

T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI ORTAMLARDA ALÜMİNYUM
KOROZYONUNA SAPONİN TÜREVİNİN İNHİBİTÖR
ETKİSİ

Esin ALP

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

Doç. Dr. Abdurrahman ASAN

NİSAN 2014

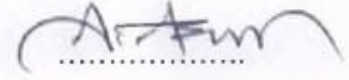
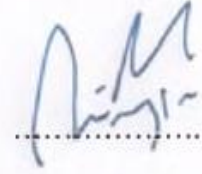
ÇORUM

Esin ALP tarafından hazırlanan "Farklı Ortamlarda Alüminyum Korozyonuna Saponin Türevinin İnhibitör Etkisi" adlı tez çalışması 15.10.4.2014 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ~~oy çokluğu~~ ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

Doç. Dr. Abdurrahman ASAN

Yrd. Doç. Dr. Erol ALVER



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29/04/2014 tarih ve 2014/05.. sayılı kararı ile Esin ALP'nin Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans alması onanmıştır.



Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.



Esin ALP

FARKLI ORTAMLARDA ALÜMİNYUM KOROZYONUNA SAPONİN TÜREVİNİN İNHİBİTÖR ETKİSİ

Esin ALP

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Nisan 2014

ÖZET

Bu çalışmada, çöven bitkisi *Gypsophila arrostii* Nebulosa köklerinden sentezlenen “nebula-B” saponin türevinin alüminyumun korozyonu üzerine inhibitör etkisi dönüşümlü voltametri (CV), Tafel polarizasyon metodu ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleriyle araştırılmıştır.

Deneysel çalışmalar 0,1 M NaOH, 0,1 M H₂SO₄ ve 0,1 M NaCl çözeltileri ortamında gerçekleştirilmiştir. İnhibitör konsantrasyonunun alüminyumun bu çözeltilerdeki korozyonu üzerine etkisini belirlemek amacıyla 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm ve 100 ppm’lik inhibitörlü ortamlar hazırlanmıştır.

Çalışma sonucunda, tüm ortamlar için korozyon hızının azaldığı görülmüştür. Empedans eğrileri inhibitör varlığında Rp’nin arttığını göstermiştir. İnhibitör derişiminin artması ile inhibitör etkinliğinin arttığı belirlenmiştir. Üç teknikten elde edilen sonuçlar iyi uyum içerisindedir.

Tafel, CV ve empedans eğrilerinden elde edilen veriler, sonuçların birbiriyle uyumlu olduğunu göstermiştir.

En iyi inhibitör etkinliği %84 0,1 M H₂SO₄ ortamında 100 ppm’lik derişimde, 0,1 M NaOH ortamında 100 ppm’lik derişimde %40 ve 0,1 M NaCl ortamında 100 ppm’lik derişimde %27 olarak belirlenmiştir.

İnhibitör adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Korozyon, İnhibitör, Alüminyum, Konsantrasyon

INHIBITOR EFFECT OF SAPONIN DERIVATE ON ALUMINUM CORROSION AT VARIOUS MEDIA

Esin ALP

HITIT UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

April 2014

ABSTRACT

In this study, the effect of the extract of *Gypsophila arrostii* var. *Nebulosa* leaves “nebula-B” which is a derivate of saponins on the corrosion of aluminum was investigated by using cycle voltammetry techniques (CV), Tafel polarization method and electrochemical impedance spectroscopy.

Experimental studies were performed with 0.1M NaOH, 0.1M H₂SO₄ and 0.1M NaCl solutions. 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm and 100 ppm inhibitor media were prepared to determine the effect of inhibitor concentration on aluminum to corrosion in these solutions.

As a result of study, all measurements showed a decrease for the corrosion rate. Impedance curves showed an increment for R_p is increased in the presence of inhibitor. It was determined that increasing of inhibitor concentrations raised the inhibitor efficiency. Results obtained from the three techniques are in good agreement.

The data obtained from Tafel, CV and impedance curves showed that the results are consistent with each other.

The best inhibition efficiencies were determined to be as 84% with 100 ppm in 0.1M H₂SO₄, 40% with 100 ppm in 0.1M NaOH, 27% with 100 ppm in 0.1M NaCl media.

The inhibitor adsorption was found to be consistent with the Langmuir adsorption isotherm.

Key Words : Corrosion, Inhibitor, Aluminum, Concentration

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Doç. Dr. Abdurrahman ASAN'a, yazım aőamasında desteklerini esirgemeyen Hocam Doç. Dr. Emre GÜLER'e ve çalıőmam süresince gerekli olan inhibitör temininde faydalandığım Hocam Yrd. Doç. Dr. İdris ARSLAN'a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, maddi ve manevi olarak beni destekleyen eőim Utkan ALP'e, tüm hayatım boyunca sevgi ve destekleri ile yanımda olan anneme ve babama teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
RESİMLER DİZİNİ.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER ve KISALTMALAR	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Korozyon ve Korozyon Tipleri	4
2.1.1. Korozyon	4
2.1.2. Korozyon çeşitleri.....	5
2.2. Korozyondan Korunma Yöntemleri.....	20
2.3. Anodik Koruma ve Katodik Koruma Sistemlerinin Karşılaştırılması	22
2.4. İnhibitörler.....	24
2.4.1. İnhibitör etkisinin elektrokimyasal mekanizması.....	25
2.4.2. İnhibitörlerin sınıflandırılması.....	27
2.4.3. İnhibitör kullanımı	32
2.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	34
2.5.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	35
2.5.2. Frumkin adsorpsiyon izotermi.....	35
2.5.3. Temkin adsorpsiyon izotermi	36

2.6. Korozyon Hızını Ölçme Yöntemleri	36
2.6.1. Korozyon hızı ölçümlerinde elektrokimyasal teknikler.....	37
2.7. Termodinamik Açıdan Korozyon.....	43
2.7.1. Pourbaix diyagramı (potansiyel-pH diyagramı)	43
2.7.2. Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG).....	48
2.7.3. Nernst Eşitliği	48
2.8. Korozyon Prosesinin Kinetik Görünümü	49
2.8.1. Aşırı gerilim (η)	49
2.8.2. Konsantrasyon polarizasyonu	50
2.8.3. Butler-Volmer eşitliği.....	51
2.9. Alüminyum Korozyonunun Elektrokimyasal Tepkimeleri.....	53
2.10. Pasif Bir Metal Olarak Alüminyum	54
2.11. Literatür Taraması	56
2.12. Korozyon Mühendisliği.....	64
2.12.1. Korozyon deneyleri.....	64
2.12.2. Deney metotları.....	65
2.12.3. Endüstride korozyonun izlenmesi.....	66
2.13. Neden Alüminyum?	67
2.13.1. Alüminyum ve alaşımları kullanım alanları	71
2.14. Saponin.....	73
2.14.1. Saponin kaynakları	74
3. MATERYAL VE YÖNTEM	75
3.1. Kullanılan Kimyasallar	75
3.2. Kullanılan Cihazlar	77

3.2.1. Cihaz	78
3.2.2. Korozyon hücresi	78
3.3. Çalışma Elektrotu	79
3.4. Referans Elektrot	79
3.5. Karşı Elektrot	80
3.6. Deneysel Metot	80
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA	81
4.1. 0,1 M H ₂ SO ₄ İçin Elde Edilen Deneysel Veriler	81
4.1.1. Dönüşümlü voltametri eğrileri	81
4.1.2. Tafel polarizasyon eğrileri	83
4.1.3. Empedans eğrileri	84
4.2. 0,1 M NaCl İçin Elde Edilen Deneysel Veriler	85
4.2.1. Dönüşümlü voltametri eğrileri	85
4.2.2. Tafel polarizasyon eğrileri	87
4.2.3. Empedans eğrileri	87
4.3. 0,1 M NaOH İçin Elde Edilen Deneysel Veriler	88
4.3.1. Dönüşümlü voltametri eğrileri	88
4.3.2. Tafel polarizasyon eğrileri	90
4.3.3. Empedans eğrileri	91
4.2.4. Adsorpsiyon izotermi ve termodinamik parametreler	94
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	98
KAYNAKLAR	100
ÖZGEÇMİŞ	107

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Çelik yapı üzerine üniform korozyon saldırısı (Anonim, 2008)	5
Resim 2.2. Korozyon için gerekli tüm elementleri içeren galvonik bir hücre (Galvanizeit, 2008).....	6
Resim 2.3. Paslanmaz çelik ile temas halinde bulunan alüminyumun korozyonu (Anonim, 2008)	7
Resim 2.4. Çukurcuk korozyonu (Younis, 2012)	8
Resim 2.5. Titanyum bir kanat üzerinde çatlak korozyonu (Anonim, 2008)	12
Resim 3.1. Deney düzeneği	77
Resim 3.2. Korozyon hücresi	78

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Çukurcuk korozyonunun mekanizması (Anonim, 2008).....	9
Şekil 2.2. Çukurcuk korozyonunun mekanizması (Anonim, 2008).....	10
Şekil 2.3. 7075 Alüminyumdan yapılmış başarısız bir uçak elemanının intergranüler korozyonu (Anonim, 2008).....	13
Şekil 2.4. Anodik ve katodik akım koruma ihtiyacı değerleri (Yalçın ve Koç, 1998)	23
Şekil 2.5. Bir korozyon hücresinde polarizasyon eğrileri (Yalçın ve Koç, 1998).....	26
Şekil 2.6. Çeşitli inhibitörlerin korozyon hızı üzerine etkisi (Yalçın ve Koç, 1998)	27
Şekil 2.7. Pasifleşme özelliği olan bir metalde katodik inhibitörün korozyon hızına etkisi (Yalçın ve Koç, 1998)	28
Şekil 2.8. Bir organik inhibitörün metal yüzeyinde adsorpsiyonu (Yalçın ve Koç, 1998).....	30
Şekil 2.9. Çeşitli inhibitörlerin konsantrasyonlarının korozyon hızına etkisi (Yalçın ve Koç, 1998)	33
Şekil 2.10. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri (Asan, 2002).....	38
Şekil 2.11. Polarizasyon direnç yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi (Asan, 2002).....	40
Şekil 2.12. 298 K’de alüminyumun suda çözünebilir türlerinin E-pH diyagramı (Adams, 2012).....	45
Şekil 2.13. Çözünebilir türler 1 M konsantrasyonda iken alüminyumun katı türlerinin E-pH diyagramı (298 K) (Adams, 2012).....	46
Şekil 2.14. 298 K’deki alüminyumun korozyon (E-pH) diyagramı (Adams, 2012) .	47
Şekil 2.15. Bir elektrot çevresinde konsantrasyon polarizasyon etkisine neden olan konsantrasyon değişimi (Younis, 2012).....	50
Şekil 2.16. Elektrokimyasal bir arayüzeyde meydana gelen prosesin grafiksel gösterimi (Younis, 2012).....	51
Şekil 2.17. Aşırı potansiyele karşı akım yoğunluğunun logaritması grafiği (Younis, 2012).....	52

Şekil 3.1. Nebulasit-B'nin kimyasal yapısı (Arslan ve ark., 2013)	77
Şekil 4.2. 0,1 M H ₂ SO ₄ için elde edilen CV eğrileri	82
Şekil 4.3. 0,1 M H ₂ SO ₄ için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri	84
Şekil 4.4. 0,1 M H ₂ SO ₄ için elde edilen empedans eğrileri	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Anodik ve katodik koruma yöntemlerinin karşılaştırılması (Yalçın ve Koç, 1998)	24
Çizelge 2.2. Korozyon İnhibitörlerinin Sınıflandırılması (Yalçın ve Koç, 1998)	25
Çizelge 2.3. Çeşitli İnhibitörlerin Bazı Metaller Üzerine Etkinliği (Yalçın ve Koç, 1998)	34
Çizelge 2.4. Bazı Ortamlarda Kullanılan İnhibitör Cins ve Dozajları (Yalçın ve Koç, 1998)	34
Çizelge 2.5. Bazı Metallerin Elektromotor Kuvvetleri (Younis, 2012).....	55
Çizelge 2.6. Korozyon deney metotlarının birbiri ile karşılaştırılması.....	66
Çizelge 2.7. Metallerin doğada bulunma yüzdeleri (Demircioğlu, 2002)	68
Çizelge 2.8. Dünya Alüminyum Üretimleri (Bin Ton), (Ankara Demir ve Demirdışı Metaller İhracatçıları Birliği, 2011).....	69
Çizelge 2.9. Saf alüminyum metalinin özellikleri (saflık derecesine bağlı) (Kocabiçak,1996).....	70
Çizelge 3.1. Pridin d5'teki Nebulasit-B bileşiğinin aglikon kısmının 1H and 13C NMR spektrum verileri (Arslan ve ark., 2013).....	76
Çizelge 3.2. Bazı referans elektrotlar (Yalçın ve Koç, 2008).....	79
Çizelge 4.1. Elde edilen Tafel polarizasyon eğri parametreleri ve yüzey kaplanma kesri (θ).....	93
Çizelge 4.2. Empedans yöntemiyle elde edilen polarizasyon dirençleri	94
Çizelge 4.3. Elde edilen termodinamik parametreler.....	94

SİMGELER ve KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
ΔE	Korozyon potansiyelinden uygulanan potansiyel fark
ΔI	Devreden geçen akım farkı
Δm	Kütle azalması
Al	Alüminyum
aq	Sulu ortam
bc	Katodik Tafel katsayısı
E^0_{cell}	Standart koşullar altındaki hücre potansiyeli (V)
E_{cell}	Standart olmayan koşullar altındaki hücre potansiyeli
E_{corr}	Korozyon potansiyeli
I_c	Korozyon akımı
I_0	Langmuir sabitinin değeri
i_{cor}	Korozyon hızı
j_{kato}	Katodik akım
j_{reaction}	Anodik veya katodik akım
K_{eq}	Denge sabiti
M_k	Metalin atom gramının kütlesi
R_p	Polarizasyon direnci
β	Anodik veya katodik reaksiyon için yük transfer engeli
T	Mutlak sıcaklık (K)
α_a	Anodik transfer katsayısı
α_c	Katodik transfer katsayısı
β_a	Anodik Tafel eğimi
β_a, β_c	Anodik ve katodik Tafel katsayıları
β_c	Katodik Tafel eğimi
ΔG	Gibbs serbest enerjisi

ΔG^0	Standart serbest enerjisi
η	Aşırı potansiyel
η_{kato}	Katodik aşırı potansiyel
μm	Mikro metre
σ_1	İnhibitör varlığındaki korozyon hızı
σ_0	İnhibitör yokluğundaki korozyon hızı

Kısaltmalar**Açıklama**

Ac	Alternatif akım
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
BB	Bismark kahverengisi
BHN	Brinell sertliği
C	Konsantrasyon
CA	Kronoamperometri
CR	Korozyon hızı
CTM	Klotrimazol
DC	Doğru akım
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
Emf	Elektrik hareket gücü (volt)
f	Adsorpsiyon enerjisinin fonksiyonu
FLC	Fulukonazol
GLE	Gossypium hirsutum L. Ekstraktları
GSE	Gossypium hirsutum tohum ekstraktları
IE	İnhibitör etkinliği
IGC	İntergranüler korozyon
K	Adsorpsiyonal denge sabiti
Kj	Kilo joule
M	Molarite
MB	Metilen mavisi
MNDO	Modifiye edilmiş diatomik örtüşme ihmalî yarı ampirik

	metot
MP	Mega paskal
mpy	Korozyon hızı (mm/yıl)
mV	Milivolt
n	Reaksiyona iştirak eden elektronların sayısı
NQ	1,4 - naftakinon
OCP	Açık devre potansiyel
Q	Reaksiyon kesri
QCA	Kuvars kristal analizler
R	Evrensel gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
s	Sıvı
SCE	Doygun kalomel elektrot
SEM	Taramalı elektron mikroskop
SHE	Standart hidrojen elektrot
SKPFM	Taramalı Kelvin prob kuvvet mikroskopu
YMK	Yüzey Merkezli Kübik

1. GİRİŞ

Korozyon maddenin kimyasal yolla tahribatı, çevre ve madde arasında elektrokimyasal, metalürjik etkileşim veya çevre içindeki maddenin bozulması olarak tanımlanabilir. Bu, tüm atmosfer tiplerindeki ve herhangi bir sıcaklıktaki sıvıların içindeki metallerin bozulmasını kapsar (Khanna, 1992). Vijendra (2009), korozyonu metalin ya da maddenin kendi çevresi ile olan kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonları sonucunda bozulması ve kaybı olarak tanımlamaktadır. Korozyon, çevresinin maddeye uyguladığı kimyasal taarruz sonucu maddenin bozulması olarak tanımlanabilir (William ve Javad, 2006).

Korozyon ve korozyon kontrolü çok önemli bir konu olduğu halde ne yazık ki pratikte yeteri kadar üzerinde durulmamaktadır. Korozyon, endüstriyel yatırımların ve üretimin maliyetini etkileyen en önemli faktördür (Yalçın ve Koç, 1998).

Korozyon ve korozyon kontrolü mühendislik endüstrisinin büyük önem taşıyan problemleridir. Korozyon yüzyıllar boyunca ciddi bir problem olmuştur, fakat metallerin kullanım hızının artışı, koroziif çevrenin artması ve maden satıcılarının azalması ile son yıllarda çok daha ciddi bir hal almıştır (Yalçın ve Koç, 1998).

Korozyonun, sanayileşmiş ülkelerdeki maliyeti gayri safi milli hasılanın yaklaşık %4 ü kabul edilir (Einar, 1989). Bu maliyetler korozyon korunma tedbirleri şeklinde ortaya çıkabilecek, korozyondan zarar görmüş parçaların baştan başa yenisiyle değişimi veya örneğin üretimin durdurulması ya da zarar veya mülkte hasara hatta hayat kaybına sebep olan kazalar gibi doğruca korozyondan kaynaklanan farklı etkileri içermektedir. Tüm imalat yöntemine ait hafif maddelerin 'hayat boyu' yaşam döngülerini dikkate almak gittikçe artan bir öneme sahiptir (Adams, 2012).

Bütün önlemler alınmış olsa bile, korozyon kayıpları tam olarak yok edilemez. Ancak bilinçli bir mücadele ile korozyon kayıpları minimuma indirilebilir. Bugün gelişmiş ülkelerde gayri safi milli hasılanın yaklaşık %4'ü metalik korozyon kayıpları için harcanmaktadır (Yalçın ve Koç, 1998).

Korozyon ile yapılacak mücadelenin korozyon maliyetini azaltmasının yanında, ulusal ekonomi üzerine de etkisi vardır. Böylece gayri safi milli hasılanın %0,5-1,0'ı kadar bir ekonomik kazanç sağlanabilir (Yalçın ve Koç, 1998).

Alüminyum dünyada oksijen ve silikondan sonra en yaygın üçüncü elementtir. Uzay, havacılık, otomobil, ev aletleri, konteynırlar gibi birçok uygulama için önemli bir yapı malzemesidir ve elektronik cihazlar ile entegre devrelerde bağlantı kurmak için veya elektrot olarak kullanılır (Capuano ve Davenport, 1971; Fellener ve ark., 1981; Yang, 1994). Çünkü elektriksel ve termal iletkenliği iyidir, yoğunluğu düşüktür ve yumuşaklığı yüksektir. Alüminyumun korozyon direnci onun tamamen farklı ortamlarda yüzeyinde oluşturduğu doğal oksit tabakası oluşturma yeteneğine dayanır (Baumgaertner ve Kaesche, 1990; Frers ve ark., 1990; Carroll ve Breslin, 1991; Al-Karafi ve Badawy, 1996; Rehim ve ark., 2002; El-Shafei ve ark., 2004). Buna rağmen, literatüre bakıldığında, bu oksit film klorür içeren ortamlarda kolayca korozyona uğrayabilmektedir (Brett, 1990; Cabot ve ark., 1991; Ambat ve Dwarakodasa, 1994). Bu nedenle alüminyumun klorürlü çözeltilerdeki korozyonu üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır (Mazhar ve ark., 1986; Tomcsanyi ve ark., 1989; Badawy ve ark., 1999).

Alüminyum ve alaşımları, halojen tuzlarının sulu çözeltileri gibi duyarlı oldukları türlerin neden olduğu çukurcuk korozyonları hariç, genellikle pasiftirler ve aşınmaya karşı dayanıklıdırlar (Szkarska-Smialowska, 1999). Alüminyum alaşımının yüzeyi üzerindeki pasif film zayıf bir elektronik iletkenidir ve saflığı bozan mikron boyutlu bileşen veya küçük çökelen parçacıklar üzerinde katodik reaksiyonlar meydana gelir (Lunder ve Nisancioglu, 1988; Blanc ve ark., 1997; Vyazovikina, 1999).

Alüminyum alaşımlarının çeşitli sınıfları ve metaller, pasif filmin bozulması üzerine alaşım elementlerinin etkisini çalışmak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Lunder ve Nisancioglu, 1988; Blanc ve ark., 1997). Alüminyumun çukurcuk korozyonunda; agresif iyonun tipi ve konsantrasyonu, ortamın pH'sı, pasif oksit filmin yapısal karakteristikleri veya sıcaklığı gibi çeşitli faktörler etkindir. (Lunder ve Nisancioglu, 1988; Ambat ve Dwarakadasa, 1994; Blanc ve ark., 1997; Vyazovikina, 1999).

Bu çalışma, alüminyum metalinin korozyonu üzerine yeni sentezlenen Nebulasit-B inhibitörünün etkisini bulmak amacıyla yapılmıştır. Çalışmada 0,1 M NaOH, 0,1 M H₂SO₄ ve 0,1 M NaCl ortamlarındaki alüminyumun korozyon davranışı incelenmiştir. Bu ortamlara ek olarak her bir çözeltiden ayrı ayrı hazırlanan 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm ve 100 ppm inhibitör içeren çözeltilerdeki korozyon davranışlarına bakılmıştır. Bu yolla Nebulasit-B inhibitörünün Al korozyonu üzerine üç farklı ortamdaki ve farklı inhibitör konsantrasyonlardaki davranışı hakkında bir sonuca ulaşmak mümkün olacaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Korozyon ve Korozyon Tipleri

2.1.1. Korozyon

Korozyon, metal veya alaşım yüzeyi ile çevrenin elektrokimyasal tepkimesidir. Bir metalin korozyonu dengedeki iki eş zamanlı reaksiyonun sonucudur. $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$ temel reaksiyonuna göre elektronlarını kaybeder, burada M metal, n+ anodik işlem boyunca metal iyonlarından oksitlenen elektronların sayısıdır. Diğer yandan metalin indirgenliği aşağıdaki temel reaksiyonlara göre meydana gelmektedir;

$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$	Hidrojeni indirgeme reaksiyonu
$4H^{+} + O_2 + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$	Asit çözeltisindeki oksijeni indirgeme reaksiyonu
$2H_2O + O_2 + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$	Nötral veya bazik ortamdaki oksijeni indirgeme reaksiyonu
$M^{3+} + e^{-} \rightarrow M^{2+}$	Metal iyon indirgeme örn. $Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$ (Shao ve ark., 2003)

Yükseltgenmenin meydana geldiği yüzeye anot denir. Anot negatif yükler bulundurur ve (-) işareti ile gösterilir, sonuçta oluşan akım anodik akım olarak adlandırılır. İndirgenmenin meydana geldiği yüzey katot olarak adlandırılır, (+) işareti ile gösterilir, indirgen akım katodik akım olarak adlandırılır. Bir elektrokimyasal korozyon hücresinde dört temel bileşen bulunur; anot, katot, elektrolit çözelti ve elektron akımının dolaşması için anot ile katot arasında elektriksel bir bağlantı. Belirtilen bileşenlerden herhangi birinin kaybolması veya bozulması durumunda elektrokimyasal korozyon süreci duracaktır. Bundan dolayı bu elementler korozyon kontrolü için oldukça önemlidir (Trethewey ve Chamberlain, 1995).

2.1.2. Korozyon çeşitleri

2.1.2.1. Üniform korozyon

Aynı zamanda genel (yaygın) korozyon olarak da adlandırılır. Genel inceltme, metal yüzey zayıflayınca kadar meydana gelir (Resim 2.1). Bu tür korozyon rahatça gözlemlenebilir ve bundan dolayı kaplama yada boyama ile koruma kolay olur. Teknik bakış açısından dolayı üniform korozyon tercih edilir. Çünkü önceden tahmin edilebilir ve bu yüzden tasarımda kabul görür (Jones, 1992). Metaller korozyona uğrar çünkü metaller genellikle oksitlenme hali olan kendi en düşük enerji seviyelerine dönme eğilimindedirler.

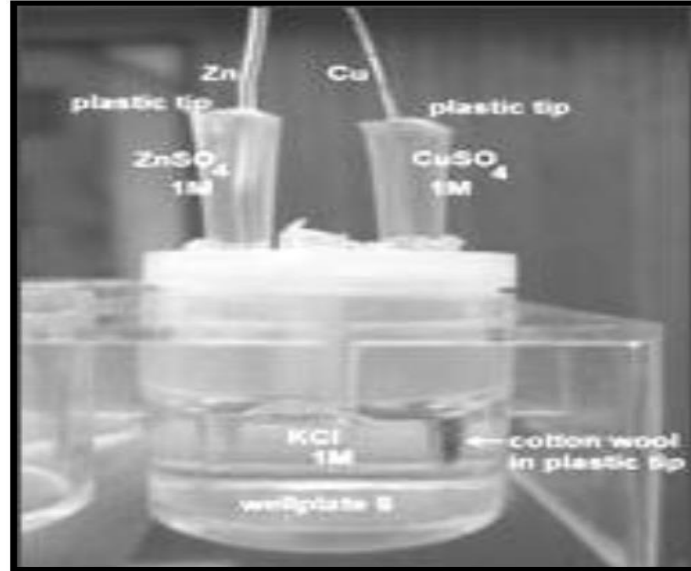


Resim 2.1. Çelik yapı üzerine üniform korozyon saldırısı (Anonim, 2008)

2.1.2.2. Galvanik korozyon

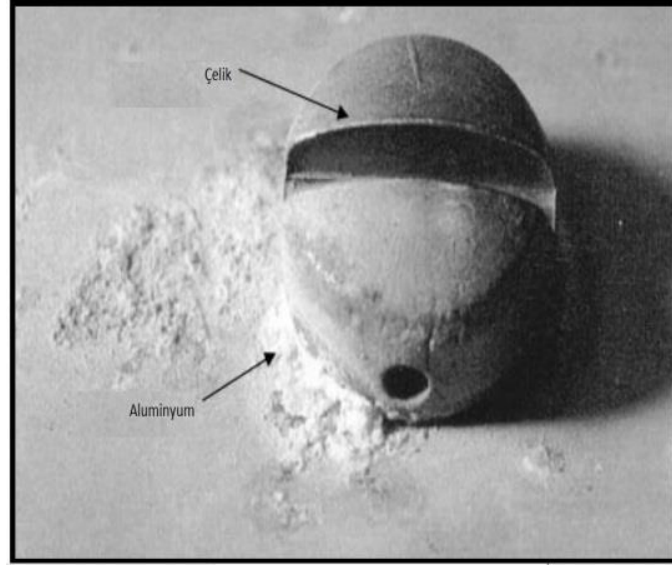
Elektron iletici bir yol ve elektron varlığında birbirleri ile temas halinde olan birbirinden farklı (standart elektrot potansiyel değerleri açısından farklı) iki metal arasında meydana gelen elektrokimyasal bir prosestir. Bu korozyon türü anodik metalin bozunmasına sebep olmaktadır (Jones, 1992). Bir metalin soyluluğu, örneğin onun korozyon direnci ve nemli havadaki oksidasyonu, galvanik serilerden değerlendirilebilir. Galvanik bir hücrede yüksek anodik potansiyel değere sahip metal anot gibi reaksiyon verir ve tek başına yapabileceğinden daha hızlı aşınır.

Bunun aksine katot gibi davranan diğerk metal galvanik hücre dışındakinden daha yavaş aşınır.



Resim 2.2. Korozyon için gerekli tüm elementleri içeren galvanik bir hücre (Galvanizeit, 2008)

Resim 2.2 galvanik korozyon için olması gereken düzeni göstermektedir. Bu birbirlerine temas eden farklı potansiyel değerlere sahip ve elektrolit bir çözelti içine daldırılmış iki farklı metali içerir. Anot bu iki farklı metalden daha az soydur. Resim 2.3 paslanmaz çelik bir vida ile temasta olan alüminyumun galvanik korozyonunu göstermektedir.



Resim 2.3. Paslanmaz çelik ile temas halinde bulunan alüminyumun korozyonu
(Anonim, 2008)

Galvanik korozyon mekanizması; gemiler, denizaltıları, boru hatları gibi birçok uygulamada kurban anot prensibi kullanılarak metallerin korozyondan korunmasında uygulanmaktadır. Yüksek potansiyel değerlerinde, metal daha hızlı bozunmaya uğrayacağı için metali korozyondan korumak amacıyla potansiyel değerine bağlı olarak bir kurban anot, anot olarak kullanılabilir.

2.1.2.3. Çukurcuk korozyonu

Metalde küçük çukurların oluşumuna neden olan bölgesel bir korozyondur (Frankel, 1998). Çukurlar çoğunlukla korozyon ürünü birikimine neden olan yüzey katmanının altında bulunur (Resim 2.4).

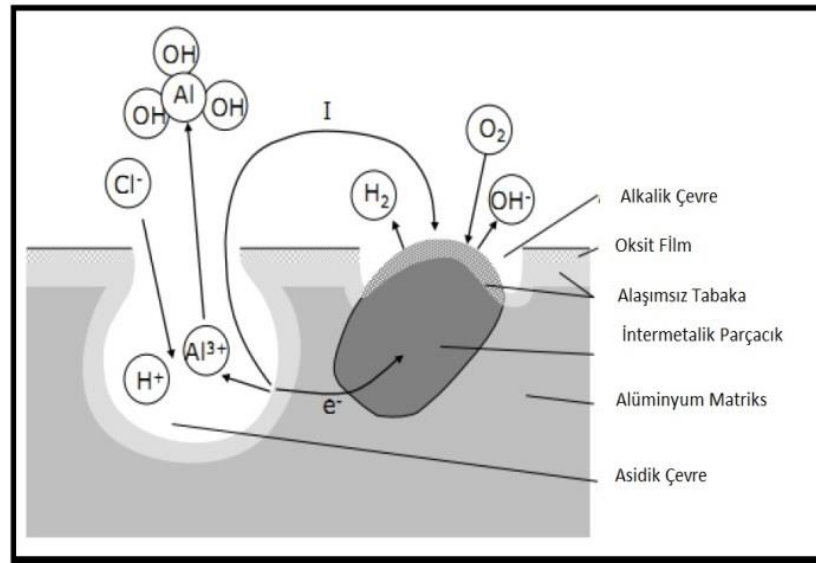


Resim 2.4. Çukurcuk korozyonu (Younis, 2012)

Bu korozyon türü, ekipmanda delinmeye neden olduğundan zararlı formlardan biri olarak dikkate alınır. Çukurcuk korozyonu alüminyum, paslanmaz çelik gibi metal oksit bir tabakaya sahip metallerin yüzeyinde meydana gelmektedir. Sadece termodinamik bakımdan alüminyum aktiftir. Ancak oksijen içeren çevrelerde (hava, su) alüminyum hızlı bir şekilde alüminyum veya alüminyum alaşımının ileriki korozyonuna engel olan oksit bir tabaka ile kaplanır (Pourbaix, 1974). Oksit tabakanın kalınlığı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişime uğrar, çevreleyen sıcaklıkta oksit tabakanın kalınlığı ortalama 2-3 nm arasındadır. Yüksek sıcaklıklarda (673-723 K), film kalınlığı 15-20 nm'lere kadar artış gösterebilecektir (Shimizu ve ark., 1991). Oksit film bir zarar görürse, örneğin bir çizilmeden dolayı, metal yüzeyi üzerinde hemen yeni bir oksit tabaka oluşacaktır. Çünkü yeniden pasifleşmek için gereken pasifleşme hızı korozyon hızından daha yüksektir (Davis, 1987). Daha yüksek korozyon hızı (yeniden pasifleşme hızına nazaran) ileri korozyona yol açmaktadır. Çukurcuk korozyonu, oksit tabakası içindeki zayıf bir bölgeye bir halojen tuzunun iyon saldırısında bulunmasıyla başlar (Scamans ve ark., 1987). Çukurlar şu reaksiyonlara göre çoğalır;



Alüminyum anotunun yükseltgenmesi alüminyum klorür bileşiği için klor iyonlarıyla birleşen alüminyum iyonlarının ve katoda hareket eden hidrojen katyonunu hidrojen gazına indirgeyen serbest elektronların formasyonuna neden olur. Oksijen indirgeme olayı hidroksil iyonlarının formasyonu ile sonuçlanan intermetalik katotta meydana gelir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Çukurcuk korozyonunun mekanizması (Anonim, 2008)

Çözünmeyen $\text{Al}(\text{OH})_3$ in oluşumu oksijenin metal ile etkileşimini önleyecektir.

