

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AISI 316L BOYAMA KAZANLARINDAKİ ÇUKURCUK KOROZYONUNUN
SO₄⁻ VE NO₃⁻ İNHİBİTÖRLERİ İLE ÖNLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şeyda KARADİREK

115107002

Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ahmet YILMAZ

Haziran 2013

YALOVA ÜNİVERSİTESİ Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 115107002 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, **Şeyda KARADİREK**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**AISI 316L BOYAMA KAZANLARINDAKİ ÇUKURCUK KOROZYONUNUN SO₄⁻ VE NO₃⁻ İNHİBİTÖRLERİ İLE ÖNLENMESİ**” başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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



Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Ahmet YILMAZ**
Yalova Üniversitesi



Prof. Dr. Mustafa ÖZTAŞ
Yalova Üniversitesi



Doç Dr. Sinan ŞEN
Yalova Üniversitesi



Teslim Tarihi **: 18 Haziran 2013**

Savunma Tarihi **: 4 Temmuz 2013**

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, desteğini benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet YILMAZ' a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalındaki değerli hocam Doç Dr. Sinan ŞEN' e SEM analizleri için Boğaziçi Üniversitesi ile iletişim kurulması ve sürecin hızlandırılmasındaki katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan ve hayat boyu benden desteğini esirgemeyen sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2013

Şeyda Karadirek
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
KISALTMALAR	xvii
SEMBOLLER	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. BOYAMA	7
2.1 Boyama Prosesleri	7
2.2 Kumaş Boyama Prosesleri Arasındaki Farklılıklar	7
2.3 Reaktif Boyalar	8
3. KOROZYON	11
3.1 Korozyonun Tanımı	11
3.2 Elektrokimyasal Korozyon Mekanizması	12
3.3 Faraday Yasası	13
3.3.1 Faraday Yasası'ndan Faydalanarak Korozyon Hızının Hesaplanması	14
3.4 Tafel Ekstrapolasyon Yöntemiyle Korozyon Ölçümü	15
3.5 Polarizasyon Direnci Yöntemiyle Korozyon Ölçümü.....	16
3.5.1 Polarizasyon Direnci Yönteminden Faydalanarak Korozyon Hızının Hesaplanması	17
3.6 Nernst Denklemi	18
3.7 Polarizasyon	18
3.8 Metal ve Metal Alaşımlarının Pasivasyonu	20
3.9 Paslanmaz Çelik	20
3.10 Çukurcuk Korozyonu	21
3.10.1 Çukurcuk Gelişimi	23
3.10.2 Çukurcuk Korozyonu Ölçümü	24
3.10.3 Çukurcuk Korozyonunun Önlenmesi.....	25
3.11 İnhibitörler.....	27
3.11.1 Adsorpsiyon Tipi İnhibitörler	28
3.11.2 Hidrojen Oluşumunu Önleyiciler.....	28
3.11.3 Scavengers	28
3.11.4 Oksidize Ediciler	29
3.11.5 Buhar Fazı İnhibitörleri.....	29
4. MALZEME VE YÖNTEM	31
4.1 Sarf Malzemeler	31
4.1.1 AISI 316L Paslanmaz Çelik.....	31
4.1.1.1 AISI 316L Paslanmaz Çeliğinin Kimyasal Bileşimi	31
4.1.2 Boyama Çözeltisi	32

4.1.3 Test Çözeltileri	32
4.1.4 Reaktif Kumaş Boyası.....	33
4.2 Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç Gereçler	33
4.3 Deneysel Yöntem	36
4.3.1 Çözeltinin Hazırlanması.....	36
4.3.2 Numunenin Hazırlanması.....	36
4.3.3 Deney Düzenekinin Hazırlanması.....	37
4.3.4 Tekrarlanabilirlik Testi.....	39
4.3.5 Açık Devre Potansiyeli Testi.....	41
4.3.6 Cyclic Polarizasyon Testi.....	41
4.3.7 Orijinal Boyama Çözeltisinin Çukurcuk Korozyonu Testi (212)	42
4.3.7.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü.....	42
4.3.7.2 Cyclic Polarizasyon Testi.....	42
4.3.7.3 SEM Analizi.....	43
4.3.8 0,15 M NaCl ve 0,05 M Na ₂ SO ₄ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyonu Testi (215)	45
4.3.8.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü.....	45
4.3.8.2 Cyclic Polarizasyon Testi.....	45
4.3.8.3 SEM Analizi.....	46
4.3.9 0,1 M NaCl ve 0,1 M Na ₂ SO ₄ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyon Testi (218)	47
4.3.9.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü.....	47
4.3.9.2 Cyclic Polarizasyon Testi.....	47
4.3.10 0,05 M NaCl ve 0,15 M Na ₂ SO ₄ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyon Testi (219).....	49
4.3.10.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü.....	49
4.3.10.2 Cyclic Polarizasyon Testi.....	50
4.3.11 0,2 M Na ₂ SO ₄ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyon Testi (220)	51
4.3.11.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü.....	51
4.3.11.2 Cyclic Polarizasyon Testi.....	52
4.3.12 0,15 M NaCl ve 0,05 M NaNO ₃ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyon Testi (227)	53
4.3.12.1 Açık Devre Potansiyeli.....	53
4.3.12.2 Cyclic Polarizasyon Testi.....	54
4.3.13 0,1 M NaCl ve 0,1 M NaNO ₃ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyon Testi (228)	55
4.3.13.1 Açık Devre Potansiyeli.....	55
4.3.13.2 Cyclic Polarizasyon Testi.....	56
4.3.14 0,05 M NaCl ve 0,15 M NaNO ₃ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyon Testi (304).....	57
4.3.14.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü.....	57
4.3.14.2 Cyclic Polarizasyon Testi.....	58
4.3.15 0,2 M NaNO ₃ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyon Testi (305).....	59
4.3.15.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü.....	59
4.3.15.2 Cyclic Polarizasyon Testi.....	60
4.3.15.3 SEM Analizi.....	61
4.3.16 0,15 M NaCl ve 0,05 M NaNO ₃ İçeren Boyama Çözeltisinde Oksalik Asidin Çukurcuk Korozyonuna Etkisinin İncelenmesi (306)	63
4.3.16.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü.....	63
4.3.16.2 Cyclic Polarizasyon Testi.....	63

4.3.17 0,05 M NaCl ve 0,15 M Na ₂ SO ₄ İçeren Boyama Çözeltisinde Oksalik Asidin Çukurcuk Korozyonuna Etkisinin İncelenmesi (307)	64
4.3.17.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü	64
4.3.17.2 Cyclic Polarizasyon Testi.....	65
4.3.17.3 SEM Analizi.....	66
4.3.18 0,025 M NaCl ve 0,175 M Na ₂ SO ₄ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyon Testi (311)	68
4.3.18.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü	68
4.3.18.2 Cyclic Polarizasyon Testi.....	68
4.3.19 0,125 M NaCl ve 0,075 M NaNO ₃ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyon Testi (312)	69
4.3.19.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü	69
4.3.19.2 Cyclic Polarizasyon Testi.....	70
4.3.20 0,1 M NaNO ₃ ve 0,1 M Na ₂ SO ₄ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyon Testi (313)	71
4.3.20.1 Açık Devre Potansiyeli	71
4.3.20.2 Cyclic Polarizasyon Testi.....	72
4.3.21 0,05 M NaNO ₃ ve 0,15 M Na ₂ SO ₄ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyon Testi (314)	73
4.3.21.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü	73
4.3.21.2 Cyclic Polarizasyon Testi.....	74
4.3.21.3 SEM Analizi.....	75
4.4 Orijinal Boyama Çözeltisi ve Test Çözeltilerinin UV-Görünür Bölge Spektroskopi Ölçümleri.....	77
4.4.1 Boyalı Test Çözeltisinin Hazırlanışı	77
4.4.2 UV-Görünür Bölge Spektroskopi Ölçüm Metodu	77
4.4.3 UV-Görünür Bölge Spektroskopi Ölçüm Sonuçları	79
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	83
5.1 İnhibitör Konsantrasyonunun Korozyon Potansiyeli (E _{corr}) Üzerindeki Etkisi	84
5.2 İnhibitör Konsantrasyonunun Çukurcuk Potansiyeli (E _{pp}) Üzerindeki Etkisi..	87
5.3 İnhibitör Karışımlarının Çukurcuk Korozyonu Üzerindeki Etkisi.....	89
5.3.1 Düşük İnhibitör Konsantrasyonlarının Çukurcuk Korozyonu Üzerindeki Etkisi	90
5.4 İnhibitör Konsantrasyonunun Yeniden Pasiflenme Potansiyeli (E _{rp}) Üzerindeki Etkisi.....	91
5.5 İnhibitör Konsantrasyonunun Korozyon Hızına (R _{corr}) Etkisi	94
5.6 Oksalik Asidin Çukurcuk Korozyonuna Etkisi	95
5.7 İnhibitör Konsantrasyonunun Absorpsiyon Karakteristikleri Üzerindeki Etkisi	96
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	99
KAYNAKLAR	101
ÖZGEÇMİŞ.....	107

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1 : AISI 316L paslanmaz çeliğinin temel özellikleri.....	31
Çizelge 4.2 : AISI 316 L paslanmaz çeliğin kimyasal bileşimi.....	32
Çizelge 4.3 : Çözeltinin bileşimi.....	32
Çizelge 4.4 : Test çözeltilerinin bileşimi.....	33
Çizelge 4.5 : Gül kurusu (13) renkli boyayla hazırlanmış test çözeltilerinin dalga boyu ve absorbans değerleri.....	80
Çizelge 4.6 : Nar çiçeği (7) renkli boyayla hazırlanmış test çözeltilerinin dalga boyu ve absorbans değerleri.....	81
Çizelge 5.1 : $[\text{SO}_4]^{-2}$ konsantrasyonuna karşılık değişen E_{pp} , E_{rp} , i_{corr} , R_{corr} ve E_{corr} değerleri.....	84
Çizelge 5.2 : $[\text{NO}_3]^{-2}$ ve $[\text{SO}_4]^{-2}$ konsantrasyonuna karşılık değişen E_{pp} , E_{rp} , i_{corr} , R_{corr} ve E_{corr} değerleri.....	84
Çizelge 5.3 : $[\text{NO}_3]^{-2}$ konsantrasyonuna karşılık değişen E_{pp} , E_{rp} , i_{corr} , R_{corr} ve E_{corr} değerleri.....	84

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1: Bir metal-elektrolit (demir ve havalandırılmış su) arayüzeyindeki yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları.....	13
Şekil 3.2 : Elektrokimyasal korozyon hücresi.....	15
Şekil 3.3 : Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle korozyon hızının belirlenmesi.....	15
Şekil 3.4 : Lineer bir akım-potansiyel eğrisi.....	16
Şekil 3.5 : Malzeme yüzeyindeki çukurcukların görüntüsü.....	22
Şekil 3.6 : Malzeme yüzeyinde oluşan çukurcukların morfolojisi.....	23
Şekil 3.7 : Hidrojen iyonu derişimi ve sıcaklık artışının çukurlanma potansiyeli ve kritik korozyon akım yoğunluğu üzerindeki etkisi.....	25
Şekil 3.8 : Klor iyonu konsantrasyonunun çukurlanma potansiyeli ve kritik korozyon akım yoğunluğu üzerindeki etkisi.....	26
Şekil 4.1 : Çalışmada kullanılan elektrokimyasal reaksiyon hücresi ve diğer ekipmanlar.....	34
Şekil 4.2 : Luggin kapiler cam boru.....	35
Şekil 4.3 : Termometre.....	35
Şekil 4.4 : Purge tüpü ve 14 cm ² yüzey alanlı platin elektrot.....	35
Şekil 4.5 : ASTM G5 numune tutucu.....	35
Şekil 4.6 : Potansiyodinamik polarizasyon testleri yapılmış AISI 316L paslanmaz çelik numuneler.....	36
Şekil 4.7 : Çalışmada kullanılan elektrokimyasal reaksiyon hücresi, potansiyostat ve PC.....	37
Şekil 4.8 : Çalışmada kullanılan elektrokimyasal reaksiyon hücresi bağlantıları.....	38
Şekil 4.9 : Tekrarlanabilirlik testi; 30 °C' de 1 N H ₂ SO ₄ içeren çözelti içerisindeki AISI 430 çeliği için ölçülen açık devre potansiyeli eğrileri.....	39
Şekil 4.10 : Tekrarlanabilirlik testi; 30 °C' de 1 N H ₂ SO ₄ içeren çözelti içindeki AISI430 çeliği için elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	40
Şekil 4.11 : Tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik testleri için ASTM G5 standart potansiyodinamik polarizasyon eğrisi (AISI 430, 30 °C' de 1 N H ₂ SO ₄).....	40
Şekil 4.12 : Orjinal boyama çözeltisi içerisindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.....	42
Şekil 4.13 : Orjinal boyama çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.....	43
Şekil 4.14 : Orijinal boyama çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin 100 kat büyütülmüş SEM mikrografı.....	44

Şekil 4.15 : Orijinal boyama çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin 350 kat büyütülmüş SEM mikrografı.....	44
Şekil 4.16 : 0,15 M NaCl ve 0,05 M Na ₂ SO ₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.....	45
Şekil 4.17 : 0,15 M NaCl ve 0,05 M Na ₂ SO ₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.....	46
Şekil 4.18 : 0,15 M NaCl ve 0,05 M Na ₂ SO ₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin 500 kat büyütülmüş SEM mikrografı.....	47
Şekil 4.19 : 0,15 M NaCl ve 0,05 M Na ₂ SO ₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin 2000 kat büyütülmüş SEM mikrografı.....	47
Şekil 4.20 : 0,1 M NaCl ve 0,1 M Na ₂ SO ₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.....	48
Şekil 4.21 : 0,1 M NaCl ve 0,1 M Na ₂ SO ₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.....	49
Şekil 4.22 : 0,05 M NaCl ve 0,15 M Na ₂ SO ₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.....	50
Şekil 4.23 : 0,05 M NaCl ve 0,15 M Na ₂ SO ₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.....	51
Şekil 4.24 : 0,2 M Na ₂ SO ₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.....	52
Şekil 4.25 : 0,2 M Na ₂ SO ₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.....	53
Şekil 4.26 : 0,15 M NaCl ve 0,05 M NaNO ₃ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.....	54
Şekil 4.27 : 0,15 M NaCl ve 0,05 M NaNO ₃ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.....	55
Şekil 4.28 : 0,1 M NaCl ve 0,1 M NaNO ₃ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.....	56
Şekil 4.29 : 0,1 M NaCl ve 0,1 M NaNO ₃ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.....	57
Şekil 4.30 : 0,05 M NaCl ve 0,15 M NaNO ₃ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.....	58
Şekil 4.31 : 0,05 M NaCl ve 0,15 M NaNO ₃ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.....	59
Şekil 4.32 : 0,2 M NaNO ₃ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.....	60
Şekil 4.33 : 0,2 M NaNO ₃ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.....	61
Şekil 4.34 : 0,2 M NaNO ₃ içeren test çözeltisi içindeki 316 L paslanmaz çeliğinin 500kat büyütülmüş SEM mikrografı.....	62
Şekil 4.35 : 0,2 M NaNO ₃ içeren test çözeltisi içindeki 316 L paslanmaz çeliğinin 3500 kat büyütülmüş SEM mikrografı.....	62
Şekil 4.36 : 0,15 M NaCl ve 0,05 M NaNO ₃ içeren, oksalik asitsiz test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.....	63
Şekil 4.37 : 0,15 M NaCl ve 0,05 M NaNO ₃ içeren, oksalik asitsiz test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.....	64

Şekil 4.38 : 0,05 M NaCl ve 0,15 M Na ₂ SO ₄ içeren, oksalik asitsiz test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.....	65
Şekil 4.39 : 0,05 M NaCl ve 0,15 M Na ₂ SO ₄ içeren, oksalik asitsiz test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.....	66
Şekil 4.40 : 0,05 M NaCl ve 0,15 M Na ₂ SO ₄ içeren, oksalik asitsiz test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin 250 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	67
Şekil 4.41 : 0,05 M NaCl ve 0,15 M Na ₂ SO ₄ içeren, oksalik asitsiz test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin 100 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	67
Şekil 4.42 : 0,025 M NaCl ve 0,175 M Na ₂ SO ₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.....	68
Şekil 4.43 : 0,025 M NaCl ve 0,175 M Na ₂ SO ₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğin cyclic polarizasyon eğrisi.....	69
Şekil 4.44 : 0,125 M NaCl ve 0,075 M NaNO ₃ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.....	70
Şekil 4.45 : 0,125 M NaCl ve 0,075 M NaNO ₃ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.....	71
Şekil 4.46 : 0,1 M NaNO ₃ ve 0,1 M Na ₂ SO ₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.....	72
Şekil 4.47 : 0,1 M NaNO ₃ ve 0,1 M Na ₂ SO ₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğin cyclic polarizasyon eğrisi.....	73
Şekil 4.48 : 0,05 M NaNO ₃ ve 0,15 M Na ₂ SO ₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğin açık devre potansiyel eğrisi.....	74
Şekil 4.49 : 0,05 M NaNO ₃ ve 0,15 M Na ₂ SO ₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğin cyclic polarizasyon eğrisi.....	75
Şekil 4.50 : 0,05 M NaNO ₃ ve 0,15 M Na ₂ SO ₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin 1000 kat büyütülmüş SEM mikrografı.....	76
Şekil 4.51 : 0,05 M NaNO ₃ ve 0,15 M Na ₂ SO ₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin 2500 kat büyütülmüş SEM mikrografı.....	76
Şekil 4.52 : UV-görünür bölge spektrofometre analizinde kullanılan baz boya çözeltisi ve boyalı test çözeltileri.....	77
Şekil 4.53 : UV-görünür bölge spektrofometre analizinde kullanılan spektrofometre cihazının ekranı.....	78
Şekil 4.54 : UV-görünür bölge spektrofometre analizinde kullanılan spektrofometre cihazı.....	79
Şekil 4.55 : Gül kurusu (13) renkli boyayla hazırlanmış test çözeltilerinin UV-görünür bölge spektrofometre analiz eğrileri.....	80
Şekil 4.56 : Nar çiçeği (7) renkli boyayla hazırlanmış test çözeltilerinin UV-görünür bölge spektrofometre analiz eğrileri.....	81
Şekil 5.1 : [SO ₄] ⁻² içeren test çözeltileri ve orijinal boyama çözeltisi içindeki 316L' ye ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	85
Şekil 5.2 : [NO ₃] ⁻ içeren test çözeltileri ve orijinal boyama çözeltisi içindeki 316L' ye ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	85
Şekil 5.3 : İnhibitör ve [Cl] ⁻ konsantrasyonunun E _{corr} üzerindeki etkisi.....	86
Şekil 5.4 : 0,15 M ve daha fazla inhibitör içeren test çözeltileri içinde test edilen 316L paslanmaz çeliğinin SEM analizi mikrografı.....	87
Şekil 5.5 : İnhibitör ve [Cl] ⁻ konsantrasyonunun çukurlanma potansiyeli (E _{pp}) üzerindeki etkisi.....	88

