

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**316L ÇELİĞİNİN  $Cl^-$  İÇEREN ORTAMLARDAKİ ARALIK  
KOROZYONUNUN  $SO_4^{--}$  VE  $NO_3^-$  İLE ÖNLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kamil Doğan AKTÜRK**

**Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı**

**HAZİRAN 2015**



**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**316L ÇELİĞİNİN  $Cl^-$  İÇEREN ORTAMLARDAKİ ARALIK  
KOROZYONUNUN  $SO_4^{--}$  VE  $NO_3^-$  İLE ÖNLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kamil Doğan AKTÜRK**

**125107007**

**Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ahmet YILMAZ**

**HAZİRAN 2015**

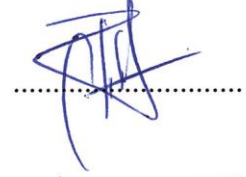


YALOVA ÜNİVERSİTESİ Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 125107007 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Kamil Doğan AKTÜRK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**316L ÇELİĞİNİN CL İÇEREN ORTAMLARDAKİ ARALIK KOROZYONUNUN SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> VE NO<sub>3</sub><sup>-</sup> İLE ÖNLENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ahmet YILMAZ**  
Yalova Üniversitesi



**Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mustafa ÖZTAŞ**  
Yalova Üniversitesi



**Doç. Dr. Ahmet YILMAZ**  
Yalova Üniversitesi



**Yrd. Doç Dr. Ayşe KALEMTAŞ**  
Bursa Teknik Üniversitesi



**Teslim Tarihi : 26 Mayıs 2015**  
**Savunma Tarihi : 23 Haziran 2015**



## **ÖNSÖZ**

Bu tez çalışmasının planlanmasında ve devam eden süreçte, bana her türlü çalışma imkânını sağlayan ve her konuda yakın ilgi ve yardımlarını gösteren değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet YILMAZ'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca bu süreçte desteklerini benden esirgemeyen sevgili eşim Semra AKTÜRK'e ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2015

Kamil Doğan AKTÜRK  
(Kimya Mühendisi)





## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
KISALTMALAR .....	xvii
SEMBOLLER .....	xix
ÖZET.....	xxi
SUMMARY .....	xxiii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KOROZYON .....</b>	<b>9</b>
2.1 Korozyonun Tarihi .....	9
2.2 Korozyon .....	9
2.3 Korozyon Mekanizması ve Elektrokimyasal Korozyon .....	10
2.4 Gibbs Serbest Enerjisi .....	13
2.5 Faraday Yasası .....	15
2.6 Standart Elektrot Potansiyeli .....	17
2.7 Nernst Denklemi .....	18
2.7.1 Standart elektrot potansiyeli ile denge sabiti arasındaki bağıntı .....	19
2.8 Potansiyel - pH Diyagramları (Pourbaix Diyagramları) .....	19
2.8.1 Korozyon bölgeleri .....	20
2.8.2 Bağımsızlık bölgesi .....	21
2.8.3 Pasif bölge .....	21
2.9 Polarizasyon .....	21
2.10 Korozyon Hızı Ölçüm Metotları .....	24
2.10.1 Ağırlık kaybı yöntemi.....	24
2.10.2 Gaz ölçüm metodu.....	24
2.10.3 Polarizasyon – kırılma (Tafel Ekstrapolasyonu) yöntemi .....	25
2.10.4 Lineer polarizasyon (Polarizasyon - Direnç) .....	27
2.10.5 Alternatif akım empedans ölçme yöntemi .....	28
2.10.5.1 Potansiyostatik yöntem .....	28
2.10.5.2 Galvanostatik yöntem .....	28
2.11 Aralık Korozyonu .....	29
2.11.1 Aralık korozyonu gelişimi .....	31
2.11.2 Aralık korozyonu ölçümü .....	31
2.11.3 Aralık korozyonunun önlenmesi.....	32
2.11.3.1 pH ve sıcaklık artışı .....	32
2.11.3.2 Cl <sup>-</sup> konsantrasyonu artışı.....	33
2.12 İnhibitörler .....	34
2.12.1 Anodik inhibitörler .....	35
2.12.2 Katodik inhibitörler .....	36

2.12.3 Adsorpsiyon inhibitörleri.....	36
2.12.4 Korozif tüketiciler.....	37
2.12.5 Karma inhibitörler.....	37
2.12.6 Buhar fazı inhibitörleri.....	37
2.12.7 Yağda çözünen inhibitörler.....	37
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>	<b>39</b>
3.1 Sarf Malzemeler .....	39
3.1.1 AISI 316L paslanmaz çelik.....	39
3.1.1.1 AISI 316L paslanmaz çeliğinin kimyasal bileşimi .....	40
3.1.2 Test çözeltileri.....	40
3.2 Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç ve Gereçler .....	41
3.3 Deneysel Yöntem .....	44
3.3.1 Çözeltinin hazırlanması .....	44
3.3.2 316L paslanmaz çelik numunenin hazırlanması .....	45
3.3.3 Aralık formlarını oluşturacak numune grubunun montajı ve sıkıştırma miktarı (Tork) .....	46
3.3.4 Deney düzeneğinin hazırlanması .....	49
3.3.5 Tekrarlanabilirlik testi.....	51
3.3.6 Açık devre potansiyeli testi.....	53
3.3.7 Lineer polarizasyon testi .....	53
3.3.8 Cyclic polarizasyon testi .....	54
3.3.9 2 M NaCl çözeltisinin aralık korozyonu testi (617b) .....	55
3.3.9.1 Açık devre potansiyeli ölçümü .....	55
3.3.9.2 Lineer polarizasyon testi .....	55
3.3.9.3 Cyclic polarizasyon testi .....	56
3.3.10 1,5 M NaCl ve 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren çözeltinin aralık korozyonu testi (611) .....	57
3.3.10.1 Açık devre potansiyeli ölçümü .....	57
3.3.10.2 Lineer polarizasyon testi .....	58
3.3.10.3 Cyclic polarizasyon testi .....	59
3.3.11 1 M NaCl ve 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren çözeltinin aralık korozyonu testi (612b).....	60
3.3.11.1 Açık devre potansiyeli ölçümü .....	60
3.3.11.2 Lineer polarizasyon testi .....	61
3.3.11.3 Cyclic polarizasyon testi .....	62
3.3.12 0,5 M NaCl ve 1,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren çözeltinin aralık korozyonu testi (612a).....	63
3.3.12.1 Açık devre potansiyeli ölçümü .....	63
3.3.12.2 Lineer polarizasyon testi .....	64
3.3.12.3 Cyclic polarizasyon testi .....	65
3.3.13 2 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinin aralık korozyonu testi (614a).....	66
3.3.13.1 Açık devre potansiyeli ölçümü .....	66
3.3.13.2 Lineer polarizasyon testi .....	67
3.3.13.3 Cyclic polarizasyon testi .....	68
3.3.14 1,5 M NaCl ve 0,5 M NaNO <sub>3</sub> içeren çözeltinin aralık korozyonu testi (618a).....	69
3.3.14.1 Açık devre potansiyeli ölçümü .....	69
3.3.14.2 Lineer polarizasyon testi .....	70
3.3.14.3 Cyclic polarizasyon testi .....	71

3.3.15 1 M NaCl ve 1 M NaNO <sub>3</sub> içeren çözeltinin aralık korozyonu testi (618b).....	72
3.3.15.1 Açık devre potansiyeli ölçümü .....	72
3.3.15.2 Lineer polarizasyon testi .....	73
3.3.15.3 Cyclic polarizasyon testi .....	74
3.3.16 0,5 M NaCl ve 1,5 M NaNO <sub>3</sub> içeren çözeltinin aralık korozyonu testi (619b).....	75
3.3.16.1 Açık devre potansiyeli ölçümü .....	75
3.3.16.2 Lineer polarizasyon testi .....	76
3.3.16.3 Cyclic polarizasyon testi .....	77
3.3.17 2 M NaNO <sub>3</sub> çözeltisinin aralık korozyonu testi (619a).....	78
3.3.17.1 Açık devre potansiyeli ölçümü .....	78
3.3.17.2 Lineer polarizasyon testi .....	79
3.3.17.3 Cyclic polarizasyon testi .....	80
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>83</b>
4.1 İnhibitör Konsantrasyonunun Açık Devre Potansiyeli (OCP) Üzerindeki Etkisi .....	83
4.2 İnhibitör Konsantrasyonunun Lineer Polarizasyon (LP) Üzerindeki Etkisi ....	84
4.3 İnhibitör Konsantrasyonunun Korozyon Potansiyeli (E <sub>corr</sub> ) Üzerindeki Etkisi	85
4.4 İnhibitör Konsantrasyonunun Aralık Başlangıç Potansiyeli (E <sub>pp</sub> ) Üzerindeki Etkisi.....	88
4.4.1Düşük inhibitör konsantrasyonlarının aralık başlangıç korozyonu üzerindeki etkisi.....	89
4.5 . İnhibitör Konsantrasyonunun Yeniden Pasiflenme Potansiyeli (E <sub>rp</sub> ) Üzerindeki Etkisi.....	90
4.6 İnhibitör Konsantrasyonunun Aralık Korozyonuna Etkisi.....	91
4.7 Numunelere Ait Yüzey Fotoğrafları .....	94
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>97</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>99</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>103</b>



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1</b>	: Bazı önemli referans elektrotların standart hidrojen elektroduna göre elektromotor kuvvetleri ve şematik gösterimi.....	17
<b>Çizelge 3.1</b>	: AISI 316L paslanmaz çeliğinin temel özellikleri .....	39
<b>Çizelge 3.2</b>	: AISI 316L paslanmaz çeliğinin kimyasal bileşimi .....	40
<b>Çizelge 3.3</b>	: Test çözeltilerinin bileşimi.....	41
<b>Çizelge 4.1</b>	: $\text{SO}_4^{2-}$ konsantrasyonuna karşılık değişen $E_{\text{corr}}$ , $E_{\text{pp}}$ ve $E_{\text{rp}}$ değerleri	85
<b>Çizelge 4.2</b>	: $\text{NO}_3^-$ konsantrasyonuna karşılık değişen $E_{\text{corr}}$ , $E_{\text{pp}}$ ve $E_{\text{rp}}$ değerleri .	85



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1	: Bir metal-elektrolit (demir ve havalandırılmış su) ara yüzeyindeki yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları. ....	12
Şekil 2.2	: Hücre potansiyeli - pH diyagramı [Pourbaix Diyagramları (Fe-H <sub>2</sub> O)] .....	20
Şekil 2.3	: Galvanik hücrenin polarizasyonu .....	22
Şekil 2.4	: Korozyona uğrayan bir elektrodun polarizasyonu .....	23
Şekil 2.5	: Katodik polarizasyon eğrisinin oluşturulması için devre şeması .....	25
Şekil 2.6	: Oksijensiz bir asit çözeltisine daldırılan bir metalin katodik ve anodik polarizasyon eğrileri .....	26
Şekil 2.7	: Polarizasyon direncini belirlemek amacıyla çizilen bir akım potansiyel eğrisi.....	27
Şekil 2.8	: Malzeme yüzeyindeki aralık korozyonu görüntüsü .....	30
Şekil 2.9	: Aralık korozyonu oluşumu .....	31
Şekil 2.10	: Hidrojen iyonu derişimi ve sıcaklık artışının aralık başlangıç potansiyeli ve kritik korozyon akım yoğunluğu üzerindeki etkisi .....	32
Şekil 2.11	: Klor iyonu konsantrasyonunun aralık başlangıç potansiyeli ve kritik korozyon akım yoğunluğu üzerindeki etkisi .....	33
Şekil 3.1	: Çalışmada kullanılan elektrokimyasal korozyon hücresi ve diğer ekipmanlar .....	42
Şekil 3.2	: Akış metre (flowmeter) .....	43
Şekil 3.3	: Purge tüpü ve 14 cm <sup>2</sup> yüzey alanlı platin elektrot .....	43
Şekil 3.4	: Standart kalomel elektrot (Hg/HgCl <sub>2</sub> ) .....	43
Şekil 3.5	: Termometre .....	44
Şekil 3.6	: ASTM G5 numune tutucu .....	44
Şekil 3.7	: Potansiyodinamik polarizasyon testleri yapılacak AISI 316L paslanmaz çelik numunelerden bir örnek .....	45
Şekil 3.7.a	: Üst görünüm .....	45
Şekil 3.7.b	: Ön/arka görünüm .....	45
Şekil 3.7.c	: Yan/alt görünüm .....	45
Şekil 3.8	: Aralık formlarını oluşturacak numune grubu .....	46
Şekil 3.8.a	: Demonte görünüm .....	46
Şekil 3.8.b	: Monte edilmiş görünüm .....	46
Şekil 3.9	: Sıkıştırma miktarı ( $\tau$ ) .....	47
Şekil 3.10	: Örneği belirlenmiş Tork altında sıkıştırmak için kullanılan yaylı düzenek 1. ....	48
Şekil 3.11	: Örneği belirlenmiş Tork altında sıkıştırmak için kullanılan yaylı düzenek 2. ....	48
Şekil 3.12	: Çalışmada kullanılan elektrokimyasal reaksiyon hücresi, potansiyostat ve PC .....	49

<b>Şekil 3.13</b>	: Çalışmada kullanılan elektrokimyasal korozyon hücresinin hücre elemanları ile elektriksel bağlantısı .....	50
<b>Şekil 3.14</b>	: Tekrarlanabilirlik testi; 30 °C'de 1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren çözelti içindeki AISI 430 paslanmaz çeliğinin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi	52
<b>Şekil 3.15</b>	: Tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik testleri için ASTM G5 standart potansiyodinamik polarizasyon eğrisi ile ölçülen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması (AISI 430, 30 °C'de 1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	52
<b>Şekil 3.16</b>	: Tekrarlanabilirlik testi sonunda AISI 430 paslanmaz çelik numunenin görünümü .....	53
<b>Şekil 3.17</b>	: 2 M NaCl test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi .....	55
<b>Şekil 3.18</b>	: 2 M NaCl test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin lineer polarizasyon eğrisi .....	56
<b>Şekil 3.19</b>	: 2 M NaCl test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi .....	57
<b>Şekil 3.20</b>	: 1,5 M NaCl ve 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.....	58
<b>Şekil 3.21</b>	: 1,5 M NaCl ve 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin lineer polarizasyon eğrisi .....	59
<b>Şekil 3.22</b>	: 1,5 M NaCl ve 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.....	60
<b>Şekil 3.23</b>	: 1 M NaCl ve 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.....	61
<b>Şekil 3.24</b>	: 1 M NaCl ve 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin lineer polarizasyon eğrisi .....	62
<b>Şekil 3.25</b>	: 1 M NaCl ve 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren test çözeltisi içerisindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.....	63
<b>Şekil 3.26</b>	: 0,5 M NaCl ve 1,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.....	64
<b>Şekil 3.27</b>	: 0,5 M NaCl ve 1,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin lineer polarizasyon eğrisi .....	65
<b>Şekil 3.28</b>	: 0,5 M NaCl ve 1,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.....	66
<b>Şekil 3.29</b>	: 2 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi .....	67
<b>Şekil 3.30</b>	: 2 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin lineer polarizasyon eğrisi .....	68
<b>Şekil 3.31</b>	: 2 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi .....	69
<b>Şekil 3.32</b>	: 1,5 M NaCl ve 0,5 M NaNO <sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.....	70
<b>Şekil 3.33</b>	: 1,5 M NaCl ve 0,5 M NaNO <sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin lineer polarizasyon eğrisi .....	71
<b>Şekil 3.34</b>	: 1,5 M NaCl ve 0,5 M NaNO <sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.....	72
<b>Şekil 3.35</b>	: 1 M NaCl ve 1 M NaNO <sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.....	73
<b>Şekil 3.36</b>	: 1 M NaCl ve 1 M NaNO <sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin lineer polarizasyon eğrisi .....	74



<b>Şekil 3.37</b>	: 1 M NaCl ve 1 M NaNO <sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi .....	75
<b>Şekil 3.38</b>	: 0,5 M NaCl ve 1,5 M NaNO <sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi .....	76
<b>Şekil 3.39</b>	: 0,5 M NaCl ve 1,5 M NaNO <sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin lineer polarizasyon eğrisi.....	77
<b>Şekil 3.40</b>	: 0,5 M NaCl ve 1,5 M NaNO <sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi .....	78
<b>Şekil 3.41</b>	: 2 M NaNO <sub>3</sub> test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.....	79
<b>Şekil 3.42</b>	: 2 M NaNO <sub>3</sub> test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin lineer polarizasyon eğrisi.....	80
<b>Şekil 3.43</b>	: 2 M NaNO <sub>3</sub> test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.....	81
<b>Şekil 4.1</b>	: [SO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> ve [NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> içeren test çözeltileri içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrileri.....	84
<b>Şekil 4.2</b>	: [SO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> ve [NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> içeren test çözeltileri içindeki 316L paslanmaz çeliğinin lineer polarizasyon eğrileri .....	85
<b>Şekil 4.3</b>	: [SO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> içeren test çözeltileri içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrileri.....	86
<b>Şekil 4.4</b>	: [NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> içeren test çözeltileri içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrileri.....	87
<b>Şekil 4.5</b>	: İnhibitör ve [Cl] <sup>-</sup> konsantrasyonunun korozyon potansiyeli (E <sub>corr</sub> ) üzerindeki etkisi.....	88
<b>Şekil 4.6</b>	: İnhibitör ve [Cl] <sup>-</sup> konsantrasyonunun aralık başlangıç potansiyeli (E <sub>pp</sub> ) üzerindeki etkisi.....	89
<b>Şekil 4.7</b>	: İnhibitör ve [Cl] <sup>-</sup> konsantrasyonunun yeniden pasiflenme potansiyeli (E <sub>rp</sub> ) üzerindeki etkisi .....	90
<b>Şekil 4.8</b>	: Milimetrik kağıt yarıyla eğri histeri alanının ölçümü 1 .....	92
<b>Şekil 4.9</b>	: Milimetrik kağıt yarıyla eğri histeri alanının ölçümü 2 .....	92
<b>Şekil 4.10</b>	: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve NaNO <sub>3</sub> inhibitörleri ile ve [Cl] <sup>-</sup> konsantrasyonunun 316L paslanmaz çeliği üzerinde aralık korozyona etkisi.....	93
<b>Şekil 4.11</b>	: Test çözeltileri içindeki 316L paslanmaz çeliğinin fotoğrafları.....	95
<b>Şekil 4.11.a</b>	: 2 M NaCl test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin fotoğrafı	95
<b>Şekil 4.11.b</b>	: 1,5 M NaCl ve 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin fotoğrafı .....	95
<b>Şekil 4.11.c</b>	: 1 M NaCl ve 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin fotoğrafı .....	95
<b>Şekil 4.11.d</b>	: 0,5 M NaCl ve 1,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin fotoğrafı .....	95
<b>Şekil 4.11.e</b>	: 2 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin fotoğrafı .....	95
<b>Şekil 4.11.f</b>	: 1,5 M NaCl ve 0,5 M NaNO <sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin fotoğrafı .....	95
<b>Şekil 4.11.g</b>	: 1 M NaCl ve 1 M NaNO <sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin fotoğrafı .....	95
<b>Şekil 4.11.h</b>	: 0,5 M NaCl ve 1,5 M NaNO <sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin fotoğrafı .....	95
<b>Şekil 4.11.ı</b>	: 2 M NaNO <sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin fotoğrafı .....	95



## **KISALTMALAR**

<b>THE</b>	: Tsujikawa-Hisamatsu Electrochemical
<b>CP</b>	: Cyclic Polarization
<b>PD</b>	: Potantiodynamic
<b>GS</b>	: Galvanostatik
<b>EIS</b>	: Electrochemical Impedance Spectroscopy
<b>SEM</b>	: Scanning Electron Microscopy
<b>EDX</b>	: Energy Dispersive X-Ray
<b>OCP</b>	: Open Curcuit Potential
<b>LP</b>	: Linear Polarization
<b>ASTM</b>	: American Society for Testing and Materials
<b>SHE</b>	: Standard Hydrogen Electrode
<b>EMK</b>	: Elektromotor Kuvveti
<b>AISI</b>	: American Iron and Steel Institute
<b>EN</b>	: European Standard
<b>UNS</b>	: Unified Numbering System
<b>HRB</b>	: Rockvell Hardness
<b>UNC</b>	: Unified Coarse
<b>SCE</b>	: Standard Calomel Electrode



## SEMBOLLER

$E_{\text{corr}}$	: Korozyon potansiyeli
$E_{\text{pp}}$	: Aralık başlangıç potansiyeli
$E_{\text{rp}}$	: Yeniden pasiflenme potansiyeli
$\Delta G$	: Serbest enerji değişimi
$\Delta H$	: Entalpi değişimi
$\Delta S$	: Entropi değişimi
$Q$	: Hücre reaksiyonu için reaksiyon oranı
$\eta_a$	: Aktivasyon polarizasyonu
$\eta_c$	: Elektrot polarizasyonu
$\beta_a$	: Anodik Tafel sabiti
$\beta_c$	: Katodik Tafel sabiti
$D$	: Difüzyon katsayısı
$C_B$	: İyon konsantrasyonu
$X$	: Difüzyon sınır tabakasının kalınlığı
$I_{\text{corr}}$	: Korozyon akımı
$\tau$	: Tork
$T_D$	: Tesir değerliği



## 316L ÇELİĞİNİN $Cl^-$ İÇEREN ORTAMLARDAKİ ARALIK KOROZYONUNUN $SO_4^{--}$ VE $NO_3^-$ İLE ÖNLENMESİ

### ÖZET

Nükleer, petrokimya, gaz ve boyama endüstrilerinde sıklıkla kullanılan AISI 316L paslanmaz çeliği yüzeyindeki ince krom oksit ( $Cr_2O_3$ ) film sayesinde birçok farklı ortamda genel korozyona karşı dirençlidir. Ancak, çelik lokalize korozyon çeşidi olan aralık korozyonuna yatkındır. Aralık korozyonunun yayılma şekli aralık oluşturucu malzemenin türüne, üzerindeki tork değerine ve yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak değişir. Metalin çözülmesi, görünmeyen ve tespit edilemeyen bölgelerde devam ettiği için aralık korozyonu çok düşük bir yük veya kesme kuvveti etkisinde dahi yıkıcı sonuçlara; malzeme, zaman ve iş gücü kayıplarına sebep olabilir. Korozyondan korunmak için alınacak önlemler hem ortamın korozif etkisini azaltıcı hem de metal malzemenin korozyon direncini artırıcı şekilde olabilir. İnhibitörler kullanılarak çözelti fonksiyonlarını fazlaca etkilemeden genel ve lokal korozyon önlenebilir. İnhibitörler dört farklı mekanizmayla korozyonu önlerler. Bunlar sırası ile metal yüzeyine adsorplanarak yüzeyde birkaç molekül kalınlığında film oluşturma, yüzeyde çökelek oluşturarak yüzeyi kaplama, metalle reaksiyona girerek oluşturulan korozyon ürünleriyle yüzeyde pasiflik sağlama, aşındırıcı iyonların etkisini ortadan kaldırma veya aşındırıcı iyonları ortamdan uzaklaştırmadır. İnhibitörler mekanizmalarına ve bileşimlerine göre anodik inhibitörler, katodik inhibitörler, adsorpsiyon inhibitörleri, korozif tüketiciler, karma inhibitörler, buhar fazı inhibitörleri ve yağda çözünen inhibitörler şeklinde sınıflandırılır.

Bu çalışmada, belirlenmiş bir tork değeri altında aralık oluşturucular ile birleştirilen AISI 316L paslanmaz çelik malzemedan dizayn edilmiş parçaların aralık korozyonu ve buna bağlı gelişen korozyon yorulmasının önlenmesi için iki inorganik tuzun inhibisyonu test edildi. Klor iyonlarının paslanmaz çelik malzeme üzerindeki pasif filmi bozucu etkisi bilindiğinden, bu anyonun miktarı kademeli olarak azaltılırken yerine aynı miktarda inhibitör eklendi. İnhibitör olarak anyonik tuzlar olan  $Na_2SO_4$

ve NaNO<sub>3</sub> tercih edildi. Belirlenen çeşitli derişimlerde ki Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – NaCl ve NaNO<sub>3</sub> – NaCl kombinasyonlarıyla hazırlanan test çözeltilerinin içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyeli (OCP), lineer polarizasyon (LP) ve potansiyodinamik cyclic polarizasyon (CP) testleri havası alınmış 75 °C'lik bir ortamda ASTM G5 standart test prosedürlerine göre yapıldı.

AISI 316L'nin bazı test çözeltileri içindeki potansiyodinamik-galvanostatik cyclic polarizasyon testleri yeterli miktarlarda kullanılan her iki inhibitörün de aralık korozyonunu bir dereceye kadar önleyebildiğini gösterdi. Deneysel bulgu ve sonuçlar tablolar ve grafikler halinde rapor edildi. Elde edilen sonuçların karşılaştırmalı değerlendirmeleri yapıldı. Buradan, aralık korozyonunu en çok önleyici olan inhibitörlü çözelti tipleri ve derişimleri belirlendi.

**Anahtar sözcükler:** inhibitör, 316L paslanmaz çelik, potansiyodinamik-galvanostatik cyclic polarizasyon testi.



## **CREVICE CORROSION INHIBITION OF 316L BY $\text{SO}_4^{--}$ & $\text{NO}_3^-$ IN $\text{CL}^-$ CONTAINING ENVIRONMENTS**

### **SUMMARY**

AISI 316L stainless steel commonly used in nuclear, petrochemical, gas and dyeing industries is resistant to general corrosion in many different environments due to the chromium oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) passive film on its surface. However, 316L stainless steel is susceptible to crevicing, a localized corrosion type. Spreading of crevice corrosion on metal surface varies depending on the crevice forming material, its surface roughness and the torque holding it on the sample. Since metal dissolution proceeds in the areas unseen and undetectable even a very low load or a shear force can cause devastating consequences; a huge loss of time, materials and labor. Measures for corrosion protection can be taken in both ways, reducing the corrosiveness of the environment and increasing the corrosion resistance of the metal. Inhibitor use in small amounts can prevent general and localized corrosion without altering solution functions so much. Inhibitors prevent corrosion by four different mechanisms. These can be applied to the surface of the metal as much as to have a thickness of a couple molecules the surface precipitate forming surface coatings, metals react to form is caused by corrosion, creating a passive film on the surface of the resulting corrosion products, corrosive ions effect removal (away) from eliminating or corrosive ions environment. Inhibitors are classified according to the mechanism of the anodic compounds and inhibitors, cathodic inhibitors, adsorption inhibitors, corrosion consumers, mixed inhibitors, vapor phase inhibitor and fat soluble inhibitors. Inhibitors prevent corrosion by four different mechanisms. They are, in an order, adsorption to metal surfaces to form film of a couple molecule thick, reaction with surface to form a precipitate coat, reaction with the surface to form a passive film, and elimination of dissolving ions by some chemical reactions. Depending on inhibition mechanisms and chemical content inhibitors can be divided into groups

such as cathodic, anodic, adsorption type, mixed type, scavenger, vapor phase, and oil-soluble inhibitors

In this study, crevice corrosion susceptibility of AISI 316L in aqueous solutions of two different inorganic salts was tested by designed crevice formers held on the samples under a predetermined torque value. Since the detrimental effect of chlorine on the passive films is known, chlorine was reduced gradually as replaced with inhibitor.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{NaNO}_3$  inorganic salts were used as the inhibitors. Open circuit potential (OCP), linear polarization (LP) and potentiodynamic cyclic polarization (CP) tests of 316L stainless steel were carried out in deaerated mixed compounds such as  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$  and  $\text{NaNO}_3 - \text{NaCl}$  of various concentrations held at  $75\text{ }^\circ\text{C}$ , according to the ASTM G5 standard test procedures.

The potentiodynamic–galvanostatic cyclic polarization tests done in some test solutions revealed a good degree of inhibition on the crevice corrosion of AISI 316L with both of the inhibitors of sufficient amounts. Experimental results and findings were reported in tables and graphics. The results of all tests were evaluated together. Then, the contents and concentrations of the most efficient mixed compounds on the crevice corrosion inhibition of the steel was determined.

**Key words:** inhibitor, 316L stainless steel, potentiodynamic cyclic polarization (CP).

## 1. GİRİŞ

Nükleer, petrokimya, gaz ve boyama endüstrilerinde sıklıkla kullanılan AISI 316L paslanmaz çelik yüzeyindeki ince krom oksit ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) film sayesinde birçok farklı ortamda genel korozyona karşı dirençlidir. Sıcaklık, pH, tuzluluk ve aşırı yüzey potansiyellerinden fazla etkilenmemektedir. Ancak, çelik lokalize korozyon çeşitleri olan aralık ve çukurcuk korozyonlarına yatkındır [1,2]. Aralarında fiziksel görünüş farkı olsa da elektrokimyasal açıdan aralık korozyonu ve çukurcuk korozyonu aynı olgulardır [3].

Aralık korozyonu, metal ile temas halindeki malzemelerin oluşturduğu aralıkta, aralık ile civar bölge arasındaki oksijen farklı nedeni ile ortaya çıkar. Metal yüzeyinde bulunan ince bir çatlak, dar bir aralık, cep veya iki metal levha arasında kalan boşluk içine çevrede bulunan elektrolitin girmesi zordur. Elektrolitin hareket edemediği bu gibi dar alanların içi ile çevre elektrolit arasında oksijen konsantrasyonu ve metal iyonu konsantrasyonu farklıdır. Bu durumda oluşan konsantrasyon hücresi bu bölgelerdeki korozyon hızının yüzeyin diğer bölgelerine göre çok daha fazla olmasını sağlar. Bu tip korozyon olayı aralık korozyonu olarak tanımlanır. Aralık korozyonunun oluşabilmesinin ön koşulu aralıkların sulu ortamın girmesine izin verecek kadar açık, ancak oksijene engel olacak kadar dar olmasıdır. Aralık ile civarı arasındaki diferansiyel havalandırma bu şekilde sağlanır. Gözlemler bu tür korozyonun milimetrenin onda biri, hatta daha küçük kesitleri ile ifade edilebileceği darlıktaki aralıklarda başlayabildiğini göstermektedir. Aralık genişledikçe korozyon etkenliğini kaybeder ve genişliği birkaç milimetreyi bulan dar bölgeler içinde ise ender koşullar altında görülür.

Aralığı oluşturan parçaların her ikisinin de metal olması gerekmez. Lastik, cam ve polimer gibi metal olmayan malzemelerle temas halinde olan metaller de aralık korozyonu ile bozulabilir. Lokal bir korozyon türü olan aralık korozyonu krom içeren paslanmaz çelikler ve nikelli alaşımların  $\text{Cl}^-$  içeren çözelti ile teması halindeki durumlarda sıklıkla görülür [4].

Paslanmaz çelikler son yılların keşfi değildir. Faraday 1822 yılında, demir içine krom katıldığında atmosferik oksidasyona karşı oldukça dayanıklı bir alaşım oluştuğunu göstermiştir. 1838 yılında Mallet kromlu çeliklerin bazı ortamlarda korozyona karşı dayanıklı olduğunu keşfetmiştir. 19. asrın sonuna kadar kromlu çelikler yalnız sıcak sülfürik asit kapları için kullanılmıştır. 1904 yılında Monnartz krom ilave edilmiş çeliklerin oksitleyici ortamlarda pasiflenme özelliğinin daha belirgin hale geldiğini ortaya koymuştur [5]. Bu metallerin korozyon dayanıklılığının metal yüzeyinde oluşan pasif tabakadan ileri geldiğini ispatlamıştır. Fakat pasif filmin oluşması alaşımların her ortamda korozyona karşı dirençli olabilmeleri için yeterli değildir. Paslanmaz çelikleri korozif ortama karşı daha dirençli kılmak için krom ve nikel gibi ana alaşım elementlerinin oranı artırılır ve karbon içeriği de mümkün oldukça azaltılır.

Paslanmaz çelikler en basit tanımıyla en az %13 krom içeren demir-krom alaşımlarıdır. Krom, demir ve nikel alaşımı olan östenitik paslanmaz çelikler piyasada 200 ve 300 serisi olarak bilinmektedir. Yüksek mukavemet ve korozyon direnci sayesinde nükleer enerji santrallerinde, uçak, kimya, petro-kimya, gıda, ilaç ve paslanmaz eşya endüstrisinde kullanılır. 304 ve özellikle bunun düşük karbonlu modeli olan 304L paslanmaz çelikler kaynaklanabilme özelliği sayesinde taşıma tanklarında ve kaynatma kazanlarında tercih edilir. 304 paslanmaz çeliğinin yeterli olmadığı koşullarda kimyasallara ve aralık korozyonuna karşı daha dirençli olan 316 ve 316L paslanmaz çelikler kullanılır. 316 (%2-4 molibden içeren) paslanmaz çeliklerin düşük karbonlu sınıfı 316L, dayanıklılığını arttırmak için nitrojen eklenmiş olanı 316N, işlenebilirliğini iyileştirmek için sülfür eklenmiş olanı 316F ve yüksek karbonu sınıfı 316H olarak adlandırılır. Paslanmaz çelikler mikro yapılarına göre östenitik, ferritik ve martensitik olarak üç farklı temel faza ayrılır. Östenitik sınıfın böyle adlandırılmasının sebebi oda sıcaklığında östenitik fazın (fcc-yüz merkezli kübik) nikel elementi sayesinde kararlı olarak bulunmasıdır. Bunun için %8' lik bir nikel katkısı ideal koşuldur [6].

Krom kimyasal olarak demire göre daha aktif olduğundan uygun koşullar sağlandığında oksijenle reaksiyona girerek koruyucu bir tabaka oluşturur. Krom için Pilling-Bedworth oranı 2'dir. Yani krom oksitlenirken kendi hacminin 2 katına çıkar. Çelik yüzeyine dağılan bu miktar ince ve pasif bir yüzey oluşturur. Nikel elementi demir ve kroma göre daha az aktif olmasına rağmen korozyon direncini iyileştirici

yönde etki eder, indirgen ortamda korozyon direncini arttırır ve bölgesel korozyonu frenler. Diğer yandan molibdenin de %2-4 gibi düşük oranlarda katılması indirgen ortamlarda pasiflenmeyi kolaylaştırır ve özellikle klorürlü ortamda aralık korozyonunu engeller [7].

Aralık korozyonunun yayılma şekli aralık oluşturucu malzemenin türüne, üzerindeki tork değerine ve yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak değişir. Metalin çözülmesi, görünmeyen ve tespit edilemeyen bölgelerde devam ettiği için aralık korozyonu çok düşük bir yük veya kesme kuvveti etkisinde dahi yıkıcı sonuçlara; malzeme, zaman ve iş gücü kayıplarına sebep olabilir.

Aralık korozyonundan korunmak için önlem alınması şarttır. Korozyon hasarının geri dönüşü olmadığından malzemenin korunması için bütün önlemler dikkatle uygulanmalı ve rutin kontroller yapılmalıdır. Korozyon testlerinde aralık oluşturacak/oluşturabilecek malzemeler, korozyon riski taşıyan tesislerin ve ekipmanların yapımında kullanılmamalıdır. Korozyondan korunmak için alınan önlemler hem ortamın korozif etkisini azaltıcı hem de metal malzemenin korozyon direncini arttırıcı şekilde olabilir. Bunun sağlanabilmesi için klor konsantrasyonu, asitlik ve sıcaklık değerleri dikkatli bir şekilde değerlendirilmelidir. Deniz suyuyla temas halindeki metallerde katodik koruma uygulanabilir [8]. Metal, korozif ortam ve korozyonun çeşidine göre anodik koruma da yaygın olarak kullanılan ve gerektiğinde başvurulabilecek korunma metotlarından biridir. Galvanizleme, metalik krom kaplama, anodize etme, kimyasal dönüştürme ile kaplama, plazma sprey ile oksit kaplama, polimerik boya ile kaplama gibi metotlar korozyondan korunmak için kullanılan diğer metotlardan birkaçıdır.