Klorür iyonları pozitif hidrojen iyonları ile dengede olan düşük etki alanına bağlı olarak çukurun içine göç edecektir, eşitlik Eş. 2.5. te tanımlandığı gibi;

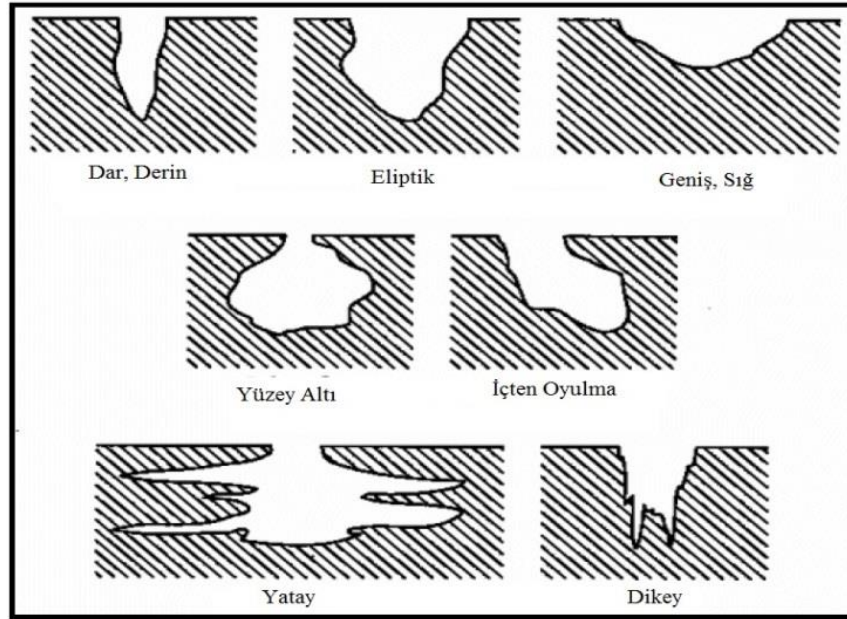


Daha sonra $AlCl_3$ aşağıdaki eşitliğe uygun olarak hidrolize edilecektir;



Bu ortamı daha asidik yapar ve çukur çoğalmasını hızlandırır. İndirgeme tepkimeleri katodik parçacıklar etrafında alüminyum parçacıklarının bozulmasına yol açan bölgesel alkalileştirmeye neden olacaktır.

Üniform türünden daha tehlikeli bir türdür. Çünkü belirlenmesi, tahmin edilmesi ve tasarımı çok zordur. Çukurcuk korozyon tipleri, koruyucu ince tabaka (oksit film) kimyasal veya mekaniksel olarak zarar gördüğü zaman başlar ve hemen re-pasivize olmaz. Koruyucu oksit tabakadaki bu hasar, bir metal duvar kalınlığını çabucak delebilecek farklı çaplarda çukurların ve çeşitli boyutlardaki oyukların şekillenmesine neden olur (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Çukurcuk korozyonunun mekanizması (Anonim, 2008)

Çukurcuk korozyonunun tipleri yalnızca metalografi sayesinde belirlenebilir. Bu yolla düzgün şekilli ve kesit alanlı bir çukurlu örneğin, sırasıyla türü ve penetrasyon derinliği saptanabilir. Bir çukurcuk korozyonunun ana sebebi çevre veya klorürler

gibi agresif kimyasal türlerin kullanımınıdır. Klorürler özellikle pasif filmlere(oksit tabaka) zarar verirler. Böylece çukurlar oksit tabakanın bozulmasını başlatır.

Çukurcuk taarruzunun oluşmasında etkin faktörler, klorür içeriği, asidite ve sıcaklıktır. Çukurcuk korozyonuna neden olan diğer bir faktör de oksidasyon prosesi ve belli metal iyonlarından sorumlu olan oksijenin varlığıdır. Yüksek oksijen miktarı korozyonun potansiyelini(pasif filmin zayıflama kapasitesi) artırır. Bu da çukurcuk korozyonu riskini artırır. Sonuç olarak düşük oksijen miktarı çukurcuk korozyonu riskini oldukça düşürür. Çukurcuk korozyonu pH (~7) , halojen konsantrasyonu ve sıcaklık kontrolü ile önlenir.

2.1.2.4 Çatlak korozyonu

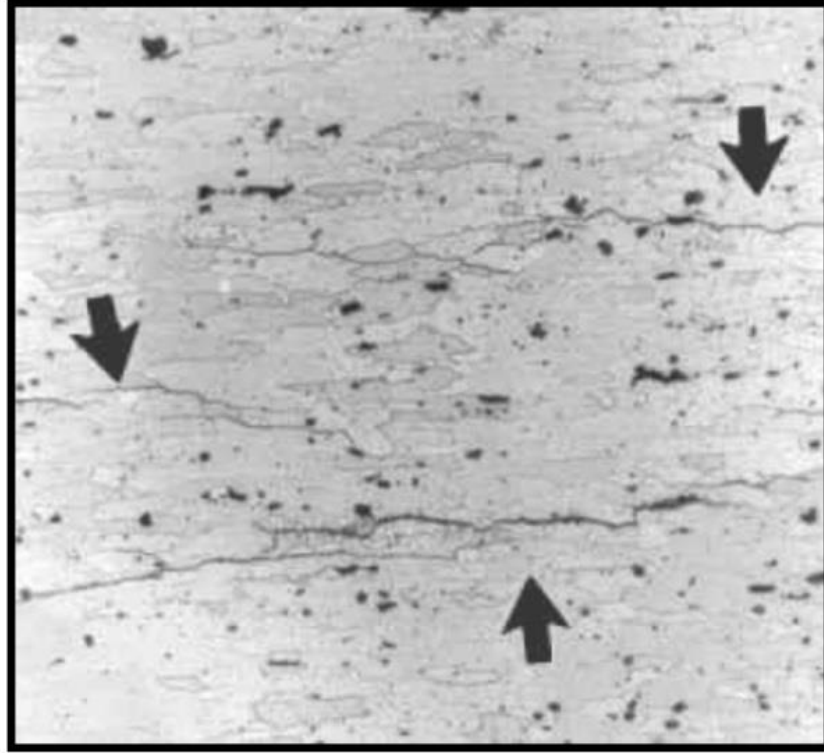
Durgun çözeltiler içinde bulunan yarıklar içinde rastlanabilecek bölgesel tip bir korozyondur (Hatch, 1984). Çatlak korozyonu dar ağızlar, iki metal yüzeyi arasındaki boşluklar veya metallere metal olmayan yüzeyler arasında cereyan eder. Bir konsantrasyon hücresi oksijen tüketimiyle oluşmuş çatlakla şekillenir. Çatlak ile dış yüzey arasındaki bu farklı havalandırma, çatlakla anodik bir karakter verir. Bu çatlak içerisinde oldukça koroziv bir durum oluşmasına katkıda bulunabilir. Resim 2.5 açıkça (çıplak gözle) görülemeyen ortamlarda meydana gelmesinden dolayı bölgesel korozyonların en önemlilerinden birini göstermektedir. Bu yüzden çatlak korozyonu, işlevdeki metalde ani-yıkıcı hasarlara neden olabilecektir.



Resim 2.5. Titanyum bir kanat üzerinde çatlak korozyonu (Anonim, 2008)

2.1.2.5 Intergranüler (taneler arası) korozyon

İntergranüler korozyon metal veya alaşımın kütle granülünün saldırıya uğramamasına karşın granül (tanecik) sınır bölgesinin seçilmiş bozulmasıdır (Hatch, 1984). Yani bir metalin kristal yapısında tanelerin sınır çizgisi boyunca meydana gelen korozyondur. IGC hassasiyeti alaşımın kompozisyonuna ve termokimyasal sürece bağlıdır. Metal atomu kristalinin sınır bölgelerinde korozyon açısından zayıf bazı bozuklukları olan metal korozif bir ortama girdiğinde taneler arası korozyon olayı meydana gelir. Granül sınırları, bu sınırları fiziksel ve kimyasal olarak matriksten farklı kılan, çökelme ve ayrılmaya göre yerleşirler. Kütle granülleri, sınır granüllerinden kimyasal olarak farklıdır. Kirlilik (safsızlık) birikimi bu korozyona neden olur. Alüminyum alaşımlarıyla yakından bağlantısı olan pul pul dökülme intergranüler korozyonun bir türüdür. Taneler arası korozyona daha çok kaynak yapılan bölgenin sınır çizgilerinde rastlanır. Bu olaya kaynak çürümesi denir.



Şekil 2.3. 7075 Alüminyumdan yapılmış başarısız bir uçak elemanının intergranüler korozyonu (Anonim, 2008)

2.1.2.6. Kabuk altı korozyonu

Metal yüzeyinde korozyon ürünlerinin oluşturduğu veya başka bir nedenle oluşan kabuk altında meydana gelen korozyona kabuk altı korozyonu denir. Bu korozyon türü kabuk altının rutubetli olması ve kabuk altının yeterince oksijen alamadığı durumlarda gerçekleşir. Kabuk altında sıvı hareketi olmadığından çatlak korozyonuna benzer bir ortam oluşturulmuş olur. Kabuğun altı anot olarak korozyona uğrarken, kabuk çevresi katot olarak korunur.

2.1.2.7. Filiform korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama tabakası altında yürüyen bir korozyon olayıdır. Filiform korozyonu, çatlak korozyonunun bir türü olarak kabul edilebilir. Bu korozyon türüne kabuk altı korozyonu da denilmektedir. Korozyon olayı kabuk altında bir solucan hareketine benzer şekilde hareket eder. Bir filiform diğer bir filiformu kesmez. Kesişme halinde yansıma yaparak yoluna devam eder.

Filiform korozyonu mekanizması çatlak korozyonun oluşum mekanizması gibidir. Korozyon kaplamanın zayıf bir noktasından başlar. Bu noktada kabuk altına atmosferden oksijen ve su girişi olur. Kaplama su geçirmediği takdirde korozyon olayı olmaz. Korozyonun başladığı noktada oksijen konsantrasyonu maksimumdur ve korozyonun yürüdüğü yönde gittikçe azalır. Korozyon sonucu metal hidroksiti ve hidrojen iyonları oluşur. Böylece uç kısımda korozyonun devamı için uygun bir ortam (düşük oksijen konsantrasyonu ve düşük pH) sağlanmış olur. Bu nedenle korozyon olayı uç noktadan ileriye doğru hareket eder.

Emaye ve lak kaplamalar içine korozyon inhibitörlerin katılması filiform korozyonların doğası ve yayılması üzerine bağlı olarak az etkimektedir.

2.1.2.8. Seçimli korozyon

Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır. Bu tür korozyona en iyi örnek pirinç alaşımıdır. Çinko bakırdan önce yükseltgenerek korozyona uğrar ve uzaklaşır. Bu seçimli korozyona özel olarak dezinfikasyon denir. Benzer olay diğer alaşımlarda da gözlenir. Alaşımlardan seçimli olarak alüminyum, demir, kobalt, krom ya da diğer elementler uzaklaşır.

Pirinç, yaklaşık %70 bakır ve %30 çinkodan oluşan bir alaşımdır. Başlangıçta sarı renkli olan bu alaşım, çinkonun korozyonundan sonra gittikçe bakır kırmızısı rengini alır. Alaşım poröz bir yapı kazanarak mukavemetini kaybeder. Alaşım içinde çinko oranı arttıkça alaşımın seçimli korozyona dayanıklılığı azalır. Çözeltinin durgun olduğu bölgeler dezinfikasyona daha elverişlidir.

Dezinfikasyon olayı eskiden yalnızca çinkonun çözünerek uzaklaşması ve alaşımın içinde bulunan bakırın iskelet halinde kalması şeklinde açıklanmaktaydı. Son zamanlarda dezinfikasyon korozyonunun mekanizması şu şekilde açıklanmaktadır. Alaşım yüzeyinde çinko ve bakırın her ikisi de çözünerek korozyona uğrar. Çinko çözeltide iyonları halinde kalırken, bakır katodik indirgenme ile yeniden metal haline geçer. Bu olay çözelti içinde oksijen olmadan da yürüyebilir. Bakır iyonları çinkonun

korozyonunu hızlandırır. Böylece korozyon olayı sadece yüzeyde kalmaz. Poröz yapı oluşturacak şekilde derinlere doğru ilerler.

Dezinfikasyon korozyonunu önlemek için en uygun yol, alaşım içindeki çinko yüzdesini %15'in altında tutmaktır. Eğer pirinç içine %1 oranında kalay katılacak olursa korozyon direnci artar. Az miktarda arsenik, antimon veya fosfor katkısı inhibitör etkisi yapar.

Sık rastlanan diğer bir seçimli korozyon olayı da, grafitizasyon denilen gri dökme demirde oluşan korozyondur. Gri dökme demir içinde %2-4 oranında karbon bulunur. Dökme demir içinde grafit katot ve demir anot olur. Böylece bir galvanik korozyon olayı gerçekleşir. Demir çözünür ve grafit iskelet halinde kalır. Beyaz dökme demir içinde karbon serbest halde bulunmaz. Bu nedenle beyaz dökme demirde grafitizasyon olayı meydana gelmez.

2.1.2.9. Erozyonlu korozyon

Bir metal ile korozif ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınması olayına erozyon korozyonu denir. Korozif çözeltilerin metal yüzeyinden hızla akması halinde, korozyon olayı yanında erozyon da meydana gelir. Bu durum korozyon hızının da artmasına neden olur. Bunun nedeni oluşan korozyon ürünlerinin akışkan tarafından sürüklenerek götürülmesidir. Erozyonlu korozyonun tipik bir görünüşü vardır. Akış yönünde gözle görülen oyuklar ve dalga biçiminde yuvarlak oluklar oluşur.

Erozyonlu korozyon bir çok metalde görülmekle birlikte, bu korozyona en duyarlı metal bakır ve bakır alaşımlarıdır. Erozyon korozyonunda yüzey temiz halde olup hiçbir korozyon ürünü görünmez. Kural olarak erozyon korozyonu etkisi, boruların bükülen yerlerinde, akış rejiminin bozulduğu bölgelerde görülür. Isı değiştiricilerinde akışkanın borulara giriş bölgelerinde, pompalarda sıvı hızının arttığı yerlerde, valflerde erozyon korozyonu sıkça görülür. Eğer sıvı katı partikül taşıyorsa veya hava kabarcıkları varsa erozyon korozyonu şiddeti artar.

Pasifleşme özelliği olan metaller erozyonlu korozyon olayına çok duyarlıdır. Örneğin alüminyum, kurşun ve paslanmaz çelik böyledir. Bu metallerin yüzeyinde erozyon etkisinde kalan bölgelerde pasifleşme tabakası oluşmaz ve metal korumasız kalan bölgelerde şiddetli korozyona uğrar. Erozyon korozyonu ile ilgili hasarları en aza indirmek ya da önlemek için aşağıdaki işlemler uygulanır.

- Erozyon korozyonuna daha dayanıklı malzemeler kullanmak
- Tasarımı iyi yapmak
- Korozif ortamın değiştirilmesi
- Malzemeyi kaplamak
- Katodik koruma uygulamak.

2.1.2.10. Oyuk hasarları (kavitasyon)

Oyuk hasarları, erozyonlu korozyonun özel bir şeklidir. Akışkan içinde bir gaz veya buhar kabarcığının bulunması halinde, bu basınçlı gaz metal yüzeyi üzerinde bulunan herhangi bir engel nedeniyle patlayarak o bölgede yıpranmaya neden olabilir. Bu olay genelde hidrolik türbinlerde, gemi pervanelerinde ve pompa paletlerinde ortaya çıkar.

Oyuk hasarları olayının mekanizması şu şekilde açıklanabilir: normal hızdaki akışkanlardan çok yüksek olan akış hızlarında bazı bölgelerde genellikle metal yüzeyine yakın bir yerde sönerler. Bu olay metal yüzeyinde kuvvetli bir emiş yaparak metalin oyulmasına neden olurlar.

Genel olarak oyuk hasarlarından, erozyonlu korozyonu önlemek için uygulanan işlemleri uygulayarak korunabilir.

2.1.2.11. Stres korozyonu (gerilmeli korozyon çatlaması)

Korozif ortamda bulunan bir metal aynı zamanda statik bir gerilme altında ise, metalin çatlayarak kırılması çabuklaşır. Metal yüzeyinde bulunan herhangi bir çukur veya çatlak gerilim altına duyarlı hale gelerek korozyonun başlaması için uygun bir

ortam yaratır. Normal halde korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir kabuk oluşturduğu halde, stres altında iken kabuk oluşturamaz. Bunun sonucu olarak korozyon hızla devam ederek metalin o bölgede çatlamasına neden olur.

Bu tip korozyona saf metallere çok alaşımlar duyarlıdır. Burada önemli olan yalnızca çekme gerilmesidir. Basınç gerilmesinin korozyonu artırıcı etkisi yoktur. Korozif ortam stres korozyonun oluşmasına yardımcı olur. Örneğin amonyaklı ortamda bakır ve bakır alaşımları, klorürlü ortamlarda paslanmaz çelikler, nitrat çözeltileri içinde karbon çeliğinin stres korozyonu daha şiddetli şekilde yürür. Stres korozyonu taneler arası yapıda olabileceği gibi taneler üstü yapıda da olabilir.

Stres korozyonunu önlemek için, ya stres korozyonuna dayanıklı malzeme kullanılmalı ya da korozif ortam etkisiz hale getirilmelidir. Stres korozyonunun en çok bilinen şekli, kazanlarda rastlanan kostik kırılabilirliktir. Buhar kazanlarında kazan besleme sularının korozif etkinliğini azaltmak amacıyla suların alkali karakterde olması istenir. Bazı perçin boşluklarında kostiğin buharlaşması sonucu konsantrasyon artışı meydana gelir, bu bölgelerde çatlak oluşabilir.

2.1.2.12. Yorulmalı korozyon

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

Korozyon olayı yorulma etkisi ile birlikte yürürse, parçalanma olayı yalnız başına yorulma veya yalnız başına korozyon nedeniyle meydana gelen parçalanmadan daha kısa sürede gerçekleşir.

Korozyon söz konusu olmadan, yalnızca yorulma etkisi ile bir çok çeliğin çekme dayanımı normal dayanım değerinin yarısına kadar düşebilir. En büyük düşüş, tatlı su, tuzlu su, ve rutubetli hava etkilerinin görülmesi halinde görülür. Düşük alaşımlı

birçok süper kalite çelikler adi karbon çeliğinden yorulmalı korozyona daha az dayanıklıdır.

Yorulmalı korozyonun önlenmesinde ya korozyona daha dayanıklı malzeme kullanılmalı ya da ortam koşulları iyileştirilmelidir. Bu amaçla inhibitörler veya katodik koruma düşünülebilir. Yorulmalı korozyonun etkisinin azaltılmasında tasarım aşaması da önemlidir.

2.1.2.13. Hidrojen kırılabilirliği

Bir korozyon reaksiyonu sonucu veya katodik koruma uygulamasında metal yüzeyinde hidrojen atomları oluşur. Bunlar metal yüzeyinde adsorbe edilir.

Yüzeyde toplanan atomların bir kısmı $H+HWH_2$ şeklinde birleşerek hidrojen molekülü oluşturarak ortamdan uzaklaşır. Hidrojen atomlarının bir kısmı da metal bünyesine girerek metal içindeki boşluklara yerleşir. Daha sonra da bu hidrojen atomları hidrojen molekülü oluşturarak büyük bir hacim artışına neden olur. Hidrojen molekülünün metal içinden difüzyon imkanı olmadığından metal boşluklarında büyük bir basınç yaparak metalin çatlamasına neden olur. Hidrojen atomu yalnız aşırı katodik koruma uygulamasında değil çeşitli olaylarla da meydana gelebilir. Örneğin, elektroliz veya ıslak elektrotlarla yapılan kaynaklarda oluşabilir.

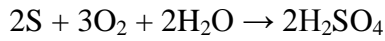
2.1.2.14. Kaçak akım korozyonu

Bu tür korozyon olayına yeraltı ve sualtı yapılarında sıkça rastlanır. Herhangi bir doğru akım kaynağından yeraltına kaçan akımlar çevrede bulunan metalik yapılara girerek korozyona neden olurlar. Örneğin bir yeraltı treni veya bir kayna makinası çevrede bulunan metalik yapılar üzerinde korozyona neden olabilir. Boru hattı zeminden daha iletken olduğu için kaçak akımlar boru hattına girmeyi tercih ederler. Akımın boru hatına girdiği bölgeler katot, akımın borudan çıktığı bölgeler anot olur ve korozyona uğrar.

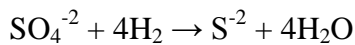
Kaçak akım korozyonunu önlemek için, öncelikle kaçak akımların yapıya girmesinin önlenmesi gerekir. Kaçak akım etkisi altında kalan bölgelere direnç konularak, kaçak akımların bu metal yoluyla taşınması sağlanır. Özellikler raylı taşıt araçlarından çevreye kaçan akımların çevredeki boru hatları üzerindeki korozyonunu önlemek için, boru hattı ile ray arasına ayarlanabilen bir direnç konularak kaçak akımların kontrollü bir şekilde bu metal bağ üzerinden geçmesi sağlanabilir. Bu yolla hem korozyon önlenmiş, hem de gereksiz akım sarfiyatı azaltılmış olur.

2.1.2.15. Mikrobiyolojik korozyon

Mikrobiyolojik korozyon, bazı mikroorganizmaların korozyon hızını arttırması ile olur. Mikroorganizmanın gelişmesi sürecinde asitler ve sülfürler oluşur. Bu bileşenler korozyon hızını arttırır. Bazı hallerde mikroorganizmasının kendisi elektrokimyasal reaksiyona katılır. Sülfür bileşikleri bakteriler tarafından elementsel kükürt veya sülfata kadar oksitlenebilir. Bazıları da bunun tersi reaksiyonu gerçekleştirir. *Thiobacillus thiooxidans* gibi bazı aerobik bakteriler, her çeşit sülfür bileşimini ve elementsel kükürdü sülfata oksitler. Reaksiyon sonucu sülfürik asit oluşur.



Anaerobik bakterilerden olan desulfovibrio bakterisi sülfatı indirger. Bu tür bakteriler hidrojeni kullanarak sülfat iyonlarını sülfür haline indirger.



Oluşan sülfür iyonları H₂S haline dönüşerek korozyon hızını artırıcı etki yapar. Bu nedenle mikrobiyolojik korozyon ürünlerinde daima sülfür bileşiklerine rastlanır. Normalde korozyon olayının rastlanmadığı yerlerde mikrobiyolojik korozyona çok ender rastlanır. Mikrobiyolojik korozyonu önlemek için, pH derecesinin değiştirilmesi, aralıklı olarak dezenfeksiyon yapılması veya organo metalik metal bileşikleri kullanarak mikro canlıların öldürülmesi yoluna gidilir. Ancak birçok mikro organizma bu zehirleyicilere çok kısa zamanda adapta olabilir.

2.2. Korozyondan Korunma Yöntemleri

Belli bir ortamda bulunan bir metalik yapının korozyonunu önlemek veya korozyon hızını azaltmak için alınacak önlemler 3 grup altında toplanabilir;

1. Elektrokimyasal Yöntemler

a) Katodik Koruma

b) Anodik Koruma

2. Kimyasal Yöntemler

a) İnhibitör kullanımı

b) Çevrenin kimyasal bileşiminin değiştirilmesi (su arıtma, hava rutubeti giderme gibi)

3. Koruyucu kaplama (boya) yapılarak metalin çevreden izole edilmesi

En çok uygulanan elektrokimyasal yöntem katodik korumadır. Bu yöntemde korozyona uğrayan yapının potansiyeli kontrol edilerek metal termodinamik olarak stabil hale getirilir. Bunun için metale katodik yönde bir dış akım uygulanır. Katodik korumanın temel ilkesi korunması istenilen metal ya da alaşımı bir pilde katot haline getirmektir ve elektrokimyasal korozyon teorisine dayanmaktadır. Temel ilkelere uyulmaması halinde tehlikeli sonuçların doğması kaçınılmazdır. Hatalı bir uygulama sonuçta yapıya korozyondan koruma yerine, yapının bazı bölgelerini anot haline getirerek şiddetle korozyona uğramasına neden olabilir. Bir dış kaynaktan yapının bütün yüzeyine akmak üzere doğru akım uygulanır. Eğer akım miktarı uygun olarak ayarlanırsa, yapı üzerindeki bütün anodik bölgelerden boşalan korozyon akımını yenecek ve bu noktalardan yapı yüzeyine net bir akım akacaktır. Bu durumda bütün yüzey katodik olacaktır ve katodik koruma tamamlanacaktır (Yalçın ve Koç, 1998).

Yapı üzerindeki katodik bölgeler anodik bölgelerden elektron toplar. Katodik koruma altında aynı katodik bölgeler genellikle katodik koruma sisteminden daha

çok elektron toplar. Sistemde katodik olarak korunacak yapı yüzeyindeki bütün bölgeler anodun denge potansiyeline kadar polarizlenmiş olur. Yapı üzerindeki anot ve katot hücrelerinin potansiyeli aynı olacağından korozyonu yürüten kuvvet sıfıra yaklaşır, böylece korozyon hemen hemen durur (Yalçın ve Koç, 1998).

Bir metale anodik akım uygulanırsa metalin çözünme hızı artar. Genel olarak aktif-pasif geçişi göstermeyen metallerin durumu böyledir. Demir, nikel, krom, titan ve bunların alaşımları gibi aktif-pasif geçişi gösteren metallere belirli bir anodik akım uygulanırsa belirli bir potansiyelden sonra metaller pasifleşir ve metalin çözünme hızı azalır. Bir metali anodik olarak korumak ancak potansiyostat kullanarak yapılabilir. Potansiyostatlar elektroliz devresine kontrollü akım veren bir güç kaynağıdır. Elektroliz hücresinde bir metalin potansiyelini belirli değerlerde tutmak için gereken akım şiddetini ayarlamak üzere akım kaynağını düzenleyici bir devreden oluşur. Potansiyostatın üç ucu vardır. Bunlardan artı ucu korunması istenilen metale, eksi ucu katoda (platin ya da platin kaplanmış elektrot) ve referans ucu karşılaştırma elektrotuna (referans elektrot, örneğin; kalomel elektrot) bağlanır. Potansiyostat çalışırken korunması istenilen metal ile referans elektrotunun arasındaki potansiyeli sabit tutar. Koruma için uygun potansiyel, elektrokimyasal ölçümlerle belirlenir (Yalçın ve Koç, 1998).

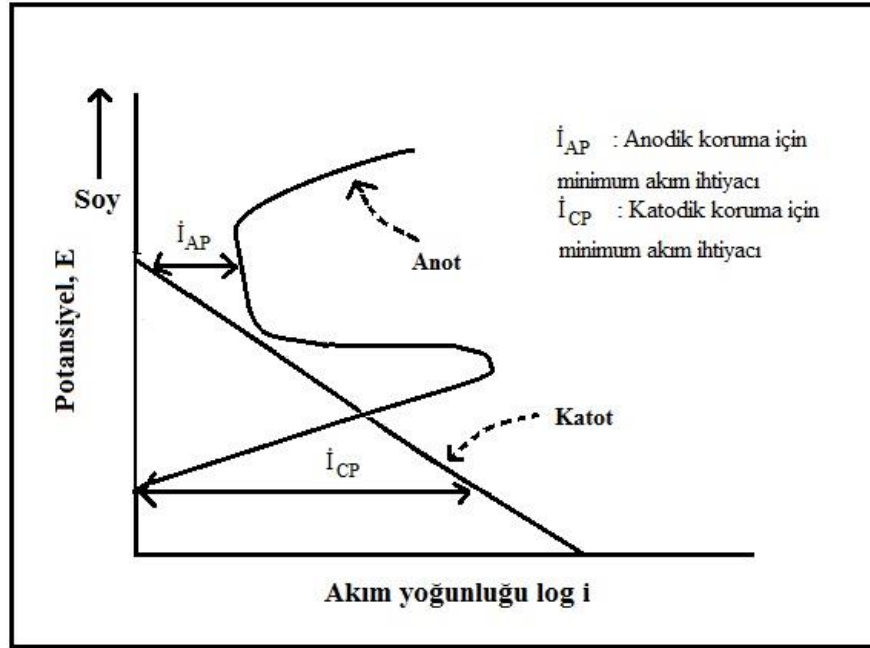
Koruyucu kaplamalar özellikle organik boyalar, korozyonu önlemek amacıyla kullanılan en basit ve en ucuz yöntemdir. Endüstride en çok bu yöntem kullanılmaktadır.

Ortamın değiştirilmesi korozyon hızı üzerinde etkilidir. Sıcaklığın değiştirilmesi, hızın azaltılması, oksijenin ya da yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması ve derişimin değiştirilmesi korozyonu önemli derecede düşürür, ama değişmeler büyük bir özenle yapılmalıdır. Sıcaklığın düşürülmesi korozyon hızında önemli bir düşmeye neden olur. Fakat bazı koşullarda sıcaklığın değişmesi korozyon hızına az etki eder. Sıcaklığın yükselmesiyle oksijenin çözünürlüğü azalır. Bu nedenle sıcak suyun ya da tuzlu suyun sıcaklığı kaynama noktasına yükseltildiği zaman korozyon bir miktar azalır. Bundan dolayı kaynamakta olan deniz suyu, sıcak deniz suyundan daha az koroziftir (Yalçın ve Koç, 1998).

İnhibitör metal içeren bir ortama az miktarda eklendiği zaman metalin bulunduğu ortam ile tepkimesini etkin olarak denetleyen, azaltan ya da önleyen kimyasal bir maddedir. İnhibitörler bir geciktirici katalizör olarak da düşünülebilir. Çok çeşitli tip ve bileşimde inhibitörler bulunmuştur. İnhibitörler ya anot tepkimelerini ya katot tepkimelerini ya da her ikisinin hızlarını azaltarak korozyon hızını yavaşlatırlar. İnhibitörler etkiledikleri tepkimenin türüne göre anodik, katodik ya da karma inhibitörler olarak sınıflandırılırlar (Yalçın ve Koç, 1998).

2.3. Anodik Koruma ve Katodik Koruma Sistemlerinin Karşılaştırılması

Anodik ve katodik koruma sistemlerinin her ikisinde korozyonu önlemek üzere kullanılan elektrokimyasal yöntemlerdir. Ancak uygulamada bazı farklılıklar vardır. Katodik korumada metal katodik yönde polarize edilerek termodinamik olarak stabil olduğu bölgeye taşınır. Teorik olarak bu bölgede metalin korozyona uğraması mümkün değildir. Anodik korumada ise, metal anodik yönde polarize edilerek pasiflik potansiyelinden daha pozitif bir potansiyele taşınır. Bu bölgede de metal korozyona uğrar, ancak korozyon hızı korumasız hale göre çok düşüktür. Her iki koruma sistemi arasındaki fark burada kendini gösterir. Anodik koruma için uygulanan dış akım, pasif bölge içinde kalınmış olduğundan katodik koruma yöntemine göre çok düşüktür. Korozyona uğrayan bir metalin anodik ve katodik koruma ihtiyaçları, şekilde görülmektedir (Yalçın ve Koç, 1998).



Şekil 2.4. Anodik ve katodik akım koruma ihtiyacı değerleri (Yalçın ve Koç, 1998)

İki koruma sistemi arasında bulunan diğer önemli fark da, katodik koruma bütün metallerde uygulanabildiği halde, anodik koruma ancak pasifleşme özelliği olan metal veya alaşımlara uygulanabilir.

Anodik koruma yalnız akım uygulanarak değil, bir kimyasal teknikle metal pasif hale getirilerek de uygulanabilir. Bu konuda en basit yöntem, söz konusu metali yüksek katodik potansiyeli olan soy bir metal ile elektriksel olarak temas ettirmektir. Platin ve paladyum bu teknik için çok uygun olan metallerdir. Paslanmaz çelik veya titanyum içinde çok az oranda paladyum veya platin bulunursa, katot potansiyeli yukarı çekileceğinden metallerin pasif halde kalmaları sağlanmış olur. Daha pahalı fakat etkili koruma da metalin bu soy metallerle elektrolizle veya vakum buharlaştırıcısında kaplanmasıdır. Bu kaplamanın bütün yüzeyi tam olarak örtmesi gerekmez (Yalçın ve Koç, 1998).

Çizelge 2.1. Anodik ve katodik koruma yöntemlerinin karşılaştırılması (Yalçın ve Koç, 1998)

KRİTERLER	ANODİK KORUMA	KATODİK KORUMA
Uygulama alanı	Yalnız pasifleşme özelliği olan metal ve alaşımlara uygulanabilir.	Bütün metal ve alaşımlara uygulanabilir.
Elektrolit cinsi	Şiddetli korozif özellikte olan çözeltiler için uygulanabilir.	Zayıf ve orta derecede korozif çözeltiler içinde uygulanabilir.
Trafo ünitesi	Potansiyel kontrollü.	Akım veya potansiyel kontrollü.
Akım ihtiyacı	Çok az (pasiflik akımı kadar).	Yüksek (elektrolitin cinsine ve kaplama cinsine bağlı).
İşletme koşulları	Pasifleşme potansiyeli tam olarak belirlenmelidir.	Katodik koruma potansiyel kriterleri bellidir.
Maliyet	Yapım ve bakım maliyeti yüksek, işletme maliyeti düşüktür.	Yapım ve bakım maliyeti düşük, işletme maliyeti yüksektir.

