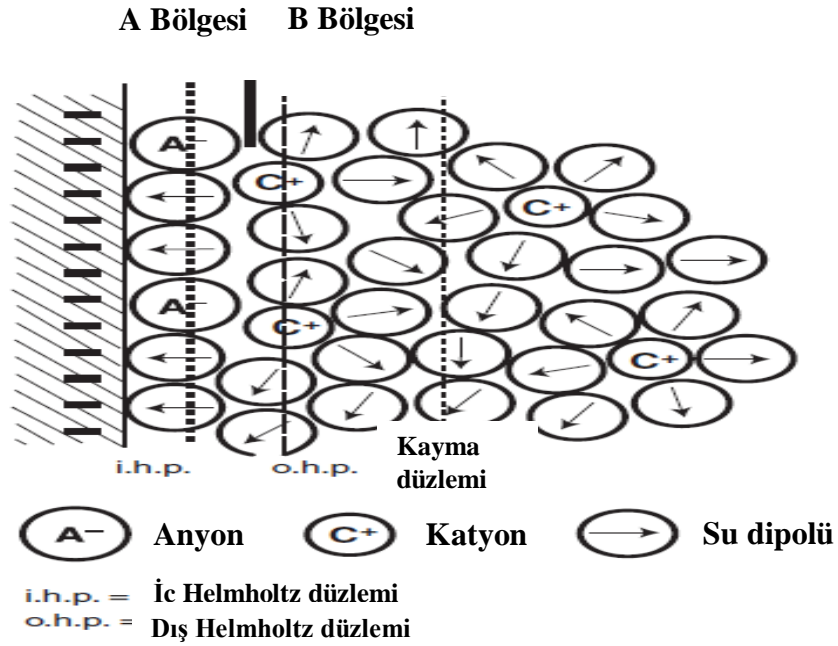
gerekir ve ortamda bulunan diğler iyonlardan çok etkilenir. Örneğın içinde az miktarda klorür bulunan sülfatlı ortamlarda çeliğın korozyonunu belirli ölçüde yavaşlatabilen inhibitör derişiminin, ortamdaki klorür iyonları miktarının artması halinde 5-10 katına kadar artırılması gerekir (Tosun ve Ergün, 2006). Yaygın kullanılan anodik inhibitörlerin bir diğeri sodyum tungstattır. Tungstat iyonu (WO_4^{2-}), bilinen anodik inhibitörlerin etkisini gösterir. Bu nedenle çeliğın korozyonu, inhibitörün miktarına bağılı olarak önce artar ve yeterli korozyon ürünü oluşumundan sonra yüzey pasifleşir. Bu arada korozyon potansiyeli pozitifte kayarak kararlı bir değere ulaşır. Ancak, ortamda az miktarda klorür iyonlarının varlığı halinde önceden oluşan korozyon ürünleri nedeniyle, ortama inhibitör eklenmesi doğrudan korozyonun azalmasını sağlar.

2.3.2.2 Organik İnhibitörler

Değışik türde organik bileşiklerin inhibitör olarak kullanılması mümkündür. Organik maddelerin inhibitör olarak etkiyebilmeleri için öncelikle metal yüzeyinde adsorplanmaları gerekir. Adsorpsiyon olayı, adsorplanan madde ile metal arasında bir etkileşme varsa olur. Etkileşmeler genel olarak elektrikseldir. Yani, metal içindeki elektronların adsorplanan madde tarafına ya da ters yönde hareketi yüzeyde bir polarite oluşturur ve bu polaritenin etkisiyle söz konusu madde yüzeye tutunur. Bu mekanizmayı en iyi şekilde açıklayan Şekil 2.3 de verilen elektrikselsel çift tabaka şematığıdır.

Karışık tip inhibitörler genellikle organik bileşikler ile temsil edilirler. inhibitörlerin hangi inhibitör sınıfına girdiğine bakılmaksızın inhibasyon prosesi, inhibitör molekülleri ile metal arasındaki etkileşim doğrultusunda inhibitör moleküllerinin metal yüzeyindeki bölgelere taşınmasını kapsamaktadır. Bu bağlamda Şekil 2.3 de şematik gösterimi verilen elektrikselsel çift tabaka iç ve dış Helmholtz düzlemlerinden oluşmakta olup bölgeler arasında anyonlar, kationlar ve su dipolleri dağılmış halde bulunmaktadır. Sisteme inhibitör ilavesi yapıldığında çift tabaka bu durumdan etkilenecektir ve (2.28) deki reaksiyon uyarınca metal yüzeyine

adsorplanmış olan su moleküllerinin yerini inhibitör molekülleri olarak adsorpsiyon gerçekleşmiş olacaktır (Sastri, Ghali ve Elboujdaini, 2007).



Şekil 2.3 Elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi (Sastri, 2011).

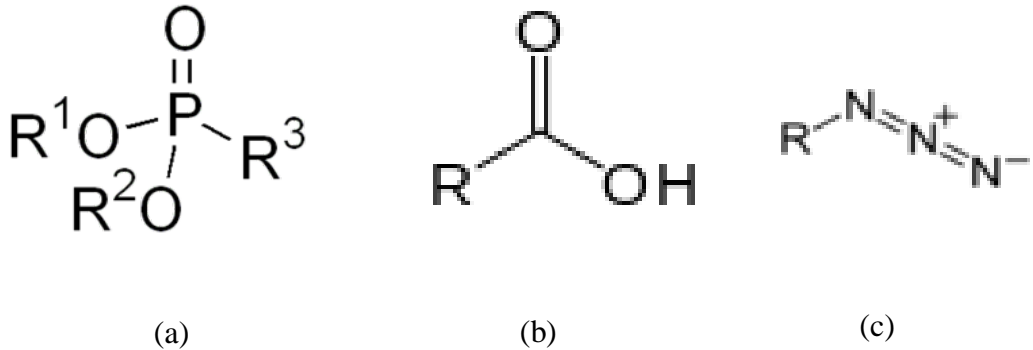


Organik madde iyon ise doğal olarak bir yüke sahiptir ve yükün etkisiyle yüzeyde tutunur. Adsorplanacak maddenin molekül yapılı olması halinde, molekülün homojen olmayan bir yük dağılımına bağlı polar uçları olabilir ya da ön tepkimeler ve oluşan ara ürünler üzerinden böyle özellikler kazanabilir. Sonuç olarak organik maddenin yüzeyde tutunabilmesi için yüzeyin kendi yüküne göre ters işaretli bir yüke sahip olması gerekir. Metal yüzeyinde çift tabaka oluşmuşsa, öncelikli olarak adsorplanan su moleküllerinin dipol yapısı nedeniyle yüzey yüklenir ve organik moleküllerin yüzeye sokulmaları zorlaşır. Ancak, sıfır yük potansiyeli dolayında organik moleküllerin adsorpsiyonu daha kolay hale gelir.

Her metal için, yüzeyinde yük birikiminin olmadığı bir “sıfır yük potansiyeli” tanımlanır (Fe için ~ -600 mV). Bu potansiyelde, yüzey yüksüz olduğundan elektriksel etkileşimler yoktur. Yüzey yüklü iken iyonların adsorpsiyonu öncelikli

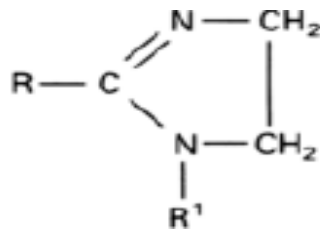
olduğundan moleküler maddelerin adsorplanması çok olası değilken, sıfır yük potansiyelinde moleküler maddeler de en az iyonlar kadar adsorplanma şansına sahip olur. Sıfır yük potansiyelinin değeri her metale özgü olup, yüzeylerinde adsorplanan maddelerce bu potansiyel değiştirilebilir. Sıfır yük potansiyeli ile korozyon potansiyeli arasındaki fark negatif ise katyonlar, pozitif ise anyonların adsorpsiyonu gerçekleşecektir.

Organik inhibitörün içeriğinde çeşitli fonksiyonel gruplar, aromatik halkalar, çok katmanlı bağlar ve çeşitli kimyasal gruplar yer alır. İnhibitör molekülü içeriğinde çok katmanlı bağların ve aromatik halkaların bulunması π elektronları varlığını işaret eder. Böylelikle inhibitörden metale elektron transferi kolaylaşır. Şekil 2.4 de molekül yapısı verilen fonksiyonel grupların üzerindeki Se, P, S, N ve O gibi atomlar elektron verme bakımından donördür ve korunacak metalin boş d orbitalleri ile etkileşerek adsorplanma yolu ile korumayı gerçekleştirir. Sözü edilen atomlar oldukça elektronegatif olup, aromatik hidrokarbonlar ya da siklik bileşikler gibi üzerinde elektron dağılımının sürekli değiştiği moleküllerde bile polarlaşmayı kolaylaştırabilmektedirler. Ayrıca elementlerin adsorpsiyona katkılarının şu sıraya göre değiştiği ileri sürülmektedir: $Se > S > N > O$. Fonksiyonel gruplardaki donör atomların üzerindeki elektron yoğunluğu organik inhibitörlerde yer alan atom ve atom gruplarına bağlıdır. Bunlar: Piridin, anilin, alifatik amin, amino asitler, benzoik asitler ve alifatik sülfidlerdir (Sastri, 2011).

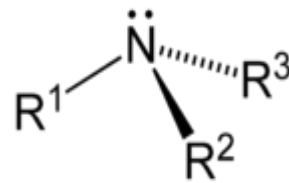


Şekil 2.4 Bazı fonksiyonel grupların Fosfanat (a), Karboksil (b) ve Azid (c) moleküler yapısı (Sastri, 2011).

Bitkilerden elde edilen, azot, kükürt ve oksijen atomları içeren organik kimyasal karışımlardan meydana gelen ekstrelerin çeşitli saldırgan ortamlarda, yapay inhibitörler gibi, etkili inhibitör olarak davrandıkları rapor edilmiştir (Oguzie, 2008). Bununla beraber çevre ve insan sağlığına zararlı etkisi olmadan korozyona karşı dayanıklı, nadir dünya elementleri tuzlarının kullanıldığı sistemler de yer almaktadır. Alüminyumun korozyonu ile ilgili yapılan bir araştırmada, sistem içerisine kromat, seryum tuzu, lantan tuzu, itriyum tuzu ve nadir dünya elementleri tuzlarının karışımı ayrı ayrı ilave edilip korozyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre nadir dünya elementleri tuzlarının ve özellikle karışımlarının kromat kadar etkili inhibitör özelliği sağladığı tespit edilmiştir (Sastri, 2011). Diğer bir çalışmada ise organik yapılu bir inhibitör olan Şekil 2.5 (b) de moleküler yapısı verilen aminlerin fosforik asit içerisindeki çeliğin korunmasında etkili olduğu belirtilmiştir (Schweitzer, 2010). Soya veya hindistan cevizinden elde edilen Şekil 2.5 (a) daki moleküler yapısında azot bulunan, yağ asidi imidazolinin ise petrol endüstrisinde inhibitör olarak kullanıldığı rapor edilmiştir (Cramer ve Covino, 2003).



(a)



(b)

Şekil 2.5 İmidazolin (a) ve aminlerin (b) moleküler yapısı (Cramer ve Covino, 2003).

Asitli ortamlarda metal korozyonuna karşı kullanılan inhibitörler çok çeşitli olmakla birlikte, genel olarak kullanılanlar organik bileşiklerdir. Asitler içinde metal yüzeyi çıplaktır ve inhibitör etkisi söz konusu maddenin çıplak metal yüzeyine adsorpsiyonu ile başlar. İnhibitörün yüzeyde adsorplanması ile aktif yüzeyin küçüldüğü ve bunun sonucu korozyon hızının yavaşladığı ileri sürülmektedir. Durum böyle ise, yüzeyin kapatılması ölçüsünde korozyon hızı azalmalıdır. Yani, yüzeyin

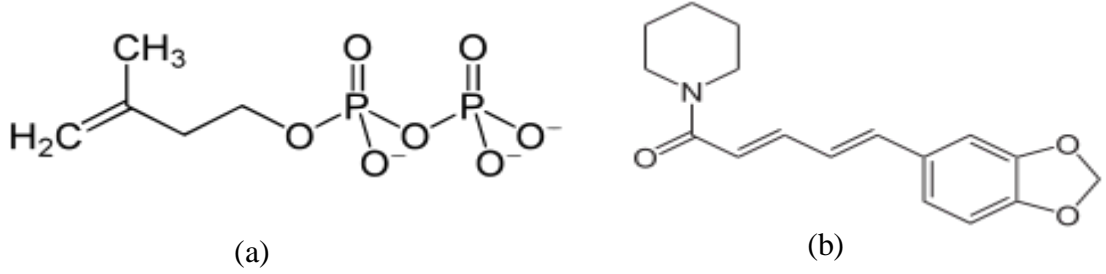
inhibitörle kaplanma kesri bir ($\theta \rightarrow 1$) olduğu zaman korozyon hızı sıfır olmalıdır. Oysa deneysel bulgulara göre, $\theta \ll 1$ olduğu koşullarda da korozyon hızı büyük ölçüde azalabilmektedir. Bu durum, genel olarak inhibitörün sadece aktif merkezlerde adsorplanması sonucu korozyonu yavaşlatması şeklinde açıklanmaktadır. Organik moleküllerin koruma mekanizması inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorplanmasını kapsamaktadır. Bu mekanizma:

- Yüklü metal ve yüklü inhibitör molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşim ile fiziksel adsorpsiyon.
- İnhibitördeki eşleşmemiş elektron çiftleriyle metal arasındaki dipol etkileşimi ile koordine kovalent bağ sonucu kimyasal adsorpsiyon.
- Metalle π elektronları etkileşimi ve bunların kombinasyonu şeklinde gerçekleşir.

Adsorpsiyon prosesi fonksiyonel grubun doğasına ve inhibitörün elektronik karaktersitiğine, metalin yüzey yükü ve doğasına, sıcaklığa, reaksiyonun baskılanmasına, sterik etkiye, çok katmanlı adsorplanmaya ve farklı derecelerdeki yüzey aktivitesine bağlıdır (Asefi, Arami ve Mahmoodi, 2011). Molekül yapıları ve boyutları organik bileşiklerin inhibitör etkinliğinde belirleyici olup benzen halkalı yapılar özellikle etkili inhibitörlerdir. Birincil aminlerde zincir uzunluğu arttıkça etkinlik artarken merkaptan ve aldehitler için bu durum tam tersidir (Schweitzer, 2010).

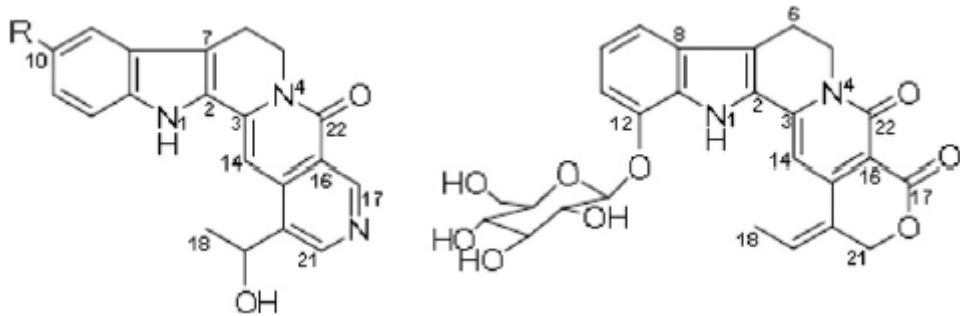
Bitkisel ekstrakterler pahalı olmayan, çevre dostu, kolay temin edilebilir ve yenilenebilir malzeme kaynakları olduğundan son zamanlarda araştırmalar bunlar üzerine yoğunlaşmıştır. Raja ve Sethuraman (2008b) yapmış oldukları çalışmada 1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki kara biber ekstresinin imalat çeliği üzerinde yarattığı koruma etkisini ağırlık kaybı ve elektrokimyasal teknikler kullanarak araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlardan kara biber ekstresinin bütün sıcaklıklarda korozyonu engellediği ve ekstrenin içeriğinde yer alan alkaloidal bileşen olan Şekil 2.6 (b) de molekül yapısı verilen piperinin ve diğer bileşenler: Nişasta, proteinler ve Şekil 2.6

(a) da moleküler yapısı verilen terpenoidlerin (sital) metal yüzündeki film mukavemetini sinerjistik koruma etkisi ile arttırdığı bildirilmiştir.



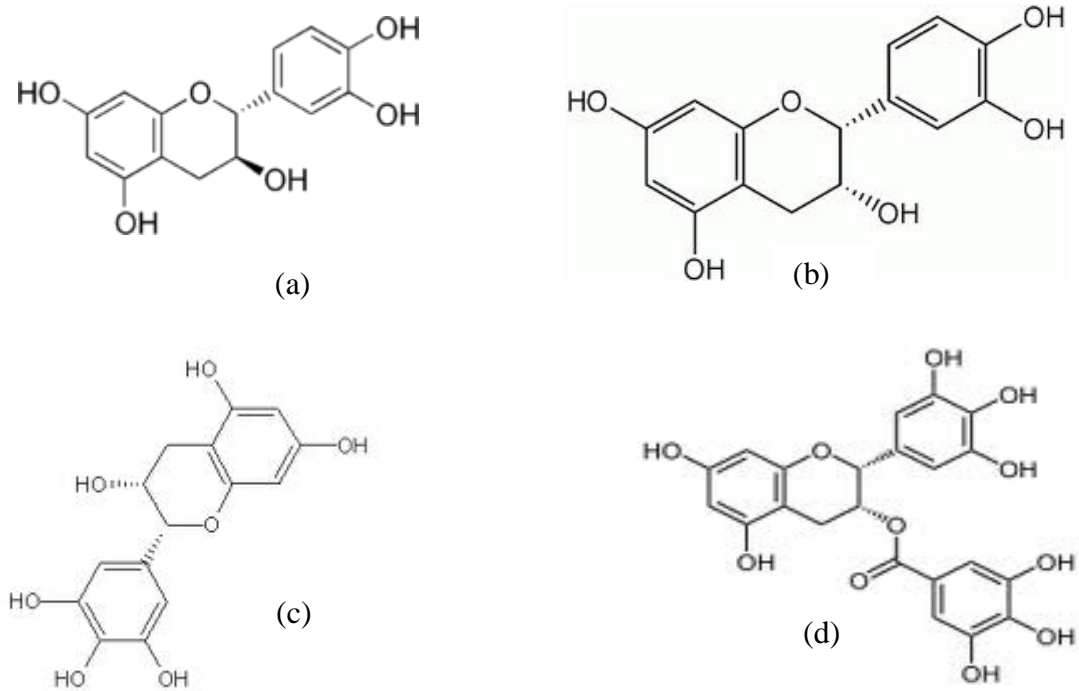
Şekil 2.6 Terpenoid (a) ve piperin (b) molekül yapıları.

Uwah, Okafor ve Ebiekpe (2010) yaptıkları çalışmada afrika şeftalisi bitkisinin kökünden yapraklarından ve ağaç kabuğundan çıkarılan etanol ekstreleri kullanılarak, H_2SO_4 çözeltisi içerisinde imalat çeliği üzerinde yaratmış oldukları koruma etkileri araştırılmıştır. Ekstre konsantrasyonu arttıkça koruma etkinliğinin arttığı, ancak sıcaklığın artması ile birlikte korumanın zayıfladığı görülmüştür. En yüksek koruma etkinliğinin bitki kökünden elde edilen ekstrede, en düşük koruma durumunun ise ağaç kabuğundan elde edilen ekstrede sağlandığı rapor edilmiştir. Yapılan çalışmada afrika şeftalisi ekstresinde yer alan indol alkaloidlerin Şekil 2.7 deki moleküler yapısında azot, oksijen ve aromatik halkaların bulunduğu ve bu maddelerin korozyondan korunmada etkin olduğu vurgulanmıştır.



Şekil 2.7 Afrika şeftalisi ekstresinde yer alan indol alkaloidlerin moleküler yapısı.