Şekil 5.6 : Film altı korozyona maruz kalan 316L paslanmaz çeliğinin SEM mikrografi.....	89
Şekil 5.7 : İnhibitör karışımlarının kullanıldığı test çözeltileri içinde test edilen 316L paslanmaz çeliğinin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.....	90
Şekil 5.8 : İnhibitör ve $[Cl]^-$ konsantrasyonunun yeniden pasiflenme potansiyeli (E_{rp}) üzerindeki etkisi.....	92
Şekil 5.9 : Orijinal çözeltide ve bazı 0,1 M ve daha az konsantrasyonlarda inhibitör içeren test çözeltisi içinde test edilen 316L paslanmaz çeliğinin SEM mikrografi.....	93
Şekil 5.10 : 0,1 M ve daha az konsantrasyonlarda inhibitör içeren test çözeltisi içinde test edilen 316L paslanmaz çeliğinin SEM mikrografi.....	94
Şekil 5.11 : İnhibitör ve $[Cl]^-$ konsantrasyonunun 316L nin genel korozyonu üzerindeki etkisi.....	95
Şekil 5.12 : Oksalik asitli ve oksalik asitsiz test çözeltileri içinde test edilen 316L paslanmaz çeliğinin potansiyodinamik-potansiyostatik cyclic polarizasyon eğrileri.....	96
Şekil 5.13 : Koagüle olmuş ve olmamış katı madde içeren çözeltide ışığın absorplanma eğilimi.....	97

KISALTMALAR

ASTM	: American Society for Testing and Materials
AISI	: American Iron and Steel Institute
CP	: Cyclic Polarization
EIS	: Electrochemical Impedance Spectroscopy
EN	: European Standard
GS	: Galvanostatik
OCP	: Open Curcuit Potential
PD	: Potantiodynamic
SEM	: Scanning Electron Microscopy
UNS	: Unified Numbering System
UV	: Ultraviolet

SEMBOLLER

E_{corr}	: Korozyon potansiyeli
E_{pp}	: Çukurlanma potansiyeli
E_{rp}	: Yeniden pasiflenme potansiyeli
i_{corr}	: Korozyon akımı
R_p	: Polarizasyon direnci
R_{corr}	: Korozyon hızı
EW	: Eşdeğer ağırlık
M	: Molekül ağırlığı
f_i	: Kütlece yüzde miktarı
n_i	: İyon değerlikleri
ΔG	: Serbest enerji
R	: Gaz sabiti
T	: Kelvin türünden sıcaklık
F	: Faraday sabiti
η_a	: Aktivasyon polarizasyonu
β	: Tafel sabiti
D	: Difüzyon sabiti
C_B	: İyon konsantrasyonu
X	: Difüzyon sınır tabakasının kalınlığı
λ	: Dalga boyu

AISI 316L BOYAMA KAZANLARINDAKİ ÇUKURCUK KOROZYONUNUN SO₄²⁻ VE NO₃⁻ İNHİBİTÖRLERİ İLE ÖNLENMESİ

ÖZET

Sentetik elyaf boyama proseslerinde en çok kullanılan boyar maddeler reaktif boyalardır. Reaktif boyanın elyaf üzerine sürülmesini sağlamak amacıyla boya çözeltisine uygun miktarlarda NaCl tuzu katılır. Boyama işlemlerinde kullanılan AISI 316L paslanmaz çelik kazanlar genel korozyona karşı dayanıklı olsalar da Cl⁻ iyonlarının pasif filmi bozucu etkisiyle çukurcuk korozyonuna maruz kalabilirler. Çukurcuk korozyonu gibi lokalize korozyon tiplerinde en çok kullanılan koruma yöntemi inhibitörlerle korumadır. Genellikle metal ve metal alaşımları ile temas halinde olan çözeltiye ya da korozif ortama inhibitörler eklenerek korozyon potansiyelinin yükselmesi, metal yüzeyindeki pasif filmin onarılması veya yeni bir koruyucu film yapılması sağlanır. Korozyon önlemede kullanılan inhibitörler genelde amin grubu içeren organik moleküller, hidrojen oluşumunu önleyiciler, korozif ajanları gidericiler, buhar fazı inhibitörleri ve SO₄²⁻, NO₃⁻, CrO₄²⁻ gibi anyonik iyonların oluşturduğu tuzlardır.

Yapılan bu çalışmada AISI 316L paslanmaz çelik malzemedan dizayn edilmiş elyaf boyama kazanlarındaki çukurcuk korozyonu ve buna bağlı gelişen korozyon yorulmasının önlenmesi için iki inorganik inhibitör test edildi. Elyaf boyama çözeltisindeki 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 Na₂SO₄ ve NaNO₃ tercih edildi. Bu inhibitörlerin seçilmesinin nedeni, koruma sağlamalarının yanı sıra, negatif yüklü olmalarından dolayı klor iyonunun boyayı elyafa itme görevini de yerine getirmeleri ve böylece boyama kalitesinde herhangi bir değişiklik yaratmamalarıdır. Belirlenen çeşitli derişimlerdeki Na₂SO₄ - NaCl, NaNO₃ - NaCl ve Na₂SO₄ - NaNO₃ kombinasyonlarıyla hazırlanan test çözeltilerinin içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyeli ve potansiyodinamik-galvanostatik cyclic

polarizasyon testleri yapıldı, elde edilen veri ve bulgular kaydedildi. Bütün testler havası N₂ gazıyla havası alınmış ortamda ve 70 °C sıcaklıktaki çözelti içerisinde yapıldı.

AISI 316L' nin bazı test çözeltileri içindeki potansiyodinamik-galvanostatik cyclic polarizasyon testleri yeterli miktarlarda kullanılan her iki inhibitörün de çukurcuk korozyonunu bir dereceye kadar önleyebildiğini gösterdi. Malzeme yüzeyine ait SEM analizleri çukurcuk oluşumu ve çukurcuk tiplerinin test çözeltilerine göre değiştiğini ve polarizasyon eğrileri ile uyumlu olduğunu gösterdi. Test çözeltilerinin UV görünür bölge spektrofotometre analizleri ile inhibitörlerin boyama kalitesi üzerindeki etkisinin kayda değer bir miktarda olmadığı tespit edildi. Deneysel bulgu ve sonuçlar tablolar ve grafikler halinde rapor edildi. Elde edilen sonuçların karşılaştırmalı değerlendirmeleri yapıldı. Buradan, çukurcuk korozyonunu en fazla önleyici, aynı zamanda boya kalitesine olumsuz etkisi en az olan inhibitörlü çözelti tipi ve derişimi belirlendi.

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

INHIBITION OF PITTING CORROSION OF AISI 316L DYEING VESSELS BY SO_4^{2-} AND NO_3^- IONS

SUMMARY

Reactive dyes are the most frequently used chemicals in modern fiber dyeing processes. In order to drive the dyes onto fibers a proper amount of NaCl is added to dyeing bath. Despite AISI grade SS316L has a superb resistance to general corrosion in most environments it can be prone to pitting and crevice corrosion in the presence of Cl^- ions which have detrimental affects on passive films. The most commonly used practice for avoiding a localized corrosion such as pitting is to make use of inhibitors. By adding inhibitors into corrosive solutions, in contact with metals and alloys to be protected, generally a fixation of damaged passive surface, raising of the corrosion potential, and making new passive films over surfaces is achieved. General inhibitor types used for corrosion prevention involves organic molecules including amine groups, hydrogen evolution poisons, scavengers, vapor phase inhibitors and some salts of oxyanions like SO_4^{2-} , NO_3^- , CrO_4^{2-} .

In the present work a couple of inorganic inhibitors have been tested for suppressing/avoiding pitting corrosion, thus accompanying corrosion fatigue of fiber dyeing tanks made of AISI grade stainless steel 316L. Since the damaging affect of Cl^- ions on passive films of stainless steels is a phenomenon, a partial replacement of Cl^- ions in original dyeing solution with the proposed inhibitors have been carried out, and prepared solutions have been tested with potentiodynamic-galvanostatic cyclic polarization method. Na_2SO_4 and NaNO_3 anionic salts have been chosen to be tested for their inhibition efficiency on the steel.

The reason for preferring the proposed inhibitors, in addition to their inhibition efficiency and harmless behavior on dyeing quality, grounds in their negatively charged anions which can function in the same way of Cl^- ions as they also drive dye molecules to fibers. Open circuit potential and potentiodynamic-galvanostatic cyclic polarization tests of AISI 316L have been carried out in deaerated Na_2SO_4 - NaCl,

$\text{NaNO}_3 - \text{NaCl}$ and $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaNO}_3$ compound mixes of various concentrations at 70°C .

Potentiodynamic-galvanostatic cyclic polarization tests carried out with some of the test solutions with sufficient amount of inhibitors have shown prevention affect on pitting corrosion to a degree. A complementary SEM surface analysis has revealed precise correlations among test solutions, type of pitts and corresponding polarization curves. By UV-Visible range spectrophometric analysis of the test solutions some insignificant affect of inhibitors over dyeing quality has been determined. Experimental results and findings have been reported in table and graphics. The results obtained by several experimental method have been evaluated in a comparative manner. Then, a dyeing solution type and composition out of the test solutions, from a stand point of the best pitting prevention ability and less negative affect on dyeing quality, have been determined.

Keywords: Synthetic fiber, inhibitor, 316L stainless steel, potentiodynamic-galvanostatic cyclic polarization test.

1. GİRİŞ

Sentetik elyaf endüstrisi petrokimya endüstrisinin bir alt grubu olarak değerlendirilir, çünkü bu alanda kullanılan malzemeler petrokimya endüstrisi ürünleridir. Sentetik elyaflar polimer, bitki reçinesi ve elyafı karışımı olup kilometrelerce uzunlukta sentezlenebilir [1]. Az enerjiyle tonlarca miktarlarda hızlı bir şekilde üretilip, işlenip, kumaş haline getirilebilmesi sentetik elyafların kullanılmasının tercih sebeplerinden biridir. Sentetik elyaflar doğal elyaflara göre yüzlerce kat daha yüksek yıpranma ve kopma mukavemetine sahip olabilirler [2, 3, 4, 5].

Sentetik elyaflarla ilgili ilk ciddi araştırma ve üretim faaliyetleri Avrupa daki sanayileşmiş ülkelerde başlamış genellikle Alman kimyagerler tarafından yürütülmüştür. Sentetik elyafların ticari mahiyette ilk üretimi 1940' lı yıllarda Naylon üretimiyle başlamıştır [1]. Türkiye' de ise sentetik iplik sektörü dünyadaki en son teknolojileri adapte ederek 1997 yılından itibaren yeni bir gelişim ve dönüşüm sürecine girmiştir. Bu dönemde Türkiye kapasite ve çeşitlilik açısından önemli bir seviyeyi yakalamıştır. Bugünkü Türkiye endüstrisi hem komşu hem de denizaşırı birçok ülkenin siparişlerini karşılayabilmektedir. Sentetik elyaf endüstrisindeki birçok yüksek mamul hacmine sahip işletmelerden birkaçı da bölgemizde bulunmaktadır.

Sentetik elyafları boyamada en sık kullanılan boyalar reaktif boyalardır. Reaktif boyalar elyafa hızlı ve kalıcı tutunma özelliğinden dolayı tercih edilir [6]. Reaktif gruplar içeren bu boyar maddeler elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile kovalent bağ yaparlar. Selülozik elyafın boyanmasında ve kumaşlarının baskısında kullanılan bu maddeler sentetik elyaf, yün, ipek ve poliamid boyama işlemlerinde de kullanılırlar. Oluşturdukları kovalent bağlarla elyafa kuvvetli bir şekilde tutunurlar. Molekülün renkli kısmına reaktif grup bağlıdır. Bütün reaktif boya molekülleri üç çeşit gruptan oluşur. Bunlar kromofor taşıyan renkli grup, reaktif grup ve moleküler çözünürlük sağlayan gruplardır. Molekülün renkli kısmına reaktif grup bağlıdır; reaktif grup elyaf yüzeyi ile etkileşirken boya grubunun tamamı dışarıda kalır [7]. Reaktif boyamada ulaşılan kalıcılık, boyama kalitesi ve parlaklık reaktif grubun

elyafa tercihli bağlanmasından kaynaklanır. Sentetik reaktif boyaların bu elyaflar üzerindeki kolay adsorbansı ve kalıcılığı bir kumaşın görünür-sürekli spektrumdaki tüm renklere sahip olabildiğini sağlamıştır.

Elyaf boyama işlemleri genellikle yüksek basınç altında, 70 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda yapılır. Boyama işlemleri yüksek basınç, yüksek sıcaklık ve genel korozyona karşı dayanıklı olması nedeniyle, AISI 316L paslanmaz çelik kazanlar içinde yapılır. 316L paslanmaz çelik % 0.03' ten daha düşük bir miktarda karbon içerir. Düşük karbon böylesi bir aktif-pasif alışımda taneler arası metal-karbit çökmesini en aza indirerek taneler arası korozyonu büyük ölçüde önler.

Paslanmaz çeliklerin genel korozyona karşı direnci çok yüksektir, ama yüzeylerindeki pasif film tabakası bu çelikleri çukurcuk korozyonuna açık hale getirir [8]. Pasif film metali genel korozyona karşı korur ancak, bu tabaka üzerinde oluşan kusur ve bozulmalar sonucu, metal yüzeyinde tercihli anodik ve katodik bölgeler oluşur. Cl⁻, Br⁻, I⁻ gibi kuvvetli anyonik iyonların bulunduğu ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarıyla metalin anodik davranan bölgelerinde çözümler sonucu çukurcuklar oluşur [9, 10]. Bölgemiz işletmelerinin kullandığı elyaf boyama kazanlarında karşılaşılan problemde olduğu gibi, titreşen ekipmanlar üzerinde oluşan çukurcuklar zamanla korozyon yorulmasını başlatarak malzemede onarılamayacak hasarlara sebep olur.

Sentetik elyaf boyama işlemlerinde boyanın elyafa sürülmesini sağlamak amacıyla kuvvetli bir anyonik iyon olan Cl⁻ iyonu NaCl tuzu halinde boyama çözeltisine ilave edilir. Cl⁻ iyonu paslanmaz çelik üzerindeki pasif filmi bozucu etkisiyle korozyon başlatıcı olarak rol oynar. Cl⁻ filmin kısmen bozuk olduğu bölgelerde metal ile reaksiyona girerek metalin yükseltgenmesine ve metal klorür bileşikler oluşmasına neden olur. Metalin yükseltgendiği bu bölgeler tercihli anodik bölgelerdir. Anodik bölgelerde metal yükseltgenerek çözünür, iyon halinde çözeltiliye karışır veya katodik reaksiyonlarla indirgenerek korozyon ürünü oluşturur.

Çok küçük anodik bölgelerde meydana gelen bir çözünme ya da çukurcuk korozyonu lokalize korozyon tiplerindedir. Çukurcuk korozyonu çoğu kez çıplak gözle fark edilemediği için zamanla korozyon yorulmasına, bunun sonucu olarak da aniden karşılaşılan hasarlara, maddi ve manevi kayıplara neden olur. Bu nedenle, çukurcuk korozyonundan korunma işletmelerin ve insanların zarar görmemesi için oldukça önemlidir.

Çukurcuk korozyonundan korunmak için önlem alınması şarttır. Korozyon reaksiyonlarının geri dönüşü olmadığından malzeme hasar görmeden önce bütün önlemler dikkatle uygulanmalı ve rutin kontroller yapılmalıdır. Korozyon testlerinde çukurlanmaya yatkın olarak tespit edilmiş malzemeler çukurcuk korozyonu 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 [11]. Metal, korosif ortam ve korozyonun çeşidine göre anodik koruma da yaygın olarak kullanılan ve gerektiğinde başvurulabilecek koruma metotlarından biridir. Galvanizleme, metalik krom kaplama, anodize etme, kimyasal dönüştürme ile kaplama, plazma spray ile oksit kaplama, polimerik boya ile kaplama gibi metotlar korozyondan korunmak için kullanılan diğer metotlardan birkaçıdır. Bunların dışında, özellikle sıvı elektrolitler içine ilave edilebilen bazı kimyasal maddeler yani inhibitörler yukarıdaki metotlara alternatif olarak sıklıkla kullanılan korozyon önleyicilerdir.

İnhibitörler organik yada inorganik yapıda olabilir. Bazı organik inhibitörlerin kullanılacak miktarı oldukça önemlidir. 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 azaltabilir. İnhibitörler mekanizmalarına ve bileşimlerine göre adsorpsiyon tipi inhibitörler, hidrojen oluşumu önleyiciler, scavengerlar, buhar fazı inhibitörleri ve oksidize ediciler şeklinde sınıflandırılabilir [12].

316L paslanmaz çelik gibi boyama ortamlarında kullanılan aktif-pasif geçiş gösteren malzemeler anodik ve katodik koruma uygulamalarına elverişli değildir. Pasif bölge potansiyel aralığı geniş olmadığı zaman (korozif ortamın kimyasal içerik ve derişimine bağlı olarak), örneğin fazlaca Cl^- içeren ortamlarda, bu alaşımların anodik olarak korunması da mümkün olmamaktadır. Organik inhibitörler boyama çözeltisinin yapısını bozup renk, şiddet, parlaklık gibi önemli öğeleri değiştireceğinden boyama kazanlarında kullanılan 316L paslanmaz çelik malzemenin korunması için uygun değildir. Dolayısı ile boyama kazanlarında kullanılan paslanmaz çeliğin korunmasında oksidize edici inhibitörler kullanılmalıdır. Kromat,

nitrat, karbonat, sülfat gibi bileşikler istenen inhibisyonu pasif film bölgesini genişleterek sağlayabilir. Bu inhibitörlerle istenen ölçüde bir inhibisyon sağlanamasa bile metalik malzemenin pasif bölge potansiyel aralığı arttırılarak anodik yada katodik koruma gibi metotlar rahatça kullanılabilir.

İnorganik inhibitörlerin Cl^- içeren ortamlardaki çelikler üzerinde oluşan çukurcuk korozyonuna etkisi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda genellikle karbonat, sülfat, kromat, nitrat gibi anyonların ve organik inhibitörlerin çukurcuk korozyonu üzerindeki olumlu etkileri araştırılmıştır.

Rafaey ve diğ., (2005) karbonat anyonlarının çukurcuk korozyonu ve paslanmaz çeliklerin (304L ve 316L) çukurcuk korozyonunun önlenmesi üzerine çalışmışlardır. Karbonat (CO_3^{2-}) iyon konsantrasyonu, pH, potansiyel ölçüm hızı ve paslanmaz çeliğin bileşiminin çukurcuk korozyonu üzerine etkisi araştırılmıştır. Çalışmalar, karbonat içeren çözeltiye Cl^- ve Br^- iyonlarının eklenmesinin paslanmaz çeliğin anodik çözünme hızını arttırdığını, çukurcuk korozyonu direncini azalttığını göstermiştir. Çukurcuk korozyonu oluşumu Na_2CO_3 inhibitörünün eklenmesiyle azalmıştır. Ayrıca CO_3^{2-} iyonları paslanmaz çeliğin Cl^- ve Br^- iyonlarının neden olduğu çukurcuk korozyonuna karşı direncini arttırmıştır. Korozyona karşı direncin artış nedeninin CO_3^{2-} iyonlarının tercihli adsorpsiyonu sonucu oluşan $[Fe,Cr]CO_3$ filminin koruyucu etkisi ve bu filmin çukurcuk oluşmaya yatkın zayıf bölgeleri onarması olduğu düşünülmüştür [13].

Nada ve diğ.,(2011) EIS ve SEM analiz teknikleri kullanarak 316L paslanmaz çeliğinin asidik ortamdaki korozyonu ve hidrojen oluşumu üzerine çalışmalar yapmışlardır. 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 [14].