2.4. İnhibitörler

Ortama az miktarda katıldığında korozyon hızını azaltan maddeler korozyon inhibitörü denir. Korozyona karşı dayanıklı fakat pahalı bir malzeme kullanmak yerine bazı halde ortama inhibitör katılarak daha ucuz malzemelerin kullanılması yoluna gidilir. İnhibitör kullanımı çukur tipi korozyona karşı en ekonomik çözüm yoludur (Yalçın ve Koç, 1998).

İnhibitörlerin korozyon hızını azaltıcı etkileri çeşitli şekillerde gerçekleşir. Bazı inhibitörler metal yüzeyinde ince bir film oluşturarak, metal ile çevresi arasındaki korozyon hızını yavaşlatır. Bazı halde ortamda bulunan korozyon yapıcı bileşenin,

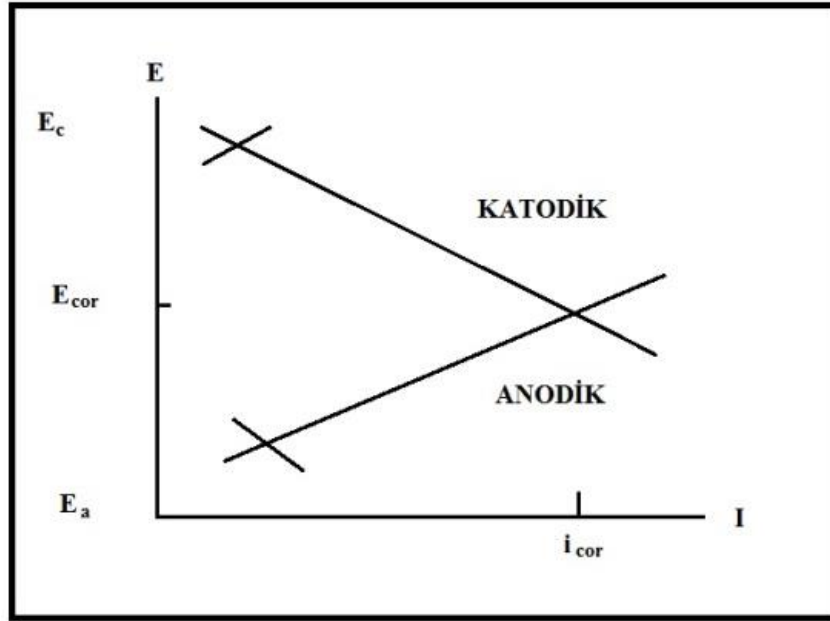
örneğin oksijenin inhibitör tarafından kimyasal olarak bağlanması ile korozyon önlenebilir. Etkime şekline göre inhibitörler, anodik inhibitör ve katodik inhibitör olarak 2'ye ayrılırlar. Ancak korozyonu önleme mekanizmaları göz önüne alınarak 5 grup altında toplanabilirler (Yalçın ve Koç, 1998).

Çizelge 2.2. Korozyon İnhibitörlerinin Sınıflandırılması (Yalçın ve Koç, 1998)

İnhibitör tipi	Örnekler	Etkime mekanizması
Anodik İnhibitörler	Kromat, nitrit	Oksitleme yoluyla pasifleştirir. Eğer gerekli olandan daha az inhibitör kullanılırsa, çukur tipi korozyona neden olabilir.
Anodik İnhibitörler	Fosfat, molibdat	Metal ile birleşerek yüzeyde pasif bir film oluşturur. Eğer gereğinden daha az inhibitör kullanılırsa, çukur tipi korozyon oluşturur.
Katodik İnhibitörler	Karbonatlar, çinko, sülfat	Karbonatlar kalsiyum ile CaCO_3 , çinko sülfat ise, Zn(OH)_2 çökeleği oluşturur. Bu inhibitörler ile yalnız katodik reaksiyonlar yavaşlatılabilir.
Oksijen bağlayıcılar	Sülfid	Elektrolit içinde bulunan çözülmüş oksijeni bağlayarak katodik reaksiyonu yavaşlatırlar.
Film oluşturanlar	Aminler, hidrazin, imidazolinler, Asetil alkoller	Bu organik bileşikler metal yüzeyinde adsorbe edilerek hem anodik hem de katodik reaksiyonu yavaşlatırlar.
Gaz İnhibitörler	Sikloheksilamin, morfolin	Nitrit iyonuna benzer şekilde pasifleşmeye neden olurlar. Morfolin ise nötralize etmek amacıyla kullanılır.

2.4.1. İnhibitör etkisinin elektrokimyasal mekanizması

Sulu çözeltiler içinde yürüyen korozyon olaylarını elektrokimyasal olarak incelemek üzere anodik ve katodik polarizasyon eğrileri çizilerek Evans Diyagramı elde edilir. Bu diyagramda anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin kesim noktası korozyon akımını verir. Dolayısıyla anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin korozyon hızı üzerinde büyük etki yapar.



Şekil 2.5. Bir korozyon hücresinde polarizasyon eğrileri (Yalçın ve Koç, 1998)

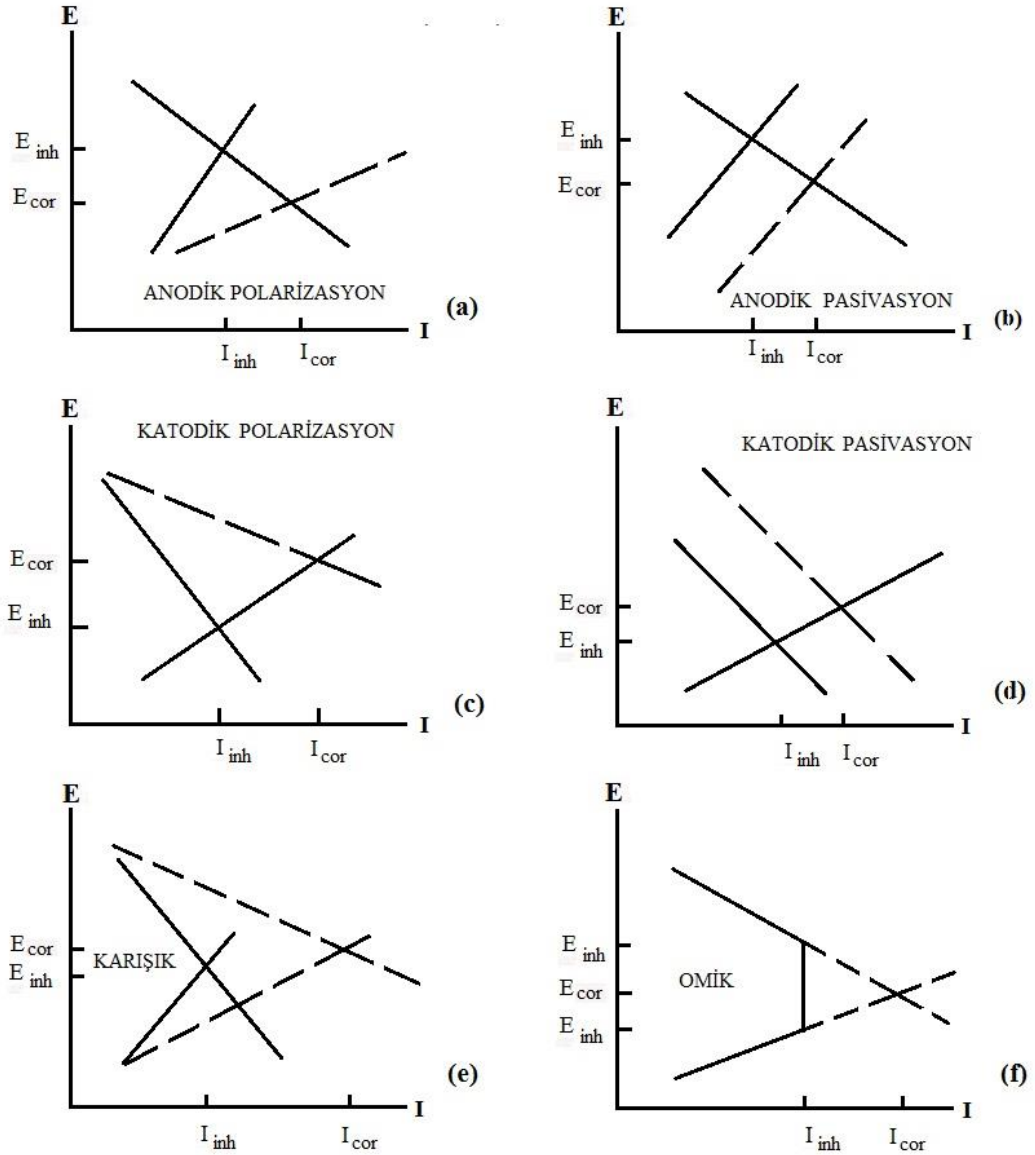
Korozyon hücresinde anodik reaksiyon metalin çözünme reaksiyonudur.



Katot reaksiyonu çözünmüş oksijen içeren nötral çözeltilerde oksijen redüklenmesi şeklindedir.



Bu reaksiyonların polarizasyon biçimine göre korozyon hızı (i_{cor}) artar veya azalır. O halde anodik ve/veya katodik polarizasyon eğrilerinin eğimi değiştirilmek suretiyle korozyon hızı azaltılabilir. Eğer elektrolit içine uygun bir inhibitör katılarak polarizasyon eğrilerinden birinin veya ikisinin eğimleri daha dik hale getirilirse, korozyon hızında azalma olacaktır.



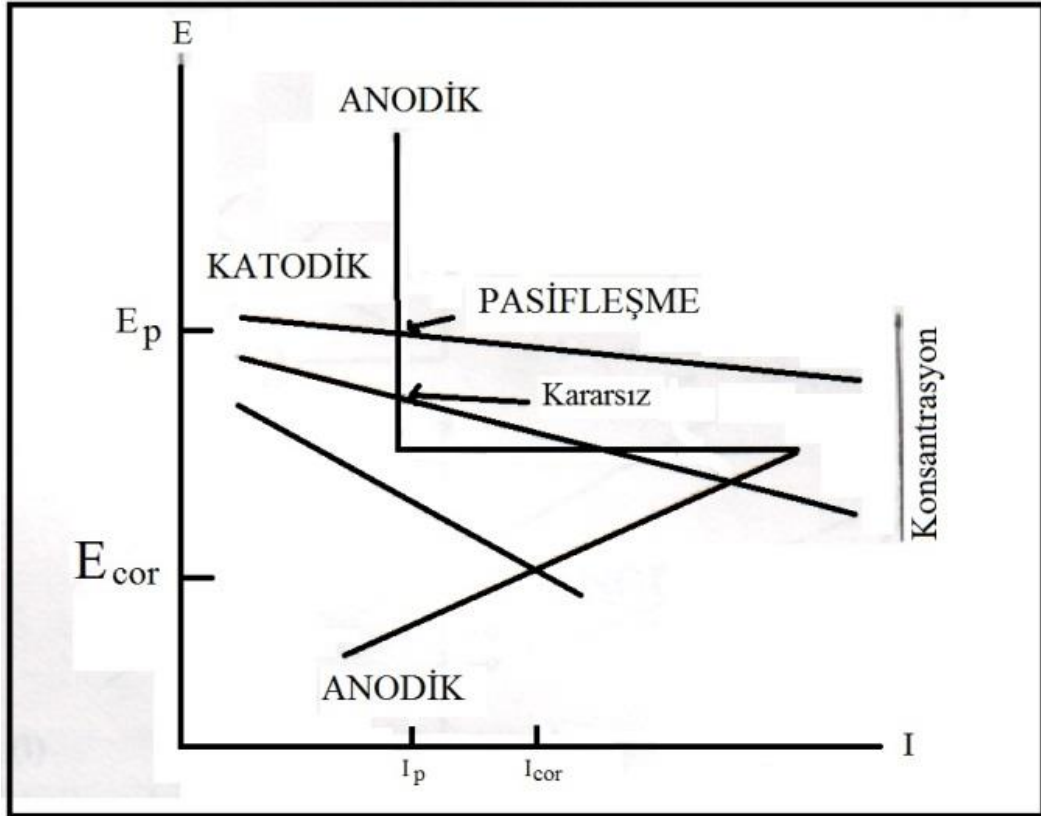
Şekil 2.6. Çeşitli inhibitörlerin korozyon hızı üzerine etkisi (Yalçın ve Koç, 1998)

2.4.2. İnhibitörlerin sınıflandırılması

İnhibitörler etki biçimlerine göre 3 gruba ayrılırlar.

2.4.2.1. Pasifleştirme yoluyla inhibisyon

Bazı inhibitörler metali pasifleştirerek korozyon hızını düşürürler. Pasifleşme özelliği gösteren bir metalde katodik polarizasyon eğrisinin durumuna göre korozyon açısından üç durum söz konusu olabilir.



Şekil 2.7. Pasifleşme özelliği olan bir metalde katodik inhibitörün korozyon hızına etkisi (Yalçın ve Koç, 1998)

Katodik eğri anodik eğriyi pasif bölgede keserse, korozyon hızı düşüktür. Ortama yeterli miktarda inhibitör katılarak korozyon hızı azaltılabilir. Eğer inhibitör konsantrasyonu yeterli değilse bu durumda kararsız hal ortaya çıkabilir. Yani katodik eğri, anodik eğriyi hem pasif hem de aktif bölgede keser. Bu durumda korozyon hızı, hiç inhibitör katılmamış halden daha yüksek değere ulaşabilir. Kromat ve nitrit gibi inhibitörler metali oksitleyerek pasif hale getirirler. Fosfat, molibdat ve silikat anyonlarının oksitleme özelliği yoktur. Bu anyonların metali pasifleştirmesi için çözelti içinde mutlaka oksijenin bulunması gerekir. Eğer çözelti içinde yeterli

miktarda oksijen yoksa, pasifleşme potansiyeline erişilemez. Bu durumda şiddetli korozyon olayı meydana gelir (Yalçın ve Koç, 1998).

Genel olarak anodik inhibitörler anyonlardır. Anyonlar anot bölgelerine doğru göç ederler, çoğu kez oksijenin de etkisiyle metali pasifleştirirler. Anodik inhibitörler genelde inorganik maddelerdir (ortofosfat, silikat, nitrit ve kromat gibi bir çok inorganik inhibitörler ve organik olarak da benzoat). Yükseltgeyici olmayan inhibitörler ancak çözünmüş oksijenin katkısıyla etkin olurlar. Bu tip inhibitörler anodik reaksiyonu önlerler.

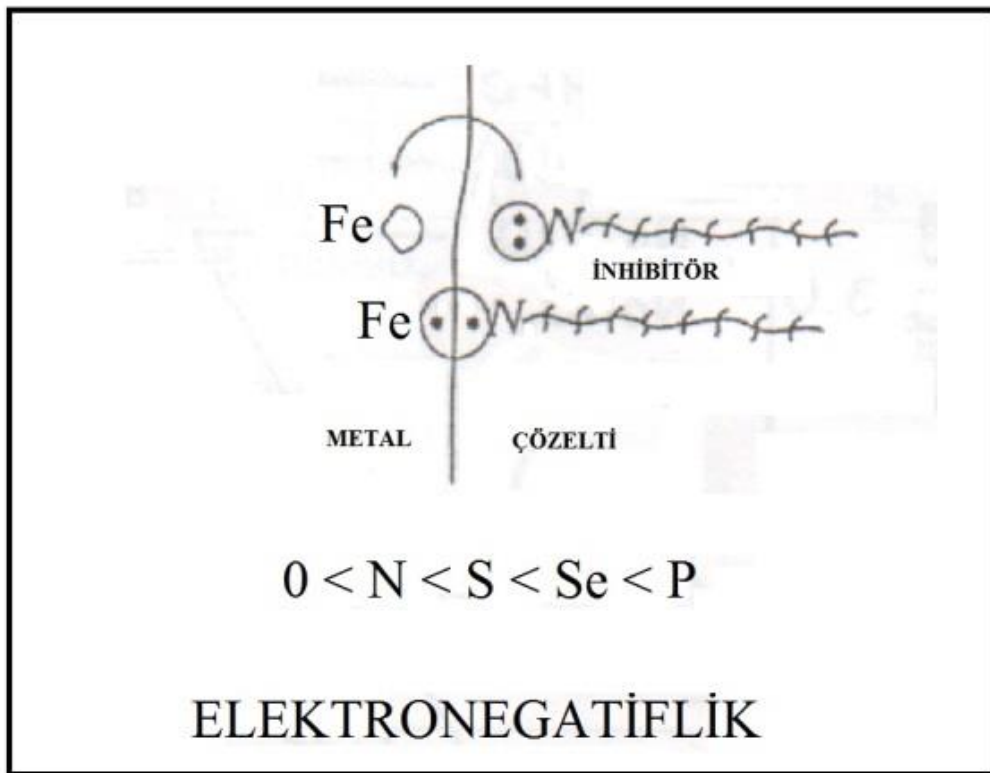
Anodik inhibitörler çok etkin ve geniş çapta kullanılmakta iseler de, istenmeyen bazı özelliklere sahiptirler. İnhibitör miktarı yeterli olmadığı ya da giderek azaldığı zaman tüm anot yüzeyinin örtülemediği durumla karşılaşılır. Bunun sonucu olarak küçük anot ve büyük katot çifti durumu ortaya çıkar. Bu durum çok tehlikelidir ve çukurcuk korozyonuna neden olmaktadır. Bu nedenle anodik inhibitörlere çoğu kez “tehlikeli inhibitörler” denir.

Asitli ortamlarda hidrojen indirgenmesi, nötr ya da yaklaşık nötr ortamlarda oksijen indirgenmesi gibi, katodik tepkime üzerine etkiyerek korozyon hızını yavaşlatan inhibitörlere katodik inhibitörler denir.

Genel olarak bu inhibitörler katyonlardır. Katot bölgelerine göç ederek kimyasal ya da elektrokimyasal olarak çökelirler ve yüzeyi yalıtırlar. Bir örnek olarak asitli çözümlerde demirin çözünmesini engelleyen As^{+3} ve Sb^{+3} iyonları verilebilir. Bu iyonların hidrojenin açığa çıkma tepkimesini engelledikleri sanılmaktadır. Bunun sonucu olarak bu maddeler asitli çözümlerde etkindirler, ama katodik indirgenmeyi denetleyen tepkime oksijenin indirgenmesi gibi başka bir tepkimeye etkin değildirler. Sert sularda bulunan kalsiyum hidrokarbonat ve özel olarak eklenen magnezyum, manganez, nikel ve çinko tuzları da korozyon ortamına ilave edildiğinde katot reaksiyonlarını engelleyerek korozyon hızını azaltırlar. Bu maddeler katodik tepkime ürünü olan bazla birleşerek güç çözünen bileşiklere dönüşürler ($CaCO_3$ ve $Zn(OH)_2$ gibi). Böylece katodik bölgelerde koruyucu bir film oluşturarak, indirgenme tepkimesini ve oksijenin metal yüzeyine erişmesini engellerler (Leçe, 2008).

2.4.2.2. Adsorpsiyon yoluyla inhibisyon

Organik inhibitörler metal yüzeyinde adsorbe olarak inhibisyon etkisi gösterirler. Adsorpsiyon olayı, organik bileşiklerde bulunan ve elektronegatif özellikte olan bazı atomların metal tarafından elektron ortaklığı yapılarak yüzeyde tutulması ile meydana gelir. Böylece metal yüzeyi organik bir film ile kaplanmış olur (Yalçın ve Koç, 1998).



Şekil 2.8. Bir organik inhibitörün metal yüzeyinde adsorpsiyonu (Yalçın ve Koç, 1998)

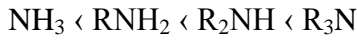
Şekilde inhibitör molekülünde bulunan bir azot atomunun demir metali ile yapmış olduğu elektron ortaklığı görülmektedir. Bu inhibitörler en geniş sınıfı oluştururlar (Yalçın ve Koç, 1998).

Genel olarak bu inhibitörler organik bileşiklerdir. Metal yüzeyinde adsorplanarak metalin çözünme ve metal yüzeyinde indirgenme tepkimelerini azaltırlar. Bu tip inhibitörler metalin bütün yüzeyinde adsorplandıklarından genel olarak çift etkiye

sahiptirler, yani hem anodik hem de katodik olayları engellerler. Ama etkileri çoğu kez birbirinin aynı değildir. Bu inhibitörler üç grupta toplanabilir:

- 1) Organik nitrit ve aminler gibi azot içeren bileşikler,
- 2) HSD ya da SD2 ya da halkada kükürt içeren bileşikler,
- 3) Hem kükürt hem azot içerenler, özellikle tiyokarbamidler.

Aminlerin adsorpsiyonu amin-metal bağlarının gücüne ve aminin çözünürlüğüne bağlıdır. Amin-metal bağının gücü azot atomunun elektron yoğunluğunun büyük olması ve elektronların koordinat bağ oluşturma kapasitesiyle ilgilidir. Alifatik aminlerin inhibitör gücü aşağıda verilen sıraya göre artar.



R, metil, propil, butil ya da amin grupları olabilir.

Kükürt içeren inhibitörler genellikle azot bileşiklerinden daha etkindir. Çünkü kükürt azottan daha iyi elektron vericidir, yani kükürdün koordinat bağları oluşturma eğilimi daha büyüktür. Çoğu kez inhibitörün etkinliği molekül kütlesi ile artar. Sülfür inhibitörleri için (tiyol ve sülfürler) inhibitör etkisi aşağıdaki sıraya göre artar:



Genel olarak organik korozyon inhibitörleri yavaşlatma görevini aşağıdaki şekillerde yaparlar (Leçe, 2008):

- 1) Metal yüzeyine molekül kimyasal olarak adsorplanır.
- 2) Molekül metal iyonuyla kompleks oluşturarak katı örgüsünde kalır.
- 3) Korozyon yapan maddeyi nötr yapar.

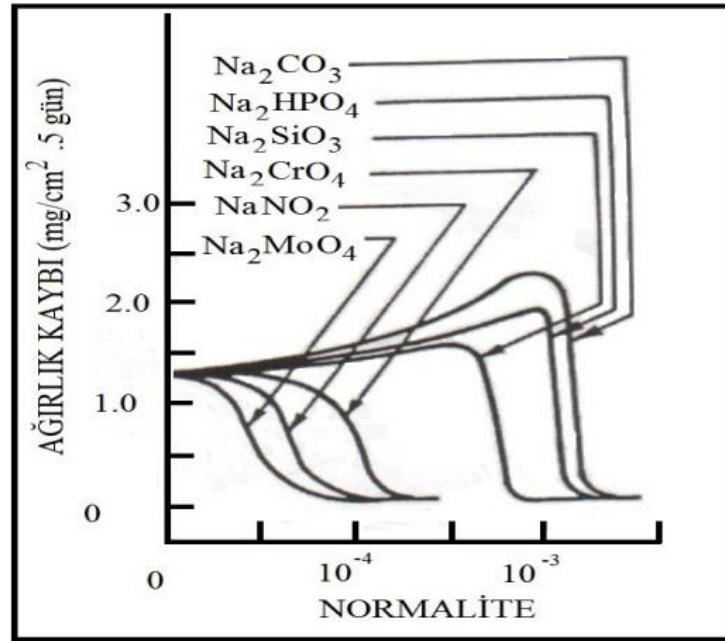
4) Korozyon yapan maddeyi adsorplar.

2.4.2.3 Çökelme yoluyla inhibisyon

Nötral çözeltiler içinde korozyon sonucu oluşan metal iyonları yüzeyde bir oksit veya hidroksit bileşiği halinde çökelebilirler. Bazı inhibitörler bu çökeltilerin metal yüzeyine sağlamca yapışmasına yardımcı olurlar. Böylece oluşan film çevreden metal yüzeyine olan oksijen difüzyonunu önler. Bu tip inhibitörler katodik inhibitör olarak kabul edilir. Katodik reaksiyonlar sonucu genellikle hidroksil iyonları oluştuğundan katot bölgesi alkali özelliindedir. Alkali ortamda çökelek oluşturan birçok inhibitör vardır. Örneğin, çinko, magnezyum ve kalsiyum iyonları yüksek pH ortamında kolayca çökelti oluşturabilir (Yalçın ve Koç, 1998).

2.4.3. İnhibitör kullanımı

İnhibitörler ancak kapalı sistemlerde kullanılabilir. Çözelti içine ne miktar inhibitör katılacağı birçok faktöre bağlıdır. İnhibitör kullanırken aynen ilaç kullanılır gibi bilinçli olmak gerekir. Yalnız fazla miktarda inhibitör kullanımı değil yetersiz miktarda inhibitör kullanımı da tehlikelidir. Bu nedenle inhibitör cinsi ve konsantrasyonu seçimi pratikte büyük önem taşır. Genel olarak kromat, nitrit gibi oksitleyici özelliği olan inhibitörler diğerlerine göre daha küçük dozlarda etkili olur.



Şekil 2.9. Çeşitli inhibitörlerin konsantrasyonlarının korozyon hızına etkisi (Yalçın ve Koç, 1998)

Şekilde görüldüğü üzere yetersiz dozlarda inhibitör kullanmak korozyon hızını azaltmak yerine artırıcı olarak rol oynamaktadır. Ayrıca inhibitör dozunun yetersiz olması halinde, metal yüzeyinin bazı bölgeler, aktif halde kalacağından, küçük bir anot yüzeyine karşı çok büyük bir katot yüzeyinin oluşmasına ve bunun sonucu olarak son derece tehlikeli çukur tipi korozyon olayının meydana gelmesine neden olacaktır.

İnhibitör cinsi belirlenirken yalnız elektrolit cinsi değil metal cinsi de göz önüne alınmalıdır. Endüstride çok kullanılan metallerin inhibisyonu için uygun olan bazı inhibitör cinsleri Çizelge 2.3 te, çeşitli elektrolitler içinde kullanılan inhibitör dozları da Çizelge 2.4 de verilmektedir.

Çizelge 2.3. Çeşitli İnhibitörlerin Bazı Metaller Üzerine Etkinliği (Yalçın ve Koç, 1998)

Metal cinsi	Kromat	Nitrit	Benzoat	Borat	Fosfat	Silikat	Tanin
Yumuşak çelik	E	E	E	E	E	AE	AE
Dökme demir	E	E	N	B	E	AE	AE
Çinko	E	N	N	E	E	AE	AE
Bakır	E	AE	AE	E	E	AE	AE
Alüminyum	E	AE	AE	B	B	AE	AE

E: Etkili, AE: Az etkili, B: Belirsiz, N: Etkisiz

Çizelge 2.4. Bazı Ortamlarda Kullanılan İnhibitör Cins ve Dozajları (Yalçın ve Koç, 1998)

Ortam	Kullanılan İnhibitörler
İçme suları	Kalsiyum karbonat, silikatlar, fosfatlar ve çinko tuzları
Soğutma suları	Kromat, nitrat(300-500 ppm), kalsiyum polifosfat(15-37 ppm), silikatlar (20-40 ppm)
Otomobil radyatörleri	Nitrit, benzoat, boraks, fosfat, benzotriazol
Buhar kondenserleri	Amonyak, morfolin, benzilamin, siklohegzamin, okdesilamin(1-3 ppm)
Deniz suyu	Kromatlar (2000-3300 ppm), sodyum nitrit (%3-10)
Sülfürik asit pikling çözeltisi	Feniltiöüre, merkaptanlar(%0,003-0,01)
Hidrolik asit pikling çözeltisi	Piridin, kinolin, aminler, feniltiöüre, dibenzil sülfü oksit
Ham petrol	Aminler, amido aminler, alkil piridinler yağ imidazolinleri
Petrol ürünleri	İmidazolin ve türevleri

2.5. Adsorpsiyon İzotermi

Organik inhibitör sistemlerinin ifadelerinde, inhibisyon mekanizmasını ve ilgilenilen moleküllerin uygulama alanlarının bilinmesi gerekmektedir. Genellikle organik moleküller korozyonu, metal/çözelti ara yüzeyine adsorpsiyonuyla engeller ve bu adsorpsiyon evresi moleküllerin kimyasal yapısına, çözeltilerin kimyasal kompozisyonuna, metal yüzeyinin doğasına, sıcaklık ve metal/çözelti ara yüzeyindeki elektrokimyasal potansiyele bağlıdır (Rozenfield, 1981).

Adsorpsiyon prosesi bir inhibitörün korozyon engelleme mekanizmasının açıklanmasında, kinetik model kullanışlı olmasına rağmen termodinamik model kullanılarak açıklanabilir. Adsorpsiyon izotermi açıklamak için farklı eşitlikler kullanılabilir (Tang ve ark., 2003).

2.5.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir izotermi, yüzey kaplanma kesri (θ) ile inhibitör konsantrasyonunun (C) grafiğinden değerlendirilebilir. Adsorpsiyonda lineer bir ilişki sağlanırsa Langmuir izotermine uygundur denir, bunun anlamı tek tabakalı fiziksel bir adsorpsiyon ortaya çıkmıştır.

Langmuir adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak gösterilebilir,

$$K = \frac{\theta}{c(1-\theta)} \quad (2.9)$$

Burada θ yüzey kaplanma kesri, K adsorpsiyonal denge sabiti ve C çözelti içindeki maddenin g/l cinsinden inhibitör konsantrasyonudur. Bu eşitlik, serbest adsorpsiyon enerjisi gibi diğer parametreler içinde kolayca hesaplanabilmeyi sağlar. (Quraishi ve Jamal, 2002).

2.5.2. Frumkin adsorpsiyon izotermi

Aşağıdaki ifade ile temsil edilir;

$$Kc = \theta / (1 - \theta) \exp^{-f(\theta)} \quad (2.10)$$

Burada f adsorpsiyon enerjisinin fonksiyonudur. (Tang ve ark., 2003; Chetouaniet ve ark., 2004).

2.5.3. Temkin adsorpsiyon izotermi

Temkin (1941) ve Frumkin (1926), çeşitli organik inhibitörlerin adsorpsiyon izotermelerini çalışırken adsorpsiyonun aşağıdaki eşitliğe uygunluğunu araştırmışlardır,

$$\Theta = 1/(F \ln (I_0 C)) \quad (2.11)$$

Burada C katkı konsantrasyonu, I_0 Langmuir sabitinin değeri, F adsorpsiyon tabakası ve yüzeyin intermoleküler etkileşimlerine bağlı olan bir sabittir (Asuke, 2008).

Daha sonra Temkin veya Frumkin adsorpsiyon modeline uyum gösterebilmiştir. Bu izotermiler genellikle yüzey kaplanma kesri (Θ) karşı inhibitör konsantrasyonunun logaritması ($\log C$) grafiğinden değerlendirilir. Eğer lineer bir ilişki gösteriyorsa Temkin adsorpsiyon izotermiyle, grafik bir S-şekli veriyorsa bu da Frumkin adsorpsiyon izotermiyle açıklanır. Bunlar çift katmanlı bir adsorpsiyon izlenimini verir (Asuke, 2008).

Yüzey kaplanma kesri (Θ) hesaplanabilir;

$$\theta = \sigma_0 - \sigma_1 / \sigma_0 \quad (2.12)$$

Burada σ_0 inhibitör yokluğundaki korozyon hızı, σ_1 inhibitör varlığındaki korozyon hızıdır (Ihebrodike ve ark., 2010).

2.6. Korozyon Hızını Ölçme Yöntemleri

Metal ve alaşımların korozyona karşı dirençlerini birbirleriyle karşılaştırabilmek için her birinin korozyon hızı nicel olarak verilmelidir. Korozyon hızı kısaca bir maddenin birim zamandaki çözünme hızı olarak tanımlanabilir. Yerel korozyonun olduğu sistemlerde ise korozyon hızı oluşan çukurun derinliği cinsinden verilebilir.

Korozyon hızını ölçmede çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar;

- i. Kütle Azalması Yöntemi (Ağırlık Kaybı Yöntemi)
- ii. Elektrokimyasal Yöntemler
 - a) Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi,
 - b) Lineer Polarizasyon Yöntemi,
 - c) Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ölçme yöntemidir.

2.6.1. Korozyon hızı ölçümlerinde elektrokimyasal teknikler

2.6.1.1 Tafel ekstrapolasyon yöntemi

Korozyon, metal ile çözelti arasında karşılıklı iki elektrokimyasal reaksiyonun dengeye gelmesi sonucu oluşur. Reaksiyonlardan biri metalin çözünmesiyle oluşan anodik reaksiyon, diğeri ise çözelti ortamında bulunan O^{2-} veya H^+ iyonlarının indirgenmesiyle oluşan katodik reaksiyondur. Anodik reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronlar katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır.