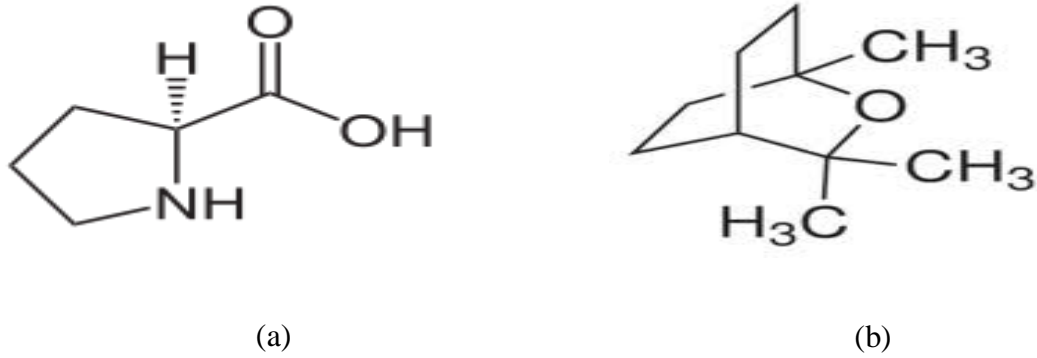
Rahim ve diğer. (2007) yapmış oldukları çalışmada mangrove taninin içeriğinde yer alan kateçin, epikateçin, epikateçingallat ve epigallokateçin flavonoid monomerlerinin farklı pH lardaki HCl ortamında çelik numune üzerinde yaratmış oldukları koruyucu etkinliklerini elektrokimyasal metodlar ile araştırmışlardır. Mangrove taninin içeriğinde yer alan flavonoid monomerlerinden kateçin ve epikateçingallatın koruyuculukta önemli rol oynadıkları, ancak ortamın asitliği azaldıkça flavonoid monomerlerinin koruyucu etkinliklerinde düşüş yaşandığı korozyon parametrelerini kapsayan ilgili tablolar incelendiğinde anlaşılmıştır.



Şekil 2.8 Mangrove tanin içeriğinde yer alan kateçin (a), epikateçin (b), epigallokateçin (c) ve epikateçingallat (d) flavonoid monomerlerinin molekül yapısı.

Yee (2004) yapmış olduğu çalışmada bal ekstresi ve biberiye (*Rosmarinus Officinalis* L) ekstresi ilaveli sodyum klorür ve sodyum sülfat çözeltileri içerisinde demir, alüminyum, çinko ve bakırın korozyon davranışlarını potansiyodinamik yöntemlerle incelemiştir. Bal ekstresi içeriğinde monosakkarid ve disakkarid şeklinde karbonhidratların, proteinlerin, 18 farklı amino asitten Şekil 2.9 (a) da molekül yapısı verilen prolının en baskın olduğu, B ve C vitaminlerinin, Fe, Zn, K, P, Mg, Se, Cr, S, Cl ve Na gibi minerallerin, glükonik, asetik, formik asit gibi çeşitli

organik asit ve aromatik asitlerin yer aldığı belirtilmiştir. Biberiye ekstresi içeriğinde ise antioksidan yağların ve fenolik bileşenlerin yer aldığı, dolayısıyla antioksidan ve anti bakteriyel özelliklerinden yararlandığı vurgulanmıştır. Ana kimyasal bileşenlerinin ise borneol, bornil asetat, kafur, kateçin, pinen ve Şekil 2.9 (b) de moleküler yapısı verilen sineyol olduğu belirtilmiştir. Yapılan korozyon deneyleri sonucunda biberiye ve bal ekstresinin Al üzerinde koruma sağlamadığı, NaCl çözeltisi içerisinde sadece bal ekstresinin küçük bir koruma sağladığı ve Na₂SO₄ çözeltisinde bir değişimin gözlenmediği, en yüksek koruma etkinliğinin ise bal ekstresinin hem NaCl hem de Na₂SO₄ ortamında Zn üzerinde sağlamış olduğu koruma ile tespit edildiği ifade edilmiştir.



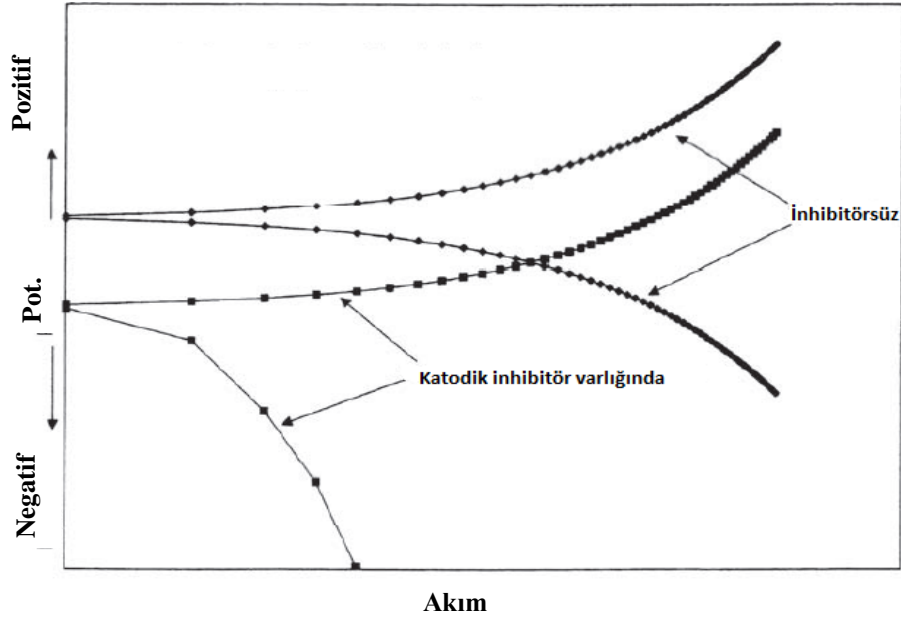
Şekil 2.9 Bal ekstresinde içeriğinde yer alan prolin (a) ve biberiye ekstresinde yer alan sineyol (b) maddelerinin moleküler yapısı.

2.3.2.3 Çökeltme İnhibitörleri (Katodik İnhibitörler)

Çökeltme inhibitörleri metal yüzeyinde çökelmeler halinde birikerek koruyucu bir film oluştururlar. Katodik inhibitörler olarak da adlandırılan bu inhibitörler katodik reaksiyonları yavaşlatıp korozyon hızının düşmesini sağlarlar. Katodik inhibitörler iki farklı mekanizma eşliğinde asidik çözeltilerde hidrojen çıkışını, nötr ve alkali çözeltilerde ise oksijen çıkışını engelleyip katodik reaksiyonun hızını düşürürler ve korozyonun asıl gündeme geldiği anodik reaksiyonun hızlanmasına engel olarak metalin korunmasını sağlarlar. İnorganik fosfat, silikat ve borat alkali çözeltilerde oksijen indirgenmesine engel olurlar. Karbonat, kalsiyum ve magnezyum ise sınırlı

çözünürlükten dolayı katodik bölgelere çökerek yüzeyi kapatırlar (Sastri, Ghali ve Elboujdaini, 2007; Yee, 2004).

Aynı zamanda sisteme ilave edilen katodik inhibitörler ile polarizasyon eğrisinin katodik kolunda Şekil 2.10 da görüldüğü gibi bir değişim gözlenir (Sastri, 2011).



Şekil 2.10 Katodik inhibitör varlığındaki polarizasyon eğrisi (Sastri, 2011).

Korozyondan koruma işlevlerini de ifade edecek şekilde çökeltme inhibitörlerini üç grupta incelemek mümkündür. Bunlar:

- i. Katodik çökelticiler
- ii. Korozyon tüketicileri
- iii. Hidrojen çıkışını önleyen maddeler

Sularda mevcut olan kalsiyum ve magnezyum karbonatlar pH değişiminden sonra koruyucu katodik çökelticiler şeklinde metal yüzeyine çökeltme gösterirler. Aynı zamanda sisteme çinko ilave edilerek katodik bölgelerde alkalinitenin artmasıyla birlikte çinko (2.29) da verilen reaksiyon uyarınca çözünmeyen $Zn(OH)_2$ şeklinde çökelti oluşturarak korozyonu önlemektedir.



Hidrojen çıkışını önleyen maddeler ($2\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$) şeklindeki hidrojen çıkışı olayını engelleyerek mevcut katodik reaksiyonun hızını frenlemektedir. Sonuç olarak katodik reaksiyon hızındaki düşüş anodik reaksiyon hızını da düşüreceğinden korozyon hızının düşmesine sebep olacaktır. Sülfidler, selenitler, arsenik, antimon ve bizmutun oksit halindeki bileşikleri hidrojen çıkışını önleyen maddelerdir. Adı geçen bileşikler özellikle asitliği oldukça yüksek ortamlarda hidrojen çıkışından kaynaklanan katodik reaksiyon hızını kontrol ederek etkili inhibitör özelliği gösterirler. Bu korucuların korozyondan korunma esnasındaki tek sınırlayıcısı atomik boyuttaki hidrojenin metal içerisine hücum ederek çeliklerde ciddi ölçülerde hidrojen gevrekliğine sebep olmasıdır. Aynı zamanda arseniğin zehirli olması kullanımını kısıtlamaktadır (Schweitzer, 2010).

Fosfatlar; çinko ve kalsiyum iyonları ile reaksiyona girerek metal yüzeyindeki katodik bölgelerde çökeler ve oksijen çıkışına engel olur. Su sistemlerine 5-10 ppm oranlarında ilave edilen fosfat Fe, Zn, Cu ve Al nin korozyonunu engellemektedir. Bununla beraber fosfatlar metal yüzeyinde etkili bir çökelti oluşturmak için oksijene ihtiyaç duyarlar (Yee, 2004).

2.3.2.4 Buhar Fazı İnhibitörleri

Buhar fazı inhibitörleri düşük buhar basınçlarındaki (0,0002-0,4 mm Hg) bileşiklerdir. Öncelikle uçucu hale gelip daha sonra buharları metal yüzeyinde yoğunlaşarak koruma sağlarlar. Kazan ve kazan boru sistemlerinde morfolin ve etilendiamin gibi uçucu bileşikler buharla birlikte yoğunlaştırıcı borulara taşınır. Borulardaki korozyonun önlenmesi nötrleştirici etkisi olan karbonik asit ve ortamın alkali yapılması ile sağlanır. Kapalı tank ve depolarda uçucu katı maddeler olan di sikloheksilamin, sikloheksilamin ve heksametilen iminin; nitrit, karbonat ve benzoat tuzları kritik makine parçaları, bilyalı yataklar ve soğuk haddelenmiş çelik kangalların depolama ve nakliye süresince geçici olarak korozyondan korunmasını sağlar. Disikloheksilamin nitrit, yaygın kullanılan bir buhar fazı inhibitörü olup bu

inhibitör ile emdirilmiş karton veya paket kağıdı ile sarmalanıp istiflenen malzemelerin korozyondan korunumu sağlanır. Bu inhibitörün 1 gramı ile 550 m³ hava doyurularak çelik malzemelerin korunumu bu şekilde uzun yıllar devam eder. Sikloheksilamin karbonat, daha yüksek buhar basıncına sahiptir ve kullanımı sırasında paket sık sık açılıp kapatılır.

Tüm buhar fazı inhibitörlerinde mekanizma aynı değildir. Nitrit iyonları ve benzoat iyonları oksijenle birleşerek çelik yüzeyini passive ederlerken, karbonat alkalinite sağlar ve inhibitördeki organik amin oranına bağlı olarak adsorplanmayla birlikte etkili koruma elde edilir.

Buhar fazı inhibitörleri genel olarak çeliğin korozyonunu engellemekle birlikte bununla ters orantılı olarak bazı demir dışı metallerin korozyonunu ise hızlandırmaktadır (Schweitzer, 2010).

2.3.3 İnhibitör Seçimi ve Dizayn Faktörleri

Metal korozyonunu etkileyen faktörler çok çeşitli olduğundan, inhibitör uygulamalarının başarısı için inhibitör seçiminde bazı temel ilkelerin göz önüne alınması gerekir. Bunlar, metalin türü, ortamın bileşimi, korozif ortamın pH ı, çözeltinin havalandırılıp havalandırılmama durumu, ortamda bulunması olası mikroorganizmalar ve bunların türü, ortam sıcaklığı, malzemenin tasarımı v.b. olarak özetlenebilir.

İnhibitör kullanımının ekonomik olması için, kullanılan maddenin pahalı olması istenmez ve olabildiğince az kullanılması gerekir. Bu nedenle, inhibitör seçiminde dikkat edilecek temel ilkelere bağlı kalınması yapılması gereken ilk adımdır.

2.3.3.1 Metalin Doğası

Teknikte kullanılan metallerin çoğunda d- elektron yörüngelerinde boş orbitaller bulunur ve bu boş orbitallerin inhibitör molekülü ya da iyonu ile etkileşmesi, inhibitörün yüzeyde adsorpsiyonunu sağlar. Böylece her metal için farklı olan elektronik yapı doğal olarak inhibitör adsorpsiyonunun da farklı olmasına neden olacaktır.

2.3.3.2 Aynı Sistemde Farklı Metallerin Birlikte Kullanımı

İnhibitörlerin her metal için farklı etki göstermeleri nedeniyle, birden fazla metalin birlikte kullanılmaları halinde sistemdeki tüm metalleri birlikte koruyabilecek karışımlar hazırlamak gerekir. Böyle bir karışımın hazırlanmasında, her metale özgü ve etkili olan inhibitörlerden belirli oranlarda alıp bir karışım oluşturmak yeterli değildir. Metallerden birinin korozyonunu önleyebilen bir inhibitörün, bir diğer metalin çözünmesine yardımcı olması olasıdır.

Örneğin nitrit iyonları çelik malzemeler için iyi bir inhibitör olmasına karşın, kurşun-kalay alaşımları için koroziftir. Çelik malzemelerin kurşun-kalay alaşımli lehimlerle bağlandığı bir sistemde nitrit iyonları kullanılırsa, çelik korozyondan korunurken; nitrit iyonları lehim malzemesini hızla aşındıracağından, bağlantıların kısa sürede kopmasına sebep olacaktır.

2.3.3.3 Metal Yüzeyi

Temiz ve parlak metal yüzeylerini korozyona karşı korumak için, kirli ve pürüzlü yüzeylere oranla daha az inhibitör gerekmektedir. Benzoat, kromat ve nitritlerle yapılan laboratuvar çalışmalarında özellikle benzoat için koruyucu etkinliğinin yüzey hazırlanmasına çok bağlı olduğu tespit edilmiştir. Yüzeylerdeki kirlilikler inhibitör etkinliğini azaltacağı gibi, inhibitörlerle kimyasal etkileşmelere girmeleri halinde, serviste çok önemli sorunlara neden olurlar.

2.3.3.4 Ortamın Doğası

İnhibitörlerin kullanılacağı ortama göre uygun seçilmesi gerektiğini gösteren en iyi örneklerden biri kromatların glikol antifirizleri içinde kullanılamamasıdır. Bilindiği gibi kromatlar son derece iyi inhibitörlerdir, ancak glikol antifirizi içine eklenirse, glikölü oksitleyerek kendisi üç değerlikli hale indirgenir. Kromatta bulunan krom altı değerliklidir ve üç değerlikli hale indirgenmesi halinde oluşan kromit iyonlarının (CrO_2^-) inhibitör özelliği yoktur.

2.3.3.5 Ortamın pH ı

Tüm inhibitörlerin en çok etkin olduğu bir pH aralığı vardır. İnhibitör uygulamalarının yapıldığı sistemlerden asitli olanlarında çözünen safsızlıklar önemli bir pH değişimine neden olmayabilir. Ancak, özellikle nötr ve nötre yakın koşullarda az miktarda bir safsızlık önemli bir pH değişimine neden olabilir. Bu nedenle özellikle nötr ortamlarda pH denetimi daha büyük bir önem arz etmektedir. Bilinen bazı inhibitörlerin pH a bağlılıkları şu şekilde özetlenebilir:

Kromatlar, nitritler, molibdatlar ve tungstatlar gibi anodik inhibitörler pH ın 6,5-10,5 olduğu aralıklarda etkili olmaktadır, polifosfatların $6,5 < \text{pH} < 7,5$ aralığında kullanılmaları uygun görülür. Silikatların ise geniş pH aralıklarında kullanımı söz konusudur.

Bazik ortamlarda kullanılan çoğu inhibitörler asitli ortamlarda korozyonu hızlandırırken, asitli ortamlarda kullanılabilecek inhibitörler bazik ortamlarda hiç etkili olamazlar. Bu nedenle inhibitörler daha başlangıçta nötr ya da bazik ortamlar ya da asitli ortamlar için kullanılabileceği şeklinde sınıflandırılırlar. Bu nedenle inhibitör araştırmaları ve seçiminde pH ın özel anlamı ve yeri vardır.

2.3.3.6 Ortamın Sıcaklığı

İnhibitör etkinliklerinin sıcaklığa bağlılığı oldukça değişkendir. Örneğin, 0–100 °C aralığında kullanılan inhibitörler için sıcaklık yükseldikçe etkinlik azalır. Bazı inhibitörler ise sıcaklık yükseldikçe etkinliklerini tamamen kaybederler. Polifosfatlı inhibitörler su çevrim sistemlerinde 40 °C nin altında etkin olurken, 40 °C nin üzerinde ortofosfatlara dönüşürler ve mevcut derişimlerinde etkinliklerini kaybederler. Diğer taraftan sulu ortamlarda korozyonun daha çok oksijen indirgenmesi ile yürüdüğü koşullarda, sıcaklığın artması oksijen çözünürlüğünü azaltacağından, kullanılacak inhibitörün daha etkili olmasına katkı yapabilir. Dolayısıyla sıcaklık artışına bağlı olarak inhibitör etkinliğinin azalması ile oksijen çözünürlüğüne bağlı korozyonun yavaşlamasının yarışmalı olması beklenir (Erbil, 2010).

2.3.3.7 İnhibitör Miktarı

Tüm inhibitörlerin yeterince etkin olabilmeleri için ortamda belirli bir derişimin üzerinde bulunmaları gerekir. Ortama ilk eklenen miktarları, diğer iyon ya da moleküllerle etkileşerek ya da yüzey filmi oluşturarak azalırlar. Sistemin özelliğine göre, sistemden herhangi bir şekilde ayrılan sıvı içinde giden inhibitör miktarı da ortamdaki derişimin değişmesine neden olur. Örneğin buhar kazanlarında, su ve buhar çevrimleri sırasında kaybedilen sıvı ve blöf işlemi ile atılan sıvı içinde giden inhibitör miktarı, sistemin korunmasını sağlayacak sınır derişimin değişmesine neden olur. Soğutma kulelerinde havalandırma sırasında, delinmeler, sızıntılar gibi nedenlerle de inhibitör kayıpları olabilir. Olası tüm kayıplar dikkate alınarak, inhibitör derişiminin, daima koruma sınır değerlerinin bir miktar üzerinde tutulması gerekir (Revie ve Uhlig, 2008).

İnhibitörlerin gerek az kullanımı halinde daha korozif etki yapabileceği bir durumu önlemek ve gerekse derişimini yeterli bir düzeyde tutarak yeterli koruma sağlanmasını denetlemek için uygulama ortamında inhibitör derişiminin zamanla izlenmesi gerekmektedir (Hardwick, 2001).

2.3.3.8 Mekanik Etkiler

Bilindiği gibi korozyon çoğunlukla mekanik etkilerle başlar ya da mekanik etkilerle hızlanır. Örneğin, uygulanan bir gerilim, sürtünme, oyulma ile inhibitör etkinliği değişebilir. Mekanik hareketler inhibitörün adsorplandığı yüzeyi yerel olarak açar ve açık alanlarda yoğunlaşan korozyon, hem korozyonun yerel gelişmesine neden olur ve hem de inhibitör etkisini azaltır. Pasifleştirici inhibitörlerin kullanıldığı koşullarda ise, mekanik hareketler pasif tabakanın kırılmasına neden olabilir. Sonuç olarak pasif tabakanın hasar gördüğü bölgelerde çukur korozyonunun gelişebilme tehlikesi ortaya çıkacaktır.

2.3.3.9 Havalandırma ve Sıvı Hareketliliği

Nötr ortamlarda kullanılan fosfat, molibdat ve tungtat gibi çoğu inhibitörlerin yeterince etkin olabilmeleri için ortamda çözülmüş oksijenin bulunması gerekir. Çözülmüş oksijen, atmosfer oksijeni (hava) ile denge halindedir. İnhibitörün oksijenle birlikte etkin olduğu koşullarda çözülmüş oksijen azalacağından, azalan oksijenin havadan sağlanması gerekir ve çözeltinin karıştırılması ile oksijenin çözünmesi kolaylaşır. Böylece çözülmüş oksijenin hava ile dengesinin sürekliliği sağlanır. Böyle durumlarda kullanılan inhibitörler oksitleyici olmadıklarından, hareketsiz ya da karıştırılmayan çözeltilerde daha yüksek konsantrasyonlarda inhibitör kullanımı gerekir. Hareketli sistemlerde ise hem havada bulunan oksijenin hem de inhibitörün metal yüzeyine ulaşması kolay olur.