Katodik, anodik, galvanik koruma ve kaplama gibi yöntemlerin kullanılmadığı durumlarda çok az miktarlarda inhibitörler kullanılarak çözelti fonksiyonlarını fazlaca etkilemeden genel ve lokal korozyon önlenir. İnhibitörler dört farklı mekanizmayla korozyonu önlerler. Bunlar sırası ile metal yüzeyine adsorplanarak yüzeyde birkaç molekül kalınlığında film oluşturma, yüzeyde çökelek oluşturarak yüzeyi kaplama, metalle reaksiyona girerek oluşturulan korozyon ürünleriyle yüzeyde pasiflik sağlama, aşındırıcı iyonların etkisini ortadan kaldırma veya aşındırıcı iyonları ortamdan uzaklaştırmadır [9].

İnhibitörler organik ya da inorganik yapıda olabilir. Metal yüzeyde adsorplanarak bir çeşit pasif koruyucu film oluşturan bu inhibitörlerin miktarı kapladıkları yüzeye uygun seçilmelidir. Bu kimyasallar, diğer yandan, bazı kimyasal reaksiyon mekanizmaları ile çözeltinin korozif etkisini de azaltır. İnhibitörler mekanizmalarına ve bileşimlerine göre anodik inhibitörler, katodik inhibitörler, adsorpsiyon inhibitörleri, korozif tüketiciler, karma inhibitörler, buhar fazı inhibitörleri ve yağda çözünen inhibitörler şeklinde sınıflandırılır [10].

316L paslanmaz çelik gibi sıvı ortamlarda kullanılan aktif-pasif geçiş gösteren malzemeler katodik koruma uygulamalarına çoğu zaman elverişli değildir. Pasif bölge potansiyel aralığı geniş olmadığı zaman (korozif ortamın kimyasal içerik ve derişimine bağılı olarak), örneğin fazlaca Cl<sup>-</sup> içeren ortamlarda, bu alaşımların anodik olarak korunması da mümkün olmamaktadır. 316L paslanmaz çelik malzemenin kullanıldığı bu tip sistemlerde oksidize edici inhibitörler kullanılabilir. Kromat, nitrat, karbonat, sülfat gibi bileşikler pasif film oluşum bölgesini genişleterek istenen inhibisyonu sağlar. Bu inhibitörlerle istenen ölçüde bir inhibisyon sağlanamasa bile metalik malzemenin pasif bölge potansiyel aralığı arttırılarak anodik ya da katodik koruma gibi metotlar rahatça kullanılabilir.

İnhibitörlerin Cl<sup>-</sup> içeren ortamlardaki çelikler üzerinde oluşan aralık korozyonuna etkisi üzerine var olan ölçüm metotları kullanılarak ve bu metotlar üzerinde bazı değişiklikler yapılarak birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda genellikle karbonat, sülfat, kromat, nitrat gibi anyonların ve organik inhibitörlerin aralık korozyonu üzerindeki olumlu etkileri araştırılmıştır.

Ortiz ve diğer., (2010) 90 °C'de klorürlü çözeltiler içinde Alaşım 22'nin aralık korozyonunun oksianyon inhibitörleri ile önlenmesi üzerine çalışmıştır. Test edilen klorür konsantrasyonları içinde Nitrat inhibisyonu için en verimli kritik konsantrasyon oranı [inhibitör]/[klor]=0,2 ve sülfat inhibasyonu için en verimli kritik konsantrasyon oranları 1 ve 2 olarak belirlenmiştir. Kritik konsantrasyon oranı 0,5'de kromat ve molibdat inhibasyonu, 0,1 mol/L NaCl çözeltisine nazaran 1 mol/L NaCl çözeltisi içinde daha az verimli olduğu, inhibitör olarak tungstate kullanımında ise yeniden pasiflenme potansiyeline ulaşılmadan tam inhibisyon sağlandığı görülmüştür [11].

Mishra ve diğ., (2008) Tsujikawa-Hisamatsu Electrochemical (THE) tekniğinde bazı değişiklikler yapılarak korozif ortamlarda Alaşım 22'nin aralık yeniden pasiflenme potansiyelini ( $E_{rp}$ ) ve aralık korozyonuna karşı direncini araştırmıştır. Bu teknikte, aralık korozyonunu başlatmak için numune üzerindeki aralık büyüene kadar bir süre sabit akım uygulanmış ve daha sonra potansiyel repasivasyonuna kadar kademeli olarak aşağı çekilmiştir. Döngüsel potansiyodinamik polarizasyon/ CPP [anodik yönde potansiyodinamik (PD), galvanostatik (GS) ve katodik yönde potansiyodinamik (PD)] yöntemi ile elde edilen  $E_{rp}$  değerleri THE tekniği ile elde edilen  $E_{rp}$  değerlerine çok yakındır. Kaynaklı Alaşım 22'nin  $E_{rp}$  değeri kaynaklı Alaşım 22'nin  $E_{rp}$  değerlerine göre biraz düşük kalmıştır. Alaşım 22'nin klorürlü ortamlardaki aralık korozyonu inhibisyonunda nitrat sülfata göre biraz daha etkili olmuştur. Elde edilen THE ve CPP sonuçları geniş bir sıcaklık ve konsantrasyon bölgesinde iyi bir uyum içindedir [12].

Jakobsen ve diğ., (2000) modifiye edilmiş Avesta Hücresi içinde AISI 316 çeliğinin aralık korozyonunu araştırmıştır. Çeşitli pH değerleri ve farklı sıcaklıklardaki sodyum klorür çözeltisi içinde potansiyel taraması yapılmıştır. Tüm sıcaklıklarda pik potansiyeli aralık olmayan bölümlerde aralık olan bölümlere göre daha düşük olmuştur. Asitli ortamdaki deneyler göstermiştir ki; düşük sıcaklıklardaki aralık korozyonu aralıklardaki asitlenmeden kaynaklanmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise aralıklarda ayrıca çukurcukların oluştuğu görülmüştür [13].

Evans ve diğ., (2005) THE metodu ve CPP metodu ile Alaşım 22'nin farklı sıcaklık ve klorür konsantrasyonlarda aralık korozyonuna karşı hassasiyetini ölçmüştür. Yüksek sıcaklık ve klorür konsantrasyonunun aralık korozyonuna karşı direnci düşürdüğü ve genel olarak her iki yöntemle bulunan yeniden pasiflenme potansiyelleri ( $E_{rp}$ ) arasında bir uyum olduğu görülmüştür. THE tekniğiyle elde edilen  $E_{rp}$  ile döngüsel potansiyodinamik polarizasyon (CPP) ile elde edilen  $E_{rp}$  karşılaştırılmıştır. Daha az agresif koşullarda (düşük sıcaklıkta ve klorür konsantrasyonu), THE metodu ile ölçülen  $E_{rp}$  değerinin CPP metodu ile ölçülen  $E_{rp}$  değerine göre daha düşük olduğu görülmüştür. Daha agresif koşullarda ise (yüksek sıcaklıkta ve klorür konsantrasyonu), CPP metodu ile ölçülen  $E_{rp}$  değerinin THE metodu ile ölçülen  $E_{rp}$  değerine göre daha düşük olduğu görülmüştür [1].

David ve diğ., (2004) malzemelerde yüzey çekme gerilimini azaltma prosesleri olan düşük plastik yüzey iyileştirme (LPB) ve lazer darbeli çekiçleme (LSP) işlemlerinin

kaynaklı Alaşım 22 (ASW)'de olduğu gibi, korozyon direncini etkilemediğini tespit etmiştir. Yapılan daldırma testlerinde ASW, LPB ve LSB malzemelerin ağırlık kaybı ve korozyon hızının aynı olduğu görülmüştür. Cyclic Potansiyodinamik Polarizasyon (CPP) testleri gibi elektrokimyasal testler göstermiştir ki; ASW, LPB ve LSB işlemleri uygulanan malzemelerinin anodik davranışı aynıdır. Ayrıca bu malzemelerinin klorür çözeltisindeki yeniden pasiflenme potansiyeli ve yüzeylerindeki korozyon atak tipi aynıdır [14].

Nada ve diğ.,(2011) EIS ve SEM analiz teknikleri kullanarak 316L paslanmaz çeliğinin asidik ortamlardaki korozyonu ve hidrojen oluşumu üzerine çalışmalar yapmıştır. Çalışmalar sonucunda, korozyon inhibitörlerinin etkinliğinin kimyasal bileşime, konsantrasyona ve inhibitörün yapısına bağlı olduğu görülmüştür. Korozyon hızının ve hidrojen oluşum hızının hem yüksek hem de düşük sıcaklıklarda metoksi grubu içeren inhibitörlerle azaltıldığı görülmüştür. Metoksi grubu içeren inhibitörlerin 0,5 M sülfürik asit çözeltisi içinde çok iyi inhibisyon sağladığı tespit edilmiştir [15].

Rafaey ve diğ., (2006) 316L paslanmaz çeliğinin NaCl içeren çözeltideki elektrokimyasal davranışını potansiyodinamik, EDX ve SEM analiz tekniklerini kullanarak incelemiştir. NaCl içeren çözeltiliye 2-merkaptobenzimidazol ekleyerek 316L paslanmaz çeliğinin farklı sıcaklıklarda (25, 40, 50, 60 °C) korozyon davranışı belirlenmiştir. Sonuçlar, merkaptobenzimidazol konsantrasyonundaki artışın korozyon potansiyelini daha pozitif değerlere kaydırıldığını göstermiştir. Bu etkinin merkaptobenzimidazolün 316L paslanmaz çeliğinin yüzeyine adsorplanması ve agresif iyonların ulaşmasını önlemesi sonucu oluştuğu düşünülmüştür. Korozyondan korunma veriminin merkaptobenzimidazol konsantrasyonunun atışıyla yükseldiği fakat sıcaklık artışıyla düştüğü tespit edilmiştir [16].

İnhibitör olarak kullanılan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{NaNO}_3$  gibi inorganik tuzların sulu ortamlardaki çözünmüş yapılarındaki anyonik  $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{NO}_3^-$  grupları olacaktır. NaCl tuzunun miktarı ile sülfat ve nitrat tuzlarının miktarları yer değiştirilip korozyona karşı maksimum koruma sağlayabilecek bir NaCl -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  veya NaCl -  $\text{NaNO}_3$  bileşimi belirlenebilir. Böylece hem  $\text{Cl}^-$  iyonu miktarının azalmasıyla hem de inhibitörlerin yardımıyla pasif filmin daha iyi korunması, dolayısıyla aralık korozyonunun yavaşlatılması veya önlenmesi sağlanmış olur. Ayrıca, spesifik bir nedenle klorlu sulu ortamın yük dengesinin korunması gerekiyorsa,  $\text{Cl}^-$  iyonu yerine



geçen  $\text{SO}_4^{2-}$  veya  $\text{NO}_3^-$  iyonları bunu da sağlamış olur.  $\text{Na}^+$  iyonu suyun sertliğini  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  gibi katyonlara göre daha az arttıracığı için anyonik inhibitörlerin sodyum tuzları tercih edilmelidir.

Bu çalışmada,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{NaNO}_3$  (inorganik tuzlar) inhibitörleriyle ile  $\text{NaCl}$  yer değiştirilerek farklı derişimlerde hazırlanan test çözeltileri içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyeli (OCP), lineer polarizasyon (LP) ve potansiyodinamik cyclic polarizasyon (CP) testlerinin yapılması ve optimum koruma (inhibisyon) sağlayan inhibitörlü çözeltilerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bütün testler korozyon hücresi içinde, 75 °C sıcaklıkta,  $\text{N}_2$  gazıyla havası alınmış ortamda ve ASTM G5 standart test prosedürlerine göre yürütülmüştür. Aralık korozyonu ölçümlerinin yapılmasına imkân verecek şekilde imal edilen parçalar (Titanyum ve Teflon) ile ASTM G5 standartlarına uygun hazırlanan 316L paslanmaz çelik numuneler belirlenen tork altında birleştirildi ve hazırlanan çözeltilerin içlerine yerleştirildi. Elektrokimyasal cyclic polarizasyon testleri sonucu elde edilen  $E \times \log I$  eğrileri ve buradan çıkarılan Korozyon Potansiyeli ( $E_{\text{corr}}$ ), Aralık Başlangıç Potansiyeli ( $E_{\text{pp}}$ ), Yeniden Pasiflenme Potansiyelleri ( $E_{\text{rp}}$ ) ve Eğri Histeri Alanları kullanılarak test edilen iki farklı inhibitörün aralık inhibisyon etkinliği karşılaştırılmış ve 316L paslanmaz çeliğinin aralık korozyonu üzerinde maksimum koruma sağlayabilecek inhibitör türleri ve çözeltileri önerilmiştir.



## **2. KOROZYON**

### **2.1 Korozyon Tarihi**

Korozyon, Latince “corrodere” kökünden türemiştir. Yazılı ilk korozyon tanımı Plato'nun (M.Ö. 427-347) çalışmalarında vardır. Plato, pası, metalden ayrılan toprağımsı bir bileşen olarak tarif etmiştir. Ondan 2000 yıl sonra Georgius Agricola da mineraloji kitabında aynı fikri savunmuştur; pas, metalik demirin bir salgısıdır. Metalik demir bu problemde, bitüm ve zift gibi çeşitli kaplamalarla korunabilir diye düşünmüştür. Daha sonraki yıllarda korozyon süreci, ilk defa 1667 yılındaki bir Fransızca-Almanca çeviride ortaya çıkmıştır. 1836'da ise Sir Humprey Davy Fransızcadan yaptığı bir çeviride metalik demirin deniz suyu içindeki katodik korunmasından bahsetmiştir. Yaklaşık aynı zamanda Michael Faraday kendi adıyla anılan elektrokimyasal etki ile akım üretimi formüllerini ortaya koymuştur [17].

### **2.2 Korozyon**

Korozyon, malzemelerin içinde buldukları ortamda kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde olan değişimdir. [18]. Metallerin serbest enerjisi cevher ve bileşiklere göre oldukça yüksektir. Entropi yasaları gereği metaller enerjilerini düşürerek kararlı hale geçme eğilimindedirler. Bu nedenle, korozyona maruz kalmaları kolaydır [19]. Metaller doğada buldukları temel halden (metal cevherinden) ayrılınca yapılarında bir miktar enerji soğurur. Bu enerjiyi, korozyon reaksiyonlarıyla serbest bırakarak daha önce buldukları temel yapıya geçer. Metalizasyon prosesleri sırasında artan serbest enerji miktarı metalden metale farklılık gösterir. Serbest enerji magnezyum ve demir gibi bazı metaller için nispeten yüksek, fakat altın ve platin gibi cevherden elde edilmeyen metaller için oldukça düşüktür. Serbest enerji mutlak değerce ne kadar büyükse metalin temel hale geçme eğilimi, dolayısı ile korozyona uğrama eğilimi de o kadar yüksektir. Bu nedenle, magnezyum ve demir, altın ve platine göre çok daha hızlı korozyona uğrar [20].

Metallerin oksijene karşı verdiği tepkime hem sulu ortamda (sulu korozyon, nemli korozyon vs.) hem de susuz ortamda (kuru korozyon ya da yüksek sıcaklık korozyonu) gerçekleşir [21].

Suyla ve suyun bileşenleriyle temas halinde olan metallerin korozyonu bir takım elektrokimyasal tepkimelerle ortaya çıkar. Bu tepkimeler metal-elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen anodik ve katodik reaksiyonlardır. Anodik reaksiyon metalin çözünerek katyonik hale geçmesini, katodik reaksiyon ise hidrojen, oksijen yada suyun indirgenmesiyle çözültide anyonlar oluşmasını sağlar. Anyon ve katyonlar da mümkün olan en düşük enerjili oksit, hidroksit, sülfat, karbonat vs. gibi metalik bileşikler oluşturur. Örneğin sulu ortamlardaki demir elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu, kendi cevheri olan demir oksitlere  $[Fe(OH)_2, Fe(OH)_3]$  dönüşür [22].

Bazı oksit bileşik formundaki korozyon ürünleri metalin yüzeyini kaplayan ve çözünmüş oksijenin metalle kontağını engelleyecek şekilde pasif bir film oluşturur. Pasif filmin varlığında, malzemede tasarım ve yapımdan gelen kusurların civarında oluşan farklı elektrokimyasal potansiyeller bu bölgelerin lokalize korozyona yatkın olmasını sağlar. Klor iyonları özellikle potansiyeli farklı bu kusurlu bölgelerden film altındaki metale ulaşarak aralık korozyonunu başlatır ve hızla devam etmesini sağlar.

Mikroorganizmalar da metal-elektrolit ara yüzündeki oksijen mineral ve metal iyonları derişiminde fark meydana getirerek korozyon oluşumunu destekler. Ayrıca bazı mikroorganizmalar korozyon reaksiyonlarına katılarak, reaksiyonları katalizler. Bu bakteriler demir atomlarını doğrudan  $Fe^{2+}$  ve  $Fe^{3+}$  iyonlarına dönüştürerek demir oksitler (paslar) şeklinde çökeltilere neden olur [22].

### **2.3 Korozyon Mekanizması ve Elektrokimyasal Korozyon**

Bütün korozyon reaksiyonları doğası itibariyle elektrokimyasaldır. Bir metal veya alaşım bulunduğu ortamın şartlarına bağlı olarak birden fazla korozyon türüne maruz kalabilir. Korozyonu kontrol edebilmek için öncelikle korozyon mekanizmalarını bilmek gerekir. Örneğin aralık korozyonu mekanizması genel korozyonunkinden farklıdır. Ayrıca aynı tip korozyona farklı iyonik ve oksijen konsantrasyonları, galvanik veya metal yüzeyi stres farkları sebep olabilir. Korozyon, elektriksel ara yüzey olarak adlandırılan elektrot/elektrolit ara yüzeyinde metalin çözünmesi şeklinde olur. Elektriksel ara yüzey terimi bir elektrolitin sınırında fazlar arasındaki

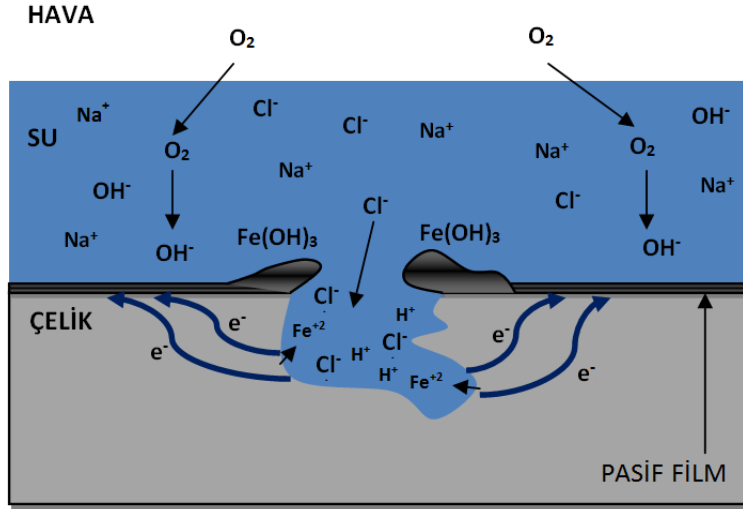
bölgeyi oluşturan iyonlar, yönlenmiş dipoller ve elektronların sıralanışını anlatmak için kullanılır.

Elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde yürüyen tepkimeler başlıca beş kademede gerçekleşir:

- i. Difüzyon: Elektrolit içindeki iyon ve moleküller elektrot yüzeyine doğru difüzyonlanır.
- ii. Adsorpsiyon: Yüzeğe ulaşan iyon ve moleküller yüzeyde adsorbe olur.
- iii. Reaksiyon Kademesi: Yüzeyde adsorbe edilmiş maddeler elektrokimyasal tepkimeye uğrar.
- iv. Desorpsiyon: Yüzeyde oluşan ürünler metal yüzeyinden ayrılır.
- v. Geriye Difüzyon: Desorbe olan maddeler yüzeyden çözelti derinliklerine doğru difüzyonlanır.

Son olayla elektrot yüzeyinin serbest hale geçmesiyle yukarıda sıralananlar yeni bir iyon (molekül) için tekrarlanır. Elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde meydana gelen tepkimelerde adsorpsiyon aşaması önemlidir. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tür adsorpsiyon vardır. Fiziksel adsorplanmada iyon veya moleküller, metalik yüzeye Van der Waals kuvvetleri ile tutunur. Bu tür adsorpsiyonlarda adsorplanma enerjileri düşüktür. Kimyasal adsorplanmada adsorbe olan iyonlar veya moleküller yüzeyde Valans kuvvetleri tarafından tutulur. Bu kuvvetler, fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden daha güçlü olup, kimyasal adsorpsiyon ısıları da fiziksel adsorpsiyon ısılarına kıyasla çok daha fazladır [21].

Bir korozyon hücresinde anot ve katot olmak üzere iki elektrot yer alır. Anot ve katot iki farklı metal olabileceği gibi, heterojen yapılu bir metal yüzeyinde ortaya çıkan iki ayrı bölge de olabilir. Bu elektrotlar, elektrolit olarak tanımlanan iletken bir sıvı içinde bulunur. Elektrokimyasal tepkimelerde daima bir elektron alışverişi söz konusudur. Dolayısıyla bu tepkimeler elektron üreten (anodik) ve elektron tüketen (katodik) tepkimeler olarak ikiye ayrılır. Anodik reaksiyon ile elektron kaybeden metalin iyonları çözeltiye geçer, böylece anot olan metal ya da metal yüzeyindeki anodik bölge çözünür, korozyona uğrar [23].



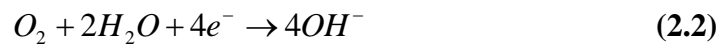
**Şekil 2.1:** Bir metal-elektrolit (demir ve havalandırılmış su) ara yüzeyindeki yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları.

Metal yüzeyinde gerçekleşen anodik reaksiyon genel olarak Eşitlik (2.1)'de gösterildiği gibidir.



Eşitlik (2.1)'de ' $M$ ' herhangi bir metali, ' $e^{-}$ ' elektronu temsil ederken ve ' $n$ ' metalin en dış yörüngesinden salınan valans elektronlarının sayısıdır.

Anodik reaksiyonda serbest bırakılan elektronlar aynı metal yüzeyinde gerçekleşen katodik reaksiyonlarda kullanılır. Katodik (indirgenme) reaksiyonlarda ise metalin katodik davranan bölgesi elektron alarak bir bileşik oluşturur. Katodik reaksiyonlarda iyonu bileşiğe ya da metale indirgeyen elektronlar anodik reaksiyondan gelebileceği gibi dış kaynaklı da olabilir veya her iki kaynaktan da gelmiş olabilir. Nötral ortamlarda (7 civarında pH değeri olan) katodik reaksiyonlar iki şekilde gerçekleşir. Korozyonun gerçekleştiği ortam havalandırılmış ise katodik reaksiyon oksijen indirgenmesi şeklinde meydana gelir. Oksijenin indirgenme reaksiyonu Eşitlik (2.2)'de gösterilmiştir.



Havası alınmış bir çözelti içerisinde katodik reaksiyon suyun indirgenmesidir. Suyun indirgenme reaksiyonu Eşitlik (2.3)'te gösterilmiştir.



Ortamın pH değeri düşük ise katodik reaksiyon olarak gerçekleşen hidrojen indirgenmesi Eşitlik (2.4)'te gösterilmiştir. Ortamda oksijen olmadığı ama hidrojen olduğu için indirgenebilecek olan hidrojen iyonudur. Bu durumda elektrolit içerisindeki metal yüzeyinde H<sub>2</sub> gazı oluşumu görülür.



Anodik (yükseltgenme) reaksiyonlar, başka bir deyimle metalin oksidizasyon sayısındaki artış veya devreye elektron aktarılması olarak tanımlanır. Oksidizasyon sayısındaki azalma veya elektron tüketimi ise katodik reaksiyonların gerçekleştiğini gösterir. Eşitlik (2.1)'de gösterilen metalin yükseltgenme reaksiyonu ile Eşitlik (2.2), (2.3) ve(2.4)'te gösterilen katodik reaksiyonlar ya da bunların ortama uygun olanları bir ara yüzde aynı hızla gerçekleşir. Aksi halde, metal sürekli yüklenir ve yükçe çok zengin bir malzeme haline gelirdi; fakat böyle bir durum mümkün değildir. Bu gözlem korozyonun en önemli temel prensiplerinden birini ortaya koyar: korozyon süresince anodik ve katodik reaksiyon hızları birbirine eşittir [24].

#### 2.4 Gibbs Serbest Enerjisi

Gibbs serbest enerjisi, bir sistemin sabit basınç (P) ve sıcaklık (T) altında üretebildiği kullanılabilir iş miktarını temsil eder (serbest bırakılabilecek enerji). Gibbs serbest enerjisinin, entalpi (H), sıcaklık (T) ve entropinin (S), yani üç farklı durum fonksiyonu ile ilişkisi Eşitlik (2.5)'te gösterilmiştir.

$$G = H - T.S \quad (2.5)$$

Bir sistemin belli bir durumdaki serbest enerjisini doğrudan ölçmek mümkün olmadığından Gibbs serbest enerjisi de, diğer durum fonksiyonları gibi, değerindeki değişim üzerinden ( $\Delta G$ ) değerlendirilir. Eşitlik (2.6) ölçülebilir serbest enerji değişimini göstermektedir.

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (2.6)$$

Sistemin ürettiği kullanılabilir işi temsil eden bu durum fonksiyonunun ( $\Delta G$ ), işareti bir durum değişiminin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini değerlendirmek için de kullanılır.

Termodinamiğin ikinci kanuna göre, kendiliğinden gerçekleşen bütün süreçler evrenin entropisinde bir artış gerçekleştirir. Evrendeki entropi değişimi, durum

değişimi sonrasında çevre ve sistemde oluşan entropi değişimlerinin toplamıyla ifade edilir. Dolayısıyla, bir süreç kendiliğinden gerçekleştiği zaman, sistemde ve çevrede oluşan entropi değişimlerinin toplamı (+) bir değer olur ( $\Delta S \geq 0$ ).

$$\Delta S_{evren} = \Delta S_{çevre} + \Delta S_{sistem} \quad (2.7)$$

Bu sistemde sabit sıcaklık ve basınç altında bir durum değişiminin meydana geldiği ve sistemin çevreye bir miktar ısı verdiği düşünüldüğünde; çevre sistemden ısı alır.

$$\Delta H_{çevre} = -\Delta H_{sistem} \quad (2.8)$$

Sabit sıcaklık ve basınç altında gerçekleşen bir durum değişiminde, entalpideki değişimi sıcaklığa bölerek entropideki değişim elde edilir. Dolayısıyla, yukarıdaki Eşitliğin her iki tarafı da sıcaklığa bölünerek, entropiyi elde edecek şekilde yeniden düzenlenirse, Eşitlik (2.10) elde edilir (sabit sıcaklık).

$$\frac{\Delta H_{çevre}}{T} = -\frac{\Delta H_{sistem}}{T} \quad (2.9)$$

$$\Delta S_{çevre} = -\frac{\Delta H_{sistem}}{T} \quad (2.10)$$

Çevre için bulunan bu entropi değişimi, yukarıda evren için yazılan Eşitlik (2.7)'ye yerleştirildiğinde, evrendeki entropi değişimi Eşitlik (2.11)'de ki gibi yalnızca sistemdeki değişimler üzerinden tarif edilebilir.

$$\Delta S_{evren} = -\frac{\Delta H_{sistem}}{T} + \Delta S_{sistem} \quad (2.11)$$

Sistem çevreye bir miktar ısı, yani enerji yaydığına, evrenin entropisinde meydana gelen değişim, sadece ve sadece sistemin enerjisindeki bu değişimden kaynaklanır. Entropi, enerjinin sıcaklığa bölümü olarak ifade edilir ( $\Delta S = \text{Enerji}/T$ ). Sistemdeki enerji değişimi  $\Delta G$  iken, Eşitlik (2.11) sistem için yazılıp, yani işareti değiştirilerek yeniden düzenlenirse:

$$\frac{\Delta G_{sistem}}{T} = \frac{\Delta H_{sistem}}{T} - \Delta S_{sistem} \quad (2.12)$$

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (2.13)$$

Eşitlik (2.13) elde edilir. Enerji farkı, potansiyel fark olarak da yazıldığında Eşitlik (2.15) elde edilir.



$$\Delta E_{hücre} = -\frac{\Delta G_{kor}}{n.F} \quad (2.14)$$

$$\Delta G_{kor} = n.F.\Delta E_{hücre} \quad (2.15)$$

Korozyon hücresinin elektronik potansiyelinin bir kısmı anodik reaksiyonun ( $\eta_a$ ), bir kısmı katodik reaksiyonun ( $\eta_k$ ) belli bir hızla ( $I_{kor}$ ) gelişmesi için, ayrıca bir bölümü de sistemin direncini (elektronik-elektrolitik bölümlerin ve metal/çözelti ara yüzeylerinin direncini ( $R$ )) yenmek için harcanır ve Eşitlik (2.16) ile ifade edilebilir [25].

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

## 2.5 Faraday Yasası

Bir metalin içinde bulunduğu çevre ile girmiş olduğu elektrokimyasal korozyon reaksiyonları sırasında serbest enerjide ortaya çıkan farkın hücrenin potansiyeli ile ilişkisini veren bağıntı Faraday Yasası olarak tanımlanır [26].

$$\Delta G = -n.F.E \quad (2.17)$$

Eşitlik (2.17)'de ' $F$ ' Faraday sabitidir ve değeri 96,494 coloumbs/mol'dür. ' $E$ ' reaksiyonun standart koşullardaki (1 atm, 273 K) potansiyeli, ' $n$ ' metalin değerlik (çözünürken yitirdiği) elektronu sayısıdır.

Serbest enerjideki değişim ( $\Delta G$ ) reaksiyon hızı ya da kinetikleriyle ilgili değildir. Ancak, serbest enerji değişimi negatif ise sistemin dışarıya enerji verdiği, yani reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiği (ekzotermik reaksiyon) anlaşılır. Serbest enerji değişiminin ( $\Delta G$ ) işareti pozitif ise, metalin söz konusu ortamda korozyona uğramayacağı kesin olarak söylenir. Bütün korozyon reaksiyonlarının serbest enerji değişimi negatiftir. Böylece, korozyon reaksiyonları kendiliğinden gerçekleşen ve dışarıya enerji veren, yani ekzotermik bir reaksiyondur [26]. Korozyon reaksiyonları ekzotermik olduğundan dolayı oda sıcaklığında dahi gerçekleşir.

Ancak bazı hallerde metalin termodinamik açıdan korozyona uğraması beklendiği halde, pratikte reaksiyonun yürümediği veya önemsiz derecede yavaş yürümekte olduğu görülür. Bu durum pasiflenme ve sahte pasiflenme gibi sebeplerle reaksiyon hızının azalmasından kaynaklanır [27].

## 2.6 Standart Elektrot Potansiyelleri

Bir elektrodun potansiyeli, elektrot ve elektrodun temas halinde olduğu elektrolitin (iletken çözeltilinin) cinsine, derişimine ve sıcaklığına bağılı olarak değişir. Elektrot/elektrolit ara yüzeyinde oluşan potansiyel farkını deneysel olarak belirlemek mümkün olmadığından tek başına bir elektrolit içindeki elektrodun potansiyeli doğrudan belirlenemez. Ama hücreye ikinci bir karşılaştırma (referans) elektrodu eklenerek bir potansiyometre düzeneği ile ölçümü yapılacak olan elektrodun içinde olduğu çözeltilerdeki potansiyeli bağılı olarak belirlenir. Standart hidrojen elektrodu (SHE) sıklıkla kullanılan bir karşılaştırma elektrodudur.

Bir elektrodun bir ortamdaki potansiyelini (E) belirlemek için elektrot ve potansiyeli bilinen bir referans elektrodu çözeltiliye birlikte konulur. Bu hücrenin ölçülen potansiyeli elektrodun referans elektroduna göre bağılı potansiyelidir. Örneğin,  $E_{SHE} = 0.000$  volt'luk bir potansiyele sahiptir. Potansiyeli ölçülecek elektrot ve SHE' nin birlikte bulunduğu bir hücrenin potansiyeli 2.456 volt ölçülmüş olsa, elektrodun bağılı potansiyeli hücre potansiyeli ile SHE potansiyelinin farkıdır. Yani, elektrot bağılı potansiyeli  $2.456 - 0.000 = 2.456$  volt olur.

Standart elektrot potansiyellerinin değeri, elektrodun indirgenme eğiliminin bir ölçüsüdür. Buna göre bir elektrodun indirgenme eğilimi ne kadar büyükse, o elektrodun standart elektrot potansiyeli de o kadar büyük ve pozitifdir. 1 atm basınç altında ve 25 °C'de, 1 mol/L iyon sulu hidrojen gazı çözeltilisi ile temastaki platin elektrodu referans standart elektrot kabul edilerek, diğer metallerin standart çözeltili içindeki standart potansiyelleri de yukarıda verilen örnekte olduğu gibi belirlenir [23].

Anot ve katot arasındaki potansiyel fark korozyon olayının temel nedenidir. Söz konusu potansiyel fark, negatif potansiyele sahip iyonlaşma eğilimi fazla olan aktif metalden (ya da metalin daha negatif potansiyele sahip bölgesinden), pozitif potansiyele sahip iyonlaşma eğilimi az olan asal metale (ya da metalin daha pozitif potansiyele sahip bölgesine) doğru elektron akışına neden olur ve korozyon başlar [28].

Elektrot potansiyelleri, potansiyeli farklı ortamlarda pek fazla değişmeyen referans elektrotları ile ölçülür. Bu tezde referans elektrot olarak, doygun kalomel elektrot kullanılmıştır. Hg/HgCl<sub>2</sub> referans elektrodunun 1 atm basınç altında 25 °C'de ve 1

mol/L iyon sulu çözeltildeki standart elektrot potansiyeli + 0.244 volt' dur. Kalomel elektrodunun potansiyeli üzerindeki sıcaklık etkisi oldukça düşüktür. Potansiyeldeki değişiklik her 100 °C'lik sıcaklık farkında sadece 0.006 volt kadardır, bu yüzden farklı sıcaklıklarda yapılan laboratuvar testleri için oldukça kullanışlı ve güvenilirdir.

**Çizelge 2.1:** Bazı önemli referans elektrotların standart hidrojen elektroduna göre elektromotor kuvvetleri ve şematik gösterimi.

Referans Elektrotlar	Gösterilişi	EMK, volt (1 atm, 25 °C)
Standart Hidrojen Elektrot	Pt, H <sub>2</sub> (1 atm) / H <sup>+</sup> (a=1)	0.000
Gümüş / Gümüş Klorür Elektrot	Ag / AgCl, KCl (doygun)	+ 0.222
Doygun Kalomel Elektrot	Hg / Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , KCl (doy.)	+ 0.244
Gümüş / Gümüş Klorür Elektrot	Ag / AgCl, Cl <sup>-</sup> (deniz suyu)	+ 0.266
Bakır / Bakır Sülfat Elektrot	Cu / CuSO <sub>4</sub> / CuSO <sub>4</sub> (doygun)	+ 0.316

## 2.7 Nernst Denklemi

Elektrokimyasal reaksiyonlar genellikle standart olmayan koşullarda gerçekleşir. Nernst denklemi standart koşullar dışındaki reaksiyonların potansiyelini belirlemede kullanılır. Bir metal-elektrolit çiftine ait korozyon hücresinde standart koşullardaki reaksiyon potansiyelleri önceden ölçülmüş ise Nernst denklemi standart olmayan herhangi bir koşuldaki hücre potansiyelini hesaplamaya yarar. Bu denklem kullanılarak başka korozyon parametrelerinin birbiriyle ilişkisi de incelenir. Örneğin Marcel Pourbaix bu denklemi neredeyse tüm metal-tuzlu su korozyon sistemleri için kullanarak potansiyel-pH diyagramlarını elde etmiştir. Bu diyagramlardan malzemelerin korozyon hızı hakkında bir bilgi edinilemez, çünkü diyagramlardaki bölgeler ve sınırlar termodinamiklerle ilgilidir. Yani, hangi bölgede pasif film, hangi bölgede çözünme, hangi bölgede çözeltiliye hangi iyonların geçtiği ile ilgilidir. Ne çözünme hızı, ne de film oluşum hızı bu diyagramlardan tahmin edilebilir.