Hem anodik hem de katodik Tafel eşitlikleri Sten-Geary eşitliği ile birleştirildiğinde aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\dot{I} = i_{kor} \{ \exp[2.303(E - E_{kor})] - \exp[2.303(E - E_{kor})] \} \quad (2.13)$$

Burada;

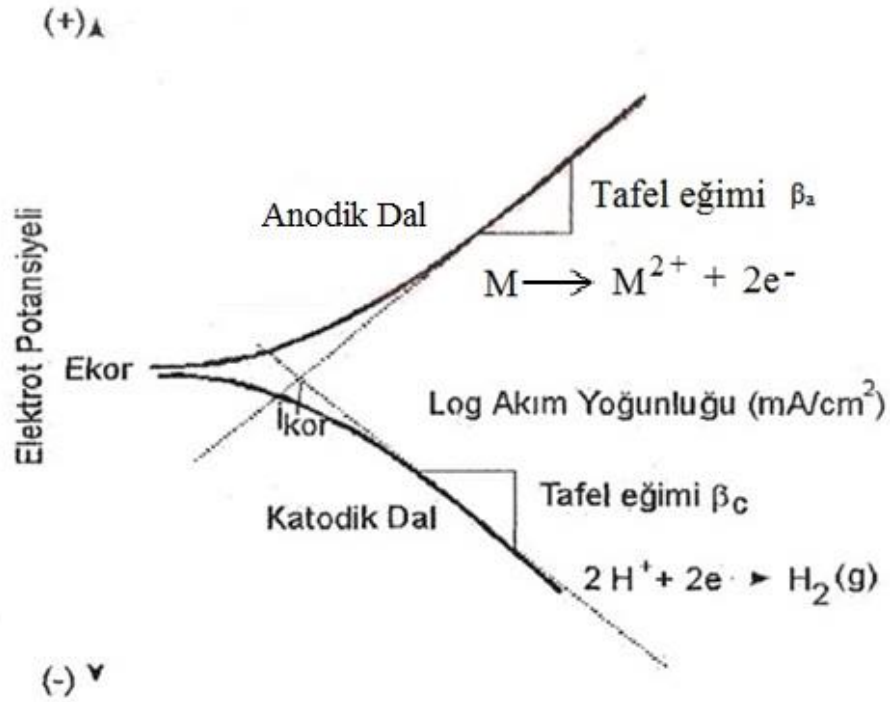
\dot{I} : Ölçülen hücre akımı, amper.

\dot{I}_{kor} : Korozyon akımı, korozyon hızının bir ölçüsü, amper.

E_{kor} : Korozyon potansiyeli, volt.

E : Elektrota uygulanan gerilim, volt.

β_a, β_c : Anodik ve katodik Tafel katsayıları.



Şekil 2.10. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri (Asan, 2002)

Şekilde elektrokimyasal olarak elde edilen bir Tafel polarizasyon diyagramı gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi E-log i polarizasyon eğrilerinde, uygulanan dış akım belirli bir değere ulaştıktan sonra polarizasyon eğrileri lineer hale gelmektedir. Aşırı gerilim ile uygulanan dış akımın logaritmasının lineer olarak değiştiği bu bölgelere Tafel bölgesi denir. Bu bölgede Tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilerek korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır. Korozyona uğrayan bir elektrotta anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda yürürler. Bu durumda elektrot potansiyel bir karma potansiyel değerine (E_{kor} , korozyon potansiyeli) erişir. Bu potansiyele karşı gelen akıma da korozyon akımı (i_{kor}) denir.

Tafel ekstrapolasyon yönteminde korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri elde edilir. Bunların çizgisel olan kısımları uzatılarak kesim noktalarından o sistem için korozyon hızı i_{kor} ve korozyon potansiyeli E_{kor} bulunur.

2.6.1.2. Çizgisel polarizasyon (polarizasyon direnci) yöntemi

Stern ve Geary aktivasyon polarizasyonu tarafından denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyelinden uygulanan ΔE (± 20 mV) potansiyel fark ile buna karşın devreden geçen ΔI akımı arasında şu eşitliği vermişlerdir.

$$\Delta E/\Delta I = \beta_a \beta_c / [2.303(\beta_a + \beta_c)] \quad (2.14)$$

Buradan i_{cor} çekilirse;

$$i_{cor} = 1/R_p \{ \beta_a \beta_c / [2.303(\beta_a + \beta_c)] \} \quad (2.15)$$

Burada;

R_p : Polarizasyon direnci, $(dE/dt)_{i \rightarrow 0}$ polarizasyon eğrisinin eğimi

β_a : Anodik Tafel eğimi, $2.303 RT/\alpha_a ZF$

β_c : Katodik Tafel eğimi, $2.303 RT/\alpha_c ZF$

R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık, α_a ve α_c anodik ve katodik transfer katsayılarıdır.

Transfer katsayıları, verilen elektrokimyasal kinetik bağıntıların deneysel olarak elde edilen akım-potansiyel eğrilerine uygunluklarını sağlamak için bağıntıya eklenen katsayılardır. Büyüklükleri genellikle 0,5'tir. Z, ilgili elektrot tepkimesi için elektron sayısını, F ise faradayı (96500 Coulomb/mol) göstermektedir. E ile I arasındaki bağıntı gerçekte üstel bir bağıntıdır. Ancak, bazı ihmaller yapılarak şu denklem elde edilmiştir:

$$\Delta E/\Delta I = \beta_a \beta_c / [2.303(\beta_a + \beta_c)] \quad (2.16)$$

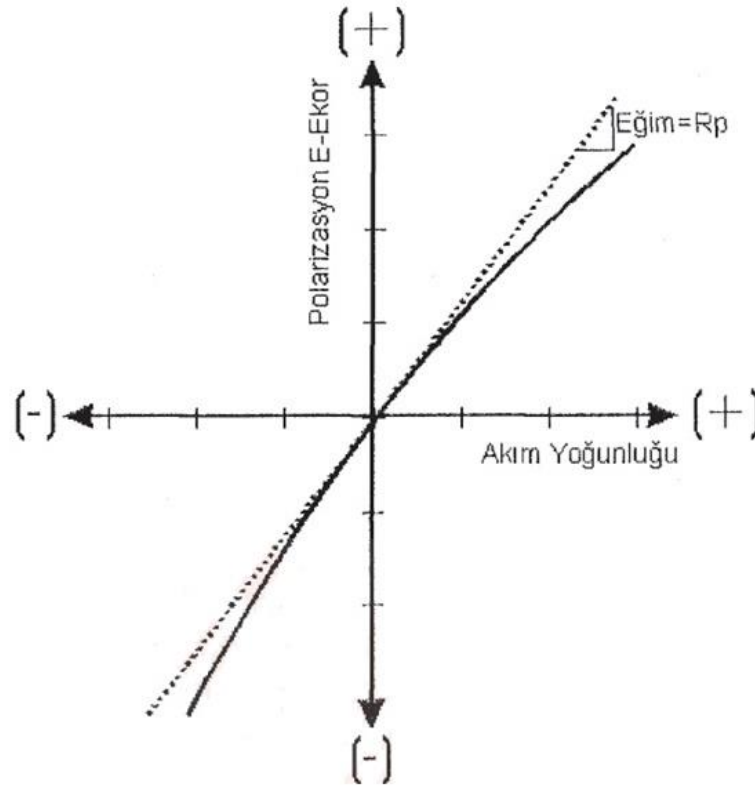
$\beta_a \beta_c / [2.303(\beta_a + \beta_c)]$ yerine B yazılarak denklem;

$$i_{cor} = B \Delta I / \Delta E \quad (2.17)$$

elde edilir.

Çizgisel polarizasyon metoduyla elde edilen eğrinin korozyon akımı; uygun değerlerin Eş. 2.16 da yerine konulmasıyla hesaplanabilir. Metodun kullanılmasında çok fazla yaklaştırma yapılır. Çok duyarlı sonuç istenmediği durumlarda β_a ve β_c değerleri 0,12 V alınarak bu değeri 0,026 V kabul edilebilir. Daha duyarlı sonuçlar için β_a ve β_c polarizasyon eğrilerinden bulunmalıdır. Metot hem doğru akım hem de alternatif akım tekniğine göre uygulanabilir. Alternatif akım tekniğinde $\Delta E/\Delta I=R_p$ (hücre direnci veya empedansı) alınarak Eş. 2.17 de yerine konulursa $i_{cor}=B/R_p$ den i_{cor} bulunur. Buradaki R_p (akım altındaki hücre direnci) Wheatstone köprüsüne benzer bir devreyle ölçülür.

Güç kaynağından değişken bir direnç yardımıyla çalışma elektrotu ile karşı elektrot arasında belirli potansiyeller uygulanarak bunlara karşılık gelen akım değerleri ölçülür. Bu şekilde çizilen $\Delta E -\Delta I$ eğrileri elde edilir (Şekil 2.11). Bu metotta uygulanan potansiyel değişme hızı 0,1-10 mV arasında olmalıdır. Potansiyel değişme hızı ne kadar yavaş olursa o kadar doğru sonuç elde edilir.



Şekil 2.11. Polarizasyon direnç yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi (Asan, 2002)

Eş. 2.17 ile bulunan korozyon akım yoğunluğu ile kütle azalması arasındaki bağıntı şu şekilde verilebilir:

$$\dot{I}_{cor} = \Delta_m \cdot F \cdot n / \Delta_t \cdot M_k \quad (2.18)$$

Burada Δ_m kütle azalması, F faraday, n korozyonu söz konusu olan metalin çözeltiliye geçme değeri, M_k metalin atom gramının kütlesi, Δ_t zaman aralığı Eş. 2.17. ve Eş. 2.18 bağıntıları birleştirilerek:

$$\Delta_m = B \cdot \Delta I \cdot \Delta_t \cdot M_k / \Delta E \cdot F \cdot n \quad (2.19)$$

eşitliği elde edilir.

2.6.1.3. Potansiyodinamik yöntemi

Potansiyodinamik yöntem, elektrokimyasal bir sistemde metal ve alaşımların pasif davranışlarını incelemeye kullanılır. Potansiyodinamik tarama süresince metal yüzeyinde farklı birkaç kimyasal reaksiyon meydana gelebilir. Genelde anodik polarizasyonda; aktif, pasif, transpasif ve pasifleşme bölgeleri oluşur. Buradan metal veya alaşımlar için korozyon akımı, korozyon potansiyeli ve pasifleşme kararlılığı hakkında genel anlamda fikir sahibi olunabilmektedir. Metalin pasif durumda veya polarize ederek pasifleştirilebileceği konusunda da fikir sahibi olunabilir. Pasif bölge akımı ve transpasif bölge potansiyeli belirlenerek pasifleşme ölçüsü ve pasif filmin kararlılığı hakkında bir kanıya varılabilmektedir. Kararlı hal için potansiyodinamik tarama hızı yeterince düşük olmalıdır. Daha ayrıntılı bilgi ASTM G3 standardından elde edilebilir (Anonim, 1991).

2.6.1.4. Dönüşümlü polarizasyon

Dönüşümlü polarizasyonun çalışma prensibi dönüşümlü voltametri ile aynıdır. Dönüşümlü polarizasyon tekniği, korozif çözeltili ortamında metal örneğinin çukurcuk korozyonu eğiliminin ölçüsünü nitel olarak belirlemek amacıyla kullanılır. ASTM Standardı G6 (Anonim, 1991) deneysel metodu ayrıntılarıyla açıklamaktadır.

Potansiyel taraması korozyon potansiyelinden başlayarak anodik yönde yapılır. Ölçülen akımın ani artış gösterdiği veya belirli potansiyele ulaştığı potansiyelden katodik yönde geri tarama yapılır. İleri yöndeki taramada akımın ani artış gösterdiği potansiyele çukurcuk potansiyeli denir. Geri yöndeki tarama ile ileri yöndeki taramanın kesiştiği potansiyele koruma potansiyeli denir. Metal yüzeyinde çukurcuk oluşumu çukurlaşma potansiyelinin üzerinde başlar. Çukurcuk potansiyeli ile koruma potansiyeli arasındaki potansiyellerde yeni çukurcuklar oluşmaz ancak, daha önce oluşan çukurcuklar büyür. İleri yöndeki tarama eğrisi ile geri yöndeki eğri arasında ki farkın büyüklüğü çukurcuk oluşumunun eğilimini belirler. Fark ne kadar büyükse çukurcuk oluşumunun eğilimi o kadar büyüktür. Aradaki fark ne kadar küçükse oluşum eğilimi o kadar küçüktür. Koruma potansiyelinin çukurcuk oluşum potansiyelinden büyük olması durumunda çukurcuk eğilimi olmaz.

2.6.1.5. Galvanik eşleşme

Galvanik korozyon tekniği bir metalin korozyona uğrayıp uğramayacağını kalitatif olarak anlamak için kullanılır. Korozif ya da iletken bir ortama birbirine benzemeyen iki metal daldırıldığı takdirde aralarında genellikle bir potansiyel fark oluşur. Böyle iki metal birbirine bir iletkenle bağlandığında bu potansiyel farkından dolayı elektronlar birinden diğerine akar. Korozyona direnci az olan metal anot, diğeri ise katot olur ve galvanik korozyon oluşur. Galvanik korozyonun ölçümünde kullanılan cihaz sıfır dirençli ampermetredir. Cihaz aynı anda iki elektrot arasında geçen akımı ve elektrot potansiyeli ölçer. Çalışma elektrotu ile karşı elektrot arasındaki akım veya akım yoğunluğunun ölçüsü galvanik korozyonun derecesini verir ve bu zamana karşı kaydedilir. Potansiyostat, karşı elektrot ile referans elektrotun birleştirilmesi sıfır dirençli ampermetreye dönüştürebilir. Hem anot hem de katodun polarizasyon davranışından dolayı zamanla iki metal arasında farklı akımlar kaydedilecektir. Zamana karşı elde edilen akım grafiklerin yorumlanmasıyla galvanik korozyonun olup olmadığı hakkında kalitatif bilgi edinilebilir (Asan, 2002).

2.6.1.6. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Alternatif akım elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), özellikle kaplama yapılmış elektrokimyasal korozyon sistemlerinin kinetiğini aydınlatmada kullanılan bir araçtır. Korozyon kinetiği, korozyon mekanizması ve önemli fiziksel parametrelerin belirlenmesinde birçok yöntem uygulanmaktadır. EIS metal ile elektrolit ara fazının karakterizasyonunda kullanılır. EIS elektrokimyasal sistem içerisinde cereyan eden kaplamanın aydınlatılmasında yardımcı olur. Potansiyostat, elektrolit içerisindeki örneğe hem dc potansiyel hem de buna ek olarak ac potansiyel uygular. EIS kaplamanın değerlendirilmesinde, elektrokimyasal sistem içerisindeki yük taşınım unsurlarının aydınlatılmasında, korozyon mekanizması ve korozyon hızının belirlenmesinde faydalıdır (Asan, 2002).

2.7. Termodinamik Açından Korozyon

2.7.1. Pourbaix diyagramı (potansiyel-pH diyagramı)

Pourbaix diyagramı metal-elektrolit bir sistemin termodinamik denge koşulunun grafiksel bir gösterimidir. Pourbaix diyagramında metalin elektrot potansiyeli, elektrolitin pH'sına karşı gösterilmiştir. Oksidasyon koşulları diyagramın tepe kısımları (yüksek pozitif elektrot potansiyel) tarafından betimlenir. İndirgen koşulları diyagramın dip kısımları (yüksek negatif elektrot potansiyel) tarafından betimlenir. Asidik çözeltiler diyagramın sol kısmında yer alır (pH küçük 7). Bazik çözeltiler diyagramın sağ kısmında yer alır (pH büyük 7). Alüminyum olması halinde yalnızca 4 tane alüminyum elementi içeren tür dikkate alınacaktır;

2 katı türü Al ve $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (aq)

2 iyonik tür Al^{3+} ve AlO_2^- (s)

İlk eşitlik Al^{3+} ün yada AlO_2^- 'nin olası varlığını aşağıda ifade edilen eşitlikte incelemektedir.



Bu eşitlikten yola çıkarak, serbest potansiyele sahip olan, birleşmiş denklikte dikkate alınan iki iyonik tür içindeki alüminyumun değerliğinde hiçbir değişme olmadığını belirtmek yerinde olacaktır ve bu denkliğin tanımı aşağıdaki standart koşullar ifadesinden türetilebilir.

$$RT \ln K_{\text{eq}} = RT \ln Q = -\Delta G^0_{\text{reaksiyon}} \quad (2.21)$$

Burada , R evrensel gaz sabiti ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T mutlak sıcaklık (K), K_{eq} denge sabiti, Q reaksiyon kesri ve ΔG^0 standart serbest enerjidir. Aşağıdaki eşitlikten, denge sabiti hesaplanabilir;

$$Q = \frac{a_{\text{AlO}_2^-} \cdot x_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{Al}^{3+}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (2.22)$$

H_2O 'nun aktivite bütünlüğü ve iki iyonik türün aktivitelerinin eşit olduğu farz edilirse H^+ 'nin aktivitesi temel alınarak eşitlik dengesi (Eş. 2.21) daha basit bir şekilde elde edilebilir. Eşitlik ve onun logaritmik formu aşağıdaki gibidir;

$$RT \ln [\text{H}^+]^4 = -\Delta G^0_{\text{reaksiyon}} \quad (2.23)$$

$$\text{Log}_{10} [\text{H}^+] = -\text{pH} = -\Delta G^0_{\text{reaksiyon}} / 4 \cdot 2,303 \cdot RT \quad (2.24)$$

Eş. 2.24 de $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ve $T = 298 \text{ K}$ verilerinin eklenmesiyle sadeleştirilebilir.

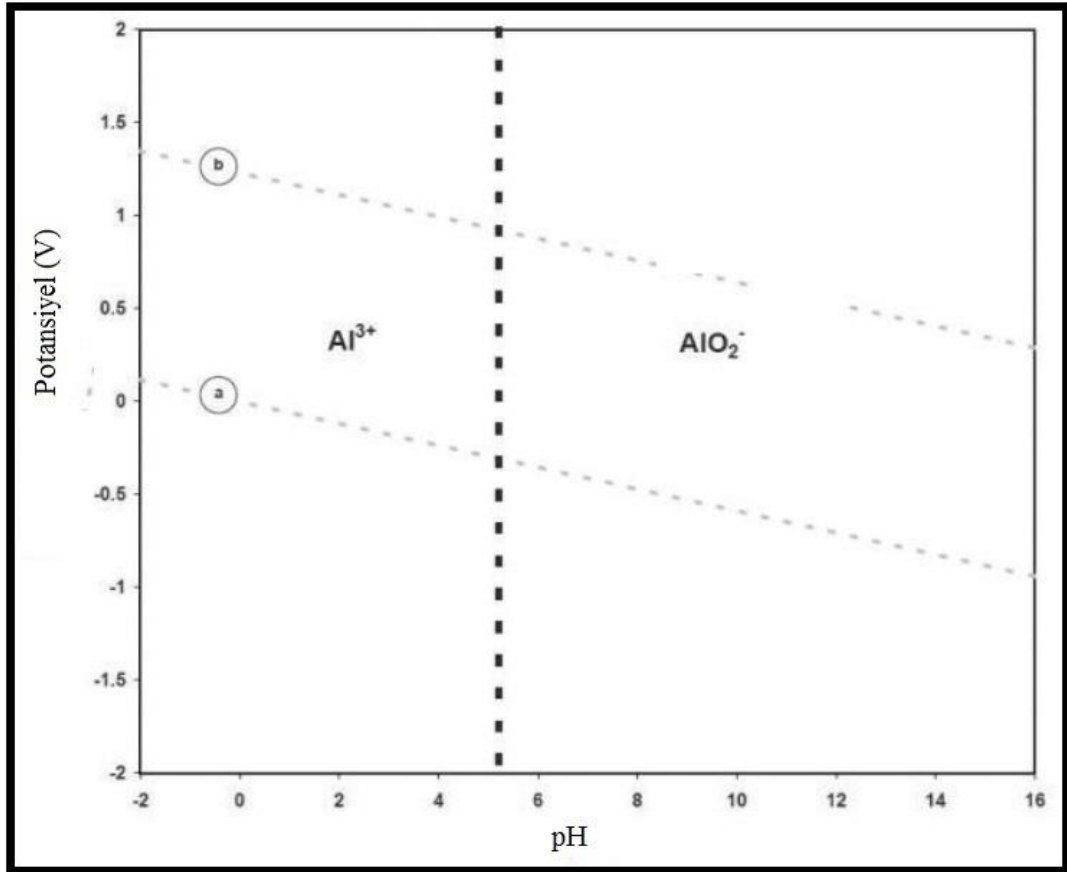
$$\text{pH} = 4,38 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta G^0_{\text{reaksiyon}} \quad (2.25)$$

Literatürden standart termodinamik verilerin kullanımıyla , $[\text{Al}^{3+}]$ ve $[\text{AlO}_2^-]$ nin eşit olduğunda serbest reaksiyon enerjisi aslında $120,44 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanabilir.

$$\Delta G_0 = 3 \cdot 96485 \cdot 0.415 = 120,44 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (2.26)$$

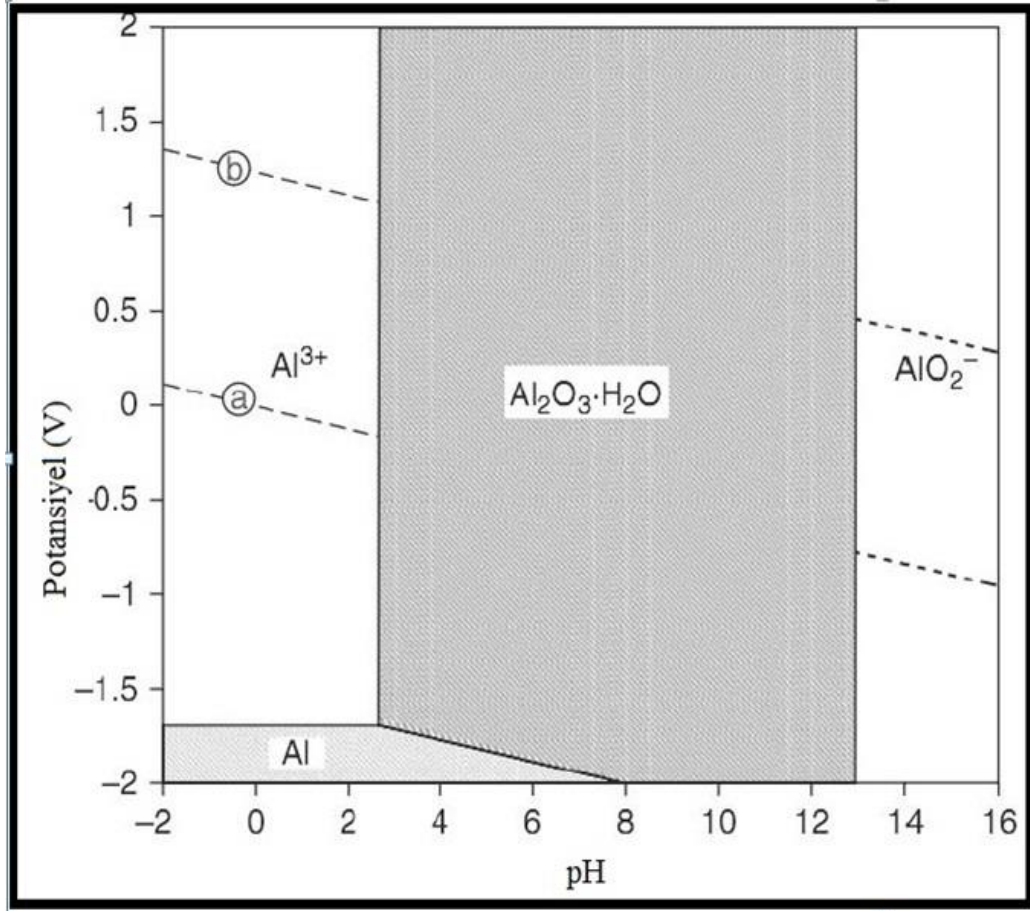
$$\text{pH} = 4,38 \cdot 10^{-5} \cdot 120440 = 5,27 \quad (2.27)$$

Şekil 2.11 de düşük pH'lardaki Al^{3+} ve pH skalasının sonlarındaki AlO_2^- iyonlarının parçacıklarını ayıran noktalı dikey bir çizgi görebiliriz.



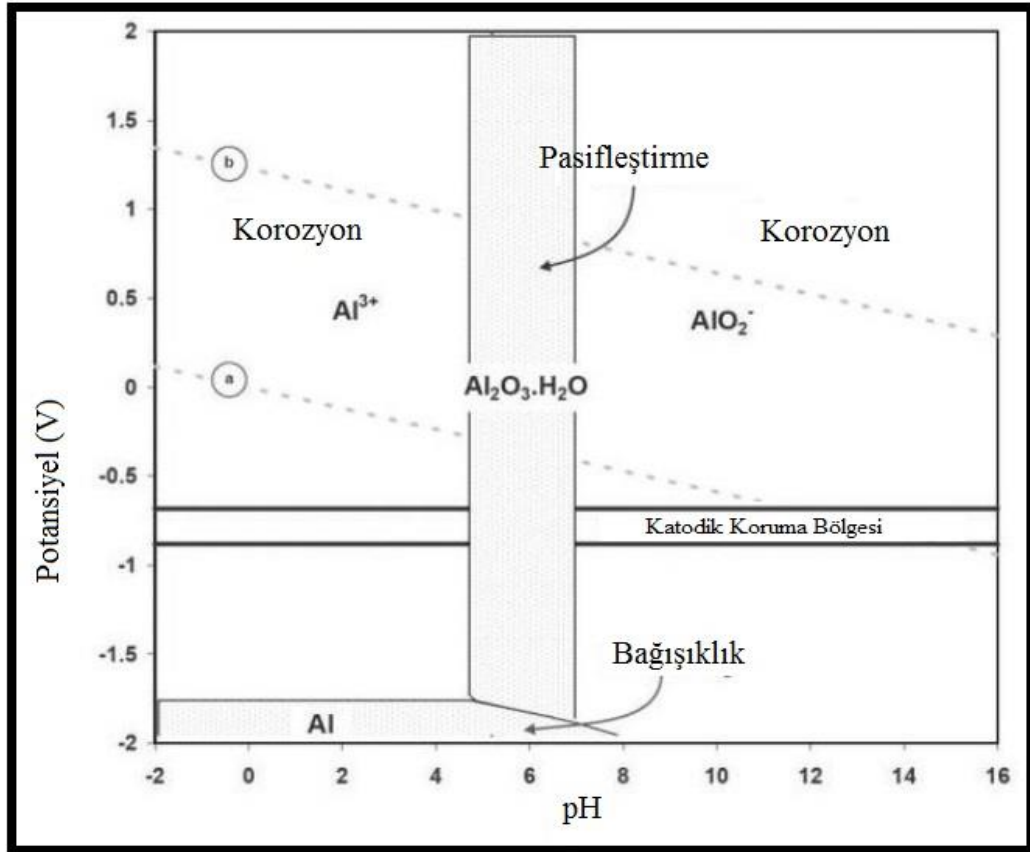
Şekil 2.12. 298 K'de alüminyumun suda çözünebilir türlerinin E-pH diyagramı (Adams, 2012)

Şekil 2.12, 298 K de ve su ortamında bulunan alüminyum için bu tür hesaplamaların sonuçlarına örnek sunacaktır, göz önünde bulundurulan tüm türlerin aktiviteleri birim değerinde belirlenmiştir.



Şekil 2.13. Çözünebilir türler 1M konsantrasyonda iken alüminyumun katı türlerinin E-pH diyagramı (298 K) (Adams, 2012)

Şekil 2.13’de Al , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Al^{3+} ve AlO_2^- kimyasal türleri arasındaki olası tüm reaksiyonlar göz önüne alınmıştır. Şekilde sunulan alüminyumun Pourbaix diyagramı $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ’nun pH 4 ve 9 arasında stabil faz olduğunu gösterir (Pourbaix, 1974).



Şekil 2.14. 298 K'deki alüminyumun korozyon (E-pH) diyagramı (Adams, 2012)

Şekil 2.14 metalik bir malzemenin olası üç durumunu gösterir;

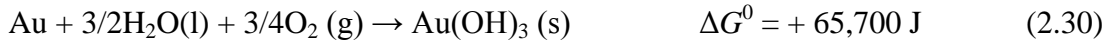
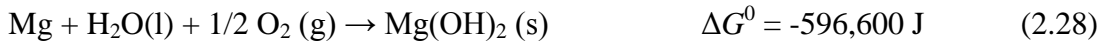
a) Korozyon bölgesi; metal, iyonik (çözünür) bir ürün gibi stabildir ve bu nedenle, korozyon saldırısına duyarlıdır.

b) Bağışıklık bölgesi; bu korozyona maruz kalan bir metal üzerindeki saldırısızlık olarak tanımlanabilir burası korozyon saldırısına tamamen duyarsız olarak dikkate alınmış ve kullanımı güvenilirdir,

c) Pasif bölge; burası metal yüzeyinde metalin kendisi ve çevresi arasındaki tüm direkt temaslardan korunması için sıkıştırma ve yapışma vasıtasıyla şekillenebilen oksit veya hidroksit tabaka kaplı olan bir bölgedir.

2.7.2. Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG)

Bir prosesin sabit basınç ve sıcaklıkta kendiliğinden oluşup oluşmadığını öngören termodinamik bir niceliktir. Ayrıca serbest entalpi olarak bilinir (Greiner ve ark., 1995). ΔG 'nin yüksek negatif değerli reaksiyonları başlama ve devam etme eğilimindedirler. Örneğin, 298 K'deki aşağıdaki reaksiyon göz önüne alınırsa:



ΔG^0 'nin eşitlik 28 ve 29'daki değerlerinden aynı koşullar altındaki magnezyumun su ve oksijen ile tepkime verme (Eş. 2.29) eğiliminin, bakırın su ve oksijen ile tepkime verme eğiliminden daha yüksek olduğunu görebiliriz. Havalandırılmış su içerisindeki magnezyumun korozyon eğilimi bakırinkinden daha yüksektir.

Son olarak ΔG^0 değeri pozitif olduğunda (Eş. 2.30) bu reaksiyonun hiçbir biçimde başlamaya eğilimi olmadığı anlamındadır ve bu metal (altın) sulu ortamlardaki $\text{Au}(\text{OH})_3$ formunu aşındıramayacaktır. ΔG (joule) ve elektrik hareket gücü(emf) (volt) arasındaki ilişki $\Delta G = - nFE$ ile tanımlanır. Burada; F Faraday'ın sabiti (96485 coulomb/mol), n reaksiyona iştirak eden elektronların sayısıdır.

2.7.3. Nernst Eşitliği

Elektrokimyasal bir hücrenin voltajını hesaplamak veya hücrenin herhangi bir bileşenin konsantrasyonunun bulunması için kullanılır.

$$E_{\text{cell}} = E^0_{\text{cell}} - (RT/nF) \ln Q \quad (2.31)$$

E_{cell} standart olmayan koşullar altındaki hücre potansiyelidir (V), E^0_{cell} standart koşullar altındaki hücre potansiyelidir, T sıcaklıktır (K), n reaksiyon denkliğindeki elektronların sayısıdır (bu reaksiyon tamamlandığındaki aktarılan yük miktarına

bağlıdır), R gaz sabitidir ($8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), F Faraday'ın sabitidir ($96485 \text{ Coloumb/mol}$) ve Q reaksiyon kesridir. Bu kesir bir kimyasal reaksiyona karışmış kimyasal türlerin konsantrasyonlarının ve etkinliklerinin bir fonksiyonudur.