2.3.3.10 Çevreye ve İnsan Sağlığına Olan Etkisi

Sanayinin gelişmesine paralel olarak çevre sorunlarının da arttığı dikkate alınarak, inhibitörün çevre dostu olmasına özen gösterilmelidir. İnhibitör, kullanıldığı ortamda önemli bir sorun yaratmayabilir ancak inhibitör kullanılan sistemde olacak kaçaklar ya da boşaltma, temizlik gibi aşamalarda inhibitörün akarsulara, deniz ya da göllere bırakılması olasıdır. Bu gibi durumlarda zehirli bir inhibitörün çevreye ve canlılara vereceği zararın boyutu düşünüldüğünde güvenli inhibitörler olarak adlandırılan yeşil

inhibitör çeşitlerine duyulan önem ve gereksinimin son zamanlarda büyük oranda artış gösterdiği bilinmektedir (Erbil, 2010).

2.3.4 Sinerjistik Etki

İnhibitörlerle ilgili olarak maliyet, düşük etkinlik ve toksik etki gibi sınırlayıcıların bulunması araştırmacıları hibrit inhibitör çeşitlerinin bulunup geliştirilmesine yönelik çalışmalara yöneltmiştir. İnhibitörlerin tek başlarına kullanılmasından ziyade birlikte kullanılması daha düşük konsantrasyonlardaki inhibitör kullanımına izin verirken, daha iyi koruyucu özellikler sinerjizm adı altında elde edilmektedir (Sastri, 2011). Bu bağlamda farklı veya aynı sınıftan inhibitörler karıştırılarak deneysel çalışmalar sürdürülmüştür. Araştırmacılar inhibitörleri karıştırarak tek başlarına kullanılmalarına göre daha düşük inhibitör konsantrasyonlarında koruyucu etkinliğinde artışlar beklemiş yani inhibitörler arasındaki sinerjistik etkiyi ortaya çıkarmayı hedeflemişlerdir.

Afolabi (2007) yapmış olduğu çalışmada sodyum nitrit ve potasyum kromatı tek başına ve karışımları halinde sodyum klorür ve potasyum sülfid çözeltilerine ilave ederek, ağırlık kaybı deneyleri ile koruyuculukta değişimi izlemiştir. Yapılan deneyler sonucunda sodyum klorürlü ortamın daha korozif olduğu, tek başına kromatın, nitrite göre daha koruyucu olduğu ve bu iki inhibitörün karıştırılması ile sinerjistik etki ile beraber koruyuculuğun geliştiği belirtilmiştir. Tosun ve Ergün (2006) karbon çeliği ile klorür katkılı çözeltilerde yapmış oldukları çalışmada nitrit, kromat, molibdat, ortafosfat, benzoat, asetat ve askorbik asidi ikili ve üçlü şekilde karıştırarak sisteme ilave edip Tafel ekstarpolasyon ve lineer polarizasyon metodları ile inhibitörlerin tek başına kullanılmasına göre koruyucu etkinliğinde ne şekilde bir değişim sağlandığı araştırılmıştır. Karıştırılan inhibitörlerin toplam miktarı 10 ppm olacak şekilde karışım reçeteleri hazırlanmış ve elde edilen sonuçlardan toksik etkiye ve yüksek maliyete sahip inhibitörler karıştırılarak hem kullanım miktarları düşürülmüş hem de koruyuculukları geliştirilmiştir. En yüksek koruma % 97 lik koruyucu etkinliği ile (1ppm kromat+6 ppm nitrit+3 ppm molibdat) karışımından

elde edilmiş ve bu karışım molibdatın yer aldığı diğer tekli ve ikili inhibitör gruplarına göre daha ekonomik olduğu vurgulanmıştır.

Bazı iyonlar (halojenler gibi) tek başlarına kullanıldığında oldukça korozif etki meydana getirirken, beraberinde kullanılan inhibitörün yüzeye kolay bir şekilde adsorplanmasını sağlayarak (korunacak metalin yüzey yükünü değiştirerek veya inhibitör moleküllerini metal yüzeyine taşınmasını sağlayarak) sinerjistik etki sağlamaktadır (Eduok, Umoren ve Udoh, 2010). Bazı organik katyonların, I^- , Br^- ve Cl^- katkısıyla inhibitör etkilerinin artırıldığı bilinmektedir. Onyum (amonyum, oxonyum, sülfonyum) tipi katyonların adsorpsiyonu Cl^- , Br^- , I^- iyonlarının etkisiyle artmaktadır. Benzer şekilde, kinolin ve dimetilaminin demir yüzeyindeki adsorpsiyonunun Cl^- iyonları varlığında arttığı bilinmektedir. Bu etki sadece halojen iyonlarıyla değil, HS^- ve CNS^- iyonlarıyla da gerçekleşmektedir. Etkinin temeli, yüzeye daha fazla sokularak sıkıca adsorplanabilen bazı iyonların yüzeyin elektriksel alanını değiştirmesidir. Katyonik (aminler) ya da anyonik (sülfonat) inhibitörler, metalin çözelti içerisinde pozitif veya negatif yüklenmesine bağlı olarak tercihli olarak adsorplanırlar. Aminler iyodür varlığında çeliklerin fosforik asit içerisindeki korozyonunun önlenmesinde çok iyi sonuçlar vermektedir. Buradaki sinerjiden bahsedildiğinde iyodür iyonları çelik yüzeyindeki yükün daha negatif değerlere değiştirerek aminlerin adsorplanmasını kolaylaştırmıştır (Schweitzer, 2010).

Bitki ekstreleriyle ilgili de yapılan bir çok literatür çalışmada Cl , I ve Br gibi halojenlerle, bitki ekstrelerinin koruma etkinliğinin sinerjistik etki ile arttığı rapor edilmiştir.

Karahan ve diğer. (2011) yapmış oldukları çalışmada ise iyi koruyucu özelliği sergilemesine rağmen pahalı ve toksik etkiye sahip sentetik özellikteki NO_2^- esaslı inorganik inhibitöre sarı kantaron (*Hypericum perforatum*) bitki ekstresi ilave edilmiştir. Elde edilen karışım ile yapılan deneyler sonucunda hem nitrit esaslı inhibitörün koruyuculuğu geliştirilmiş, hem de miktarı düşürülerek maliyet, çevre ve insan sağlığı bakımından nitrit esaslı inhibitörün kullanımının kabul edilebilir seviyelere çekilmesi sağlanmıştır. Aynı zamanda NO_2^- iyonları sarı kantaron

moleküllerinin metal yüzeyine taşınmasını sağlayarak koruyuculukta pozitif etki yaratmıştır. Oguzie (2008) yaprak kısmından elde edilen *Occimum viridis*, *Telferia occidentalis*, *Azadirachta indica*, *Hibiscus sabdariffa* ve tohum kısmından elde edilen *Garcinia kola* bitki ekstralarının 1 M H₂SO₄ ve 2 M HCl ortamında imalat çeliği üzerinde yaratmış olduğu koruyucu etkinliğini gazometrik yöntem kullanarak araştırmıştır. *Occimum viridis* ekstresinin içeriğinde monoterpenlerin, triterpenlerin, askorbik asidin, karotenoidlerin ve aromatik yağların; *Telferia occidentalis* ekstresinin içeriğinde amino asitlerin ve flavonoidlerin; *Azadirachta indica* ekstresinin içeriğinde taninlerin ve triterpenlerin; *Hibiscus sabdariffa* askorbik ve amino asitlerin, flavonoidlerin, β-karotenlerin; *Garcinia kola* ekstresinin içeriğinde birincil ve ikincil aminlerin, flavonoidlerin, doymamış yağ asitlerinin bulunduğu belirtilmiştir. Aynı zamanda ekstraların ilave edildiği ortama KI, KBr ve KCl gibi halojen iyonları ilave edilerek ekstraların koruyucu etkinlikleri üzerindeki rolleri araştırılmıştır. Asidik ortamlarda imalat çeliği yüzeyinin pozitif yük taşıdığı, dolayısıyla ekstre içerisindeki kısmi protonlaşmış moleküllerin adsorplanmalarının zayıf olduğu öngörülmüştür. Bu bağlamda ilave edilen halojen iyonlarının, inhibitör molekülleri ile metal yüzeyi arasında köprü görevi üstlenerek adsorpsiyonu kolaylaştırdığı rapor edilmiştir.

2.3.5 Termodinamik ve Kinetik Modelleme

Termodinamik (ΔH^0 ve ΔS^0) ve kinetik (E_a ve k) veriler, belirli koruyuculuğa sahip inhibitörlerin veya bitki ekstralarının metal yüzeyinde nasıl bir adsorplanma mekanizmasına uyarak koruma sağladığı, inhibitör moleküllerinin fiziksel mi yoksa kimyasal mı adsorplandığı, metalden salınan demir iyonları ile inhibitör moleküllerinin nasıl hareket ettiği, inhibitördeki moleküler yapı ile metaldeki elektriksel yapı arasındaki etkileşimin ne şekilde meydana geldiği ve sıcaklığa bağlı olarak inhibitör moleküllerinin endotermik mi yoksa ekzotermik proses doğrultusunda mı hareket ettiği sorularının cevabını vermektedir (Noor ve Al-Moubaraki, 2008).

Tafel ekstrapolasyon metoduna göre ölçülen korozyon akım yoğunluğu i_{kor} , (2.30) eşitliğinde yerine konularak korozyon hızı I_{kor} (mm/yıl) cinsinden hesaplanır. Sonrasında (2.31) eşitliğinden yararlanılarak $\log I_{kor}$ ve $1/T$ nin fonksiyonu olarak inhibitörler için Arrhenius eğrileri elde edilir. Herhangi bir inhibitör için doğrunun eğimi $-E_a/2.303xR$ den aktivasyon enerjisi (E_a) ve eğrinin y eksenini kestiği $\log k$ değerinden arrhenius ön üssel katsayısı (k) hesaplanır.

$$I_{kor}=3.27 \times 10^{-3} \times (i_{kor} \times EW/\rho) \quad (2.30)$$

$$\log I_{kor} = \log k - \frac{E_a}{2.303 \times R} \times \frac{1}{T} \quad (2.31)$$

Aynı şekilde Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle bulunan i_{kor} , (2.30) eşitliğinde yerine konularak I_{kor} korozyon hızı (mm/yıl) cinsinden hesaplanır. Bulunan korozyon hızları (2.32) eşitliğinde yerine koyularak $\log \frac{I_{kor}}{T}$ ve $1/T$ nin fonksiyonu olarak inhibitörler için eğriler elde edilir. Herhangi bir inhibitör için doğrunun eğimi $-\frac{\Delta H_a^\circ}{2.303 \times R}$ den aktivasyon entalpisi ΔH_a° ve eğrinin y eksenini kestiği $\left(\log \frac{R}{N_A \cdot h} + \frac{\Delta S_a^\circ}{2.303 \times R} \right)$ değerinden aktivasyon entropisi ΔS_a° hesaplanır. Burada R : gaz sabiti, N_A : Avogadro sayısı ve h : Planck sabitidir.

$$\log \frac{I_{kor}}{T} = \left(\log \frac{R}{N_A \cdot h} + \frac{\Delta S_a^\circ}{2.303 \times R} \right) - \frac{\Delta H_a^\circ}{2.303 \times R} \times \frac{1}{T} \quad (2.32)$$

2.3.6 Adsorplanma İzotermi ve Türleri

İnhibitörün metal yüzeyine adsorpsiyonuna ortamın asitliği, organik molekülün yük dağılımı ve kimyasal yapısı, metalin yüzey yükü ve doğası etkili olmaktadır. İnhibitör ile metal arasındaki etkileşimleri açıklamak amacıyla adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır. Uygun adsorpsiyon izotermi belirlemek için elektrokimyasal veya ağırlık kaybı yöntemlerinden elde edilen % koruyucu etkinliğinden yola çıkılarak her bir inhibitör derişimi için yüzey kaplanma kesirleri (θ) belirlenir. Elektrokimyasal bir test olan Tafel ekstrapolasyon deneyi sonucunda

elde edilen i_{kor} değerleri kullanılarak yüzey kaplanma kesrinin hesaplandığı formülasyon eşitlik (2.34) de verilmiştir. Adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğunun belirlenmesi için inhibitör derişimi (C) ile yüzeyin kaplanma kesri (θ) arasındaki bağıntının bilinmesi gerekir. Dolayısıyla çeşitli bağıntılar denenerek en uygun izoterm bu şekilde tespit edilir (Yüce, Telli ve Kardaş, 2010).

Langmuir, Temkin, Frumkin, Freundlich ve Flory-Huggins adsorpsiyon izotermelerinden hangisinin yüzey kaplanma kesrine en iyi uyduğunu belirlemek ve adsorplanma serbest enerjisini hesaplamak için korozyon parametrelerinin bu izotermelere göre test edilmesi gerekir. Başka bir ifade ile adsorplanma mekanizmasını belirlemek için deneysel sonuçların hangi izoterm ile en iyi korelasyon içinde bulunduğunun sonucuna varılması gerekir (De Souza ve Spinelli, 2009). İnhibitör derişimi ile yüzeyin kaplanma kesri arasındaki ilişkiler, çeşitli bilim adamlarınca, adsorpsiyon izotermeleri olarak matematiksel bağıntılar halinde verilmiştir. Esasta kaplanma kesrinin inhibitör derişimi ile değişimini belirten bu izotermeler, bazı katsayılar ve düzeltme terimleriyle birbirlerinden ayrılmaktadır (Süvari, 2007).

Yüzey kaplanma kesri ile en iyi korelasyonu sağlayan adsorplanma izotermi belirlemek ve adsorplanma serbest enerjisini hesaplamak için ilgili izoterm eğrileri elde edilir ve bu eğrilerden eğimi bire yakın olan (korelasyon katsayısı ~ 1) doğrusal ilişki, koruyucunun adsorplanmasını en iyi belirleyen izoterm olduğu kabul edilir.

Elde edilen izoterm eğrilerinden bulunan K, adsorplanma-desorplanma katsayısı kullanılarak eşitlik (2.33) yardımıyla ΔG_{ads} , adsorplanma serbest enerjisi hesaplanabilir.

$$\Delta G_{ads} = -RT(K \times 55.5) \quad (2.33)$$

$$\theta = 1 - \frac{i_{kor}^{\circ}}{i_{kor}} = \% K.E / 100 \quad (2.34)$$

i_{kor}° = İnhibitör ilavesiz durumda elde edilen korozyon akım yoğunluğu

i_{kor} = İnhibitör ilaveli durumda elde edilen korozyon akım yoğunluğu

Tepkime hızı yüzeyin kaplanma kesri ile ters, yüzeyin kaplanma kesri de inhibitör derişimi ile doğru orantılıdır. Varsayıma göre yüzeyin kaplanma kesri büyüdükçe korozyon tepkimelerinin hızı küçülecektir (Süvari, 2007).

Adsorpsiyon izotermelerinden en yaygın olarak kullanılanı Langmuir adsorpsiyon izotermidir ve bu izoterm homojen adsorpsiyon için kullanılmakta olup bu izotermde kaplanma kesri ile inhibitör derişimi arasındaki bağıntı eşitlik (2.35) de verildiği gibidir.

$$\theta/(1-\theta)=KC \quad (2.35)$$

Burada θ , yüzey kaplama kesri C, çözeltideki inhibitör derişimi ve K, adsorplanma-desorplanma katsayısıdır. $[\theta/(1-\theta)]-C$ derişimi doğrusaldır ve deneysel sonuçların bu derişimi doğrulaması adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu gösterir (Aydoğdu, 2010). Kapanma kesrinin çok küçük olduğu ($\theta \ll 1$) ve çok büyük ($\theta \approx 1$) olduğu koşullarda adsorpsiyonun bu izoterme uyduğu kabul edilmektedir (Süvari, 2007).

Diğer birçok izoterm, Langmuir adsorpsiyon izotermine benzer biçimde olup, deneysel sonuçlara uyarlılığı sağlamak için bazı yeni terimler ve katsayılar eklenerek türetilmişlerdir. Türetilen bu izotermeler türeten araştırmacının adı ile anılırlar. Bunlardan bazıları ise aşağıda verilmiştir:

Freunlich adsorpsiyon izoterminde, Langmuir izoterminden farklı olarak metal yüzeyinin derişik adsorpsiyon potansiyellerinde heterojen bir yüzeye sahip olduğu kabul edilir.

$$\theta=KC^n \quad (2.36)$$

Freunlich adsorpsiyon izotermi ile ilgili verilen (2.36) eşitliğinde Langmuir eşitliğinden farklı olarak n heterojenlik faktörü yer almıştır ve 1/n değeri 0 ile 1 arasında değer alır. Bu değer sifıra yaklaştıkça yüzeyin heterojenlik seviyesi artmaktadır.

Frumkin adsorpsiyon izotermi Langmuir izoterminin bir uzantısıdır. Adsorplanan moleküllerin birbirleriyle etkileştiği ve yeni moleküllerin adsorpsiyonunu itme ve çekme kuvvetleriyle etkilediği söylenir.

$$\theta/(1-\theta)=KC^{-2a\theta} \quad (2.37)$$

Frumkin izotermini ifade eden eşitlik (2.37) de Langmuir eşitliğinde bulunanlardan farklı olarak, yüzeyin heterojenliğini ve adsorpsiyon tabakasındaki moleküler etkileşimlerini tanımlayan bir a terimi yer almaktadır. $a>0$ ise çekim kuvvetlerinin hakim olduğu $a<0$ ise itme kuvvetlerinin hakim olduğu ve $a=0$ durumunda ise etkileşimin olmadığı düşünülerek izotermin Langmuir'e uyduğu kabul edilir.

Temkin izotermi yüksüz moleküllerin heterojen yüzeye kimyasal adsorpsiyonunu karakterize eder ve matematiksel gösterimi eşitlik (2.38) de verildiği gibidir.

$$\exp(f.\theta) = (KC) \quad (2.38)$$

Eşitlikte Langmuir eşitliğinden farklı olarak yüzeyin pürüzlülük faktörünü gösteren "f" terimi yer almaktadır.

Flory – Huggins adsorpsiyon izotermine göre ise kaplanma kesri ile inhibitör derişimi arasındaki bağıntı şöyledir:

$$\log\left(\frac{\theta}{c}\right) = \log xK + x \log (1-\theta) \quad (2.39)$$

Burada farklı bir terim olarak x yer almaktadır ve bir inhibitör molekülü ile yer değiştiren adsorbe su molekülü sayısını ifade etmektedir. $\log\left(\frac{\theta}{c}\right) - x\log(1-\theta)$ değişimi, eğimi x ve kestiği nokta $\log xK$ olan bir doğrudur (Aydoğdu, 2010).

BÖLÜM ÜÇ

MATERYAL VE METOD

3.1 Materyal

Nitrit içerikli inorganik inhibitör, sarı kantaron bitki ekstresi ve karışımlarının 16 saat boyunca azot gazı ile oksijeni giderilen 0,25 M K₂SO₄ + 10⁻⁴ M H₂SO₄ zayıf asidik ana çözelti (pH= 4,67) içerisinde farklı sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olarak korozyon davranışları araştırılırken aşağıda belirtilen materyaller kullanılmıştır:

3.1.1 Nitrit İçerikli İnorganik İnhibitör

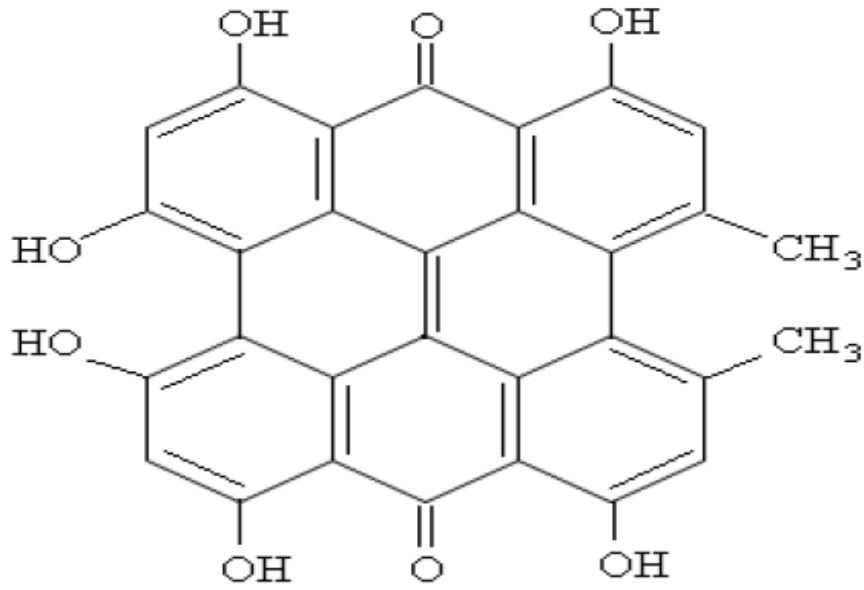
Nitrit-borate-azole kombinasyonundan oluşan kapalı devre ısıtma-soğutma sistemlerinde meydana gelen çukurcuk ve galvanik korozyonunun önlenmesi amacı ile kullanılan, endüstriyel olarak Teknophos (TP) ismi ile pazarlanan nitrit esaslı inorganik inhibitörün içeriğinde yer alan maddeler ve ana çözeltiye 200-1000 ppm miktarlarında ilave edilen TP nin, pH a olan etkisi ise Tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 3.1 TP nin içeriğinde yer alan maddeler ve ana çözeltiye ilave edildiğinde pH a olan etkisi

Sodyum Nitrit	Teknophos (g/L)	Tasfiye Suyu	Boraks Toz	Potas Kostik	Toly TriAzol	pH
(0 ppm)	-	-	-	-	-	4,67
0,20 g (200 ppm)	0,68 g	0,36 g	0,04 g	0,04g	0,02g	10,20
0,40 g (400 ppm)	1,36 g	0,72 g	0,09 g	0,09 g	0,04g	10,54
0,60 g (600 ppm)	2,04 g	1,08 g	0,13 g	0,13 g	0,07g	10,75
0,80 g (800 ppm)	2,71 g	1,44 g	0,18 g	0,18 g	0,09g	10,86
1,00 g (1000 ppm)	3,40 g	1,80 g	0,22 g	0,22 g	0,10g	10,96

3.1.2 Sarı kantaron (*Hypericum perforatum*)

Sarı kantaron (HP), Hypericaceae bitkisinin çiçekli dalları olup Türkiye’de de yaygın olarak yetişen bir avrupa bitkisidir. Bilhassa çiçeklerinde Şekil 3.1 de kimyasal yapısı verilen diantron grubundan hiperisin bulunmaktadır. Hiperisin, heksahidroksi dimetil naftodiantron’ dur. Bundan başka bileşiminde eterli uçucu yağ, flavonlar (rutin, kuersitin, hyperosid), reçine, tanen, pholabaphene ve rhodan etken maddeleri de bulunmaktadır (Süvari, 2007).