Standart olmayan koşullardaki hücelere ait hücre potansiyeli, bu potansiyelin derişimle ve/veya basınçla derişimini veren Nernst eşitliği kullanılarak belirlenir. Bir hücre reaksiyonu için serbest enerji derişimi Eşitlik (2.18)'de gösterilmiştir.

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \cdot \ln Q \quad (2.18)$$

Burada;  $\Delta G$  hücre reaksiyonu için serbest enerji değişimi,  $\Delta G^\circ$  standart koşullardaki serbest enerji değişimi,  $Q$  ise



şeklindeki genel bir hücre reaksiyonu için reaksiyon oranıdır ve Eşitlik (2.20) kullanılarak hesaplanır.

$$Q = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (2.20)$$

Serbest enerji değişimini reaksiyon oranına bağlayan Eşitlik (2.18)'de  $\Delta G$  ve  $\Delta G^\circ$  yerine  $[-n.F.E_{hücre}]$  ifadesi yazılır ve gerekli düzenlemeler yapılırsa Nerst eşitliği elde edilir Eşitlik (2.22).

$$-n.F.E_{hücre} = -n.F.E_{hücre}^\circ + R.T.\ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (2.21)$$

$$E_{hücre} = E_{hücre}^\circ + \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (2.22)$$

25 °C'deki bir hücre için bu eşitlik doğal logaritma dönüşümü yapılırsa Eşitlik (2.23) elde edilir.

$$E_{hücre} = E_{hücre}^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (2.23)$$

Seyreltik çözeltiler için aktivite yerine derişimler kullanıldığında hücre potansiyeli aşağıdaki şekilde ifade edilir [29].

$$E_{hücre} = E_{hücre}^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (2.24)$$

Eşitlik (2.18)'de ' $R$ ' gaz sabitidir ve değeri 8,3143 J/molK'dir, ' $T$ ' ise Kelvin cinsinden sıcaklıktır.  $\Delta G^\circ$  standart koşullardaki (298 K, 1 atm) serbest enerji değerini ifade eder. Hücre potansiyeli ' $E$ ', reaksiyona katılan maddelerin derişiminin bir fonksiyonu olarak değişir [30].

### 2.7.1 Standart elektrot potansiyeli ile denge sabiti arasındaki bağıntı

Bir elektrokimyasal reaksiyonda, bir süre sonra dengeye ulaşılır ve elektrokimyasal hücre artık elektrik enerjisi üretmez, yani devreden artık elektrik akımı geçmez olur. Dengeye ulaşmış bir reaksiyonun elektromotor kuvveti sıfırdır. Bu durumda  $E = 0$  olduğundan Nernst eşitliği:

$$0 = E^{\circ} - 2,303 \frac{R.T}{n.F} \log K \quad (2.25)$$

şekline indirgenir. 25 °C sıcaklık için Eşitlik (2.25) düzenlenirse Eşitlik (2.26) elde edilir.

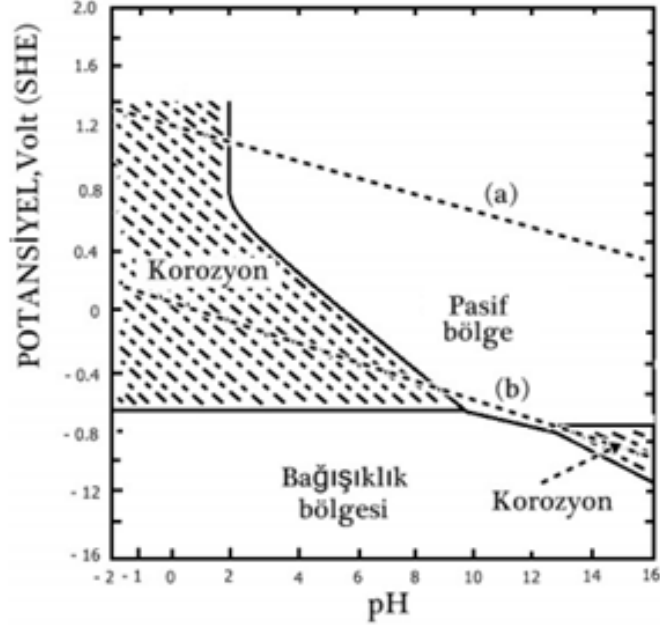
$$E^{\circ} = \frac{0,0592}{n} \log K \quad (2.26)$$

Bu şekilde bir reaksiyonun standart elektromotor kuvvetinden denge sabiti (K) veya reaksiyon denge sabitinden standart elektromotor kuvveti hesaplanır [29].

### 2.8 Potansiyel - pH Diyagramları (Pourbaix Diyagramları)

En genel anlamda, metal iyonları ve oksitlerin termodinamik kararlılığa sahip oldukları bölgeleri gösterir, yani faz diyagramı niteliği taşır. Bir metalin sulu çözeltilerde korozyon bakımından aktif veya pasif olduğu, çözeltilerin pH derecesi ve metalin çözelti içindeki elektrot potansiyeli diyagrama geçirilerek kesin bir şekilde belirlenir. İlk defa Marcel Pourbaix tarafından Nerst denklemi kullanılarak ortaya konan potansiyel – pH diyagramları Pourbaix Diyagramları olarak bilinir. Bu diyagramlar söz konusu olan ortamda olası kimyasal reaksiyonlar göz önüne alınarak her bir bileşenin kararlı halde olduğu bölgeler yukarıda açıklandığı gibi termodinamik yöntemlerle hesaplanarak belirlenir.

Pourbaix diyagramları, söz konusu olan metalin sulu çözeltiler içinde korozyona uğramadığı bölgeyi kesin olarak belirler. Metalin korozyona uğramasının mümkün olduğu bölgelerde ise, gerçekte korozyon olayı gözlenmeyebilir. Bu bölgelerde metal termodinamik olarak kararlı halde değildir. Ancak korozyon hızı çok yavaş olabilir veya korozyon reaksiyonunu fiziksel olarak engelleyen (örneğin pasifleşme veya kabuk oluşması gibi) kinetik bir olay söz konusudur.



**Şekil 2.2:** Hücre potansiyeli - pH diyagramı [Pourbaix Diyagramları (Fe-H<sub>2</sub>O)].

Korozyon ürünlerinin kararlı olduğu bölge, pasif bölgedir. Bu bölgede, pratik olarak korozyonun etkili olarak yürüyüp yürümeyeceği hakkında kesin bir karar verilemez. Korozyon ürünlerinin metal yüzeyine adsorpsiyonu, tutunma kuvveti ve sağlamlığı pasifliğin oluşmasında rol oynar. Pasif bölge korozyonun olmadığı değil, korozyon hızının çok yavaş olduğu bölgedir. Buna karşılık metalin kararlı olduğu “bağımsızlık” bölgesinde korozyonun olmayacağı kesin olarak söylenir.

Fe-H<sub>2</sub>O sistemi için potansiyel-pH diyagramı, demirin sulu ortamlarla teması sonucu ortaya çıkan iyon ve oksitler arası reaksiyonlar dikkate alınarak geliştirilmiştir ve demirin sulu ortamlardaki korozyonu hakkında bilgi verir.

### 2.8.1 Korozyon bölgeleri

Potansiyelin - 0,62 volt'dan daha pozitif ve pH'ın 9 dan küçük olduğu bölgede demir, Fe<sup>2+</sup> ve Fe<sup>3+</sup> iyonları oluşturarak korozyona uğrar. Bölgenin alt kısımlarında Fe<sup>2+</sup>, üst kısımlarında Fe<sup>3+</sup> iyonları kararlıdır. Diğer korozyon bölgesi, potansiyelin - 0,80 volt ile - 1,2 volt arasında ve pH'ın 13 den büyük olduğu dar bir aralıktır. Bu bölgede demir ferrit iyonu halinde korozyona uğrar.

### **2.8.2 Başıklık bölgesi**

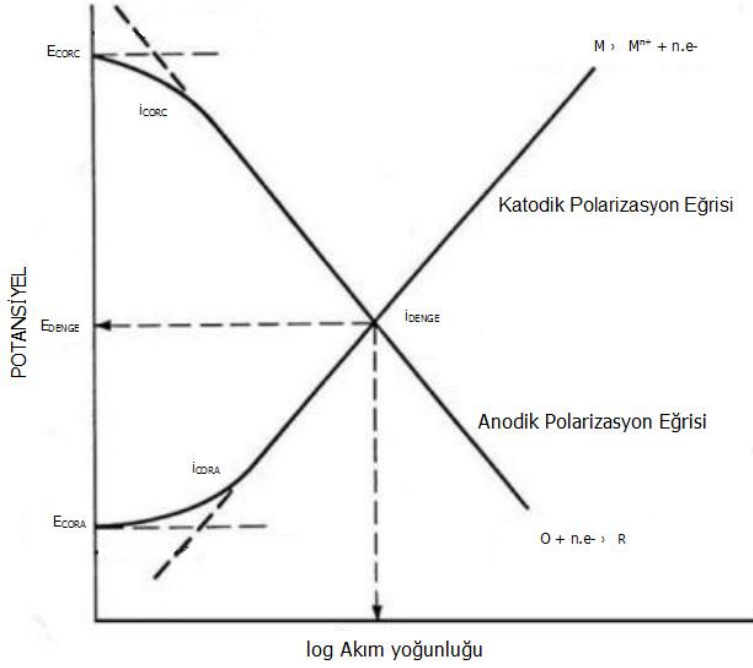
Demir - 0,62 volt'dan daha negatif potansiyelde iken termodinamik olarak stabil haldedir. Bu bölgede demir korozyona uğramaz. Potansiyel bu bölgede tutulursa demir katodik olarak korunmuş olur. Hidrojen elektroduna göre - 0,62 volt olan bu potansiyel değeri doymuş bakır/bakır sülfat referans elektrodu ile - 0,85 volt'a karşı gelir. Bu değer demir ve çeliğin katodik korumasında ölçüt olarak kullanılır.

### **2.8.3 Pasif bölge**

Bu bölgede de demir kararlı değildir. Ancak korozyon sonucu  $Fe_3O_4$  veya  $Fe_2O_3$  oksitleri oluşur. Bunlar demirin "pasif" halde kalmasına neden olur. Oluşan oksit tabakasının bileşimi ve yapısı ortam koşullarına bağlıdır.

## **2.9 Polarizasyon**

Polarizasyon, bir elektrottan harici akım geçtiği ve geçmediği durumlar arasındaki potansiyel fark olarak tanımlanır. Harici akımlar anodik ya da katodik olabilir, dolayısıyla polarizasyon da buna uygun olarak anodik ya da katodik polarizasyon olarak adlandırılır. Denge potansiyeline eklenmiş pozitif potansiyel (metalden çekilmiş elektron miktarı) anodik polarizasyon, eklenmiş olan negatif potansiyel (metale eklenmiş olan elektron miktarı) ise katodik polarizasyonu tanımlar. Denge hali potansiyeli elektrodun içinde olduğu ortamla olan doğal elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu doğan ve zaman içinde durağan hale gelen, sadece anodik ve katodik reaksiyonlar arasında alınıp verilen elektron miktarı, diğer bir deyimle açık devre potansiyelidir (OCP).



**Şekil 2.3:** Galvanik hücrenin polarizasyonu.

Aktivasyon polarizasyonu ve konsantrasyon polarizasyonu olmak üzere iki tür elektrokimyasal polarizasyon vardır. Aktivasyon polarizasyonu, elektrokimyasal reaksiyonun potansiyel-akım yoğunluğu değişikliklerindeki doğrusal bölgeleri içerir. Örneğin, bir polarizasyon eğrisinde anodik ve katodik Tafel kolları aktivasyon polarizasyonu sonucu oluşur. Aktivasyon polarizasyonu elektron transfer hız limiti veya reaksiyona uğrayan metalin sıcaklığı gibi reaksiyon koşullarından kaynaklanır [20]. Reaksiyon hızı ve aktivasyon polarizasyonu arasındaki bağıntı Eşitlik (2.27)'de gösterilmektedir.

$$\eta_a = \pm \beta \cdot \log \frac{i}{i_o} \quad (2.27)$$

Tafel denklemi olan Eşitlik (2.27)'de ' $\eta_a$ ' aktivasyon polarizasyonu (artık voltaj) ' $\beta$ ' Tafel sabiti, ' $i$ ' polarizasyon sonucu ortaya çıkan akım yoğunluğudur. ' $i_o$ ' elektrot polarize edilmeden var olan anodik ve katodik reaksiyonlar arasındaki değişim akımı yoğunluğudur.

Konsantrasyon polarizasyonu metal ve çözelti ara yüzeyindeki iyonik konsantrasyon değişikliklerinden kaynaklanır. Metal yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonlar hızla gerçekleşirken metal ve elektrolit ara yüzeyindeki difüzyon katsayısının düşük olduğu durumlarda çözeltideki iyonlar metal yüzeyine yeterince iyi bir hızla

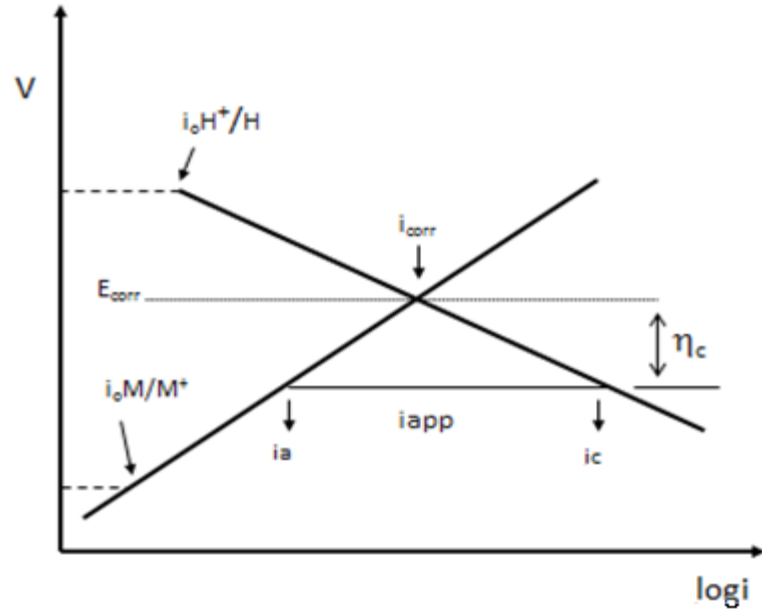


ulaşamaz. Metal yüzeyine sınırlı bir hızla ulaşan iyonlar yüzeyde devam eden reaksiyon hızını da sınırlamış olur. Böylece, metal yüzeyi ve çözelti arasındaki artmış olan iyonik konsantrasyon farkından dolayı konsantrasyon polarizasyonu doğmuş olur. Böyle bir durumda belirli bir miktardaki potansiyel artışına karşılık akımda bir değişiklik olmaz. Dolayısıyla, sabit kalan ‘sınırlayıcı akım’ meydana gelmiş olur. Sınırlayıcı akım yoğunluğu, elektrolit içinde reaksiyona katılan iyonların difüzyonunun sınırlayıcı etkisine bağlı olarak, belirli bir metal-elektrolit reaksiyonu için mümkün olan en yüksek akım yoğunluğudur. Bu nedenle, sınırlayıcı akım yoğunluğuna bağlı olan reaksiyon hızı daima sabit kalır [31].

Sınırlayıcı akım yoğunluğu konsantrasyon polarizasyonunu ilgilendiren önemli bir parametredir. Sınırlayıcı akım yoğunluğu, difüzyon sınır yüzeyinin kalınlığıyla ters orantılıdır [32].

$$i_L = \frac{D.n.F.C_B}{x} \quad (2.28)$$

Katodik reaksiyon prosesleri için konsantrasyon polarizasyonu Eşitlik (2.28)’de gösterilmektedir. Eşitlik (2.28)’de ‘ $D$ ’ ile gösterilen ifade difüzyon katsayısı, ‘ $C_B$ ’ yığın çözeltideki reaksiyona giren iyonların konsantrasyonu, ‘ $x$ ’ ise difüzyon sınır tabakasının kalınlığıdır [10].



Şekil 2.4: Korozyona uğrayan bir elektrodun polarizasyonu.

$$\eta_c = 2,3 \cdot \frac{R.T}{n.F} \log\left(1 - \frac{i}{i_o}\right) \quad (2.29)$$

Eşitlik (2.29)'da verilen konsantrasyon polarizasyonu ifadesinde 'R' ile gösterilen sembol gaz sabitidir ve değeri 8,3143 J/molK'dir, 'T' sembolü Kelvin cinsinden sıcaklıktır. 'n' reaksiyon başına transfer edilen elektron sayısı, 'F' ise Faraday sabitidir ve değeri 96,500 coloumbs/mol'dür [33].

## 2.10 Korozyon Hızı Ölçüm Metotları

### 2.10.1 Ağırlık kaybı yöntemi

Korozif bir ortamda bulunan metalin kütledeki azalma ve birim yüzey alanı ölçülerek korozyon hızı doğrudan birim zamana düşen kalınlık kaybı olarak hesaplanır. Bunun için metalin içinde olduğu şartları en iyi yansıtan ortamlarda periyodik kütle ölçümü ile beraber yüzeyde oluşan korozyon ürünlerinin temizliği de yapılır. Bu yöntemin basitliği ve uygulama kolaylığına karşın deney sürelerinin uzun olması, özellikle korozyon hızının çok düşük ve üniform dağılım göstermediği hallerde güvenilir sonuç vermemesi tercih edilmemesini sağlar [34]. Şüphesiz, ortam şartları mükemmel simüle edildiğinde ve korozyonun üniform olduğu durumda en doğru ve temsil edici korozyon hızı bu yöntemle ölçülebilir.

### 2.10.2 Gaz ölçüm metodu

Korozyon süresince oluşan gaz ürünlerinin miktarı belirlenerek de tepkimeye giren madde miktarı dolayısıyla korozyon hızı bulunur. Örneğin, korozyon esnasında oluşan hidrojen gazı miktarı ölçülür. Önce oluşan gaz miktarına karşılık gelen akım hesaplanır. Akıma karşılık gelen hız aşağıda verilen akım-hız bağıntısından bulunur.



$$m = \frac{(I.t.a_i)}{n.F} \quad (2.31)$$

$$r = \frac{m}{(t.A)} \quad (2.32)$$

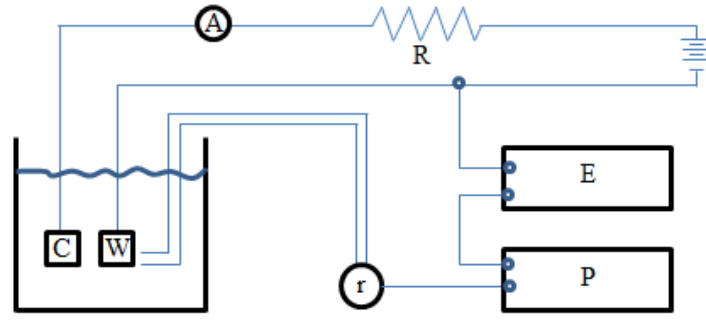
$$I = i.A \quad (2.33)$$

$$r = \frac{i.(a_i)}{n.F} \quad (2.34)$$

Eşitlik (2.34)'de akım yoğunluğu ' $i$ ' ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), ' $a_i$ ' atom ağırlığı (g/mol), ' $F$ ' Faraday sabiti (96,494 coulombs/mol) ve ' $n$ ' değerlik elektronların sayısıdır [33].

### 2.10.3 Polarizasyon – kırılma (Tafel Ekstrapolasyonu) yöntemi

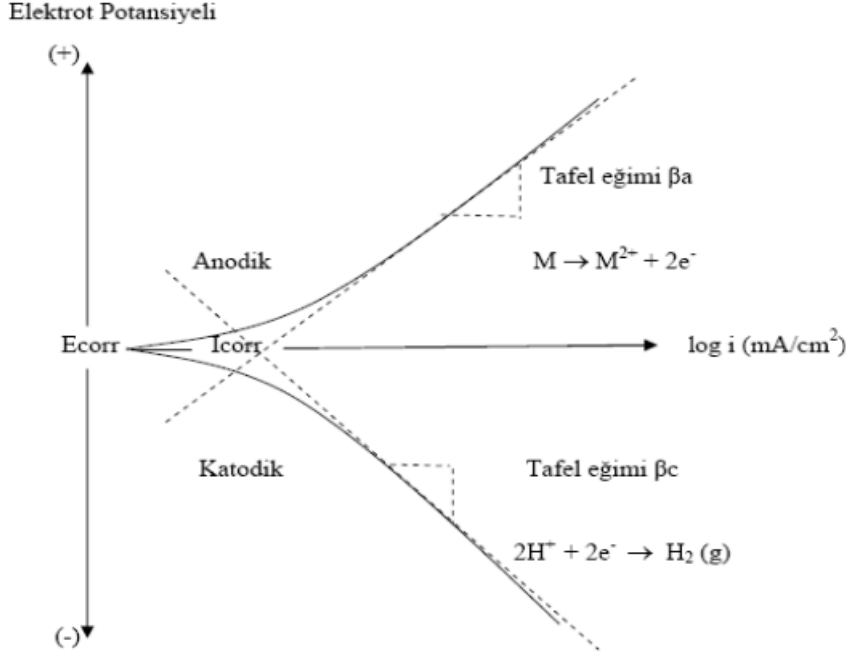
Bu yöntem Wagner ve Traud tarafından karma potansiyel teorisine dayanılarak ortaya konmuştur. Bu yöntemde anodik ve katodik polarizasyon eğrileri kullanılır. Elde edilme kolaylığı bakımından sadece katodik polarizasyon eğrisi de tercih edilebilir. Anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan devre Şekil 2.5'te gösterilmektedir.



- |                       |                    |
|-----------------------|--------------------|
| r : Referans elektrot | P : Potansiyometre |
| W : Çalışma elektrodu | E : Elektrometre   |
| C : Platin elektrot   |                    |

**Şekil 2.5:** Katodik polarizasyon eğrisinin oluşturulması için devre şeması.

Yardımcı elektrot platin ile hücreye akım uygulanır. Uygulanan akım yoğunluğu bir ampermetreden ölçülür. Bu akım altındaki metalin potansiyelindeki artış bir referans elektrodu yardımıyla voltmetreden ölçülür. Reosta yardımıyla elektroda uygulanan akım değiştirilir. Böylece değişik hücre akımlarına karşılık gelen metal yüzeyi potansiyelleri elde edilmiş olur ve buradan metalin istenen bölgedeki akım-potansiyel eğrileri çizilir. Örneğin oksijensiz bir asit çözeltisi içine daldırılan bir metalin katodik polarizasyon eğrisi Şekil 2.6'da görüldüğü gibi çizilir.



**Şekil 2.6:** Oksijensiz bir asit çözeltisine daldırılan bir metalin katodik ve anodik polarizasyon eğrileri.

Başlangıçta metala hiç akım uygulanmadığında okunan potansiyel değeri  $E_{\text{corr}}$  dur. Eğer uygulanan akımın logaritmasına karşı elektrodun ölçülen potansiyeli grafiğe geçirilirse yarı logaritmik polarizasyon eğrisi elde edilir.  $\eta - \log i$  eğrisi şeklinde görüldüğü üzere küçük akım yoğunluklarında lineer değildir. Bu bölge lineer olan Tafel Bölgesi'ne dahil değildir. Tafel bölgesinde uygulanan dış akım katodik akımın, redüksiyon ve oksidasyon reaksiyonlarına karşı gelen akımların farkına eşittir.

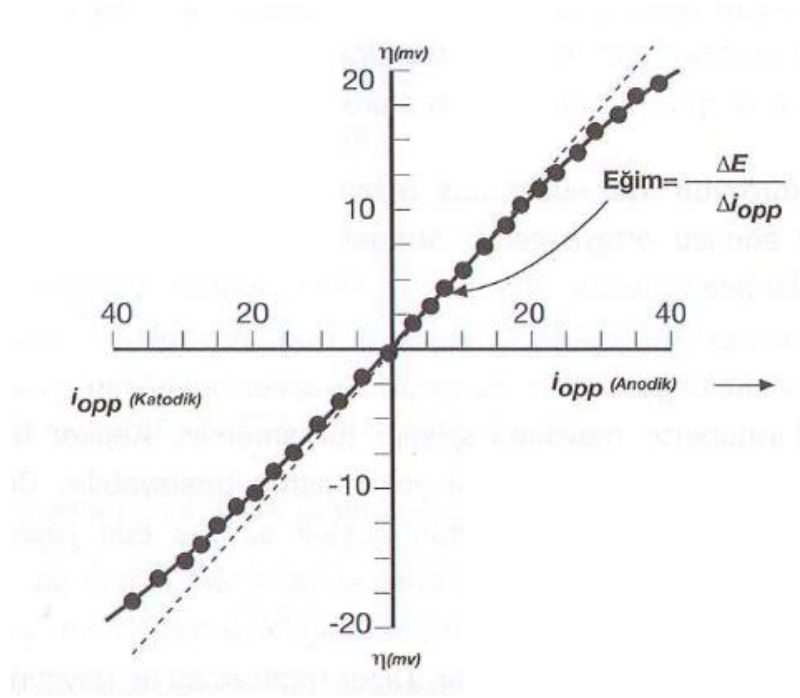
$$\dot{I}_{\text{katot}} = \dot{I}_{\text{redüksiyon}} - \dot{I}_{\text{oksidasyon}} \quad (2.35)$$

Eğer dışarıdan uygulanan katodik akım, metalin katodik akım değerine göre yüksek bir değere erişirse bu durumda anodik akımlar, katodik akım yanında ihmal edilir. Pratikte bu 50 mV'dur ama, daha yüksek polarizasyon değerlerinde gerçekleşir. Şekil 2.6'da metalin çözünmesi (anodik reaksiyon) ve hidrojen çıkışı (katodik reaksiyon) kesikli çizgilerle verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi yüksek katodik akım yoğunluğu durumunda lineer katodik ve anodik polarizasyon eğrileri birbirleriyle çakışır. Stern ve Geary bu lineer bölgelerin korozyon potansiyeli değerine ekstrapolasyon yapılarak korozyon hızının bulunacağını gösterir [35].

Korozyon potansiyelinde hidrojen üreme hızı, metal çözünme hızına eşit olur. Dolayısıyla bu noktaya karşı gelen akım yoğunluğu metalin korozyon hızı olarak kabul edilir. İdeal şartlarda bulunan sistemlerde ekstrapolasyon yöntemi ile bulunan korozyon hızı ağırlık kaybı yöntemi ile bulunan korozyon hızına eşit veya biraz yüksektir. Bu yöntemle korozyon hızı oldukça yüksek bir hızla ölçülür.

#### 2.10.4 Lineer polarizasyon (Polarizasyon - Direnç)

Korozyon hızını izlemeye kullanılan bu yöntemle korozyon hızı çok kısa bir sürede ölçülür. Yöntemin temeli, polarizasyon akım eğrilerinin elde edilmesi ve bunlardan faydalanarak korozyon akımının bulunmasına dayanır. Korozyon potansiyelinin  $\pm 1$  mV yakınında uygulanan düşük dış akımlar ile polarizasyonun lineer olarak değiştiği Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



**Şekil 2.7:** Polarizasyon direncini belirlemek amacıyla çizilen bir akım potansiyel eğrisi.

Bu grafikte potansiyel değerleri  $E_{corr}$ 'a göre aşırı gerilim olarak gösterilmiştir. Uygulanan dış akıma göre ( $\eta$ -  $i$ ) grafiği çizilir. İlk 20 mV'luk bölgede eğrinin durumu Şekil 2.7’de görülmektedir. Bu bölgedeki lineer kısmın eğimi, yani polarizasyon direnci ifadesi için Stern ve Geary aşağıda Eşitlik (2.36)'da verilen bağıntıyı geliştirmiştir.

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{2,3 \cdot i_{cor}} \quad (2.36)$$

$\beta_a$  : Anodik Tafel Sabiti (mV)

$\beta_c$  : Katodik Tafel Sabiti (mV)

$I_{cor}$  : Korozyon Akımı (mA)

$\Delta E/\Delta I$  : Polarizasyon Direnci (mV/mA)

Eğer  $\beta_a$ ,  $\beta_c$  değerleri bilinirse korozyon hızı Eşitlik (2.36)'dan hesaplanır. Buradan görüldüğü gibi polarizasyon direnci ile korozyon akımı ters orantılıdır. Bu yöntem, ağırlık kaybı yönteminin uygulanmasının mümkün olmadığı durumlarda kolaylıkla uygulanır.

### 2.10.5 Alternatif akım empedans ölçme yöntemi

Alternatif akım devrelerine karşı koyan direnç empedans olarak tanımlanır.

Alternatif akım empedans ölçme yöntemleri:

1. Potansiyostatik yöntem
2. Galvanostatik yöntem

#### 2.10.5.1 Potansiyostatik yöntem

Potansiyostatik yöntemde elektrot bir potansiyostat yardımı ile sabit bir potansiyelde belli bir süre tutularak, bu potansiyele karşılık gelen akım değerleri ölçülür. Potansiyeli yavaş yavaş değiştirerek, belli bir tarama hızında (örneğin 1 volt/saat) olacak şekilde akım ölçümü yapılarak polarizasyon eğrileri elde edilir.

#### 2.10.5.2 Galvanostatik yöntem

Bu yöntemde elektroda anodik veya katodik yönde sabit bir akım uygulanır ve bu akım altında elektrodun potansiyeli ölçülür. Uygulanan akım yoğunluğuna karşı ölçülen aşırı gerilimler grafiğe geçirilir. Galvanostatik yöntem biri üç elektrotlu, diğeri iki elektrotlu olmak üzere iki şekilde uygulanır.

## 2.11 Aralık Korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan çatlak, aralık veya cep gibi çözeltinin durgun halde kaldığı bölgelere oksijen ve iyon transferi zorlaşır. Bunun sonucu olarak bu bölgeler anot, aralığın çevresindeki metal yüzeyleri de katot olur. 2-3 mm büyüklüğündeki bir aralık bile hareketsiz ve düşük oksijenli bir bölge oluşturacağından aralık korozyonuna maruz kalır. Aralık korozyonunda çözünmenin gerçekleştiği tercihli anodik bölge küçük bir yüzey alanına sahipken, katodik bölge çok daha büyük bir yüzey alanına sahiptir. Anodik ve katodik bölgelerin büyüklükleri arasındaki fark, anodik bölgedeki akım yoğunluğunun daha fazla olmasına neden olur (her anodik reaksiyona karşılık bir katodik reaksiyon olması temel şartından).

Söz konusu dar bölge içine dışardan yeni oksijen moleküllerinin taşınması son derece güçtür. Aralığın hemen dışında oksijen redüksiyon olayı normal hızı ile devam eder. Buna karşılık oksijen alamayan aralığın iç kısımlarında katodik reaksiyon hızı gittikçe azalır. Bu durumda aralık içinde yalnız metal oksidasyonu ve aralığın dışında da oksijen redüksiyonu meydana gelir. Bu reaksiyonlar sonucu aralık içinde  $Me^{n+}$  iyonları konsantrasyonu gittikçe artar. Bu pozitif yüklü iyonlar aralık içine dışardan negatif yüklü iyonlarının artarak difüzyonuna neden olur.

Çözeltilerde klor iyonlarının varlığı pasif filmi kırıcı ve lokalize korozyonu başlatıcı bir faktördür [36]. Artan klor konsantrasyonu malzemenin lokalize korozyona yatkınlığını artırır. Aynı değerlikli diğer anyonların çoğu inhibitör olarak dahi kullanılabilirken klor her zaman film kırılma potansiyellerini düşürerek aralık korozyonunu hızlandırır [37]. Aralık korozyonu, klor gibi hasar verici iyonların film üzerinde adsorplanması ile başlar [36]. Ardından, artan bir çözünme hızıyla film altındaki metale doğru yayılmaya başlar. Bu süreçte iyon ( $Cl^-$  vb.) filmi lokal olarak tahrip eder. Filmin tahribatı sonucu çözelti ile metal artık yüz yüzedir. Aralıktaki korozyon devam ederken metalin diğer bölgeleri pasif halini korumaktadır [38]. Korozyon olayı, aralıkların ağız kısımları demir hidroksit çökeltisi ile tıkanıncaya kadar (aralık içindeki çözeltide bulunan oksijen tükeninceye kadar) devam eder. Aralık dışındaki çözeltinin oksijen konsantrasyonu ne kadar fazla ise, aralık içindeki korozyon hızı da o derece yüksek olur. Aralığın dış kısımları katot olacağından, aralık çevresinde hiç bir korozyon gözlenmez. Korozyon yalnız aralık içinde gelişir.

Her metal-çevre çifti arasında ortaya çıkan aralık korozyonu farklıdır. Metalin kritik aralık korozyonu başlangıç potansiyeli sıcaklığın ve iyonik konsantrasyonun bir fonksiyonudur [39]. Korozyon başlangıcı ve gelişimi ayrıca pasif filmin özelliklerine ve metalin kristal yapısı ve metalürjik geçmişine de bağlıdır.



**Şekil 2.8:** Malzeme yüzeyindeki aralık korozyonu görüntüsü.

Aralık korozyonu görünmeyen bölgelerde hasara yol açtığından mühendislik yapıları için oldukça tehlikeli bir korozyon tipidir. Bu nedenle 316L paslanmaz çeliğinden imal edilen yapılarının aralık korozyonu ciddi pratikler gerektiren bir çalışma konusudur [10, 40].

Agresif olmayan iyonlar pasivasyon proseslerinde önemli bir rol oynar. Sülfat, kromat, bikarbonat, fosfat gibi anyonlar paslanmaz çeliğin klorlu çözeltideki aralık korozyonunu önleyen veya yavaşlatan inhibitörlerdir [41,43]. Aralık korozyonundan korunma mekanizması daha koruyucu bir film oluşturabilmek için alaşım elementlerini ayarlanması ve metalin kullanımı sırasında çözelti içindeki aktif iyonların kontrolüyle ilgilidir [43].

Aralık korozyonu yalnız klorürlü ortamlarda değil, daha az şiddetli olarak bütün sulu çözeltiler içinde de meydana gelir. Ancak klorür bulunmayan ortamlarda korozyonun etkisi çok uzun süre sonra, örneğin bir yıl içinde dahi ortaya çıkabilir. Pasiflenme özelliği olan veya hidroksit halinde çökelebilen metal ve alaşımlar aralık korozyonuna daha duyarlıdır.





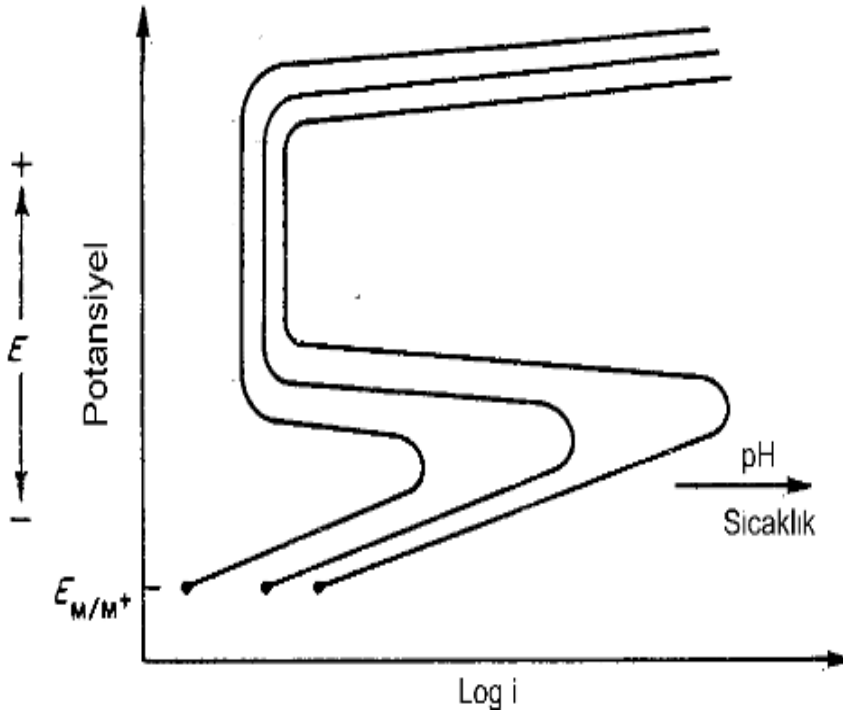
Lokelize ve rastgele oluşum, ayrıca korozyon başlangıcı için geçen surenin uzun olması nedeniyle aralık korozyonuna karşı direncin test edilmesi genellikle zordur. Ktle kaybı metodu aralık korozyonu için kullanışlı değildir, çünkü ktle kaybı llebiyecek kadar fazla değildir. Bu tip bir korozyon için dayanıklılık kaybı testi de yetersizdir. En iyi yöntem malzemenin uygun bir miktarını (rneğin birkaç  $\text{cm}^2$ ) yeterli bir zaman suresince kullanılacak ortama maruz bırakmaktır.