Nernst eşitliği sade bir yolla yazılabilir (Anonim, 2014):

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - (0,0591/n) \log Q \quad (2.32)$$

Q , reaktant değerlerinin üzerindeki ürün değerlerinin bölünmesiyle aşağıdaki gibi hesaplanabilir;



$$Q_r = \{St\}^\sigma \{Tt\}^\tau / \{At\}^\alpha \{Bt\}^\beta \quad (2.34)$$

2.8. Korozyon Prosesinin Kinetik Görünümü

2.8.1. Aşırı gerilim (η)

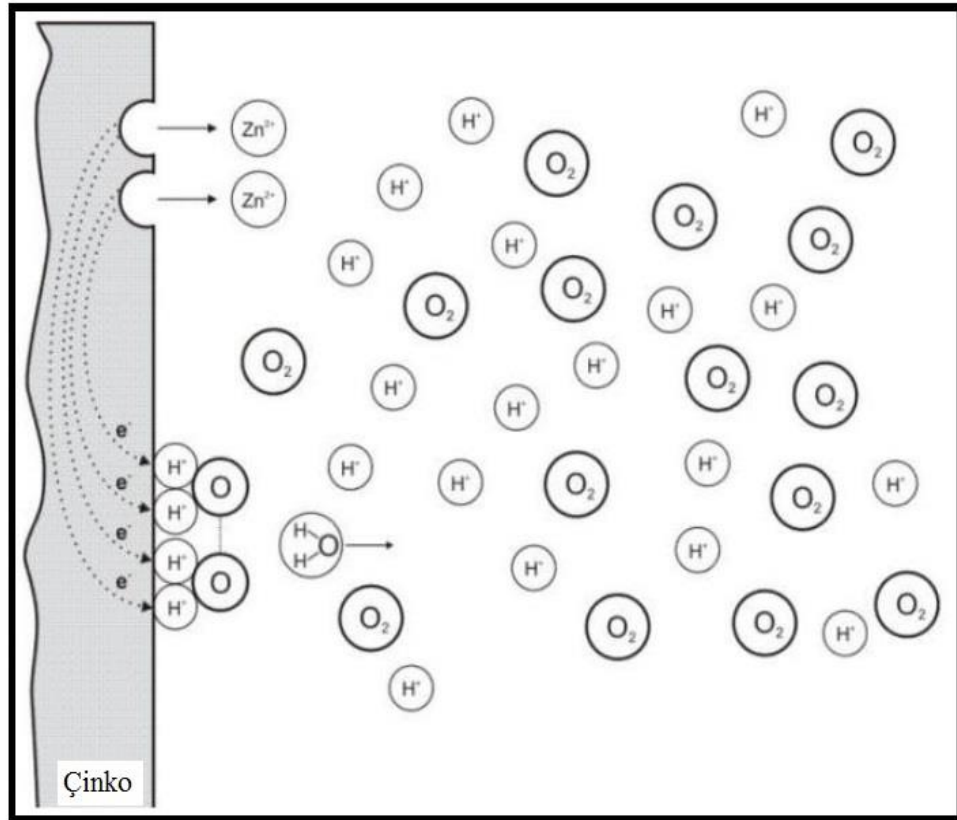
İçerisinden direkt akım geçmeyen, dengedeki, bir elektrot ile akım geçen bir elektrotun elektrik potansiyelleri arasındaki farktır. Akım yoğunluğunun artmasıyla aşırı potansiyel artar (Bard ve Faulkner, 2000). Bakır ve magnezyum gibi iki farklı metal havalandırılmış bir ortamda birbirlerine tamamen bağlandıklarında, bakır hidroklorik asit içerisine daldırılrsa etrafında tekli bir metalik yüzey meydana gelir, bu olaylardan ileri gelen E_{corr} ile tüm anodik ve katodik reaksiyonların çeşitli potansiyel denklikleri arasındaki bir uyum vardır. Sonuç potansiyeli (E) ve denge potansiyeli (E_{eq}) arasındaki fark polarizasyon olarak adlandırılır ve miktarı aşırı gerilim olarak belirtilir (η), aşağıdaki Eş. 2.35 ile gösterilir.

$$\eta = E - E_{\text{eq}} \quad (2.35)$$

2.8.2. Konsantrasyon polarizasyonu

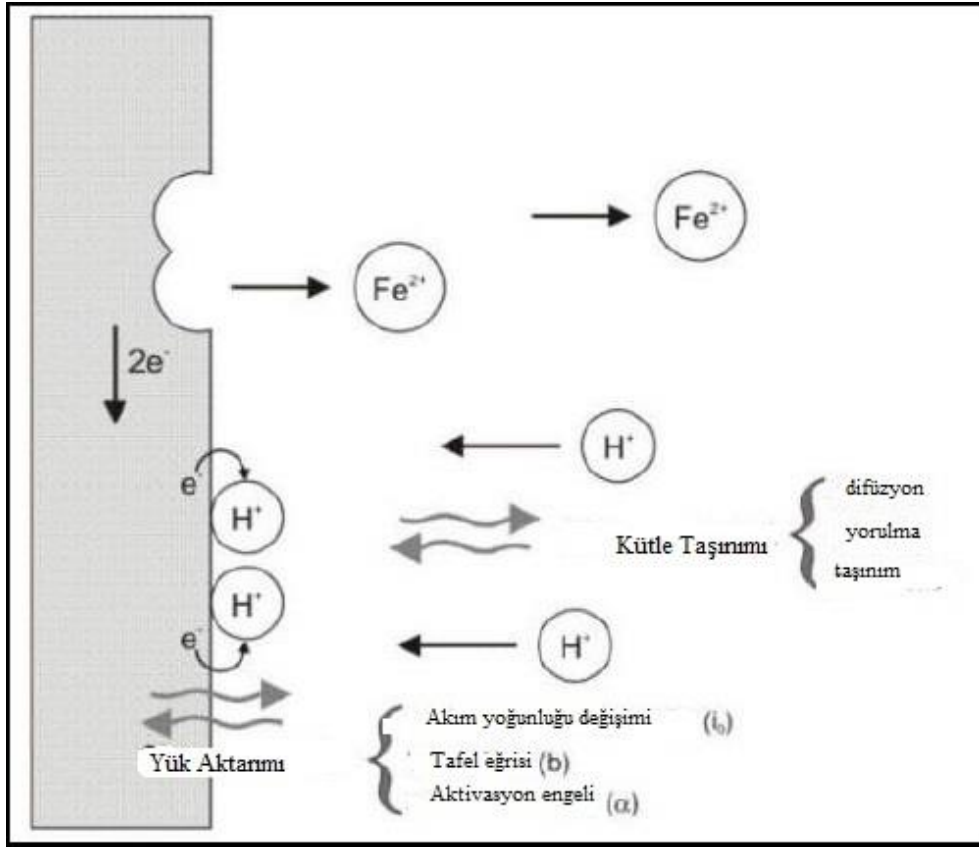
Kısa tedarikli korozyon sürecine kimyasal bir yük eşlik ettiğinde, bu yükün aşındırma yüzeyine kütle taşınımı oran kontrollü olabilir. Çözünen oksijen konsantrasyonu katodik reaksiyon oranını sınırlayabilir. (Shreir ve ark., 1994; Roberge, 2008).

Aşağıda Şekil 2.14'den görüldüğü gibi kimyasal türler bir korozyon prosesine iştirak ettiklerinde metal yüzeyinin yakınındaki çevrede oluşan konsantrasyon değişimlerinin neden olduğu bu olay, polarizasyonun bir ögesidir (Younis, 2012).



Şekil 2.15. Bir elektrot çevresinde konsantrasyon polarizasyon etkisine neden olan konsantrasyon değişimi (Younis, 2012)

Korozyon hızı yüzeydeki türlerin kütle transferi vasıtasıyla kontrol edilebilir. Şekil 2.16 bir yüzeyden kütle transferinin üç güce bağlılığını göstermektedir. Bunlar difüzyon, göç ve konveksiyondur (Roberge, 2008).



Şekil 2.16. Elektrokimyasal bir arayüzeyde meydana gelen prosesin grafiksel gösterimi (Younis, 2012)

2.8.3. Butler-Volmer eşitliği

Butler-Volmer eşitliği aynı elektrot üzerinde hem anodik hemde katodik bir reaksiyon meydana geldiğini göz önünde bulundurarak bir elektrot üzerindeki elektrik akımının elektrot potansiyele bağlılığının nasıl olduğunu açıklar:

$$j_{reaksiyon} = j_0 \left\{ \exp \left(-\beta \frac{nF}{RT} \eta_{reaksiyon} \right) - \exp \left((1 - \beta) \frac{nF}{RT} \eta_{reaksiyon} \right) \right\} \quad (2.36)$$

Burada, $j_{reaksiyon}$ anodik veya katodik akımdır, β anodik veya katodik reaksiyon için yük transfer engelidir, genellikle 0.5' e yaklaşır, n katılan elektronların sayısı, R evrensel gaz sabitidir ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T mutlak sıcaklıktır (298 K) ve F Faraday sabitidir $96485 \text{ C/(elektronların molü)}$.

$\eta_{\text{reaksiyon}}$ katodik olduğunda, örneğin negatif iken, Butler-Volmer eşitliğindeki ikinci terim ihmal edilebilir duruma gelir ve Eş. 2.36 kolay bir metotla yazılabilir:

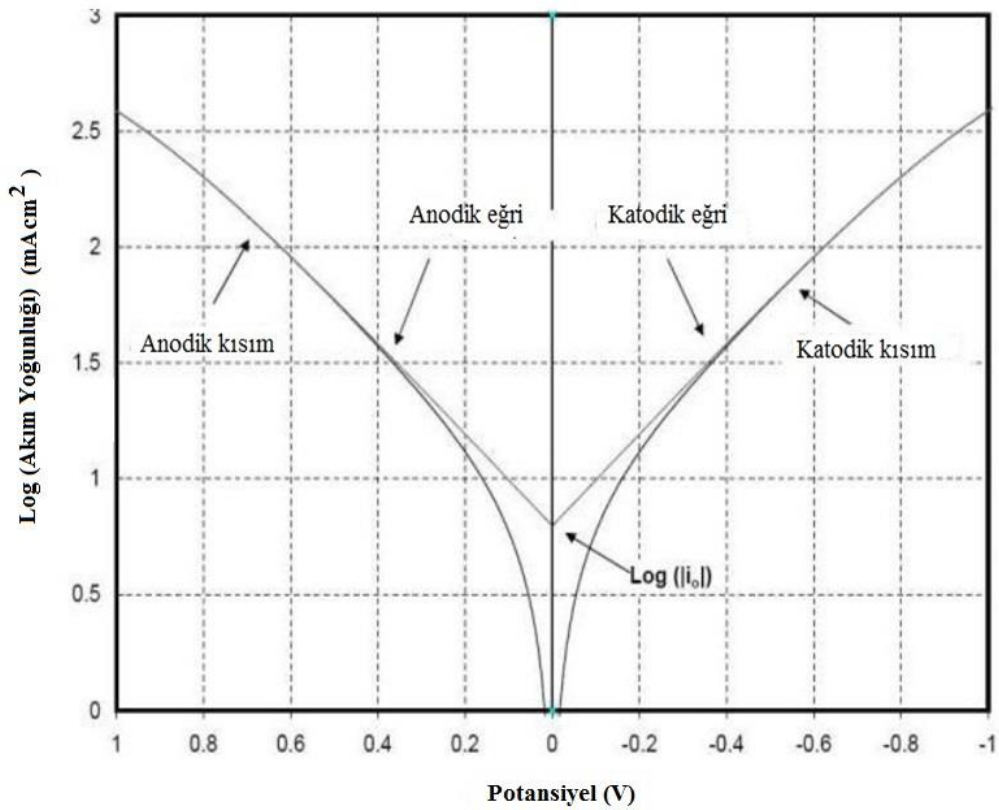
$$J_{\text{reaksiyon}} = j_{\text{kato}} = j_0 \exp(-\beta n F \eta_{\text{reaksiyon}} / RT) \quad (2.37)$$

$$\eta_{\text{reaksiyon}} = \eta_{\text{kato}} = bc \log_{10}(j_{\text{kato}} / j_0) \quad (2.38)$$

Burada bc Eş. 2.39 da açıklanan katodik Tafel katsayısıdır;

$$bc = -2,303 RT / \beta n F \quad (2.39)$$

Bu η 'e karşı log akım yoğunluğu grafiğinin eğiminden saptanabilir.



Şekil 2.17. Aşırı potansiyele karşı akım yoğunluğunun logaritması grafiği (Younis, 2012)

2.9. Alüminyum Korozyonunun Elektrokimyasal Tepkimeleri

Sulu ortamdaki alüminyum korozyonunun tepkimeleri birçok çalışmanın konusu olmuştur (Foley ve Nguyen, 1982).

Su içindeki alüminyumun oksidasyonu basitleştirilmiş şekilde aşağıdaki eşitliğe göre davranır;



Metalik alüminyum, yükseltgenme basamağı 0, 3 elektronunu kaybedince Al^{3+} , çözeltiliye 3 değerlikli katyon gibi girer. Bu reaksiyon, çözelti içinde bulunan iyonların, serbest elektronların yakalandığı eş zamanlı bir tepkimesiyle dengelenir. Taze su ve nem gibi pH'sı nötrale yakın benzer ortamlar yalnızca iki indirgeme reaksiyonunun ortaya çıkabileceği termodinamik hususlar ile gösterilebilir: su moleküllerinde ayrılarak oluşmuş H^+ 'nin indirgemesi;



Korozyon küresel olarak iki elektrokimyasal reaksiyonun, oksidasyon ve indirgeme sonucudur.



Ya da



Bu reaksiyon, oksidasyon durumu metal halde sıfır olan alüminyumun, oksidasyon durumu (+3) olan alüminyuma dönüşerek (alüminyum $3H^+$ tarafından alınan üç elektronu kaybeder) alüminyumun oksidasyon durumunun değişmesiyle gerçekleşir.

Alüminyum korozyonu, beyaz bir jel gibi çöken (korozyon çukurları içinde beyaz pelte halinde bulunan) ve suda çözünmeyen $Al(OH)_3$ formu ile sonuçlanır.

2.10. Pasif Bir Metal Olarak Alüminyum

Alüminyum doğal olarak pasiftir bu yüzden çelik gibi diğer metallerin aksine pasifleştirilmeye ihtiyacı yoktur. Bir metal kimyasal bir işleme tabi tutularak veya ortam karşısında metali pasif hale çevirebilecek bir alaşım elementi içererek pasifleştirilebilir. Bu işlem daima doğal bir oksit tabaka ile kaplanmış olan alüminyuma uygulanamaz (Pourbaix, 1974). Sahip olduğu bu büyük ölçüdeki elektronegatiflikten dolayı alüminyum en kolay oksitlenebilen metallerden biridir (Çizelge 2.5). Ancak alüminyum özellikle oksitleyici ortamlarda (örn; hava, su gibi) çok dengeli bir metal gibi davranır. Bu davranış tüm pasif metallerde olduğu gibi alüminyumdan dolayıdır, alüminyum aşağıdaki eşitliğe uygun olarak kendiliğinden meydana gelen Al_2O_3 formundan dolayı kararlı ve değişmeyen doğal bir oksit film ile kaplıdır;



Bu oksidasyon tepkimesinin serbest enerjisi en yüksek enerjilerden biri olan $\Delta G = -1675kJ$ 'dür. Bu alüminyumun oksijene karşı çok yüksek bir birleşme eğilimi olduğunu gösterir. Alüminyumun korozyon direncini sağlayan bu oksit filmin öneminin büyüklüğü 1896'da Richards tarafından tanımlanmıştır (Richards, 1896); bu durum 1930'dan beri çok sayıda incelemenin konusu olmuştur (Wefers ve Misra, 1987).

2.11. Literatür Taraması

Oh ve arkadaşları (1999) yaptıkları çalışmada, alüminyum üzerindeki oksit tabakaların elektrokimyasal davranışını, elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanarak araştırmışlardır. Empedans spektrumları alüminyumun gözenekli ve sıkı oksit tabakalarından tutulmuştur. Oksit-elektrolit ara yüzeyi boyunca, oksijen eksikliğinin aşamalı olarak azalmasıyla, Al üzerindeki anodik filmler değişken bir stokiometriye sahiptir. Böylece, ideal olanlarından farklı yüzey tabakalarının empedansları ile oksit tabakaları için empedans spektrumlarının yorumlanması tamamlanmıştır. İletkenlik farkıyla bu katman davranışı homojen olmayan bir dielektrikten kaynaklıdır. Frekans cevabı tekli bir RC eleman ile açıklanamaz. Alüminyumun oksit tabakaları, Young modeli ile uygun bir şekilde açıklanabilir.

Doulami ve arkadaşları (2004) yaptıkları çalışmada, eser halde klorür iyonları içeren nötral amonyum borat elektroliti içindeki saf alüminyum anotlamak üzerine bazı temel ve asit trifenilmetal türevlerinin etkilerini incelemekte potansiyostatik ve potansiyodinamik polarizasyon ile taramalı elektron mikroskop kullanmışlardır. Bu bileşiklerin içinde sülfonik grupların yerine geçen grupların yokluğunda, temel ve asit trifenilmetal türevlerinin çalışma etkinlikleri kısıtlanmıştır.

Avwiri ve arkadaşları (2003) yaptıkları çalışmada, alüminyumun 2S ve 3RS alaşımlarının asidik korozyonuna vernonia amygdalinanın etkisi ağırlık kaybı metodu ile çalışılmıştır. Vernonia amygdalinanın özünün farklı ortamlardaki alüminyum üzerine korozyon hızları ve koruma verimleri hesaplanmıştır. 2S ve 3RS alaşımları için elde edilen ortalama korozyon hızları 0,1 M HNO₃ çözeltisindeki sırasıyla $6,5 \times 10^{-3}$ mpy ve $5,5 \times 10^{-3}$ mpy, 0,1 M HCl çözeltisindeki $18,2 \times 10^{-3}$ mpy ve $10,4 \times 10^{-3}$ mpy'dir. İlave olarak sonuçlar en yüksek koruma veriminin sırasıyla 0,1 M HCl için %49,5 ve 0,1 M HNO₃ için %72,5 olduğunu göstermiştir. Ancak tüm örnekler arasında 0,1 M HCl'nin 0,2 g/L konsantrasyonda korozyon koruma performansının daha iyi olduğunu göstermiştir.

Branzoi ve arkadaşları (2003) yaptıkları çalışmada, farklı konsantrasyonlardaki HCl çözeltilerindeki saf alüminyumun elektrokimyasal davranışını, organik inhibitörlerin

varlığında ve yokluğunda potansiyostatik ile potansiyodinamik metotlar kullanılarak çalışmışlardır. Elektrot yüzeyi optik mikroskop vasıtasıyla incelenmiştir. Düşük konsantrasyonlu HCl çözeltilerindeki alüminyumun korozyona karşı hızlı bir direnç göstermesi yüzeyde oluşan oksit tabakaya bağlanmıştır. Klorür iyonlarının varlığı geniş lokalize saldırı oluşturur. Tüm durumlarda, HCl konsantrasyonundaki artış, önerilen çözünme mekanizması ve Pourbaix diyagramına göre alüminyumun çözünme hızında artışa neden olmuştur.

El-Dahan ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada, hegzamin-halojen tuzları karışımları (HA-KI ve HA-CaCl₂) yanında hidroklorik asit çözeltisi içindeki alüminyumun korozyon direncini gravimetrik metot, açık devre potansiyel ve polarizasyon ölçümleri kullanılarak incelemiştir. Sonuçlar; 2 M HCl çözeltisindeki alüminyumun korozyon direnci için, CaCl₂ zayıf inhibitör iken tek katkı maddesi HA ve KI'nın daha etkili inhibitörler olduğunu göstermiştir. Alüminyumun korozyon direnci HA-KI ve HA-CaCl₂ karışımları varlığında artmıştır ve korozyon hızı (CR) ile korozyon akımı (I_c) önemli ölçüde azalmıştır. Yani inhibitör etkinliği (IE) ve polarizasyon direnci (R_p) artmıştır. Burada HA ve halojen tuzları iyonlarının aralarındaki karşılıklı etkileşimlerinden dolayı karma inhibitörler ile Al yüzeyi üzerine kompakt adsorplanmış bir film oluşmaktadır.

Abdallah (2004) yaptığı çalışmada, 2 M HCl çözeltisi içindeki alüminyumun antibakteriyel ilaçların dört bileşeninin varlığındaki ve yokluğundaki korozyon davranışını ağırlık kaybı ve potansiyostatik polarizasyon tekniklerini kullanarak incelemiştir. Bu bileşenlerin inhibitör etkinliğinin, onların konsantrasyonlarına ve kimyasal yapılarına bağlı olduğunu bulmuştur. Bu bileşiklerin engelleyici hareketi, moleküllerin yapılarında buldukları aktif merkezler boyunca adsorpsiyonu vasıtasıyla, elektrot yüzeyini kapama açısından tartışmıştır. Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluk göstermiştir. Bu bileşenlerin varlığında ve yokluğunda sıcaklığın korozyon hızı üzerine etkisini ayrıca çalışmıştır. Bazı aktiveleştirilmiş termodinamik parametreleri hesaplamıştır.

Oguzie ve arkadaşları (2004) yaptıkları çalışmada, HCl çözeltisindeki alüminyumun elektrokimyasal korozyonu üzerine metilen blue (MB) boyasının etkisini 303 ve 333

K' de gravimetrik teknikler kullanılarak çalışmışlardır. Sonuçlar MB' nin asidik aşındırıcı madde içinde bir inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. İnhibitör etkinliğinin, asit konsantrasyonuna hassasiyet gösterdiği ve MB'nin konsantrasyonundaki bir artış ile arttığı fakat sıcaklıktaki artış ile azaldığı gözlenmiştir. Sinerjistik etkiler, halojenür olarak adlandırılan KCl, KBr ve KI ilavelerinde koruma etkisini artırır. Deneysel veri Flory-Huggins adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu yanında Langmuir izotermlerine uygunluğu ile de desteklenmiştir. Sırasıyla 19,39 ve 30,53 kJ/mol aktivasyon enerjisi değerleri için MB'nin varlığında ve yokluğundaki korozyon süreci için, inhibitör moleküllerinin Al yüzeyine fiziksel adsorpsiyonunu iddia ederek, hesaplanmıştır.

Aytaç ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada, 0,1 M HCl içindeki alüminyumun korozyonu üzerine bazı Schiff bazlarının koruyucu etkisini hidrojen gelişim ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi vasıtasıyla çalışmışlardır. 2-hidroksiasetofenon-etansülfonilhidrazon, salisilaldehit - etansülfonilhidrazon, 5-bromosalisilal - dehid - etansülfonilhidrazon ve 5- klorosalisilaldehit-etansülfonilhidrazon Schiff bazları salisilaldehit ve karşılık gelen aminden sentezlenmiştir. Hidrojen gelişim testleri inhibitörler varlığında korozyon direncinin çokça yükseldiğini göstermiştir. Empedans ölçümleriyle gözlemlenen, inhibitör eklendiğinde dirençte artış ve ara yüzeyin kapasitesinde bir azalma görülmesi, sonuçları doğrulamıştır. Bu da inhibitörlerin etkilerinin, konsantrasyonlarına ve moleküler yapılarına bağlı olduğu fikrini vermiştir. Her 2 metotta da maksimum engelleme etkileri 5-bromosalisilaldehit-etansülfonilhidrazon ve 5-klorosalisilaldehit-etansülfonilhidrazon da elde edilmiştir.

Zheludkevich ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada, nötral klorür çözeltileri içindeki Al 2024 alaşımının korunması için 1,2,4-triazol, 3-amino-1,2,4 tiyazol, benzotriazol ve 2-merkaptobenzotiyazol bileşikleri korozyon inhibitörleri olarak değerlendirilmiştir. Korozyon koruma performansı DC polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) vasıtasıyla incelenmiştir. Korozyon testleri boyunca yüzey fotografisi ve voltaj potansiyel dağılımının çalışılması için Taramalı Kelvin prob kuvvet mikroskobu (SKPFM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Sonuçlar, çalışma altındaki tüm inhibitörlerin, sübstrat yüzeyi

üzerine ince organik bir tabaka formuyla, AA2024 alaşımı için korozyondan koruma sunduğunu göstermiştir. Benzotriazol ve 2-merkaptobenzotiyazol diğer 2 inhibitöre göre daha iyi korozyon koruması sunmuşlardır. Çalışılan inhibitörler anodik ve katodik süreçlerin her ikisi içinde korozyon hızını azaltıcı yönde hareket etmişlerdir. İlerleyen durumlarda bakır parçalarının alaşımsızlaştırılması engellenmiştir ve oksijen indirgenmesi yavaşlamıştır.

Ashassi – Sorkhobi ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada, Schiff bazları benzilden-(2-metoksi-fenil)-amin (A), (2-metoksi-fenil)-(4-metil-benziliden)-amin (B), (4-kloro-benzilden)-(2-metoksi-fenil)-amin (C) ve (4-nitro-benziliden)-(2-metoksi-fenil)-amin (D^D) ' in 1 M HCl içindeki alüminyum üzerine korozyonu engelleme etkisi polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve ağırlık kaybı ölçümleri yöntemleri kullanarak incelemişlerdir. Yapılan çalışmalarda Schiff bazlarının kusursuz inhibitörler olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Maksimum korozyon engelleme verimi maksimum olan inhibitörün 0,01 M Schiff bazı A olduğu gözlemlenmiştir. Sonuçlar inhibitör etkinliğinin; sıcaklıktaki azalmayla arttığını ve Schiff bazlarının konsantrasyonundaki artışla arttığını göstermiştir. Polarizasyon eğrileri, kullanılan inhibitörlerin karma inhibitörler olduğunu göstermektedir. Schiff bazlarının yüzey adsorpsiyonu, polarizasyon direncinde bir artışın yanı sıra çift katmanlı kapasitansta bir azalmaya neden olmuştur. İnhibitör performansı benzen halkası yerini alan fonksiyonel tip gruplara fazlaca bağlıdır. Alüminyum yüzeyinde kullanılan bileşiklerin adsorpsiyonu Langmuir izotermine uyar ve burada adsorplanma fiziksel olarak gerçekleşir. Bozunma ve adsorpsiyon süreçlerinin her ikisi içinde termodinamik parametreler belirlenmiştir. Molar HCl içindeki Al üzerine Schiff bazlarının korozyon önleme veriminin kimyasal kuantum çalışması yapılmıştır.

Sherif ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada, 0,5 M NaCl'nin havalandırılmış (gaz doldurulmuş) ve havası alınmış çözeltileri içindeki alüminyum için bir korozyon inhibitörü gibi çalışan 1,4 - naftakinone (NQ)'nün etkilerinin incelenmesinde potansiyodinamik polarizasyon, kronoamperometri (CA), açık devre potansiyel (OCP), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), taramalı elektron mikroskop (SEM), dönüşümlü voltametrik, kuvars kristal analizör (QCA) teknikleri

kullanmışlardır. NQ' nün havalandırılmış ve havası değiştirilmiş klorür çözeltilerinin her ikisi içinde korozyon engelleme için belirlenen en etkili konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-3}$ M' dir. Elde edilen veriler, NQ moleküllerinin adsorpsiyonunun alüminyum üzerindeki çukurların korunmasında önemli bir rol oynadığını göstermiştir. SEM resimleri NQ'nun varlığında alüminyumun çukur korozyonunun azaldığını göstermektedir.

Yurt ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada, 0,1 M HCl içindeki alüminyumun korozyon davranışı üzerine, yakın zamanda sentezlenen 2-[2-aza-2-(5-metil(2-piridili) vinil]fenol, 2-[2-aza-(5-metil(2-piridili)vinil]-4-bromofenol, 2-[2-aza-(5-metil(2-piridili)vinil]-4-klorofenol Schiff bazlarının etkilerini potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve lineer polarizasyon metodlarını kullanarak incelemişlerdir. Polarizasyon eğrileri Schiff bazlarının karma tip inhibitörler olarak çalıştığını göstermiştir. Tüm ölçümler inhibitör konsantrasyonundaki artışla inhibitör etkinliğinin arttığını göstermiştir. Bu inhibitörlerin engelleyici hareketlerinin başlıca nedeninin alüminyum yüzeyine adsorpsiyonlarından dolayı olduğu açığa çıkarılmıştır. Bu inhibitörlerin adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uygundur. Çalışılan Schiff bazlarının adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri (K_{ads} , ΔG_{ads}) Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılarak hesaplanmıştır. İnhibitör etkinliği değerlerindeki değişim benzen halkası üzerinde yerini alan fonksiyonel grupların türüne bağlıdır. Çalışılan bu Schiff bazlarından moleküler yapılarında brom ve klor atomları bulunduranların Al yüzeyi üzerine moleküler adsorpsiyonunu kolaylaştırdığı bulunmuştur. Aktivasyon parametreleri deneysel verilerden yola çıkılarak değerlendirilmiştir. Çalışılan Schiff bazlarının koruma verimleri ve onların moleküler yapıları arasındaki ilişki MNDO yarı deneysel SCF-MO metotlardan sağlanan kimyasal parametreler kullanılarak incelenmiştir. Bu sonuçlar çalışılan Schiff bazlarının adsorpsiyonunun, adsorpsiyon merkezlerinin yük yoğunluğu ve dipol momentlerine bağlı olduğunu göstermiştir.

Oguzie ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada, 0,1 M NaOH çözeltisi içindeki alüminyum (AA 1060) üzerine Bismark Brown (BB)' un korozyondan koruma ve adsorpsiyon davranışını 25 ve 70°C' e gravimetrik metot kullanarak çalışmışlardır.

Sonuçlar, BB'nin bazik (alkalik) ortamda metal yüzeyine adsorplanmak yoluyla bir inhibitör gibi davrandığını ve koruma veriminin boya konsantrasyonu ile arttığını göstermiştir. Alüminyum yüzeyi üzerindeki BB adsorpsiyonu, inhibisyon veriminin değişikliğinin sıcaklıkla ve kinetik ve aktivasyon parametrelerinin deneysel verilerinin değerlendirilmesi karşılaştırılarak tartışılmıştır.

Fouda (2008) yaptığı çalışmada, bazı ilaç kullanımına ait bileşiklerin 0,5 mol/l H₃PO₄ içindeki Al 6063 üzerine korozyon engelleme özelliklerini ağırlık kaybı ve galvanik polarizasyon tekniklerini kullanarak çalışmıştır. Sonuçlar engellemenin inhibitör moleküllerinin metal yüzeyi üzerine adsorpsiyonu sayesinde meydana geldiğini göstermiştir. İnhibitör etkinliği; inhibitör konsantrasyonundaki artışla artmış, sıcaklıktaki artışla azalmıştır. I. Grup ilaç kullanımına ait bileşiklerin (Floksasilin, dikloksasilin, kloksasilin) metal yüzeyine adsorpsiyonunun Frumkin adsorpsiyon izotermine uygun olduğu ancak II. Grup ilaç kullanıma ait bileşiklerin (Sefaleksil, sefadroksil) Temkin adsorpsiyon izotermine uygun olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon sürecinin, termodinamik parametreleri belirlenmiştir. Galvanik polarizasyon çalışmaları I. ve II. Grup ilaç kullanımına ait bileşiklerin karma tip inhibitörler olduğunu göstermiştir. Her iki teknikten de elde edilen sonuçlar tutarlıdır.

Olusegun ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada, *Gossypium hirsutum* L. ekstraktları (GLE) ve tohum ekstraktları (GSE)'nin 2 M NaOH çözeltisindeki korozyon koruma özelliklerini kimyasal teknik kullanarak çalışmıştır. *Gossypium* özütleri NaOH çözeltisindeki alüminyumun korozyonunu engellemiştir. İnhibitör etkinliği ekstrat konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. GLE' nin GSE' ye göre daha etkili olduğu bulunmuştur. GLE' nin inhibitör etkinliği %97 iken GSE' nin verimi en fazla %94 olmuştur.

Obot ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada, 0,1 M HCl çözeltisindeki alüminyumun elektrokimyasal korozyonu üzerine 2 antifungal ilaç olan CTM (Klotrimazol) ve FLC (Fulikonazol)'nin 30 ve 50°C' de korozyon koruma verimini ağırlık kaybı metodunu kullanarak çalışılmışlardır. Sonuçlar 2 bileşiminde asidik ortamda inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. İnhibitör etkinliği, inhibitörlerin

konsantrasyonundaki artışla artmıştır. İnhibitörlerin varlığında ve yokluğunda sıcaklıktaki artış korozyon hızını arttırmış fakat inhibitör etkinliği düşürmüştür. CTM ve FLC çalışılan tüm konsantrasyonlar ve sıcaklıklarda alüminyum yüzeyine Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak adsorplanmıştır. Adsorpsiyonun fiziksel olduğu elde edilen aktivasyon parametrelerinden ileri sürülmüştür. Termodinamik parametreler adsorpsiyon sürecinin spontan (kendiliğinden olan) olduğunu açığa çıkarmıştır. Bu bileşiklerin korozyon inhibitörü olarak değişik etkilerinin açıklanması için, AM1 (Austin Model 1) yarı ampirik metod temel alınarak bu bileşiklerin reaktifliği analiz edilmiştir. CTM' nin FLC' den daha iyi bir inhibitör olduğu bulunmuştur.

Abiola ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada, 2 M NaOH çözeltisindeki alüminyumun korozyonu üzerine phyllantus amarus yapraklarının özütünün etkisini kimyasal yöntem kullanarak çalışılmışlardır. Bazik ortamda, özüt en yüksek konsantrasyonda %76'lık verim ile korozyon inhibitörü gibi davranmıştır ve inhibitör etkinliği özütün konsantrasyonundaki artış ile artmıştır. İnhibitörün alüminyum yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uygundur. Özütlü ve özütsüz verilerin kinetik davranışından alüminyumla ilgili bir sıfırıncı dereceden kinetiği elde edilmiştir.

Rossana Grilli ve arkadaşları (2010) yaptıkları çalışmada, Al2219 alaşımının çukur korozyonu içinde metaller arası bileşiklerin rolü üzerine odaklanmışlardır. 2.faz (bölge) parçacıklar AES, SAM ve EDX tarafından tanımlanmıştır. Bu parçacıkların NaCl' nin bir çözeltisi içindeki davranışları, maruz kalma zamanının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Sonuçlar, Al matriksiyle ilgili olarak metaller arası bileşiklerin katodik doğasını doğrulamıştır. Alüminyum ve oksijence zengin korozyon ürünlerinin, demir ve parçacıkların etrafında kademeli biriktiği bulunmuştur. Bakır ve mangan önemli hiçbir koruma faaliyeti göstermemişlerdir. 32 saat maruz kalma süresi sonunda metaller arası tamamen kaplanmıştır.

Yurt ve Aykın (2011) yaptıkları çalışmada, 0,1 M HCl içindeki alüminyumun korozyonuna yeni sentezlenmiş iki Schiff bazının etkilerini potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal kuartz kristal mikro-balans ölçümlerini kullanarak

incelemişleridir. Sonuçlar, inhibitör veriminin, inhibitör konsantrasyonundaki artış ile arttığını göstermiştir. Bu, korumanın, inhibitör moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonu sayesinde meydana geldiğini ortaya çıkarmıştır. Bu inhibitörlerin adsorpsiyonu Temkin adsorpsiyon izotermine uygundur. İnhibitör performansları ve onların moleküler yapıları arasındaki bağıntı MNDO (modifiye edilmiş diatomik örtüşme ihmal) yarı ampirik metot vasıtasıyla elde edilmiş, kuantum kimyasal parametrelerin kullanımıyla incelenmiştir. Hesaplanan kuantum kimyasal parametreler Schiff bazlarının alüminyum yüzeyine kimyasal mekanizma yoluyla adsorpladığını işaret etmiştir.