Rafaey ve diğ., (2006) 316L paslanmaz çeliğinin NaCl içeren çözeltideki elektrokimyasal davranışını potansiyodinamik, EDX ve SEM analiz teknikleri kullanarak incelemişlerdir. NaCl içeren çözeltiye 2-merkaptobenzimidazol ekleyerek 316L paslanmaz çeliğinin farklı sıcaklıklarda (25, 40, 50, 60 °C) korozyon davranışı belirlenmiştir. Sonuçlar, merkaptobenzimidazol konsantrasyonundaki artışın

çukurcuk potansiyelini daha pozitif değerlere kaydırıldığını göstermiştir. Bu etkinin merkaptobenzimidazolün 316L' nin yüzeyine adsorplanması ve agresif iyonların ulaşmasını önlemesi sonucu olduğu düşünülmüştür. Korozyondan korunma veriminin merkaptobenzimidazol konsantrasyonunun atışıyla yükseldiği fakat sıcaklık artışıyla düştüğü tespit edilmiştir [15].

İnhibitör olarak kullanılan Na_2SO_4 ve NaNO_3 gibi inorganik tuzlar, yapılarındaki anyonik SO_4^{-2} ve NO_3^- grupları sayesinde NaCl tuzunun boyama prosesinde üstlendiği, boyanın elyafa itilmesi görevini de yerine getirebilir. Bu nedenle NaCl miktarı ile sülfat ve nitrat tuzlarının miktarları yer değiştirilip korozyona karşı maksimum koruma sağlayabilecek bir NaCl - Na_2SO_4 , NaCl - NaNO_3 veya Na_2SO_4 - NaNO_3 bileşimi belirlenebilir. Böylece hem Cl^- iyonu miktarının azalmasıyla hem de inhibitörlerin yardımıyla pasif filmin daha iyi korunması, dolayısıyla çukurcuk korozyonunun yavaşlatılması veya önlenmesi sağlanmış olur. Na^+ iyonu suyun sertliğini Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi katyonlara göre daha az arttıracığı için anyonik inhibitörlerin sodyum tuzları tercih edilmelidir. İnhibisyon etkisi incelenecek olan oksi-anyonların boyama kalitesine etkisinin minimum olduğunu veya hiçbir olumsuz etkisi olmadığını göstermek gerekir. Bu yüzden, potansiyodinamik cyclic polarizasyon testleri boya içeren orijinal ve inhibitörlü test çözeltilerinin görünür bölge absorpsiyon testleriyle karşılaştırılmalıdır.

Bu çalışmada, Na_2SO_4 ve NaNO_3 inhibitörleriyle hazırlanan test çözeltilerinin ve orijinal boyama çözeltisi içindeki AISI 316L çeliğinin potansiyodinamik cyclic polarizasyon testlerinin yapılması ve optimum koruma sağlayan inhibitörlü boyama çözeltisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, Na_2SO_4 ve NaNO_3 tuzları NaCl ile yer değiştirilerek farklı derişimlerde hazırlanan çözeltiler içinde, 316L paslanmaz çelik malzemenin açık devre potansiyeli ve cyclic potansiyodinamik polarizasyon testleri yapılmıştır. Elde edilen cyclic polarizasyon eğrilerinden çukurcuk potansiyeli, açık devre potansiyeli, yeniden pasiflenme potansiyeli, korozyon akımı gibi kritik parametreler tablo ve grafiklerle rapor edilmiştir. Hazırlanan test çözeltilerin görünür bölge içindeki spektrofotometrik analizleri yapılmış, eklenen inhibitörlerin boyama kalitesinde ve boyanın renk kalitesinde bir değişiklik meydana getirip getirmediği tartışılmıştır. 316L paslanmaz çelik malzemenin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapılarak her bir çözelti içerisindeki çukurcukların derinliği, büyüklüğü, sıklığı tespit edilmiştir. Elektrokimyasal test verileri ve tüm ilgili analiz sonuçları, spektrofotometrik ölçümler ve taramalı elektron mikroskobuna

ait mikrograflar karşılaştırmalı olarak değerlendirilerek pitting korozyonuna karşı maksimum koruma sağlayan çözelti bileşimi, inhibitör türü ve derişimi önerilmiştir.

2. BOYAMA

2.1 Boyama Prosesleri

Doğal ve sentetik elyafların veya kumaşlarının boyama işlemi genellikle büyük variller içerisinde boya çözeltilisinin elyaf üzerinden geçirilmesiyle gerçekleştirilir. İplik ve yumakların boya banyosuna daldırılarak boyanması daha pratik olması yüzünden tercih edilebilir. İplikler, paketler halinde hazırlandıktan sonra sepet veya makaralar üzerine yerleştirilerek de boya banyosuna daldırılabilir. Böylece boyama çözeltilisi elyaf sepeti içinde sirküle edilerek boyanın elyafa maksimum miktarda nüfuz etmesi sağlanır. Literatürde genel olarak Paket, Jig ve Beck gibi boyama proseslerinden sıklıkla bahsedilmektedir. Paket boyama prosesi kapalı sistemlerde yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilir. Jig boyama prosesinde iplikler bir kanal aracılığıyla boya çözeltilisi içerisinde bir milden diğer bir mile hareket eder. Beck boyama işleminde ise iplik veya elyafın boya çözeltilisi içerisinde hareketi bir vinç yardımıyla sağlanır. Bahsedilen boyama tekniklerinin tümü kesikli proseslerdir [16].

2.2 Kumaş Boyama Prosesleri Arasındaki Farklılıklar

İpek elyafları ipek solucanı, örümcek ve akrep gibi canlılar tarafından sentezlenmesine rağmen, en nitelikli olanları yerli olarak bilinen ipek böceğinin ürettiği ipek ve çeşitli *Antheraea* güve türlerinin larvalarından elde edilen yabancı ipektir [17]. İpek, hidrofilik özellikleri ve atmosferik doğası nedeniyle her tip boyaya karşı dayanıklıdır. İpek boyamada en çok kullanılan ajanlar asidik (metalize olan ve olmayan) ve doğrudan boyalardır. Temel boyalar ise renk tonunun parlaklığını arttırmada kullanılır. Uzmanlar, yıllarca ipek boyama işlemini geliştirmek ve optimize etmek konusunda çalışmışlardır. Örneğin, boya seçiminin ve uygulama metodlarının optimizasyonu [18], boya yapısının optimizasyonu [19] indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları [20, 21], arıtma [22], ön arıtma [23], aşılama [24] ve süperkritik CO₂ varlığında boyama [25, 26] gibi uygulamalar yapmışlardır. Bu

konularda birçok araştırmacı en yüksek boyama verimini sağlayan reaktif boyalar üzerinde yoğunlaşmıştır [18, 25, 27, 28].

İpekleri boyamak kolay olmasına rağmen, doğal pamuğu boyamak zordur. Bu zorluğu aşmak için araştırmacılar farklı boyama tuzları ve biyo-mordanlar kullanmıştır. Mordanlar boyanın elyaf üzerinde kalıcı olmasını sağlar. Katyonik boyaların pamuk üzerine tutunmasını arttırmak için mordan olarak tanenler kullanılır. Boyamadan önce pamuk, tanen özütleriyle, ardından da metalik tuz çözeltisiyle muamele edilir. Böylece boyanmış kumaşların iyi bir şekilde yıkanması ve renklerinin parlaklığı sağlanmış olur. Metal olarak sıklıkla Fe, Cu, Al, Pb, Sn ve S gibi metaller kullanılır. Bahsedilen uygulamadaki gelişmeler pamuğun hızlı boyanmasını sağlamaktadır, fakat ciddi oranda ekolojik sınırlamalar getirmektedir [29, 30]. Selülozik elyafları boyamada, ekonomik açıdan uygun olması nedeniyle çoğunlukla siyah, kahverengi, mavi ve grinin orta ve koyu tonlarında sülfür boyaları kullanılır [31].

Enzimler uzun yıllar boyunca tekstil endüstrisinde önemli bir yere sahip olmuştur. Örneğin, selülozlar, kaba pamuklu kumaşların tamamlanma işlemlerinde ve selülozik elyafların biyo parlatma işlemlerinde; proteazlar deri, ipek ve yün proseslerinde; pektinaz-amilaz, lipaz ve diasteraz enzimleri pamuk kumaşların hazırlanmasında kullanılmaktadır [32].

2.3 Reaktif Boyalar

Reaktif boyalar selülozik elyafları boyamada en yaygın olarak kullanılan boyalardır. Elyafa hızlı tutunma özelliğiyle öne çıkan reaktif boyalar, geçmişten günümüze kadar tekstil boyama endüstrisinde en büyük paya sahip olmuştur. Reaktif boyama proseslerinde boyama işlemini kolaylaştırmak amacıyla boya banyosuna yardımcı ajanlar eklenir. Bu ajanlar boyanın elyafa tutunmasını kolaylaştırır. Boyanın elyaf üzerine sürülmesini sağlamak amacıyla tuz kullanılır. Yaygın olarak kullanılan tuzlar NaCl (yemek tuzu) ve Na₂SO₄ tuzlarıdır. Boyama çözeltisi içerisinde boya molekülleri negatif yüklü iyon haline dönüşürler. Aynı şekilde, selülozik elyaflar da boya moleküllerinin yük bariyerini aşıp elyafa geçmesini önleyecek kadar negatif yüklüdürler. Elyaf yüzeyindeki negatif iyon bariyerini aşmak ve boya moleküllerini elyafa itmek için çözeltisiye tuz katılır. Böylece boya çözünen tuzun negatif yükçe baskın iyonları yardımıyla elyaf yüzeyine adsorbe edilir ve buradan difüzlenerak

yüzeyin altına kadar girer. Boya molekülleri elyafa yerleştikten sonra çözeltiye baz eklenerek boyanın sabitlenmesi sağlanır [33].

Reaktif boyaların molekül boyutları diğer boya çeşitlerine oranla oldukça küçüktür. Bu nedenle elyafıta kalıcılıkları daima daha düşüktür. Kalıcılığı düşük olan boyalar elyafa difüzlenmekten çok çözeltilde kalmayı tercih ederler. Boya çözeltilinde kalan boya ne kadar fazla ise hidrolize olan boya da o kadar fazladır [34]. Boyanın elyaf üzerinde yeteri kadar kalıcılığının sağlanması için boya çözeltiline uygun miktarda tuz eklenmesi gerekir [35]. Hamlin ve diğ (1999), NaCl ve ürenin Remazol Kırmızı F-3B ve Procion Kırmızı MX-5B gibi iki çeşit boyanın karakteristikleri üzerindeki etkisini UV-görünür bölge spektrofotometresi kullanarak belirlediler. Çalışmada tuzun, boyanın çözelti içerisindeki çözünürlüğünü düşürdüğü ve çökelti oluşmasına neden olduğu, ürenin ise boyanın çözünürlüğünü tersi yönde etkilediği sonucuna varılmıştır. Tuz ve ürenin ProcionKırmızı MX-5B tip boya üzerinde diğer boyaya göre daha etkili olduğu görülmüştür [36].

Yeung ve Shang (1999), metal iyonlarının ipek boyamada kullanılan boyaların hidrofobik etkisi ve Procion Kırmızı MX-5B boyar maddenin çökelti oluşturması üzerine çalışmışlardır. Çalışma Na^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarıyla yürütülmüştür. Çalışmalar Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının boya moleküllerinin çökmesinde Na^+ iyonlarından daha etkili olduğunu ve pH değerine bağlı olarak boyanın hidrofobik özelliğini etkilediğini göstermiştir. Metal iyonları asidik ortamlardaki ipek boyama prosesinde kullanılan Procion Kırmızı MX-5B boyar maddenin boyama özellikleri üzerinde olumsuz etki göstermiştir. Alkalin ortamda ise asidik ortamın aksine olumlu etki göstermiştir. Genel olarak kullanılan birçok metal iyonu boya moleküllerinin çökmesine neden olmaktadır. Boya moleküllerinin yapısında bulunan çözünebilir gruplar da reaktif boyaların elyaf yüzeyine tutunma verimini olumsuz yönde etkilemektedir [37]. Biolchi ve diğ (2006), reaktif boyalardaki sülfonat grupları arttıkça, boyanın elyafa difüzlenme ve sabitlenme veriminin düştüğünü belirtmiştir. Bu durumun, boya moleküllerindeki artan negatif iyonlardan kaynaklandığı iddia edilmiştir. Boya moleküllerindeki negatif yüklerin artışı, elyaf ve boya molekülleri arasındaki itme kuvvetlerinin de artması anlamına gelmektedir. Böyle olmasına rağmen, boya moleküllerindeki reaktif gruplar arttırılarak, sülfonat gruplarının boyanın sabitlenme verimi üzerindeki olumsuz etkisi giderilebilir [38]. Çözünebilir grupların haricinde selülozun yapısında bulunan anyonik gruplar da boyanın selüloza

adsorplanmasını etkileyebilir [39]. Selülozdaki anyonik gruplar reaktif boyadaki çözünebilir anyonik grupları iterek boyanın selüloza adsorplanmasını engeller [33].

3. KOROZYON

3.1 Korozyonun Tanımı

Korozyon genel olarak malzemenin çevreyle olan etkileşimleri sonucu bozulması olarak tanımlanır [12]. Metalik yapıların serbest enerjileri cevhere ve bileşiklere göre oldukça yüksektir. Entropi yasaları gereği enerjilerini düşürerek kararlı hale geçme eğilimindedirler. Bu nedenle, korozyona maruz kalmaları kolaydır [40]. Metaller doğada buldukları temel halden (metal cevherinden) ayrılınca yapılarında bir miktar enerji absorbe ederler. Bu enerjiyi, korozyon reaksiyonlarıyla serbest bırakarak tekrar temel halde buldukları yapıya geçerler. Korozyon reaksiyonları ekzotermik olduğundan dolayı oda sıcaklığında dahi gerçekleşir. 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 bazı 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 [41].

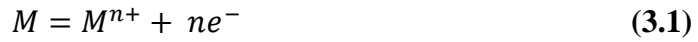
Suyla ve suyun bileşenleriyle temas halinde olan metallerin korozyonu, metal yüzeyindeki bir takım elektrokimyasal tepkimeleri kapsar. Bu tepkimeler metal-elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen anodik ve katodik reaksiyonlardır. Elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu metal, örneğin demir, kendi cevheri olan demir oksitlere ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) dönüşür [42].

Malzeme yüzeyinin mikro veya makro yapısında veya yüzeydeki oksit film tabakasında kusurlar varsa çukurcuk korozyonu da meydana gelebilir. Film ve malzeme yüzeyi kusurları, kusur civarındaki elektrokimyasal potansiyeli değiştirerek bu bölgelerin lokalize korozyona yatkın olmasını sağlar. Klor iyonları çukurcuk korozyonunu hızlandırır. Mikroorganizmalar da oksijen konsantrasyonunda, mineral konsantrasyonunda ve metal iyonları derişiminde farklılıklar meydana getirerek korozyon oluşumunu destekleyebilirler. Ayrıca bazı mikroorganizmalar korozyon

reaksiyonlarına katılarak, reaksiyonları katalizleyebilir. Bu bakteriler demir atomlarını Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarına dönüştürerek demir oksitler şeklinde çökeltilere neden olabirler [42].

3.2 Elektrokimyasal Korozyon Mekanizması

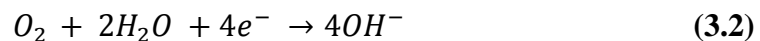
Metal-elektrolit ara yüzeyinde iki çeşit elektrokimyasal tepkime meydana gelir. Bunlar anodik (yükseltgenme) ve katodik (indirgenme) reaksiyonlardır. Anodik reaksiyon, metalin yapısında bulunan valans elektronlarını salarak yükseltgenmesi ve iyonik hale geçmesidir. Atom anodik reaksiyon sonucu, pozitif yüklü iyon haline dönüşerek çözeltiye geçer. Metal iyonları çözeltide serbest halde kalabileceği gibi çözünemeyen korozyon ürünlerine dönüşmek üzere çözelti içinde veya metal yüzeyinde reaksiyona da girebilirler. Bütün korozyon mekanizmalarında anodik reaksiyon metalin metal iyonlarına yükseltgenmesi olarak tanımlanabilir. Metal yüzeyinde gerçekleşen anodik reaksiyon genel olarak Eşitlik (3.1)'de gösterildiği gibidir.



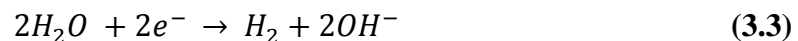
Burada 'M' herhangi bir metali, e^{-} ise elektronu temsil eder ve 'n' metalin en dış yörüngesinden salınan valans elektronların sayısıdır. Anodik reaksiyonda serbest bırakılan elektronlar aynı metal yüzeyinde gerçekleşen katodik reaksiyonlarda kullanılabilir.

Katodik (indirgenme) reaksiyonlarda ise metalin katodik davranan bölgesi elektron alarak bir bileşik oluşturur. Katodik reaksiyonlarda iyonu bileşiğe ya da metale indirgeyen elektronlar olabileceği gibi dış kaynaklı da olabilir veya her iki kaynaktan da gelmiş olabilir.

Nötral ortamlarda katodik reaksiyonlar iki şekilde gerçekleşebilir. Korozyonun gerçekleştiği ortam havalandırılmış ise katodik reaksiyon oksijen indirgenmesi şeklinde meydana gelir. Oksijenin indirgenme reaksiyonu Eşitlik (3.2)' de gösterildiği gibidir.



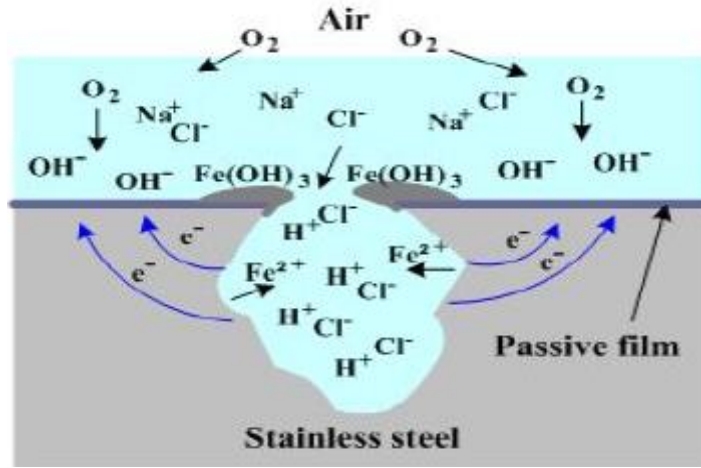
Havası alınmış bir çözelti içerisinde katodik reaksiyon suyun indirgenmesidir. Suyun indirgenme reaksiyonu Eşitlik (3.3)' te gösterilen şekilde gerçekleşir.



Ortamın pH değeri düşükse katodik reaksiyon olarak Eşitlik (3.4)' de gösterilen şekilde hidrojen indirgenmesi de gerçekleşir. Bu durumda elektrolit içerisindeki metal yüzeyinde H₂ gazı oluşumu görülür.



Anodik (yükseltgenme) reaksiyonlar, başka bir deyimle oksidasyon sayısındaki artış veya devreye elektron aktarılması olarak tanımlanabilir. Oksidasyon sayısındaki azalma veya elektron tüketimi ise katodik reaksiyonların gerçekleştiğini gösterir. Eşitlik (3.1)' de gösterilen metalin yükseltgenme reaksiyonu ile Eşitlik (3.2), (3.3), (3.4)' te gösterilen katodik reaksiyonlar ya da bunların ortama uygun olanları metal yüzeyinde aynı hızla gerçekleşir. Aksi halde, metal sürekli yüklenirdi ve yükçe çok zengin bir malzeme haline gelirdi; fakat böyle bir durum mümkün değildir. Bu gözlem korozyonun en önemli temel prensiplerinden birini ortaya koymaktadır: korozyon süresince anodik ve katodik reaksiyon hızları birbirine eşittir [43].