### 2.11.3 Aralık korozyonunun önlenmesi

300 serisi paslanmaz çeliklerin aralık korozyonunda etkili olan birçok çeşitli çevresel faktör vardır [40,42]. Klor iyonları konsantrasyonunun artması, sıcaklık artışı ve pH'ın yükselmesi ve aralık üzerindeki baskı aralık korozyonu potansiyelini arttırır.

#### 2.11.3.1 pH ve sıcaklık artışı

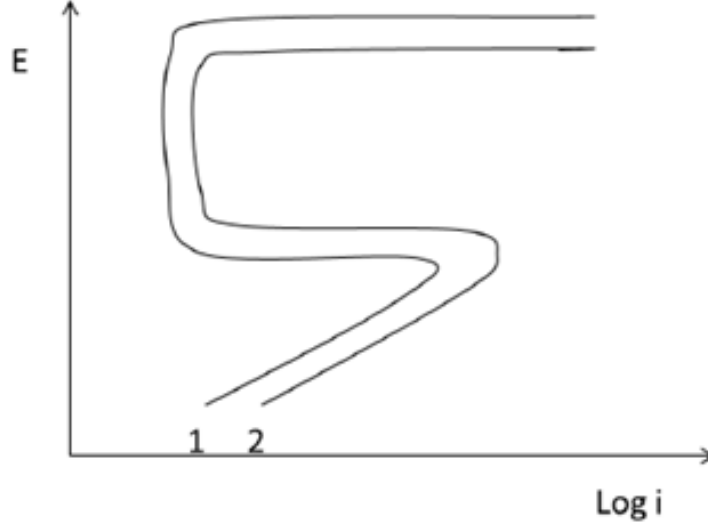
şekil 2.10'daki 1 numaralı eğri en düşük pH ve sıcaklık değerinde, 3 numaralı eğri ise en yüksek pH ve sıcaklık değerinde elde edilir.



**şekil 2.10:** Hidrojen iyonu derişimi ve sıcaklık artışının aralık başlangıç potansiyeli ve kritik korozyon akım yoğunluğu üzerindeki etkisi.

### 2.11.3.2 Cl<sup>-</sup> konsantrasyonu artışı

Şekil 2.11'deki 1 numaralı eğri düşük klor konsantrasyonunda, 2 numaralı eğri ise yüksek klor konsantrasyonunda elde edilir.



**Şekil 2.11:** Klor iyonu konsantrasyonunun aralık başlangıç potansiyeli ve kritik korozyon akım yoğunluğu üzerindeki etkisi.

Yüksek anodik çözünme hızı için aralıklarda klor iyonlarının baskın anyon olması gerektiği anlaşılır. Paslanmaz çeliğin aralık korozyonunun önlenmesinde, sıcaklığı düşürmenin ve inhibitör konsantrasyonunu arttırmanın önemli bir etkisi vardır [45].

Korozyon testlerinde aralık korozyonuna eğilim gösteren malzemeler riskli tesislerin ve ekipmanların yapımında kullanılmamalıdır. Aralık korozyonuna karşı diğerlerine göre daha dayanıklı olan 304 veya 316L paslanmaz çelik gibi malzemeler kullanılmalıdır. Bu tip malzemelere eklenen Mo elementi daha kararlı ve daha koruyucu bir pasif film oluşturarak aralık korozyonuna karşı direnci çok büyük bir ölçüde arttırır [36].

Aralık korozyonundan korunma metotları hem ortamın agresivitesini azaltıcı hem de malzemenin direncini arttırıcı yöntemleri kapsar. Çözeltinin agresivitesinin düşürülmesi klor konsantrasyonunun, asitlik ve sıcaklık parametrelerinin ayrı ayrı veya birlikte azaltılmasıyla sağlanır.

İmalat hatalarından dolayı oluşabilecek korozyondan kaçınmak için civata ve perçin yerine kaynak tercih edilmelidir. Birleşme yerleri kaynak veya lehim yapılarak kapatılmalıdır. Teflon gibi absorblanma özelliği olmayan rijit jontalar kullanılmalı ve

uzun süre üretime ara verilecekse ıslak jonta gibi malzemeler alınmalı ve mümkünse homojen bir ortam sağlanmalıdır. Tahta, plastik gibi ıslak kalabilen maddelerin metal ile teması önlenmelidir.

Çözeltide askıda kalan katı maddeler filtreleme ve çöktürme yöntemi ile uzaklaştırılarak birikinti oluşumu en aza indirilmelidir. Ekipmanlar tam drenaj sağlanacak şekilde dizayn edilmeli ve çözelti ekipmanlardan uzaklaştırıldığında ekipman içinde kalıntı kalmaması sağlanmalıdır.

Katodik koruma deniz suyu uygulamalarında aralık korozyonunu durdurur. İnhibitörler de aralık korozyonunu önlemede yardımcı olur, ancak dikkatli kullanılmalıdır. Çünkü uygun olmayan inhibitör kullanımı malzemede hasarların oluşmasına neden olur [10].

## **2.12 İnhibitörler**

Metal ve alaşımları korozyona karşı koruma yöntemlerinden biri de inhibitör kullanımıdır. İnhibitörler, korozif etkiyi azaltmak veya önlemek için ortama katılan maddelerdir [46]. Yavaşlatıcı bir katalizör olan inhibitörler, az fakat kritik bir miktarda kullanıldıklarında ortamın korozivitesini düşürür.

Korozyon reaksiyonları üzerine negatif katalizör olarak etki eden inhibitörlerin korozyon hızını azaltıcı etkisi çeşitli şekillerde gerçekleşir. Bazı durumlarda korozyon ortamda bulunan korozyon yapıcı bileşenin, örneğin oksijenin inhibitör tarafından kimyasal olarak bağlanması ile önlenir. İnhibitörler kimi zaman da metal yüzeyinde ince bir film oluşturarak, metal ile çevresi arasındaki reaksiyon hızını yavaşlatır. Böyle bir yüzey filmini elde etmek için gerekli minimum inhibitör konsantrasyonu önceden belirlenmelidir. İyi bir sirkülasyon ve çözeltideki durgun alanlarda akışın sağlanması inhibitörün etkinliğinin sağlanması için önemlidir. Farklı inhibitörler, örneğin anodik ve katodik reaksiyonları bastırıcı inhibitörler veya pasif film yapıcı ve scavenger olarak çalışanlar birlikte daha iyi bir koruma sağlayabilir. Bu nedenle ticari formülasyonlarda genellikle inhibitörlerin karışımı tercih edilir. Sistemin iki veya daha fazla metal çeşidi içerdiği durumlarda özel hazırlanmış inhibitör karışımları kullanılır.

Her metalin elektronik yapısı farklı olduğundan inhibitörle etkileşimi farklıdır. Etkileşme farklılıkları inhibitör etkinliklerinin de farklı olmasına neden olur.

Herhangi bir inhibitör bazı metaller üzerine tamamen inhibitör etkisi gösterirken bir başka metal için aşındırıcı, tehlikeli bir iyon olur. Bu yüzden inhibitör uygulamalarında başarılı olabilmek için bazı ilkelere dikkat etmek gerekir. İnhibitör az miktarda kullanıldığından ekonomiktir ve bu nedenle yüksek bir verim elde etmek için en elverişli koşulların sağlanması gerekir. İnhibitör seçimi ve etkinliğinin belirlenmesinde metalin ve inhibitörün doğası, sistem dizaynı, ortam koşulları, sıcaklığın etkisi ve inhibitör miktarı dikkate alınmalıdır [47].

Özellikle radyatörlerde, soğutma sularında, betonlarda, çeşitli rafineri birimlerinde ve pikling çözeltileri gibi kapalı sistemlerde inhibitör kullanımı en uygun yöntem haline gelmiştir. Birçok halde korozyona karşı dayanıklı fakat pahalı olan metal yerine, inhibitör kullanarak daha ucuz bir metalin kullanılması mümkün olur.

İçme suyu borularında ve soğutma suyu sistemlerindeki demir ve çeliğin korozyonunun önlenmesi için silikatlar kullanılır [48]. Davies ve diğ. bikarbonatlı çözeltilerin demirin korozyonu ve pasivasyonu üzerindeki etkisini incelemiştir [49]. Benzer inhibitörler klorlu ve klorsuz alkalın ortamlarda çeliğin korozyon hızını düşürür ve  $FeCO_3$  film oluşumunu artırır [50,51]. Çözeltide birden fazla inhibitör kullanılması tek bir inhibitör kullanılmasına nazaran daha etkili olur [52,53].

Birçok inhibitör tipi ve kompozisyonu bulunur. İnhibitörlerin çoğu deneysel çalışmalarla geliştirilse de çok sayıda doğal inhibitör de mevcuttur. İnhibitörler çalışma mekanizmalarına ve bileşimlerine göre sınıflandırılır.

### **2.12.1 Anodik inhibitörler**

Genel olarak anodik inhibitörler anyonlardır. Anyonlar anot bölgelerine doğru geç ederler, çoğu kez oksijenin de etkisiyle metali pasifleştirirler. Anodik inhibitörlere kromat, nitrit, nitrat, fosfat ve molibdat örnek verilebilir. Yükseltgeyici olmayan inhibitörler ancak çözülmüş oksijenin katkısıyla etkin olur [46].

Anodik inhibitörler çok geniş bir çapta kullanılsa da, istenmeyen bazı özelliklere de sahiptir. İnhibitör miktarı yeterli olmadığı ya da giderek azaldığı zaman tüm anot yüzeyinin örtülemediği durumlar doğar. Bunun sonucu olarak küçük anot ve büyük katot çifti durumu ortaya çıkar. Çok tehlikeli olan bu durumda aralık korozyonu gözlenir. Bu nedenle anodik inhibitörlere çoğu kez “tehlikeli inhibitörler” denir.

### 2.12.2 Katodik inhibitörler

Asitli ortamlardaki hidrojen indirgenmesi ve nötr ya da yaklaşık nötr ortamlardaki oksijen indirgenmesi gibi tepkimeler üzerine etkiyerek korozyon hızını yavaşlatan inhibitörlere katodik inhibitörler denir. Genel olarak bu inhibitörler katyoniktir ve katot bölgelerine göç eder. Kimyasal veya elektrokimyasal olarak çökelir ve yüzeyi yalıtır. Bir örnek olarak asitli çözeltide demirin çözünmesini engelleyen  $As^{3+}$  ve  $Sb^{3+}$  iyonları verilebilir. Bu iyonlar hidrojenin açığa çıkma tepkimesini engeller, böylece asitli çözeltilerde etkindir, ama katodik indirgenmeyi denetleyen tepkime oksijenin indirgenmesi gibi başka bir tepkimeyse etkinliğini kaybeder.

Diğer bir örnek ise sert sularda bulunan kalsiyum hidrokarbonat ve özel olarak eklenen magnezyum, manganez, nikel ve çinko tuzları tarafından sağlanan korumadır. Bu maddeler katodik tepkime ürünü olan bazla birleşerek zor çözünen bileşiklere dönüşür [ $CaCO_3$  ve  $Zn(OH)_2$  gibi] ve böylece katodik bölgelerde koruyucu bir film oluşturarak indirgenme tepkimesini yürüten oksijenin metal yüzeyine erişmesini engeller.

Katodik inhibitörler aralık korozyonu gibi bölgesel korozyona neden olmadıkları ve böylece korozyonu artırmadıkları için güvenli inhibitörlerdir. Ortamda az veya çok miktarda bulunmaları bir tehlike oluşturmaz. Bu inhibitörlerin metali korozyona karşı korumada anodik inhibitörlerden daha az etkin oldukları bilindiği halde, korozyonu artırma tehlikesi göstermediklerinden pratikte yaygın olarak kullanılır.

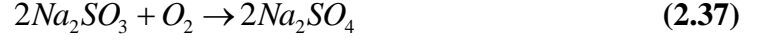
### 2.12.3 Adsorpsiyon inhibitörleri

Bu inhibitörler en geniş sınıfı oluşturur ve genel olarak organik bileşiklerdir. Metal yüzeyinde adsorplanarak metalin çözünme ve metal yüzeyinde indirgenme tepkimelerini azaltır. Bu tip inhibitörler metalin bütün yüzeyinde adsorplandıklarından genel olarak iki etkiye birden sahiptir, yani hem anodik hem de katodik reaksiyonları engeller. Ama bu etkiler çoğu kez aynı oranda değildir. Bu inhibitörler üç grupta toplanır:

- i. Organik nitrit ve aminler gibi azot içeren bileşikler,
- ii.  $HS^-$  ya da  $S^{2-}$  ya da halkada kükürt içeren bileşikler,
- iii. Hem kükürt hem azot içerenler, özellikle tiyokarbamidler.

#### 2.12.4 Korozif tüketiciler

Korozif tüketiciler (Scavenger inhibitörleri) çözeltideki korozif maddeyi harcar. Bu tip inhibitörlere sulu çözeltide çözünmüş oksijeni indirgenme tepkimesiyle [Eşitlik (2.37) - Eşitlik (2.38)] harcayan sodyum sülfid ve hidrazin örnek olarak verilebilir.



Bu tip inhibitörler korozyonda katodik tepkimeyi denetlediği durumda çok etkindir. Ama kuvvetli asidik çözeltilerde etkin değildir. Kapalı devre çalışan kazan sularında genel olarak hidrazin kullanılır.

#### 2.12.5 Karma inhibitörler

Katodik ve anodik tepkimeler üzerine birlikte etkiyen maddelerdir. Bu tür inhibitörlerin adsorplanarak aktif yüzeyi kapatmaları dışında oksitleyici bileşenleri de vardır. Çoğu kez anodik ve katodik inhibitörlerin karışımı olarak hazırlanan karma inhibitörler, son yıllarda daha da geliştirilmiş, her iki etkiyi de gösteren anyon ve katyonlardan yeni maddeler türetilerek kullanılmaya başlanmıştır.

Son geliştirilen tipteki inhibitörlere, büyük organik katyonlu nitritler örnek verilebilir. Kullanılan karışımlara ise nitrit + benzoat (otomobil radyatörlerinde) ve kromat + ortofosfat (tuzlu sularda) karışımları örnektir. Polifosfat + kromat karışımları da hem anodik hem de katodik etkili karma inhibitörlerdir.

#### 2.12.6 Buhar fazı inhibitörleri

Atmosferik korozyona karşı oda, kutu ve ambalaj gibi kapalı ortamlar içinde kullanılır. Bu tip inhibitörler çok yüksek buhar basıncına sahiptir. Buhar fazından süblümleşme ve yoğunlaşma ile metal yüzeyine geçer. Bu inhibitörler, buhar basınçları yüksek olan alifatik ve siklik aminler ve nitritlerdir. Bu tür inhibitörlerin koruma etkisi hem anodik ve hem de katodik tepkime hızlarını yavaşlatma yolu iledir. Anodik reaksiyona etkisi çoğunlukla yüzeyi pasiflendirmesidir.

#### 2.12.7 Yağda çözünen inhibitörler

Mekanik sürtünme ve yıpranmaya karşı kullanılan yağ ya da gres içine inhibitör eklenerek metal yüzeylerin korozyondan da korunması sağlanır. Bu uygulamanın

başlıca rneği korozyon önleyici motor yağlarıdır. Hidrolik motor yağları ve şasi yağı içine eklenen bu maddeler pas giderici olarak bilinir.

Yağ içine eklenen inhibitör oksitleyici (pasifleştirici) ya da adsorpsiyon inhibitörü olabileceği gibi çift etkili de olabilir. Yağlar içinde kullanılacak oksitleyici inhibitörlere örnek olarak sodyum nitrit ve lityum nitrit verilebilir. Yağlar içinde çözünen inhibitörlerin çoğu organik azot ve sülfür bileşikleri gibi adsorpsiyon inhibitörleridir. Saf halde ya da bunların tuzları halinde kullanılır. Yağda znen inhibitörlerin en önemlileri, petrolün slfonatlandırılmasından elde edilen slfonatlardır.



### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1 Sarf Malzemeler

##### 3.1.1 AISI 316L paslanmaz çelik

Bu proje kapsamında kullanılan AISI (American Iron and Steel Institute) 316L paslanmaz çeliği lama formunda temin edildi. Test numuneleri yağ soğutma sistemi kullanılarak, çeliğin orijinal ısısı bozulmadan Şekil 3.7’de gösterilen boyutlarda ASTM G5 kriterlerine uygun olarak kesildi. 316L paslanmaz çeliğinin genel özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

**Çizelge 3.1:** AISI 316L paslanmaz çeliğinin temel özellikleri.

ASTM Standardı	316L
EN (European Standard) Standardı	1.4404
UNS (Unified Numbering System) Standardı	S31603
Sınıfı	Ostenitik
% 0,2 Akma Mukavemeti (MPa)	En az 200 (tavlanmış), 450’ye kadar (soğuk haddelenmiş)
Çekme Mukavemeti (MPa)	500 (tavlanmış), 600 (soğuk haddelenmiş)
Sertlik, Rockwell (HRB)	79 - 95
Tavlama Sıcaklığı (°C)	1030 - 1100
Sıcak Şekil Verme Sıcaklığı (°C)	1150 - 850
Soğuk Şekil Verme Özelliği	Çok iyi
Talaşlı İmalat Özelliği	Uygun Takım ve soğutma ile
Kaynak Kabiliyeti	Gaz eritme hariç çok iyi
Korozyon Dayanımı	Molibden katkısı ile korozyona karşı direnci geliştirilmiştir. Ilık ve Klorür içeren ortamlarda çukurcuk ve aralık korozyonu görülür. Taneler arası korozyon hassasiyeti oluşmaz.
Yüksek Sıcaklıkta	Molibden ilavesi, yüksek sıcaklık dayanımını da artırır.

### 3.1.1.1 AISI 316L paslanmaz çeliğinin kimyasal bileşimi

Bu çalışmada kullanılan AISI 316L paslanmaz çelik tuzlu ve asitli ortamlar için uygundur. Genel olarak ısı değiştiricilerde, buhar kazanlarında, laboratuvar tezgâh ve ekipmanlarında, tıbbi cihazlarda, mimari yapıların dış cephelerinde, tekne ve gemi bağlantı elemanlarında, kimyasal taşıma konteynırlarında vb. alanlarda kullanılmaktadır. Çeliğın kimyasal bileşimi Çizelge 3.2’de verilmiştir.

**Çizelge 3.2:** AISI 316L paslanmaz çeliğinin kimyasal bileşimi.

Bileşim	Miktar (w %)
C	0,017
Mn	1,33
P	0,028
S	0,025
Si	0,39
Cr	16,75
Ni	10,05
Mo	2,03
N	0,039
Fe	69,341

### 3.1.2 Test çözeltileri

Deneyisel çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlanan test çözeltilerinin deney numarası, numune kodu, bileşimi ve pH değeri Çizelge 3.3’te verilmiştir.

**Çizelge 3.3:** Test çözeltilerinin bileşimi.

Deney No	Numune Kodu	NaCl (mol/L)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mol/L)	NaNO <sub>3</sub> (mol/L)	pH Değerleri
1	617b	2,0	-	-	5-6
2	611	1,5	0,5	-	5-6
3	612b	1,0	1,0	-	5-6
4	612a	0,5	1,5	-	5-6
5	614a	-	2,0	-	5-6
6	618a	1,5	-	0,5	5-6
7	618b	1,0	-	1,0	5-6
8	619b	0,5	-	1,5	5-6
9	619a	-	-	2,0	5-6

### 3.2 Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç ve Gereçler

1 adet VersaStat4 marka potansiyostat/galvanostat (Princeton Applied Research Co.)

1 adet Windows 2007 donanımlı modern PC

1 adet Nebatherm marka sıcaklık kontrollü ısıtıcı ( $\pm 1$  °C) ve ısıl çift

1 adet yüksek saflıkta azot içeren regülatörlü sanayi tipi tüp

1 adet Mitutoyo marka 0,01 mm hassasiyetli kumpas

1 adet Sartorius marka hassas elektronik terazi

1 adet Uni-T marka potansiyometre

1 adet 1000 mL'lik balon joje

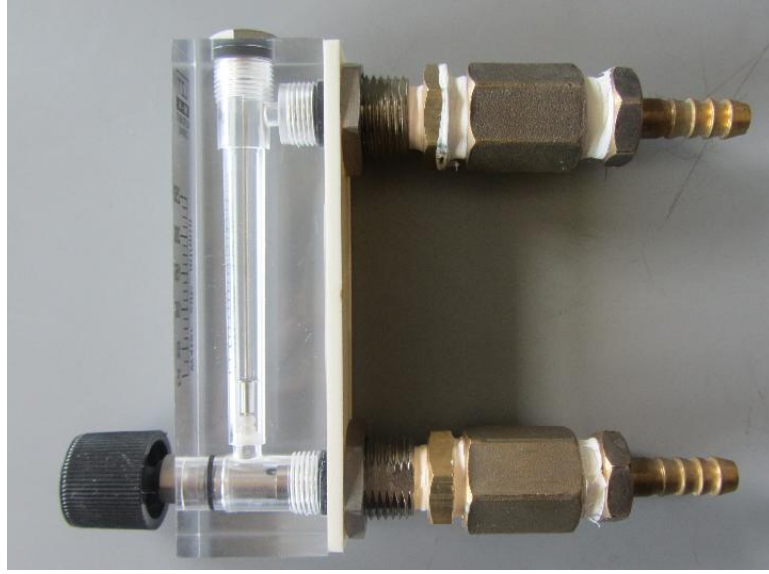
1 adet 1000 mL'lik beher

1 adet 500 mL'lik erlen mayer



**Şekil 3.1:** Çalışmada kullanılan elektrokimyasal korozyon hücresi ve diğer ekipmanlar.

- [1] 1 adet 5 boyunlu ASTM G5 elektrokimyasal korozyon hücresi
- [2] 1 adet Annihilin tipi yoğuşturucu
- [3] 1 adet 200 mL/dakika azot akış metre



**Şekil 3.2:** Akış metre (flowmeter).

- [4] 1 adet purge tüpü ve 1 adet 14 cm<sup>2</sup> yüzey alanlı platin elektrot



**Şekil 3.3:** Purge tüpü ve 14 cm<sup>2</sup> yüzey alanlı platin elektrot.

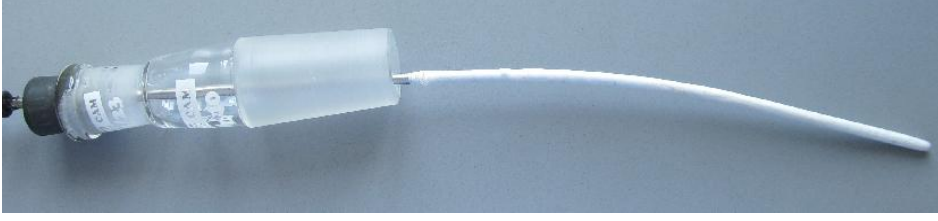
- [5] 1 adet standart kalomel elektrot (Hg/HgCl<sub>2</sub>)



**Şekil 3.4:** Standart kalomel elektrot (Hg/HgCl<sub>2</sub>).

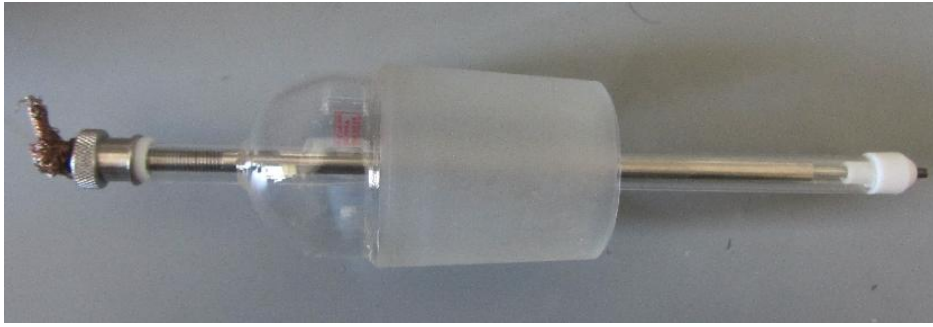
- [6] 1 adet luggin kapiler cam boru

[7] 1 adet termometre



**Şekil 3.5:** Termometre.

[8] 1 adet ASTM G5 numune tutucu



**Şekil 3.6:** ASTM G5 numune tutucu.

[9] 1 adet cam tüp

[10], [11] 2 adet 3 çeneli kısıkaç

[12], [13] 2 adet iki çeneli kısıkaç

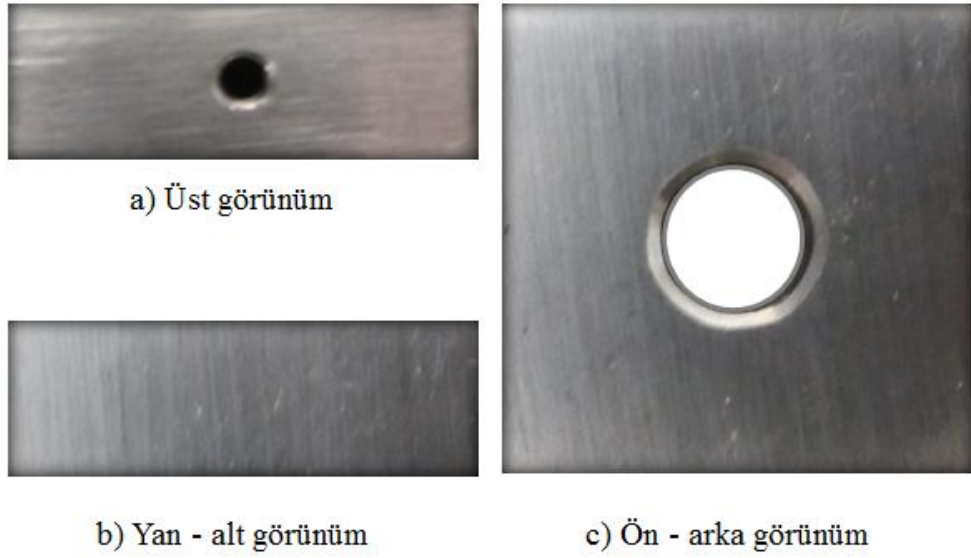
### 3.3 Deneysel Yöntem

#### 3.3.1 Çözeltinin hazırlanması

Çizelge 3.3'te belirlenen miktarlardaki kimyasal madde hassas terazide 1/1000 g tamlıkta tartıldı ve 1000 mL'lik erlen mayere alındı. Daha sonra üzerine bir miktar distile-deiyonize su ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla çözeltinin homojen olarak çözünmesi sağlandı. Karıştırma işlemi bittikten sonra çözelti 1000 mL'lik balon jöjeye alındı ve yine üzerine distile-deiyonize su ilave edilerek 1000 mL'ye tamamlandı. Balon jöje 15-20 dakika boyunca çalkanarak kimyasal maddelerin tamamen çözünmesi sağlandı. Hazırlanan çözeltiden 900 mL test hücreğine alınıp azot gazı ile 100 mL/dakika akış hızıyla 60 dakika boyunca şartlandırıldı.

### 3.3.2 316L paslanmaz çelik numunenin hazırlanması

Çizelge 3.2’de kimyasal bileşimi verilen AISI 316L paslanmaz çelik 20 x 20 mm<sup>2</sup> kesitinde lama formunda temin edildi. AISI G5 standart tekniklerine uygun olarak 8,5 mm boyunda kesilerek 20 mm x 20 mm x 8,5 mm ebatlarında dikdörtgen prizmalar elde edildi. Yine aynı standartlarda numune tutucusuna uyacak şekilde UNC 3/45 kılavuzuyla bir yüzeyinden kılavuzlandı. Daha sonra aralık formlarına ve titanyum civatanın montajına izin verecek şekilde numunenin orta kısmına 6 mm çapında delik açıldı.



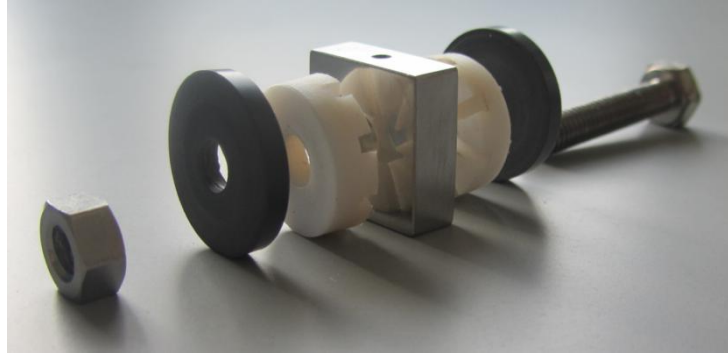
**Şekil 3.7:** Potansiyodinamik polarizasyon testleri yapılacak AISI 316L paslanmaz çelik numunelerden bir örnek:

a) Üst görünüm b) Ön-arka görünüm c) Yan-alt görünüm

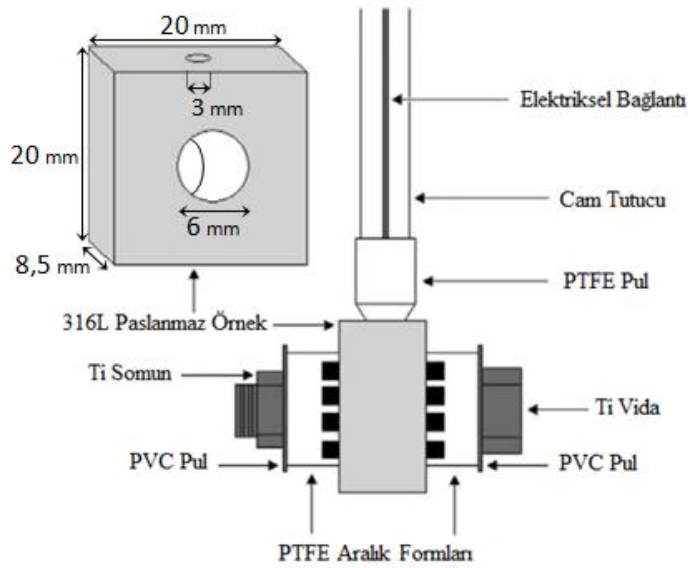
Bütün testlerde yeni bir numune ASTM G5 standartlarında belirtildiği gibi sıra ile 200, 400, 600 grit emery kağıtları ile ıslak olarak zımparalandı. Numune yüzeyi yağ ve yabancı maddelerden arıtılmak için sıra ile alkol, aseton ve saf su ile yıkandı. Her bir numune yüzeyinin aynı kalitede hazırlanmasına özen gösterildi.

### 3.3.3 Aralık formlarını oluşturacak numune grubunun montajı ve sıkıştırma miktarı (Tork)

Aralık korozyonu ölçümlerinin ve gözlemlerinin yapılmasına imkân verecek şekilde tasarlanan PTFE formları, sıkıştırma desteği için PVC pulları ile Titanyum civata – somun seti hazırlandı.



a) Demonte görünüm



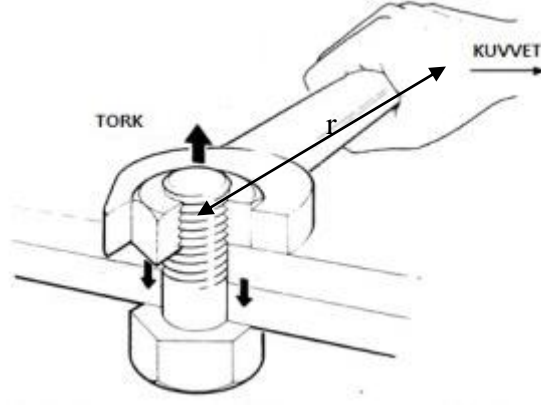
b) Monte edilmiş görünüm

**Şekil 3.8:** Aralık formlarını oluşturacak numune grubu

a) Demonte görünüm b) Monte edilmiş görünüm

Hazırlanan bu parçalar (Titanyum, PVC ve PTFE) ile ASTM G5 standartlarına uygun şekilde hazırlanan 316L paslanmaz çelik numunenin birleştirilmesi esnasında sıkıştırma miktarı ( $\tau$ : tork) tüm deneylerde aynı tutuldu.





**Şekil 3.9:** Sıkıştırma miktarı ( $\tau$ )

Uygulanacak tork değerinin tayini için öncelikle uygulanan kuvvet (F) Eşitlik (3.1) ile belirlenir. Bunun için sıkıştırma işlemi sırasında kullanılan anahtarın bir ucuna serbest uzunluğu ölçülmüş (X) olan çelik bir yay takıldı ve sıkıştırma işlemi yayın diğer ucundan elle (anahtar doğrultusuna dik olarak) çekilerek yapıldı. Şelik 3.10'da görüldüğü gibi belirlenmiş sıkıştırma miktarına ulaşıncaya yayın son uzunluğu ölçüldü (Y) ve kaydedildi. Daha sonra çelik yayda meydana gelen bu uzamaya sebep olan kuvvetin tayini için başka bir düzenek kuruldu. Bu düzende aynı yay bir ucundan asılarak diğer ucuna içine su doldurulacak bir şişe takıldı. Çelik yayın uzama miktarı sıkıştırma işlemi esnasında ulaşılan miktara gelene dek şişeye su ilave edildi Şekil 3.11. Çelik yay istenen uzunluğa geldiğinde yayın diğer ucundaki su dolu şişe sökülerek hassas terazide tartıldı ve bu kütle verisi kaydedildi. Teraziden alınan veri ile yer çekimi ivmesi çarpılarak çelik yaya uygulanan kuvvet yani sıkıştırma işlemi esnasında uygulanan kuvvet (F) bulunmuş oldu. Bu F kuvveti ile anahtarın boyu (r) çarpılarak Tork miktarı ( $\tau$ ) hesaplandı Eşitlik (3.2).

$$F = m \cdot a \quad (3.1)$$

$$F = 0,49917kg \cdot 9,8m / s^2$$

$$F = 4,89N$$

$$\tau = F \cdot r \quad (3.2)$$

$$\tau = 4,89N \cdot 0,1029m$$

$$\tau = 0,5093Nm$$



Şekil 3.10: Örneği belirlenmiş Tork altında sıkıştırmak için kullanılan yaylı düzenek

1.



Şekil 3.11: Örneği belirlenmiş Tork altında sıkıştırmak için kullanılan yaylı düzenek

2.