Fares ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada, asidik ortamdaki Al metalinin yüzeyi üzerine, gelecek vadeden yeşil çevre dostu, pektin doğal polimerinin korozyon inhibitörü olarak kullanılabileceğini açıklamışlardır. İnhibitör etkinliği ilk başta 2,0 g/l kadar doğrusal artmıştır ve daha sonra plato bölgesine ulaşana kadar istikrarlı eksponansiyel artış devam etmiştir. Maksimum inhibitör etkinliği 10° C' de %91'lik konsantrasyonlu pektinde 8,0 g/l olarak gözlenmiştir. Hâlbuki 40° C' de şiddetli bir şekilde %31' lik bir düşüş olmuştur. Pektin konsantrasyonu arttığında, ileri aktivasyon enerjisi, aktivasyon entalpisi ve aktivasyon entropisi elde edilebilmiştir. 2 M HCl ortamında alüminyum katman, katman boyunca dağılmış düzensiz derin boşlukların büyük miktarı ile birlikte boylamasına paralel çizgiler göstermiştir. Hâlbuki inhibitör varlığında ve asidik ortamda derin boşlukların sayısı düşürülmüştür. Adsorpsiyon prosesi daha büyük negatif standart serbest enerji ile daha düşük sıcaklıkta daha ayrıcalıklıdır. Al yüzeyi üzerine pektin makromoleküllerinin adsorpsiyonu Langmuir izotermine yeterli uygunluk göstermiştir.

Şafak ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada, Schiff bazları olarak adlandırılan 1,5-bis[2-(2-hidroksibenzilideneamino)fenoksi]-3-oksopentan (D₁), 1,5-bis[2-(5-kloro-2-hidroksibenzilideneamino) fenoksi]-3-oksopentan (D₂), 1,5-bis [2- (-5-bromo-2 -hidroksibenzilideneamino) fenoksi]-3-oksopentan (D₃) bileşiklerini sentezlemiş ve bunların 0,1 M HCl içindeki alüminyumun korozyonu üzerine koruma kapasitelerini elektrokimyasal empedans spektroskopisi, Tafel polarizasyon ve taramalı elektron mikroskop tekniklerini kullanarak incelemişlerdir. Sonuçlar, çalışılan bileşiklerin adsorpsiyonunun Temkin adsorpsiyon izotermi ile uyduğunu

göstermiştir. Polarizasyon eğrileri, çalışılan Schiff bazlarının katodik inhibitör olduğunu ve bu inhibitörlerin etkinliğinin (D_3 , D_2 , D_1) sırasıyla azaldığını işaret etmiştir. Kuantum kimyasal hesaplamaları deneysel yöntemle belirlenen koruma verimlerinin simülasyonunu gerçekleştirmiştir.

El Haleem ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada, fenil hidrazin, üre, tiyoüre, N-allil tiyoüre ve tiyosemikarbazid varlığında ve yokluğunda 2 M HCl çözeltisi içindeki alüminyumun korozyon davranışını farklı kimyasal ve elektrokimyasal teknikler kullanarak incelemişlerdir. Bu bileşiklerin engelleme verimleri onların konsantrasyonlarındaki ve moleküler ağırlıklarındaki artış ile artmıştır. Bu bileşiklerin engelleme davranışı inhibitör moleküllerinin, Langmuir izotermine uygun olarak elektrot yüzeyine adsorpsiyonuna dayanarak tartışmışlardır. K_{ads} ve ΔG_{ads} termodinamik parametrelerini hesaplamış ve tartışmışlardır. ΔG_{ads} değerleri inhibitörlerin metal yüzeyi üzerine güçlü fiziksel adsorpsiyonunu ortaya koymuştur.

2.12. Korozyon Mühendisliği

Kimyasal üretim yapan tesislerde yalnız kimya mühendisleri değil makine ve metalürji mühendisleri de görev alır. Günümüzde endüstriyel üretim bir ekip çalışmasını gerektirir. Fabrikaların işletme ve bakımında görev alan bütün mühendislerin, fabrikada kullanılan bütün malzeme ve ekipmanların proses akışı içinde davranışlarını kontrol etmesi, korozyon olaylarını izlemesi ve meydana gelen arızaların sebeplerini belirlemesi gerekir.

Tasarım sırasında muhtemel korozyon kayıpları için önlemler alınmıştır. İşletme sırasında tasarımda öngörülen sınır değerlerinin aşılmaması sürekli kontrol edilerek korozyon nedeniyle tehlikeli bir olayın meydana gelmesi önlenmeye çalışılır.

2.12.1. Korozyon deneyleri

Korozyon hızını ölçmek üzere hazırlanmış olan deney numunelerini, atmosfere bırakmak, yere gömmek, çözelti içine daldırmak veya koşulları bilinen endüstriyel

ortamda bekletmek suretiyle pratik olarak korozyon hızı ölçülebilir. Eğer mekanik etkiler de söz konusu ise, onlarda deney koşullarında yerine getirilir.

En çok bilinen korozyon hızı tayin yöntemi, belirli bir ortam içinde bekletilen deney numunelerinin, belirli bir yüzey alanında meydana gelen ağırlık kaybının (veya artışının) ölçülmesidir.

Son yıllarda deney sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanılan kriterler de değiştirilmiştir. Pas lekeleri, çukur oluşma, renk kaybı, kireçlenme ve parlaklık gibi özelliklerin belirlenmesinde yeni yöntemler geliştirilmiştir. En önemlisi, deneylerin standardize edilmiş olmasıdır. Çukur tipi korozyon söz konusu olduğunda, sonuçların istatistiksel olarak değerlendirilmesine imkân verecek büyüklükte bir numune üzerinde çalışılması gerekir.

Korozyon deneylerin amacı, çoğu kez malzemenin kullanılacağı ortamda korozyona dayanma direncinin veya işletme ömrünün belirlenmesidir. Korozyon deneylerinin diğer bir uygulama alanı da, ekipmanları daha dayanıklı hale getirmek için yapılan geliştirme araştırmalarıdır. Böylece zaman ve para kaybı önlenmiş olur. Belirli bir malzemeyi hedef almayan fakat, çeşitli ortamların korozyonu hakkında bilgi toplamak üzere yapılan korozyon deneyleri de vardır.

2.12.2. Deney metotları

Uygun deney metodunun seçiminde en önemli iki faktör, güvenlik ve maliyettir. Buna ilave olarak yeterli zaman ve gerekli cihazların bulunup bulunmadığıdır. Endüstride uygulanan korozyon deneyleri dört ana grupta toplanabilir. Bunlar şöyledir;

- 1) İşletme koşullarında yapılan deneyler,
- 2) Arazide yapılan deneyler,
- 3) Laboratuvar deneyleri,
- 4) Elektrokimyasal deneyler.

Çizelge 2.6. Korozyon deney metotlarının birbiri ile karşılaştırılması

Deney Tipi	Güvenirlilik Derecesi	Maliyet	Dikkat Edilecek Hususlar
İşletme Deneyleri	Yüksek	Yüksek	Maliyetinin yüksekliği işletme kesikliğinden kaynaklanır. Yan geçiş halinde maliyet daha düşüktür. Takılan parçanın sistemle uyum sağlaması gerekir.
Arazi Deneyleri	Oldukça Yüksek	Düşük	Birçok numune bir anda deneye alınabilir. Numuneler birbirinden izole edilmelidir. Numuneler sağlam bağlanmalıdır. Numuneleri alırken işletmenin durması gerekebilir.
Laboratuvar Deneyleri	Genellikle Düşük (Karşılaştırma amacıyla kullanılabilir)	Düşük	Ön deney olarak çok elverişlidir. Sistem ile aynı koşulların sağlanması güçtür. Kısa süreli korozyon değerleri ölçülerek bu değer ekstrapole edilir. Sistem ile aynı koşul ekstrapole edilir.
Elektrokimyasal Deneyler	Değişken	Düşük Cihazlar pahalı	Eğer gerekli önlemler alınabilirse yüksek güvenirlilik sağlanabilir.

2.12.3. Endüstride korozyonun izlenmesi

Kimya veya petrokimya fabrikalarında bir korozyon kontrol bölümü bulunmalıdır. Bu bölüm fabrikadaki bütün ekipmanların sağlam şekilde işlemlerinden ve emniyetinden sorumlu tutulmalıdır. Yapılan kontrollerin temel amacı, ekipmanların

tasarım sırasında ön görülen ortamlarda bulunup bulunmadığı ve orijinal tasarım parametrelerinin değişip değişmediğini belirlemektir. Ekipmanlarda korozyon sonucu meydana gelen kayıpların, korozyon için müsaade edilen değere ulaşp ulaşmadığı, sıvı taşıyan kapların duvar kalınlıklarının, kabul edilebilir seviyeye erişip erişmediği, çatlama ve aşınma gibi mekanik arızaların ortaya çıkıp çıkmadığı sürekli kontrol altında tutulmalıdır. Böylece tehlikeli bir olaya meydan verilmeden önlem alınmış olur.

Günümüz endüstrisinde kontrol mühendislerinin önemi artmıştır. Bu mühendisler, ekipmanların servise girmesinden, hatta daha öncesinden başlayarak performansını sürekli izler. Kontrol ve bakım programları bütün kuruluşlar için son derece önemli bir konu haline gelmiştir.

2.13. Neden Alüminyum?

Saf alüminyum, hafif mavimsi beyaz bir metaldir ve Al ile sembolize edilmektedir. Atomik ağırlığı 26,981 g/mol'dür. Alüminyum, 1807 yılında Sir Humprey Davy tarafından ilk defa oksit halindeki bileşiminden ayrıştırılarak elde edilmiştir. Yeryüzünde oksijen ve silisyumdan sonra bulunan üçüncü element olmasına ve dünya kabuğunun % 8'ini oluşturmasına rağmen, alüminyum bileşiklerinin çok dengeli olması sebebiyle, alüminyumun endüstriyel çapta üretimine ancak 1886 yılında Charles Martin Hall ve Paul T. Heroult'un birbirinden habersiz olarak yaptıkları elektroliz yönteminin kullanılmaya başlanması ile geçilmiştir. Böylece, elektroliz yöntemi ile üretimin keşfedilmesinden günümüze kadar alüminyum üretimi dünyada, yıllık 13 tondan, 21 milyon tonun üzerine yükselmiştir ve demir ve çelikten sonra en çok kullanılan ikinci metal olmuştur. Üretim adetlerinin artışıyla alüminyumun birim fiyatı ilk çıktığı yıllarda altın ve gümüş gibi kıymetli metaller sınıfında yer almasına rağmen, şu an bakır ile karşılaştırılabilir düzeye düşmüştür (Ankara Alüminyum Sanayicileri Derneği, 2003).

Alüminyum üretim miktarı açısından demirden sonra ikinci sırayı alır (Ana Metal Sanayileri Özel İhtisas Komisyonu, 1995). Alüminyum, hafifliği, kolay işlenebilirliği, iletken olması, sağlamlığı ve korozyondan etkilenmemesi gibi diğer

metallere göre sahip olduğu avantajlar sebebiyle pek çok üretim dalında tercih edilen bir metaldir. Saf olarak kullanıldığı gibi, alaşım olarak da kullanılabilir. Sıcak çekilmeyi azaltmak, korozyona olan direnci, akışkanlığı, işlenebilirlik ve kaynak edilebilirlik özelliklerini arttırmak amacıyla alüminyumla yüzden fazla çeşitte alaşım elementleri eklenebilir.

Çizelge 2.7. Metallerin doğada bulunma yüzdeleri (Demircioğlu, 2002)

Element	Al	Fe	Mg	Ti	Zn	Ni	Cu	Pb
%	7,5	4,7	1,9	0,58	0,02	0,018	0,01	0,002

Çizelge 2.7’de görüldüğü gibi alüminyumun doğada bulunma yüzde oranının diğer metallere göre yüksekliğine rağmen alüminyum kullanılma oranı, demirin kullanılma oranına yetişememesinin nedenleri şunlardır (Demircioğlu, 2002) :

- Alüminyum parçalanması mümkün olmayan pek çok mineralin bileşiminde bulunur.
- Alüminyum yüz yıldır teknik olarak kullanılabilmesine rağmen demir ilk çağlardan beri kullanılmaktadır.
- Alüminyum sertleştirilemediğinden takım malzemesi olarak kullanılamamaktadır.

Çizelge 2.8’de yıllar itibariyle dünya alüminyum üretimleri görülmektedir. Birincil alüminyum üretiminde 2010 yılı itibariyle Kanada ve ABD ile temsil edilen Kuzey Amerika ile Doğu ve Orta Avrupa ön plana çıkmıştır (Ankara Demir ve Demir dışı Metaller İhracatçıları Birliği, 2011).

Çizelge 2.8. Dünya Alüminyum Üretimleri (Bin Ton), (Ankara Demir ve Demir dışı Metaller İhracatçıları Birliği, 2011)

	Afrika	Kuzey Amerika	Güney Amerika	Asya	Batı Avrupa	Doğu ve Orta Avrupa	Okyanusya	GAC/Körfez Bölgesi	Toplam
2005	1,753	5,382	2,391	3,139	4,352	4,194	2,252		23,463
2006	1,864	5,333	2,493	3,493	4,182	4,230	2,274		23,869
2007	1,815	5,642	2,558	3,717	4,305	4,460	2,315		24,812
2008	1,715	5,783	2,660	3,923	4,618	4,658	2,297		25,654
2009	1,681	4,759	2,508	4,400	3,722	4,117	2,211		23,398
2010	1,742	4,689	2,305	2,500	3,800	4,235	2,277	2,722	24,288

Türkiye’de alüminyum sanayisinin kurulmasına yönelik çalışmalar, 1960’lardan itibaren, özellikle dayanıklı tüketim mallarının üretimine başlanmasına paralel olarak artmıştır.

Tüketim 1970 yılında 20.000 tondan 1992 yılında 150.000 tona, 2005’de ise 700.000 tona (TALSAD, 2011) yükselmiştir. Türkiye’de 2,5 kg/yıl olan kişi başına tüketim, gelişmiş ülkelerdeki 30 kg/yıl seviyesindeki tüketimin çok altındadır (MMP Ön Raporu, 2011).

Alüminyum hafif olması ile yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, kolay işlenebilirliği, korozyona dayanıklılığı, soğuk ve sıcak şekillenebilme gibi özellikleri nedeniyle kullanım alanı çok olan bir elementtir (Kocabıçak, 1996). Benzer özelliklerdeki diğer metallerle oranla nispeten daha ucuz oluşu ve teminindeki kolaylık, alüminyum tercih edilir kılmaktadır. Bu sebeple dünyada kullanılan en yaygın ikinci metaldir.

Çizelge 2.9. Saf alüminyum metalinin özellikleri (saflık derecesine bağlı)
(Kocacıoak,1996)

Kristal yapısı	Yüzey Merkezli Kübik (YMK)
Yoğunluk	2,7 g/cm ³
Yeniden kristalleştirme sıcaklığı	150-300 °C
Isı iletkenliği (25°C)	645-660 (Kcal/Sa/cm/°C)
İşlem sıcaklığı	300-500 °C
Ergime sıcaklığı	660 °C
Çekme dayanımı	39-85 MPa
Akma dayanımı	10-30 MPa
Sertlik (BHN 2,5)	12-20 HP
Elastik modül	7,06x10 ⁶ MPa
Kayma modülü	2,65x10 ⁶ MPa
Kopma uzaması	%30-40

Alüminyum metalinin elektriksel uygulamalar haricinde saf olarak kullanımı oldukça sınırlı olup, daha çok saf alüminyum; elektrik iletiminin istenildiği yerlerde, ambalaj sanayinde ve dekoratif amaçlı uygulamalarda kullanılmaktadır (Kocacıoak, 1996).

Saf alüminyum mekanik özelliklerini ve döküle bilirliliğini geliştirmek için çeşitli elementlerle alaşımlandırılır. Alüminyum alaşımlarının sahip olduğu başlıca özellikleri şöyle sıralayabiliriz (Yılmaz ve Şen, 1996):

- Mukavemet/ağırlık oranı yüksektir.
- Çok geniş periyotta mukavemet değerleri gösterirler.
- Isıl işlemle sertleştirilebilirler.
- Ergime sıcaklıkları düşüktür ve dökümü kolaydır.
- Elektrik ve ısı iletkenliği iyidir.
- Atmosferik korozyona karşı direnci yüksektir.
- Dekoratif görüntüsü vardır.
- Zehirleyici özelliği yoktur.
- Şekillendirebilme kabiliyeti iyidir.

- Hacme bağılı olarak fiyatı diğer metallere oranla daha ekonomiktir.
- Alüminyum, elektrolitik olarak oksitlendirilerek değişik renklerde üretilebilir.

Alüminyum alaşımlarının çoğu kolaylıkla ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirilebilir ve ayrıca alüminyum, derin çekme işlemlerinde de oldukça yaygın kullanılmaktadır. Günümüzde alüminyum alaşımları; mutfak gereçlerinde, mimari amaçlı yapı endüstrisinde, boya sanayinde, süslemecilikte ve otomotiv sektörü gibi birçok alanda kullanım potansiyeline sahiptir.

Alüminyum alaşımının kullanımını sınırlayan nedenlerden biri alüminyum alaşımlarının aşınma dirençlerinin oldukça düşük olmasıdır. Ancak son yıllarda alüminyum matrisli kompozit malzemeler üretilerek aşınma dirençleri çok yüksek malzemeler elde edilmiştir. Bir başka neden ise alüminyum alaşımların kimyasal ortamlarda korozyon dirençleri, bakır ve nikel esaslı alaşımlara ve paslanmaz çeliğe göre daha düşük olmasıdır (Yılmaz ve Şen, 1996).

2.13.1. Alüminyum ve alaşımları kullanım alanları

Alüminyum ve alaşımları inşaattan tarıma kadar pek çok alanda kullanılmaktadır. Alüminyum en yüksek oranda inşaat ve ulaşım sektörlerinde kullanılmaktadır. Bunları ambalajlama ve elektrik sektörleri izlemektedir (Kocacıbaşı, 1996).

İnşaat: Konut ve diğer yapılar, karayolları, radyatör, bina çatı iskeleti, seralar, kapı/pencere doğramaları, cephe/çatı kaplamaları ve aksesuarlar gibi pek çok alanda kullanılır. Alüminyum sağlamlığı yanında dekoratif görünümü ile de tercih edilir. Gerek natürel veya renkli anodik oksidasyon kaplama, gerekse lake boyama ile alüminyum; mimar ve mühendislere inşaat sektöründe zengin seçenekler sunar (Kocacıbaşı, 1996).

Otomobil ve Ulaşım: Gün geçtikçe, alüminyumun yüksek mukavemet / ağırlık avantajından yararlanmak için otomobillerde alüminyum kullanımı artmaktadır (Öztürk, 1998). Otomobillerde daha çok döküm parçaları kullanılır. Karayolu, demiryolu, denizyolu ve havayolu taşıtlarında kullanılmaktadır. Alüminyum,

araçlarda mukavemetinden herhangi bir taviz verilmeden ağırlığın azaltılabildiği anahtar bir malzemedir.

Geri dönüşüm dikkate alındığında alüminyum diğer tüm malzemelerden daha verimlidir. Alüminyum kalitesinden bir şey kaybetmeden tekrar geri dönüştürülebilir. Yüksek hurda değeri, geri dönüşümü ve tekrar kullanımını garanti etmektedir.

Alüminyum, boyanın çizilmesi veya kalkması durumunda çelik gibi paslanmaz, korozyona dirençlidir. Bazı plastik malzemeler gibi çöl sıcağı, kuzey soğuşu veya UV ışınlarının etkisi sonucunda özellikleri zayıflayarak kırılmaşmaz (Eker, 2008).

Ambalaj ve İçecek: Alüminyum hava geçirmezliğı ve kolay şekillenebilmesi dolayısıyla, konteynır imalatından ilaç kutularına, diş macunu tũpũnden folyolarına ve meşrubat kutularına kadar kullanılmaktadır. Alüminyum folyo gıdaların hijyen şartlarında taze kullanılabilmesi için kullanılmaktadır. Alüminyum folyolar % 98 saflıkta ¼retilmektedir. Meyve sulu kutular ve kahve torbaları gibi paketlerde ince bir tabaka (5µm) alüminyum folyo içerir.

Alüminyumun en yaygın kullanıldığı alanlardan birisi de içecek kutularıdır. Dũnyada kullanılan metal kutuların % 80'i alüminyumdur. Bunun nedenleri hafif, ağılması kolay, darbeye dayanıklı, sağlam, geri kazanılabilir oluşu ve ęabuk soğutma ¼zellikleridir.

Toplumun ęevre bilincinin artması ve alüminyum ¼reticilerinin desteğiyle alüminyum içecek kutularını toplama ve geri kazanım programları hızla gelişmiştir. Bu durum ¼zellikle alüminyumun y¼ksek pazar payının bũyle projeleri gerekli kılan yatırımları teşvik ettiği ¼lkeler için daha geğerlidir (TMMOB Metal¼rji M¼hendisleri Odası, 2003).

Elektrik ve Elektronik Sekt¼r¼: İletkenliği nedeni ile iletişim sekt¼r¼nde kullanılmaktadır. Tel ve kablo ¼retimi, enerji dağıtımı cihazları, g¼ę ¼retim ve d¼zeltme arağlarında, haberleşme ve elektronik cihazlarda, ię dağıtım ve aydınlatma gereçlerinde kullanılmaktadır (Ana Metal Sanayileri ¼zel İhtisas Komisyonu, 1995).

Diğer Kullanım Alanları:

- i. Toz haline getirilmiş alüminyum boyalara gümüşümsü renk vermede,
- ii. Alüminyumun çok hızlı oksitlenme özelliği, katı roket yakıtı olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Masif olarak yanmaz özellikte olan alüminyum mikro parçalar haline getirildiğinde büyük ısı açığa çıkararak yanar. Bu özelliği nedeniyle roketlerde yakıt olarak kullanılabilir (TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, 2003).

2.14. Saponin

Saponin ismi “sapo” kelimesinden türetilmiş olup Latince sabun anlamına gelmektedir. Saponinler; genellikle triterpenik veya steroidal bir aglikona sahip sulu çözeltileri alkalandığında kalıcı köpük veren, alyuvarları hemoliz edebilen glikozitlerdir. Tanımda yer alan bu temel özelliklerin yanı sıra, kolesterol ile kompleks meydana getirmeleri, balıklar gibi soğuk kanlı hayvanlar üzerinde toksik etki göstermeleri, antifungal ve antibiyotik aktiviteye sahip olmaları saponinleri dikkat çeker hale getirmektedir.

Saponinler yapısında glikan ve aglikan (sapogenin) olmak üzere iki farklı form içerir. Aglikan bölgenin kimyasal yapısına göre steroidal veya triterpenoidal saponinler olarak iki grup altında toplanırlar. Gerek steroidal gerekse, triterpenik tip saponinler taşıdıkları karbonhidrat zinciri sayısına saponinler doğada geniş bir yayılım göstermektedir.¹² Orta Asya’da yetişen 104 familyadan 1730 bitki türü üzerinde yapılan bir çalışmada 627 triterpenik ve 127 steroidal yapıda olmak üzere, bitkilerin % 45’inde saponin tipi bileşiklerin varlığı bildirilmiştir. Steroid ilaçların yapımında kullanılacak bitkisel kaynakların belirlenmesine yönelik çalışmalarda, optimum aktivitesi oldukça yüksek steroid saponin içeriğine sahip 100’den fazla grup tespit edilmiştir. Uzun yıllar bilim adamlarınca saponinlerin zararlı olduğu düşünülmüş olsa da, yapılan bir dizi araştırmada bunların doz ve tekrarlama sıklığı değerlendirildiğinde yararlı etkilerinin de olabileceği kaydedilmiştir. Bitkiler bünyelerindeki saponinleri, çevreden gelebilecek zararlı etkenlere karşı kendilerini savunmada kullanmaktadırlar. Saponinlerin böceklere karşı olan toksitesinin, bitkiyi böcek saldırılarına karşı koruduğunu göstermektedir. Birçok bitki türü normal

gelişme ve büyüme evresinde hayatta kalabilmek için saponin sentezler. Bitkinin büyüme ve üremesinde rol almayan saponinler, sahip oldukları kuvvetli antimikrobiyal aktiviteleri ile bitkiyi otçul böcekler ve mikropların toprak altından yaptığı saldırılara karşı koruyarak bitkinin hayatta kalma şansını artırmaktadır (Küçükkurt ve Fidan, 2008).

2.14.1. Saponin kaynakları

Yüksek oranda saponin içeren, ancak acı tat vermeleri nedeniyle çok azı insan ve hayvanlar tarafından tüketilebilen bazı bitkilere bazı baklagiller, yeşil fasulye, ıspanak, bakla, pancar, sarımsak, yulaf, kuşakonmaz örnek verilebilir. Steroidal saponinler triterpenik yapıdaki saponinlere göre doğada daha az bulunurlar. Yapı ve özellikleri bakımından dört grup altında toplanırlar Doğada en çok spirostanol tipteki steroidal saponinlere, daha sonra ise sıra ile furostanollere, nuatigeninlere ve polipodosaponinlere rastlanmaktadır. Steroidal saponinler, seks hormonları, kortizon, diüretik steroidler, vitamin D ve kalp heterozitlerine benzer yapıları nedeniyle dikkat çeken maddelerdir. Bazıları bu bileşiklerin yarı sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Y. Schidigera bitkisinden elde edilen sarsapogenin kortikosteroidlerin sentezinde kullanılabilir. Sarsapogenin ve smilagenin Y. Schidigera saponinlerinin büyük bir kısmını oluşturur. Taramalar sonucunda Dioscorea, Agave ve Yucca türü bitkilerin zengin steroidal saponin kaynakları olduğu anlaşılmıştır (Küçükkurt ve Fidan, 2008).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışma asidik, bazik ve tuzlu olmak üzere 3 farklı ortamda yapıldı. Bu ortamlar için 0,1 M NaCl, 0,1 M H₂SO₄ ve 0,1 M NaOH çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan her bir çözelti için sırasıyla 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm ve 100 ppm'lik inhibitör eklendi.

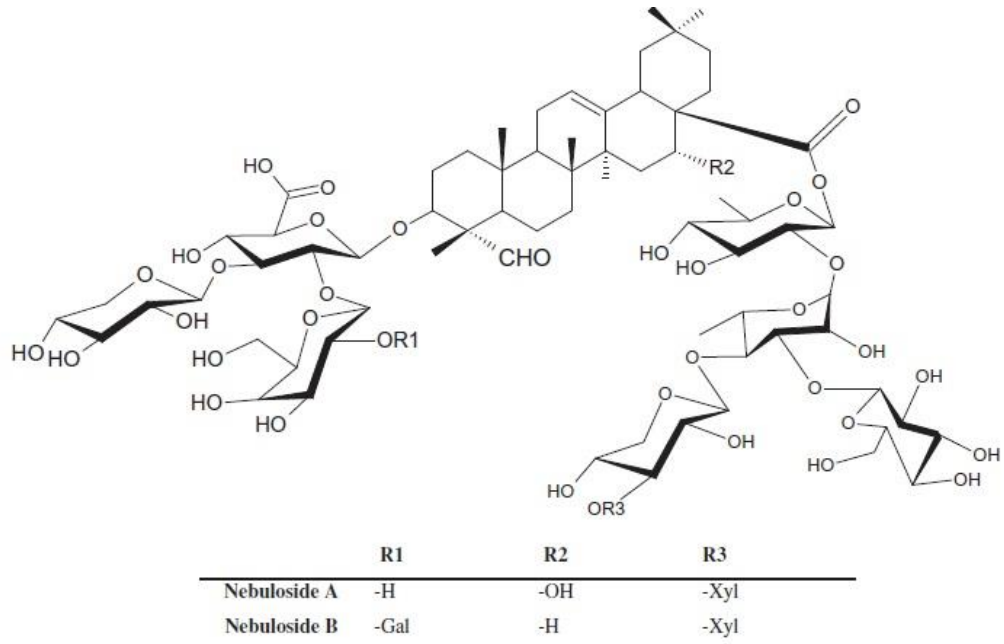
Sonuç olarak her bir çözelti için biri stok çözelti olmak üzere ayrı ayrı dördü inhibitörlü beş farklı ortam için veriler alındı.

Aslan ve arkadaşlarının *Gypsophila arrostii* Guss. *Nebulosa* bitkisinden sentezledikleri, 3-O-β-D-ksilopranozil-(1→3)-[β-D-galaktopranozil(1→3)-β-D-galaktopranozil-(1→2)]-β-D-glukoronopranozil gipsogenin 28-O-β-D-glukopranozil-(1→3)-[β-D-ksilopranozil-(1→3)-β-D-ksilopranozil-(1→4)]-α-L-ramnopranozil-(1→2)-β-D-fukopranozil ester kimyasal formülüne sahip nebula-B bileşiği inhibitör olarak kullanılmıştır. Bileşiğin kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir.

İnhibitörün izolasyonu; ezilip toz haline getirilen çöven otu kökleri %90'lık metanol ile oda sıcaklığında ekstrakte edildikten sonra ortamdaki metanol 40 °C'de 100mbar basınçta ortamdaki uzaklaştırılmıştır. 40 °C'de 24 saat bekletilen madde taninler ve çözünmeyen maddelerin uzaklaştırılması için süzümüştür. Ortam pH'sını ayarlamak için NaOH kullanılmıştır. Soğuk ortamda bekletilen madde tekrar süzüldükten sonra saponin karışımı elde edilmiştir. Daha sonra saponin karışımından Nebulasit-B bileşiği izole edilmiştir (Arslan ve ark., 2013).

Çizelge 3.1. Pridin d5'teki Nebulasit-B bileşiğinin aglikon kısmının ¹H and ¹³C NMR spektrum verileri (Arslan ve ark., 2013)

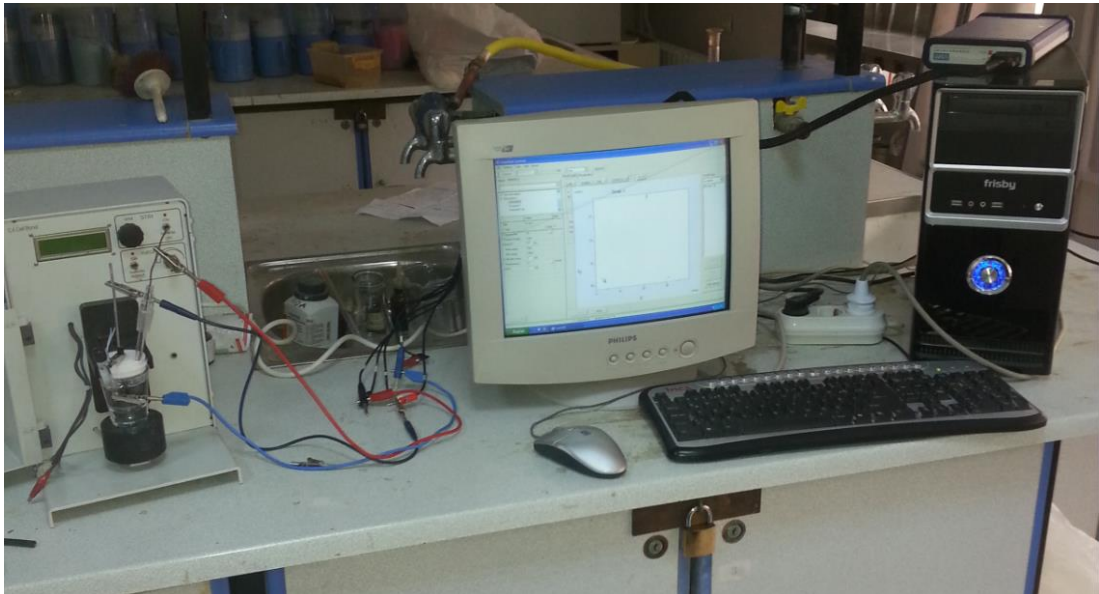
	$\delta^1\text{H(Hz)}$	$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^1\text{H(Hz)}$	$\delta^{13}\text{C}$
1	1.34 m/0.79 m	37.7	16	2.04 m/1.80 m	23.2
2	1.79 m/2.05 m	25.1	17	-	47.5
3	4.01 m	84.3	18	3.08 br d/(14 Hz)	41.7
4	-	55.1	19	1.18 m/1.70 m	46.0
5	1.37 m	48.1	20	-	30.0
6	1.12 m/1.47 m	20.2	21	1.31 m/1.15 m	33.5
7	1.46 m/1.63 m	32.0	22	1.63 m/1.98 m	31.7
8	-	40.5	23	9.97 s	210.5
9	1.65 m	47.7	24	1.47 s	10.8
10	-	36.2	25	0.80 s	16.0
11	1.75 m	23.2	26	1.03 s	16.8
12	5.31 m	122.1	27	1.20 s	25.6
13	-	144.0	28	-	176.3
14	-	41.7	29	0.85 s	32.6
15	1.26 m/2.02 m	27.6	30	0.86 s	23.1



Şekil 3.1. Nebulasit-B'nin kimyasal yapısı (Arslan ve ark., 2013)

3.2. Kullanılan Cihazlar

Polarizasyon eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan, cihaz ve korozyon hücresinden oluşan sistemin fotoğrafı verilmiştir.