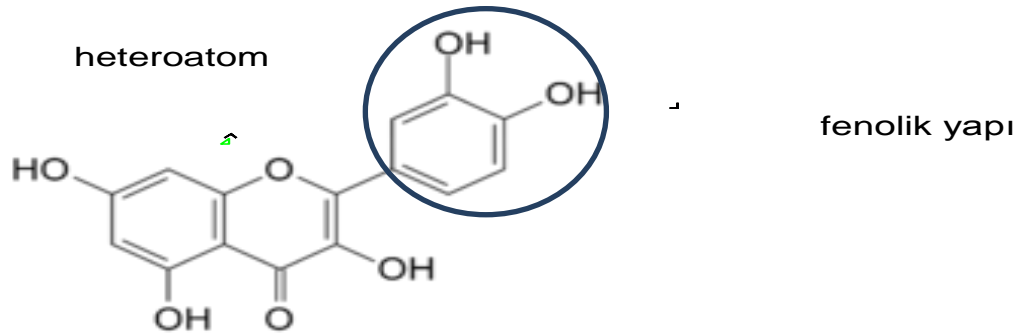


Şekil 3.1 Sarı kantaronun içeriğinde bulunan hiperisin maddesi.

Sarı kantaron geleneksel olarak kullanılmakla birlikte yapısında çeşitli fenolik bileşenler ve flavonoidler bulunmaktadır. Bir tür bitki fenolikleri grubu olan flavonoidler, antioksidan, karaciğer koruyucu, antitromboz, kan basıncı düzenleyici, ateş düşürücü, antiallerjik, antitümör, bakteri öldürücü ve antivirüs aktiviteler gibi çeşitli biyolojik özellikler göstermektedir. Fenolik bileşenler, onların donör atomları ve dengeli radikal ara elamanlarından dolayı antioksidan özellik göstermesi ile bilinir ve bunlar fizyolojik ve hücresel düzeylerde etkili bir şekilde oksidasyonu önleyebilirler. Bununla birlikte fenolik bileşikler antibakteriyel, kanser önleyici,

iltihap önleyici, viruslerden koruyan, anti-alerjik, bağışıklık sistemini güçlendirici gibi değişik biyolojik aktiviteler göstermektedir.

Bitkilerin bu antioksidan aktiviteleri ekstrelerindeki fenolik, antosiyan, flavonoid ve flavon yapısında olan maddelerden kaynaklanmaktadır. Şekil 3.2 de sarı kantaron bitkisinde mevcut olan antioksidan özelliği ile bilinen bir flavonoid olan kuersitin nin fenolik yapı ve hetero atomlardan oluşan kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 3.2 Sarı kantaronun bileşiminde bulunan kuersitin maddesi.

Ana test çözeltisine 20-100 ppm miktarlarında ilave edilerek korozyon davranışları incelenen HP nin pH a olan etkisi ise Tablo 3.2 de verilmiştir.

Tablo 3.2 Tampon çözeltiye ilave edilen HP nin pH a olan etkisi

HP Konsantrasyonu (ppm)	pH
0	4,67
20	4,47
60	4,35
100	4,26

3.1.2.1 Bitki Ekstresinin Hazırlanışı

Toz halindeki kültür yoluyla üretilen sarı kantaron bitkisi (15g) soxhlet cihazında etanol ile 16 saat boyunca ekstraksiyona tabii tutulmuştur. Daha sonra elde edilen ekstre rotaevaporatörde bal kıvamına kadar yoğunlaştırılmış ve denemelerde bu

ekstre kullanılmıştır. Aynı zamanda ekstraksiyon sırasında kullanılan çözücü madde kurutma işlemi sırasında buharlaştırılmaktadır. Toplam fenolik içerikleri, flavonoid bileşenleri ve antioksidan özelliklerini belirlemek için ekstreler etanol ile çözülecek hazırlanmıştır.



şekil 3.3 Sarı kantaron (*Hypericum perforatum*) bitkisi.

3.1.2.2 Toplam Fenolik ve Flavonoid İçeriklerinin Belirlenmesi

Toplam fenolik içerik tayini Folin-Ciocalteu yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde 0,1 mL bitki ekstresi (0,5 mg/mL and 1 mg/mL) 2,8 mL de-iyonize su ile karıştırılmıştır. Bu çözeltili %2 lik sodyum karbonattan 2 mL ve 0,1 mL Folin-Ciocalteu ayıracı ile karıştırılmıştır. Oda sıcaklığındaki 30 dakikalık inkübasyondan sonra örneğin adsorpsiyonu 750 nm UNICAM 8625 UV/Vis spektrofotometresinde tayin edilmiştir. Aynı koşullarda gallik asit ile hazırlanan kalibrasyon eğrisi kullanılarak toplam fenolik içerik gallik asit üzerinden mg/g ekstre ve kuru drog üzerinden hesaplanmıştır.

Toplam flavonoid içerik tayini alüminyum klorür colorimetric yöntemi ile belirlenmiştir. Bitki ekstresinin 0,5 mL si 1,5 mL etanol, %10 luk alüminyum klorürden 0,1 mL ve 2,8 mL distile suyla karıştırılmıştır. Bu karışım 30 dakika oda

sıcaklığında tutulmuş ve örneğin adsorpsiyonu 415 nm UNICAM 8625 UV/Vis spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Kuarsetin standarda göre seçilmiş ve kuarsetin eşdeğerine göre flavonoid içeriği belirlenmiştir.

3.1.2.3 DPPH Yöntemi ile Antioksidan Aktivite Tayini

1 mg/ml ekstre üzerine 4 ml %0.004 lük DPPH metanollü çözelti eklenerek ve 30 dakika oda sıcaklığında, karanlıkta yarım saat bekletilmiştir. Süre sonunda absorbanslar UV-Vis Spektrofotometresinde 517 nm de metanole karşı ölçülmüştür. Ekstre içermeyen DPPH çözeltisinin de absorbansı ölçülerek %DPPH antioksidan aktivite sonuçları aşağıdaki (3.1) eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Tablo 3.3 de sarı kantaron bitkisi ile beraber dört bitkinin toplam fenolik, flavonoid ve antioksidan içerikleri yer almaktadır. Yapılan çeşitli çalışmalarda (Torres ve diğer., 2011) bitki ekstralarının korozyona karşı koruyuculuk davranışlarıyla doğru orantılı bir ilişkisi olduğu ifade edilen bu içeriklerin, tablo incelendiğinde en yüksek sarı kantaron bitki ekstresinden elde edildiği görülmüştür.

Absorbans ekstresiz, yani boş: A - Absorban ekstre: E

$$\% \text{ DPPH} = \frac{(A-E)}{A} \times 100 \quad (3.1)$$

Tablo 3.3 Bitki ekstralarının toplam fenolik, flavonoid ve antioksidan içerikleri

Bitki Ekstresi	%Ekstraksiyon Verimi	Toplam flavonoid içeriği	Toplam fenolik içeriği	Antioksidan kapasite
Biberiye	30	2,55	13,14	4,80
Zeytin yaprağı	32	4,31	16,98	12,97
Yaban mersini	31	24,51	46,33	48,50
Sarı kantaron	33	26,58	50,58	57,46

3.1.3 Kullanılan Elektrotlar

Deneylerde EN 10204 standardında %0,1C; %0,22Si; %0,44Mn; %0,012P; %0,012S kompozisyona sahip imalat çeliğinden ASTM G5 standardına göre 1,21 cm² yüzey alanına sahip, reçine içine gömülü kupon numuneler hazırlanmış, 240 ve 600 grit SiC zımparalar ile parlatılmıştır. Yüzey hazırlama işlemleri yapılan numuneler %50 etanol %50 saf su içerisinde ultrasonik banyoda temizleme işlemine tabi tutulmuş ve kurutularak çalışma elektrodu deney için hazır hale getirilmiştir. Grafit çubuk yardımcı elektrot olarak, doymuş kalomel elektrot ise referans elektrot olarak kullanılmıştır.

3.1.4 Korozyon Ölçüm Cihazı

Gamry 3000 potansiyostat/galvanostat/ZRA korozyon ölçüm sisteminde, inhibitör ve karışımlarının Tafel ekstrapolasyon deneyleri gerçekleştirilerek korozyon parametreleri tespit edilmiş ve bu parametrelerden yola çıkarak sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olarak koruyucu etkinlikleri ve korozyon davranışları değerlendirilmiştir.

3.1.5 Yüzey Görüntülerinin İncelenmesi

Tafel ekstrapolasyon deneyleri sonunda düzenekten çıkarılan numuneler saf su ile durulanıp, kurutulduktan sonra yüzey morfolojileri Olympus GX 51 model metal mikroskobu ile incelenerek inhibitörlerin metal yüzeyinde meydana getirmiş oldukları değişiklikler ve sebep oldukları genel veya çukurcuk korozyonu oluşumlarına bağlı olarak korozyon davranışları ve koruyuculuk mekanizmaları araştırılmıştır.

3.2 Metod

3.2.1 Deneysel Çalışmalar

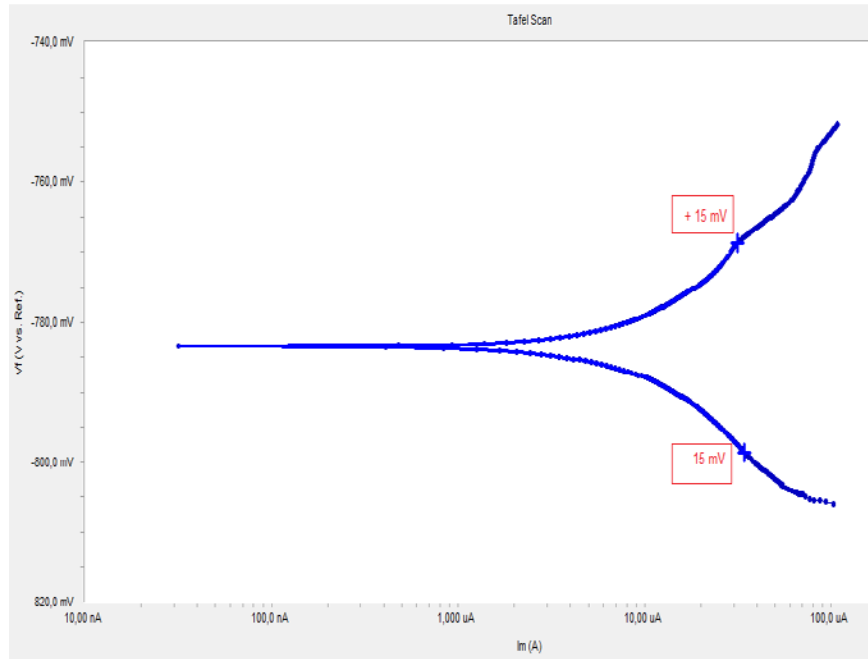
Tafel ekstrapolasyon deneyleri 25, 40, 60 ve 80°C sıcaklıklarda 0,25 M K₂SO₄ ilaveli 10⁻⁴ M H₂SO₄ ana çözeltisi içerisinde, 200-1000 ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda nitrit içerikli inorganik inhibitör (TP) tek başına ilave edildiği durumlarda gerçekleştirilmiştir. Daha sonra deneyler aynı sıcaklıklarda ana çözelti içerisinde 20-100 ppm aralığında değişen konsantrasyonlarda sarı kantaron bitki ekstresi (HP) tek başına ilave edilmesiyle sürdürülmüştür. 25, 40, 60 ve 80°C sıcaklıklarda korozyon parametreleri ve koruyuculuk davranışları belirlenen TP ve HP den, TP nin orta düzey koruyuculuk sağladığı konsantrasyonlara 20-100 ppm aralığında değişen HP ilavesi yapılarak elde edilen karışımlarda Tafel ekstrapolasyon deneyleri son olarak yapılmış ve inhibitör karışımlarının sinerjik davranışlar gösterip göstermediği incelenmiştir.

Elektrokimyasal testler üç elektrotlu, termostat kontrollü cam hücre içinde gerçekleştirilmiştir. Üç elektrotlu korozyon düzeneğinin kullanıldığı deneylerde 12,7 x 9,5 mm lik reçineye gömülü kazan sacı çalışma elektrotu, grafit çubuk yardımcı elektrot ve doymuş kalomel elektrotu referans elektrot olarak kullanılmıştır. Deney çözeltisi deney öncesi 16 saat ve deney süresince azot gazı ile süpürülmüş, oksijenden arındırılmıştır.

Elektrokimyasal polarizasyon testleri Gamry 3000 potansiyostat/galvanostat/ZRA korozyon ölçüm sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotu, ASTM G59 standardında belirtildiği gibi, deney sıcaklığına ısıtılmış çözeltide dengeye erişinceye kadar açık devre şartlarında 55 dakika süre ile bekletilmiştir. Dengeye ulaşan sistem açık devre potansiyelinin 30 mV altından 30 mV üstüne kadar 0,6 V/h (0,17 mV/sn) tarama hızı ile Tafel ekstrapolasyonuna tabi tutulmuştur. Korozyon parametreleri Şekil 3.4 ten görüldüğü gibi Tafel eğrisi üzerinde korozyon potansiyeline göre ±15 mV lik potansiyel aralığı işaretlenerek

hesaplanmıştır. Deneyler en az iki kez, gerekli durumlarda üç veya dört defa tekrarlanarak sonuçların ortalaması değerlendirilmelerde esas alınmıştır.

Tafel ekstrapolasyon deneyleri sonrası elde edilen değerler çerçevesinde inhibitörlerin değerlendirilmesi başlığı altında verilen (2.18) eşitliği esas alınarak koruyucu etkinlikleri korozyon akımına göre hesaplanmıştır. Her bir inhibitör ve bunların karışımları için farklı sıcaklık ve konsantrasyonlara bağlı olarak OCP, açık devre potansiyelleri mV, E_{kor} , korozyon potansiyelleri mV, i_{kor} , korozyon akım yoğunlukları mA/cm², β_a ve β_c , anodik ve katodik kolun eğimleri mV/decade, R_p , polarizasyon direnci $\Omega \cdot cm^2$ ve % K.E., yüzde koruyucu etkinlikleri bulgular ve tartışmalar bölümünde verilmiştir.



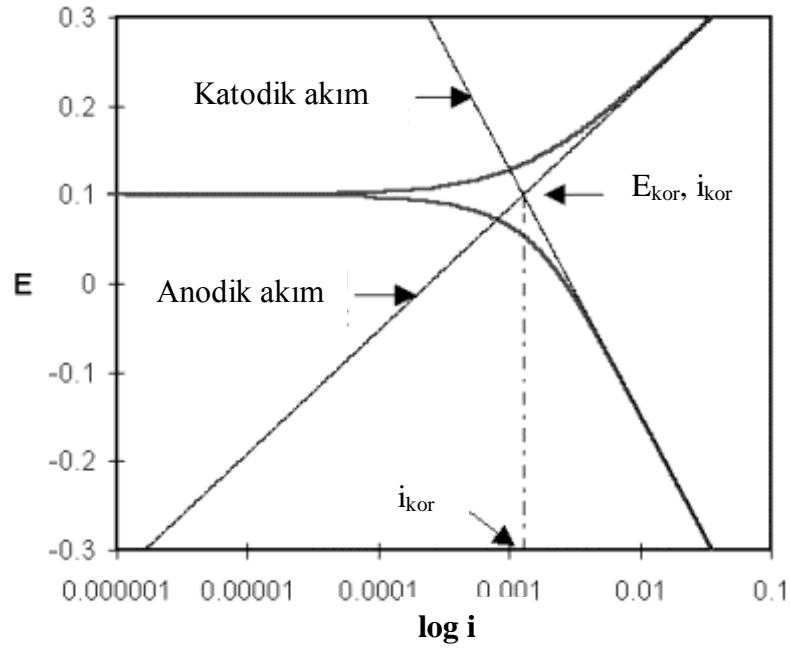
Şekil 3.4 Korozyon parametrelerinin elde edilmesi için üzerinde işaretlemenin yapıldığı Tafel eğrisi.

3.2.2 Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi

Korozyon hızının belirlenmesi amacıyla uygulanan elektrokimyasal yöntemlerin tamamı inhibitör etkinliklerinin belirlenmesi için de uygulanır. İnhibitör etkinliğinin belirlenmesinde yapılan, inhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda korozyon hızlarının

belirlenmesi ve bunların kıyaslanması olduğundan, yapılacak hız belirleme işleminde bir farklılık yoktur. Bu yöntemler başlıca, anodik ve /ya da katodik Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu, polarizasyon direncinin belirlenmesi ve alternatif akım impedansı yöntemleridir.

Bilindiği gibi, korozyon tepkimelerinin aktivasyon denetimli olduğu koşullarda, tepkimenin hızı Tafel bağıntıları yardımıyla izlenebilir. Korozyon tepkimelerindeki direnç etkisi de aynı bağıntılar kullanarak belirlenebilir. İnhibitörlerin başlıca etkisinin de aktivasyon enerjisini artırmak ya da metal yüzeyinde bir direnç tabakası oluşturmak olduğundan, Tafel doğrularının değişimi inhibitörün etkinliği hakkında bilgi sağlayacaktır (Erbil, 2010).



Şekil 3.5 Tafel ekstrapolasyonu sonucunda elde edilen potansiyel-akım eğrisi (Cramer ve Covino, 2003).

Potansiyel - akım grafiği olarak da adlandırılan Tafel eğrisi, katodik ve anodik olmak üzere iki reaksiyon kolundan meydana gelmektedir. Korozyon ölçüm cihazı tarafından çizilen Tafel eğrisi, yine cihazda mevcut program yardımı ile anodik ve katodik kollarından düz doğrular geçirilerek korozyon akım yoğunluğunun ve diğer korozyon parametrelerinin tespit edilmesini sağlar.

Bir dış akımla uyarılan metal atomlarının çözünmesini kapsayan ve anodik - katodik polarizasyon eğrisi olarak bilinen Şekil 3.5 de görülen Tafel eğrisinin doğrusal kısmı aktivasyon polarizasyonu olarak tanımlanır. Ayrıca Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile bir elektrotta meydana gelen olayların, elektriksel çift tabaka içinde beliren aktivasyon enerjisi engeline bağlı olduklarını göstermektedir.