### 3.3.4 Deney Düzenneğinin Hazırlanması

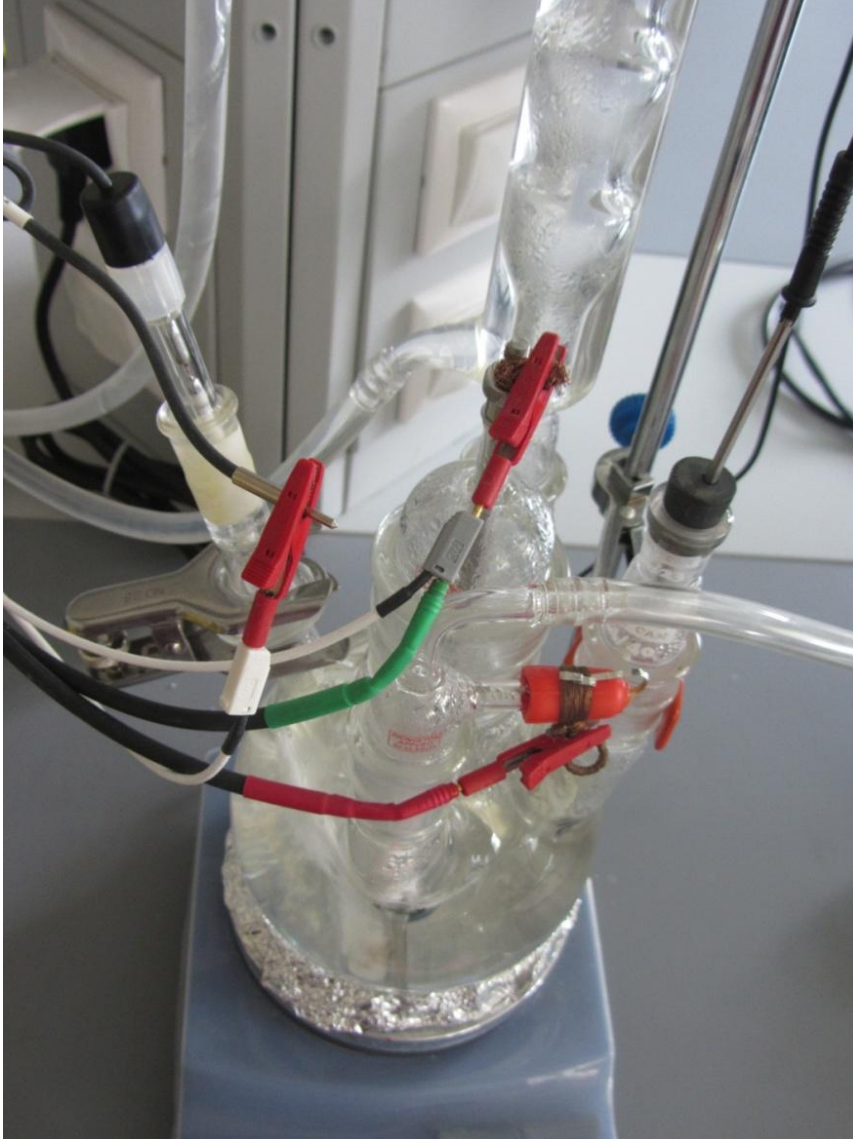
Deney düzeneği, deney hücresi ve tüm hücre elemanları Şekil 3.12’de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.



**Şekil 3.12:** Çalışmada kullanılan elektrokimyasal reaksiyon hücresi, potansiyostat ve PC.

Sıcaklık kontrolörlü ısıtıcı üzerine Şekil 3.13’te görülen beş boyunlu 1000 mL’lik ASTM G5 elektrokimyasal korozyon hücresi üç çeneli kısıca ile sabitlendi. Kontrolöre bağlı ısıl çift tipi termometrenin, teflon bant ile yalıtılarak kaplanan kısmı çözelti içine daldırıldı. Hg/HgCl<sub>2</sub> referans elektrodu pastör pipet yardımıyla doymuş KCl çözeltisi içerisine hiçbir kabarcık oluşturmayacak şekilde yerleştirildi. Bu işlem her 4 testte bir tekrar edilerek elektrot çözeltisinin seyrelmesi önlendi. Termometre, platin elektrot, kalomel referans elektrot ve Annihilin yoğunlaştırucu elektrokimyasal korozyon hücresinin boyunlarına uygun adaptörlerle hücre sızdırmazlığını sağlayacak şekilde yerleştirildi. 10 mm çapında Tygon marka hortum ile yoğunlaştırucunun soğutma suyu bağlantısı ve azot gazının sisteme giriş ve çıkış bağlantıları yapıldı. Azot gazının elektrokimyasal korozyon hücresi içindeki akış hızı ASTM G5 standartlarında belirtildiği gibi 100 mL/dakika olarak belirlendi. Oksijen tuzağı olarak kullanılan azot gazının çıkış kapilerininin tuzak içerisindeki

yüksekliği ayarlanarak, luggin tüpü içinde hücreden daha yükseğe yerleştirilmiş referans elektrodu ile çözeltinin teması sağlandı. Hazırlanan çözeltinin 900 mL'si elektrokimyasal korozyon hücresi içine alındı. Çözeltinin azot gazıyla şartlandırılması sırasındaki hücre üzerindeki numunenin yerleştirileceği boyun uygun bir cam kapak ile kapatıldı. Isıtıcının sıcaklığı 75 °C'ye set edilerek çözelti ısıtılmaya başlandı. Set edilen sıcaklığa yaklaşık 35 dakikada ulaşıldı ve sıcaklığın tamlığı test boyunca  $\pm 1$  °C olarak kaydedildi.



**şekil 3.13:** alışmada kullanılan elektrokimyasal korozyon hücresinin hücre elemanları ile elektriksel bağlantısı.

### 3.3.5 Tekrarlanabilirlik Testi

Bütün testler VersaStat4 markalı potansiyostat/galvanostat ile yapıldı. Önce testlerin tekrarlanabilirliğinden emin olmak amacıyla ASTM G5 standartları takip edilerek 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içindeki AISI 430 paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyeli ve potansiyodinamik ölçümleri yapıldı. Elde edilen eğriler kaydedildi ve standart eğrilerle karşılaştırıldı. Çözelti ve numuneye ait potansiyodinamik polarizasyon Şekil 3.14'te ve ölçülen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin standart ASTM G5 eğrilerle karşılaştırılmış hali Şekil 3.15'te verilmiştir.

1 litrelik 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin hazırlanışı:

$$N = M.T_D \quad (3.3)$$

$$1 = M.2$$

$$M = 0,5 \text{ mol} / L (M_1)$$

Eşitlik (3.3)'te '*N*' normaliteyi, '*M*' molariteyi ve '*T<sub>D</sub>*' tesir değerliğini temsil eder.

$$M = \frac{d.C.10}{M_A} \quad (3.4)$$

$$M = \frac{1,84 \frac{g}{ml} . 98.10}{98 \frac{g}{mol}}$$

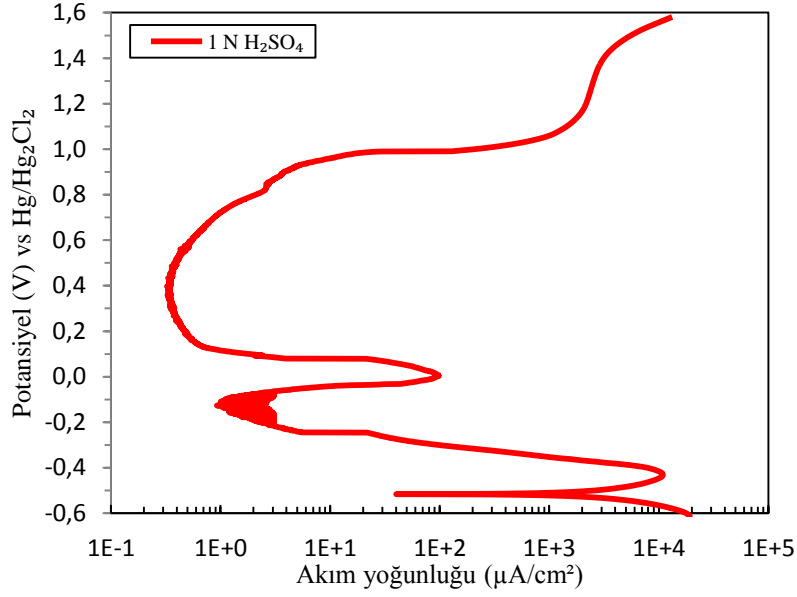
$$M = 18,4 \text{ mol} / L (M_2)$$

Eşitlik (3.4)'te '*M*' molariteyi, '*d*' yoğunluğu, '*C*' kütlece yüzde derişimini ve '*M<sub>A</sub>*' molekül ağırlığını temsil eder.

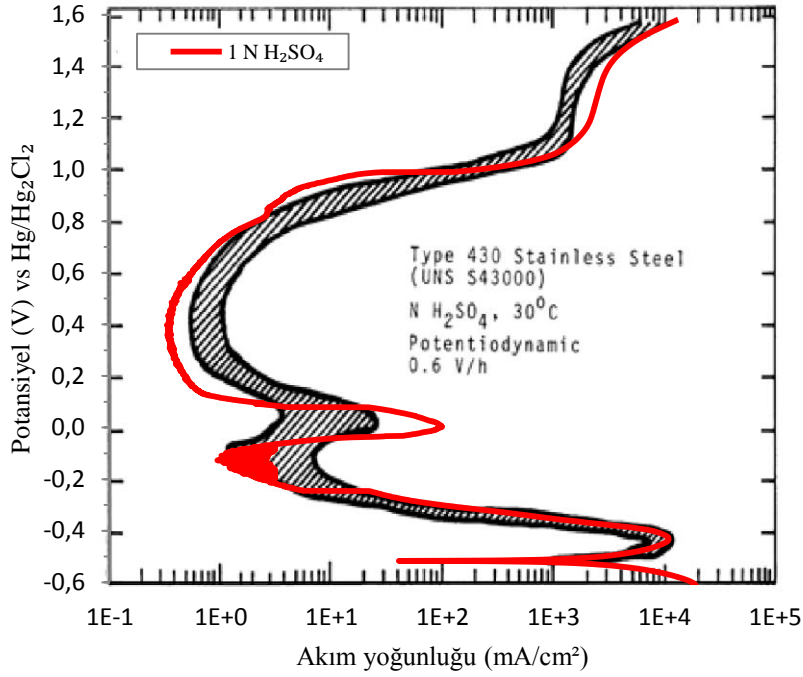
$$M_1.V_1 = M_2.V_2 \quad (3.5)$$

$$0,5 \frac{mol}{L} . 1L = 18,4 \frac{mol}{L} . V_2$$

$$V_2 = 0,02717L = 27,17mL \text{ (1 litreye tamamlanır.)}$$



**Şekil 3.14:** Tekrarlanabilirlik testi; 30 °C'de 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren çözelti içindeki AISI 430 paslanmaz çeliğinin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi.



**Şekil 3.15:** Tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik testleri için ASTM G5 standart potansiyodinamik polarizasyon eğrisi ile ölçülen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması (AISI 430, 30 °C'de 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).



**Şekil 3.16:** Tekrarlanabilirlik testi sonunda AISI 430 paslanmaz çelik numunenin görünümü.

### 3.3.6 Açık devre potansiyeli ölçümü

Çözelti sıcaklığı 75 °C'ye ulaştıktan sonra hazırlanmış numune, numune tutucusuna monte edilerek hücreye yerleştirildi. Numune çözelti içine yerleştirilirken numune yüzeyinde kabarcık kalmamasına özen gösterildi. Sistemin bütün bağlantı noktalarının gaz sızdırmazlığı kontrol edildi. Bilgisayara bağlantısı yapılmış olan potansiyostatın kalomel referans elektrot, platin counter (harici) elektrot ve numune ile elektriksel bağlantıları kısaçlı veri kabloları vasıtasıyla deney boyunca sabit ve güvenli kalacak şekilde yapıldı. Açık devre potansiyeli testi Priceton Applied Research Software programı üzerinde, ASTM G5 standartlarında belirtildiği gibi toplam 3600 saniye sürede, 0,167 mV/s tarama hızında ve 6 saniyelik periyotlarda ölçüm yapacak şekilde set edildi. Belirtilen süre içinde alınan 720 adet potansiyel değeri, deney araçları kısmında belirtilmiş olan Hg/HgCl<sub>2</sub> Standart Kalomel Elektroduna (SCE) göre ölçüldü. Alınan veriler ve açık devre potansiyelinin zamana göre değişim grafiği kaydedildi. Verilerin alınması esnasında kullanılan Kalomel Elektrot potansiyeli standart hidrojen elektroduna (SHE) göre + 244 mV'tur.

### 3.3.7 Lineer polarizasyon testi

Açık devre potansiyeli testi bitirdikten hemen sonra lineer polarizasyon testine geçildi. Lineer polarizasyon testi için Priceton Applied Research Software, açık devre potansiyeline göre 200 mV katodik değerden başlayacak şekilde, ASTM G5 standartlarında belirtildiği gibi her 0,6 saniyede bir potansiyel değeri ölçmek üzere ve potansiyel tarama hızı 0,167 mV/s olacak şekilde set edildi. Lineer polarizasyon

testi, deney araçları kısmında belirtilmiş olan Hg/HgCl<sub>2</sub> standart kalomel elektroduna (SCE) göre ölçüldü. Kalomel elektrot potansiyeli standart hidrojen elektroduna (SHE) göre + 244 mV'tur.

### 3.3.8 Cyclic polarizasyon testi

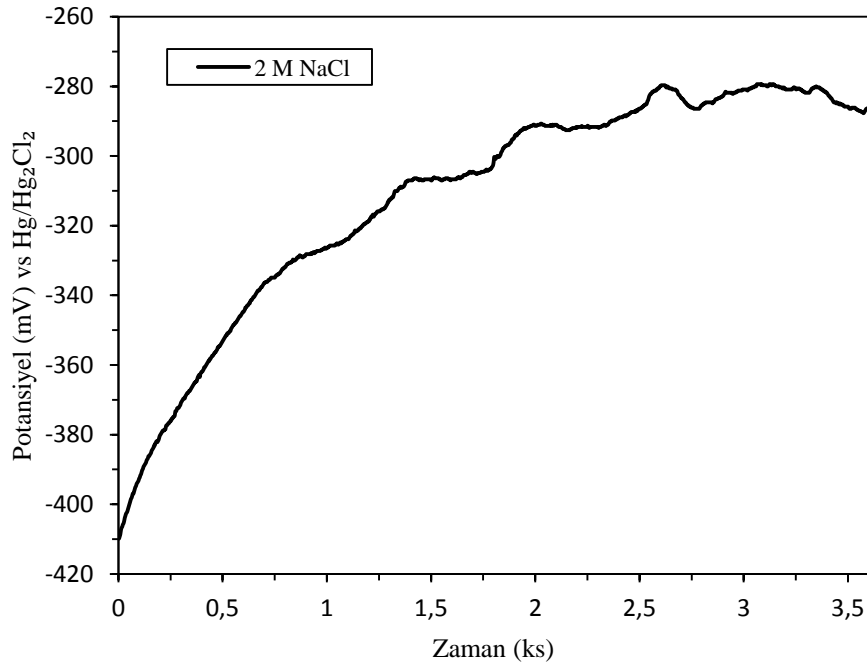
Deney düzeneği ve deney düzeneğine bağlı elemanların elektriksel bağlantıları ve sızdırmazlık kontrolü yapıldıktan sonra açık devre potansiyeli testi ve lineer polarizasyon testini takiben otomatik olarak cyclic polarizasyon testine geçildi. Cyclic polarizasyon testi sırayla anodik yönde potansiyodinamik (PD), galvanostatik (GS) ve katodik yönde PD testleri olmak üzere 3 kademe içinde tamamlandı. İlk kademe anodik yöndeki potansiyodinamik polarizasyon testi açık devre potansiyeline göre 100 mV katodik değerden başlatıldı. Priceton Applied Research Software, ASTM G5 standartlarında belirtildiği gibi her 6 saniyede bir potansiyel değeri ölçmek üzere ve potansiyel tarama hızı 0,167 mV/s olacak şekilde set edildi. İkinci kademe olan GS teste otomatik olarak geçmek için sınırlayıcı hücre akımı 3 mA olarak seçildi. Ulaşılan 3 mA'lık akım değerinden sonra otomatik olarak GS teste geçildi. GS testte akım 1 saat süreyle 3 mA değerinde sabit tutularak potansiyel verileri 60 saniyede bir alınıp kaydedildi. 1 saat sonunda üçüncü kademe olan potansiyodinamik teste geçildi. Potansiyodinamik test GS testin tamamlandığı potansiyel değerinden başlatıldı. Katodik yöndeki PD testin sonlandırılacağı potansiyel açık devre potansiyeline göre 100 mV katodik olarak belirlendi. Potansiyodinamik polarizasyon testi potansiyel tarama hızı ASTM G5 standardında belirtilen her 6 saniyede bir potansiyel verisi almak üzere ve potansiyel tarama hızı 0,167 mV/s olacak şekilde set edildi. Teste başlamadan önce tüm başlangıç ve sınır değerleri yazılımdaki test programına girildi. Yapılan tüm anodik ve katodik yöndeki PD polarizasyon testleri ve GS polarizasyon testleri deney araçları kısmında belirtilmiş olan Hg/HgCl<sub>2</sub> standart kalomel elektroduna (SCE) göre ölçüldü. Kalomel elektrot potansiyeli standart hidrojen elektroduna (SHE) göre + 244 mV'tur.



### 3.3.9 2 M NaCl çözeltisinin aralık korozyonu testi (617b)

#### 3.3.9.1 Açık devre potansiyeli ölçümü

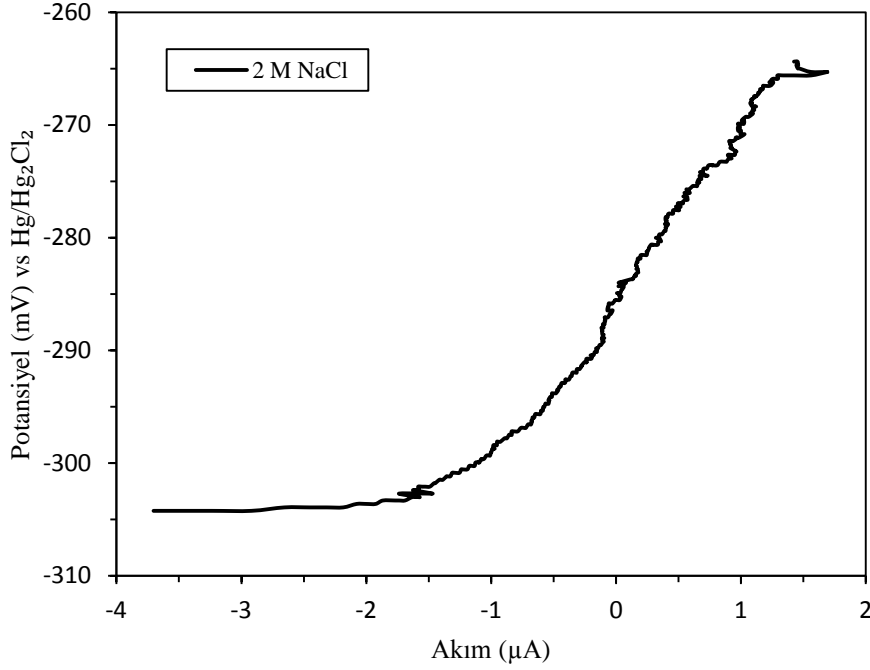
2 M NaCl test çözeltisinin sıcaklığı 75 °C'ye ulaştığında, aralık korozyonu ölçümlerinin ve gözlemlerinin yapılmasına imkân verecek şekilde tasarlanan parçalar (Titanyum ve Teflon) belirlenen tork altında, ASTM G5 standartlarına uygun hazırlanan 316L paslanmaz çelik numune ile birleştirildi (Şekil 3.8). Daha sonra numune tutucuya monte edildi ve çözelti içine yerleştirildi. ASTM G5 standartlarında belirtildiği gibi 1 saat boyunca açık devre potansiyeli verileri alınıp kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 3.17'de görüldüğü gibi yaklaşık -290 mV olarak kaydedildi.



**Şekil 3.17:** 2 M NaCl test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğin açık devre potansiyel eğrisi.

#### 3.3.9.2 Lineer polarizasyon testi

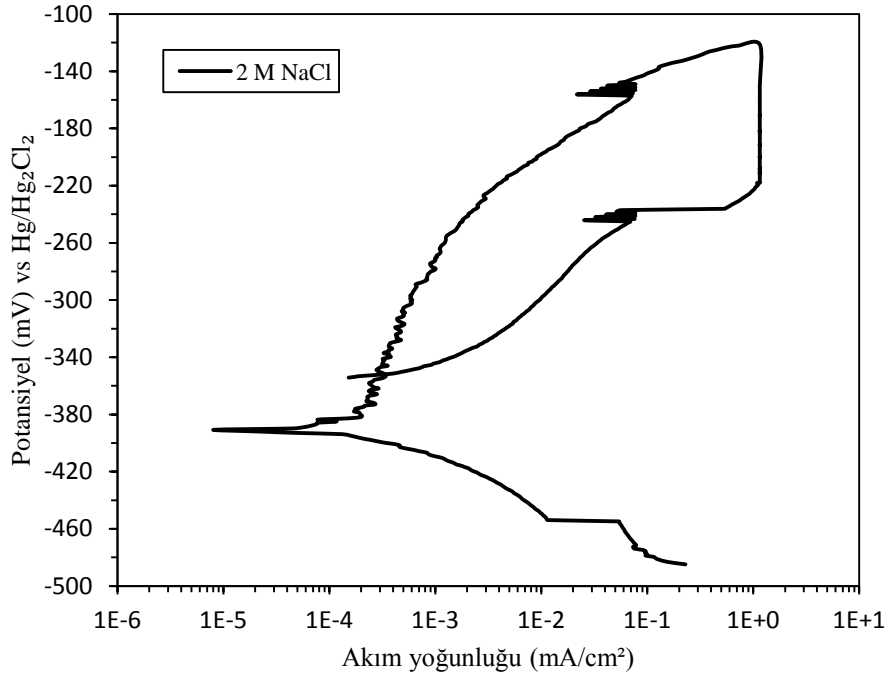
Açık devre potansiyel testi bitirildikten hemen sonra lineer polarizasyon testine geçildi. Açık devre potansiyeline göre 200 mV katodik değerden başlayacak ve ASTM G5 standartlarında uygun şekilde lineer polarizasyon verileri alınıp kaydedildi. Bu ölçümler sonunda potansiyel değeri Şekil 3.18'de görüldüğü gibi yaklaşık -290 mV olarak kaydedildi.



**Şekil 3.18:** 2 M NaCl test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin lineer polarizasyon eğrisi.

### 3.3.9.3 Cyclic polarizasyon testi

Açık devre potansiyeli ve lineer polarizasyon değeri - 290 mV olarak kaydedilen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Sırası ile anodik yönde potansiyodinamik (PD), galvanostatik (GS) ve katodik yönde potansiyodinamik (PD) testler yapıldı. Anodik yöndeki potansiyodinamik test açık devre potansiyeline göre 100 mV katodik değerden başlatıldı. Korozyon potansiyeli ( $E_{corr}$ ) değeri - 390 mV olarak kaydedildi. Pasif bölge akım yoğunluğu Şekil 3.19’da görüldüğü gibi 0.1 – 0.9  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  aralığında kaldığı görüldü. Potansiyel değeri - 150 mV’a ulaştıktan sonra film daha az kararlı davranmaya başladı. Bu değerden sonra hücre akım yoğunluğu daha hızlı arttı ve bu duruma paralel olarak aralık korozyonu da aynı hızla arttı. Akım yoğunluğu 1.15  $\text{mA}/\text{cm}^2$  değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. 1 saat süreyle akım 3 mA değerinde tutularak potansiyel verileri alındı. 1 saat sonunda potansiyel değeri - 210 mV’a kadar düştü. Bu değerden sonra akım yoğunluğu düşüşü ile film yeniden yapılanmaya başladı ve - 351 mV değerinde anodik yöndeki eğriyi kesti. 2 M NaCl çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliği için anodik koruma yapılacak bir bölgenin olduğu Şekil 3.19’da gösterilmiştir.

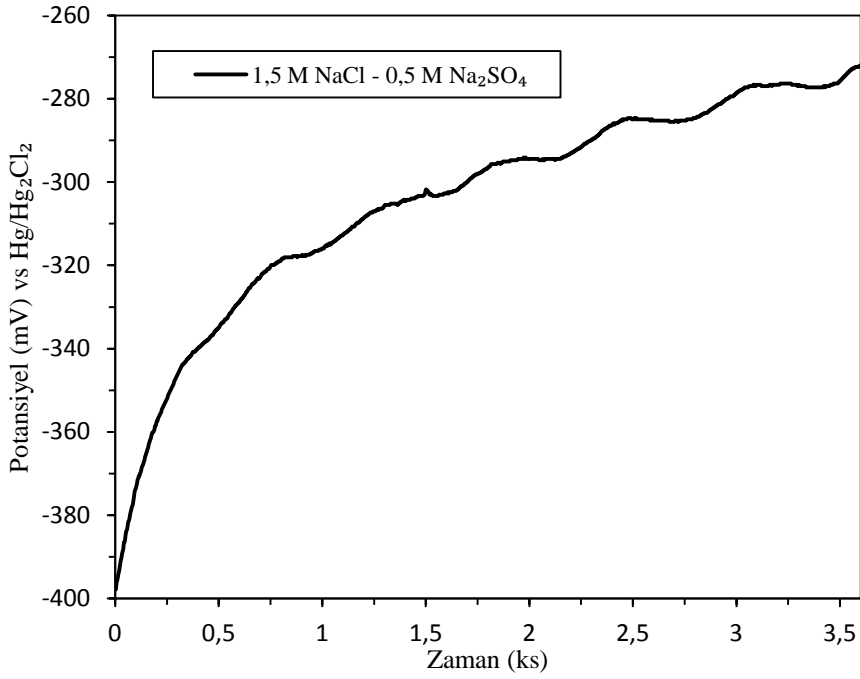


**Şekil 3.19:** 2 M NaCl test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.

### 3.3.10 1,5 M NaCl ve 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren çözeltinin aralık korozyonu testi (611)

#### 3.3.10.1 Açık devre potansiyeli ölçümü

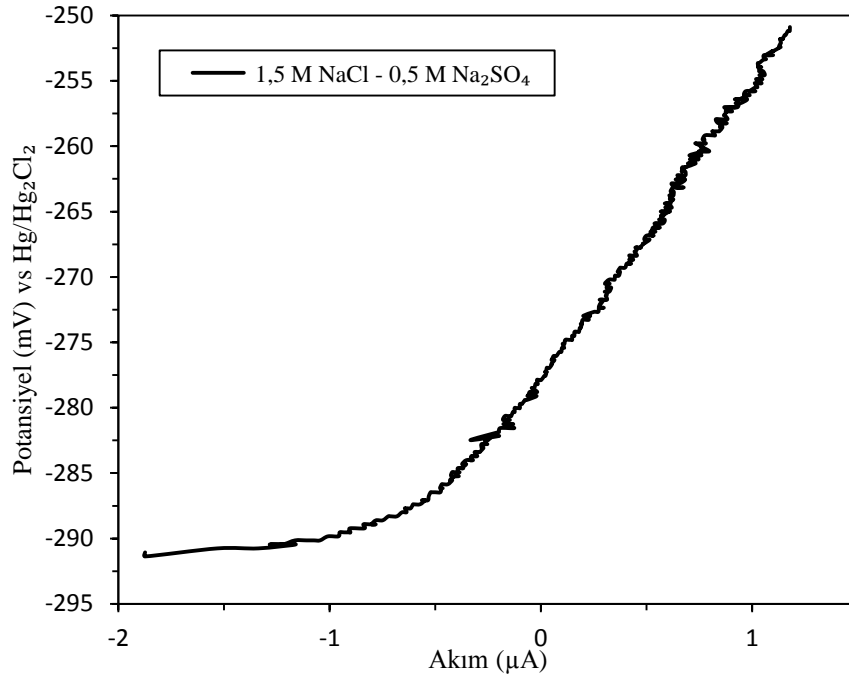
Çözelti sıcaklığı 75 °C'ye ulaştığında, aralık korozyonu ölçümlerinin ve gözlemlerinin yapılmasına imkân verecek şekilde tasarlanan parçalar (Titanyum ve Teflon) belirlenen tork altında, ASTM G5 standartlarına uygun hazırlanan 316L paslanmaz çelik numune ile birleştirildi. Daha sonra numune tutucuya monte edildi ve çözelti içine yerleştirildi. ASTM G5 standartlarında belirtildiği gibi 1 saat boyunca açık devre potansiyeli verileri alınıp kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 2.20'de görüldüğü gibi yaklaşık -280 mV olarak kaydedildi.



**Şekil 3.20:** 1,5 M NaCl ve 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

### 3.3.10.2 Lineer polarizasyon testi

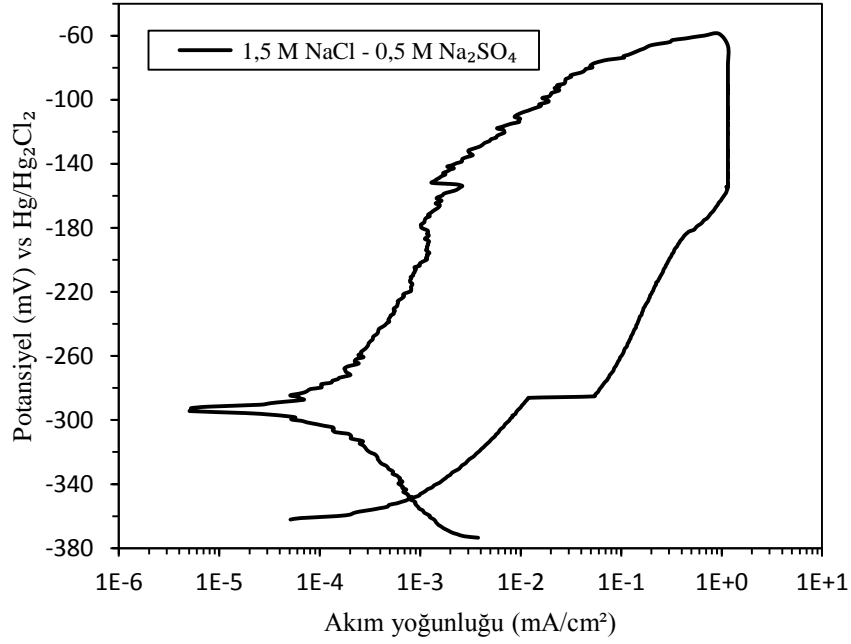
Açık devre potansiyel testi bitirildikten hemen sonra lineer polarizasyon testine geçildi. Açık devre potansiyeline göre 200 mV katodik değerden başlayacak ve ASTM G5 standartlarında uygun olacak şekilde lineer polarizasyon verileri alınıp kaydedildi. Bu ölçümler sonunda potansiyel değeri Şekil 3.21’de görüldüğü gibi yaklaşık - 280 mV olarak kaydedildi.



**Şekil 3.21:** 1,5 M NaCl ve 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin lineer polarizasyon eğrisi.

### 3.3.10.3 Cyclic polarizasyon testi

Açık devre potansiyeli ve lineer polarizasyon değeri - 280 mV olarak kaydedilen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Sırası ile anodik yönde potansiyodinamik (PD), galvanostatik (GS) ve katodik yönde potansiyodinamik (PD) testler yapıldı. Anodik yöndeki potansiyodinamik test açık devre potansiyeline göre 100 mV katodik değerden başlatıldı. Korozyon potansiyeli ( $E_{corr}$ ) değeri - 295 mV olarak kaydedildi. Pasif bölge akım yoğunluğu Şekil 3.22’de görüldüğü gibi 1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  değerinde kaldı. Potansiyel değeri - 134 mV değerine ulaştıktan sonra film daha az kararlı davranmaya başladı, dolayısıyla bu çözeltideki aralık korozyonu potansiyeli 2,0 M NaCl çözeltisine benzer şekilde arttı. Bu değerden sonra hücre akım yoğunluğu daha hızlı arttı ve bu duruma paralel olarak aralık korozyonu da aynı hızla arttı. Akım yoğunluğu 1.15  $\text{mA}/\text{cm}^2$  değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. 1 saat süreyle akım 3 mA değerinde tutularak potansiyel verileri alındı. 1 saat sonunda potansiyel değeri - 155 mV’a kadar düştü. Bu değerden sonra akım yoğunluğu düşüşü ile filmin yeniden yapılanmaya başladığı ve korozyon potansiyeli değerinin de altına düşerek anodik yöndeki eğriyi - 356 mV değerinde kestiği Şekil 3.22’de gösterilmiştir.

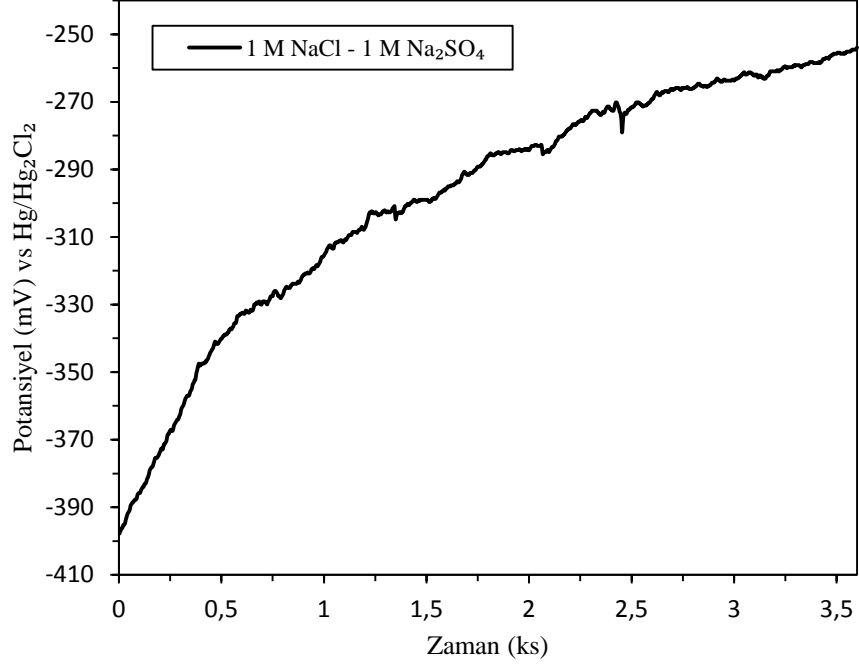


**Şekil 3.22:** 1,5 M NaCl ve 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.

### 3.3.11 1 M NaCl ve 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren çözeltinin aralık korozyonu testi (612b)

#### 3.3.11.1 Açık devre potansiyeli ölçümü

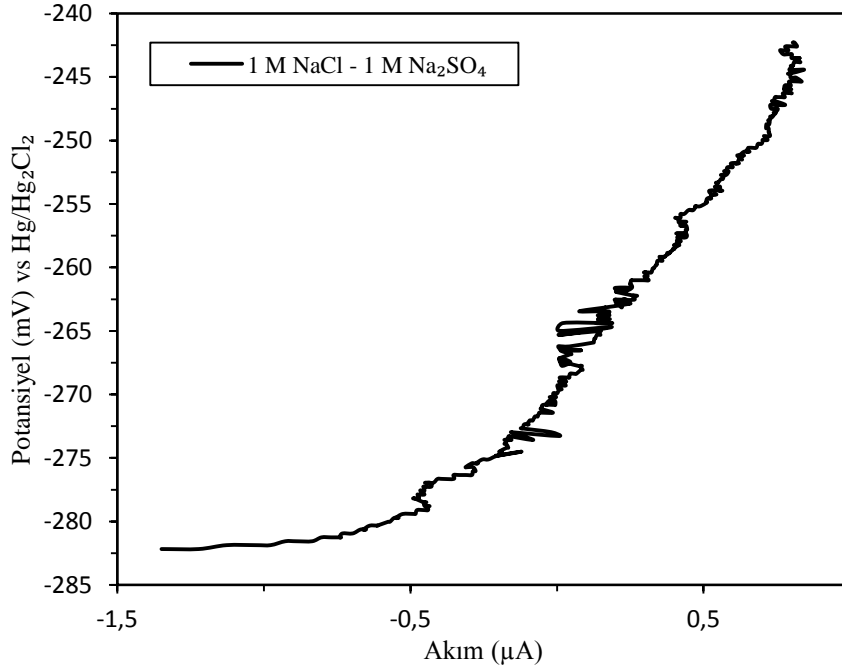
Çözelti sıcaklığı 75 °C'ye ulaştığında, aralık korozyonu ölçümlerinin ve gözlemlerinin yapılmasına imkân verecek şekilde tasarlanan parçalar (Titanyum ve Teflon) belirlenen tork altında, ASTM G5 standartlarına uygun şekilde hazırlanan 316L paslanmaz çelik numune ile birleştirildi. Daha sonra numune tutucuya monte edildi ve çözelti içine yerleştirildi. ASTM G5 standartlarında belirtildiği gibi 1 saat boyunca açık devre potansiyeli verileri alınıp kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 3.23'de görüldüğü gibi yaklaşık -270 mV olarak kaydedildi.