Resim 3.1. Deney düzeneği

3.2.1. Cihaz

Yapılan çalışmada ölçümler, bilgisayar kontrollü İvium Soft Compact cihazıyla elde edildi. Bu cihazla dönüşümlü voltametri, Tafel Ekstapolasyon metotları ve EIS metodu uygulanarak korozyon testleri gerçekleştirildi.

3.2.2. Korozyon hücresi

Çalışma hücresi olarak, üç bölmeli, 150 ml hacimli bir Pyrex hücre kullanıldı. Bu bölmelere çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşı elektrot yerleştirildi. Hücreyi sabitlemek içinde bir hücre standı kullanıldı.



Resim 3.2. Korozyon hücresi

3.3. Çalışma Elektrotu

Çalışma elektrotu olarak, 15 cm uzunluğunda 2,5 mm çapında silindirik alüminyum kullanıldı. Elektrotun 4,9 mm²'lik alanı açıkta kalacak şekilde polyester reçine ile kaplandı.

Çalışma elektrotu her ölçümden önce 1200 numaralı zımpara ile parlatıldı, saf suyla yıkandı ve etanolden geçirildi.

3.4. Referans Elektrot

Referans elektrot olarak gümüş/gümüş klorür elektrot kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. Bazı referans elektrotlar (Yalçın ve Koç, 2008)

Referans elektrot	Şematik gösterilişi	Elektrot reaksiyonu	SHE' ye göre potansiyeli (volt)	Sıcaklık katsayısı mV/°C
Doygun kalomel elektrot (SCE)	Hg, Hg ₂ Cl _{2(k)} /KCl doygun	Hg ₂ Cl ₂ +2e ⁻ →2Hg+2Cl ⁻	+0,2446	-0,76
0,1 N kalomel elektrot	Hg; Hg ₂ Cl _{2(k)} /KCl(0,1 M)	Hg ₂ Cl ₂ +2e ⁻ →2Hg+2Cl ⁻	+0,3338	-0,07
0,1 M gümüş klorür elektrot	Ag; AgCl _(k) /KCl(0,1 M)	AgCl+e ⁻ →Ag+Cl ⁻	+0,2881	-0,65
1 M cıva sülfat elektrot	Hg; Hg ₂ SO _{4(k)} /K ₂ SO ₄ (1M)	HgSO ₄ +2e ⁻ →2Hg+SO ₄	+0,6600	-0,80
Doygun bakır/bakır sülfat elektrot	Cu/CuSO ₄ (doygun)	Cu ⁺² +2e ⁻ →Cu	+0,3200

3.5. Karşı Elektrot

Karşı elektrot olarak 5 mm²'lik yüzey alana sahip platin levha kullanıldı. Platin levhaya platin bir tel kaynatılarak gümüş tele lehimlendi. Platin tel üzerine cam kaplanarak gümüş telin çözeltiyle teması kesildi.

3.6. Deneysel Metot

Ölçümlerin hepsi oksijenli ortamda alındı. 3 elektrot sistemli hücre içerisine öncelikle hazırlanan stok çözeltiler konuldu. Daha sonra çalışma için belirlenen konsantrasyondaki inhibitör çözeltisi ilave edilerek, çalışma elektrotu bu ortamda 30 dakika bekletildikten sonra her bir konsantrasyon için en az iki CV (dönüşümlü voltametri) eğrisi alındı. Bunu takiben Tafel ve empedans eğrileri her bir derişim için elde edildi. Çalışma sırasında, her bir konsantrasyon için alınan bütün ölçümler tamamlandıktan sonra, elektrot yüzeyi temizlendi ve parlatıldı.

Bu işlemleri belirlenen ortam ve konsantrasyonlar için ayrı ayrı gerçekleştirildi.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

Yapılacak ölçümler için 0,1 M NaCl, 0,1 M NaOH ve 0,1 M H₂SO₄ çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltilerin her birinden 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm ve 100 ppm Nebulasit-B eklenerek, bu ortamlarda Nebulasit-B'nin inhibitör etkinliği, dönüşümlü voltametri, Tafel Ekstrapolasyon ve EIS teknikleri ile araştırıldı.

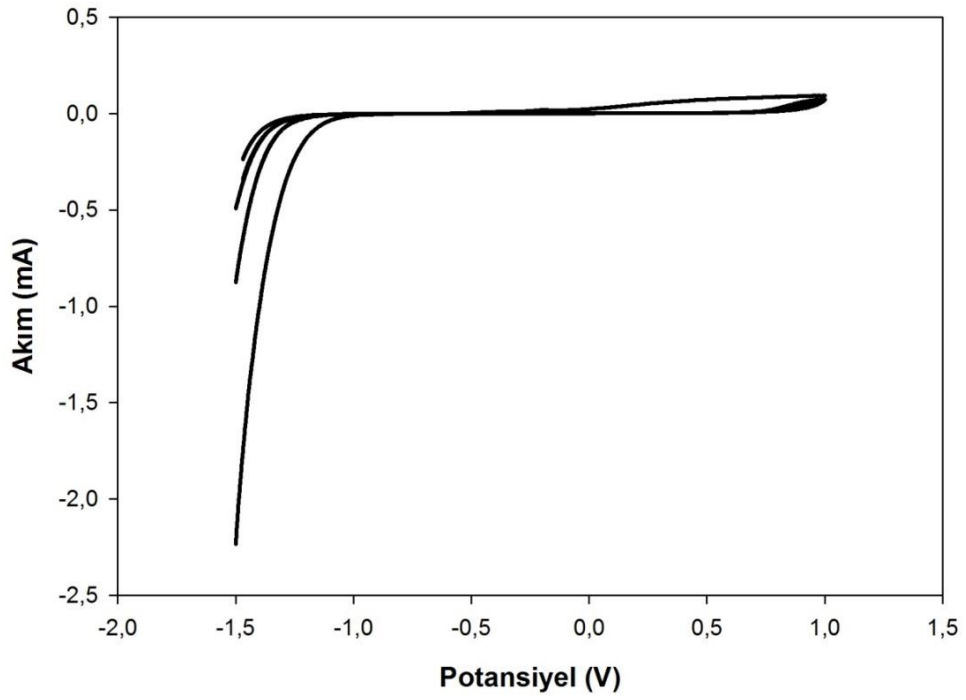
4.1. 0,1 M H₂SO₄ İçin Elde Edilen Deneysel Veriler

4.1.1. Dönüşümlü voltametri eğrileri

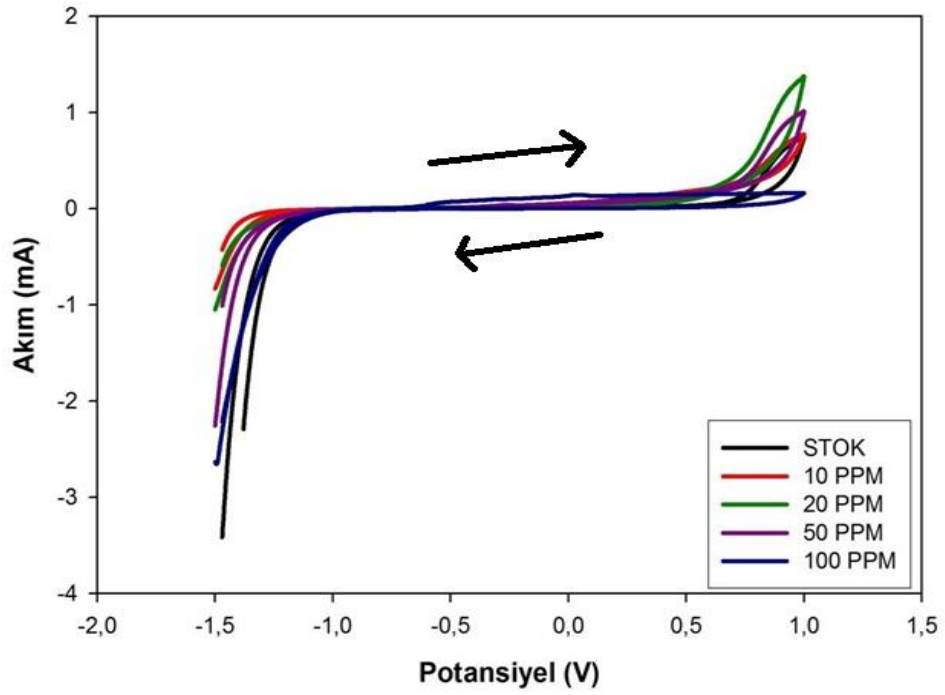
CV taraması 0,05 V/s tarama hızıyla gerçekleştirildi. Tarama -1,5 V ve 1 V potansiyel değerleri arasında yapıldı. Yaklaşık -1,2 V potansiyelde alüminyum yükseltgendi ve belli bir potansiyele (yaklaşık 0,5 V) kadar pasifliğini korudu.

10 ppm, 20 ppm, 50 ppm ve 100 ppm inhibitörlü çözeltiler için en az 6 tarama yapıldı ve karşılaştırmanın daha iyi yapılabilmesi için stok çözeltinin CV eğrileri ayrıca verildi.

Stok çözelti ile 100 ppm'lik çözelti Şekil 4.2'de karşılaştırıldığında; aynı potansiyel değerinde stok çözeltden daha fazla akım geçmiştir. Bu da bize stok çözeltinin daha fazla korozyona uğradığını gösterir. Diğer inhibitör konsantrasyonlarında daha fazla akımın geçmiş olması deneysel hatalara bağlanabilir.



Şekil 4.1. 0,1 M H₂SO₄ stok çözelti için elde edilen CV eğrileri



Şekil 4.2. 0,1 M H₂SO₄ için elde edilen CV eğrileri

4.1.2. Tafel polarizasyon eğrileri

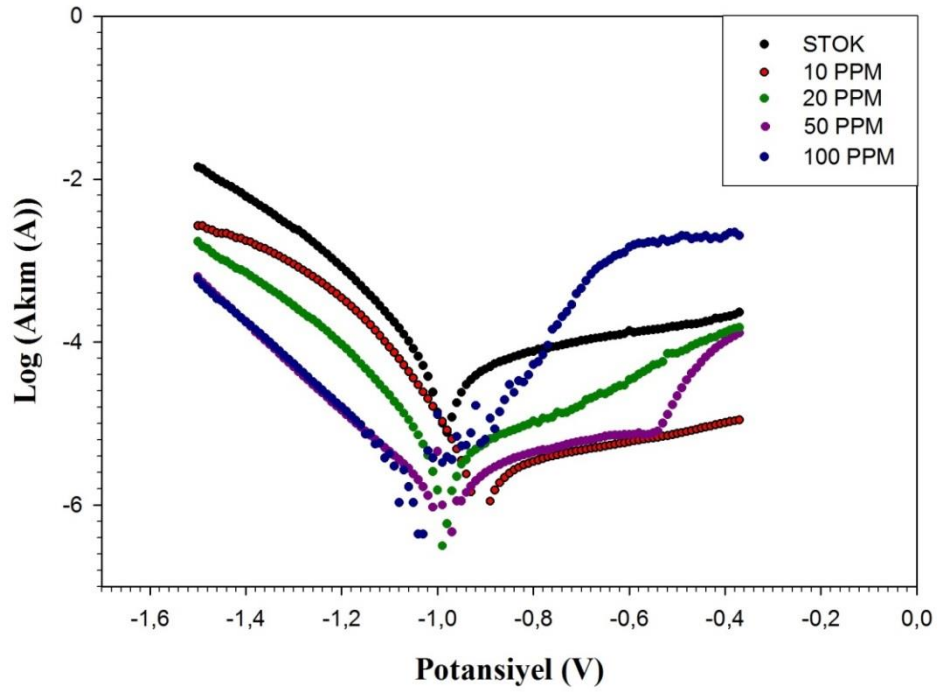
Tafel polarizasyon eğrileri 0,002 V/s tarama hızı ile yapılmıştır. Tarama -1,5 V ve 0,5 V potansiyel değerleri arasında yapıldı. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon hızı azalmıştır. E_{corr} değerinde önemli bir değişme yokken korozyon akım yoğunluğu giderek azalmıştır.

Elektrot potansiyellerde kayma olmamıştır. Hem anodik hem de katodik dalda akımda azalma gözlenmiştir. Bu da bize inhibitörün asidik ortamda karma inhibitör gibi davrandığını gösterir. 50 ppm konsantrasyondan sonra anodik dalda inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon hızının da artması bize bu ortam için en iyi inhibitör konsantrasyonunun maksimum 50 ppm olabileceğini gösterdi. En yüksek inhibisyon etkisi (katodik dalda) 100 ppm'de % 84 olarak hesaplanmıştır.

İnhibitör etkinliği;

$$\% \text{ inhibitör etkinliği} = \frac{icor_0 - icor_i}{icor_0} \times 100$$

eşitliğiyle elde edilebilir. Etkinlik sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.



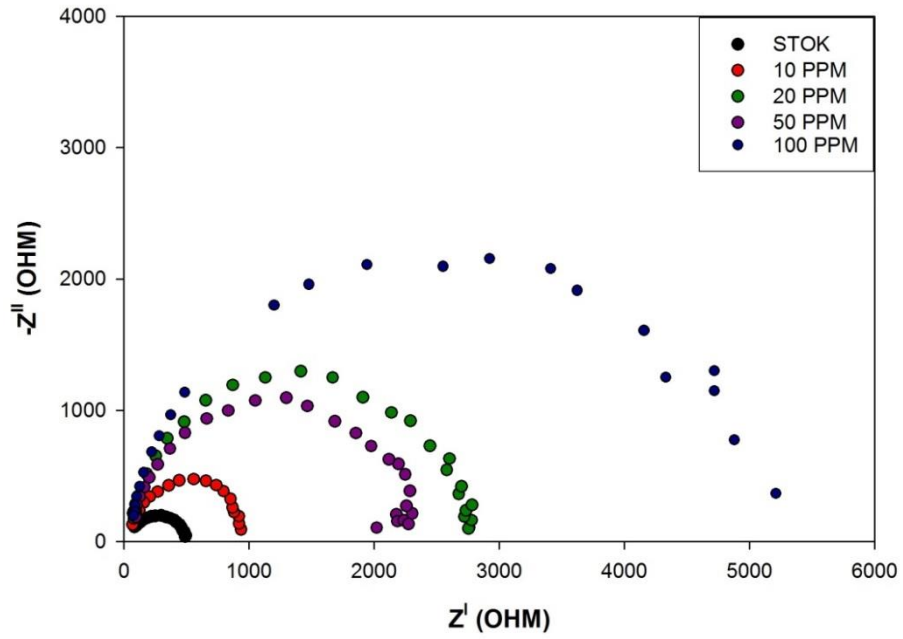
Şekil 4.3. 0,1 M H₂SO₄ için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri

4.1.3. Empedans eğrileri

Empedans eğrileri için 1-1000 Hz frekanslarında çalışıldı. Şekil 4.4'te elde edilen verilere göre inhibitör konsantrasyonu arttıkça polarizasyon direnci (R_p) ve inhibitör etkinliği artmıştır. Bu da bize inhibitörün yüzeye iyi bir şekilde tutunduğunu gösterdi.

$$\% \text{ inhibitör etkinliği} = \frac{R_{p\text{inh}} - R_{p0}}{R_{p0}} \times 100$$

eşitliğiyle elde edilebilir. R_p değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.4. 0,1 M H₂SO₄ için elde edilen empedans eğrileri

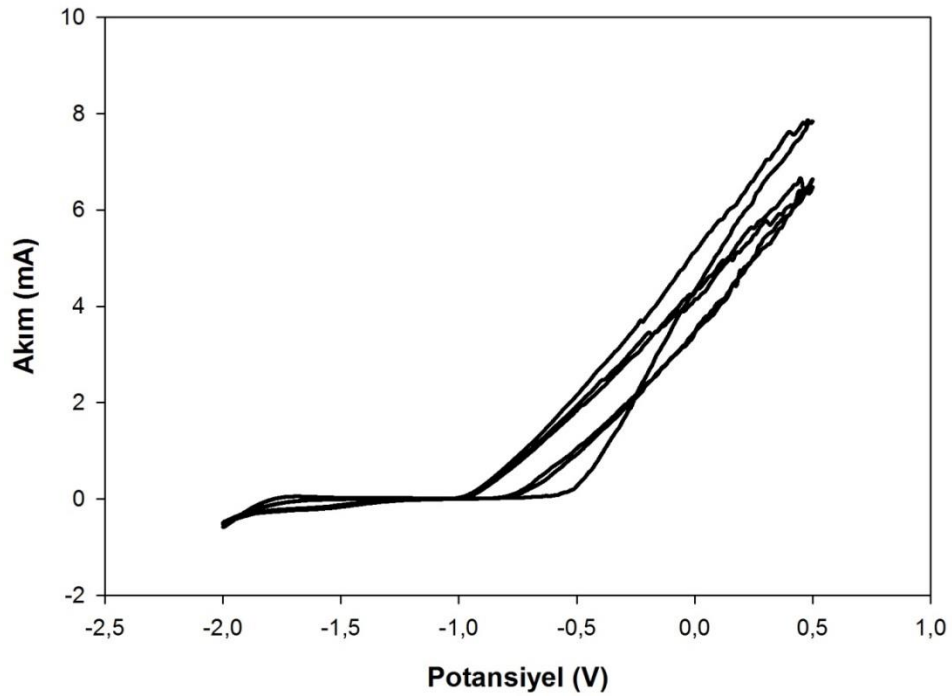
4.2. 0,1 M NaCl İçin Elde Edilen Deneysel Veriler

4.2.1. Dönüşümlü voltametri eğrileri

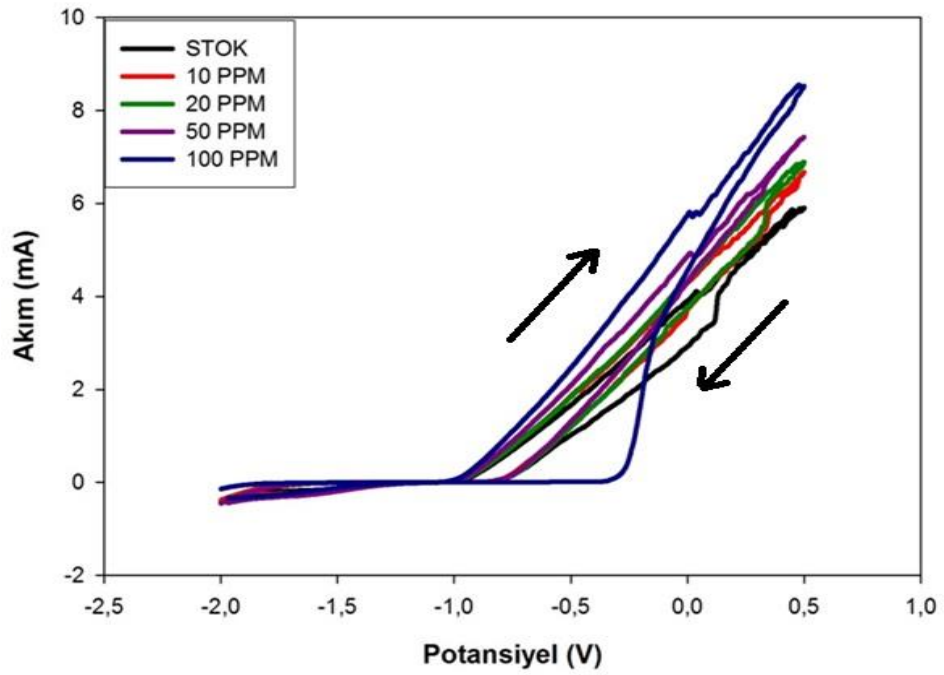
CV taraması 0,05 V/s tarama hızıyla gerçekleştirildi. Tarama -2 V ve 1 V potansiyel değerleri arasında yapıldı. Yaklaşık -1,6 V potansiyelde alüminyum yükseltgendi ve belli bir potansiyele (yaklaşık -1 V) kadar pasifliğini korudu.

10 ppm, 20 ppm, 50 ppm ve 100 ppm inhibitörlü çözeltiler için en az 6 tarama yapılmıştır ve karşılaştırmanın daha iyi yapılabilmesi için stok çözeltinin CV eğrileri olarak verilmiştir.

Stok çözelti ile inhibitörlü çözeltiler Şekil 4.6'da karşılaştırıldığında; aynı potansiyel değerinde stok çözeltilerden daha az akım geçmiştir. Bunun nedeninin klor iyonlarının agresif yapısı nedeniyle alüminyumun korozyon direncinin düşmesine bağlayabiliriz.



Şekil 4.5. 0,1 M NaCl stok çözelti için elde edilen CV eğrileri

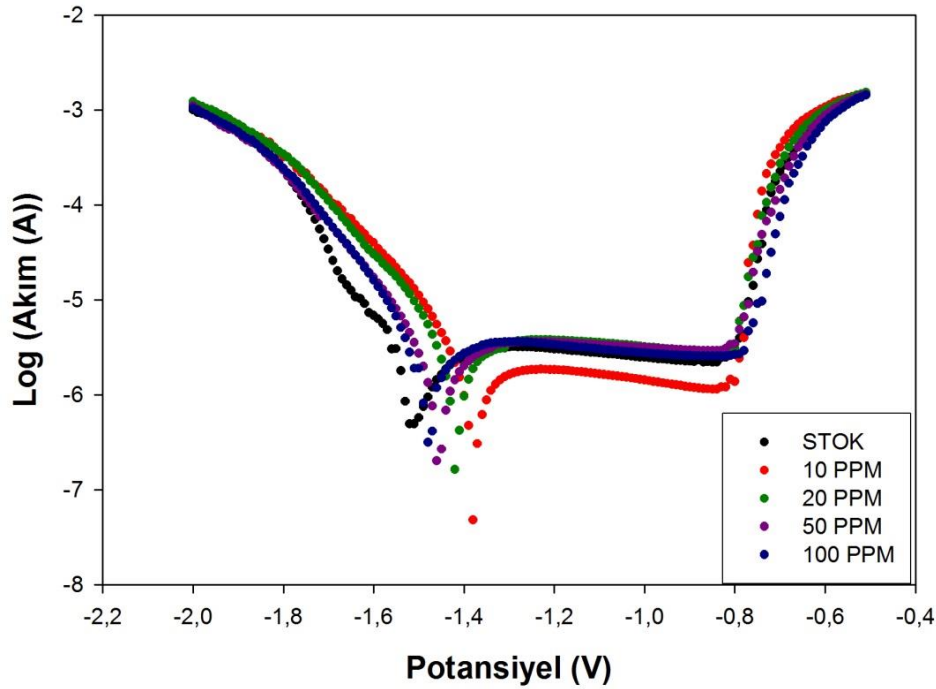


Şekil 4.6. 0,1 M NaCl için elde edilen CV eğrileri

4.2.2. Tafel polarizasyon eğrileri

Tafel polarizasyon eğrileri 0,002 V/s tarama hızı ile yapılmıştır. Tarama -2,5 V ve -0,5 V potansiyel değerleri arasında yapıldı. Şekil 4.7’de görüldüğü gibi inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon hızı azalmıştır. E_{corr} değerinde önemli bir değişme yokken korozyon akım yoğunluğu giderek azalmıştır.

Elektrot potansiyellerde kayma olmamıştır. Katodik koruma sağlanamadı ve korozyon potansiyelinde önemli bir değişme olmadı. Anodik koruma sağlanmıştır ancak çok ciddi bir orana sahip değildir. İnhibitör anodik inhibitör gibi davranmıştır. En yüksek inhibisyon etkisi 100 ppm’de % 40 olarak hesaplanmıştır.

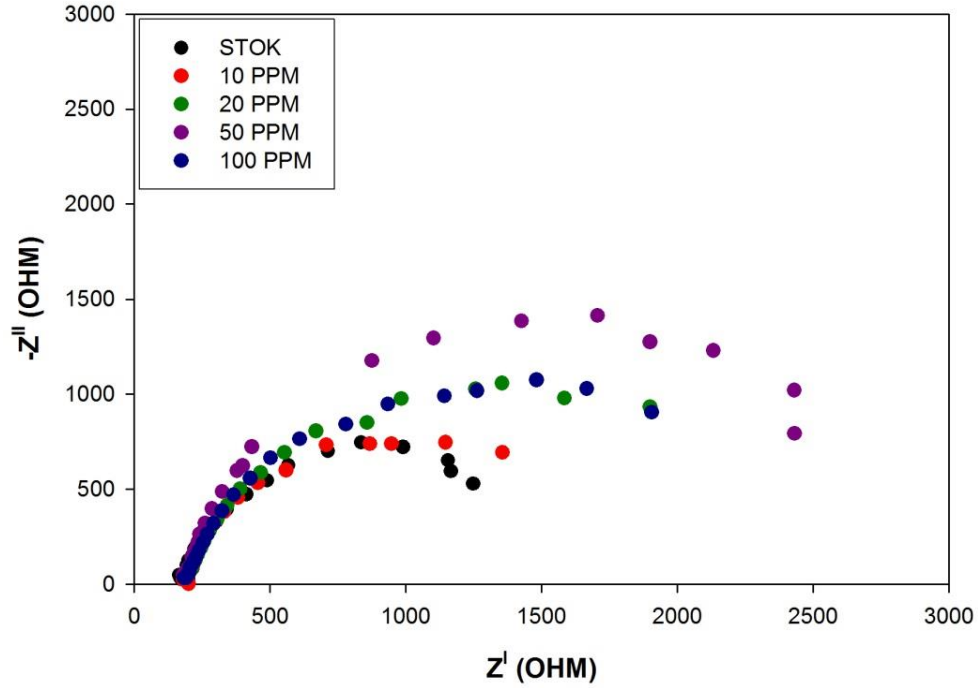


Şekil 4.7. 0,1 M NaCl için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri

4.2.3. Empedans eğrileri

Empedans eğrileri için 5-5000 Hz frekanslarında çalışıldı. Şekil 4.8’de elde edilen verilere göre inhibitör konsantrasyonu arttıkça polarizasyon direnci (R_p) artmıştır.

Tam bir yarım dairenin oluşmaması bize yüzeyde iyi bir tabakalaşmanın olmadığını gösterdi. Bu; CV eğrisi ve Tafel eğrisi sonuçlarını destekler niteliktedir.



Şekil 4.8. 0,1 M NaCl için elde edilen empedans eğrileri

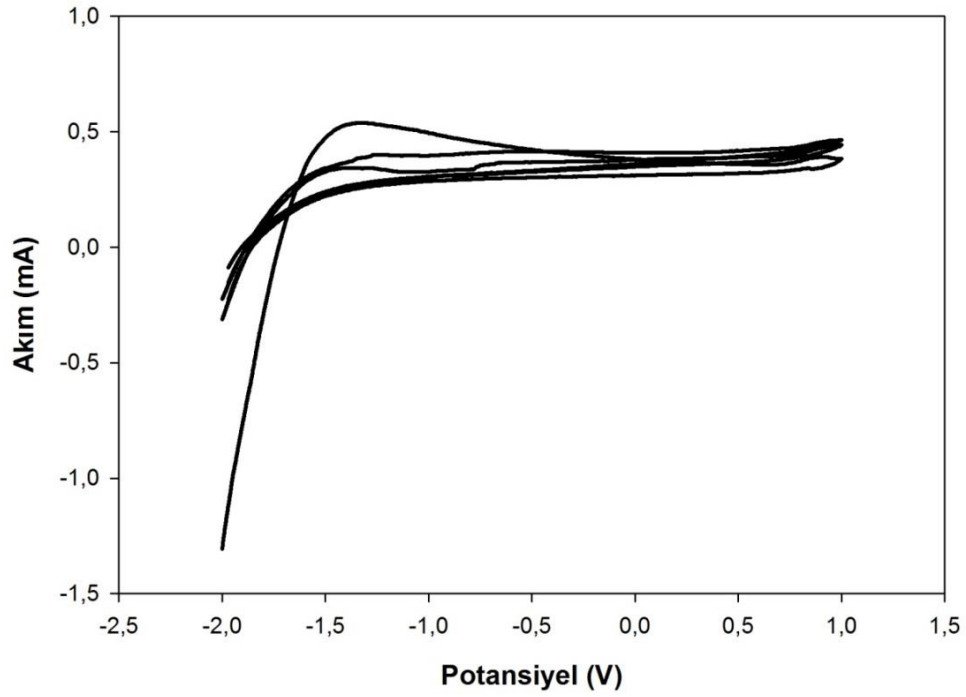
4.3. 0,1M NaOH İçin Elde Edilen Deneysel Veriler

4.3.1. Dönüşümlü voltametri eğrileri

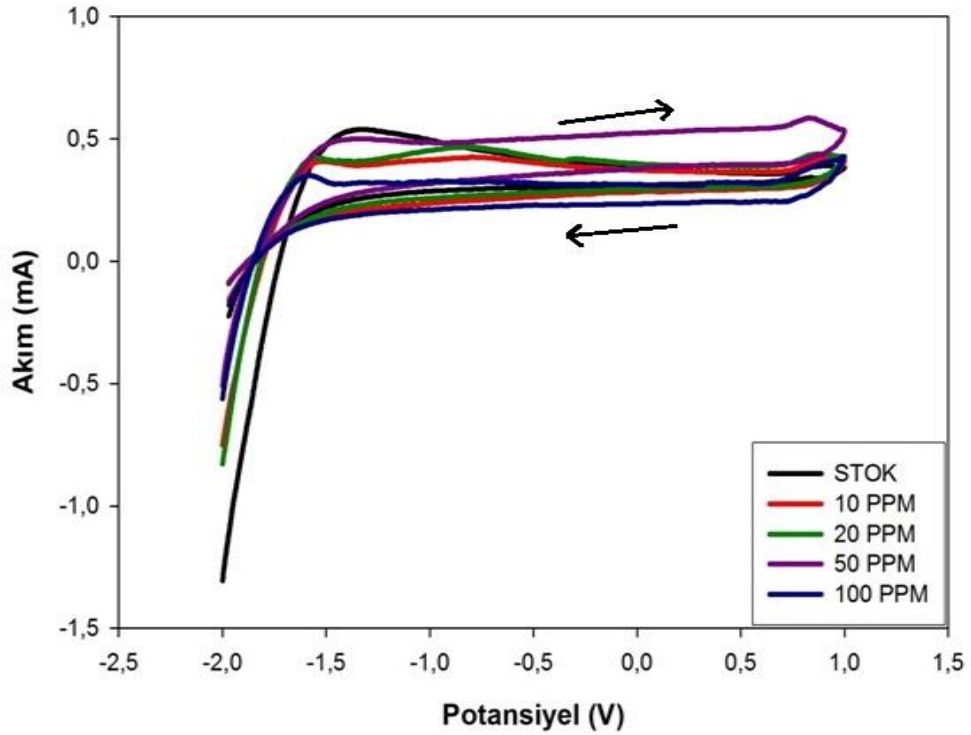
CV taraması 0,05 V/s tarama hızıyla gerçekleştirildi. Tarama -2 V ve 1 V potansiyel değerleri arasında yapıldı. Yaklaşık -1,5 V potansiyelde alüminyum yükseltgendi ve belli bir potansiyele (yaklaşık 0,7 V) kadar pasifliğini korudu. Bazı ortamlar için anodik taramada anodik yükseltgenme pikleri görülmektedir. Bu pikler o ortamlar için alüminyumun yükseltgendiği potansiyelleri işaret eder.

10 ppm, 20 ppm, 50 ppm ve 100 ppm inhibitörlü çözeltiler için en az 6 tarama yapılmıştır ve karşılaştırmanın daha iyi yapılabilmesi için stok çözeltinin CV eğrileri verildi.

Stok çözelti ile 100 ppm'lik çözelti Şekil 4.10'da karşılaştırıldığında; aynı potansiyel değerinde stok çözülden daha fazla akım geçmiştir. Bu da bize stok çözeltinin daha fazla korozyona uğradığını gösterir.



Şekil 4.9. 0,1 M NaOH stok çözelti için elde edilen CV eğrileri

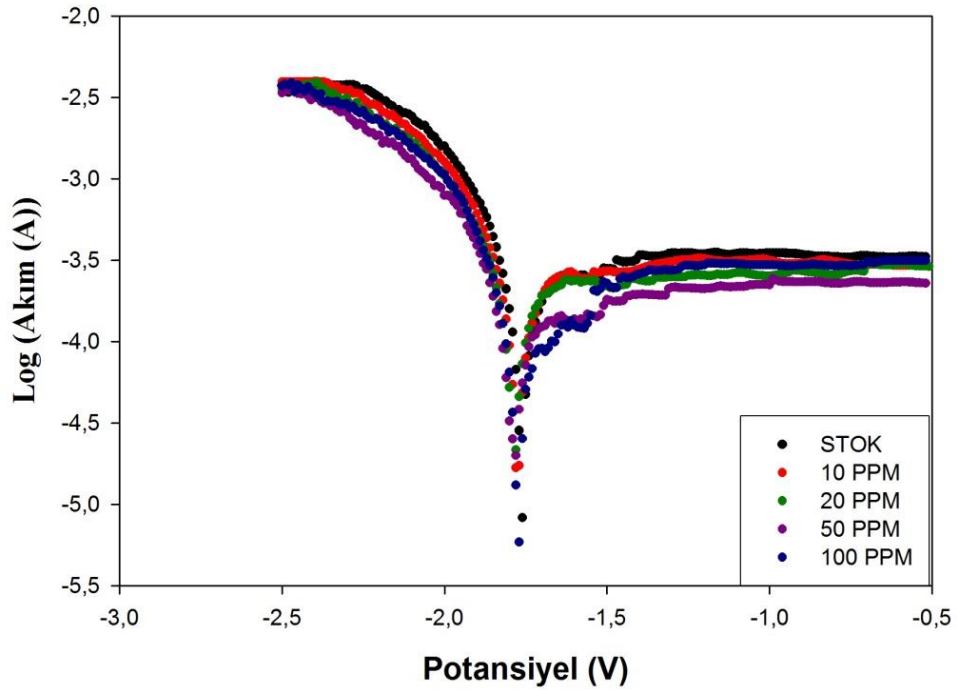


Şekil 4.10. 0,1 M NaOH için elde edilen CV eğrileri

4.3.2. Tafel polarizasyon eğrileri

Tafel polarizasyon eğrileri 0,002 V/s tarama hızı ile yapılmıştır. Tarama -2,5 V ve -0,5 V potansiyel değerleri arasında yapıldı. Şekil 4.11'de görüldüğü gibi inhibitör konsantrasyonu arttıkça korozyon hızı azalmıştır. E_{corr} değerinde önemli bir değişme yokken korozyon akım yoğunluğu giderek artmıştır.