Şekil 3.1: Bir metal-elektrolit (demir ve havalandırılmış su) arayüzeyindeki yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları.

3.3 Faraday Yasası

Bir metalin içinde bulunduğu çevre ile girmiş olduğu elektrokimyasal korozyon reaksiyonları sırasında serbest enerjide ortaya çıkan farkın reaksiyon potansiyeli ile ilişkisini veren bağıntı Faraday Yasası olarak bilinir ve Eşitlik (3.5)' teki gibi gösterilir [44].

$$\Delta G = -nFE \quad (3.5)$$

Eşitlik (3.5)' te 'F' ile gösterilen Faraday sabitidir ve değeri 96,494 coloumbs/mol' dür. 'E' reaksiyonun standart koşullardaki (1 atm, 273 K) potansiyeli, 'n' metalin değerlik elektronu sayısıdır.

Serbest enerjideki değişim (ΔG) sistemin iş kapasitesinin veya sistemden elde edilebilecek maksimum enerjinin miktarıdır. Bu terim reaksiyon hızı ya da kinetikleriyle ilgili değildir. Ancak, serbest enerji değişimi negatif ise sistemin dışarıya enerji verdiği, yani reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiği (ekzotermik reaksiyon) anlaşılır. Enerji değişiminin pozitif olması reaksiyonun gerçekleşmesi için sistemin dışarıdan enerji alması (endotermik) gerektiği anlamına gelir.

Bütün korozyon reaksiyonlarının serbest enerji değişimi negatiftir. Buradan da anlaşılacağı üzere, korozyon reaksiyonları kendiliğinden gerçekleşen ve dışarıya enerji veren, yani ekzotermik reaksiyonlardır [44].

3.3.1 Faraday Yasası' ndan Faydalanarak Korozyon Hızının Hesaplanması

Korozyon hızı birçok farklı yöntemle hesaplanabilir. Ancak, korozyonun yüzeyden alt tabakalara ilerleyiş hızı ve malzemenin incelme hızının mühendislik yaklaşımıyla ölçülmesi onun kullanılabilirliği ve dayanıklılığı hakkında bilgi verir. Korozyon hızının mühendislik açısından anlamlı olması için malzemedeki kayıpla ilgilenmek gerekir. Faraday Yasası'nın farklı bir ifadesi olan, malzemedeki kütle kaybı ile korozyon hücresi devresinden geçen akım arasındaki ilişkiden faydalanarak, korozyonun metal yüzeyinden içine doğru ilerleyiş hızını veren Eşitlik (3.6)' daki bağıntıdan elde edilebilir.

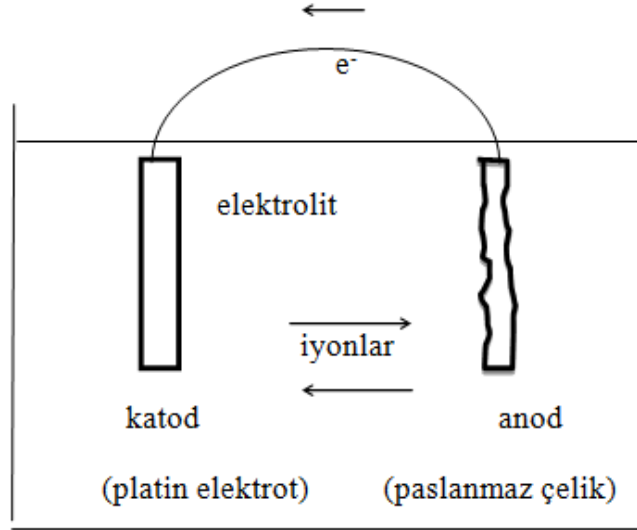
$$m = (I \cdot t \cdot a_i) / (n \cdot F) \quad (3.6)$$

$$r = m / (t \cdot A) \quad (3.7)$$

$$I = i \cdot A \quad (3.8)$$

$$r = i \cdot (a_i) / (nF) \quad (3.9)$$

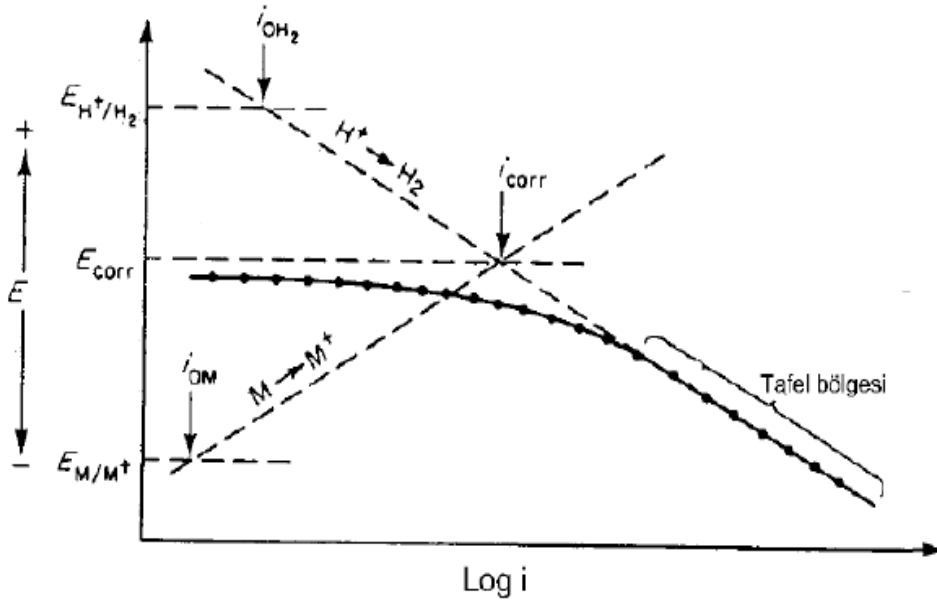
Eşitlik (3.7)' de akım yoğunluğu i ($\mu A / cm^2$), ' a_i ' atom ağırlığı ise (g/mol) birimleriyle verilmektedir. 'F' Faraday sabiti (96,494 coloumbs/mol), 'n' değerlik elektronların sayısı, 't' zaman ve 'A' korozyona uğrayan alandır [45].



Şekil 3.2: Elektrokimyasal korozyon hücresi

3.4 Tafel Ekstrapolasyon Yöntemiyle Korozyon Ölçümü

Anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin Tafel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon akımı belirlenir. Wagner ve Traud Tafel ekstrapolasyon yönteminden faydalanarak ortak potansiyel teorisini geliştirdiler. Şekil 3.3’ te görülen Tafel ekstrapolasyon yönteminde, katodik ve anodik polarizasyon ölçümlerinde elde edilen verilerden faydalanılır. Katodik polarizasyon eğrilerini deneysel olarak ölçmek kolay olduğundan Tafel ekstrapolasyon yönteminde bu veriler kullanılır [46].



Şekil 3.3: Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle korozyon hızının belirlenmesi.

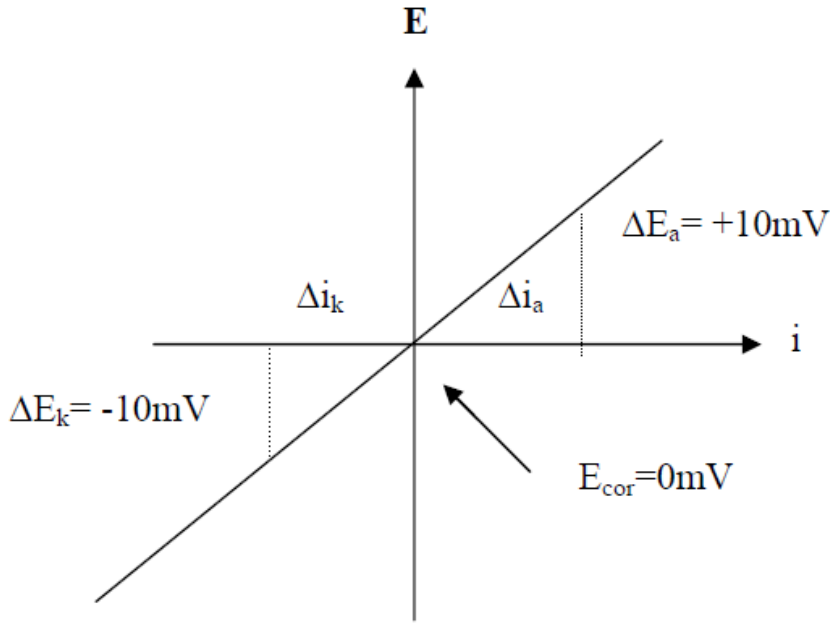
3.5 Polarizasyon Direnci Yöntemiyle Korozyon Ölçümü

Polarizasyon direnci yöntemi klasik kütle kaybı test metoduna göre daha güvenilir ve hızlı sonuç veren bir yöntem olması nedeniyle korozyon hızının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılır [46]. Polarizasyon direnci değişen akıma karşılık çizilen potansiyel eğrisinin eğimi olarak tanımlanır. Eşitlik (3.10)' da görüldüğü gibi polarizasyon direnci korozyon akımıyla ters orantılıdır.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (3.10)$$

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (3.11)$$

Eşitlik (3.11)' deki 'Rp' değeri polarizasyon direncidir. Şekil 3.4' te gösterildiği gibi lineer akım-potansiyel polarizasyon eğrisinin eğiminden hesaplanır.



Şekil 3.4: Lineer bir akım-potansiyel eğrisi.

'B' ise Stern-Geary denkleminde verilen Tafel sabitlerinden (β_a , β_b) elde edilen orantı sabitidir [43].

$$B = \beta_a \cdot \beta_c / [2,3(\beta_a + \beta_c)] \quad (3.12)$$

Korozyon hızı, Tafel sabitleri ve lineer polarizasyon ölçümü ile elde edilen polarizasyon direnci kullanılarak Eşitlik (3.13)' teki gibi hesaplanır [46].

$$R = \frac{0,129 \cdot i_{corr} \cdot EW}{d} \quad (3.13)$$

3.5.1 Polarizasyon Direnci Yönteminden Faydalanarak Korozyon Hızının Hesaplanması

Orijinal boyama çözeltisi ve test çözeltileri içinde potansiyodinamik-galvanostatik potansiyodinamik cyclic polarizasyon testleri yapılan numunelerin genel korozyon hızları polarizasyon direnci yöntemi kullanılarak hesaplanır. Her bir numune için elde edilen lineer polarizasyon eğrilerinin eğiminden polarizasyon direnci (R_p) hesaplanır. R_p Eşitlik (3.14)' te gösterildiği gibi hesaplanır.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i_{app}} \quad (3.14)$$

Lineer polarizasyon eğrisinden faydalanarak elde edilen R_p değeri kullanılarak korozyon akımı Eşitlik (3.15)' teki gibi hesaplanır.

$$i_{corr} = (\beta_a \cdot \beta_c) / [2,3 \cdot (\beta_a + \beta_c) \cdot R_p] \quad (3.15)$$

Elde edilen R_p ve i_{corr} değerleri kullanılarak Eşitlik (3.16)' da gösterildiği gibi her bir numunenin genel korozyon penetrasyon hızları hesaplanır.

$$R_{corr} = \frac{0,129 \cdot i_{corr} \cdot EW}{d} \quad (3.16)$$

Korozyon hızı hesaplanırken faydalanılan eşdeğer ağırlık (EW) değeri 316L içeriğinde bulunan % 17 Cr, % 12 Ni, % 2.5 Mo, %68,5 Fe elementlerinin molekül ağırlıkları (M), kütlece yüzde miktarları (f_i) ve değerlikleri (n_i) kullanılarak Eşitlik (3.17)' deki gibi hesaplanır ve 25,50 g/mol bulunur.

$$EW = \frac{1}{\sum_1^i \frac{f_i \cdot n_i}{M}} \quad (3.17)$$

316L paslanmaz çelik için Eşitlik (3.16)' daki yoğunluk değeri (d) 8,02 gr/cm³, Eşitlik (3.17)' deki molekül ağırlıkları M_{Cr} 52 g/mol, M_{Ni} 58,71 g/mol, M_{Mo} 95,94 g/mol, M_{Fe} 55,847 g/mol olarak kullanılır.

3.6 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 serbest potansiyeli hesaplamaya yarar. Denklem kullanılarak başka korozyon parametrelerinin birbiriyle ilişkisi de incelenebilir. Örneğin Marcel pourbaix bu denklemi neredeyse tüm metal-su korozyon sistemleri için kullanarak potansiyel-pH diyagramlarını elde etmiştir. Bu diyagramlardan malzemelerin korozyon hızları hakkında bir bilgi edinilemez, çünkü ifade termodinamiklerle ilgilidir. Fakat, hangi parametrelerde (T, E, pH) malzemelerin korozyon davranışının ne olacağı rahatça belirlenebilir. Nernst denklemi, Eşitlik (3.18) ve (3.19)' da belirtildiği şekilde gösterilir.

$$\Delta G = (\Delta G)^\circ + RT[\text{ürünler}]/[\text{reaktantlar}] \quad (3.18)$$

$$E = E^\circ - (RT/nF) \times \ln[\text{ürünler}]/[\text{reaktantlar}] \quad (3.19)$$

Eşitlik (3.18) ve (3.19)' da 'R' gaz sabitidir ve değeri 8,3143 J/molK' dir, 'T' ise Kelvin cinsinden sıcaklıktır. ΔG° standart koşullardaki (298 K, 1 atm) serbest enerji değerini ifade etmektedir. Hücre potansiyeli 'E', reaksiyona katılan maddelerin derişiminin bir fonksiyonu olarak değişmektedir [47].

3.7 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. Kimyasal reaksiyonlarda polarizasyon zorlanmış akımlarla denge hali potansiyelinden uzaklaşma ve başka bir potansiyele ulaşma durumudur. Denge potansiyeline eklenmiş pozitif potansiyel anodik polarizasyon, çıkarılmış olan potansiyel ise katodik polarizasyonu tanımlar. Denge hali potansiyeli elektrodun içinde olduğu ortamla olan doğal elektrokimyasal reaksiyonları sonucu doğan ve zaman içinde durağan hale gelebilen açık devre potansiyelidir (OCP).

Aktivasyon polarizasyonu ve konsantrasyon polarizasyonu olmak üzere iki tür elektrokimyasal polarizasyon vardır. Aktivasyon polarizasyonu, elektrokimyasal reaksiyonun potansiyel-akım yoğunluğu değişikliklerindeki doğrusal bölgeleri içerir [12]. 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 [41]. Reaksiyon hızı ve aktivasyon polarizasyonu arasındaki bağıntı Eşitlik (3.20)' de gösterildiği gibidir.

$$\eta_a = \pm\beta \times \log\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (3.20)$$

Eşitlik (3.20)' de ' η_a ' aktivasyon polarizasyonu (artık voltaj) ' β ' Tafel sabiti, ' i ' polarizasyon sonucu ortaya çıkan akım yoğunluğudur. i_0 elektrot polarize edilmeden var olan anodik ve katodik reaksiyonlar arasındaki değişim akımı yoğunluğudur. Eşitlik (3.20) Tafel denklemleri olarak bilinmektedir.

Konsantrasyon polarizasyonu metal ve çözelti ara yüzeyindeki konsantrasyon değişimlerinden kaynaklanmaktadır. Metal yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonlar hızla gerçekleşirken metal ve elektrolit ara yüzeyindeki difüzyon katsayısının düşük olduğu durumlarda çözeltideki maddeler metal yüzeyine yeterince iyi bir hızla ulaşamazlar. Metal yüzeye sadece sınırlı bir hızla ulaşabilen iyonlar yüzey reaksiyon hızını da sınırlamış olur. Böylece, metal yüzeyi ve çözelti arasındaki artmış olan konsantrasyon farkından dolayı konsantrasyon polarizasyonu doğmuş olur. böyle bir durumda belirli bir miktardaki potansiyel artışlarında akım sabit kalabilir. Dolayısıyla, 'sınırlayıcı akım' olarak tarif edilen 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 [48].

Sınırlayıcı akım yoğunluğu konsantrasyon polarizasyonunu ilgilendiren önemli bir parametredir. Sınırlayıcı akım yoğunluğu, difüzyon sınır yüzeyinin kalınlığıyla ters orantılıdır [49]. Bu bağıntı Eşitlik (3.21)' de gösterildiği gibidir.

$$i_L = (DnFC_B)/x \quad (3.21)$$

Katodik reaksiyon prosesleri için konsantrasyon polarizasyonu Eşitlik (3.21)' de verildiği gibidir. Eşitlik (3.21)' da 'D' ile gösterilen ifade difüzyon katsayısı, ' C_B ' yığın çözeltideki reaksiyona giren iyonların konsantrasyonu, 'x' ise difüzyon sınır tabakasının kalınlığıdır [12].

$$\eta_c = 2,3 \times \left(\frac{RT}{nF}\right) \times \log\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (3.22)$$

Eşitlik (3.22)' de 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 [45].

3.8 Metal ve Metal Alaşımlarının Pasivasyonu

Korozyon ürünü çözünebilir bir bileşik değilse ve metal yüzeyine tutunuyorsa, metal yüzeyinde çok ince bir film tabakası oluşturur. Bu durum akım yoğunluğunda kayda değer bir düşüőe neden olup korozyon hızını düşürdüğü için pasivasyon olarak adlandırılır.

Film oluşumuna bağlı pasivasyon iki tiptir; kimyasal pasivasyon ve çökelmeye bağlı mekanik pasivasyon [45]. Kimyasal pasivasyon metal yüzeyine kuvvetlice tutunan bir ince ve yoğun film tabakası oluşumudur. Bu film, anodik ve katodik reaksiyonların birlikte oluşturduğu, yüzeye tutunma kabiliyeti yüksek olan metalik oksittir. Bu tip bir pasivasyon çalıőan elektrot potansiyelinin pozitif değerlere, daha anodik hale, gelmesine neden olur.

Çökeltme ile pasiflenme veya mekanik pasivasyon, çözünmeyen tuzların oluşması ve metal yüzeyinde birikmesi sonucu korozyon hızının düşmesi anlamına gelir. Bu çökeltme yalnızca metal ve çözelti ara yüzeyinde gerçekleşmez; sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olarak elektrolidin her bölgesinde ve numunenin tüm yüzeyinde olabilir. Bu yüzden korozyon hızında kayda değer bir düşüőe neden olur. Çökelti numune yüzeyinde kalın bir tuz tabakası şeklindedir, bu tabaka çoğunlukla gözenekli bir yapıda olduğu için elektriği tamamen iletmez.