3.2.3 Polarizasyon Direncinin Bulunması

Yapılan Tafel ekstrapolasyon deneyleri sonucunda elde edilen i_{kor} değerlerinden ve eğrilerin eğiminden faydalanılarak i_{kor} ile ters, koruyucu etkinliği ile doğru orantılı değişen R_p değerleri aşağıdaki formülasyonlar yardımıyla hesaplanmıştır.

$$B = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,303 (\beta_a + \beta_c)} \quad (B = \text{Stern-Geary katsayısı}) \quad (3.2)$$

$$R_p = B / i_{kor} \quad (3.3)$$

BÖLÜM DÖRT

BULGULAR VE TARTIŞMA

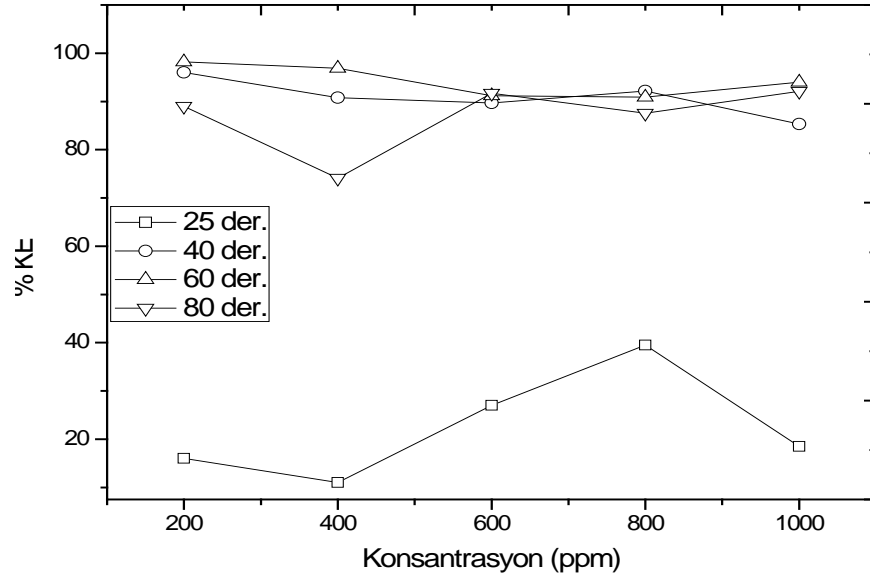
4.1 İmalat Çeliğinin TP İçeren Zayıf Asidik Ortamlardaki Korozyon Davranışları

4.1.1 Korozyon Parametrelerinin Çıkarılması

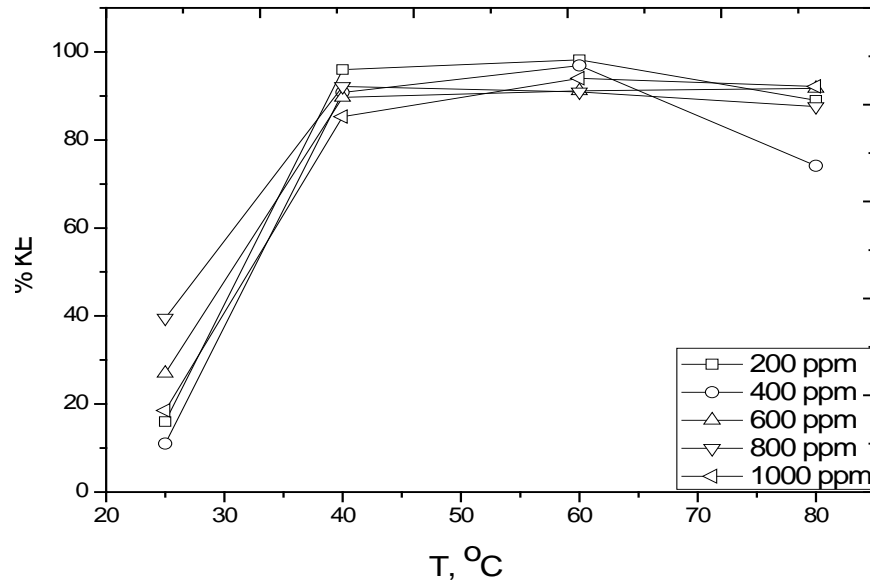
TP nin farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda Tafel ekstrapolasyon deneyleri sonucunda elde edilen korozyon parametreleri Tablo 4.1 de toplu olarak verilmiştir. TP nin oksitleyici - pasifleyici, inorganik ve anodik inhibitör olmasından dolayı korozyon potansiyelleri inhibitörsüz duruma göre tüm sıcaklık ve konsantrasyonlarda pozitif yönde ötelenerek beklenen durumu sergilemiştir. Aynı zamanda potansiyelin sıfır yük potansiyeline göre daha pozitif değerlere ulaşması oksitlenmeyi (O^{2-}) yani pasifleşmeyi kararlı kılmıştır. Tablo 4.1 incelenip Şekil 4.1 ve 4.2 den de görüldüğü üzere 40°C, 60°C ve 80°C sıcaklıklarda optimum bir koruyucu etkinliği için 200 ppm TP değeri yeterli ve diğer ppm değerlerinde de benzer koruyuculuk değerleri görülmüş iken, 25°C için tüm konsantrasyon değerlerinde koruyucu etkinlikleri düşük seviyelerde seyretmiştir. Yüzde koruyucu etkinliği %KE, 25 °C için %10-40 seviyelerinde iken, sıcaklığın artmasıyla beraber (40, 60, 80 °C) koruyuculuğun %90 lara yükseldiği görülmüştür. En yüksek koruyucu etkinliği, 60 °C de 200 ppm Teknophos ilavesiyle %98,2 olarak tespit edilmiştir. Korozyon akım yoğunluğu i_{kor} , sıcaklığın artmasıyla birlikte bir artış trendine girmiş ancak 60 °C de tüm TP ilaveli durumlarda diğer sıcaklıklara göre (25 °C hariç) bir azalış göze çarpmıştır. Dolayısıyla TP nin 60°C de daha etkin bir koruma durumu sağladığı söylenebilir. TP nin düşük sıcaklıktaki (25 °C) zayıf koruma durumu ise o sıcaklıktaki metal yüzeyinde meydana gelen zayıf demir iyonu salınımından kaynaklı olarak TP nin koruma mekanizmasını ifade eden metal oksit oluşumunun ve buna bağlı olarak pasifleşmenin yeterli düzeyde olmadığı şeklinde bir öngörü yapılabilir.

Tablo 4.1 İmalat çeliğinin farklı sıcaklıklarda 0,25 M K₂SO₄ + 10⁻⁴ M H₂SO₄ ana çözeltisi içerisine 0-1000 ppm TP ilavesi ile elde edilen elektrokimyasal parametreler

T (°C)	TP, (ppm)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	E_{kor} (mV)	OCP (mV)	$i_{kor} \times 10^{-4}$ (mA/cm ²)	Rp (Ω cm ²)	%KE
25	0	6,55	7,65	-772	-771	2,00	7661,10
	200	13,50	12,35	-595	-587	1,68	16670,10	16,00
	400	12,15	10,90	-612	-604	1,78	14055,00	11,00
	600	14,45	11,05	-511	-502	1,46	18686,70	27,00
	800	10,25	9,10	-614	-605	1,21	17370,00	39,50
	1000	20,00	12,55	-506	-494	1,63	33483,00	18,50
40	0	16,97	28,80	-782	-777	40,90	1133,64
	200	11,60	10,45	-648	-639	1,62	14735,22	96,00
	400	10,25	9,20	-626	-615	3,76	5598,99	90,80
	600	17,85	13,45	-632	-625	4,20	7929,99	89,70
	800	11,15	9,85	-607	-597	3,21	7074,45	92,15
	1000	18,05	14,40	-605	-595	6,00	5796,68	85,30
60	0	11,60	15,50	-787	-783	60,00	802,47
	200	7,95	7,60	-676	-667	0,65	25956,31	98,20
	400	7,80	8,40	-636	-629	1,10	15965,12	96,90
	600	9,75	9,50	-647	-640	3,17	6590,89	91,17
	800	9,40	8,25	-633	-622	3,27	5834,38	90,90
	1000	8,30	8,20	-647	-640	2,14	8369,51	94,00
80	0	13,35	16,10	-797	-795	94,00	337,13
	200	12,25	13,20	-700	-696	10,30	2678,49	89,00
	400	18,55	12,35	-660	-652	24,30	1324,80	74,10
	600	13,30	11,50	-688	-680	7,80	3433,28	91,70
	800	10,75	10,55	-678	-671	11,70	1976,06	87,56
	1000	11,10	9,90	-700	-692	7,40	3070,52	92,13



Şekil 4.1 TP nin %KE değerlerinin konsantrasyona bağlı olarak değişimi.

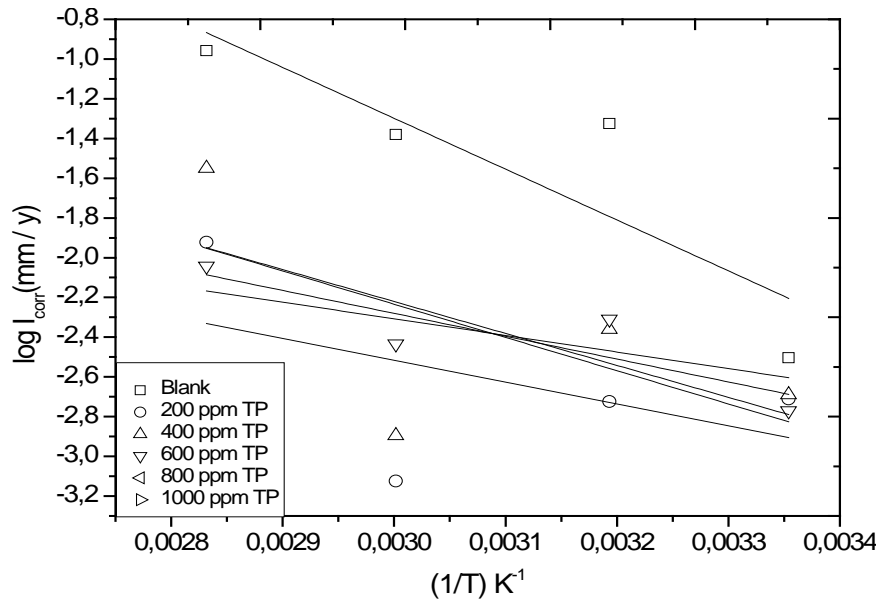


Şekil 4.2 TP nin %KE değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

4.1.2 Kinetik ve Termodinamik Verilerin Hesaplanması

Termodinamik ve kinetik modelleme kısmında ifade edilen şekliyle (2.30) ve (2.31) eşitlikleri kullanılarak kinetik verilerden görünür aktivasyon enerjisi, (E_a), ve Arrhenius ön üssel katsayısı, (k), Şekil 4.3 de verilen Arrhenius eğrileri yardımıyla, yine (2.30) ve (2.32) eşitlikleri kullanılarak elde edilen eğrilerden termodinamik

veriler olan aktivasyon entalpisi (ΔH_a°) ve aktivasyon entropisi (ΔS_a°) hesaplanmış, elde edilen değerler Tablo 4.2 de verilmiştir.



Şekil 4.3 0-1000 ppm TP ilaveli durumlardaki Arrhenius eğrileri.

Tablo 4.2 Değişen konsantrasyonlarda TP ilavesi ile hesaplanan kinetik ve termodinamik parametreler

Kinetik ve Termodinamik Parametreler					
İnhibitör Tipi	C (ppm)	$10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.25 \text{ M K}_2\text{SO}_4$			
		k	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
	0	27×10^5	49	46	-0.13
TP	200	6,20	21	18	-0.24
	400	424,00	31	28	-0.20
	600	15,60	22	19	-0.23
	800	639,00	32	29	-0.20
	1000	1,70	16	13	-0.25

Tablo 4.2 de verilen E_a değerlerine bakıldığında inhibitörsüz duruma göre TP ilavesi ile aktivasyon enerjisi değerlerinde azalma görülmektedir. Bu azalma korozyonun daha kolay gerçekleştiğini dolayısıyla metal yüzeyinden çözünmenin arttığını göstermektedir (Li, Deng ve Fu, 2010; Revie ve Uhlig, 2008). Böylece metal yüzeyinden çözünen demir iyonları, nitrit iyonlarının sağladığı oksijen ile birlikte daha hızlı birleşerek, yüzeyde istenen pasif film oluşmasını

kolaylaştıracaktır. Aktivasyon enerjisinin inhibitörsüz duruma göre azalması daha kuvvetli bağların oluştuğunu, koruyucu etkinliğinde artış yaşandığını yani yüzeyde kimyasal bir adsorplanma olduğunu göstermektedir (Bouklah, Hammouti, Lagrenee ve Bentiss, 2006; Noor ve Al-Moubaraki, 2008). Kimyasal adsorplanma gösteren TP nin koruma mekanizması endotermik proses doğrultusunda hareket etmektedir, dolayısıyla sıcaklık arttıkça koruyucunun inhibasyon etkinliği artış gösterir (Uwah, Okafor ve Ebiekpe, 2010). Bu durum Tablo 4.1 de TP ilavesinde elde edilen korozyon parametrelerini içeren tabloya bakıldığında sıcaklığın artması ile birlikte koruyucu etkinliğinin artmasıyla açıkça görülebilmektedir.

Tablo 4.2 deki tek başına TP ilaveleri sonucunda hesaplanan korozyon aktivasyon entalpisi değerleri incelendiğinde tüm değerlerin pozitif olduğu görülmektedir. Böyle bir korozyon sisteminde mevcut olan inhibitör molekülleri endotermik bir proses doğrultusunda adsorplanmalarını gerçekleştirirler (Bouklah ve diğer., 2006; Li, Deng ve Fu, 2010; Torres ve diğer., 2011). Dolayısıyla sıcaklık arttıkça korozyon engellenmesi gelişecektir ve inhibitörlerin koruma mekanizması kimyasal adsorplanma şeklinde kendisini gösterecektir. Termodinamiksel bir diğer parametre olan korozyon aktivasyon entropisi yine aynı tablodan incelendiğinde tek başına TP ilavesinde ΔS_a^0 negatif değerler almıştır ve bu durum inhibitör moleküllerinin çözeltili içersinde rahat bir şekilde hareket etmesiyle düzenli ve kararlı bir adsorpsiyonun oluşacağı anlamına gelmektedir (Noor ve Al-Moubaraki, 2008; Revie ve Uhlig, 2008). Aynı zamanda elde edilen aktivasyon entropilerinin mutlak değerce karşılıkları TP varlığında bir artış göstermiş olup endotermik prosesi desteklemektedir (Revie ve Uhlig, 2008). Sonuç olarak TP ile ilgili kinetik ve termodinamik parametreler ile Tafel ekstrapolasyon deneylerinden elde edilen korozyon parametreleri birbirlerini destekleyici sonuçlar ortaya koymuştur.

4.1.3 Adsorplanma İzotermilerinin Belirlenmesi

Adsorplanma izotermi ve türleri bölümünde yüzey kaplama derecesine en iyi uyum sağlayan adsorplanma izotermi belirlemek ve adsorplanma serbest enerjisini hesaplamak için ilgili eğrilerin elde edilmesi gerekir. Bu eğrilerden eğimi bire yakın

olan (korelasyon katsayısı ~1) doğrusal ilişki, koruyucunun adsorplanmasını en iyi belirleyen izoterm olarak kabul edilir. Buradan yola çıkarak Bölüm 2.3.6 da eşitlik (2.35), (2.36), (2.37) ve (2.38) da verilen Langmuir, Freundlich, Frumkin, ve Temkin izoterm denklemleri kullanılmış, doğru yakıştırma yöntemi ile gerekli eğriler çizilerek, bulunan değerler Tablo 4.3 de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde inhibitörler korozyona karşı koruma sağlarken R^2 , korelasyon katsayı değerinin 1 e en yakın olan adsorplanma türüne uyduğu kabul edilir.

$$\theta/(1-\theta)=KC \quad (2.35)$$

$$\theta=KC n \quad (2.36)$$

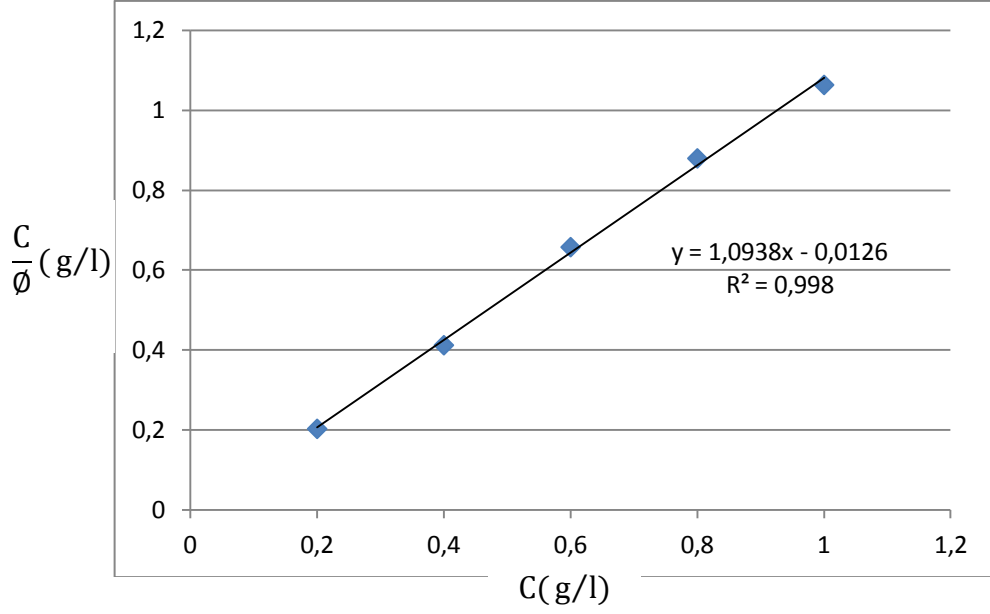
$$\theta/(1-\theta)=KC -2a\theta \quad (2.37)$$

$$\exp(f.\theta) = (KC) \quad (2.38)$$

Tablo 4.3 Farklı sıcaklıklarda TP içeren ortamlarda hesaplanan korelasyon katsayısı değerleri

T(°C)	R ²			
	Langmuir	Temkin	Frumkin	Freundlich
25	0,4169	0,0768	0,2448	0,2752
40	0,9949	0,6714	0,8414	0,6266
60	0,9980	0,6398	0,8458	0,5992
80	0,9833	0,0288	0,2843	0,0892

Tablo 4.3 de verilen korelasyon katsayı değerlerine bakıldığında, genel olarak tüm sıcaklıklarda 1 değerine en yakın değerlerin Langmuir eşitliğinden çıktığı belirlenmiştir. Yapılan bu çalışmalara göre TP ilaveli çözeltilerde adsorplanma mekanizmalarının Langmuir adsorplanma izotermine uyduğu saptanmıştır ve en yüksek korelasyon katsayı değerinin tespit edildiği 60 °C için Langmuir adsorplanma izoterm eğrisi Şekil 4.4 de verilmiştir. Langmuir adsorplanma izotermine göre monolayer bir adsorplanma söz konusudur ve daha çok kimyasal adsorplanmadan bahsedilir (Abdullah, Chiang ve Nadeema, 2009). Bu bilgiler ışığında bir önceki bölümde TP içeren ortamlar için bulunan termodinamik ve kinetik veriler ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.4 60°C de TP içeren ortamlar için elde edilen Langmuir adsorplanma izoterm eğrisi

İzotermelerin belirlenmesi ile ilgili eğrilerden elde edilen K, adsorplanma-desorplanma katsayısı kullanılarak adsorplanma izotermi ve türleri bölümünde bahsedilen eşitlik (2.33) yardımıyla ΔG_{ads} , adsorplanma serbest enerjisi hesaplanabilir. Langmuir izoterm eğrisi çizildiğinde eğrinin Y eksenini kestiği nokta K sabitini vermekte ve K'nın birimi Y eksenini biriminden dolayı L/g olarak bulunmaktadır. (2.33) eşitliğinde verilen 55,5 ise 1 litredeki suyun mol miktarıdır yani suyun molaritesini vermektedir. Ancak formülde K ile 55,5 in çarpılmasında birimler farklı olduğu için birbirini götürmez ve böyle bir çarpmanın yapılması uygun değildir. Yapılan bazı çalışmalarda konsantrasyon olarak g/L alınmış olmasına rağmen molekül ağırlığı bilinen bir koruyucu kullanıldığı için g/L biriminden molariteye geçmek mümkündür. Ancak bitki özütleri gibi ya da bu çalışmada kullanılan nitrit esaslı inhibitörler gibi molekül ağırlığının belirlenemediği durumlarda g/L biriminden molariteye geçmek mümkün değildir dolayısıyla ΔG_{ads} nin hesaplanması doğru değildir. Bu bağlamda TP içeren ortam için ΔG_{ads} bulunamamıştır (Lebrini, Robert, Lecante ve Roos, 2011; Satapathy ve diğer., 2009).