**Şekil 3.23:** 1 M NaCl ve 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

### 3.3.11.2 Lineer polarizasyon testi

Açık devre potansiyel testi bitirildikten hemen sonra lineer polarizasyon testine geçildi. Açık devre potansiyeline göre 200 mV katodik değerden başlayacak ve ASTM G5 standartlarında uygun olacak şekilde lineer polarizasyon verileri alınıp kaydedildi. Bu ölçümler sonunda potansiyel değeri Şekil 3.24’de görüldüğü gibi yaklaşık - 270 mV olarak kaydedildi.

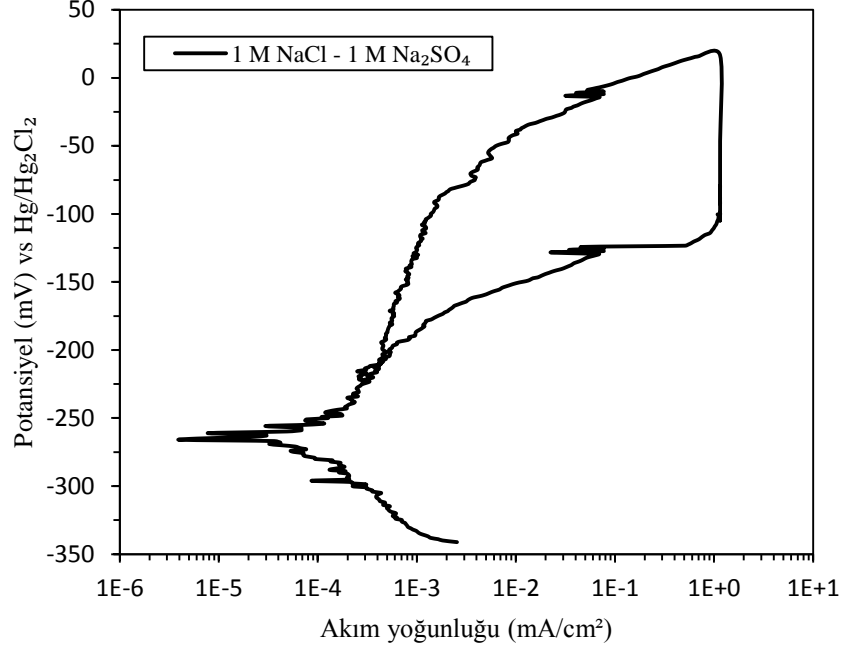


**Şekil 3.24:** 1 M NaCl ve 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin lineer polarizasyon eğrisi.

### 3.3.11.3 Cyclic polarizasyon testi

Açık devre potansiyeli ve lineer polarizasyon değeri - 270 mV olarak kaydedilen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Sırası ile anodik yönde potansiyodinamik (PD), galvanostatik (GS) ve katodik yönde potansiyodinamik (PD) testler yapıldı. Anodik yöndeki potansiyodinamik test açık devre potansiyeline göre 100 mV katodik değerden başlatıldı. Korozyon potansiyeli ( $E_{corr}$ ) değeri - 265 mV olarak kaydedildi. Pasif bölge akım yoğunluğu Şekil 3.25’de görüldüğü gibi 1,0 - 2,0  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  aralığında kaldı. Potansiyel değeri - 80 mV’a ulaştıktan sonra film daha az kararlı davranmaya başladı. Bu değerden sonra hücre akım yoğunluğu 1,5 M NaCl ve 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren test çözeltisine göre biraz daha hızlı arttı. Bu duruma paralel olarak aralık korozyonu da aynı hızla arttı. Akım yoğunluğu 1.15 mA/cm<sup>2</sup> değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. 1 saat süreyle akım 3 mA değerinde tutularak potansiyel verileri alındı. 1 saat sonunda potansiyel değeri -104 mV’a kadar düştü. Bu değerden sonra akım yoğunluğu düşüşü ile film yeniden yapılanmaya başladı ve - 213 mV değerinde anodik yöndeki eğriyi kesti. 1 M NaCl ve 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliği için anodik koruma yapılacak bir bölgenin olduğu Şekil 3.25’te gösterilmiştir.



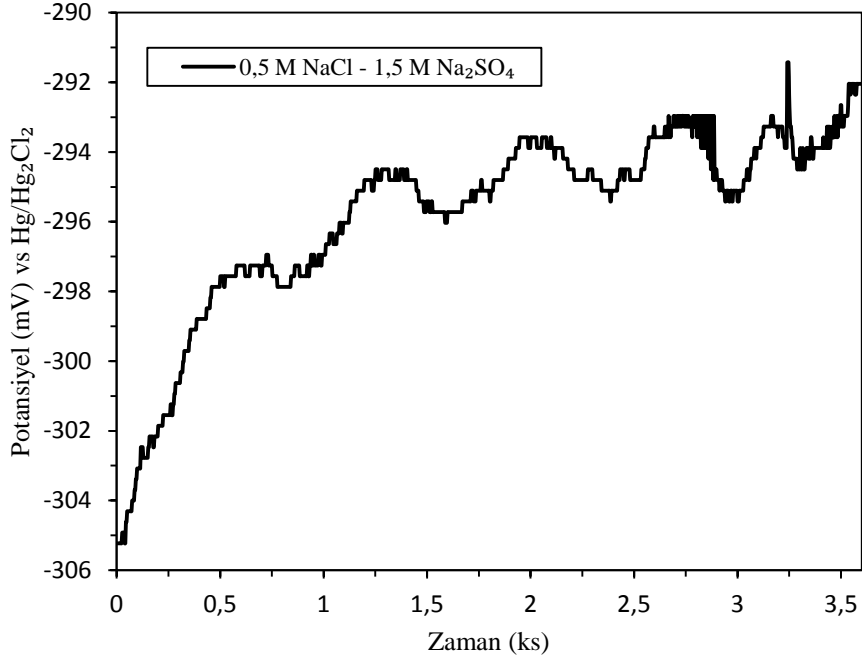


**Şekil 3.25:** 1 M NaCl ve 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren test çözeltisi içerisindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.

### 3.3.12 0,5 M NaCl ve 1,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren çözeltinin aralık korozyonu testi (612a)

#### 3.3.12.1 Açık devre potansiyeli ölçümü

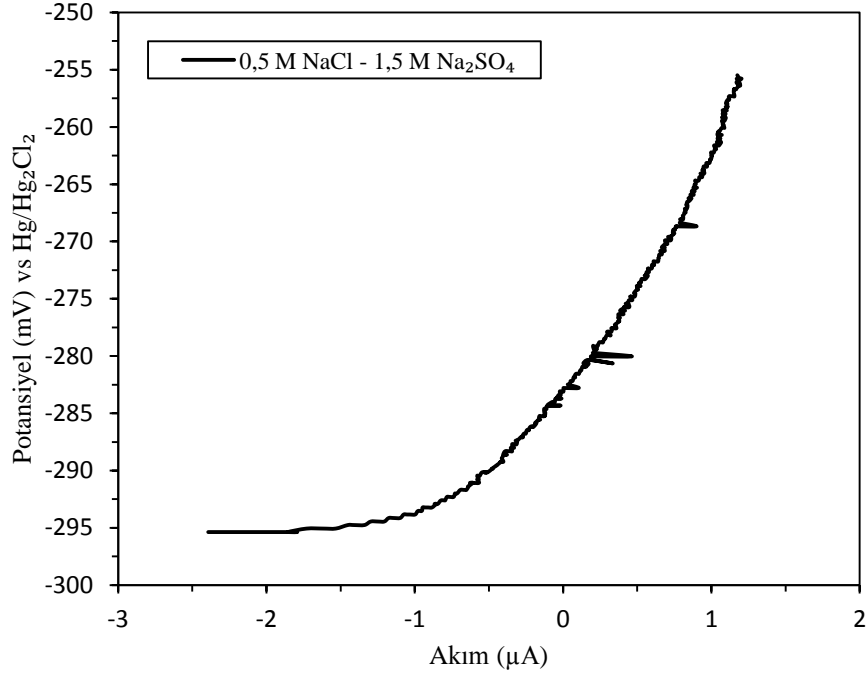
Çözelti sıcaklığı 75 °C'ye ulaştığında, aralık korozyonu ölçümlerinin ve gözlemlerinin yapılmasına imkân verecek şekilde tasarlanan parçalar (Titanyum ve Teflon) belirlene tork altında, ASTM G5 standartlarına uygun şekilde hazırlanan 316L paslanmaz çelik numune birleştirildi. Daha sonra numune tutucuya monte edildi ve çözelti içerisine yerleştirildi. ASTM G5 standartlarında belirtildiği gibi 1 saat boyunca açık devre potansiyeli verileri alınıp kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 3.26'da görüldüğü gibi yaklaşık -295 mV olarak kaydedildi.



**Şekil 3.26:** 0,5 M NaCl ve 1,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

### 3.3.12.2 Lineer polarizasyon testi

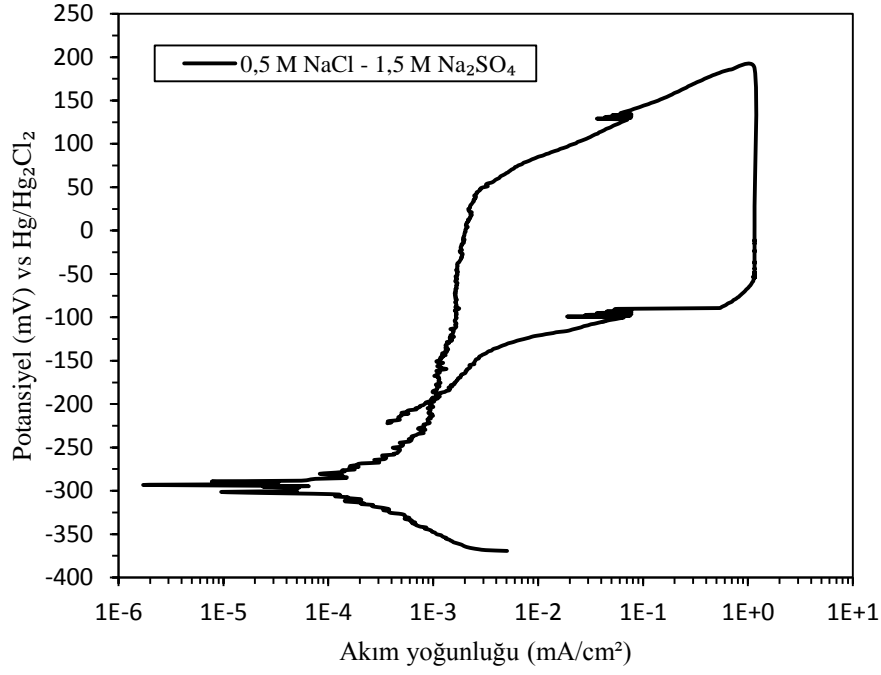
Açık devre potansiyel testi bitirildikten hemen sonra lineer polarizasyon testine geçildi. Açık devre potansiyeline göre 200 mV katodik değerden başlayacak ve ASTM G5 standartlarında uygun olacak şekilde lineer polarizasyon verileri alınıp kaydedildi. Bu ölçümler sonunda potansiyel değeri Şekil 3.27’de görüldüğü gibi yaklaşık - 280 mV olarak kaydedildi.



**Şekil 3.27:** 0,5 M NaCl ve 1,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin lineer polarizasyon eğrisi.

### 3.3.12.3 Cyclic polarizasyon testi

Açık devre potansiyeli - 295 mV ve lineer polarizasyon değeri - 280 mV olarak kaydedilen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Sırası ile anodik yönde potansiyodinamik (PD), galvanostatik (GS) ve katodik yönde potansiyodinamik (PD) testler yapıldı. Anodik yöndeki potansiyodinamik test açık devre potansiyeline göre 100 mV katodik değerden başlatıldı. Korozyon potansiyeli değeri ( $E_{corr}$ ) - 293 mV olarak kaydedildi. Pasif bölge akım yoğunluğu Şekil 3.28’de görüldüğü gibi 0,2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  değerinde kaldı. Potansiyel 44 mV’a ulaştıktan sonra film daha az kararlı davranmaya başladı. Bu değerden sonra hücre akım yoğunluğu hızlı arttı ve bu duruma paralel olarak aralık korozyonu da aynı hızla arttı. Akım yoğunluğu 1.15  $\text{mA}/\text{cm}^2$  değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. 1 saat süreyle akım 3 mA değerinde tutularak potansiyel verileri alındı. 1 saat sonunda potansiyel değeri - 24 mV’a kadar düştü. Bu değerden sonra akım yoğunluğu düşüşü ile film yeniden yapılanmaya başladı ve - 193 mV değerinde anodik yöndeki eğriyi kesti. 0,5 M NaCl ve 1,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliği için anodik koruma yapılacak bir bölgenin olduğu Şekil 3.28’de gösterilmiştir.

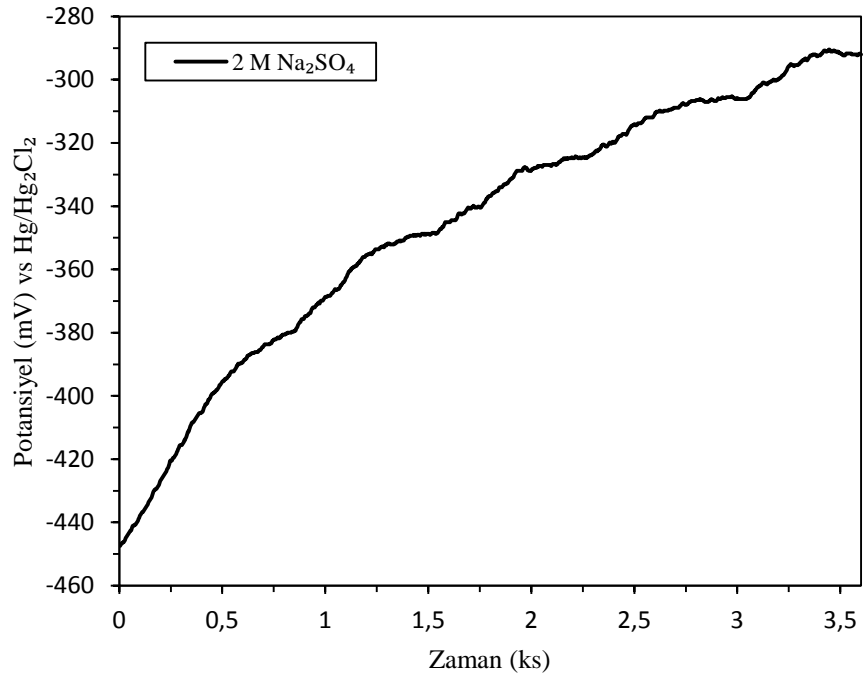


**Şekil 3.28:** 0,5 M NaCl ve 1,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.

### 3.3.13 2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin aralık korozyonu testi (614a)

#### 3.3.13.1 Açık devre potansiyeli ölçümü

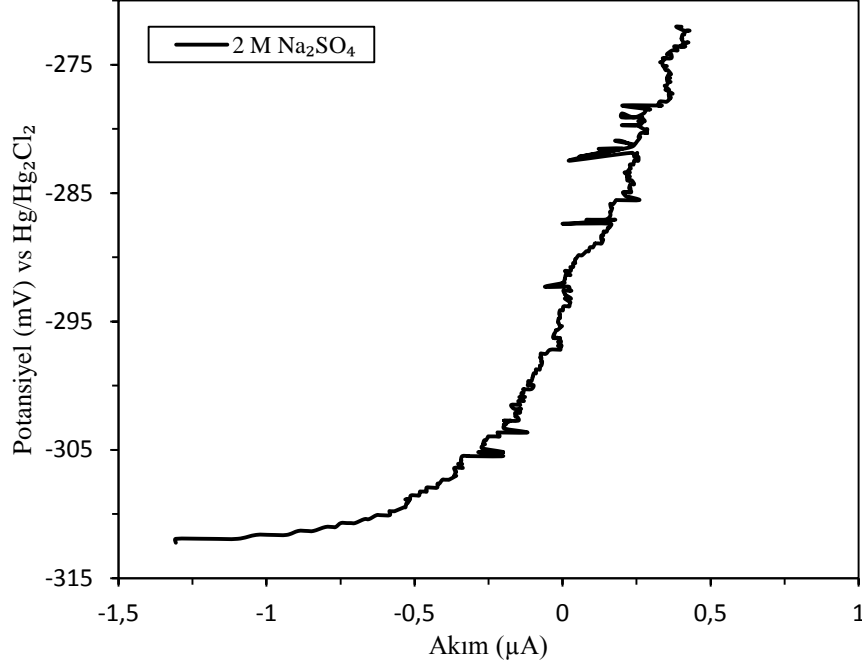
Çözelti sıcaklığı 75 °C'ye ulaştığında, aralık korozyonu ölçümlerinin ve gözlemlerinin yapılmasına imkân verecek şekilde tasarlanan parçalar (Titanyum ve Teflon) belirlenen tork altında, ASTM G5 standartlarına uygun şekilde hazırlanan 316L paslanmaz çelik numune birleştirildi. Daha sonra numune tutucuya monte edildi ve çözelti içerisine yerleştirildi. ASTM G5 standartlarında belirtildiği gibi 1 saat boyunca açık devre potansiyeli verileri alınıp kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 3.29'da görüldüğü gibi yaklaşık -290 mV olarak kaydedildi.



**Şekil 3.29:** 2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

### 3.3.13.2 Lineer polarizasyon testi

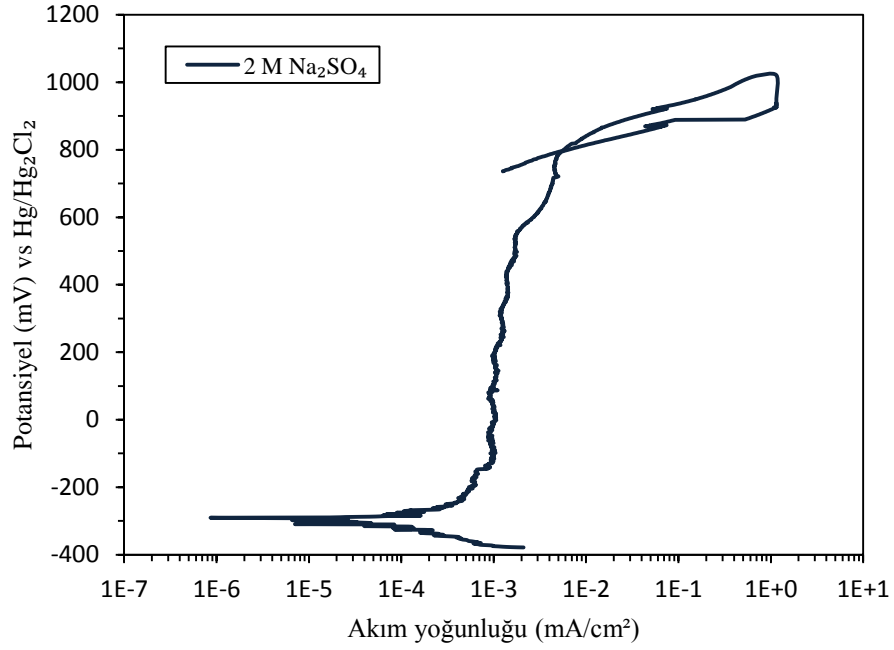
Açık devre potansiyel testi bitirildikten hemen sonra lineer polarizasyon testine geçildi. Açık devre potansiyeline göre 200 mV katodik değerden başlayacak ve ASTM G5 standartlarında uygun olacak şekilde lineer polarizasyon verileri alınıp kaydedildi. Bu ölçümler sonunda potansiyel değeri Şekil 3.30'da görüldüğü gibi yaklaşık -290 mV olarak kaydedildi.



**Şekil 3.30:** 2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin lineer polarizasyon eğrisi.

### 3.3.13.3 Cyclic polarizasyon testi

Açık devre potansiyeli ve lineer polarizasyon değeri - 290 mV olarak kaydedilen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Sırası ile anodik yönde potansiyodinamik (PD), galvanostatik (GS) ve katodik yönde potansiyodinamik (PD) testler yapıldı. Anodik yöndeki potansiyodinamik test açık devre potansiyeline göre 100 mV katodik değerden başlatıldı. Korozyon potansiyeli ( $E_{corr}$ ) değeri - 290 mV olarak kaydedildi. Pasif bölge akım yoğunluğu Şekil 3.31’de görüldüğü gibi 1,0  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  değerinde kaldı. Potansiyel 795 mV’a ulaştıktan sonra film daha az kararlı davranmaya başladı. Bu değerden sonra hücre akım yoğunluğu daha hızlı arttı ve bu duruma paralel olarak aralık korozyonu da aynı hızla arttı. Akım yoğunluğu 1.15  $\text{mA}/\text{cm}^2$  değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. 1 saat süreyle akım 3 mA değerinde tutularak potansiyel verileri alındı. 1 saat sonunda potansiyel değeri 934 mV’a kadar düştü. Bu değerden sonra akım yoğunluğu düşüşü ile film yeniden yapılanmaya başladı ve 790 mV değerinde anodik yöndeki eğriyi kesti. 2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316 L paslanmaz çeliği için anodik koruma yapılacak bir bölgenin olduğu Şekil 3.31’de gösterilmiştir.

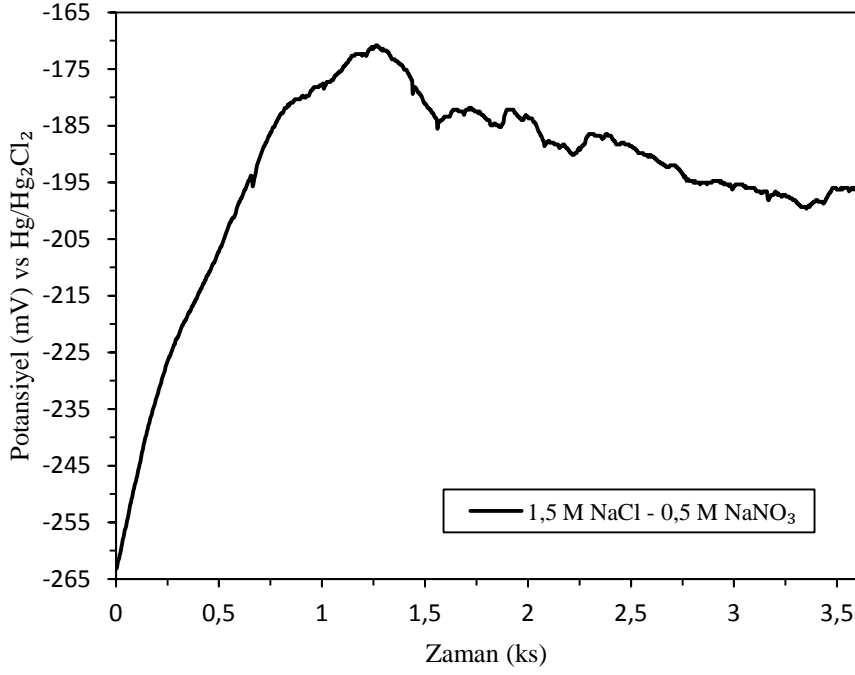


**Şekil 3.31:** 2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.

### 3.3.14 1,5 M NaCl ve 0,5 M NaNO<sub>3</sub> içeren çözeltinin aralık korozyonu testi (618a)

#### 3.3.14.1 Açık devre potansiyeli ölçümü

Çözelti sıcaklığı 75 °C'ye ulaştığında, aralık korozyonu ölçümlerinin ve gözlemlerinin yapılmasına imkân verecek şekilde tasarlanan parçalar (Titanyum ve Teflon) belirlenen tork altında, ASTM G5 standartlarına uygun şekilde hazırlanan 316L paslanmaz çelik numune birleştirildi. Daha sonra numune tutucuya monte edildi ve çözelti içerisine yerleştirildi. ASTM G5 standartlarında belirtildiği gibi 1 saat boyunca açık devre potansiyeli verileri alınıp kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 3.32'de görüldüğü gibi yaklaşık -195 mV olarak kaydedildi.

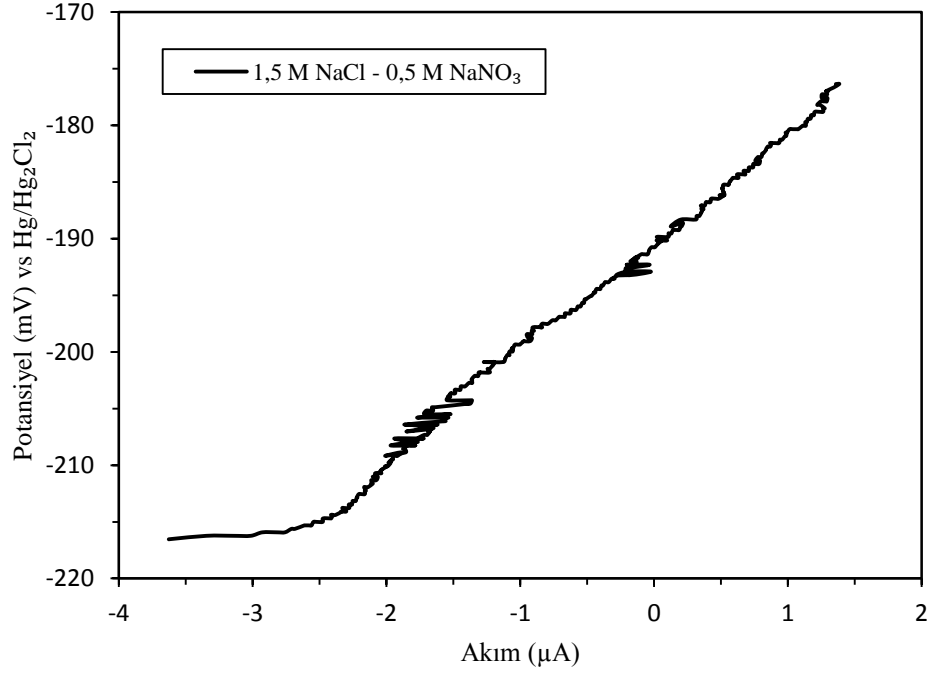


**Şekil 3.32:** 1,5 M NaCl ve 0,5 M NaNO<sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

#### 3.3.14.2 Lineer polarizasyon testi

Açık devre potansiyel testi bitirildikten hemen sonra lineer polarizasyon testine geçildi. Açık devre potansiyeline göre 200 mV katodik değerden başlayacak ve ASTM G5 standartlarında uygun olacak şekilde lineer polarizasyon verileri alınıp kaydedildi. Bu ölçümler sonunda potansiyel değeri Şekil 3.33’de görüldüğü gibi yaklaşık - 195 mV olarak kaydedildi.

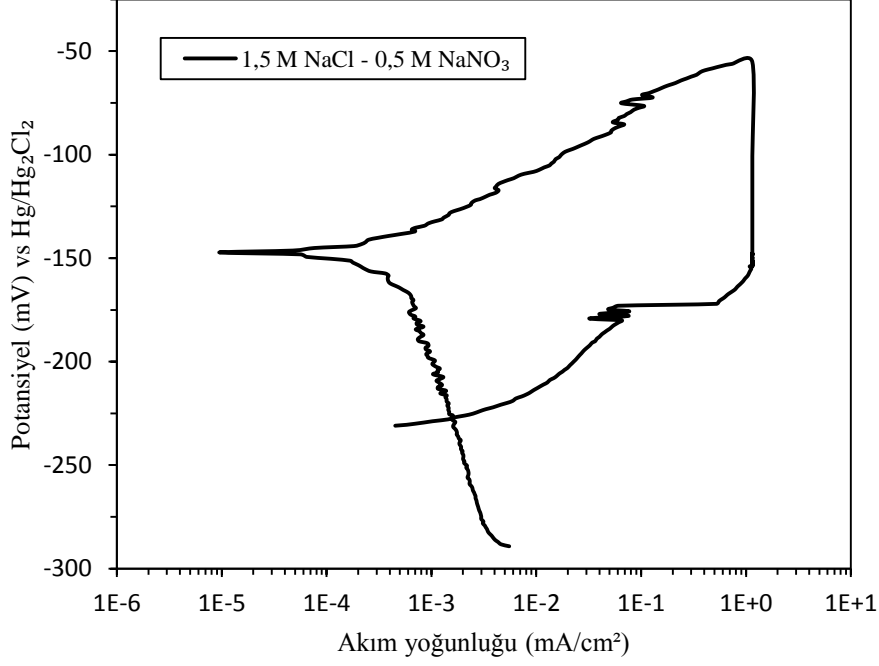




**Şekil 3.33:** 1,5 M NaCl ve 0,5 M NaNO<sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin lineer polarizasyon eğrisi.

### 3.3.14.3 Cyclic polarizasyon testi

Açık devre potansiyeli ve lineer polarizasyon değeri - 195 mV olarak kaydedilen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Sırası ile anodik yönde potansiyodinamik (PD), galvanostatik (GS) ve katodik yönde potansiyodinamik (PD) testler yapıldı. Anodik yöndeki potansiyodinamik test açık devre potansiyeline göre 100 mV katodik değerden başlatıldı. Korozyon potansiyeli ( $E_{corr}$ ) değeri - 147 mV olarak kaydedildi. Pasif bölge akım yoğunluğu Şekil 3.34'te görüldüğü gibi 1,0-100,0  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  aralığında kaldı. Potansiyel değeri - 72 mV'a ulaştıktan sonra filmin daha az kararlı davranmaya başladı. Bu duruma paralel olarak aralık korozyonu da aynı hızla arttı. Akım yoğunluğu 1.15  $\text{mA}/\text{cm}^2$  değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. 1 saat süreyle akım 3 mA değerinde tutularak potansiyel verileri alındı. 1 saat sonunda potansiyel değeri - 156 mV'a kadar düştü. Bu değerden sonra akım yoğunluğu düşüşü ile film yeniden yapılanmaya başladı ve korozyon potansiyeli değerinin de altına düşerek anodik yöndeki eğriyi -228 mV değerinde kestiği Şekil 3.34'te gösterilmiştir.

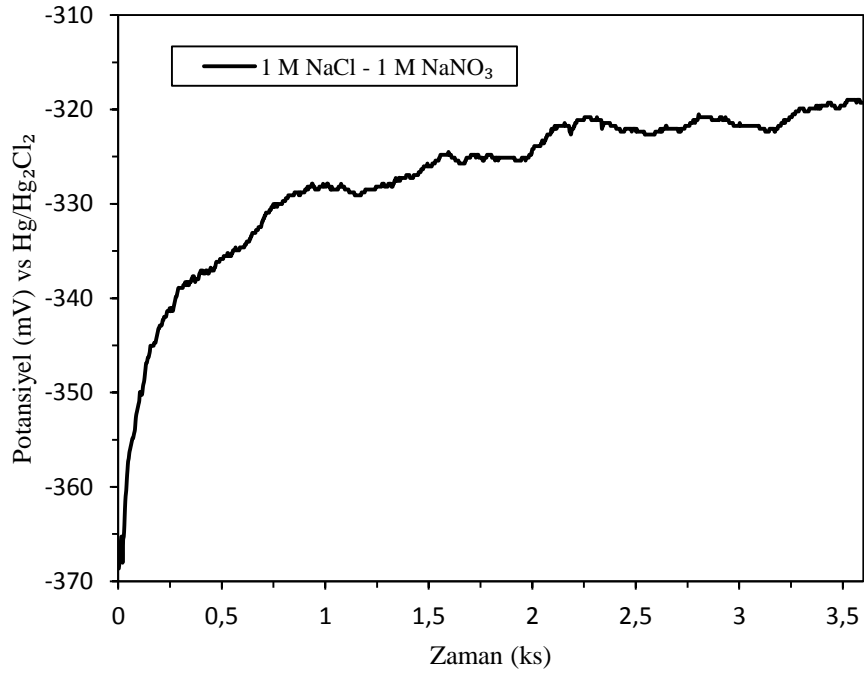


**Şekil 3.34:** 1,5 M NaCl ve 0,5 M NaNO<sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.

### 3.3.15 1 M NaCl ve 1 M NaNO<sub>3</sub> içeren çözeltinin aralık korozyonu testi (618b)

#### 3.3.15.1 Açık devre potansiyeli ölçümü

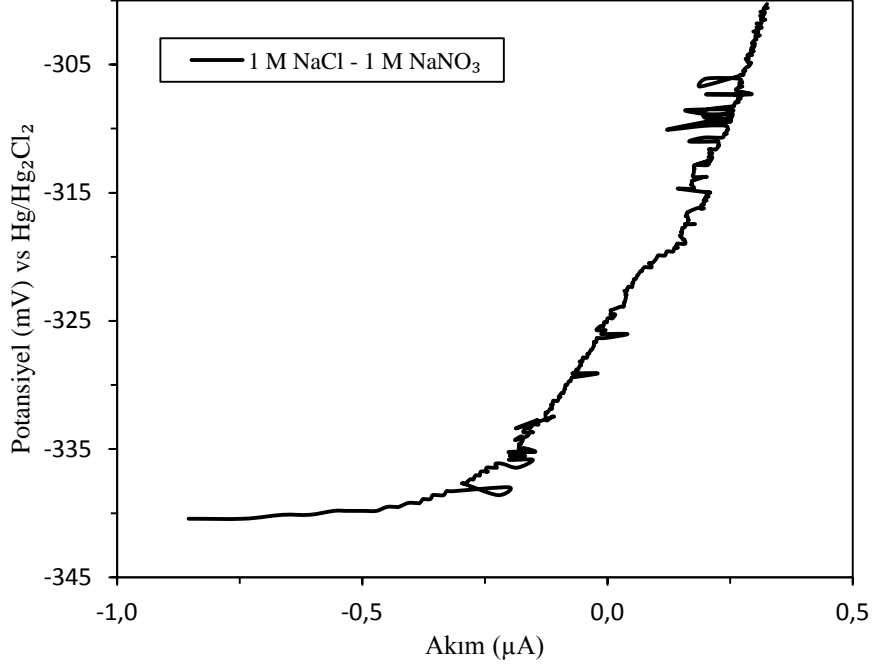
Çözelti sıcaklığı 75 °C'ye ulaştığında, aralık korozyonu ölçümlerinin ve gözlemlerinin yapılmasına imkân verecek şekilde tasarlanan parçalar (Titanyum ve Teflon) belirlenen tork altında, ASTM G5 standartlarına uygun şekilde hazırlanan 316L paslanmaz çelik numune birleştirildi. Daha sonra numune tutucuya monte edildi ve çözelti içerisine yerleştirildi. ASTM G5 standartlarında belirtildiği gibi 1 saat boyunca açık devre potansiyeli verileri alınıp kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 3.35'de görüldüğü gibi yaklaşık - 330 mV olarak kaydedildi.