3.9 Paslanmaz Çelik

Paslanmaz çelikler özellikle korozyona ve oksidasyona karşı birçok çeşit ve kalitede üretilmektedir. Paslanmaz çelik için temel gereklilik belirli uygulamalar ve ortamlarda korozyona dayanıklı olmasıdır. Belirlenen çeşit ve kalitedeki paslanmaz çelik korozyon direnci gerekliliklerini karşılamalıdır . Bunun yanında, mekanik ve fiziksel performansı da göz önünde bulundurulmalıdır. 316L paslanmaz çelik alaşımı (304 paslanmaz çeliğin Mo katılmış ve düşük karbonlu halidir) bir çok standart iş için yüksek korozyon direnci sağlamaktadır. Düşük karbon içeriğine sahip 316 L, daha yüksek oranda karbon içeren 316 paslanmaz çeliğe alternatif olarak, taneler arası korozyon riskini ortadan kaldırmak için geliştirilmiştir [50]. Mutfak eşyaları, tekstil endüstrisi, gıda prosesleri ekipmanları, dış mimari, kimyasal endüstri ekipmanları, kamyon kasaları ve mutfak lavaboları gibi birçok değişik ve önemli kullanım alanına sahiptir [51].

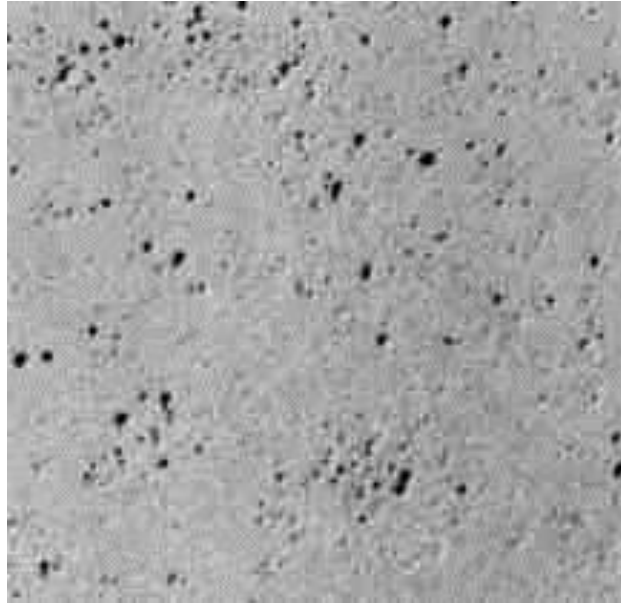
Korozyon önemli ekonomik kayıplara ve çevre kirliliğine yol açan bir prostestir. Özellikle asidik ortamlardaki metallerin ve alaşımlarının korozyona karşı korunmasında uygulanan pratik yöntemlerden birisi organik inhibitör kullanımınıdır [52]. Alternatif korozyon inhibitörleri arasında, polar grup ve π elektronları içeren heterosiklik inhibitörler ve bir veya daha fazla polar kutup içeren inhibitörler korozyonu önlemede iyi bir verim sağlamaktadır [53]. Organik inhibitörler çoğunlukla metal yüzeyine adsorplanarak inhibisyon sağlar. 316L paslanmaz çeliğinin korozyonunun önlenmesinde, inhibitörün hem korozyonu hem de hidrojen oluşumunu önleme konusunda verimli olması gerekir. Hidrojen oluşumuna neden olan olaylar, suyun bozunması ve suyun metalle olan reaksiyonudur [54]. Hidrojen oluşumunu önlemenin etkili yolları, hidrojen gazının kullanılmasını derhal sağlamak ve sisteme hidrojen girişini önlemektir [55]. Adsorpsiyona elverişli bölgeler, yük yoğunluğu, adsorpsiyon mekanizması ve inhibitörün etkin olacağı yüzey alanı inhibitör verimliliğini etkileyebilir [56].

3.10 Çukurcuk Korozyonu

Çukurcuk korozyonu, korozif bir ortama maruz kalan malzemenin yüzeyindeki pasif film üzerinde meydana gelen lokalize korozyon tipidir [8]. Pasif film ya da film altında kalan metal-film arayüzündeki kusurların bir sonucudur. Film ve film altı metal kusurları bu bölgelerdeki potansiyelin metalin diğer bölgelerine göre daha az ya da daha fazla olmasına neden olur. Metalin içinde bulunduğu çözeltinin metalin pasivasyonunu yenebilmesi için, önemli ölçüde oksidize edici olması gerekir; bu da ancak kusurlu bölgelerdeki genel yüzey potansiyelinden çok farklı potansiyellerde ortaya çıkabilir. Çözeltilerde klor iyonlarının varlığı da pasif filmi kırıcı ve lokalize korozyonu başlatıcı bir faktördür [57]. Artan klor konsantrasyonu malzemenin lokalize korozyona yatkınlığını da artırır. Aynı değerlikli diğer anyonların çoğu inhibitör olarak dahi kullanılabilirken klor her zaman film kırılma potansiyellerini düşürerek çukurcuk ve aralık korozyonunu hızlandırmaktadır [58]. Çukurlanma, özellikle klor gibi hasar verici iyonların film üzerinde adsorplanması ile başlar [57]. Ardından, artan bir çözünme hızıyla film içinde metale doğru yayılmaya başlar. Bu süreçte iyon (Cl^-) filmi lokal olarak tahrip eder. Filmin tahribatı sonucu çözelti ile metal artık yüz yüzedir ve korozyon reaksiyonları bu oldukça küçük anodik bölgede büyük bir hızla devam etmeye başlar. Çukurcuklar genişlemeye ve derinleşmeye devam ederken metalin çukurlanma olmayan bölgeleri pasif halini korumaktadır.

Metal yüzeyinde çukurcuk oluşumunu, pasif filmdeki kırılmalar ve gözeneklerin oluşumu yüzeye yayılarak takip eder [59]. Her metal-çevre çifti arasında ortaya çıkan çukurcuk korozyonu farklıdır. Metalin kritik çukurlanma potansiyeli sıcaklığın ve çukurlanmayı sağlayan iyonların konsantrasyonunun bir fonksiyonudur [60]. Çukurcuk başlangıcı ve gelişimi ayrıca pasif filmin özelliklerine ve metalin kristal yapısı ve metalürjik geçmişine de bağlıdır. Özellikle, tane sınırları, safsızlıklar ve homojen olmayan bölgeler çukurlanmaya yatkın bölgelerdir.

Çukurcuk korozyonu lokalize yapısından dolayı, genellikle ani hasarlara neden olmaktadır. Çukurcuk 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. Bu nedenle, korozyon hızı büyük oranda anodik reaksiyonlara, yani metal ve metal alaşımlarının çözünme hızına bağlı olur.



Şekil 3.5: Malzeme yüzeyindeki çukurcukların görüntüsü.

Çukurcuk korozyonunun hızı korozyon ürünlerinin çukurcuk içinde veya etrafında birikme eğilimine göre farklılıklar gösterir.

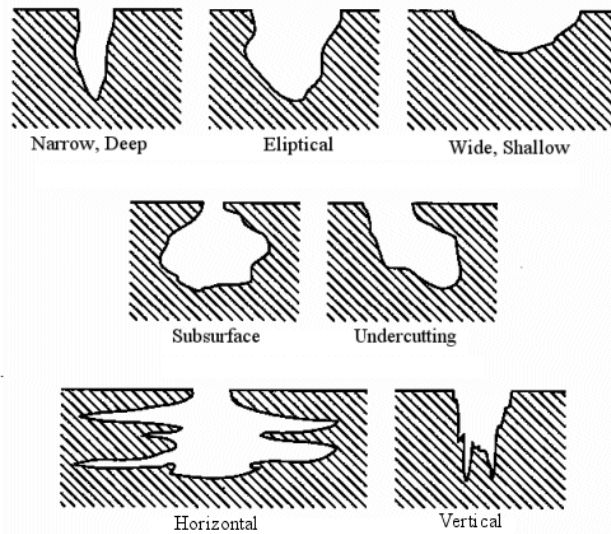
Çukurcuk korozyonu yüzeyde fark edilmeden malzemenin içine doğru delinmelere yol açtığından mühendislik yapıları için oldukça tehlikeli bir korozyon tipidir. Bu nedenle 316L paslanmaz çelik yapılarının çukurcuk korozyonu ciddi pratikler gerektiren bir çalışma konusudur. Paslanmaz çeliklerde meydana gelen hasarların

çoğu klor iyonlarından kaynaklanır [12, 61]. Klor iyonları hem metal katyonlarla (örneğin Fe^{+2} , Cu^{+2}) hem de sulu çözeltilerdeki hidrojenle bileşik yaparak çeliğin anodik çözülmesini ileri derecede hızlandırır. Agresif olmayan iyonlar ise pasivasyon proseslerinde önemli bir rol oynar. Sülfat, kromat, bikarbonat, fosfat gibi anyonlar paslanmaz çeliğin klorlu çözeltideki çukurcuk korozyonunu önleyen veya yavaşlatan inhibitörlerdir [62, 63]. Çukurcuk korozyonundan korunma mekanizması daha koruyucu bir film oluşturabilmek için alaşım elementlerini ayarlamakla ve metalin kullanımını sırasında çözelti içindeki aktif iyonların kontrolüyle ilgilidir [64].

3.10.1 Çukurcuk Gelişimi

Özellikle derin çukurcukların oluştuğu durumlarda çukurlanma davranışının nasıl olacağı önceden saptanamaz. Çukurlanma hızı korozyon ürünlerinin çukurcuk içine veya kenarına birikme eğilimine göre değişir.

Çukurcuk şekli alaşımın element içeriğine, metalurjik geçmişine ve korozif ortamın kimyasal özelliklerine bağlı olarak yüzeysel, eliptik, derin, yüzeyaltı gibi değişik biçimlerde oluşabilir. Bazı çukurcuk oluşum şekilleri Şekil 3.6' da gösterilmiştir [47].



Şekil 3.6: Malzeme yüzeyinde oluşan çukurcukların morfolojisi.

Paslanmaz çeliklerde oluşan çukurcukların bazı tercihli bölgelerinde başka bir lokalize korozyon tipi olan aralık korozyonu başlayabilir. Çukurlanmış alanlar genellikle prosesten gelen kalıntılarla veya korozyon ürünleriyle dolar. Bu birikintinin metal yüzeye baskısı aralık korozyonunu tetikleyebilir.

Pasif filmlerin üzerindeki çukurcuklar çok hızlı bir şekilde metalin alt tabakalarına doğru ilerler. Bu çukurcuklar Şekil 3.6' da görüldüğü gibi bir yandan yüzeye dik olarak bir yandan da radyal olarak büyür.

Çukurcuklar genellikle yer çekimine dik yüzeylerde başlar ve yerçekimi yönünde büyür. Daha az sayıda çukurcuk yerçekimine paralel yüzeylerde başlar ve çok nadir de olsa bazı çukurcuklar dik yüzeylerin dibinden yukarıya doğru, yerçekimine aykırı doğrultuda ilerler.

Çukurcuklar çukurlanma başlangıcından genellikle bir süre sonra görünür hale gelir. Bu süre metalin ve korozif ortamın özelliklerine göre ayları veya yılları bulabilir. Bazı önleyici veya çukurcuk iyileştirici faktörler olmadığı sürece bir kez başladıktan sonra çukurlanma malzeme içerisine doğru artan bir hızla ilerlemesine devam eder [47].

3.10.2 Çukurcuk Korozyonu Ölçümü

Çukurcuk korozyonu bazı standart elektrokimyasal yöntemlerle içeren temel çalışmalarla incelenmeye elverişlidir. Elektrokimyasal potansiyodinamik polarizasyon testleriyle çukurlanma potansiyelini ve yeniden pasiflenme potansiyelini belirlemek ve bu değerleri malzeme performansını ve ortam korozivliğini karşılaştırmada kullanmak mümkündür. [65].

Çukurcuk akım yoğunluğu ile uygulanan potansiyel veya çukurcuk tabanındaki potansiyel arasındaki ilişki çukurlanma hakkında önemli ve kullanışlı bilgiler verir. Ancak bu ilişki hakkında elektrokimyasal verilerden kesin bilgiler elde etmek çok kolay değildir. Belirli bir çukurcuk içinden geçen net akımın bilinmesi gerekir [65].

Lokalize ve rastgele oluşumu, ayrıca çukurlanma başlangıcı için geçen sürenin uzun olması nedeniyle çukurcuk korozyonuna karşı direncin test edilmesi genellikle zordur. Kütle kaybı metodu çukurcuk korozyonu için kullanışlı değildir, çünkü kütle kaybı ölçülebilecek kadar fazla değildir. Bu tip bir korozyon için dayanıklılık kaybı testi de yetersizdir. En iyi yöntem malzemenin uygun bir miktarını (örneğin birkaç inç²) yeterli bir zaman süresince (en az bir ay) kullanılacak ortama maruz bırakmaktır. Paslanmaz çelikler için alan büyüklüğünün çukurcuk korozyonuna etkisi (katodik bölgenin anodik bölgeye oranı) dikkate alınacak derecede değildir, çünkü çalışmalar çok küçük katodik bir alanın da aktif bir çukurcuk oluşturabileceğini göstermektedir.

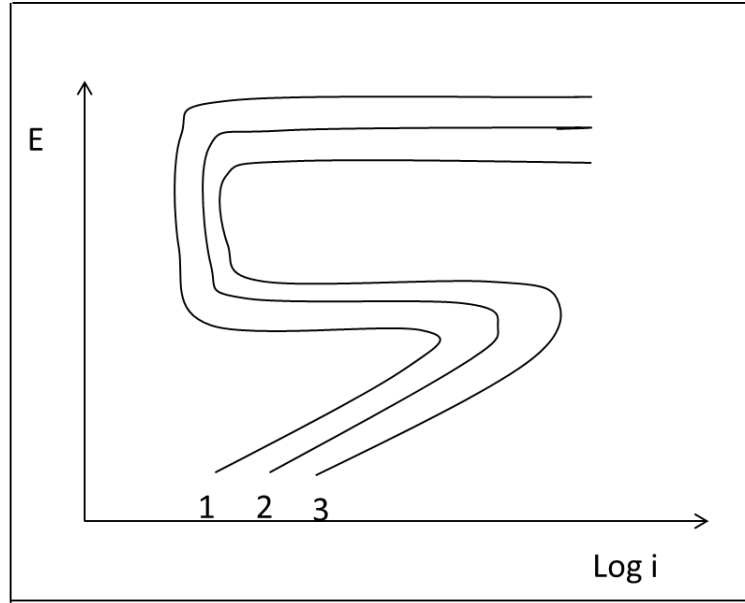
Çukurlanma yatkinlığını belirlemek için maksimum çukurcuk derinliği, birim alana düşen çukurcuk sayısı, ortalama derinlik analizleri gibi çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Pratik açıdan ele alınırsa maksimum çukurcuk derinliği çukurcuk sayısından daha önemlidir, çünkü metalin tamamen delinmesi sonucu sistemde meydana gelecek ilk sızıntıya kadar geçen süre en önemli teknik parametredir. Büyük bir metalik yapı (petrol tankı gibi) bir tek delik bile açılrsa kullanılmaz hale gelebilir.

3.10.3 Çukurcuk Korozyonunun Önlenmesi

300 serisi paslanmaz çeliklerin çukurlanmasında etkili olan birçok çeşitli çevresel faktör vardır [66, 67]. Klor iyonları konsantrasyonunun artması, sıcaklık artışı ve pH'ın yükselmesi çukurcuk korozyonu potansiyelini arttırmaktadır.

a) pH ve sıcaklık artışı

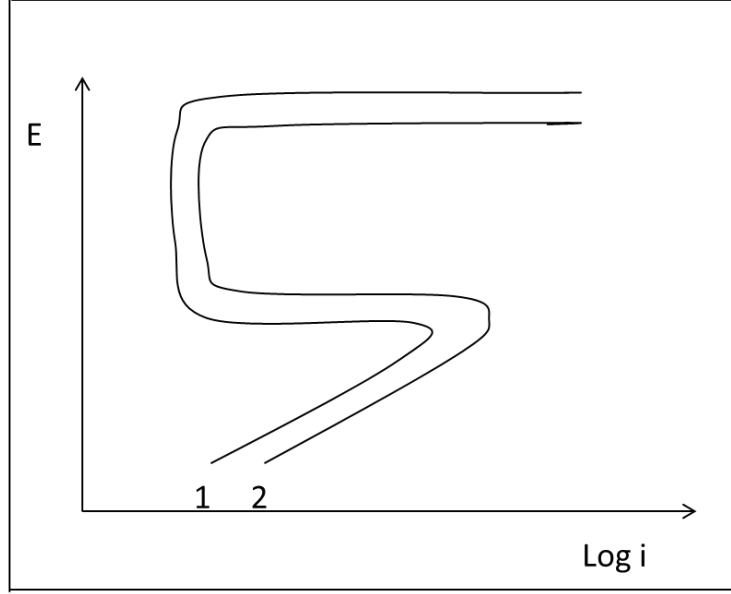
Şekil 3.7' deki 1 numaralı eğri en düşük pH ve sıcaklık değerinde, 3 numaralı eğri ise en yüksek pH ve sıcaklık değerinde elde edilmiştir.



Şekil 3.7: Hidrojen iyonu derişimi ve sıcaklık artışının çukurlanma potansiyeli ve kritik korozyon akım yoğunluğu üzerindeki etkisi.

b) Cl⁻ konsantrasyonu artışı

Şekil 3.8’deki 1 numaralı eğri düşük klor konsantrasyonunda, 2 numaralı eğri ise yüksek klor konsantrasyonunda elde edilmiştir.



Şekil 3.8: Klor iyonu konsantrasyonunun çukurlanma potansiyeli ve kritik korozyon akım yoğunluğu üzerindeki etkisi.

Yüksek anodik çözünme hızı için çukurcuk içerisinde klor iyonlarının baskın anyon olması gerektiği anlaşılmaktadır. Paslanmaz çeliğin çukurcuk korozyonunun önlenmesinde, sıcaklığı düşürmenin ve inhibitör konsantrasyonunu arttırmanın önemli bir etkisi vardır [68].

Korozyon testlerinde çukurlanma eğilimi gösteren malzemeler çukurcuk korozyonu riski taşıyan tesislerin ve ekipmanların yapımında kullanılmamalıdır. Çukurlanmaya karşı diğerlerine göre daha dayanıklı olan, 304 veya 316L gibi malzemeler kullanılmalıdır. Bu tip malzemelere eklenen Mo elementi daha kararlı ve daha koruyucu bir pasif film oluşturarak çukurlanma direncini çok büyük bir ölçüde arttırmaktadır [57].

Çukurcuk 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 sağlanabilir. Durgun proseslerde çözeltiler çökerek korozyon ürünlerinin hidrolize olmasına ve pH'ın düşmesine neden olabilir. Bu nedenle, çözeltinin durgun olduğu bölgelerin sabit bir akımla hareketli hale getirilmesi ve belirli aralıklarla yüzey temizliği yapılması çukurcuk korozyonu

oluşma yüzdesini azaltmak açısından her zaman yararlı olacaktır. Çözelti içerisinde askıdaki katı maddeler filtreleme ve çöktürme yöntemi ile uzaklaştırılarak birikinti oluşumu en aza indirilmelidir. Ekipmanlar tam drenaj sağlayacak şekilde dizayn edilmeli ve çözelti ekipmanlardan uzaklaştırıldığında içinde kalıntı kalmaması sağlanmalıdır.

Katodik koruma deniz suyu uygulamalarında çukurcuk korozyonunu durdurur. İnhibitörler de çukurcuk korozyonunu önlemede yardımcı olabilir, ancak dikkatli kullanılmalıdır. Çünkü uygun olmayan inhibitör kullanımı malzemede daha az sayıda ancak daha derin çukurcukların oluşmasına neden olabilir [12].