$$\Delta G_{ads} = -RT(K \times 55.5) \quad (2.33)$$

4.2 İmalat Çeliğinin HP İçeren Zayıf Asidik Ortamlardaki Korozyon Davranışları

4.2.1 Korozyon Parametrelerinin Çıkarılması

Tafel ekstrapolasyonundan 25, 40, 60 ve 80 °C de farklı HP konsantrasyonlarında elde edilen elektrokimyasal parametreler Tablo 4.4 de toplu halde verilmiştir. Tablo 4.4 incelenip Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 dan görüldüğü üzere 25 °C hariç tüm sıcaklıklarda, ilave edilen bazı HP konsantrasyonlarında çok önemli olmamakla birlikte koruyucu etkinliğinde artışlar gözlenmiştir ve en yüksek koruyucu etkinliği Şekil 4.6 dan görüleceği gibi 40 °C de 20 ppm HP ilavesinde %63 olarak belirlenmiştir. 25 °C de HP ilavesi koruma sağlamadığı gibi korozyon akım yoğunluklarında koruyucusuz duruma göre artışlar meydana getirmiştir. OCP, açık devre potansiyelleri ve E_{kor} , korozyon potansiyelleri arasında anlamlı bir değişim trendi gözlenmemiştir İnhibitörsüz duruma göre potansiyel değerleri bazı konsantrasyonlarda pozitif yönde değişirken bazıları için ise değişim negatif yönde olmuştur. Elde edilen bu sonuçlar sarı kantaronun, diğer bitki ekstraktları ile yapılan benzer çalışmalarda olduğu gibi karışık tip koruyucu olduğunu işaret etmektedir (Döner, Solmaz, Özcan ve Kardaş, 2011; Kelly, Scully, Shoesmith ve Buchheit, 2003). Genel olarak söylemek gerekirse sarı kantaron ilavesi ile yapılan deneyler sonucu elde edilen koruyuculuk değerleri beklenenin altında seyretmiştir. Bunun sebebinin ise ortam koşullarından (pH ve çözelti karakteri) kaynaklandığı öngörülmektedir. Sarı kantaronla yapılan benzer bir çalışmada (Süvari, 2007) HP, farklı pH lardaki (4, 6, 8) 0,5 M Na_2SO_4 ortamında elektrokimyasal deneylere tabi tutularak koruyucu özellikleri incelenmiştir. HP pH= 4 olduğu koşullarda korozyon akım yoğunluğunu arttırarak polarizasyon direncini düşürürken, pH= 6 olduğu durumlarda çok iyi bir koruyucu etkinliği göstermiştir. pH= 8 de ise HP orta düzey bir koruyuculuk özelliğine sahiptir. Bu bağlamda HP nin koruyuculuğunun pH a bağımlı olarak meydana geldiği anlaşılmaktadır. Bunun sebebinin ise HP nin ihtiva ettiği halka uçlarında altı tane OH grubu, iki tane oksijen atomu, iki tane metil grubu içeren büyük bir molekül olan hiperisinin metal yüzeyine tutunabilmesiyle ilgili olduğu ifade edilmiştir. Fakat molekülün büyük olması onun metal yüzeyine

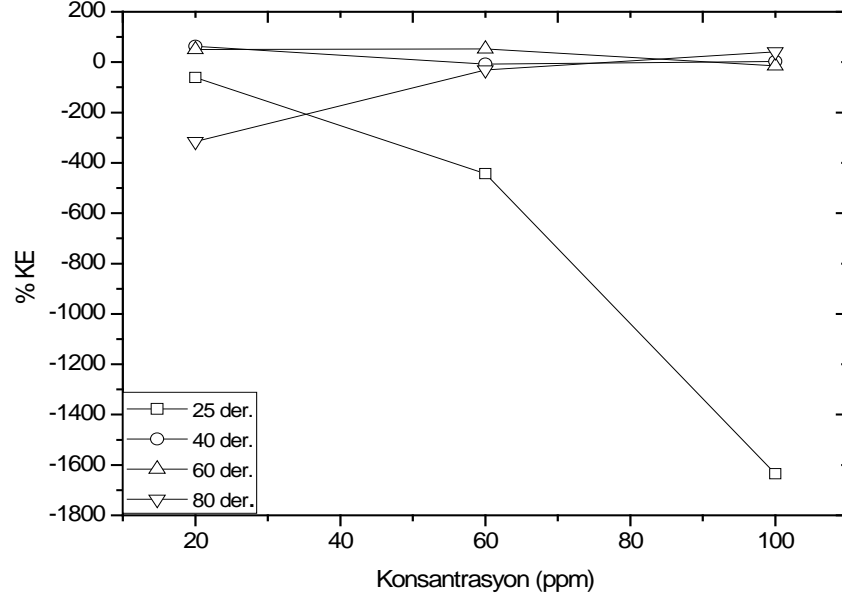
tutunmasında metale tam olarak adsorbe olamamasına ve metalle hiperisin molekülü arasında boşluk kalmasına neden olduğu ve pH= 4 de çözeltide bulunan hidrojen iyonları bu boşluktan metal yüzeyine ulaşarak korozyonu devam ettirdiği vurgulanmıştır. Diğer taraftan yüzey yüklü olup, sıfır yük potansiyelinin dışındaki bir değer (pozitif veya negatif) olduğu için iyonların adsorplanması öncelikli olduğundan bitki ekstresindeki molekül yapılı mevcut etken maddelerin adsorplanmasında güçlük yaşandığı öngörülen düşünceler arasındadır.

Tablo 4.4 Farklı sıcaklıklarda 0,25M K₂SO₄ + 10⁻⁴ M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 0-100 ppm HP ilaveli şartlarda imalat çeliğinin elektrokimyasal parametreleri

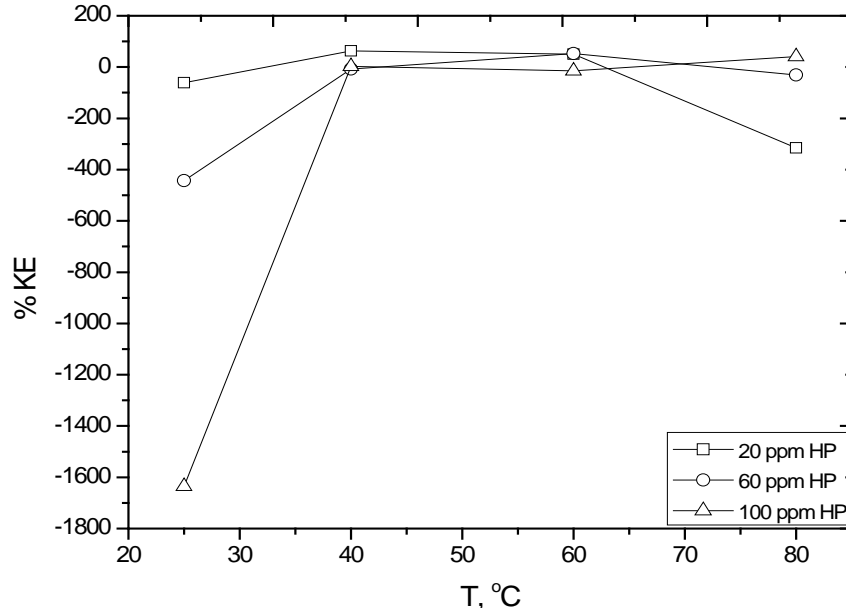
T(°C)	Concentration of HP (ppm)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	E_{kor} (mV)	OCP (mV)	$i_{kor} \times 10^{-4}$ (mA/cm ²)	Rp (Ω cm ²)	%KE
25	0	6,55	7,65	-772	-771	2,00	7661,10	---
	20	7,50	9,20	-778	-776	3,22	5571,63	-61,00
	60	10,40	10,75	-764	-771	10,85	2115,20	-442,50
	100	15,80	23,60	-769	-776	34,70	1184,14	-1635,00
40	0	16,97	28,80	-782	-777	40,90	1133,64	---
	20	9,60	11,70	-774	-771	15,00	1526,00	63,30
	60	14,70	19,60	-775	-768	44,30	823,34	-8,31
	100	16,20	29,45	-779	-778	40,00	1134,50	2,20
60	0	11,60	15,50	787	-783	35,90	802,47	---
	20	9,90	13,25	-797	-796	18,05	1363,10	49,72
	60	8,90	11,20	-770	-769	17,20	1251,74	52,10
	100	11,75	12,75	-790	-784	41,20	644,41	-14,76
80	0	13,35	16,10	-797	-795	94,00	337,13	---
	20	29,60	139,30	-795	-794	390,50	271,45	-315,43
	60	19,85	27,00	-795	-794	123,00	403,85	-30,85
	100	18,15	20,10	-786	-784	55,40	747,54	41,06

Tablo 4.1 de verilen TP inhibitörü ile karşılaştırıldığında HP nin koruyuculuğu daha düşük seviyelerde kalmış aynı zamanda korozyon hızlanmıştır. Bu değerler göz önüne alındığında ve daha önceki çalışmalar incelendiğinde bazı inorganik/inorganik, organik/organik inhibitör karışımlarının aralarında bir sinerji oluşturarak korozyon akımını daha da aşağılara çektiği görülmüştür (Büyüksağış ve Kargioğlu, 2008; Seifzadeh ve Ashassi-Sorkhabi, 2008). Bu kapsamda her bir sıcaklık değeri için TP nin orta düzeyde koruyucu etkinliği gösterdiği konsantrasyonlar alınarak bunun içerisinde 20-100 ppm arasında değişen miktarlarda

HP ilave edilerek bir koruyucu karışım elde edilmiş ve aralarında sinerji durumunun olup, olmadığı incelenmiştir. TP ve HP nin birlikteliğinde göstermiş oldukları korozyon davranışları ve elde edilen parametreler Bölüm 4.3 te verilmiştir.



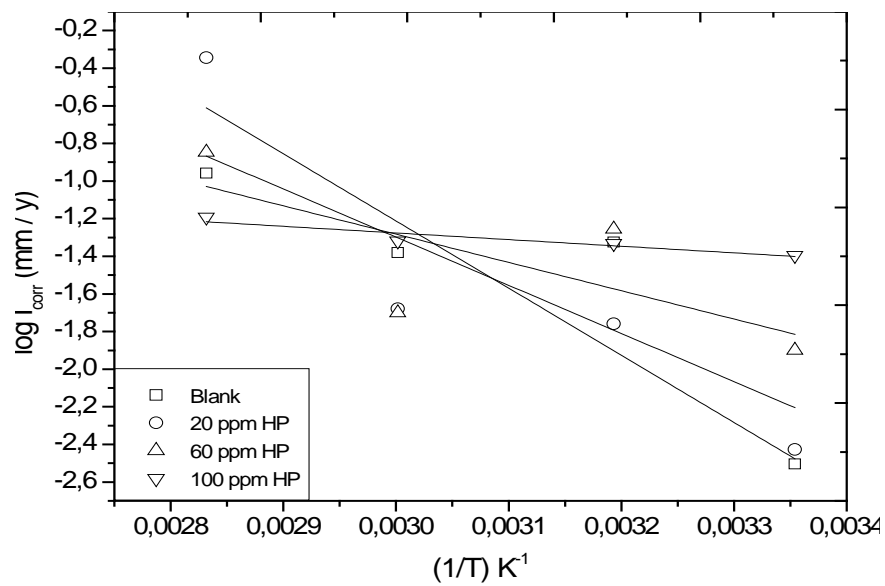
Şekil 4.5 HP nin %KE değerlerinin konsantrasyona bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.6 HP nin %KE değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

4.2.2 Kinetik ve Termodinamik Verilerin Hesaplanması

Termodinamik ve kinetik modelleme kısmında ifade edilen şekliyle eşitlikler (2.30) ve (2.31) kullanılarak kinetik veriler görünür aktivasyon enerjisi (E_a) ve Arrhenius ön üssel katsayısı (k) Şekil 4.7 de verilen Arrhenius eğrileri yardımıyla, yine (2.30) ve (2.32) eşitlikleri kullanılarak elde edilen eğrilerden termodinamik parametrelerden aktivasyon entalpisi (ΔH_a°) ve aktivasyon entropisi (ΔS_a°) hesaplanmış elde edilen değerler Tablo 4.5 de verilmiştir.



Şekil 4.7 0-100 ppm HP ilaveli durumlardaki Arrhenius eğrileri.

Tablo 4.5 Değişen konsantrasyonlarda HP ilavesi ile hesaplanan kinetik ve termodinamik parametreler

Kinetik ve Termodinamik Parametreler					
İnhibitör Tipi	C (ppm)	$10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.25 \text{ M K}_2\text{SO}_4$			
		k	E_a (kJ mol^{-1})	ΔH° (kJ mol^{-1})	ΔS° ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
	0	27×10^5	49	46	-0,13
HP	20	3195.00	68	66	-0,07
	60	1704.00	29	26	-0,19
	100	0.60	7	4	-0,26

Tablo 4.5 de verilen E_a değerlerine bakıldığında inhibitörsüz duruma göre artan HP ilavesi ile aktivasyon enerjisi değerlerinde önce bir artma (20 ppm) sonrasında

ise 60 ve 100 ppm de azalmanın meydana geldiği görülmektedir. Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere ilk etapta düşük HP miktarlarında korozyon güçleşerek metal iyon salınımının yeterli düzeyde olmadığı dolayısıyla yüzeyde kuvvetli bağların oluşmadığı daha çok fiziksel bir adsorplanmanın gündeme geldiği söylenebilir. Bununla beraber çözeltideki HP, 20 ppm in üzerine çıkarıldığında metal yüzeyindeki çözünme artacaktır ve metalden çözünen iyonlarla bitki özütündeki moleküller daha güçlü bağlanarak kimyasal adsorplanma olasılığını arttıracaktır (Tang, Mu ve Liu, 2003). Bitki ekstrelerinde, elektron yoğunluğu yüksek olan ve bünyesinde S, N, O gibi donör atomları bulunduran fonksiyonel gruplar yer almaktadır. Sözü edilen atomlar oldukça elektronegatif olup metallerin d orbitallerindeki boş elektron yörüngeleriyle etkileşime girerek elektron paylaşımı gerçekleştirirler ve bu şekilde koordine kovalent bağ oluşturarak güçlü bir adsorplanma yani kimyasal adsorplanma oluştururlar (Torres ve diğer. 2011). Fiziksel adsorplanmada ise bitki ekstrelerinde bulunan π elektronlarının yaratmış olduğu elektrostatik bir etki ile beraber zayıf bir bağ meydana gelmektedir. Fiziksel ve kimyasal adsorplanmanın beraber görüldüğü HP için koruma mekanizması 20 ppm değerlerinde ekzotermik iken, 60 ve 100 ppm değerinde ise koruma endotermik proses doğrultusunda meydana gelmektedir, dolayısıyla sıcaklık arttıkça 100 ppm HP konsantrasyonunda (60 °C hariç) ve 60 ppm HP konsantrasyonlarında (80 °C hariç) koruyucunun inhibasyon etkinliği artış gösterirken, 20 ppm için 40 °C de iyi bir inhibasyon etkinliği gözlenirken, sıcaklık artışıyla birlikte koruyuculuk kademeli olarak düşmüştür. Bu durum Tablo 4.4 de HP ilavesinde elde edilen korozyon parametrelerini içeren tabloya bakıldığında sistematik olmasa da i_{kor} daki artış ve %KE değerlerindeki düşüşten açıkça görülebilmektedir.

Tablo 4.5 deki HP ilaveleri sonucunda hesaplanan korozyon aktivasyon entalpisi değerleri incelendiğinde tüm değerlerin pozitif olduğu görülmektedir. Böyle bir korozyon sisteminde mevcut olan inhibitör molekülleri endotermik bir proses doğrultusunda adsorplanmalarını gerçekleştirirler. Dolayısıyla sıcaklık arttıkça inhibasyon gelişecektir ve inhibitörlerin koruma mekanizması kimyasal adsorplanma şeklinde kendisini gösterecektir. Termodinamiksel bir diğer parametre olan korozyon aktivasyon entropisi yine Tablo 4.5 incelendiğinde tek başına HP ilavesinde ΔS_a^0

negatif değerler almıştır ve bu durum inhibitör moleküllerinin çözelti içerisinde rahat bir şekilde hareket etmesiyle düzenli ve kararlı bir adsorpsiyonun oluşacağı anlamına gelmektedir. Aynı zamanda elde edilen aktivasyon entropilerinin mutlak değerce karşılıkları inhibitörsüz duruma göre HP varlığında önce bir azalış, ardından artış göstermiş olup endotermik prosesi desteklemektedir (Revie ve Uhlig, 2008). Sonuç olarak HP ile ilgili kinetik ve termodinamik parametreler ile Tafel extrapolasyon deneylerinden elde edilen korozyon parametreleri birbirlerini destekleyici sonuçlar ortaya koymuştur.

4.2.3 Adsorplanma İzotermlerinin Belirlenmesi

HP ilaveli durumlarda 20, 60 ve 100 ppm olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda deneyler yapılmıştır. Tablo 4.4 e bakılıp yüzey kaplanma değerleri ($\theta = \frac{\% KE}{100}$) hesaplandığında bazı konsantrasyon değerlerinde bu değer negatif olduğu görülmektedir, dolayısıyla izoterm eğrilerinde 2 nokta veya 1 nokta elde edilebildiği için HP içeren ortamlarda adsorplanma izotermelerini incelemek mümkün olmamıştır.

4.3 İmalat Çeliğinin TP+HP İçeren Zayıf Asidik Ortamlardaki Korozyon Davranışları

4.3.1 Korozyon Parametrelerinin Çıkarılması

Tablo 4.6 da TP ve HP koruyucularının tek başlarına ilave edilmesiyle ve bunların karışımları durumunda elde edilen korozyon parametreleri verilmiştir. Aynı zamanda bu tabloya, diğer tablolardan farklı olarak koruyucu karışımlar arasındaki sinerjik koruma durumunu ifade eden sinerji parametresi ilave edilmiştir. Eşitlik 4.1 de verilen sinerji parametresi olarak ifade edilen değer farklı konsantrasyonlardaki koruyucu karışımlar için hesaplanarak elde edilen sinerji durumunun ispatı olarak değerlendirilmektedir.

$$S_{\theta} = \frac{1 - \theta_1 - \theta_2 + \theta_1 \theta_2}{1 - \theta_{1+2}} \quad (4.1)$$

θ ; yüzey kaplanma kesri (%KE/100), θ_1 ; TP nin yüzey kaplanma kesri, θ_2 ; HP nin yüzey kaplanma kesri, θ_{1+2} ; TP ve HP karışımının oluşturduğu yüzey kaplanma kesri. Bu hesaplama göre sinerji durumundan bahsedebilmek için sinerji parametresi 1 den büyük olmalıdır ($S_\theta > 1$), aksi durumda ise sinerji durumu gerçekleşmemiş demektir.