**Şekil 3.35:** 1 M NaCl ve 1 M NaNO<sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

### 3.3.15.2 Lineer polarizasyon testi

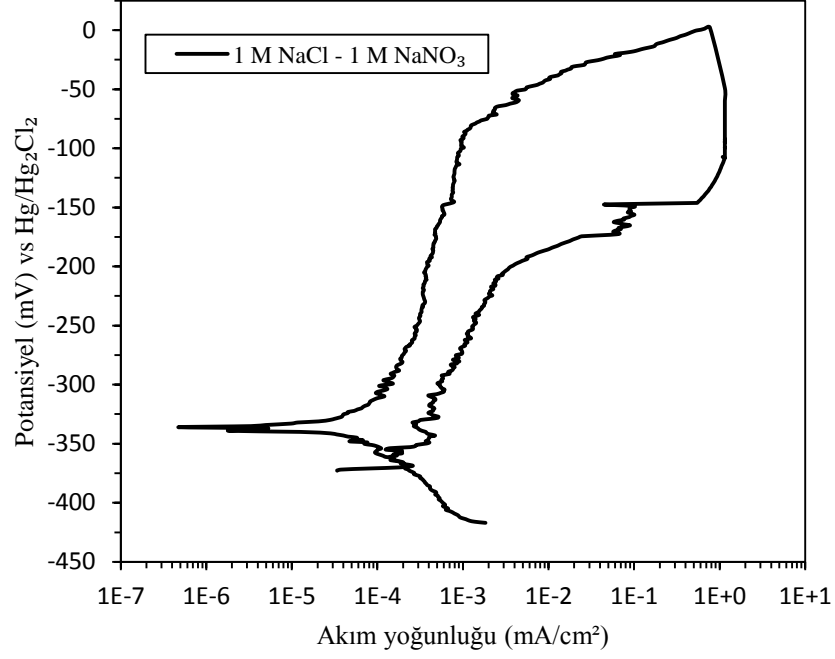
Açık devre potansiyel testi bitirildikten hemen sonra lineer polarizasyon testine geçildi. Açık devre potansiyeline göre 200 mV katodik değerden başlayacak ve ASTM G5 standartlarında uygun olacak şekilde lineer polarizasyon verileri alınıp kaydedildi. Bu ölçümler sonunda potansiyel değeri Şekil 3.36'da görüldüğü gibi yaklaşık -330 mV olarak kaydedildi.



**Şekil 3.36:** 1 M NaCl ve 1 M NaNO<sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin lineer polarizasyon eğrisi.

### 3.3.15.3 Cyclic polarizasyon testi

Açık devre potansiyeli ve lineer polarizasyon değeri - 330 mV olarak kaydedilen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Sırası ile anodik yönde potansiyodinamik (PD), galvanostatik (GS) ve katodik yönde potansiyodinamik (PD) testler yapıldı. Anodik yöndeki potansiyodinamik test açık devre potansiyeline göre 100 mV katodik değerden başlatıldı. Korozyon potansiyeli ( $E_{corr}$ ) değeri - 336 mV olarak kaydedildi. Pasif bölge akım yoğunluğu Şekil 3.37'de görüldüğü gibi 0,8-0,9  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  aralığında kaldı. Potansiyel değeri - 90 mV'a ulaştıktan sonra film daha az kararlı davranmaya başladı. Bu değerden sonra hücre akım yoğunluğu daha hızlı arttı ve bu duruma paralel olarak aralık korozyonu da aynı hızla arttı. Akım yoğunluğu 1.15  $\text{mA}/\text{cm}^2$  değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. 1 saat süreyle akım değeri 3 mA değerinde tutularak potansiyel verileri alındı. 1 saat sonunda potansiyel değeri - 100 mV'a kadar düştü. Bu değerden sonra akım yoğunluğu düşüşü ile film yeniden yapılanmaya başladı ve anodik yöndeki eğriyi - 367 mV değerinde kestiği Şekil 3.37'de gösterilmiştir.

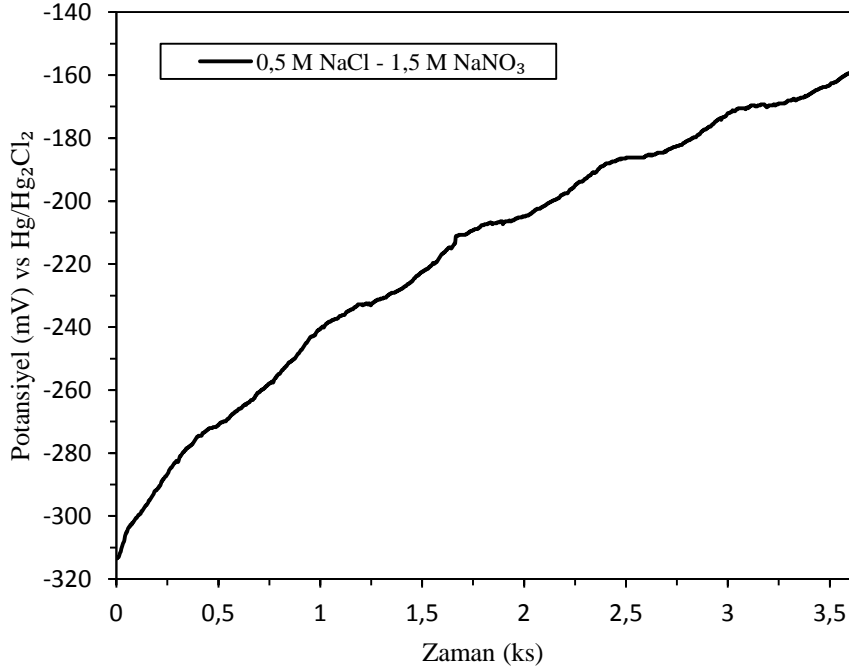


**Şekil 3.37:** 1 M NaCl ve 1 M NaNO<sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.

### 3.3.16 0,5 M NaCl ve 1,5 M NaNO<sub>3</sub> içeren çözeltinin aralık korozyonu testi (619b)

#### 3.3.16.1 Açık devre potansiyeli ölçümü

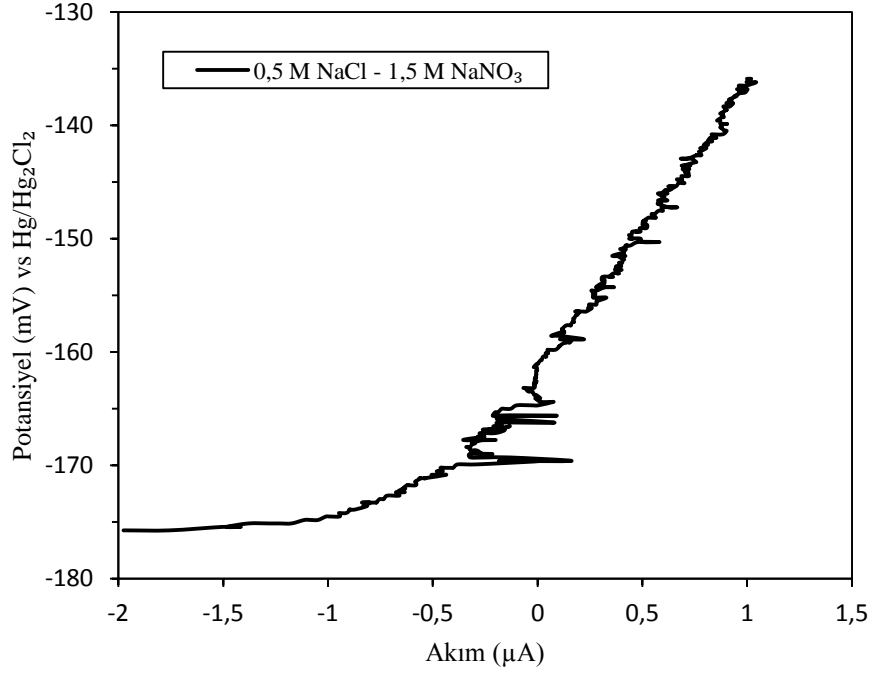
Çözelti sıcaklığı 75 °C'ye ulaştığında, aralık korozyonu ölçümlerinin ve gözlemlerinin yapılmasına imkân verecek şekilde tasarlanan parçalar (Titanyum ve Teflon) belirlenen tork altında, ASTM G5 standartlarına uygun şekilde hazırlanan 316L paslanmaz çelik numune birleştirildi. Daha sonra numune tutucuya monte edildi ve çözelti içerisine yerleştirildi. ASTM G5 standartlarında belirtildiği gibi 1 saat boyunca açık devre potansiyeli verileri alınıp kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 3.38'de görüldüğü gibi yaklaşık -170 mV olarak kaydedildi.



**Şekil 3.38:** 0,5 M NaCl ve 1,5 M NaNO<sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

### 3.3.16.2 Lineer polarizasyon testi

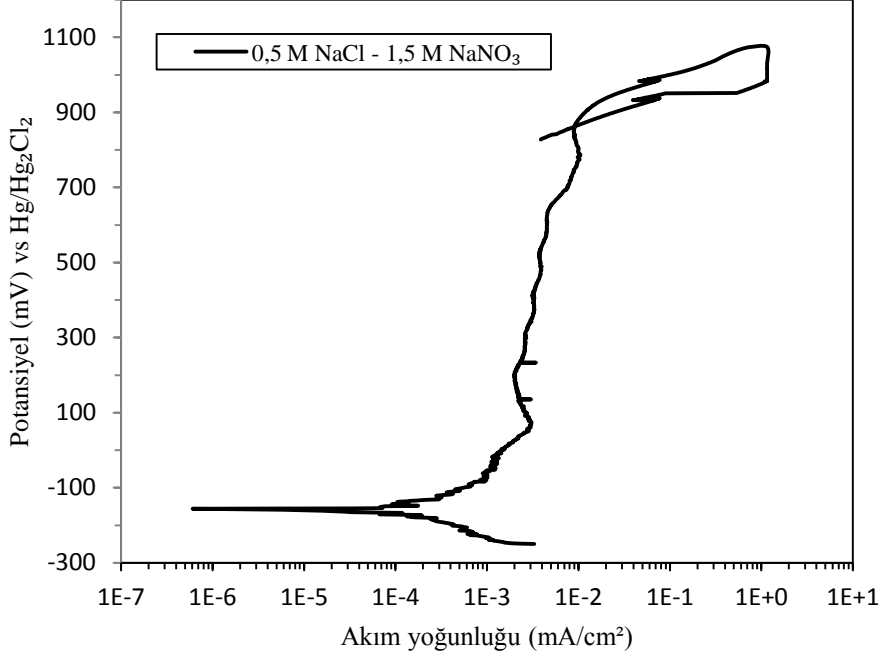
Açık devre potansiyel testi bitirildikten hemen sonra lineer polarizasyon testine geçildi. Açık devre potansiyeline göre 200 mV katodik değerden başlayacak ve ASTM G5 standartlarında uygun olacak şekilde lineer polarizasyon verileri alınıp kaydedildi. Bu ölçümler sonunda potansiyel değeri Şekil 3.39’da görüldüğü gibi yaklaşık - 155 mV olarak kaydedildi.



**Şekil 3.39:** 0,5 M NaCl ve 1,5 M NaNO<sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin lineer polarizasyon eğrisi.

### 3.3.16.3 Cyclic polarizasyon testi

Açık devre potansiyeli değeri - 170 mV ve lineer polarizasyon değeri - 155 mV olarak kaydedilen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Sırası ile anodik yönde potansiyodinamik (PD), galvanostatik (GS) ve katodik yönde potansiyodinamik (PD) testler yapıldı. Anodik yöndeki potansiyodinamik test açık devre potansiyeline göre 100 mV katodik değerden başlatıldı. Korozyon potansiyeli ( $E_{corr}$ ) değeri - 155 mV olarak kaydedildi. Pasif bölge akım yoğunluğu Şekil 3.40'da görüldüğü gibi  $0,3 \mu A/cm^2$  değerinde kaldı. Potansiyel değeri 867 mV'a ulaştıktan sonra film daha az kararlı davranmaya başladı. Bu değerden sonra hücre akım yoğunluğu daha hızlı arttı ve bu duruma paralel olarak aralık korozyonu da aynı hızla arttı. Akım yoğunluğu  $1,15 mA/cm^2$  değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. 1 saat süreyle akım 3 mA değerinde tutularak potansiyel ölçümü yapıldı. 1 saat sonunda potansiyel değeri 980 mV'a kadar düştü. Bu değerden sonra akım yoğunluğu düşüşü ile film yeniden yapılanmaya başladı ve 844 mV değerinde anodik yöndeki eğriyi kesti. 0,5 M NaCl ve 1,5 M NaNO<sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliği için anodik koruma yapılacak bir bölgenin olduğu Şekil 3.40'da gösterilmiştir.



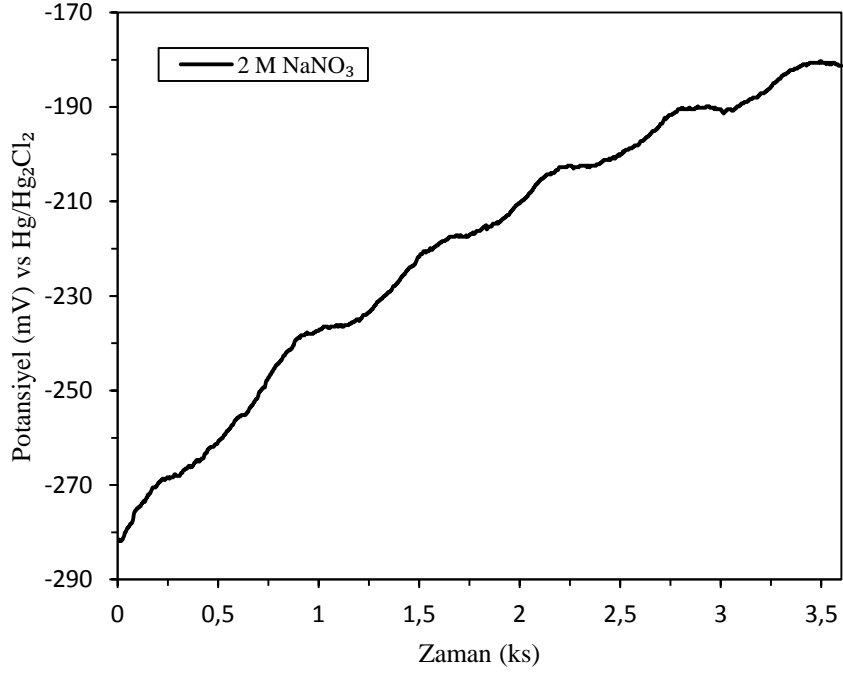
**Şekil 3.40:** 0,5 M NaCl ve 1,5 M NaNO<sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.

### 3.3.17 2 M NaNO<sub>3</sub> çözeltisinin aralık korozyon testi (619a)

#### 3.3.17.1 Açık devre potansiyeli ölçümü

Çözelti sıcaklığı 75 °C'ye ulaştığında, aralık korozyonu ölçümlerinin ve gözlemlerinin yapılmasına imkân verecek şekilde tasarlanan parçalar (Titanyum ve Teflon) belirlenen tork altında, ASTM G5 standartlarına uygun şekilde hazırlanan 316L paslanmaz çelik numune birleştirildi. Daha sonra numune tutucuya monte edildi ve çözelti içerisine yerleştirildi. ASTM G5 standartlarında belirtildiği gibi 1 saat boyunca açık devre potansiyeli verileri alınıp kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 3.41'de görüldüğü gibi yaklaşık -180 mV olarak kaydedildi.

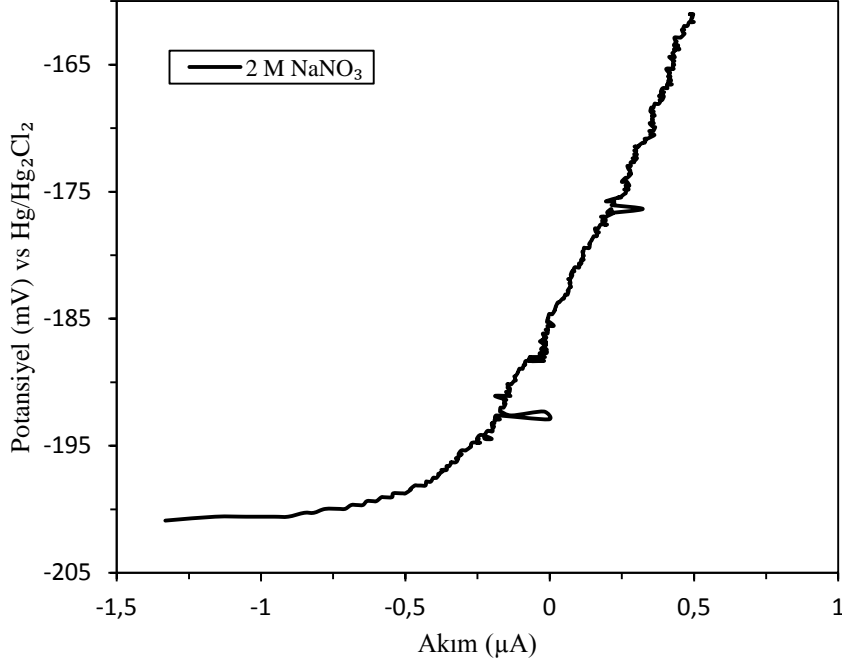




**Şekil 3.41:** 2 M NaNO<sub>3</sub> test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

### 3.3.17.2 Lineer polarizasyon testi

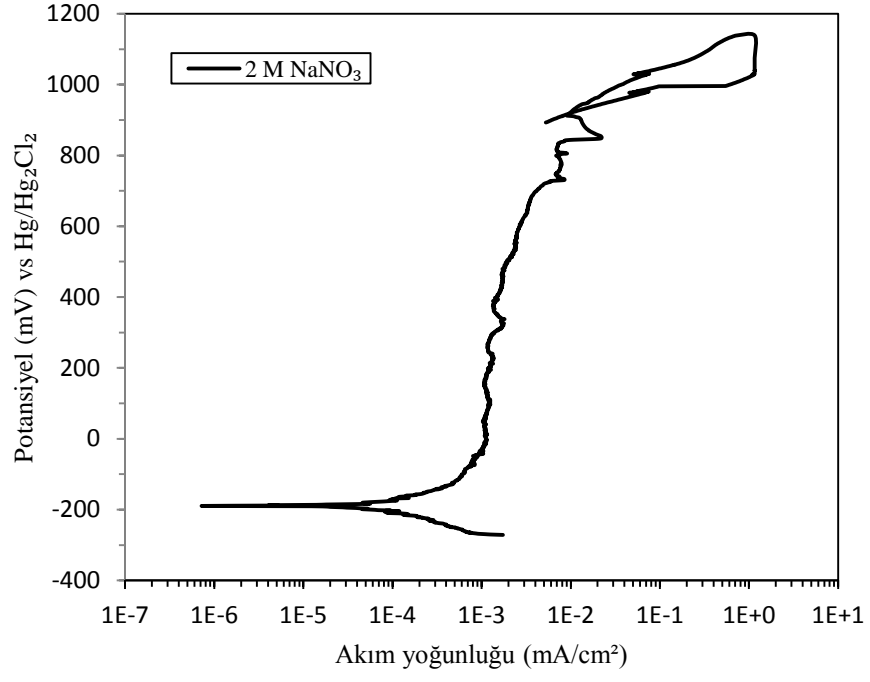
Açık devre potansiyel testi bitirildikten hemen sonra lineer polarizasyon testine geçildi. Açık devre potansiyeline göre 200 mV katodik değerden başlayacak ve ASTM G5 standartlarında uygun olacak şekilde lineer polarizasyon verileri alınıp kaydedildi. Bu ölçümler sonunda potansiyel değeri Şekil 3.42’de görüldüğü gibi yaklaşık - 180 mV olarak kaydedildi.



**Şekil 3.42:** 2 M NaNO<sub>3</sub> test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin lineer polarizasyon eğrisi.

### 3.3.17.3 Cyclic polarizasyon testi

Açık devre potansiyel değeri - 170 mV ve lineer polarizasyon değeri - 180 mV olarak kaydedilen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Sırası ile anodik yönde potansiyodinamik (PD), galvanostatik (GS) ve katodik yönde potansiyodinamik (PD) testler yapıldı. Anodik yöndeki potansiyodinamik test açık devre potansiyeline göre 100 mV katodik değerden başlatıldı. Korozyon potansiyeli ( $E_{corr}$ ) değeri - 189 mV olarak kaydedildi. Pasif bölge akım yoğunluğu Şekil 3.43’de görüldüğü gibi  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  değerinde kaldı. Potansiyel değeri 938 mV’a ulaştıktan sonra film daha az kararlı davranmaya başladı. Bu değerden sonra hücre akım yoğunluğu daha hızlı arttı ve bu duruma paralel olarak aralık korozyonu da aynı hızla arttı. Akım yoğunluğu  $1.15 \text{ mA}/\text{cm}^2$  değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. 1 saat süreyle akım 3 mA değerinde tutularak potansiyel ölçümü yapıldı. 1 saat sonunda potansiyel değeri 1026 mV’a kadar düştü. Bu değerden sonra akım yoğunluğu düşüşü ile film yeniden yapılanmaya başladı ve 908 mV değerinde anodik yöndeki eğriyi kesti. 2 M NaNO<sub>3</sub> içeren test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliği için anodik koruma yapılacak bölgenin olduğu Şekil 3.43’de gösterilmiştir.



**Şekil 3.43:** 2 M NaNO<sub>3</sub> test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.



#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

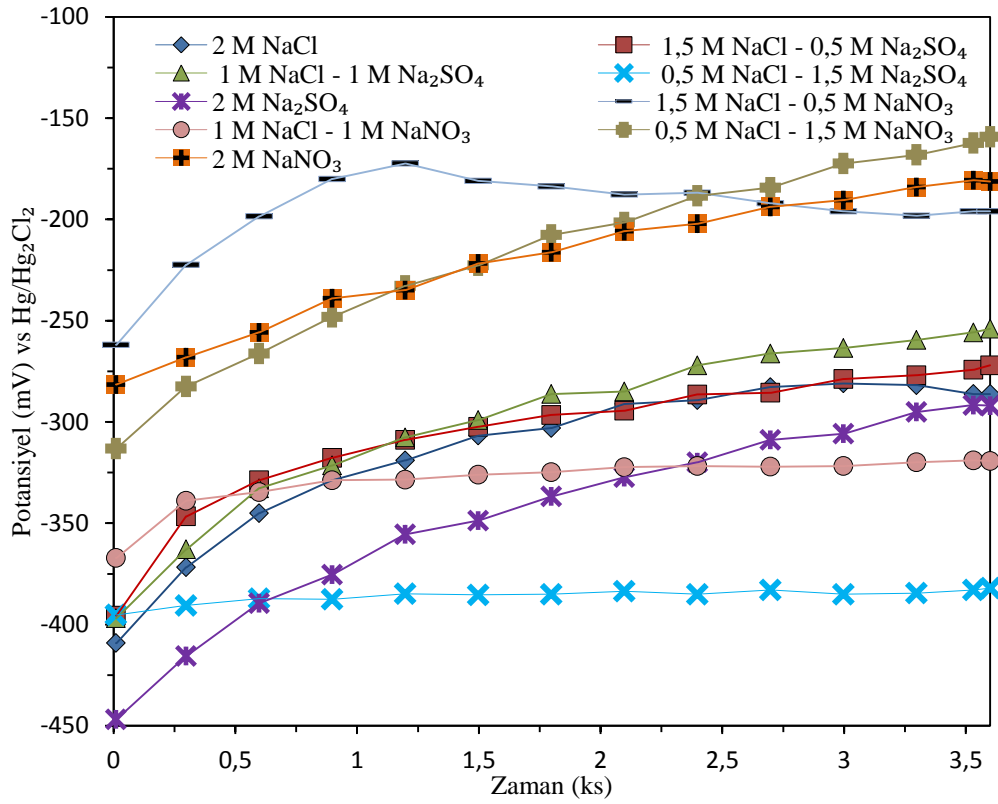
Bu çalışmada 316L paslanmaz çeliğinden yapılmış malzemelerin  $Cl^-$  iyonları içeren çözelti içinde aralık korozyonunu önlemek veya yavaşlatmak amacıyla çeşitli inorganik inhibitörler test edildi. Çözelti içindeki  $Cl^-$  iyonlarının 316L paslanmaz çeliği üzerinde aralık korozyonunu başlatıcı ve devam ettirici etkisini gidermek için  $Na_2SO_4$  ve  $NaNO_3$  gibi iki farklı inorganik inhibitör test edildi. Her iki inhibitördeki anyonlar  $Cl^-$  iyonu ile değiştirilerek Çizelge 3.3'te verilen farklı  $Cl-SO_4$  ve  $Cl-NO_3$  bileşimlerinde test çözeltileri hazırlandı. Aralık korozyonuna karşı en iyi inhibitör çeşidi ve konsantrasyonunu tespit etmek için 316L paslanmaz çeliğinin her bir test çözeltisi içindeki açık devre potansiyeli, lineer polarizasyon ve potansiyodinamik-potansiyostatik cyclic polarizasyon eğrileri elde edildi.

Bütün testler ASTM G5 standartlarına göre yapıldı. Deneylere başlamadan önce potansiyostatın ve test hücresinin tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik testleri, havası alınmış 1 N  $H_2SO_4$  çözeltisi içindeki 430 paslanmaz çelik ile ASTM G5 test standardına göre yapıldı. Bu testlerin ölçümü üzerindeki kümülatif hata ölçülen potansiyel üzerinde  $\pm 20$  mV'tan akım üzerinde ise  $\pm 100$  nA'den fazla olmadı. Bu haliyle yapılan tüm testler tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik gibi iki önemli temel özelliğe sahiptir. Deneysel sonuçlar yukarıda belirtilen minimal hata sınırları göz önüne alınarak tartışılmış ve yorumlanmıştır. Bazı grafiklerde trendin kolay takip edilebilmesi için indirgenmiş veriler birer doğru parçası ile birleştirilmiş; bunlar herhangi bir teorik model kullanılarak fit edilmiş eğriler değildir.

##### 4.1 İnhibitör Konsantrasyonunun Açık Devre Potansiyeli (OCP) Üzerindeki Etkisi

Bütün deneylerdeki açık devre potansiyel testlerinden alınan verilerinin zaman karşı değişimi Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Şekil 4.1'den anlaşılacağı üzere  $NaNO_3$  inhibitörü ile yapılan testlerden alınan açık devre potansiyel verileri  $Na_2SO_4$

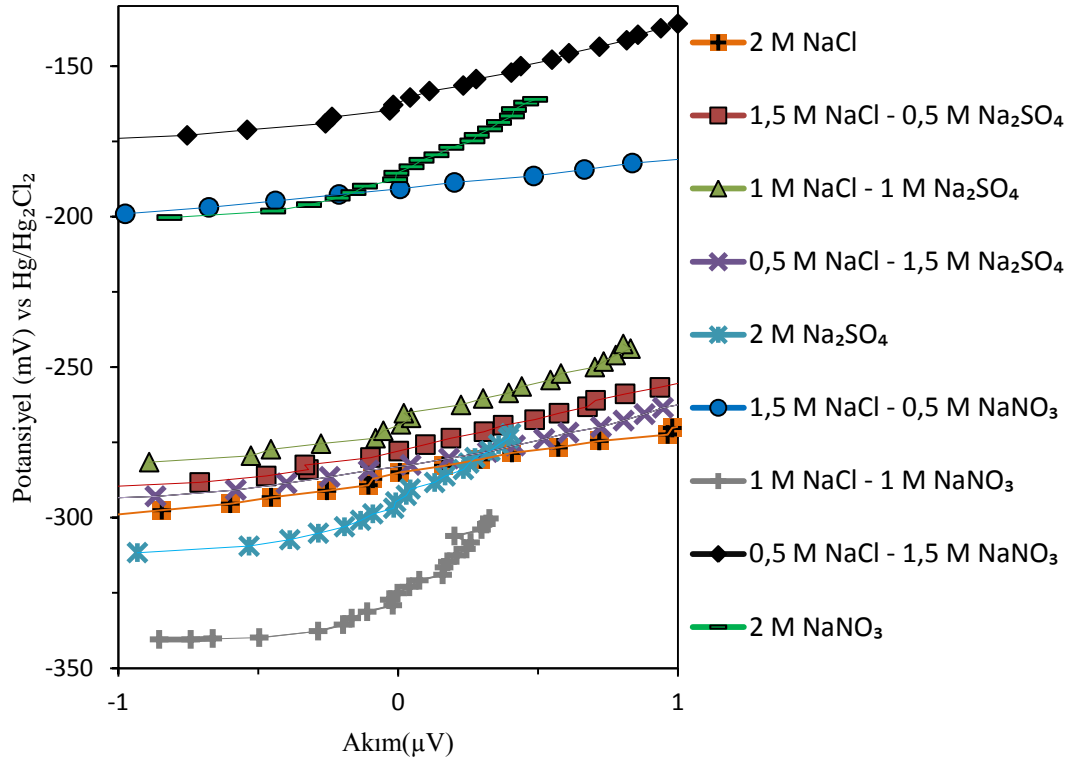
inhibitörü kullanılan testlerden alınan açık devre potansiyel verilerinden daha yüksektir. Testlerde potansiyel 300 mV'luk aralıkta değişmiştir.



Şekil 4.1:  $[\text{SO}_4]^{2-}$  ve  $[\text{NO}_3]^-$  içeren test çözeltileri içindeki 316L paslanmaz çeliğin açık devre potansiyel eğrileri.

#### 4.2 İnhibitör Konsantrasyonunun Lineer Polarizasyon (LP) Üzerindeki Etkisi

Bütün deneylerde açık devre potansiyel testleri bittikten sonra, açık devre potansiyeline göre 200 mV katodik değerden başlayacak şekilde alınan lineer polarizasyon verilerinin akıma karşı değişimi Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2:  $[\text{SO}_4]^{2-}$  ve  $[\text{NO}_3]^-$  içeren test çözeltileri içindeki 316L paslanmaz çeliğinin lineer polarizasyon eğrileri.

#### 4.3 İnhibitör Konsantrasyonunun Korozyon Potansiyeli ( $E_{\text{corr}}$ ) Üzerindeki Etkisi

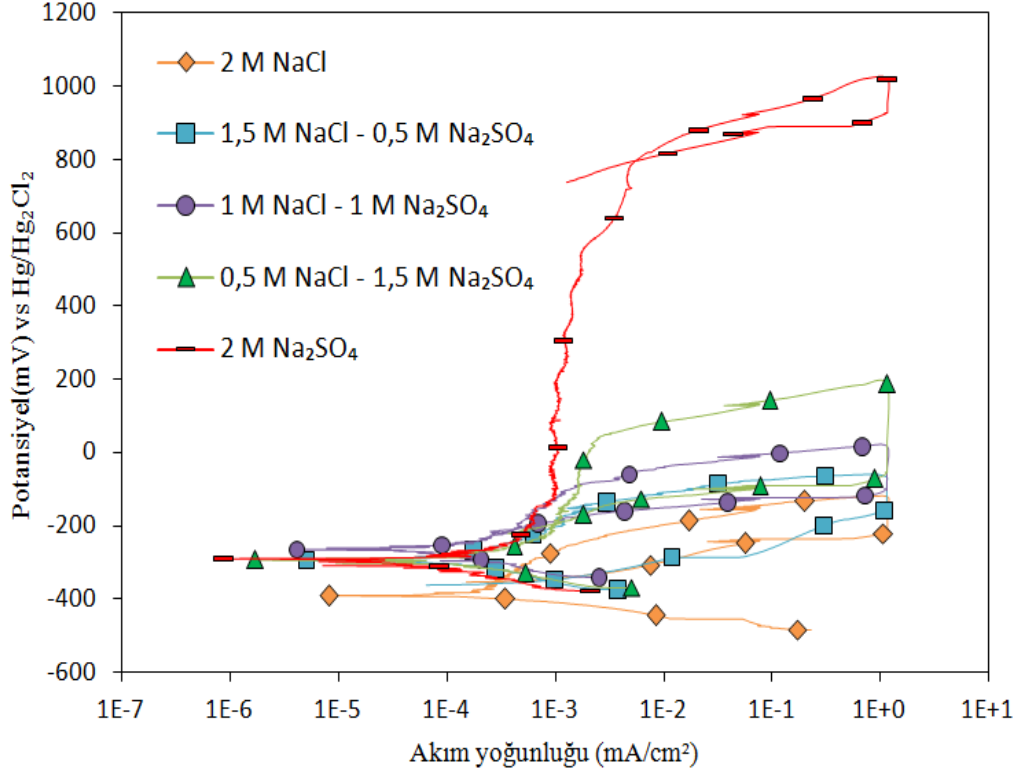
Çizelge 4.1:  $[\text{SO}_4]^{2-}$  konsantrasyonuna karşılık değişen  $E_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{pp}}$  ve  $E_{\text{rp}}$  değerleri.

$[\text{SO}_4]^{2-}$ (mol/L)	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$E_{\text{pp}}$ (mV)	$E_{\text{rp}}$ (mV)
0,0	-390,74	-150,05	-351,79
0,5	-294,43	-134,64	-356,39
1,0	-265,91	-80,97	-213,16
1,5	-293,21	44,35	-193,53
2,0	-292,29	793,24	790,02

Çizelge 4.2:  $[\text{NO}_3]^-$  konsantrasyonuna karşılık değişen  $E_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{pp}}$  ve  $E_{\text{rp}}$  değerleri.

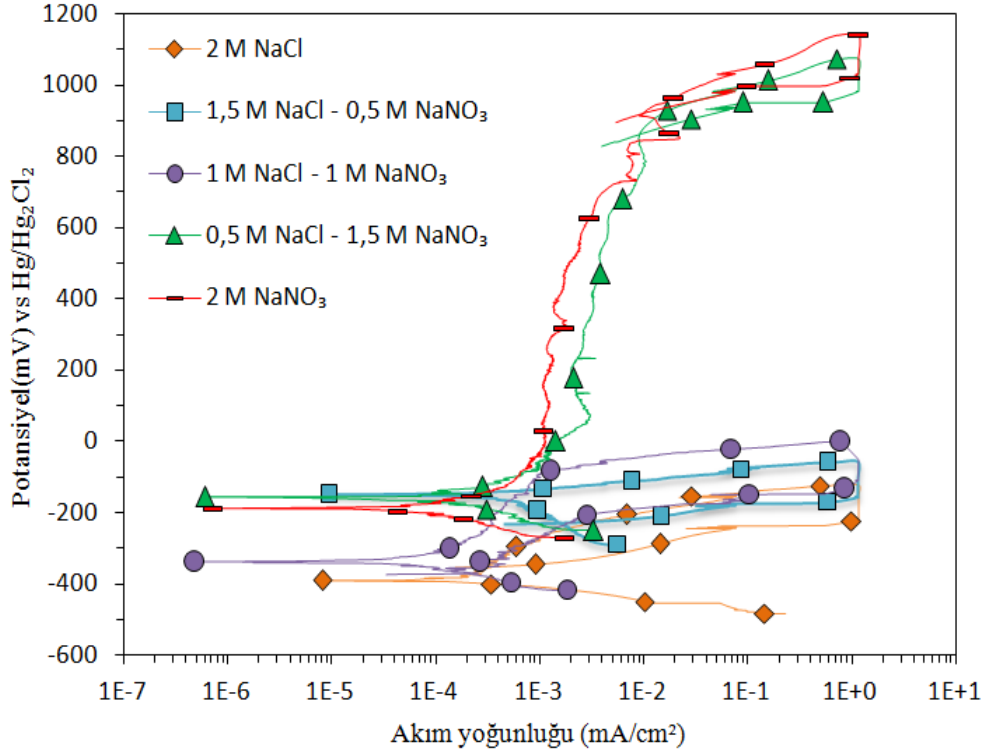
$[\text{NO}_3]^-$ (mol/L)	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$E_{\text{pp}}$ (mV)	$E_{\text{rp}}$ (mV)
0,0	-390,74	-150,05	-351,79
0,5	-147,22	-72,36	-226,04
1,0	-336,15	-90,81	-367,12
1,5	-155,80	867,87	844,97
2,0	-189,85	938,52	908,46

0,0 M'dan 2,0 M'a kadar değişen inhibitör konsantrasyonları ile yapılan potansiyodinamik polarizasyon testlerinden elde edilen korozyon akımları ve korozyon potansiyelleri Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de gösterildiği gibidir. Her iki inhibitör için ölçülen korozyon akım yoğunluklarına karşı potnasiyel değerleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



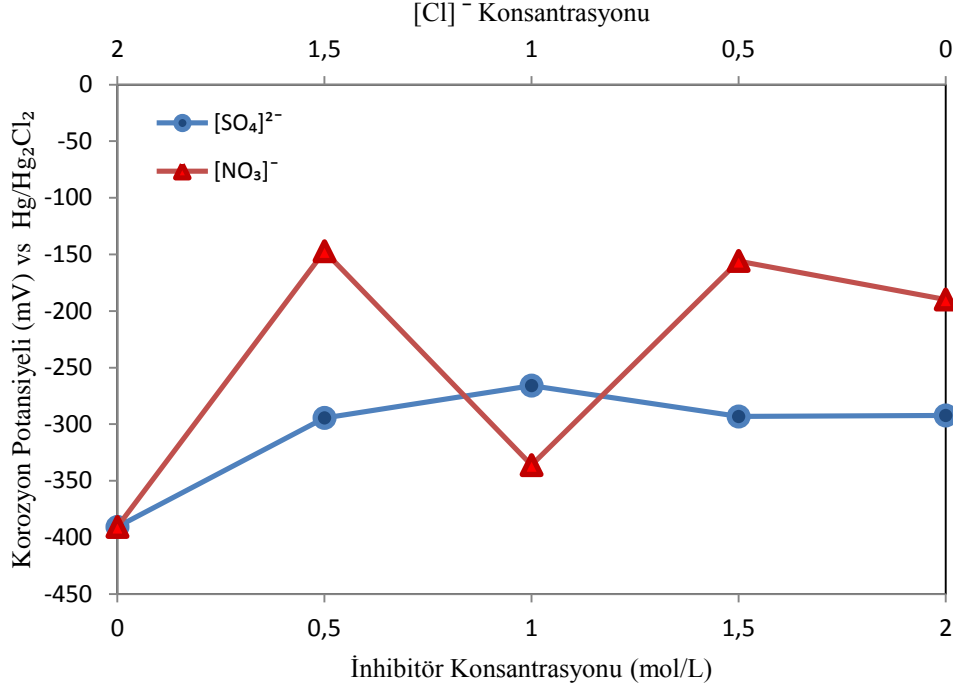
**Şekil 4.3:**  $[\text{SO}_4]^{2-}$  içeren test çözeltileri içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrileri.