3.11 İnhibitörler

İnhibitörler, az fakat kritik bir miktarda kullanıldıklarında ortamın korozivitesini düşüren bileşiklerdir. İnhibitör yavaşlatıcı bir katalizör olarak da düşünülebilir. Bazı inhibitörler metal yüzeyinde bir çeşit koruyucu film oluşturarak korozyonu önlerler. Böyle bir yüzey filmini elde etmek için gerekli minimum inhibitör konsantrasyonu önceden belirlenmelidir. İyi bir sirkülasyon ve çözeltide 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 sağlayabilirler. Bu nedenle ticari formülasyonlarda genellikle inhibitörlerin karışımı tercih edilir. Sistemin iki veya daha fazla metal çeşidi içerdiği durumlarda özel hazırlanmış inhibitör karışımları kullanılır. Yaygın olarak kullanılan inhibitör listeleri [12] ve ticari formülasyonları literatürde geniş yere sahiptir [69].

İçme suyu borularında ve soğutma suyu sistemlerindeki demir ve çeliğin korozyonunun önlenmesi için silikatlar kullanılmaktadır [70]. Davies ve diğ. bikarbonatlı çözeltilerin demirin korozyonu ve pasivasyonu üzerindeki etkisini incelemiştir [71]. Benzer inhibitörler çeliğin klorlu ve klorsuz alkalın ortamlarda çeliğin korozyon hızını düşürür ve $FeCO_3$ film oluşumunu artırır [72, 73]. Çözelti içerisinde birden fazla inhibitör kullanılmasının tek bir inhibitör kullanmaktan daha etkili olduğu bilinmektedir [74, 75].

Galvele çukurcuk modeli, inhibitörlerin paslanmaz çeliğin çukurcuk korozyonu üzerindeki etkisini incelemektedir. Galvele modeline göre , klor ve klor dışı anyonik inhibitörün kritik bir oranda birleşmesiyle, tam bir inhibisyon sağlanabilir. Galvele'

ye göre bu iki farklı anyonun çukurcuk merkezine doğru göç etmek için yarışması ve ikisinin de aynı mobiliteye sahip olması tercihli difüzyondan kaynaklanan anodik ya da katodik reaksiyonu bastıracaktır. Böylece her iki anyon da eşit oranda inhibitör etkisi göstermiş olacaktır. Çukurcuk korozyonunu önlemek için belirli konsantrasyonlarda sülfat, karbonat ve nitrat gibi anyonlar kullanılabilir [76].

Birçok inhibitör tipi ve kompozisyonu bulunmaktadır. İnhibitörlerin çoğu deneysel çalışmalarla geliştirilmiştir, ancak bunların yanında çok sayıda doğal inhibitör de mevcuttur. İnhibitörleri çalışma mekanizmalarına ve bileşimlerine göre sınıflandırmak mümkündür.

3.11.1 Adsorpsiyon Tipi İnhibitörler

Adsorpsiyon tipi inhibitörler korozyon önleyicilerin en büyük sınıfını oluşturmaktadır. Bunlar genellikle, metal yüzeyine adsorplanıp bir çeşit koruyucu film oluşturarak hem metalin çözünmesini hem de indirgenme reaksiyonlarını önleyen organik inhibitörlerdir [57]. Çoğu kez anodik ve katodik reaksiyonların her ikisini de bastırdıkları görülmektedir, ancak bazı durumlarda etkileri eşit olmamaktadır. Örneğin organik aminler tipik adsorpsiyon tipi inhibitörlerdir. Aynı gruptan olan organik polimerler korozyondan korunmada önemli rol oynamaktadır [12]. Bunlar genellikle π bağı açısından zengindir ve metal yüzeyinde kolayca adsorplanabilir [57].

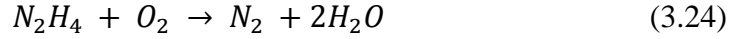
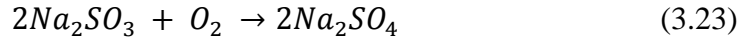
3.11.2 Hidrojen Oluşumunu Önleyiciler

Arsenik, antimon gibi iyonları kapsayan bu inhibitörler hidrojen oluşum reaksiyonlarını önler. Bunlar korozif ortamdaki hidrojen iyonlarının metalden elektron kaparak hidrojen gazı haline gelmelerine izin vermezler. Bu tip inhibitörler asit çözeltilerinde çok, nötral ortamlarda orta düzeyde etkiliyken, katodik reaksiyonların oksijen indirgenmesi tarafından kontrol edildiği ortamlarda etkili değildir. Hidrojen oluşumu önlendiğinde Eşitlik (3.4)' te verilen katodik reaksiyonlar bastırılarak buna eşlik edecek olan anodik reaksiyonlar da otomatik olarak bastırılmış olur [57].

3.11.3 Scavengers

Bu tip inhibitörler korozif iyonları bir bileşiğe dönüştürerek ya da ortamdan uzaklaştırarak etkili olurlar. Sodyum sülfat ve hidrazin gibi bileşikler en genel olarak

bilinenlerdir. Eşitlik (3.23) ve (3.24)' te verilen örneklerdeki gibi bu inhibitörler sulu çözeltilerdeki oksijeni uzaklaştırarak oksijen indirgenme reaksiyonlarının hızını düşürür [57].



3.11.4 Oksidize Ediciler

Kromat, nitrat ve demir tuzları gibi bileşikler bir çok sistemde inhibitör olarak çalışırlar. Demir, demir alaşımları ve paslanmaz çelik gibi aktif-pasif geçiş gösteren mazlemelerin korozyonunun önlenmesinde kullanılırlar [57].

3.11.5 Buhar Fazı İnhibitörleri

Buhar fazı inhibitörlerinin çalışma prensibi adsorpsiyon tipi inhibitörlerinki ile çok benzerdir, ancak buhar basınçları bağıl olarak yüksektir. Bu uçucu bileşikler metal civarına buharın metalle doğrudan temas edebileceği şekilde yerleştirilerek atmosferik korozyonu önlemede kullanılırlar [57]. Bazı durumlarda, atmosferik şartlarda buharlaşma veya süblimleşme sonucu metal yüzeyinde pasif film tabakası da oluturabilir. Adsorpsiyon tipi inhibitörler genellikle hava sirkülasyonunun az olduğu ya da hiç olmadığı kapalı sistemlerde kullanılmaya daha elverişlidir [12].

İnhibitörlerin belirli metal tipleri, korozif ortamları, sıcaklık ve konsantrasyon aralıkları için özel olarak formüle edildiği unutulmamalıdır [57]. Sisteme eklenen inhibitör konsantrasyonu belirli aralıklarla kontrol edilmelidir [12].

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1 Sarf Malzemeler

4.1.1 AISI 316L Paslanmaz Çelik

Bu çalışmada kullanılan ve bölgemizdeki tekstil endüstrisinde kullanılan boyama kazanlarının yapım malzemesi olan (AISI American Iron and Steel Institute) 316L paslanmaz çelik çubuk formunda satın alınmıştır. Test numuneleri yağ soğutma sistemi kullanılarak, çeliğin orijinal ısısı bozulmadan Şekil 4.1’ de gösterilen boyutlarda ASTM G5 kriterlerine uyacak şekilde kesilmiştir. Çeliğin genel özellikleri Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1: AISI 316L paslanmaz çeliğinin temel özellikleri

ASTM Standardı	316L
EN (European Standard) Standardı	1.4404
UNS (Unified Numbering System) Standardı	S31603
Sınıfı	Ostenitik
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

4.1.1.1 AISI 316L Paslanmaz Çeliğinin Kimyasal Bileşimi

Çalışmada kullanılan AISI 316L paslanmaz çeliği düşük karbonlu çelikler grubuna girer (karbon miktarı < % 0,03). AISI çelik adı dizaynının sonuna gelen 'L' harfi düşük karbon anlamına gelir. Tuzlu ve asitli ortamlar için dayanıklıdır. Çeliğin kimyasal bileşimi Çizelge 4.2' de verilmektedir

Çizelge 4.2: AISI 316 L paslanmaz çeliğin kimyasal bileşimi

Bileşim	Miktar (w %)
C	0,03 max
Mn	2,0
P	0,045
S	0,03
Si	1,0
Cr	16,0-18,0
Ni	10,0-14,0
Mo	2,0-3,0
Ti	-

4.1.2 Boyama Çözeltisi

Test edilen orijinal boyama çözeltisi (inhibitör eklenmemiş) bölgemizdeki elyaf üretim endüstrilerinin reaktif boyama proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Orijinal boyama çözeltisinin bileşimi Çizelge 4.3' te verilmiştir.

Çizelge 4.3: Çözeltinin bileşimi

Bileşim	Miktar (w%)
NaCl	1-1,5
Sülfür	0,5-0,75
Oksalik Asit	0,1

4.1.3 Test Çözeltileri

Deneyel çalışmada kullanılan test çözeltilerinin deney numaraları ,bileşimi ve Ph değerleri Çizelge 4.4' te verilmiştir.

Çizelge 4.4: Test çözeltilerinin bileşimi

Deney No	NaCl (mol/L)	Na ₂ SO ₄ (mol/L)	NaNO ₃ (mol/L)	C ₂ H ₂ O ₄ (mol/L)	Na ₂ S ₂ O ₅ (mol/L)	Ph Değerleri
212	0,2	-	-	0,008	0,027	4,0
215	0,15	0,05	-	0,008	0,027	4,0
218	0,1	0,1	-	0,008	0,027	4,0
219	0,05	0,15	-	0,008	0,027	4,0
220	-	0,2	-	0,008	0,027	4,0
227	0,15	-	0,05	0,008	0,027	4,0
228	0,1	-	0,1	0,008	0,027	4,0
304	0,05	-	0,15	0,008	0,027	4,0
305	-	-	0,2	0,008	0,027	4,0
306	0,05	-	0,15	-	0,027	4,0
307	0,15	0,05	-	-	0,027	4,0
311	0,025	0,175	-	0,008	0,027	4,0
312	0,125	-	0,075	0,008	0,027	4,0
313	-	0,1	0,1	0,008	0,027	4,0
314	-	0,15	0,05	0,008	0,027	4,0

4.1.4 Reaktif Kumaş Boyası

UV-görünür bölge spektrofotometre analiz çözeltilerinin hazırlanmasında Pak Boya Ltd. Şti' den elde edilen Avrupa sağlık sertifikasına sahip Viktoria marka kumaş boyaları kullanılmıştır. Çalışmada Viktoria marka boya skalasından 13 numara gül kurusu ve 7 numara nar çiçeği renkli boyalar kullanılmıştır.

4.2 Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç Gereçler

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

1adet Windows 2007 donanımlı modern PC

1 adet Nebatherm marka sıcaklık kontrolörlü ısıtıcı (± 1 °C) ve ısıl çift

1 adet yüksek saflıkta azot içeren regülatörlü sanayi tipi tüpü

1 adet 200 mL/dk ölçüm aralıklı azot akış ölçer

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

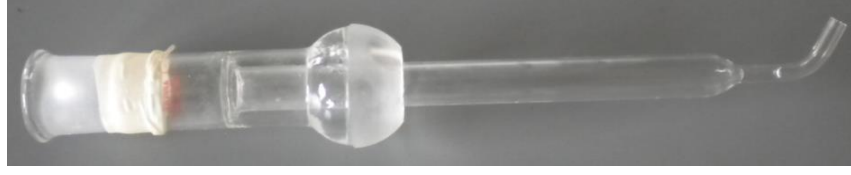
1 adet 500 ml'lik erlen mayer



Şekil 4.1: Çalışmada kullanılan elektrokimyasal reaksiyon hücresi ve diğer ekipmanlar.

- (1) 1 adet Annihilin tipi yoğuşturucu
- (2) 1 adet standart kalomel elektrot (Hg/HgCl_2)

- (3) 1 adet luggin kapiler cam boru



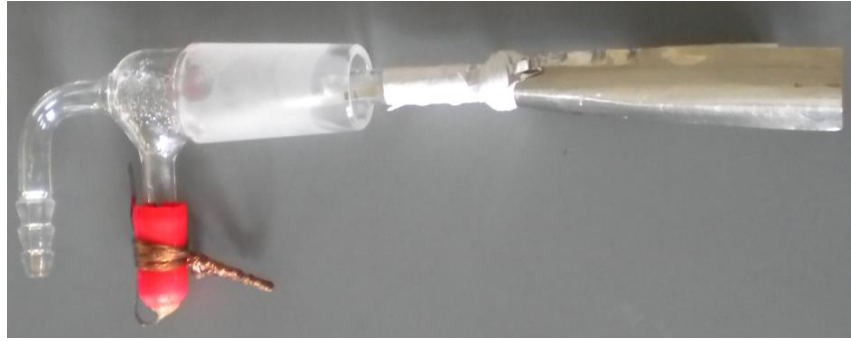
Şekil 4.2: Luggin kapiler cam boru.

- (4) 1 adet termometre



Şekil 4.3: Termometre

- (5) 1 adet purge tüpü ve 1 adet 14 cm² yüzey alanlı platin elektrot.



Şekil 4.4: Purge tüpü ve 14 cm² yüzey alanlı platin elektrot.

- (6) 1 adet ASTM G5 numune tutucu



Şekil 4.5: ASTM G5 numune tutucu ve paslanmaz çelik numune.

- (7) 1 adet cam tüp
(8) 1 adet 5 boyunlu ASTM G5 elektrokimyasal korozyon hücresi
(9) 1 adet üç çeneli kısıkaç
(10) 1 adet iki çeneli kısıkaç

4.3 Deneysel Yöntem

4.3.1 Çözeltinin Hazırlanması

Çizelge 4.4'te belirtilen miktarlarda kimyasal malzeme hassas terazide 1/1000 g tamlıkla tartıldı ve 1L'lik balon jöjeye alındı. Üzerine distile-deiyonize su ilave edilerek 1000 ml'ye tamamlandı. Balon jöje 10-20 dakika boyunca çalkalanarak kimyasal malzemelerin tamamen çözünmesi sağlandı. Çözeltiden 900 mL test hücrelerine alınıp azot gazı ile 150 mL/dakika akış hızıyla 60 dakika boyunca şartlandırıldı. Çözeltini kalan 100 mL lik kısmı, üzerinde optik absorpsiyon testleri yapmak üzere saklandı.

4.3.2 Numunenin Hazırlanması

Çizelge 4.2' de kimyasal bileşimi verilen AISI 316L 10 mm çaplı silindirik paslanmaz çeliği bölgemiz paslanmaz çelik üreticilerinden 10 mm çaplı silindirik çubuk formunda sağlandı. ASTM G5 standart pratiklerine uygun olarak yaklaşık 12 mm boyunda ve 10 mm çapında silindirik numuneler halinde hassas tornada soğutularak kesildi ve aynı standarda ait örnek tutucusuna uyacak şekilde klavuzlandı. Her bir numunenin boyutlarındaki farklar 0,01 mm tamlıklı hassas kumpas ile ölçüldü ve yüzey alanı aşağıdaki örnekle gösterildiği gibi hesaplanıp kaydedildi.



Şekil 4.6: Potansiyodinamik polarizasyon testleri yapılmış AISI 316L paslanmaz çelik numuneler.

$$\text{Toplam yüzey alanı} = \text{Taban alanı} + \text{Delikli alan} + \text{Yanal alan} \quad (4.1)$$

$$D_{dış} = 1,05 \text{ cm}$$

$$D_{iç} = 0,45 \text{ cm}$$

$$h = 1,28 \text{ cm}$$

$$\text{Taban alanı} = \pi r_{dış}^2 = \pi \left(\frac{1,05}{2}\right)^2 = 0,866 \text{ cm}^2 \quad (4.2)$$

$$\text{Delikli alan} = \pi r_{dış}^2 - \pi r_{iç}^2 = \pi \left(\frac{1,05}{2}\right)^2 - \pi \left(\frac{0,45}{2}\right)^2 = 0,705 \text{ cm}^2 \quad (4.3)$$

$$(2\pi r) \times h = \left(2 \times \pi \times \frac{1,05}{2}\right) \times 1,28 = 4,222 \text{ cm}^2$$

$$\text{Toplam yüzey alanı} = 5,793 \text{ cm}^2$$

Her testte boyutları Eşitlik 4.1, 4.2 ve 4.3' teki gibi hesaplanmış olan yeni bir numune ASTM G5 standartlarında belirtildiği gibi sırayla 200, 400, ve son olarak da 600 grit, emery kağıtlarıyla ıslak olarak zımparalandı. Numune yüzeyi yağ ve yabancı maddelerden arındırılmak için sırayla alkol, aseton, ve saf su ile yıkandı. Her bir numune yüzeyinin aynı kalitede hazırlanmasına özen gösterildi. Numuneler elektrokimyasal testler başlatılmadan önce numune tutucusuna monte edilip azotla şartlandırılmış test çözeltisine kısa bir süre içinde daldırıldı.

4.3.3 Deney Düzenliğinin Hazırlanması

Deney düzeniği, deney hücresi ve tüm hücre elemanları Şekil 4.7' de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.7: Çalışmada kullanılan elektrokimyasal reaksiyon hücresi, potansiyostat ve PC.

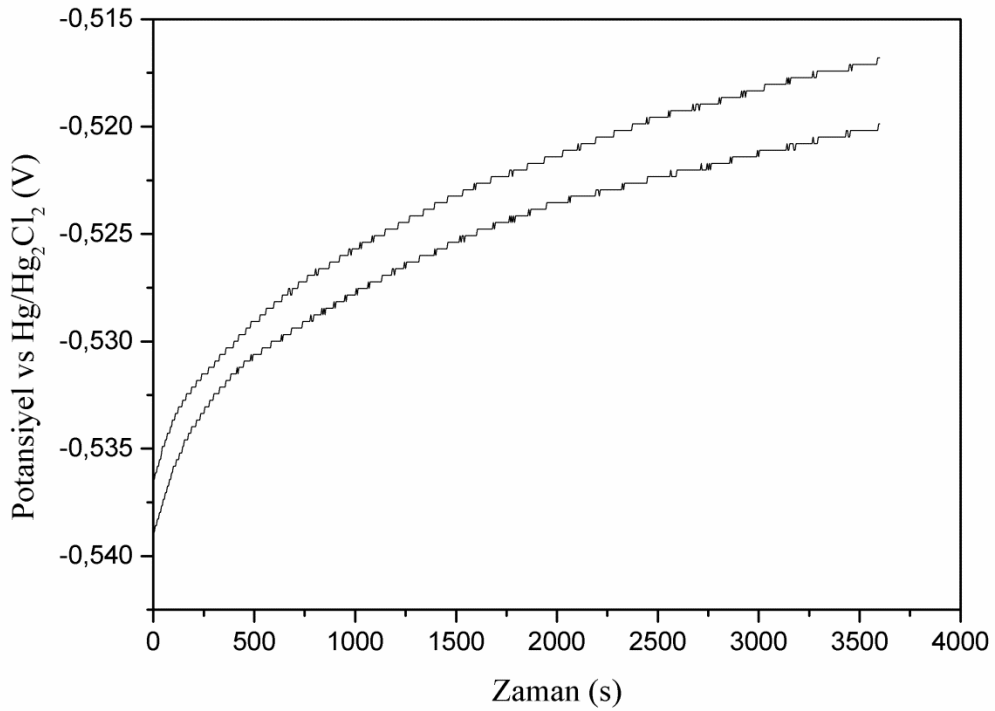
Şekil 4.8’ de görülen beş boyunlu 1L lik ASTM G5 elektrokimyasal korozyon hücresi ısı kontrolörlü ısıtıcı üzerine yerleştirilip üç çeneli kıskaç ile sabitlendi. Kontrolöre bağlı ısıl çift tipi termometrenin çözelti içine daldırılan kısmı Teflon bant ile kaplanarak yalıtıldı. Hg/HgCl₂ referans elektrodu için doymuş KCl çözeltisi hazırlandı ve elektrot içine pastör pipet yardımıyla hiçbir kabarcık oluşturmadan yerleştirildi. Bu işlem her 4-5 testte bir tekrar edilerek elektrot çözeltisinin seyrelmesi önlenildi. Termometre, platin elektrot, kalomel referans elektrot ve Annihilin yoğuşturucu boyunlara uygun adaptörlerle deney hücresine hiçbir sızıntısı olmayacak şekilde yerleştirildi. 10 mm çapında Tygon marka hortum ile yoğuşturucunun soğutma suyu bağlantısı ve azot gazının sisteme giriş ve çıkış bağlantıları yapıldı. Azot akış hızı ASTM G5 standartlarında belirtildiği gibi 150 mL/dakika olarak belirlendi. Oksijen tuzağı olarak kullanılan azot gazının çıkış kapilerininin tuzak içindeki yüksekliği ayarlanarak çözeltinin luggin tüpü içinde hücreden daha yüksekte yerleşmiş referans elektrodu ile teması sağlandı. Hazırlanan çözeltinin 900 mL’ si elektrokimyasal korozyon hücresine alındı. Çözeltinin azotla şartlandırılması sırasında hücre üzerindeki numunenin yerleştirileceği boyun uygun bir cam kapak ile kapatıldı. Isıtıcının sıcaklığı 70 °C’ye set edilerek çözelti ısıtılmaya başlandı. Set edilen sıcaklığa yaklaşık yarım saat içinde ulaşıldı ve sıcaklık test boyunca ± 1.0 °C tamlıkta sabit kaldı.