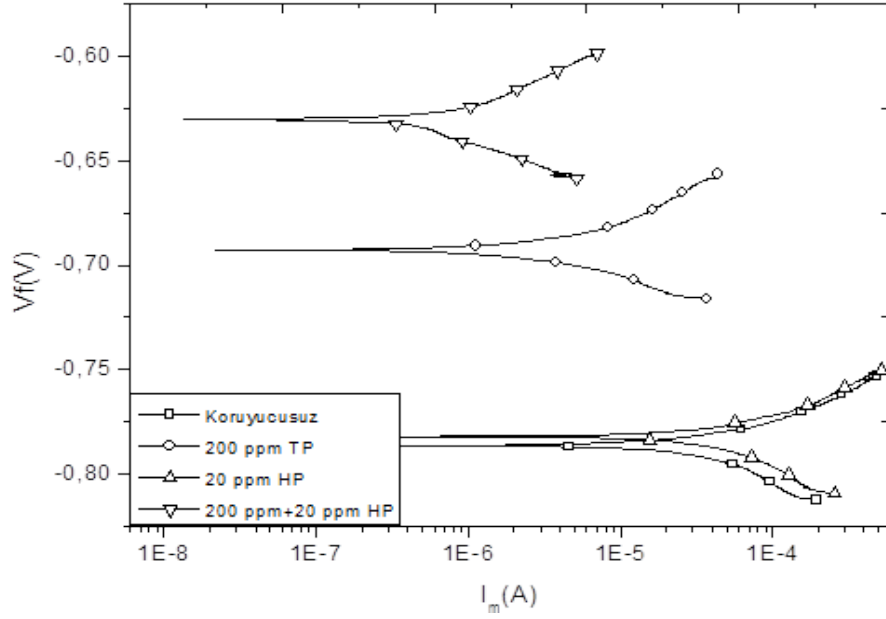
Tablo 4.6 İmalat çeliğinin farklı sıcaklıklarda 0,25M K₂SO₄+10⁻⁴ M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde farklı konsantrasyonlarda TP +HP karışımlarının ilavesi ile elde edilen elektrokimyasal parametreler

T(°C)	[C] _{inh.} (ppm)	Ba (mV/dec)	Bc (mV/dec)	OCP (mV)	i _{kor} x10 ⁻⁴ (mA/cm ²)	Rp (Ω cm ²)	%KE	S _θ
25	Blank +	6,55	7,65	-771	2,00	7661,10	
	[1000] TP*	20,00	12,55	-494	1,63	33483,00	18,50	
	20 HP	7,50	9,20	-776	3,22	5571,63	-61,00	
	60 HP	10,40	10,75	-758	10,85	2115,20	-442,50	
	100 HP	15,80	23,60	-766	34,70	1184,14	-1635,00	
	1000 TP+20 HP	15,00	11,70	-463	2,75	10378,61	-37,50	0
	1000 TP+60 HP	11,40	8,00	-491	8,60	2373,00	-330,00	0
	1000 TP+100 HP	15,10	12,80	-481	1,49	20134,22	25,50	1.09
40	Blank +	16,97	28,80	-777	40,90	1133,64	
	[400] TP*	10,25	9,20	-615	3,76	5598,99	90,80	
	20 HP	9,60	11,70	-771	15,00	1526,00	63,30	
	60 HP	14,70	19,60	-769	44,30	823,34	-8,31	
	100 HP	16,20	29,45	-779	40,00	1134,50	2,20	
	400 TP+20 HP	5,40	6,10	-631	0,31	40778,55	99,20	4.22
	400 TP+60 HP	8,90	8,70	-615	0,47	41081,82	98,80	7.66
	400 TP+100 HP	6,60	5,90	-565	0,68	19892,21	98,30	5.30
60	Blank +	11,60	15,50	-783	35,90	802,47	
	[600] TP*	9,75	9,50	-640	3,17	6590,89	91,10	
	20 HP	9,90	13,25	-795	18,05	1363,10	49,70	
	60 HP	8,90	11,20	-769	17,20	1251,74	52,10	
	100 HP	11,75	12,75	-784	41,20	644,48	-14,76	
	600 TP+20 HP	5,30	5,50	-637	0,12	96858,01	99,60	11.19
	600 TP+60 HP	6,35	6,15	-636	0,21	65853,30	99,40	7.20
	600 TP+100 HP	6,15	5,45	-601	0,04	322530,10	99,80	44.50
80	Blank +	13,35	16,10	-795	94,00	337,13	
	[200] TP*	12,25	13,20	-696	10,30	2678,50	89,00	
	20 HP	29,60	139,30	-794	390,50	271,45	-315,43	
	60 HP	19,85	27,00	-794	123,00	403,85	-30,85	
	100 HP	18,15	20,10	784	55,40	747,54	41,06	
	200 TP+20 HP	6,30	5,60	-674	0,059	218190,00	99,90	110.00
	200 TP+60 HP	12,00	10,70	-691	3,51	6997,00	96,20	2.75
	200 TP+100 HP	5,85	5,65	-651	0,30	41878,99	99,60	16.27

Elde edilen korozyon parametrelerine bakıldığında organik yapılı HP bitki ekstresi bulunduğu çözeltilerin OCP değerine çok büyük bir etki yapmayıp tek başına ilave edildiğinde tampon çözeltilerin, TP ile karıştırıldığında ise baskın konumda olan TP nin OCP değerine yakın değerler ölçüldüğü görülmüştür. Ancak tek başına ilavesi durumunda pasif konumda olan HP, TP ile karıştırıldığında potansiyelin daha pozitif değerlere ötelenmesini sağlayarak önemli bir ayrıntı oluşturmuştur. 25 °C de 1000 ppm TP inhibitörüne 20 ve 60 ppm HP ilavesi durumunda korozyon akım yoğunluğu artarken, 100 ppm HP ilavesi ile korozyon akım yoğunluğunda çok az bir düşüş gözlenmiştir. Sıcaklığın artırılmasıyla birlikte karışımların korozyon akım yoğunluğunda yaklaşık 100 kat kadar düşme gözlenirken koruyucu etkinlikleri % 99 mertebelerine yükselmiştir. En yüksek koruyucu etkinliği 80 °C de 200 ppm TP+ 20 ppm HP sinerjik koruyucu karışım ilavesinde %99,90 olarak belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan en düşük TP konsantrasyonunu ifade eden ve 80°C de orta düzey koruculuk sağlayan 200 ppm TP, deneysel çalışmalarda kullanılan en düşük HP konsantrasyonu olan 20 ppm HP ile takviye edilerek sinerjik koruma etkisi ile birlikte Şekil 4.8 de verilen koruyucusuz, 200 ppm TP, 20 ppm HP ve 200 ppm TP+ 20 ppm HP ilavelerini kapsayan Tafel eğrilerinden de görüldüğü üzere çok yüksek bir koruyuculuk sağlanmıştır. Aynı zamanda bu koruma durumu sinerji parametresinin 110 olarak hesaplanması ile de kanıtlanmıştır.

Tablo 4.6 da, yapılan sinerji çalışmaları için (4.1) eşitliği göz önüne alınarak yüzey kaplanma kesirlerinden (θ) hesaplanan sinerji parametreleri (S_{θ}) de görülmektedir. Sinerji parametrelerine bakıldığında 25 °C de yapılan deneyler haricinde, sıcaklığın artması ile birlikte sinerji parametresi 1 den oldukça büyük çıkmıştır. Dolayısıyla TP ve HP nin artan sıcaklıkla birlikte aralarında bir sinerjinin yani birlikte kullanılmalarının tek başlarına kullanılmalarından çok daha faydalı olduğu durumu bu şekilde desteklenmiştir.



Şekil 4.8 80 °C de koruyucusuz, 200 ppm TP, 20 ppm HP ve 200 ppm TP + 20 ppm HP ilavelerini kapsayan Tafel eğrileri.

TP ve HP nin karışım halinde sağlamış oldukları sinerjik koruma durumunda söz konusu olan koruma mekanizmaları hakkında çeşitli varsayımlara ve yorumlara ulaşılabilmektedir. TP, çelik malzemenin oksitlenerek pasifleşmesinde katalizör görevini üstlenmekteyken, organik esaslı HP bitki ekstresi metal yüzeyinin yük durumuna bağlı olarak adsorplanma ile metal yüzeyini kapatarak koruma sağlayacağı fikrini gündeme getirmektedir. Bu bağlamda TP, sıfır yük potansiyelini pozitif yöne öteleyerek NO_2^- ve O^{2-} iyonlarının metal yüzeyine adsorplanmasını teşvik edecektir. Bu arada yüzeyin pozitif yükü adsorplanan bu negatif yüklü iyonlar yardımıyla sıfır yük potansiyeli civarına çekilerek moleküler yapılı olan HP bitki ekstresinin yüzeye adsorpsiyonunu kolaylaştıracaktır. Bir başka varsayımda ise bölüm 2.3.4 de bahsedilen halojen iyonlarının bitki ekstresi moleküllerinin koruyuculuğu üzerindeki sinerji etkisinin üzerinde durulmaktadır. Buradan yola çıkılarak çözelti içerisinde yer alan NO_2^- iyonları köprü görevi üstlenerek, HP bitki ekstresi moleküllerinin metal yüzeyine taşınmasında ve adsorpsiyonun daha kolay bir hal almasına yardımcı olacağı düşünülmektedir. Sonuç olarak metalin korozyondan korunmasında hem TP nin hem de HP nin koruma mekanizmasının birlikte etkimesiyle korumanın bu şekilde arttığı öngörülmektedir.

4.3.2 Kinetik ve Termodinamik Verilerin Hesaplanması

TP + HP sinerji karışımlarının Tafel ekstrapolasyon deneyleri 25, 40, 60 ve 80 °C için farklı kompozisyonlarda yapıldığı için kinetik veriler görünür aktivasyon enerjisi (E_a) ve Arrhenius ön üssel katsayısı (k), termodinamik veriler olan aktivasyon entalpisi (ΔH_a°) ve aktivasyon entropisi (ΔS_a°) bu sebepten dolayı hesaplanamamıştır. Bunun için imalat çeliğinin farklı sıcaklıklar için aynı konsantrasyondaki TP + HP sinerjik koruyucu karışımını içeren zayıf asidik ortamdaki korozyon hızlarının bilinmesi gerekir.

4.3.3 Adsorplanma İzotermelerinin Belirlenmesi

Bölüm 2.3.6 da eşitlik (2.35), (2.36), (2.37) ve (2.38) kullanılarak adsorplanma izotermelerinin nasıl çıkarıldığı belirtilmiştir. Tablo 4.6 ya bakılıp $\theta = \left(\frac{\% KE}{100}\right)$ değerleri hesaplandığında 25 °C için bu değerlerin 1000 ppm TP+100 ppm HP karışımı hariç negatif olduğu görülmektedir. Dolayısıyla adsorplanma izotermeleri 40, 60 ve 80 °C için bulunmuştur.

Buradan yola çıkarak verilen Langmuir, Freundlich, Frumkin, ve Temkin izoterm denklemleri kullanılıp doğru yakıştırma yöntemi ile gerekli eğriler çizilerek bulunan (R^2), korelasyon kat sayısı değerleri Tablo 4.7 de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde çalışılan 3 ayrı sıcaklıkta farklı karışım oranlarının 1 e en yakın korelasyon katsayısı Langmuir izotermine bulunmuş ve adsorplanmanın bu izoterme uyduğu kabul edilmiştir.

$$\theta/(1-\theta)=KC \quad (2.35)$$

$$\theta=KC^n \quad (2.36)$$

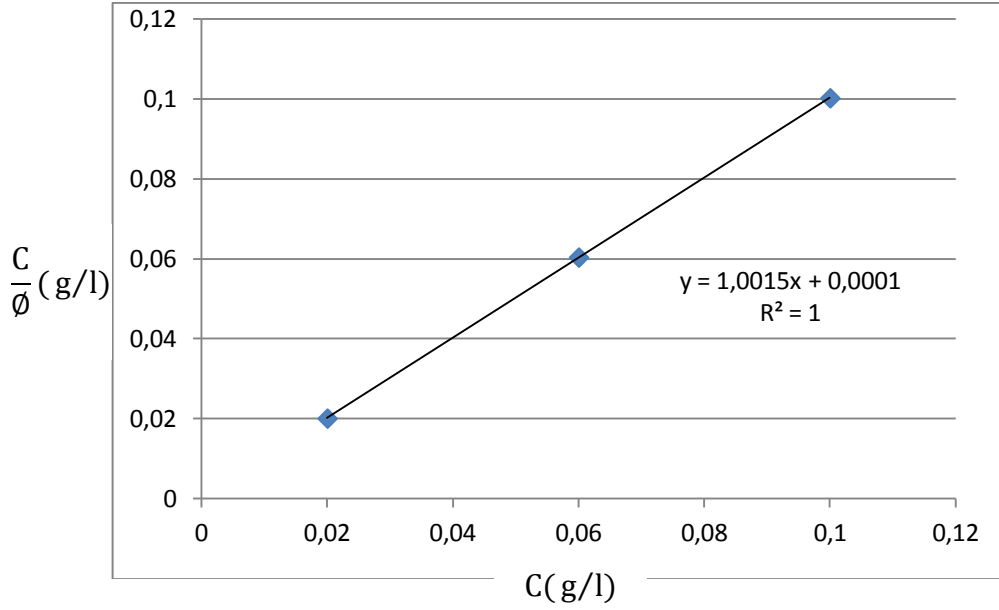
$$\theta/(1-\theta)=KC^{-2a\theta} \quad (2.37)$$

$$\exp(f.\theta) = (KC) \quad (2.38)$$

Tablo 4.7 Farklı sıcaklıklarda TP+HP içeren ortamlarda hesaplanan korelasyon katsayı değerleri

T(°C)	Sistem/Konsantrasyon	R ²			
		Temkin	Frumkin	Freundlich	Langmuir
40	400 ppm TP+20 ppm HP	0,9191	0,9472	0,9175	0,9999
	400 ppm TP+60 ppm HP				
	400 ppm TP+100ppm HP				
60	600 ppm TP+20 ppm HP	0,0878	0,4854	0,0889	1,0000
	600 ppm TP+60 ppm HP				
	600 ppm TP+100ppm HP				
80	200 ppm TP+20 ppm HP	0,0835	0,689	0,07	0,999
	200 ppm TP+60 ppm HP				
	200 ppm TP+100ppm HP				

Tablo 4.7 de 40, 60 ve 80 °C için verilen korelasyon katsayı değerlerine bakıldığında genel olarak tüm sıcaklıklarda 1 değerine en yakın değerlerin Langmuir eşitliğinden çıktığı belirlenmiştir. Yapılan bu çalışmalara göre TP+ HP ilaveli çözeltilerde adsorplanma mekanizmalarının Langmuir adsorplanma izotermine uyduğu saptanmıştır. En yüksek korelasyon katsayı değerinin (bir) tespit edildiği 60 °C için Langmuir adsorplanma izoterm eğrisi Şekil 4.9 da verilmiştir. Langmuir adsorplanma izotermine göre tek katmanlı bir adsorplanma söz konusudur ve daha çok kimyasal adsorplanmadan bahsedilir. Ayrıca Langmuir adsorplanma izotermi şu kabullere göre çıkmıştır; (i) moleküller lokalize bölgeler şeklinde adsorplanırlar, (ii) her bölgede bir adsorplanma vardır, (iii) yüzeyinde aktif merkezler tarafından tutulduğunu ve oluşan filmin monomoleküler olduğu kabul edilir (Abdullaha, Chiang ve Nadeema, 2009).



Şekil 4.9 60°C de TP+HP içeren ortamlar için elde edilen Langmuir adsorplanma izoterm eğrisi.

K'nın birimi Y ekseninin biriminden dolayı L/g olarak bulunup, sinerjik koruma davranışları incelenen TP + HP karışımı için bilinen bir molekül ağırlığı olmadığı için birimler birbirini götürmemiştir. Dolayısıyla sinerjik karışım durumu için de ΔG_{ads} 'nin hesaplanması mümkün olmamıştır (Lebrini ve diğer., 2010; Satapathy ve diğer., 2009).

$$\Delta G_{ads} = -RT(K \times 55.5) \quad (2.33)$$

4.4 İmalat Çeliğinin TP, HP ve TP+HP İçeren Zayıf Asidik Ortamlardaki Tafel Ekstrapolasyon Deneyleri Sonrası Yüzey Görüntülerinin İncelenmesi

Farklı koruyucu şartlarında olmak üzere tüm deney sıcaklıkları için yapılan Tafel ekstrapolasyon deneyleri sonrasında numunelerin yüzey görüntüleri incelenmiş, Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 de örnek olması bakımından sadece 40 °C de yapılan deney sonrası yüzey görüntülerine yer verilmiştir. Aynı zamanda korozyonun meydana getirmiş olduğu değişimi net bir şekilde değerlendirebilmek için imalat çeliğinin deney öncesi yüzey görüntüsü Şekil 4.10 da verilmiştir.

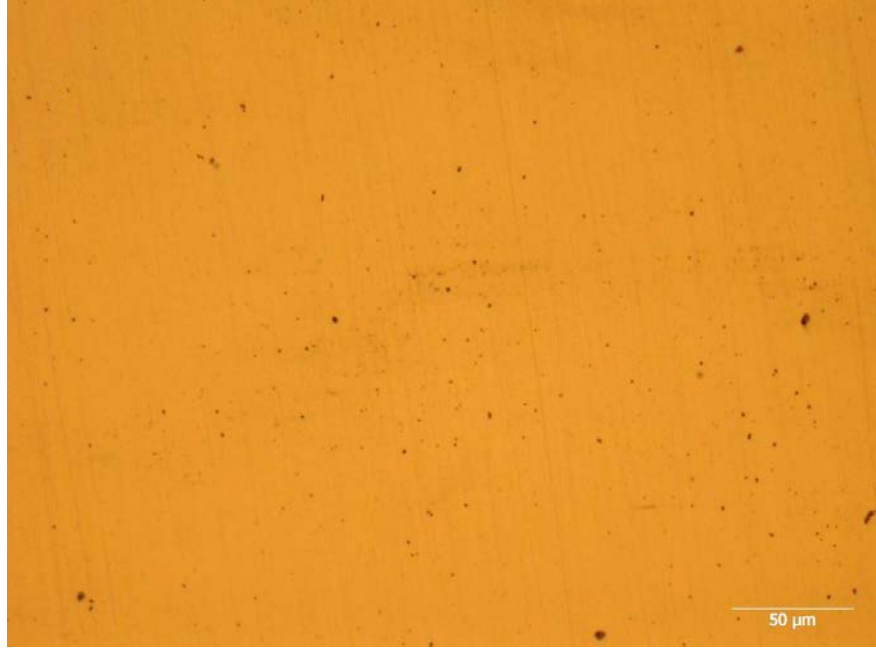
Koruyucu ilavesiz durumda yapılan Tafel ekstrapolasyon deneyi sonrasında numunenin Şekil 4.11 de verilen yüzey görüntüsüne bakıldığında genel korozyonun söz konusu olduğu, aynı zamanda meydana gelen korozyonun şiddetinden dolayı yüzey görüntüsünden tane sınırlarının seçilebildiği anlaşılmıştır.

400 ppm TP ilaveli ana çözelti içerisinde yapılan Tafel ekstrapolasyon deneyi sonrasındaki yüzey görüntüsü ise Şekil 4.12 verilmiştir. Elde edilen morfolojiden genel korozyonun söz konusu olmayıp, boyut olarak büyük ve derin az sayıdaki bölgesel yani çukurcuk korozyonunun meydana geldiği anlaşılmıştır. Bununla birlikte geri kalan numune yüzeyinde çok fazla korozyon etkisi görülmeyip koruma sağlanmıştır. Bölüm 4.1.1 deki TP ile ilgili korozyon parametrelerine bakıldığında 40 °C de TP nin etkin bir koruma sağladığı % 90 mertebelerindeki koruyucu etkinliği ile görülmektedir. Ancak yüzey morfolojisinde derin ve büyük çukurcuklara rastlanması, ana çözelti içerisinde bulunan ve Bölüm 2.3.2.1 de zararlı etkileri belirtilen SO_4^{2-} iyonunu akıllara getirmiştir.

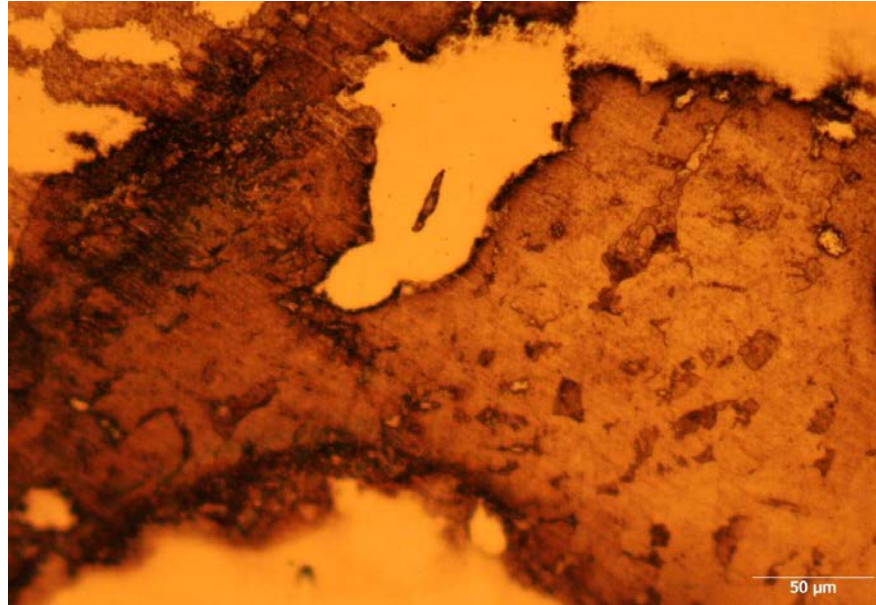
60 ppm HP ilaveli ana çözelti içerisinde yapılan Tafel ekstrapolasyon deneyi sonrasındaki Şekil 4.13 de verilen yüzey görüntüsü incelendiğinde koruyucu ilavesiz duruma benzer bir morfoloji gözlenmiş olup hem genel korozyon, hem de boyut olarak küçük ve derin olmayan çukurcuk korozyonu tespit edilmiştir. Aynı zamanda meydana gelen korozyonun şiddetinden dolayı tane sınırları seçilebilmektedir.

400 ppm TP + 60 ppm HP karışımının ilave edildiği ana çözeltide yapılan Tafel ekstrapolasyon deneyi sonrasındaki yüzey görüntüsü Şekil 4.14 de verilmiştir. Yüzey görüntüsü incelendiğinde numune üzerinde çok az bir yüzey tahribi meydana gelmekle birlikte yer yer çok küçük çukurcuklara rastlanmıştır. Bu yüzey morfolojisinden anlaşıldığı üzere koruyuculuk sağlayan, ancak sayısı az da olsa büyük ve derin çukurcuk korozyonuna sebebiyet veren TP ye; tek başına genel korozyona neden olan HP ilave edildiğinde farklı bir karaktere bürünen koruyucular, birlikteyken hem koruyuculuğu üst düzeye çıkarmış aynı zamanda tek başına TP ilavesinde görülen çukurcukların büyüklük ve derinliği yok denecek kadar azalmıştır. Tek başına HP ilavesinde görülen genel korozyon durumu ise tespit edilememiştir.