**Şekil 4.4:**  $[\text{NO}_3^-]$  içeren test çözeltileri içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrileri.

Korozyon reaksiyonları sırasında değişim akımı yoğunluğunun sabit kalması ve bu akıma karşılık gelen potansiyel değerinin ( $E_{\text{corr}}$ ) sabit kalması, anodik ve katodik reaksiyonların aynı hızla gerçekleştiği gösterir. Korozyon potansiyelinin aynı akımlar altında değiştiği durumda reaksiyon hakimiyetinin bir reaksiyon tipinden diğerine geçmiştir. Testlerde yaklaşık aynı akım yoğunluklarına karşılık gelen  $E_{\text{corr}}$  değerleri 250 mV'luk bir potansiyel bölgesi içinde dağılmıştır. Şekil 4.5'te korozyon potansiyellerinin inhibitör ve klor iyonu konsantrasyonuna karşı değişimi görülmektedir. 250 mV'luk bir  $E_{\text{corr}}$  değişim bölgesi 316L paslanmaz çeliğinin test çözeltileri içindeki genel korozyonunda hakim olan reaksiyonların çok fazla değişmediğini gösterir. Ancak her iki inhibitörün de konsantrasyonu artarken korozyon potansiyelinde genel bir azalma trendi gözlemlendi. Buradan, genel olarak her iki inhibitörün de konsantrasyonu artarken katodik reaksiyonların daha baskın hale geldiği anlaşılır.  $[\text{NO}_3^-]$  iyonu konsantrasyon artışının  $E_{\text{corr}}$ , dolayısıyla hakim reaksiyon üzerindeki etkisi  $[\text{SO}_4]^{2-}$  iyonunununkinden kısmen daha fazladır.

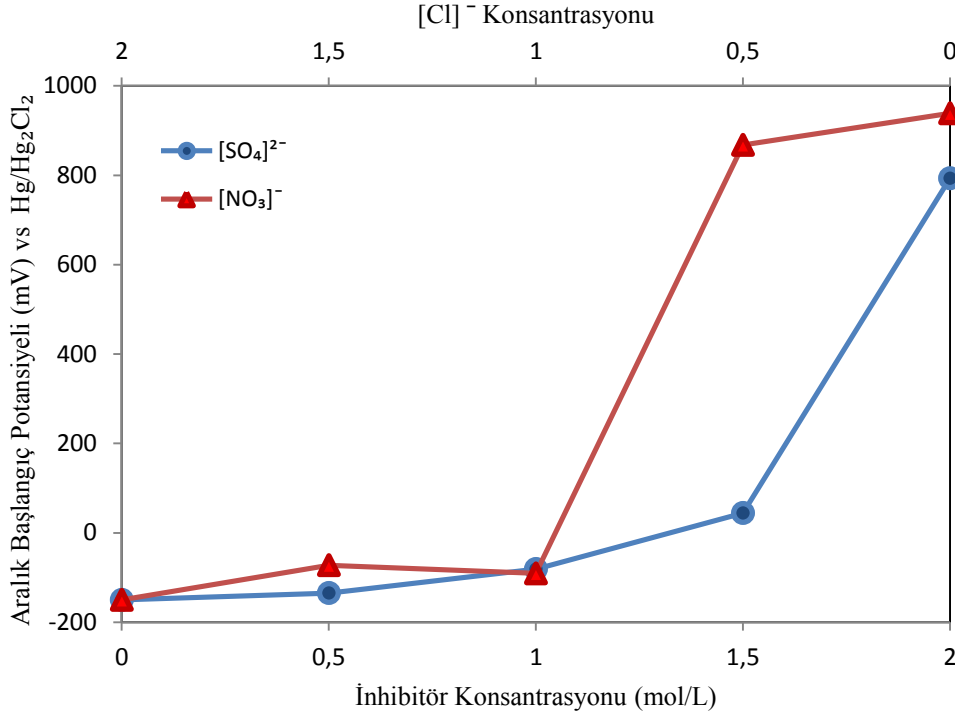


**Şekil 4.5:** İnhibitör ve  $[Cl]^-$  konsantrasyonunun korozyon potansiyeli ( $E_{corr}$ ) üzerindeki etkisi.

#### 4.4 İnhibitör Konsantrasyonunun Aralık Başlangıç Potansiyeli ( $E_{pp}$ ) Üzerindeki Etkisi

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinde görüldüğü gibi eğrilerin pasif bölgeden sonra yumuşak bir şekilde dönmesi (akım yoğunluğunun potansiyel değişimine göre yavaş artması) başlıca iki olaya işaret eder. Bunlardan biri malzeme yüzeyinde başlayan fakat büyümeye devam etmeyen aralık korozyonlarının oluşmasıdır. Korozyona uğrayan bölgelerinin belli bir büyüklüğü geçemediği görülmektedir. Dolayısıyla korozyon sırasında pasif film ne kadar bozulmuş olursa olsun söz konusu alanda halen kısmi bir pasivasyonun olduğuna işaret eder. Bununla beraber, korozyon ürünleri aralığı sıkı bir şekilde doldurup metal yüzeye iyon, oksijen veya çözelti geçişini engelleyerek te bu yalancı (pseudo) yarı pasivasyonu ortaya çıkarmış olabilir.

Aralık başlangıç potansiyelinin ( $E_{pp}$ ) inhibitör konsantrasyonu ile değişimi Şekil 4.6'da verilmektedir. Burada görüldüğü gibi her iki inhibitör için de konsantrasyon artarken aralık başlangıç potansiyeli artmaktadır.  $[\text{NO}_3]^-$  için bu artış  $[\text{SO}_4]^{2-}$ 'a göre daha hızlı ve fazladır.



**Şekil 4.6:** İnhibitör ve  $[\text{Cl}]^-$  konsantrasyonunun aralık başlangıç potansiyeli ( $E_{pp}$ ) üzerindeki etkisi.

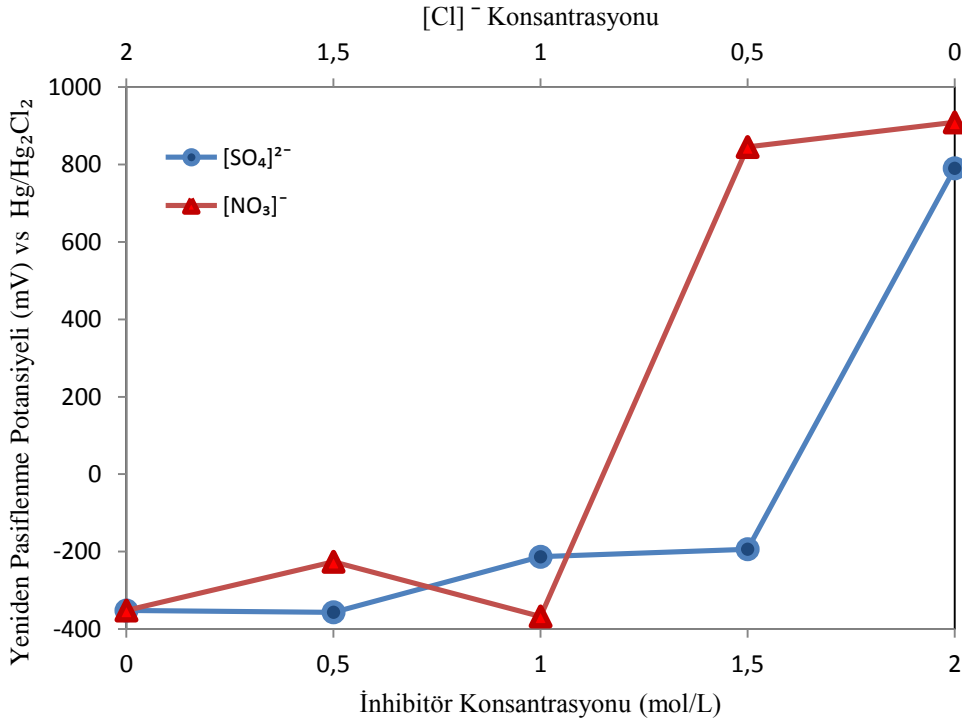
Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin pasif bölgeden sonra yumuşak (potansiyel değişimine göre akım yoğunluğunun yavaş değişimi) bir şekilde dönmesinin başka bir sebebi ise fazlar arası korozyondur. Bu durumda, korozyon film altında oluşurken pasif film bozulmamıştır. Bu tip bir korozyonun hızı oldukça yavaştır ve ancak pasif filmin iyonlara karşı yarı ya da kısmi geçirgenliği ile mümkündür. Bu inhibitör konsantrasyonları ile test edilen numunelerde büyüyen tipte bir aralık gözlenmediği için aksi yöndeki potansiyel taraması sırasında pasif film hızla iyileşebilmektedir.

#### 4.4.1 Düşük inhibitör konsantrasyonlarının aralık başlangıç korozyonu üzerindeki etkisi

Şekil 4.6'da inhibitör konsantrasyonu arttıkça aralık başlangıç potansiyelinin de arttığı, yüksek inhibitör konsantrasyonlarında ise aralık potansiyelinin hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir.

#### 4.5 İnhibitör Konsantrasyonunun Yeniden Pasiflenme Potansiyeli ( $E_{rp}$ ) Üzerindeki Etkisi

$Na_2SO_4$  ve  $NaNO_3$  inhibitörü içeren test çözeltileri ile yapılan potansiyodinamik-galvanostatik cyclic polarizasyon testlerinden elde edilen  $E_{rp}$  değerleri Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Testlerden elde edilen eğriler karşılaştırıldığında, 316L paslanmaz çelik için yalnız  $Cl^-$  içeren çözelti içinde anodik koruma yapılabilecek pasif bölge potansiyel aralığının olmadığı, ancak  $NaCl$  ile değiştirilen inhibitör konsantrasyonu arttıkça Şekil 4.7’de görüldüğü gibi  $E_{rp}$  değerinin arttığı ve pasif bölge potansiyel aralığının genişlediği tespit edilmiştir. Böylece, az miktarlarda dahi olsa inhibitör kullanımının sistemin anodik korumaya uygun hale gelmesini sağladığı görülmektedir.



**Şekil 4.7:** İnhibitör ve  $[Cl]^-$  konsantrasyonunun yeniden pasiflenme potansiyeli ( $E_{rp}$ ) üzerindeki etkisi.

1 M ve daha düşük konsantrasyonlardaki  $Na_2SO_4$  veya  $NaNO_3$  inhibitörleri anodik korumaya olanak sağlayabilir, ancak bu miktar malzeme yüzeyinde korozyona uğrayan bölgelerin oluşumunu önlemede tamamen yeterli olmayabilir.  $E_{rp}$  değerinin konsantrasyona göre artma hızı  $[SO_4]^{2-}$ 'a nazaran  $[NO_3]^-$  inhibitöründe daha yüksektir. Buradan  $[NO_3]^-$  iyonlarının inhibisyonda  $[SO_4]^{2-}$  iyonlarına göre daha etkili olduğu söylenebilir.

Çözeltide inhibitör yok iken veya inhibitörler yeterince etkin değilken malzeme yüzeyinde hızla büyüyen korozyona uğrayan bölgelerin içleri korozyon ürünleriyle dolmaya devam eder. Bu ürünlerin aralığın iç yüzeyinde koruyucu pasif film oluşturduğu durumlarda  $Cl^-$  iyonları bu yeni pasif filmi de bozarak aralık içinde bir çukurcuk korozyonunun başlamasına neden olabilir. Böylesi bir lokalize korozyon çeşidi en tehlikeli ve yıkıcı olanlardandır; çünkü çukurcuk malzemenin mekanik fonksiyonunu bozacak şekilde malzeme diplerine doğru hızla ilerler.

Bu gibi durumlarda daha yüksek konsantrasyonlardaki inhibitörler kullanımı korozyona uğrayan yüzeylerde koruyucu pasif bir film oluşturarak daha derin korozyon bölgelerinin oluşmasını önler.

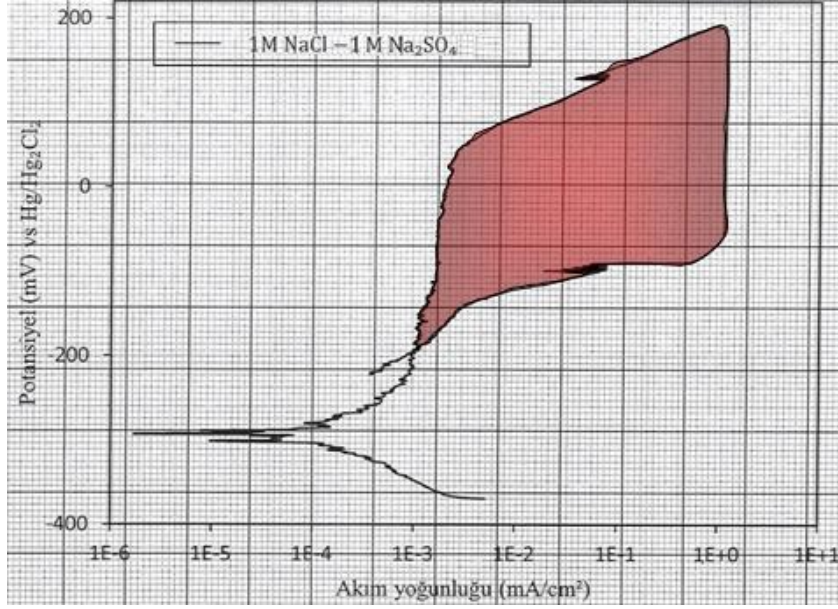
Aralık korozyonuna maruz kalan yüzeyleri örtmüş olarak görünen film uygun potansiyellerde yeniden koruyucu hale gelir. Yalnız bu durumdaki konsantrasyonlarda aralık korozyonunun oluşumunu önlenemediği açıkça görülür. Bunun yanında aralık korozyonuna maruz kalan yüzeylerin korozyon ürünüyle tamamen kaplandığı haller ve böylece ürünün kısmi ya da pseudo (yalancı) bir pasivasyona sebep olabileceği de görülür. Hem deney sonrası numunelere ait fotoğraflar hem de polarizasyon eğrileri incelendiğinde her iki inhibitör için de 316L paslanmaz çeliğinin aralık korozyonuna karşı yeterli miktarda korunabilmesi 1 M üzeri inhibitör konsantrasyonu ile mümkündür.

#### **4.6 İnhibitör Konsantrasyonunun Aralık Korozyonuna Etkisi**

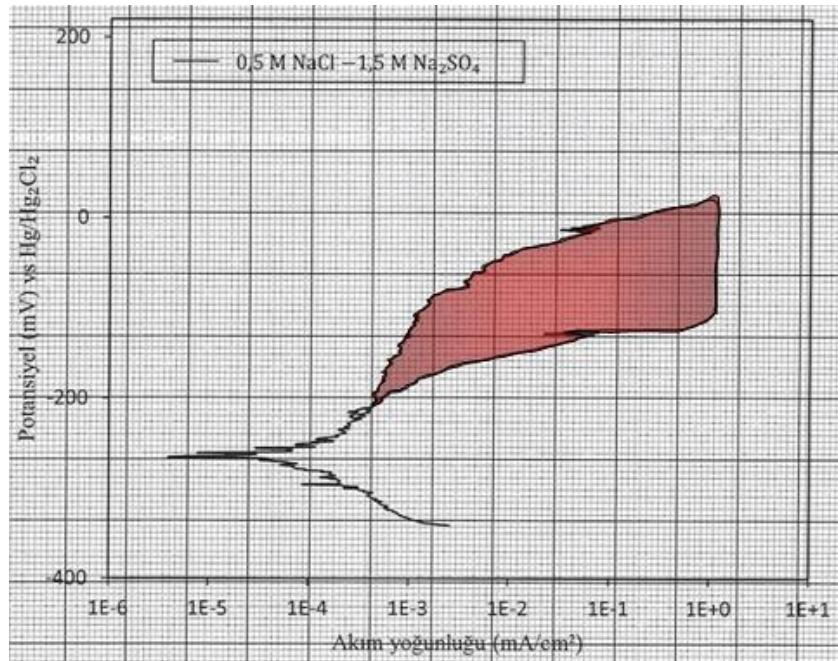
$Na_2SO_4$  veya  $NaNO_3$  inhibitörlerinin değişik konsantrasyonları ile yapılan elektrokimyasal cyclic polarizasyon testleri sonucu elde edilen  $\eta \times \log I$  eğrileri ve buradan milimetrik kağıt yardımıyla Eğri Histeri Alanları'nın ölçümü Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

Eğri histeri alanlarının konsantrasyona karşı grafiğinin verildiği Şekil 4.10'da  $SO_4^{2-}$  için eğri histeri alanı lineere yakın bir azalma gösterirken  $NO_3^-$  için daha çok üstel benzeri bir azalma gösterdi. Konsantrasyon değişimine karşı her iki inhibitör için de elektrokimyasal testlerden elde edilen artan aralık potansiyeli ( $E_{pp}$ ) ve yeniden pasiflenme potansiyeli ( $E_{rp}$ ) değerlerindeki değişim de üstel azalma şeklinde idi (Şekil 4.6 ve Şekil 4.7). Testler sonunda numunelere ait fotoğraflar incelendiğinde ise (Şekil 4.11) bu değişimin  $NO_3^-$  için üstel gibi (en azından başlangıçta) ama  $SO_4^{2-}$

için lineere yakın olduğu, başka bir deyişle,  $\text{NO}_3^-$  etkisinin hızlı ama  $\text{SO}_4^{2-}$  etkisinin daha yavaş olduğu görüldü. Bu durumda, çalışılan metal-elektrolit sisteminde histeri alanı hesabının diğer iki parametreye göre inhibisyon etkisini daha iyi temsil ettiği rahatça söylenebilir.

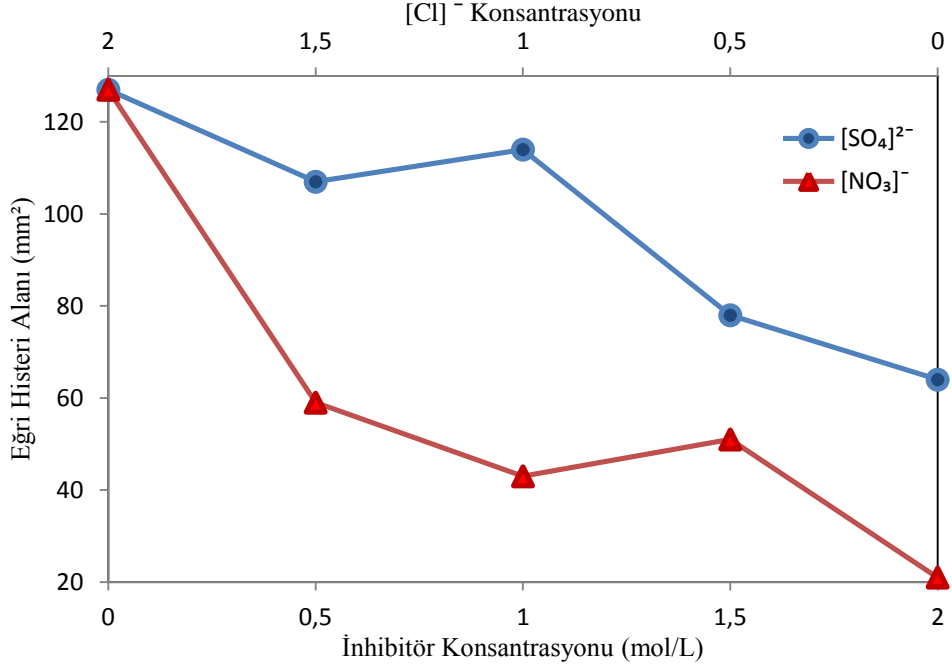


Şekil 4.8: Milimetrik kağıt yardımıyla eğri histeri alanının ölçümü 1.



Şekil 4.9: Milimetrik kağıt yardımıyla eğri histeri alanının ölçümü 2.

Elde edilen eğri histeri alanlarına karşılık inhibitör konsantrasyonu Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Buradan da anlaşılacağı üzere 316L paslanmaz çeliği üzerinde  $\text{NaNO}_3$  inhibitörlerinin inhibisyonu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  inhibitörününkinégöre daha fazladır (çözeltideki tuz miktarları dikkate alındığında). Yani  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'a göre 316L paslanmaz çeliği üzerindeki aralık korozyonuna karşı daha önleyicidir.



**Şekil 4.10:**  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{NaNO}_3$  inhibitörleri ile ve  $[\text{Cl}]^-$  konsantrasyonunun 316L paslanmaz çeliği üzerinde aralık korozyona etkisi.

#### 4.7 Numunelere Ait Yüzey Fotoğrafları

Çözeltideki inhibitör miktarı arttıkça , yani yaklaşık olarak 1,5 M ve üzeri  $\text{SO}_4^{2-}$  kullanımlarında numune yüzeyinde extra bir filmin oluştuğu; tamamen  $\text{SO}_4^{2-}$  kullanımında ise daha belirgin film tabakalarının oluştuğu görülmüştür.  $\text{NO}_3^-$  kullanımında ise extra filmler  $\text{SO}_4^{2-}$  'a göre daha önce ve daha hızlı oluşmuştur.

Krom oksit üzerinde oluşan bu tabakalar kendilerine özgü renkleriyle Şekil 4.11'de de görülmektedir. Şekil 4.11'deki d) ve f) örnekleri yüzeylerinde hiçbir deformasyon olmamasıyla dikkat çekmektedir. Bu örneklerin tam olarak korunabilmiş olması test edildikleri ortam parametrelerinin ideal olduğunu göstermektedir. Yani, 0,5 M NaCl - 1,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve 1 M NaCl - 1 M  $\text{NaNO}_3$  çözeltileri 316L çeliğini aralık korozyonuna karşı en az miktarda korumada en etkili olanlardır. Kendi aralarında değerlendirildiklerinde ise daha fazla klor miktarı içinde daha az inhibitör miktarıyla gösterdiği tam inhibisyonla nitrat tuzu çok daha kullanışlı görünmektedir.

Aralık oluşturu malzemenin baskı alanı (düşük oksijen konsantrasyonu) ile diğer alanlar (daha yüksek oksijen konsantrasyonu) arasında bir renk farkı olduğu görülmüştür. Şekil 4.11'de görüldüğü gibi bu renk farkının olduğu bölgelerdeki her renk başka bir filmin varlığını gösterir.





a) 2 M NaCl (617b)



b) 1,5 M NaCl - 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (611)



f) 1,5 M NaCl - 0,5 M NaNO<sub>3</sub> (618a)



c) 1 M NaCl - 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (612b)



g) 1,0 M NaCl - 1,0 M NaNO<sub>3</sub> (618b)



d) 0,5 M NaCl - 1,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (612a)



h) 0,5 M NaCl - 1,5 M NaNO<sub>3</sub> (619b)



e) 2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (614a)



i) 2,0 M NaNO<sub>3</sub> (619a)

Şekil 4.11: Test çözeltileri içindeki 316L paslanmaz çeliğin fotoğrafları



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1.  $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{NO}_3^-$  inhibitörlerinin kullanımı polarizasyon eğrileri üzerinde 316L paslanmaz çelik için anodik koruma yapılabilecek miktarda bir pasif bölge potansiyel aralığı oluşmasını sağlamıştır. Pasif bölge yaklaşık 700 mV'tur.
2. Genel olarak her iki inhibitörün de konsantrasyonu artarken  $\text{NO}_3^-$  iyonu konsantrasyonu artışı ile ulaşılan inhibisyon  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonu konsantrasyonu artışı ile ulaşılan inhibisyondan daha fazladır. Ayrıca  $\text{Cl}^-$  iyonu konsantrasyonlarında aralık başlangıç potansiyeli ( $E_{pp}$ ) artışı üzerinde  $\text{NO}_3^-$  inhibitörünün etkisi  $\text{SO}_4^{2-}$  inhibitörüne göre daha fazladır.
3. NaCl ile değiştirilen inhibitör konsantrasyonu arttıkça yeniden pasiflenme potansiyeli ( $E_{rp}$ ) değerinin arttığı ve pasif bölge potansiyel aralığının genişlediği tespit edilmiştir.  $E_{rp}$  değerinin konsantrasyona göre artma hızı  $\text{SO}_4^{2-}$ 'a nazaran  $\text{NO}_3^-$  inhibitöründe daha yüksektir, yani  $\text{NO}_3^-$  iyonları inhibisyonda  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonlarına göre daha etkili olmuştur.
4.  $E_{pp}$ ,  $E_{rp}$  ve  $E_{corr}$  verilerinin tümü göz önüne alındığında kullanılan 316L paslanmaz çeliğini aralık korozyonuna karşı korumada 1 M üzeri inhibitör kullanımlarının daha etkili olduğu görüldü.
5. Her bir çözeltinin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen  $E_{pp}$  ve  $E_{rp}$  değerleri karşılaştırıldığında inhibitörlerin tek başına ya da az miktarlarda  $\text{Cl}^-$  la birlikte kullanılmalarının aralık korozyonundan korunmak için en uygun olacağı tespit edilmiştir.
6. Eğri histeri alanının inhibitör konsantrasyonuna göre değişim seyri her iki inhibitör için farklıdır ama  $E_{pp}$  ve  $E_{rp}$  eğrileri birbirlerine paralel ve üstel olarak değişmiştir. Örneklerin doğrudan gözlemi ile incelenen metal-elektrolit sistemini eğri histeri alanlarının diğer iki parametreye göre daha iyi temsil ettiği tespit edildi.



## KAYNAKLAR

- [1] **Kenneth J. Evans, Ahmet Yilmaz, S. Daniel Day, Lana L. Wong, John C. Estill, and Raul B. Rebak**, 2005: Using Electrochemical Methods to Determine Alloy 22's Crevice Corrosion Repassivation Potential.
- [2] **Smith, W.F.**, 1986: Principles of Materials Science and Engineering, McGraw-Hill, New York, USA, 671.
- [3] **Galvele, J.R.**, 1976: Transport processes and the mechanism of pitting of metals, J. Electrochem. Soc. 123 ( 464–474.)
- [4] **Smialowska - Szklarska Z.**, 2005: Pitting and Crevice Corrosion, NACE International, Corros. Sci. 47 (3053–3067.)
- [5] **Mc Adams, W. H.**, 1942: “Heat Transmission 2nd ed.”, translation editor McGraw Hill, New York, (278- 292.)
- [6] **Sedriks, A.J.**, 1996: Corrosion of Stainless Steels. 2nd ed.
- [7] **Mason, J.F.**, 1976: Corrosion Resistance of Stainless Steels in Aqueous Solutions, in Source Book of Stainless Steels., American Society for Metals, Metals Park, 107.
- [8] **Yalçın, H. ve Koç, T.**, 1999: Katodik Koruma. Palme Yayınları, Ankara, s.261.
- [9] **Brasunas, J. C.**, 1984: A Comparison of Storm Tracking and Extrapolation Algorithms, Project Report ATC-124, MIT Lincoln Laboratory, Lexington, MA, 1984
- [10] **Fontana, M.G., Greene, N.D.**, 1967: Materials Science and Engineering Series, Corrosion Engineering. McGraw-Hill, New York.
- [11] **Rincón Ortíz, M., Rodríguez, M.A., Carranza, R.M., Rebak, R.B.**, 2010: Oxyanions as inhibitors of chloride-induced crevice corrosion of Alloy 22
- [12] **Mishra, A.K., Frankel, G.S.**, 2008: Crevice Corrosion Repassivation of Alloy 22 in Aggressive Environments
- [13] **P.T. Jakobsen and E. Maahn**, 2010: Temperature and potential dependence of crevice corrosion of AISI 316 stainless steel
- [14] **David V. Fix, Ahmet Yilmaz, Lana L. Wong, John C. Estill and Raul B. Rebak**, 2004: Effect Of Surface stress mitigation on the corrosion behavior of Alloy 22
- [15] **Refaey, S.A.M., Taha, F. and El-Malak, A.**, 2005: Corrosion and inhibition of stainless steel pitting corrosion in alkaline medium and the effect of  $Cl^-$  and  $Br^-$  anions. Applied Surface Science. 242: 114-120.

- [16] **Nada, F., Fekry, A.M. ve Hassaneen, H.M.**, 2011: Corrosion inhibition, hydrogen evolution and antibacterial properties of newly synthesized organic inhibitors on 316l stainless steel alloy in acid medium. International Journal of Hydrogen Energy. 36: 6462-6471.
- [17] **İşdaş, O.**, : Elektrokimyasal Korozyon İlkeleri, TMMOB Teknik Bülten.
- [18] **Görenler, A.**, 2007: Al-Si Matrisli Kompozit Malzemelerin Korozyon Davranışlarının İncelenmesi.
- [19] **Boles, M.A.**, 1994: Thermodynamics, An Engineering Approach. Second Edition.
- [20] **LaQue, F.L., Greene, N.D.**, 1984: Basics of Corrosion. An Introduction. NACE Publication
- [21] **Erbil, M.**, 1984: Demirin Anodik Çözünme Karakteristikleri Üzerine Bazı Yeni İnhibitörlerin ve pH'nın Etkileri.
- [22] **Çakır, A.**, 1991: Metalik Korozyon İlkeleri ve Kontrolü. TMMOB Makine Mühendisleri Odası.
- [23] **Gülensoy, A.**, 2006: Doğalgaz Boru Hatlarında Uygulanan Korozyon Tedbirleri ve Kayseri Doğalgaz Hatlarındaki Uygulamaların İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi.
- [24] **Yılmaz, A.**, 2003: Degradation and failure susceptibility of carbon steels in simulated Yucca Mountain nuclear repository environments. Doktora Tezi. University of Nevada. Reno, USA.
- [25] **Özcan, A. S.**, 2010: Fizikokimya.
- [26] **McQuarrie, C.H., McQuarrie, D.A. ve Rock, P.A.**, 1991: General Chemistry, Third Edition. Freeman Press. New York, USA.
- [27] **Azazi, S.**, 2007: Yumuşak ve Paslanmaz Çelik Elektrot Yüzeylerinin Elektrokimyasal Olarak O-toluidin Polimeri ile Kaplanması ve Korozyon Performanslarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi.
- [28] **Doğan, G.**, 2006: Atmosferik Korozyonun Metal Yapı Malzemelerine Etkisi Üzerine Deneysel Bir Çalışma ve Yapay Sinir Ağı ile Korozyon Hızı Tahmini, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- [29] **Türk, H.**, 1999: Elektrokimya Kimya, Ed. L. Zor, Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi İlköğretim Öğretmenliği Lisans Tamamlama Programı, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, pp. 281-302.
- [30] **Pourbaix, M.**, 1974: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. NACE Publication. Houston, USA.
- [31] **Glasstone, S.**, 1965: Principles of Electrochemistry. Elsevier Press. s: 440-450. New York, USA.
- [32] **Kortim, G.**, 1965: Treatise on Electrochemistry. Elsevier Press. s: 448. New York, USA.
- [33] **Uhlig, H.H.**, 1971: Corrosion and Corrosion Control. Wiley Press. New York, USA.

- [34] **Perry, R.H., Green, D.W.**, 2008: Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8th Edition
- [35] **Stern M., Geary, A. L.**, 1957: Electrochemical Society.
- [36] **Jones, D.A.**, 1996: Principles and Prevention of Corrosion. Second Edition. Prentice Hall. New Jersey, USA.
- [37] **Okado, T. ve Hallide, O.**, 1984: Nuclei Theory of Pit Initiation in Passive Metals. Journal of Electrochemical Society. 131(2): 241-246.
- [38] **Sharland, S.M. ve Bishop, C.M.**, 1987: The initiation of localized corrosion: A process governed by a strange attractor. Advances in Localized Corrosion. NACE Publication. s: 109-115. Texas, USA.
- [39] **Wallwork, G.R. ve Harris, B.**, 1974: Localized Corrosion in Mild Steel. NACE Publication. s: 292-304.
- [40] **Curley-Fiorino, M.E. ve Schmid, G.M.**, 1980: Corrosion Science. 20: 313.
- [41] **Leckie, H.P. ve Uhlig, H.H.**, 1966: Journal of Electrochemical Society. 1: 262.
- [42] **Man, H.C. ve Gabe D. R.**, 1981: Corrosion Science. 21: 713.
- [43] **Szklarska-Smialowska, Z.**, 1986: Pitting Corrosion of Metals. NACE Publication. 359. Houston, USA.
- [44] **Gerald, S.**, 1997: Frankel The Fontana Corrosion Center. The Ohio State University Columbus, USA.
- [45] **Ernst, P., Moayed, M.H., Laycock, N.J. ve Newman, R.C.**, 1997: Corrosion Science. 39: 1133
- [46] **Üneri, S.**, 1998: Korozyon ve Önlenmesi. Korozyon Derneği, Ankara.
- [47] **Erbil M.** 1984: Korozyon İnhibitörleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması. SEGEM, Ankara, 148s.
- [48] **Santos, J.R., Mattoso, L.H.C. ve Motheo, A.J.**, 1998: Electrochim. Acta 43.309.
- [49] **Daeman, J., Chandra, D. ve Jones, D.A.**, 2001: Long term drift stability of rock bolts and steel sets in Yucca Mountain repository environment. Scientific Investigation Plan. University of Nevada. Reno, USA.
- [50] **Thomas, J.G.N., Nurse, T.J. ve Walker, R.**, 1970: Br. Corrosion Journal. 5:87.
- [51] **Jelinek, J. ve Newfeld, P.**, 1980: Corrosion Science. 20: 489.
- [52] **Fujita, N., Matsuura, C. ve Ishigure, K.**, 1989: Corrosion 45. 901.
- [53] **Chen. J.R., Chao H. Y.**, 1991. Surface Science. 247: 352.





## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad** : Kamil Doğan AKTÜRK  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Şişli - 12/03/1985  
**Adres** : Kocaeli Büyükşehir Belediyesi  
Çevre Koruma ve Kontrol Dairesi Başkanlığı  
Ruhsat ve Denetim Şube Müdürlüğü  
**E-Posta** : kamil241@hotmail.com  
kamildoganakturk@kocaeli.bel.tr  
**Lisans** : Atatürk Üniversitesi (2003-2007)  
Mühendislik Fakültesi  
Kimya Mühendisliği Bölümü

## TEZDEN TÜRETİLEN SUNUM

**Aktürk, K. D.**, 2015: “Korozyon Hızı Ölçümünde Lineer Polarizasyon ve Impedans Tekniklerinin Karşılaştırılması”, 5. Uluslararası Deprem Sempozyumu, Poster Sunumu, Haziran 10-12, 2015 Kocaeli, Türkiye.