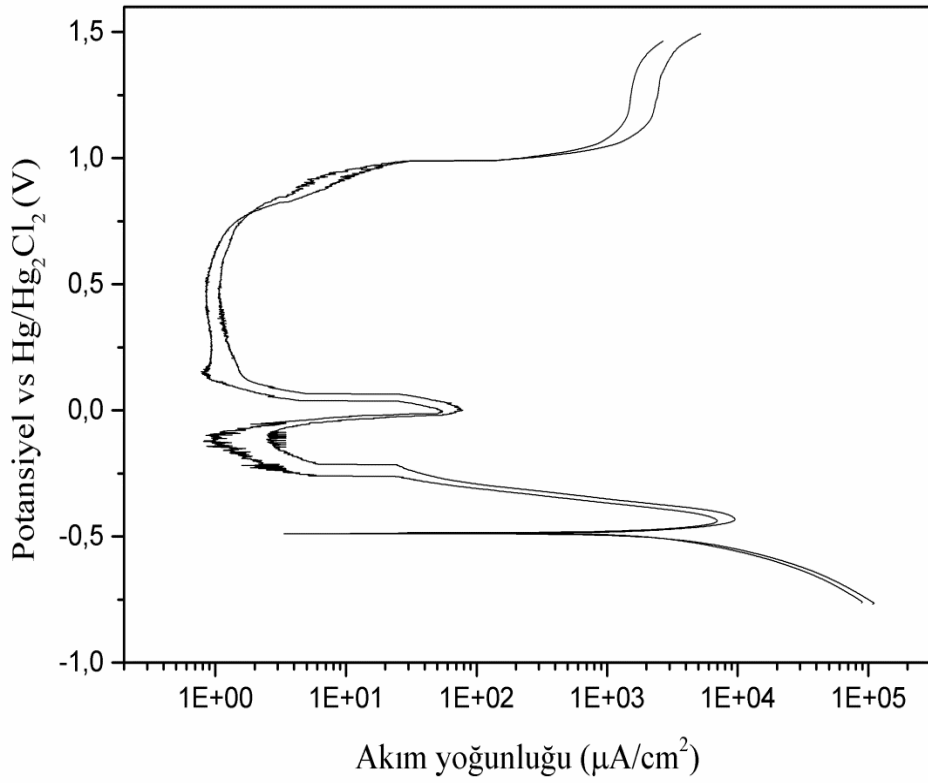
Şekil 4.8: Çalışmada kullanılan elektrokimyasal reaksiyon hücresi bağlantıları.

4.3.4 Tekrarlanabilirlik Testi

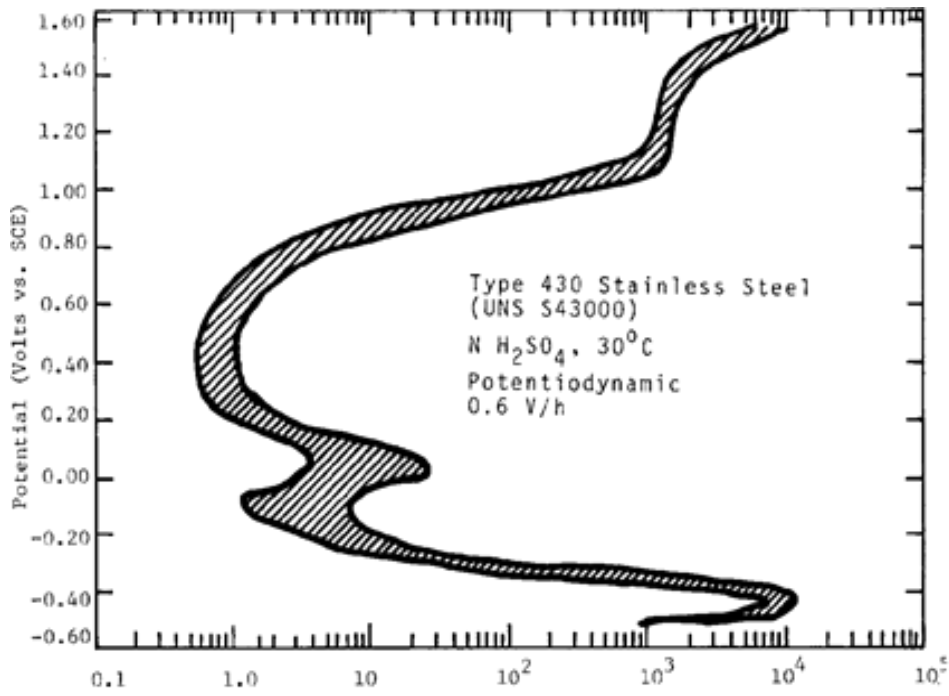
Bütün testler VersaStat4 marka potansiyostat/galvanostat ile yapıldı. Testlere başlamadan önce cihazın tekrarlanabilir ölçüm yaptığından emin olmak amacıyla ASTM G5 standartları takip edilerek 1 N H₂SO₄ çözeltisi içindeki AISI 430 çeliğinin açık devre potansiyeli ve potansiyodinamik testleri yapıldı. Elde edilen eğriler belirtilen standart eğrilerle karşılaştırıldı ve kaydedildi. Çözelti ve numuneye ait açık devre potansiyeli, potansiyodinamik polarizasyon ve ASTM G5 eğrileri sırayla Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de verilmektedir.



Şekil 4.9: Tekrarlanabilirlik testi; 30 °C' de 1 N H₂SO₄ içeren çözelti içerisindeki AISI 430 çeliği için ölçülen açık devre potansiyeli eğrileri.



Şekil 4.10: Tekrarlanabilirlik testi; 30 °C' de 1 N H₂SO₄ içeren çözelti içindeki AISI 430 çeliği için elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.



Şekil 4.11: Tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik testleri için ASTM G5 standart potansiyodinamik polarizasyon eğrisi (AISI 430, 30 °C' de 1 N H₂SO₄).

4.3.5 Açık Devre Potansiyeli Testi

Çözelti sıcaklığı 70 °C' ye ulaştıktan sonra hazırlanmış numune, numune tutucusuna monte edilerek hücreye yerleştirildi. Numune çözelti içine yerleştirilirken etrafında kabarcık kalmamasına özen gösterildi. Sistemin bütün bağlantılarının gaz sızdırıp sızdırmadığı kontrol edildi. Bilgisayara bağlı potansiyostatın kalomel referans elektrot, platin counter (harici) elektrot ve numune ile elektriksel bağlantıları deney boyunca sabit ve güvenli kalacak şekilde kısaçalı bağlantı elemanlarıyla yapıldı. Açık devre potansiyeli testi Princeton Applied Research software programı üzerinde, ASTM G5 standartlarında belirtildiği gibi 3600 saniye süreyle, 0,167 mV/s hızla, 6 saniyede bir potansiyel değeri ölçülecek şekilde set edildi. Belirtilen süre içinde 720 adet potansiyel değeri ölçüldü, veriler ve açık devre potansiyelinin zamana göre değişim grafiği kaydedildi. Ölçülen tüm potansiyeller deney araçları kısmında belirtilmiş olan Hg/HgCl₂ standart kalomel elektroduna (SCE) göre ölçülmüştür. Kalomel elektrot potansiyeli standart hidrojen elektroduna (SHE) göre +244 mV' tur.

4.3.6 Cyclic Polarizasyon Testi

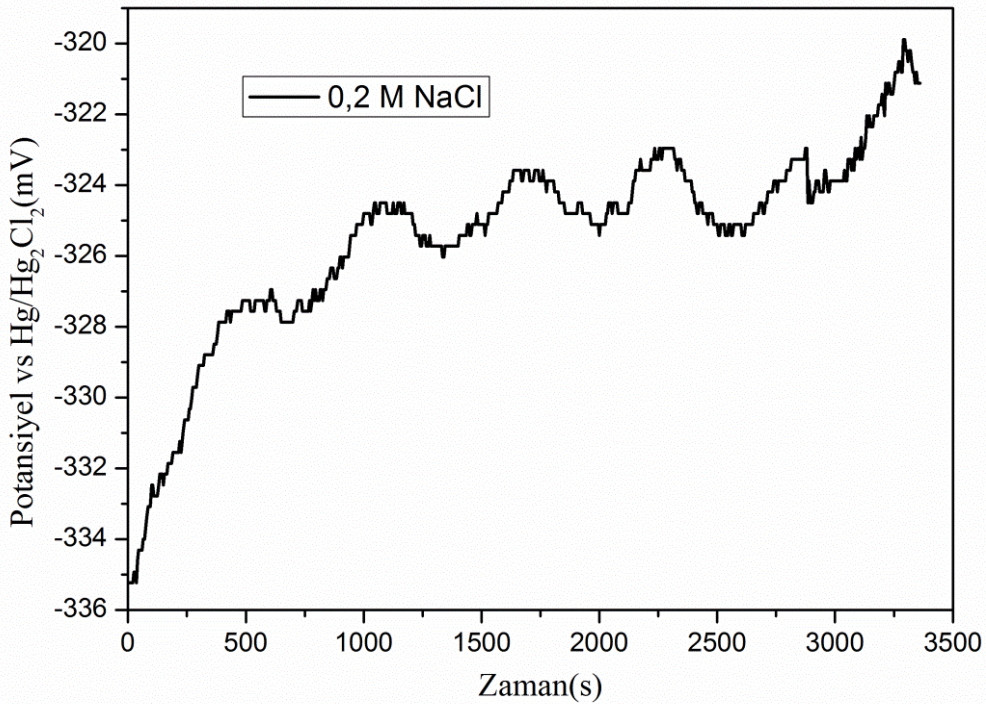
Açık devre potansiyel testi bitirildikten hemen sonra otomatik olarak cyclic polarizasyon testine geçildi. Cyclic polarizasyon eğrileri sırayla anodik yönde potansiyodinamik (PD), galvanostatik (GS) ve katodik yönde PD testleri yapılarak tamamlandı. Anodik yöndeki potansiyodinamik polarizasyon testi açık devre potansiyeline göre 100 mV katodik değerden başlatıldı. Otomatik olarak GS teste geçmek için sınırlayıcı hücre akımı 2 mA olarak seçildi. Princeton 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. Ulaşılan 2 mA lik akım değerinden sonra otomatik olarak GS teste geçildi GS testte akım 1 saat süreyle 2 mA değerinde sabit tutularak potansiyel değerleri 60 saniyede bir ölçülüp kaydedildi. 1 saat sonunda potansiyodinamik teste geçildi. Bu 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 belirtildiği gibi 0,167 mV/s olarak set edildi. Testlerdeki tüm başlangıç ve sınır değerleri softwaredaki test programına teste başlamadan önce girildi. Yapılan tüm anodik ve katodik yöndeki PD polarizasyon testleri ve GS polarizasyon testleri deney araçları kısmında belirtilmiş olan Hg/HgCl₂ standart kalomel elektroduna

(SCE) göre ölçülmüştür. Kalomel elektrot potansiyeli standart hidrojen elektroduna (SHE) göre +244 mV' tur.

4.3.7 Orijinal Boyama Çözeltisinin Çukurcuk Korozyonu Testi (212)

4.3.7.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü

Çözelti sıcaklığı 70°C' ye ulaştığında ASTM G5 standardında belirtilen şekilde hazırlanan numune, numune tutucuya monte edilerek 0,2 M NaCl, 0,008 M C₂H₂O₄, 0,027 M Na₂S₂O₅ içeren orijinal boya çözeltisi içerisine yerleştirildi. ASTM G5 standardında belirtildiği gibi 1 saat boyunca açık devre potansiyeli ölçülüp kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 4.12' de görüldüğü gibi yaklaşık olarak -330 mV civarında kaydedildi.

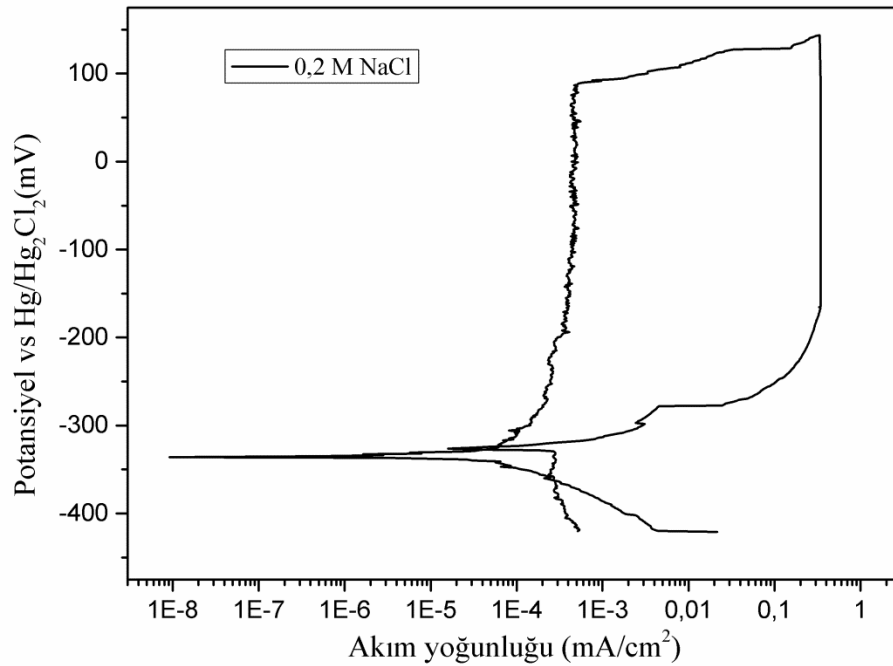


Şekil 4.12: Orijinal boyama çözeltisi içerisindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

4.3.7.2 Cyclic Polarizasyon Testi

Açık devre potansiyeli -322 mV olarak kaydedilen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Sırayla anodik yönde potansiyodinamik (PD), galvanostatik (GS) ve katodik yönde PD testler yapıldı. Anodik yöndeki PD test açık devre potansiyeline

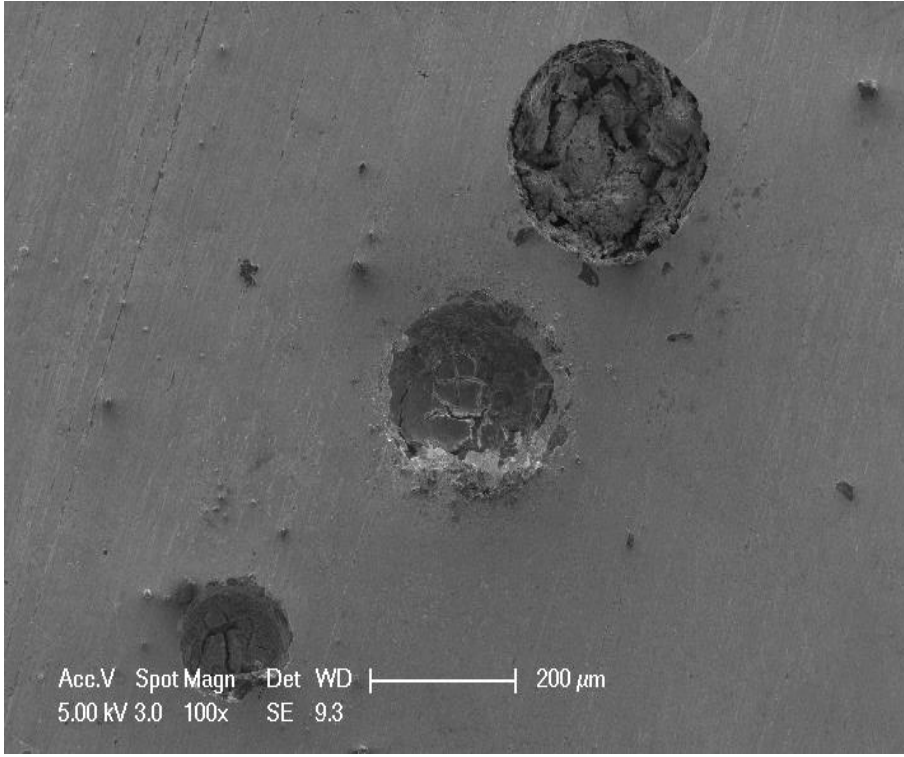
göre 100 mV katodik değerdan başlatıldı. Korozyon potansiyeli (E_{corr}) -338 mV olarak kaydedildi. Pasif bölge akım yoğunluğu Şekil 4.13' te görüldüğü gibi 0,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ civarında kaldı. Potansiyel 90 mV'a ulaştıktan sonra filmin daha az kararlı davranmaya başladığı görüldü. Bu değerdan sonra hücre akım yoğunluğu hızla artmıştır. Bu durum aynı hızla çukurlanma korozyonunun meydana geldiğini göstermiştir. Akım yoğunluğu 0,4 mA/cm² değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. 1 saat süreyle akım değeri 2 mA değerinde tutularak potansiyel ölçümü yapıldı. 1 saat sonunda potansiyel değeri -170 mV'a kadar düştü. Bu değerdan sonra filmin yeniden yapılanmaya başladığını gösteren akım yoğunluğu düşüşü görüldü. Bu çözelti için yeniden pasiflenme potansiyeli E_{corr} değeriyle çakışmıştır. Bu durum, Şekil 4.13'te de görüldüğü gibi 316L paslanmaz çeliği için inhibitör kullanmadan anodik koruma yapılabilecek bir bölgenin olmadığını göstermiştir. Pasif bölge 2 μA civarında kaldı.