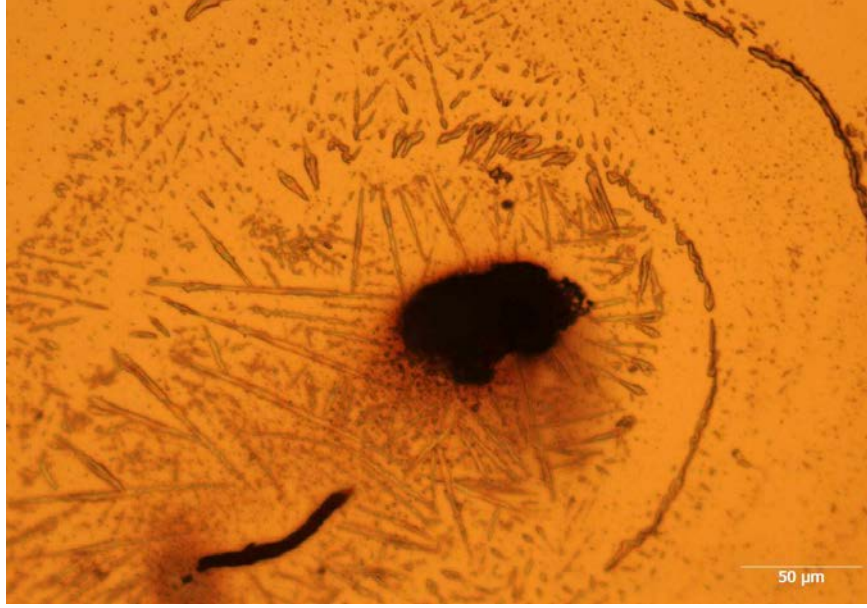
Verilen son yüzey morfolojisinde TP nin başarabildiği ölçüde yüzeyi pasifleyerek koruduğu, HP nin ise TP den kaynaklanan çukurcukları kapatarak aktif bölgelerde korumaya yardımcı olduğu anlaşılmıştır.



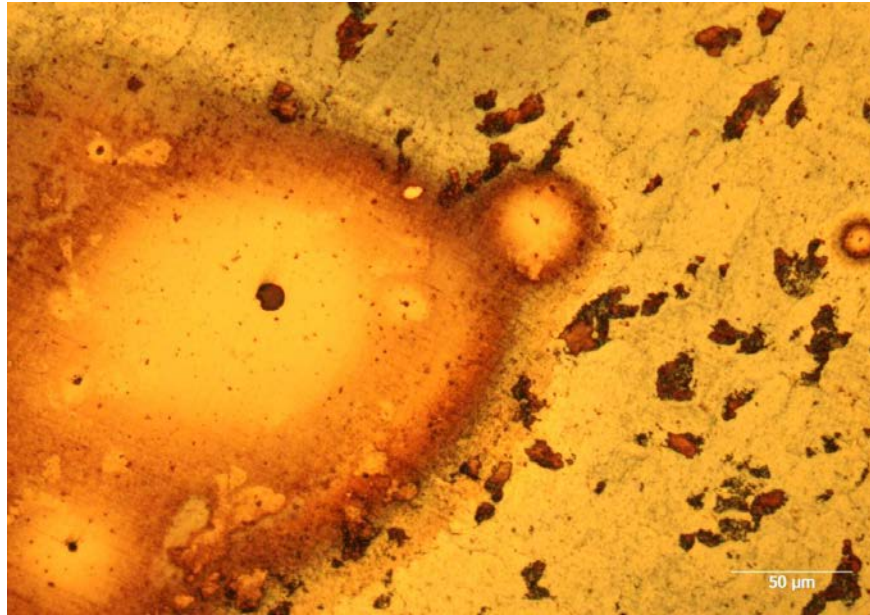
Şekil 4.10 İmalat çeliğinin deney öncesi 20x büyütmedeki yüzey görüntüsü.



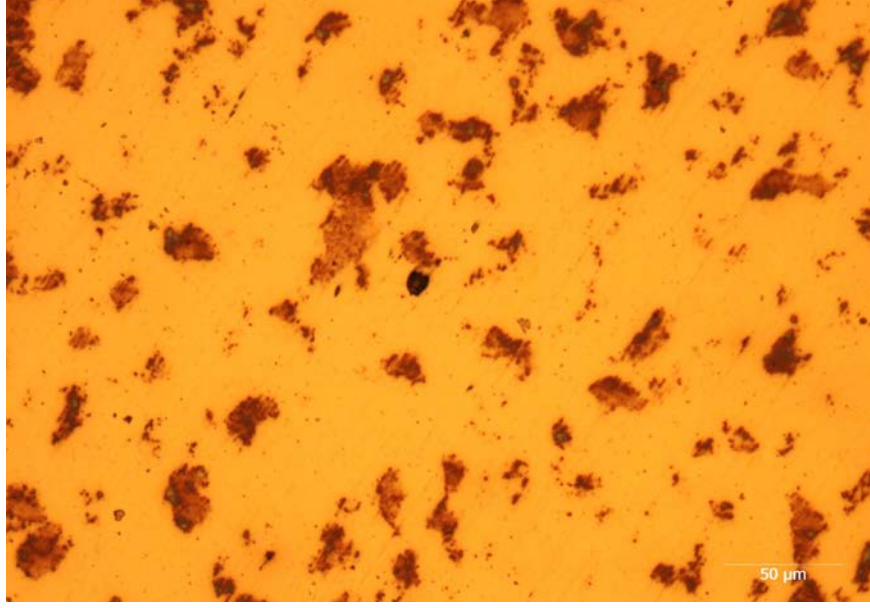
Şekil 4.11 İmalat çeliğinin inhibitör içermeyen zayıf asidik ortamda yapılan deney sonrası 20x büyütmedeki yüzey görüntüsü.



Şekil 4.12 İmalat Çeliğinin 400 ppm TP içeren zayıf asidik ortamda yapılan deney sonrası 20x büyütmedeki yüzey görüntüsü.



Şekil 4.13 İmalat Çeliğinin 60 ppm HP içeren zayıf asidik ortamda yapılan deney sonrası 20x büyütmedeki yüzey görüntüsü.



Şekil 4.14 İmalat Çeliğinin 400 ppm TP+60 ppm HP içeren zayıf asidik ortamda yapılan deney sonrası 20x büyütmedeki yüzey görüntüsü.

BÖLÜM BEŞ

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

İmalat çeliğinin yer aldığı zayıf asidik ortamlarda ($0,25 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4$) TP nin $25 \text{ }^\circ\text{C}$ üzerindeki sıcaklıklarda inhibitör olarak kullanılması uygundur.

TP düşük konsantrasyonlara rağmen yüksek sıcaklıklarda dahi, yüksek inhibisyon etkinliğini sürdürmesi termodinamik-kinetik parametreler ve adsorplanma izotermiyle de ispatlandığı şekliyle endotermik proses doğrultusunda görülen kimyasal adsorplanma ile açıklanmaktadır.

Yüksek üretim maliyeti, çevreye ve insan sağlığına olan olumsuz etkilerinden dolayı TP nin kullanımında sınırlamalar söz konusudur.

İmalat çeliğinin sadece HP içeren $0,25 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ zayıf asidik ortamında kullanılması uygun değildir. Bu koşullarda korozyon hızlı bir şekilde meydana gelecek ve malzeme kaybı üst düzeylerde seyredecektir.

Çoğunlukla asidik ortamlarda korozyona karşı koruyucu olan bitki ekstralarının, TP+HP karışımı ilaveli ana çözeltilerde yapılan Tafel ekstrapolasyon deneyleri sonucunda % 99,9 lara ulaşan koruyucu etkinliği ile bitki ekstralarının alkali ortamlarda da kullanılabilirliğini göstermiştir.

$0,25 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 10^{-4} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ortamında $25 \text{ }^\circ\text{C}$ nin üzerindeki tüm sıcaklıklarda koruyucu olarak kullanılan TP+HP karışımının imalat çeliğinin korozyona uğramadan kullanımı için en iyi şartları sağladığı bulunmuştur.

TP nin koruma için kullanılması gereken miktarı düşürülmesine rağmen, koruyuculuğun HP takviyesi ile çok yüksek seviyelere ulaşması ucuz, çevreci, toksik etkisi bulunmayan yeşil inhibitör reçetelerinin hazırlanması mümkün kılmıştır.

En yüksek koruma durumu, 80 °C sıcaklığında 200 ppm TP+20 ppm HP karışım durumunda % 99,9 luk koruyucu etkinliği ile sağlanmıştır.

Sinerji karışımları her sıcaklık için farklı TP konsantrasyonlarında hazırlandığı için termodinamik ve kinetik veriler hesaplanamamıştır, ancak sıcaklığın artması ile birlikte koruyucu etkinliğinin de oldukça yüksek seviyelere çıkması endotermik proses doğrultusunda meydana gelebilecek bir kimyasal adsorplanmayı öne çıkarmaktadır. Çünkü korozyona karşı yüksek koruyuculuk gösteren sinerji karışımının Langmuir adsorplanma izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak tek katmanlı bir adsorplanma söz konusudur ve daha çok kimyasal adsorplanmadan bahsedilmektedir (Abdullah, Chiang ve Nadeema, 2009).

Yüzey morfolojilerine göre TP+HP karışımını içeren 0,25 M K_2SO_4 + 10^{-4} M H_2SO_4 ortamında imalat çeliğinin daha uzun süreli, korozyona uğramadan kullanımı söz konusudur. Sadece TP içeren ortamlarda derin çukurcukların, sadece HP içeren ortamlarda ise şiddetli genel korozyonun söz konusu olması ileriki süreçler içerisinde kullanılan malzemenin hasarını destekleyici etkiler yaratacaktır.

5.2 Öneriler

Tafel ekstrapolasyon tekniği ile korozyon davranışları belirlenen TP, HP ve sinerjik karışımının ağırlık kaybı ve elektrokimyasal empedans tekniği gibi yöntemler ile de test edilmesi bu çalışmadaki sonuçlarla karşılaştırılması yararlı olur.

İçeriğinde bulundurduğu birçok farklı etken maddeden dolayı HP bitki ekstresinin korozyon davranışları incelenirken koruma mekanizmanın açıklanabilmesinde zorluklarla karşılaşmıştır. Dolayısıyla uzun ve pahalı bir çalışmayı gerektiren HP içerisindeki mevcut her bir etken maddenin nitel ve nicel olarak tespit edilip moleküler yapısı ile birlikte hangi koruyucu kimyasal aileye ait olduğu bulunabilir. Bu sonuçlar ışığında bitki özütleri birbirleri ile kıyaslanarak korozyondan korunma konusundaki işlevleri daha net bir şekilde açıklanabilir.

KAYNAKLAR

- Abdullaha, M.A., Chiangb, L. ve Nadeema, M. (2009). Comparative evaluation of adsorption kinetics and isotherms of a natural product removal by amberlite polymeric adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 146, 370–376.
- Afolabi, A. S. (2007). Synergistic inhibition of Potassium Chromate and Sodium Nitrite on mild steel in chloride and sulphide media. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*. 11,143-154.
- Al-Refaie, A. A., Walton, J., Cottis, R. A. ve Lindsay, R. (2010). Photoelectron spectroscopy study of the inhibition of mild steel corrosion by molybdate and nitrite anions. *Corrosion Science*, 52, 422-428.
- Asefi, D., Arami, M. ve Mahmoodi, N. M. (2011). Non-toxic corrosion inhibitors for metals in aqueous media: A Review. Stockholm: Avrupa Korozyon Kongresi 4-8 Eylül 2011.
- Aydoğdu, E. (2010). Metiyonin ve sistinin fosforik asit ortamında yumuşak çeliğın korozyonuna etkilerinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı: Yüksek lisans tezi.
- Bouklah, M., Hammouti, B., Lagrenee, M. ve Bentiss, F. (2006). Thermodynamic properties of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium. *Corrosion Science*, 48, 2831-2842.
- Büyüksağış, A., Dilek, M. ve Kargıoğlu, M. (2008). Jeotermal akışkan içinde çeliğın korozyonu üzerine meşe palamutu ve nar kabuğu ekstraktlarının inhibitör davranışı. A. Çakır, U. Malayoğlu, A. Z. Albayrak and B. Önay,(Ed.), İzmir: 11. Uluslararası Korozyon Sempozyumu bildiriler kitabı içinde (349-359).

- Colangelo, V. J. ve Heiser, F. A. (1973). *Analysis of metallurgical failures*. New York.
- Cramer, S. D. ve Covino, B. S. (Ed.). (2003). ASM handbook volume 13A: *corrosion; fundamentals, testing, and protection* (9. Baskı). ABD: ASM International.
- Çakır, A. F. (2010). Korozyon teorisi ve korozyondan korunma yöntemleri toplantı notları. 00528STZ.2010-1 SANTEZ Projesi etkinliği, 11-30.
- De Souza, F. S. ve Spinelli, A. (2009). Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. *Corrosion Science*, 51, 642-649.
- Döner, A., Solmaz, R., Özcan, M. ve Kardaş, G. (2011). Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution. 31 Ocak 2011, <http://www.elsevier.com/locate/corsci>.
- Eduok, U. M., Umoren, S. A., ve Udoh, A. P. (September 9, 2010). Synergistic inhibition effects between leaves and stem extracts of *Sida acuta* and iodide ion for mild steel corrosion in 1 M H₂SO₄ solutions. 22 Ağustos 2010, <http://www.ksu.edu.sa=8766>.
- Erbil, M. (2010). Korozyon teorisi ve korozyondan korunma yöntemleri toplantı notları. 00528STZ.2010-1 SANTEZ Projesi etkinliği, 31-58.
- Garces, P., Saura, P., Mendez, A., Zornoza E. ve Andrade, C. (2008). Effect of nitrite in corrosion of reinforcing steel in neutral and acid solutions simulating the electrolytic environments of micropores of concrete in the propagation period. *Corrosion Science*. 50, 498-509.
- Hardwick, D. *Water treatment in closed systems*, Şubat 2001, [http:// www.Ashraejournal.org](http://www.Ashraejournal.org).

Karahan, B., Turhan, A., Ince, I., Ekinçi, H., Albayrak, A, ve Çakır, A. (2011). Inhibition of EN 10204 Steel in H₂SO₄ by a mixture of Hypericum perforatum plant extract and nitrite based inorganic inhibitors. In M. I. Posner, (Ed.). *Foundations of cognitive science* (6. Baskı) (359-400). Stockholm: The European Corrosion Congress Press.

Karim, S., Mustafa, C.M., Assaduzaman, Md. ve Islam, M. (2010). Effect of nitrite ion on corrosion inhibition of mild steel in simulated cooling water. *Chemical Engineering Research Bulletin*, 14, 87-91.

Kelly, R. G., Scully, J. R., Shoesmith, D. W. ve Buchheit, R. G. (2003). *Telectrochemical techniques in corrosion science and enginnering* (10. Baskı). NY: Marcel Dekker.

Korozyon türleri, (b.t). (20.05.2010),

<http://www.saritas.com.tr/ktlg/pdf/Paslanmaz%20Celik%20Saritas%2006.pdf>.

Lebrini, M., Robert, F., Lecante, A. ve Roos, C. (2011). Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from oxandra asbeckii plant. *Corrosion Science*. 53, 687–695.

Li, X., Deng, S., ve Fu, H. (2010). Inhibition effect of methyl violet on the corrosion of cold rolled steel in 1 M HCl solution. *Corrosion Science*, 52, 3413-3420.

Mohana, K.N. ve Badiea, A.M. (2008). Effect of sodium nitrite–borax blend on the corrosion rate of low carbon steel in industrial water medium. *Corrosion Science* 50, 2939–2947.

Noor, E. A. ve Al-Moubaraki, A. H. (2008). Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4_(-X)-

styryl pyridinium iodides/hydrochloric acid systems. *Materials Chemistry And Physics*, 110, 145-154.

Oguzie, E. E., Enenebeaku, C. K., Akalezi, C. O., Okoro, S. C., Ayuk, A. A., ve Ejike, E. N. (2010). Adsorption and corrosion-inhibiting effect of dactyodis edulis extract on low-carbon-steel corrosion in acidic media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349, 283-292.

Oguzie, E. E. (2008). Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel. *Corrosion Science*, 50, 2993-2998.

Onaran, K. (2000). *Malzeme Bilimi* (8. Baskı). İstanbul: Bilim Teknik Yayınevi.

Ostovari, A., Hoseinie, S.M., Peikari, M., Shadizadeh, S.R. ve Hashemi, S.J. (2009). (Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -D-Glucose and Tannic acid). *Corrosion Science*, 51, 1935–1949.

Rahim, A. A., Rocca, E., Steinmetz, J., Kassim, M. J., Adnan, R. ve Ibrahim, M. S. (2007). Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium. *Corrosion Science*, 49, 402-417.

Raja, P. B., ve Sethuraman, M. G. (2008a). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review. *Materials Letter*, 62, 113-116.

Raja, P. B., ve Sethuraman, M. G. (2008b). Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel. *Materials Letter*, 62, 2977-2979.

Reve, R. W. ve Uhlig, H. H. (2008). *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering* (10. Baskı). New Jersey: John Wiley & Sons Inc.

- Sastri, V. S. (2011). *Green corrosion inhibitors: theory and practice* (10. Baskı). New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- Sastri, V. S., Ghali, E. ve Elboujdaini, M. (2007). *Corrosion prevention and protection*. Chichester, West Sussex England: John Wiley & Sons Ltd.
- Satapathy, A. K., Gunasekaran, G., Sahoo, S. C., Amit, P. V. ve Rodrigues, P. V. (2009). Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 51, 2848-2856.
- Schweitzer, P. A. (2010). *Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods* (10. Baskı). London, New York: CRC Press Taylor & Francis Group.
- Seifzadeh, D. ve Ashassi-Sorkhabi, H. (2008). Continuous noise resistance calculation to evaluate the inhibition effect of pomegranate hull extract against steel corrosion in 1 M HCl. A. Çakır, U. Malayoğlu, A. Z. Albayrak and B. Önay, (Ed.), 11. Uluslararası Korozyon Sempozyumu bildiriler kitabı içinde (508-515). İzmir, Türkiye.
- Shreir, L.L. Jarman, R.A. Burstein, G.T. (1994) *Corrosion* (3. Baskı), Volume 1, Butterworth-Heinemann.
- Sussman, S., Nowakowski, O. ve Constantino, J. J., (1959). *Sodium nitrite*. 18 Nisan 1958, <http://www.pubs.acs.org/journal/iecred>.
- Süvari, Y. (2007). Herba *Hypericum* (sarı kantaron) ve Folium *Julandis* (Ceviz yaprağı) bitkilerinin yumuşak çeliğin korozyonu üzerine inhibitör etkilerinin araştırılması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı: Yüksek lisans tezi.

- Tang, L., Mu, G., ve Liu, G. (2003). The effect of neutral red on the corrosion inhibition of cold rolled steel in 1.0 M hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 45, 2251-2262.
- Torres, V. V., Amado, R. S., Sa, C. F., Fernandez, T. L., Silva Riehl, C. A., Torres, A. G., et al. (2011). Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 53, 2385-2392.
- Tosun, A. ve Ergün, M. (2006). Protection of Corrosion of Carbon Steel by Inhibitors in Chloride Containing Solutions. *G.U. Journal of Science*, 19 (3), 149-154.
- Uwah, I.E., Okafor, P.C. ve Ebiekpe, V.E. (2010). Inhibitive action of ethanol extracts from *Nauclea latifolia* on the corrosion of mild steel in H₂SO₄ solutions and their adsorption characteristics. *Arabian Journal of Chemistry*. 18 Ekim 2010, www.sciencedirect.com.
- Yee, Y. J. (2004). Green inhibitors for corrosion control: A study on the inhibitive effects of extracts of Honey and *Rosmarinus Officinalis* L. (Rosemary). University of Manchester Institute of Science and Technology for the degree of Master of Science.
- Yüce, A. O., Telli, E. ve Kardaş, G. (2010). Yumuşak çeliğin asidik ortamdaki korozyonuna 2-tiyodantoin` in inhibitör etkisi. G. Bereket, A. Yurt, E. Hür, A. Pınarbaşı ve B. Duran, (Ed.), 12. Uluslararası Korozyon Sempozyumu bildiriler kitabı içinde (474-475). Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Basım Evi.