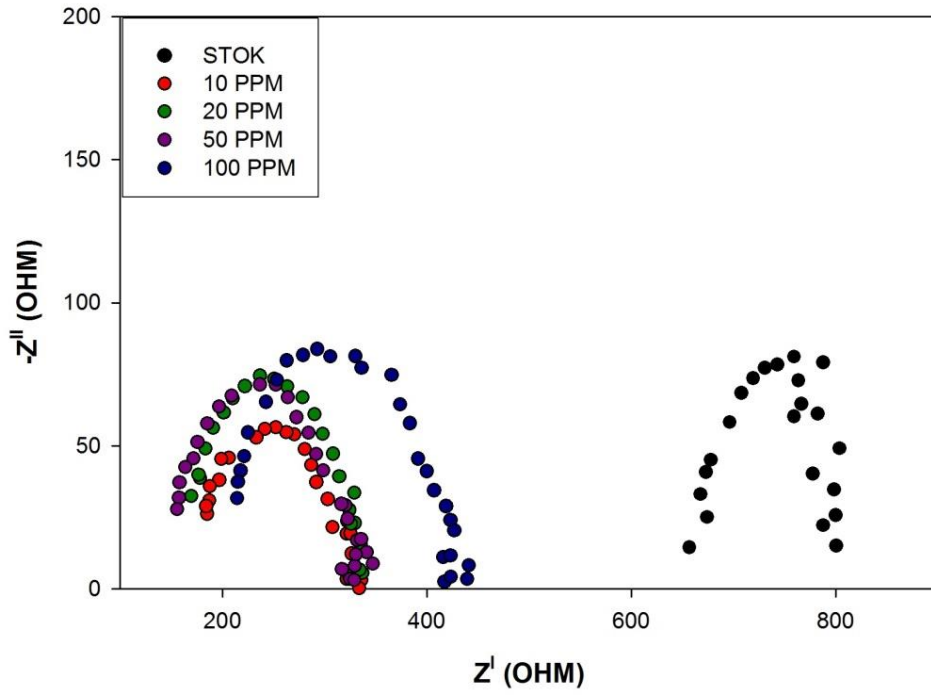
Elektrot potansiyellerde kayma olmamıştır. Hem anodik hem de katodik koruma sağlandı. Ancak ciddi oranda bir koruma sağlanmadı. En yüksek inhibisyon etkisi 100 ppm'de % 40 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.11. 0,1 M NaOH için elde edilen Tafel polarizasyon eğrileri

4.3.3. Empedans eğrileri

Empedans eğrileri için 5-2000 Hz frekanslarında çalışıldı. Şekil 4.12’de elde edilen verilere göre inhibitör konsantrasyonu arttıkça polarizasyon direnci (R_p) artmıştır. Tam bir daire oluşmaması yüzeyde iyi bir tabakalaşmanın olmadığını gösterdi. Stok çözelti eğrisinde çözelti direncinin fazla olması OH^- iyonlarının, çalışılan pH ve potansiyel aralığında oluşturduğu koruyucu film tabakası oluşturmasına bağlandı.



Şekil 4.12. 0,1 M NaOH için elde edilen empedans eğrileri

Çizelge 4.1. Elde edilen Tafel polarizasyon eğri parametreleri ve yüzey kaplanma kesri (θ)

Ortam	E_{cor} (V)	I_{cor} (A/cm ²)	R_p (Ohm)	ba (V/dec)	bc (V/dec)	C, Rate (mm/y)	Etkinlik %	θ
0,1 M NaOH Stok	-1,7448	0,002343	426,5	0,280	0,194	25,60	-	-
10 ppm NaOH	-1,7483	0,001846	492,5	0,223	0,120	20,23	% 21	0,21
20 ppm NaOH	-1,7688	0,001751	600	0,356	0,183	19,02	% 25	0,25
50 ppm NaOH	-1,8153	0,001660	439,5	0,724	0,096	18,3	% 29	0,29
100 ppm NaOH	-1,7672	0,001412	805,2	0,523	0,172	15,40	% 40	0,40
0,1M NaCl Stok	1,47689	4,056E-5	2,468E4	0,409	0,165	0,4422	-	-
10 ppm NaCl	-1,3703	3,991E-5	4,042E4	-4,569	0,184	0,4354	% 16	0,16
20 ppm NaCl	-1,4871	3,576E-5	1,965E4	0,250	0,123	0,3899	% 12	0,12
50 ppm NaCl	-1,4331	3,240E-5	2,921E4	0,324	0,166	0,354	% 20	0,20
100 ppm NaCl	-1,4950	2,963E-5	1,998E4	0,387	0,085	0,3237	% 27	0,27
0,1 M H ₂ SO ₄ Stok	-0,8009	0,0001047	1,593E4	1,337	0,220	1,143	-	-
10 ppm H ₂ SO ₄	-0,9772	7,016E-5	1,582E4	0,618	0,170	0,768	%33	0,33
20 ppm H ₂ SO ₄	-0,9780	5,09E-5	1,412E4	0,222	0,137	0,554	%52	0,52
50 ppm H ₂ SO ₄	-0,9696	1,920E-5	4,004E4	0,166	0,198	0,2095	%82	0,82
100 ppm H ₂ SO ₄	-0,9562	1,636E-5	3,167E4	0,089	0,194	0,177	%84	0,84

Çizelge 4.2. Empedans yöntemiyle elde edilen polarizasyon dirençleri

Ortam	R_p (OHM)
0,1 M NaOH stok	143,9
10 ppm NaOH	151
20 ppm NaOH	159
50 ppm NaOH	191
100 ppm NaOH	226
0,1 M NaCl stok	1076
10 ppm NaCl	1116
20 ppm NaCl	1710
50 ppm NaCl	2251
100 ppm NaCl	1722
0,1 M H ₂ SO ₄ stok	410
10 ppm H ₂ SO ₄	865
20 ppm H ₂ SO ₄	2681
50 ppm H ₂ SO ₄	1924
100 ppm H ₂ SO ₄	5133

Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2 inhibitör varlığında korozyon direncinin (R_p) arttığını, korozyon akımının (i_{cor}) azaldığını göstermiştir. Veriler Tafel polarizasyon yöntemi ve empedans yöntemi parametreleri için birbirine uyumludur. İnhibitör etkinliği inhibitördeki konsantrasyon artışıyla artmıştır.

4.2.4. Adsorpsiyon izotermi ve termodinamik parametreler

Korozyon mekanizmasının anlaşılması bakımından, adsorpsiyon izotermi oldukça önemlidir. Adsorpsiyon izotermi belirlenmesi için öncelikle kaplanma kesirleri (θ) hesaplanmalıdır (Shreir ve ark., 1994). Kaplanma kesri aşağıdaki bağıntıdan yararlanılarak hesaplanmaktadır.

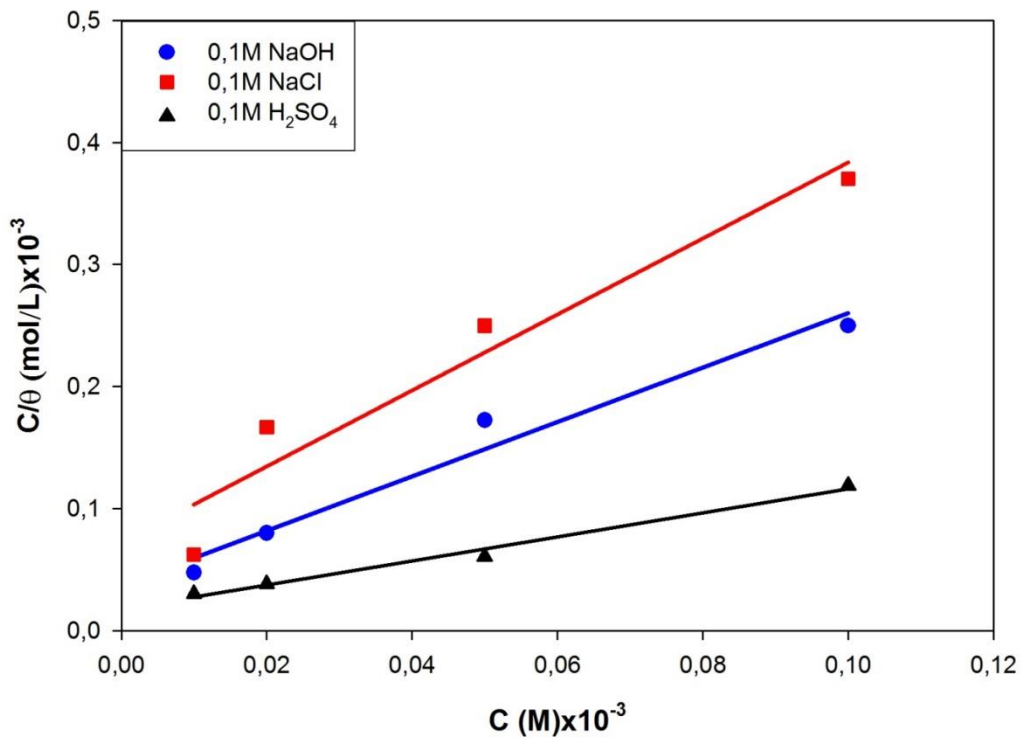
$$\theta = (i - i')/i$$

i : İnhibitörsüz ortamdaki korozyon derecesi (korozyon akım yoğunluğu).

i' : İnhibitörlü ortamdaki korozyon derecesi (korozyon akım yoğunluğu).

$$C_{inh}/\theta = 1/K_{ads} + C_{inh}$$

Bu formülde C_{inh} inhibitör derişimini, θ bağlanma kesrini, K_{ads} ise adsorpsiyon katsayısını göstermektedir.



Şekil 4.13. Çalışılan konsantrasyonlarda Langmuir adsorpsiyon izotermi

Şekil 4.13'te $C_{inh}/\theta - C_{inh}$ karşı çizilen grafikten K adsorpsiyon sabiti hesaplanmıştır. Elde edilen doğrularda korelasyon katsayısı sırasıyla 0,1 M NaCl, 0,1 M NaOH ve 0,1 M H₂SO₄ ortamları için 0,934, 0,968 ve 0,989 olup 1'e çok yakındır. Sonuçların Langmuir adsorpsiyon izotermine uyması, yüzeyde mono moleküler bir tabakanın

varlığına işaret etmektedir. Adsorpsiyon sabiti K ile adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG_{0ads} arasında;

$$\Delta G_{0ads} = -RT \ln(55,5 \times K_{ads})$$

şeklinde bir bağıntı vardır. Bu bağıntıdan yararlanarak $\Delta G_{0 ads}$ elde edilmektedir. Burada R; gaz sabiti, T; sıcaklık, K_{ads} ise adsorpsiyon sabitidir. Sonuçlar çizelge 4.3'te verilmiştir.

ΔG_{0ads} negatif değeri adsorpsiyon olayının kuvvetini ifade etmektedir. -20 kJmol^{-1} veya daha düşük değerler elektrostatik etkileşmeyi (fiziksel adsorpsiyon) gösterirken, -40 kJmol^{-1} dolayındaki değerler kemisorpsiyon (kimyasal adsorpsiyon) olayını işaret etmektedir. Bu iki değer arasındaki değerler ise hem fiziksel adsorpsiyon hem de kimyasal adsorpsiyonu işaret etmektedir (Khamis ve ark.,1991).

Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi çalışılan bütün bileşiklerin ΔG_{0ads} değeri -20 kJmol^{-1} ve -40 kJmol^{-1} aralığındadır. Bu da bize bu bileşiklerde hem kimyasal hem de fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.3. Elde edilen termodinamik parametreler

Değişim	$\Delta K_{ads}(M^{-1})$	$\Delta H_{ads}(kJ mol^{-1})$
10 ppm (0,1 M NaOH)	26500	-35,185
20 ppm (0,1 M NaOH)	16700	-34,041
50 ppm (0,1 M NaOH)	8170	-32,269
100 ppm (0,1 M NaOH)	6670	-31,767
10 ppm (0,1 M NaCl)	19000	-34,360
20 ppm (0,1 M NaCl)	6820	-31,822
50 ppm (0,1 M NaCl)	5000	-31,053
100 ppm (0,1 M NaCl)	3700	-30,307
10 ppm (0,1 M H ₂ SO ₄)	49000	-36,708
20 ppm (0,1 M H ₂ SO ₄)	54000	-36,948
50 ppm (0,1 M H ₂ SO ₄)	91000	-38,241
100 ppm (0,1 M H ₂ SO ₄)	53000	36,902

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Alüminyumun ile alaşımlarının korozyonu, yüksek teknolojik değerleri ve özellikle havacılık, ev aletleri endüstrisi gibi geniş alana yayılan endüstriyel uygulamalarından dolayı birçok çalışmanın konusu olmaktadır. Alüminyum çeşitli ortamlarda kendisine korozyon bağışıklığı sağlayan doğal pasif bir oksit tabakaya sahiptir İnhibitör kullanımı en iyi bilinen korozyondan koruma metotlarından biridir. Organik bileşikler yüzeye tutunma prosesine dayanarak inhibitör olarak kullanılırlar. Son yıllarda araştırmalar özellikle çevre dostu "yeşil" korozyon inhibitörlerine odaklanmıştır (Obot ve ark., 2009).

Bu çalışmada alüminyum metalinin asidik, bazik ve tuzlu ortamlardaki korozyonuna yüzey aktif maddeler olan saponinlerin (Olusegun ve ark., 2009) türevi olan nebulasit-b inhibitörünün etkisi incelenmiştir. İnhibitör çevre ile dost olan "yeşil" inhibitördür. Yapılan elektrokimyasal ölçümler sonucunda inhibitörün asidik ve bazik ortamlarda koruma sağladığı ancak tuzlu ortamda kayda değer bir koruma sağlamadığı sonucuna ulaşıldı. En iyi koruma 0,1 M H₂SO₄ ortamında 100 ppm Nebulasit-B içeren ortamda %84 olarak belirlenmiştir. Tafel eğrilerinden yola çıkarak, çalışılan bileşik asidik ve bazik ortamlarda karma tip inhibitör davranışı gösterirken tuzlu ortamda anodik tip inhibitör davranışı göstermiştir.

Empedans ölçüm sonuçları yüzeye başarılı bir tutunma olduğunu ve inhibitör varlığında korozyon direncinin, artan inhibitör konsantrasyonu ile beraber arttığını göstermiştir. Ancak bazik ve tuzlu ortamlarda tam bir yarım daire oluşumu sağlanamamıştır. Bu ortamdaki iyonlara veya inhibitörün kimyasal yapısına bağlanabilir.

CV ölçümlerimde her bir ortam için inhibitör varlığında ve yokluğunda alüminyumun yükseltgenmesi ve pasifleştiği bölgeler açık olarak görülmektedir. İnhibitör varlığında alüminyumun pasifliğini uzun süre koruduğu görülmüştür.

Nebulasit-B inhibitörünün alüminyumun korozyondan korunmasında farklı üç korozyon ortamı için kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Farklı çözeltilerindeki 0,2 M, 0,5 M, 1,0 M veya 2,0 M korozyon ortamlarında (NaCl, NaOH, H₂SO₄) Nebulasit-B inhibitörü kullanılarak alüminyum için korozyon testleri yapılabilir. İnhibisyon süresi olarak 30 dakikanın üzerine çıkılıp 1, 2 veya 5 saat bekletilebilir.

Bunların dışında çevre dostu olan Nebulasit-B bileşiminin farklı metallerin farklı ortamlardaki korozyonu üzerine koruma etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Abdallah, M., 2004. Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for corrosion of aluminium in hydrochloric solution. *Corrosion Science*, 46, 1981-1996.
- Adams, M. S., 2012. Inhibition and Alloying as means of Controlling Corrosion of Al-Cu-Ni Alloy. Yüksek Lisans Tezi, Institute of Science and Technology/Metallurgical and Materials Engineering, Ahmadu Bello University, Zaria.
- Al-Karafi, F.M., Badawy, W.A., 1996. Stability of anodically passivated Al, Al-Cu, Al-6061 and Al-7075 in nitric acid and its solutions containing chloride. *Indian Journal of Chemical Technology*, 3, 212–218.
- Ambat, R., Dwarakodasa, E.S., 1994. Studies on the influence of chloride ion and pH on the electrochemical behaviour of aluminium alloys 8090 and 2014. *Journal of Applied Electrochemistry*, 24, 911-916.
- Anonim, 1991. Annual Book of ASTM Standard. American Society for Testing and Materials, Philadelphi, 621.
- Anonim, 2003. Alüminyum Tarihçesi, Gelişimi, Mevcut Durumu ve Hedefleri. Ankara Alüminyum Sanayicileri Derneği, <http://www.ankaraasad.org.tr/2011/06/1-turkiye-aluminyumsempozyumu-13-mayis-2003/9/>, (19.01.2013).
- Anonim, 2005. Alüminyum Çalışma Grubu Raporu. Ana Metal Sanayileri Özel İhtisas Komisyonu, 467.
- Anonim, 2008. Uniform corrosion. Corrosion Technology Laboratory Kennedy Space Center, <http://corrosion.ksc.nasa.gov/unifcor.htm> (15.11.2013).
- Anonim, 2011. Dünya ve Türkiye’de Alüminyum Ticareti Raporu. Ankara Demir ve Demirdışı Metaller İhracatçıları Birliği, <http://www.Demirbirlik.org.tr/dunya-ve-Turkiyede-aluminyum-ticareti-raporu>, (19.11.2013).
- Anonim, 2014. Nernst Equation. <http://www.usetute.com.au/nernst.html>, (13.01.2014).
- Arslan, I., Çelik, A., Matthias, F.M., 2013. Nebulosides A–B, novel triterpene saponins from under-ground parts of *Gypsophila arrostii* Guss. var. *nebulosa*. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 21, 1279–1283.
- Asan, A., 2002. Yumuşak Çelikler Üzerinde Polipirol Kaplama Koşullarının Araştırılması ve Korozyondan Koruma Etkinliğinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Ashassi-Sorkhabi, H., Shabani, B., Aligholipour, B., Seifzadeh, D., 2006. The effect of some Schiff bases on the corrosion of aluminum in hydrochloric acid solution. *Applied Surface Science*, 252, 4039–4047.
- Asuke, F., 2008. Corrosion Characteristics of Al-Si/SiC Composite in Sodium Hydroxide Solution Using Propagyl and Palmwine as Inhibitors. *Yüksek Lisans Tezi, Metallurgical and Materials Engineering, A.B.U, Zaria*.
- Avwiri, G.O., Igho, F.O., 2003. Inhibitive action of *Vernonia amygdalina* on the corrosion of aluminium alloys in acidic media. *Materials Letters*, 57, 3705–3711.
- Aytaç, A., Özmen, U., Kabasakaloğlu, M., 2005. Investigation of some Schiff bases as acidic corrosion of alloy AA3102. *Materials Chemistry and Physics*, 89, 176–181.
- Badawy, W.A., Al-Kharafi, F.M., El-Azab, A.S., 1999. Electrochemical behaviour and corrosion inhibition of Al, Al-6061 and Al-Cu in neutral aqueous solutions. *Corrosion Science*, 41, 709-727.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., 2000. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons, New York, 850.
- Baumgaertner, M., Kaesche, H., 1990. The structure of amorphous anodic oxide films on aluminum. *Corrosion Science*, 31, 237-242.
- Bergmann, G., Waugh, L.T., Pauling, L., 1957. The crystal structure of the metallic phase $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$. *Acta Crystal*, 10, 254-259.
- Blanc, C., Mankowski, G., 1997. Susceptibility to pitting corrosion of 6056 aluminium alloy. *Corrosion Science*, 39, 949-959.
- Branzoi, V., Golgovici, F., Branzoi, F., 2003. Aluminium corrosion in hydrochloric acid solutions and the effect of some organic inhibitors. *Materials Chemistry and Physics*, 78, 122-131.
- Brett, C.M.A., 1990. The application of electrochemical impedance techniques to aluminium corrosion in acidic chloride solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 20, 1000–1003.
- Cabot, P.L., Centellas, F.A., Garrido, J.A., Perez, E., Vidal, H., 1991. Electrochemical study of aluminium corrosion in acid chloride solution. *Electrochemical Acta*, 36, 79–187.
- Capuano, G.A., Davenport, W.G., 1971. Electrodeposition of aluminum from alkylbenzene electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 118, 1688-1695.

- Carroll, W.M., Breslin, C.B., 1991. Stability of passive films formed on aluminium in aqueous halide solutions. *Corrosion Science*, 26, 255-263.
- Chetouani, A., Hammouti, B., Benkaddour, M., 2004. Corrosion inhibition of iron in HCl acid solution by Jojoba Oil. *Pigment and Resin Technology*, 33, 26 – 31.
- Davis, J.R., 1987. *Metals Handbook*. ASM International, Ohio, 1521.
- Demircioğlu, P., 2002. Alüminyum Alaşımların Dökümünde Gaz Oluşumu ve Gaz Giderme Tekniklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği, İstanbul.
- Doulami, S., Beligiannis, K., Dimogerontakis, Th., Ninni, V., Tsangaraki-Kaplanoglou, I., 2004. The influence of some triphenylmethane compounds on the corrosion inhibition of aluminium. *Corrosion Science*, 46, 1765–1776.
- Einar, M., 1989. *Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers*, Ellis Horwood Limited, USA, 193.
- El Haleem, S.M.A., El Wanees, S.A., El Aal, E.E.A., Farouk, A., 2013. Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. I. Nitrogen and/or sulphur-containing organic compounds as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions. *Corrosion Science*, 68, 1-13.
- El-Dahan, H.A., Soror, T.Y., El-Sherif, R.M., 2005. Studies on the inhibition of aluminum dissolution by hexamine–halide blends Part I. Weight loss, open circuit potential and polarization measurements. *Materials Chemistry and Physics*, 89, 260–267.
- El-Shafei, A.A., El-Maksoud, S.A.A., Fouda, A.S., 2004. The role of indole and its derivatives in the pitting corrosion of Al in neutral chloride solution. *Corrosion Science*, 46, 579–590.
- Fares, M.M., Maayta, A.K. Al-Qudah, M.M., 2012. Pectin as promising green corrosion inhibitor of aluminum in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 60, 112-117.
- Fellener, P., Chrenkova- Paucivova, M., Mataisovsky, K., 1981. Electrolytic aluminium plating in molten salt mixtures based on AlCl₃ 1: Influence of the addition of tetramethyl ammonium. *Chloride Surface Technology*, 14, 101-108.
- Foley, R.T., Nguyen, T.H., 1982. The chemical nature of aluminium corrosion v. Energy transfer in aluminium dissolution. *Journal of The Electrochemical Society*, 129, 464-467.

- Fouda, A.S., Al-Sarawy, A.A., Ahmed, F.Sh., El-Abbasy, H.M., 2009. Corrosion inhibition of aluminum 6063 using some pharmaceutical compounds. *Corrosion Science*, 51, 485–492.
- Frankel, G.S., 1998. Pitting corrosion of metals. *Journal of the Electrochemical Society*, 145, 2186-2198.
- Frers, S.E., Stefenel, M.M., Mayer, C., Chierche, T., 1990. AC-Impedance measurements on aluminium in chloride containing solutions and below the pitting potential. *Journal of Applied Electrochemistry*, 20, 996-999.
- Galvanizeit, 2008. Galvanic corrosion cell, <http://www.galvanizeit.org/showContent>, (23.12.2013).
- Greiner, W., Neise, L., Stöcker, H., 1995. *Thermodynamics and Statistical Mechanics*. Springer-Verlag, New York, 468.
- Hatch, J.E., 1984. *Aluminum Properties and Physical Metallurgy*. American Society for Microbiology, Ohio, 242.
- Ihebrodike, M.M., Anthony, A.U., Kelechukwu, B.O., Gregory, A.A., 2010. The Inhibitive effect of *Solanum melongena* L. leaf extract on the corrosion of aluminium in H₂SO₄. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 4, 158-165.
- Jones, D.A., 1992. *Principles and Prevention of Corrosion*. Macmillan Publishing Company, New York, 398.
- Khamis, E., Bellucci, F., Latamision, M.R., El-Ashry, H.S.E., 1991. Acid corrosion inhibition of nickel by 2-(triphenosphoranylidene) succinic anhydride. *Corrosion*, 47, 677-686.
- Khanna, O.P., 1992. *Oxidation and Corrosion*. ASM International, USA, 324.
- Kocabıçak, G., 1996. *Malzeme Seçiminde Bilgi Tabanlı Sistemler ve Alüminyum Döküm Alaşımlarına Uygulanması*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Leçe, H.D., 2008. *Bazı Makro Yapılı Aromatik Schiff Bazlarının Asidik Ortamdaki Çelik Korozyonuna İnhibitör Etkisinin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Lunder, O., Nisancioglu, K., 1988. The effect of alkaline-etch pretreatment on the pitting corrosion of wrought aluminum. *Corrosion Science*, 44, 414-422.
- Mazhar, A.A., Badawy, W.A., Abou-Romia, M.M., 1987. Impedance studies of corrosion resistance of aluminium in chloride media. *Surface and Coatings Technology*, 29, 335-345.

- Nisancioğlu, K., 1992. Corrosion of aluminium alloys. Proceedings of ICAA3, 3, 239.
- Obot, I.B., Obi-Egbedi, N.O., Umoren, S.A., 2009. Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl. Corrosion Science, 51, 1868-1875.
- Oguzie, E.E., Okolue, B.N., Ebenso, E.E., Onuoha, G.N., Onuchukwu, A.I., 2004. Evaluation of the inhibitory effect of methylene blue dye on the corrosion of aluminium in hydrochloric acid. Materials Chemistry and Physics, 87, 394–401.
- Oguzie, E.E., Okolue, B.N., Ogukwe, C.E., Unaegbu, C., 2006. Corrosion inhibition and adsorption behaviour of bismark brown dye on aluminium in sodium hydroxide solution. Materials Letters, 60, 3376-3378.
- Olusegun, K.A., Otaigbe, J.O.E., 2009. The effects of *Phyllanthus amarus* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of aluminum in alkaline solution. Corrosion Science, 51, 2790-2793.
- Öztürk, S.V., 1998. 3A Alüminyum Alaşımları Anonim Şirketinde Toplam Kalite Uygulaması. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya.
- Pourbaix, M., 1974. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, NACE Cebelcor, Houston, 213.
- Quraishi, M., A., Jamal, D., 2002. Development and testing of all organic volatile corrosion inhibitors. Corrosion, 58, 387-391.
- Rehim, S.S.A., Hassan, H.H., Amin, M.A., 1992. Corrosion and corrosion inhibition of Al and some alloys insulphate solutions containing halide ions investigated by an impedance technique. Applied Surface Science, 187, 279–290.
- Richards, J.W., 1896. Aluminium, its History, Occurrence, Properties, Metallurgy and Application, Including its Alloys. Collins Printing House, Philadelphia, 570.
- Roberge, P.R., 2008. Corrosion Engineering: Principles and practice. McGraw-Hill, New York, 754.
- Şafak, S., Duran, B., Yurt, A., Türkoğlu, G., 2012. Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution. Corrosion Science, 54, 251-259.
- Scamans, G.M., Hunter, J.A., Holroyd, N.J.H., 1987. Corrosion of aluminum - a new approach. Proceedings of 8th International Light Metals Congress, Leoben-Wien, 699.

- Scamans, G.M., Hunter, J.A., Holroyd, N.J.H., 1987. Corrosion of aluminum - a new approach. Proceedings of 8th International Light Metals Congress, Leoben-Wien, 699.
- Shao, M., Fu, Y., Hu, R., Lin, C., 2003. A study on pitting corrosion of aluminum alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique. *Materials Science and Engineering A*, 344, 323–327.
- Sherif, E.M., Park, Su-Moon, 2006. Effects of 1,4-naphthoquinone on aluminum corrosion in 0.50M sodium chloride solutions. *Electrochimica Acta*, 51, 1313–1321.
- Shimizu, K., Furneaux, R.C., Thompson, G.E., Wood, G.C., Gotahr, A., Kobayashi, K., 1991. On the nature of “Easy Paths” for the diffusion of oxygen in thermal oxide films on aluminum. *Oxidation of Metals*, 35, 427-439.
- Shreir, L.L., Jarman, R.A., Burstein, G.T. 1994. *Corrosion Control*. Plenta Tree, Oxford, United Kingdom, 2960.
- Szklarska-Smialowska, Z., 1999. Pitting corrosion of aluminum. *Corrosion Science*, 41, 1743-1767.
- Tang, L., Guannan, M., Guangheng, L., 2003. The effect of neutral red on the corrosion inhibition of cold-rolled steel in 1M HCl acid. *Corrosion science*, 45, 2251 – 2262.
- Temkin, M.I., 1941. Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 15, 296-332.
- Tomcsanyi, L., Varga, K., Bartik, I., Horanyi, H., Maleczki, E., 1989. Electrochemical study of the pitting corrosion of aluminium and its alloys—II. Study of the interaction of chloride ions with a passive film on aluminium and initiation of pitting corrosion. *Electrochimica Acta*, 34, 855-859.
- Trethewey, K.R., Chamberlain J., 1995. *Corrosion for Science and Engineering*. Addison-Wesley Longman, Incorporated, United Kingdom, 466.
- Vijendra, S., 2009. *Physical Metallurgy*. Standard Publishers Distributors, Delhi, 696.
- Vyazovikina, N.V., 1999. The effect of scandium on the corrosion resistance of aluminum and its alloys in 3% NaCl solution. *Protection of Metals*, 35, 448-453.
- Wefers, K., Misra, C., 1987. *Oxides and Hydroxides of Aluminium*, Alcoa. Aluminum Company of America, Pittsburgh, 92.

- William, F.S., Javad, H., 2006. Foundations of Materials Science and Engineering. McGraw Hill Higher Education, USA, 908.
- Yalçın, H., Koç, T., 1998. Mühendisler İçin Korozyon. Kimya Mühendisleri Odası, Türkiye, 315.
- Yang, C.C., 1994. Electrodeposition of aluminum in molten $AlCl_3$ -n-butylpyridinium chloride electrolyte. *Materials Chemistry and Physics*, 37, 355-361.
- Yılmaz, F., Şen, U., 1996. Alaşımların Yapı ve Özellikleri. TC Sakarya Üniversitesi Yayınları 18, 54-77.
- Younis, A., 2012. Protection of Aluminum Alloy (AA7075) from Corrosion by Sol-Gel Technique. Doktora Tezi, Chemnitz Üniversitesi Doğa Bilimleri Fakültesi/ Fizik Anabilim dalı, Kahire/Mısır.
- Yurt, A., Aykın, Ö., 2011. Diphenolic Schiff bases as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl: Potentiodynamic polarisation and EQCM investigations. *Corrosion Science*, 53, 3725-3732.
- Yurt, A., Ulutas, S., Dal, H., 2006. Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases. *Applied Surface Science*, 253, 919-925.
- Zheludkevich, M.L., Yasakau, K.A., Poznyak, S.K., Ferreira, M.G.S., 2005. Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy. *Corrosion Science*, 47, 3368–3383.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ALP, Esin
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 20.01.1987 - ÇORUM
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (551) 5537907
 e-mail : esinardahanli@windowslive.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Hitit Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2011
Lise	Çorum Anadolu Lisesi	2006

Yabancı Dil

İngilizce (ÜDS 56,25)

Yayınlar

1. Ardahanlı, E., Şimşek, N. , Karadurmuş, E. 2009. İçme suyu arıtma tesisi, örnek tesis Çorum ili içme suyu arıtma tesisi. 1. Hitit Üniversitesi Öğrenci Kongresi, Çorum, Türkiye.
2. Bolat, C., Demir, M., Erkuş, H., Ardahanlı, E., Asan, A., 2010. Korozyif ortamlarda 42CrMo4 çeliğin iletken polimerlerle korozyondan korunması. UKMK 9 – Gazi Üniversitesi, Ankara.

3. Alp, E., Şahin, F., Karadurmuş, E. 2011. Çorum ilindeki bazı baraj ve havuzlarda ötrifikasyon takibi ve kontrolü, 1. Ulusal Kimya Müh. Öğr. Kongresi, Çorum, Türkiye.