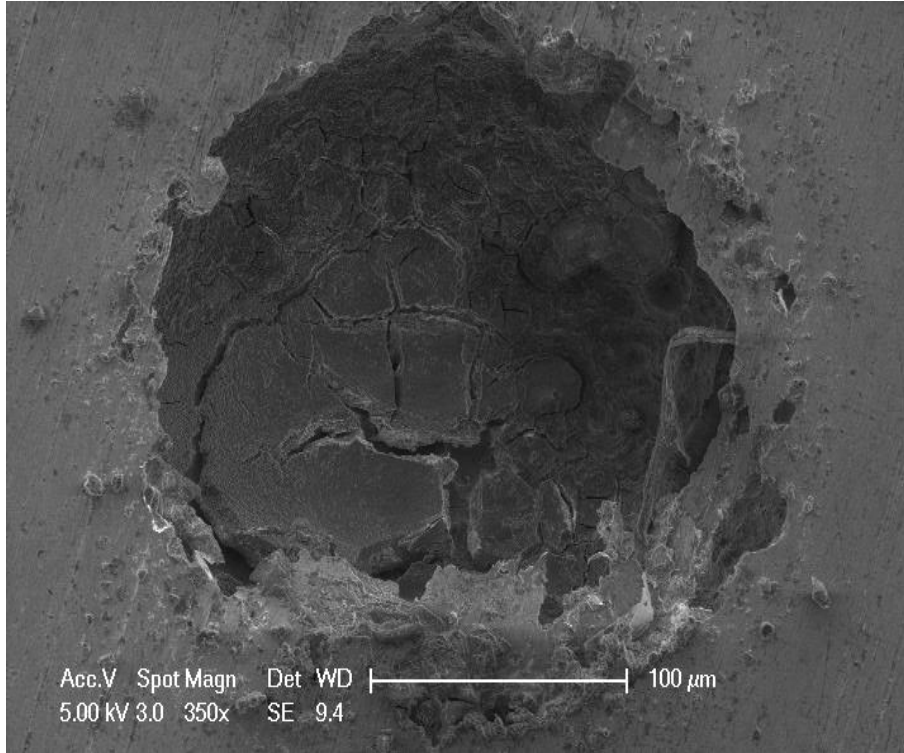
Şekil 4.13: Orjinal boyama çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.

4.3.7.3 SEM Analizi

Potansiyodinamik polarizasyon testi yapılmış olan numunenin SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizi yapıldı. Numune yüzeyindeki çukurcukların morfolojisi Şekil 4.14 ve 4.15' te görüldüğü gibidir.



Şekil 4.14: Orijinal boyama çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin 100 kat büyütülmüş SEM mikrografı.

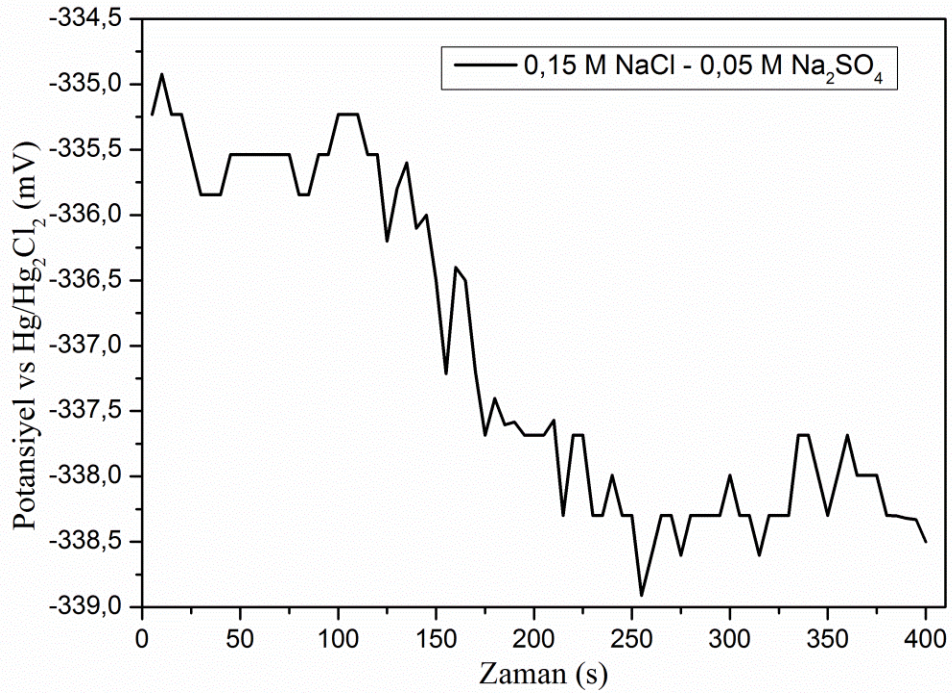


Şekil 4.15: Orijinal boyama çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin 350 kat büyütülmüş SEM mikrografı.

4.3.8 0,15 M NaCl ve 0,05 M Na₂SO₄ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyonu Testi (215)

4.3.8.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü

Çözelti, sıcaklığı 70°C' ye ulaştığında 316L paslanmaz çelik numune örnek tutucuya monte edildi ve çözelti içerisine yerleştirildi. 1 saat boyunca açık devre potansiyeli ölçümü kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 4.16' da görüldüğü gibi yaklaşık olarak -320 mV civarında kalmıştır.

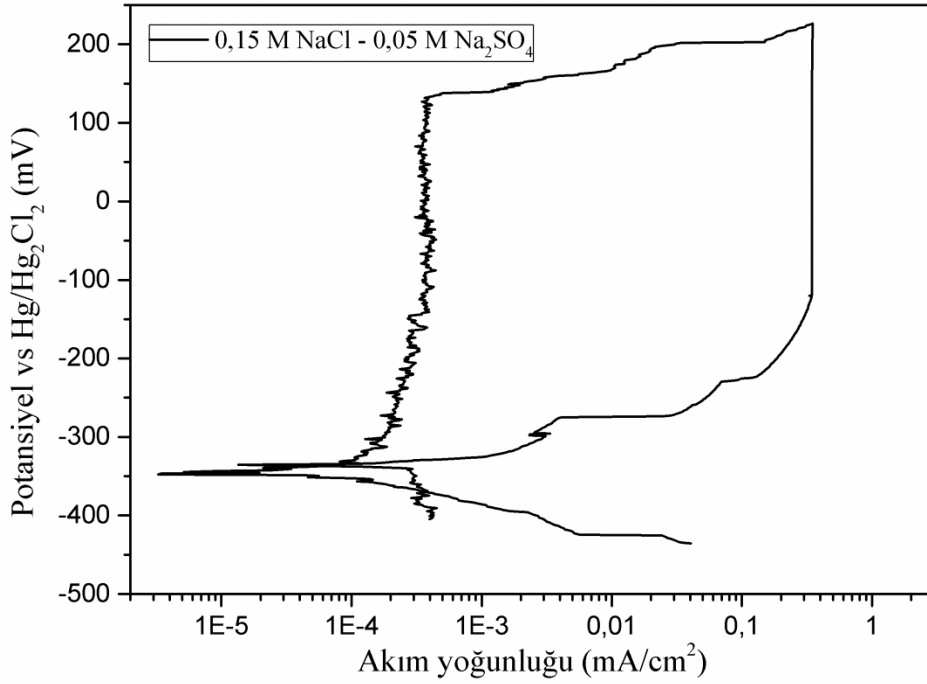


Şekil 4.16: 0,15 M NaCl ve 0,05 M Na₂SO₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

4.3.8.2 Cyclic Polarizasyon Testi

Açık devre potansiyeli -320 mV civarında sabitlenen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Anodik yöndeki PD testi sırasında korozyon potansiyeli (E_{corr}) -350 mV olarak kaydedildi. Bu çözeltideki çukurlanma potansiyeli 0,2 M NaCl (orijinal çözelti) içeren çözeltidekine göre artış göstermiştir. Potansiyel değeri 125 mV'a ulaştıktan sonra filmin daha az kararlı davranmaya başladığı görüldü. Bu değerden sonra çukurlanma korozyonunun meydana geldiğini gösteren hücre akım yoğunluğu hızla arttı. Akım 2 mA değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste

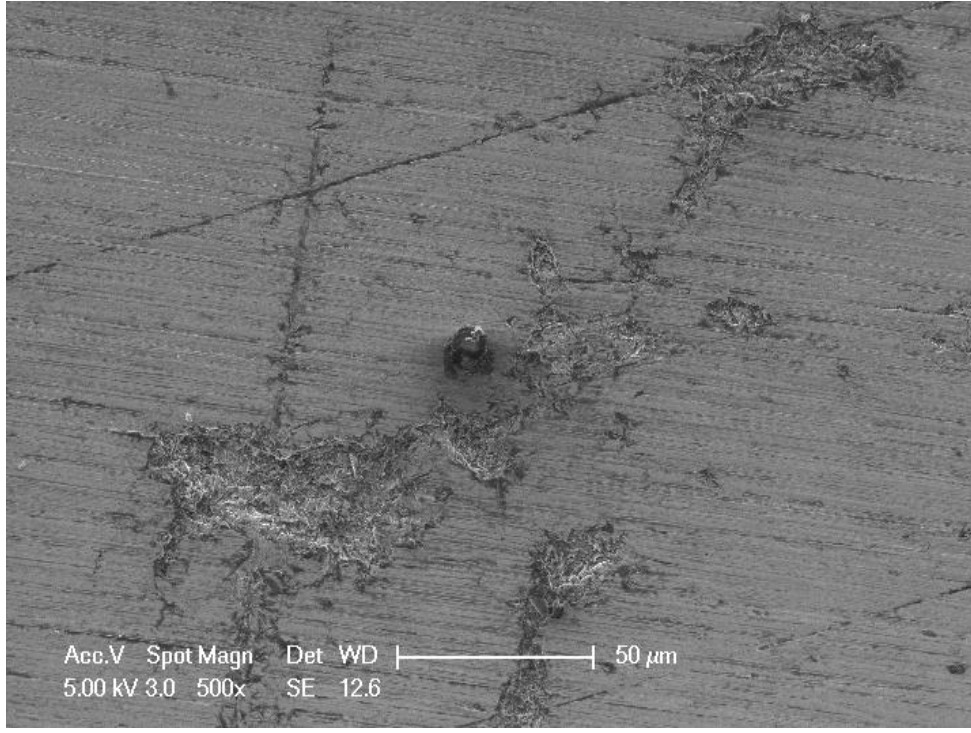
geçildi. Akım değeri 1 saat süreyle 2 mA değerinde tutularak potansiyel ölçümü yapıldı. 1 saat sonunda potansiyel değeri -125 mV'a kadar düştü. Bu değerden sonra filmin yeniden yapılanmaya başladığını gösteren akım yoğunluğu düşüşü görüldü. Yeniden pasiflenme potansiyeli E_{corr} değerinin hemen üzerinde, -335,536 mV olarak kaydedildi. 316L paslanmaz çelik için 0,05M Na₂SO₄ içeren boyama çözelti içerisinde anodik koruma yapılacak bir bölgenin olmadığı görüldü. Şekil 4.17' de görüldüğü gibi Pasif bölge 2 µA civarında kaldı.



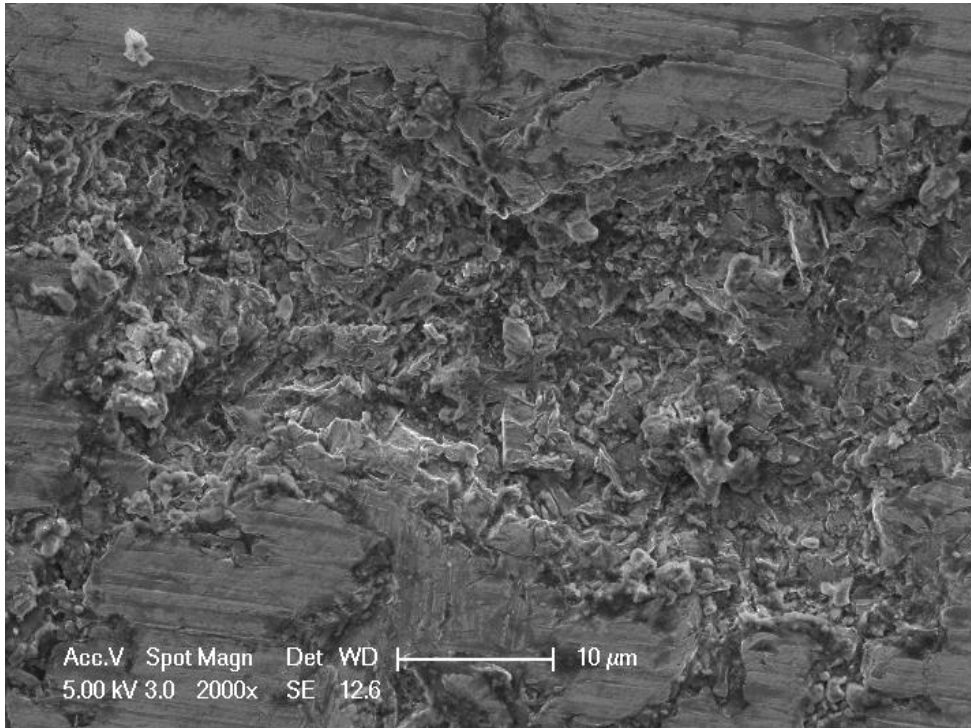
Şekil 4.17: 0,15 M NaCl ve 0,05 M Na₂SO₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.

4.3.8.3 SEM Analizi

Potansiyodinamik polarizasyon testi yapılmış olan numunenin SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizi yapıldı. Numune yüzeyindeki çukurcukların morfolojisi Şekil 4.18 ve Şekil 4.19' da görüldüğü gibidir.



Şekil 4.18: 0,15 M NaCl ve 0,05 M Na₂SO₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin 500 kat büyütülmüş SEM mikrografı.

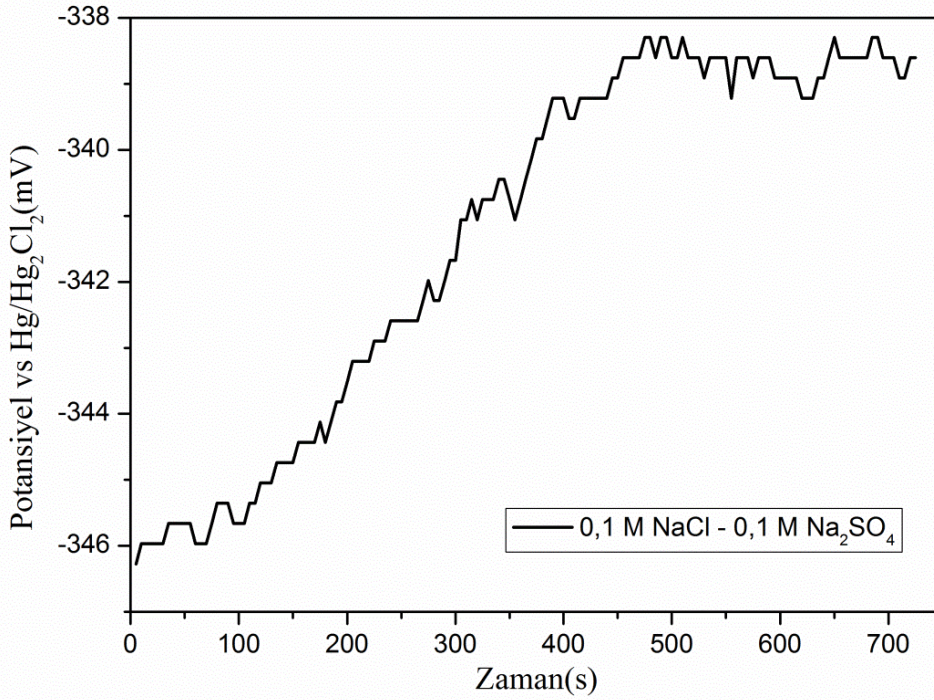


Şekil 4.19: 0,15 M NaCl ve 0,05 M Na₂SO₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin 2000 kat büyütülmüş SEM mikrografı.

4.3.9 0,1 M NaCl ve 0,1 M Na₂SO₄ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyon Testi (218)

4.3.9.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü

Hazırlanan çözelti, sıcaklığı 70°C' ye ulaştığında 316L paslanmaz çelik numune örnek tutucuya monte edildi ve çözelti içerisine yerleştirildi. 1 saat boyunca açık devre potansiyeli ölçümü kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 4.20' de görüldüğü gibi yaklaşık olarak -338 mV civarında kaldı.

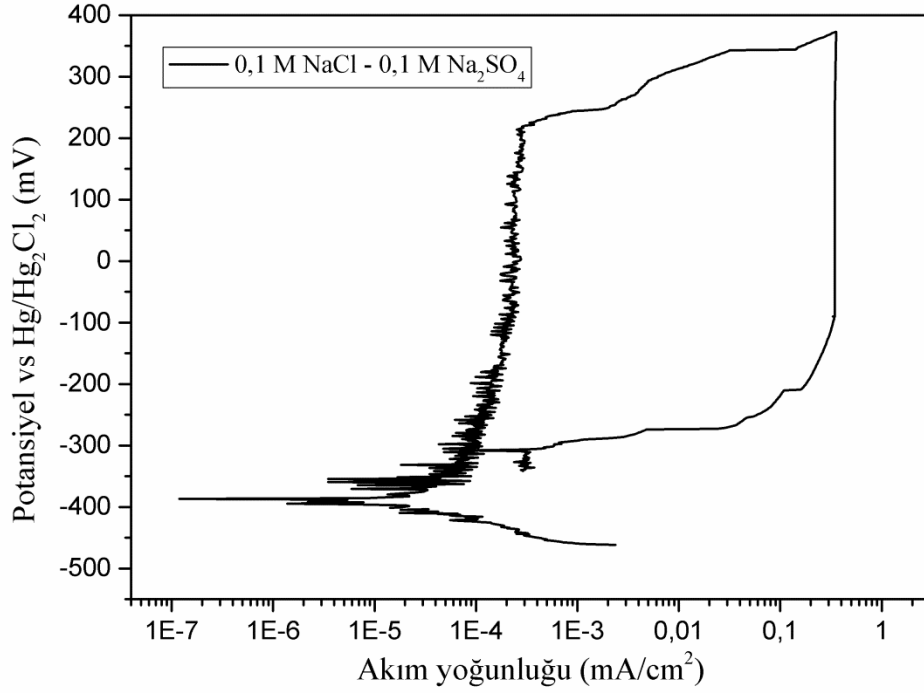


Şekil 4.20: 0,1 M NaCl ve 0,1 M Na₂SO₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

4.3.9.2 Cyclic Polarizasyon Testi

Açık devre potansiyeli -338 mV değerinde sabitlenen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Anodik yöndeki PD testi sırasında korozyon potansiyeli (E_{corr}) -350 mV olarak kaydedildi. Bu çözeltideki çukurlanma potansiyeli 0,15 M NaCl içeren test çözeltisinden daha az kararlı davranmaya başladığı görüldü. Bu değerden sonra çukurlanma korozyonunun meydana geldiğini gösteren hücre akım yoğunluğu hızla artmıştır. Akım 2 mA değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. Akım

değeri 1 saat süreyle 2 mA değerinde tutularak potansiyel ölçümü yapıldı. 1 saat sonunda potansiyel değeri -50 mV'a kadar düştü. Bu değerden sonra filmin yeniden yapılanmaya başladığını gösteren akım yoğunluğu düşüşü görüldü. Yeniden pasiflenme potansiyeli -300 mV civarında kaydedildi. Pasif bölge Şekil 4.21' de görüldüğü gibi 2 μ A civarında kaldı.

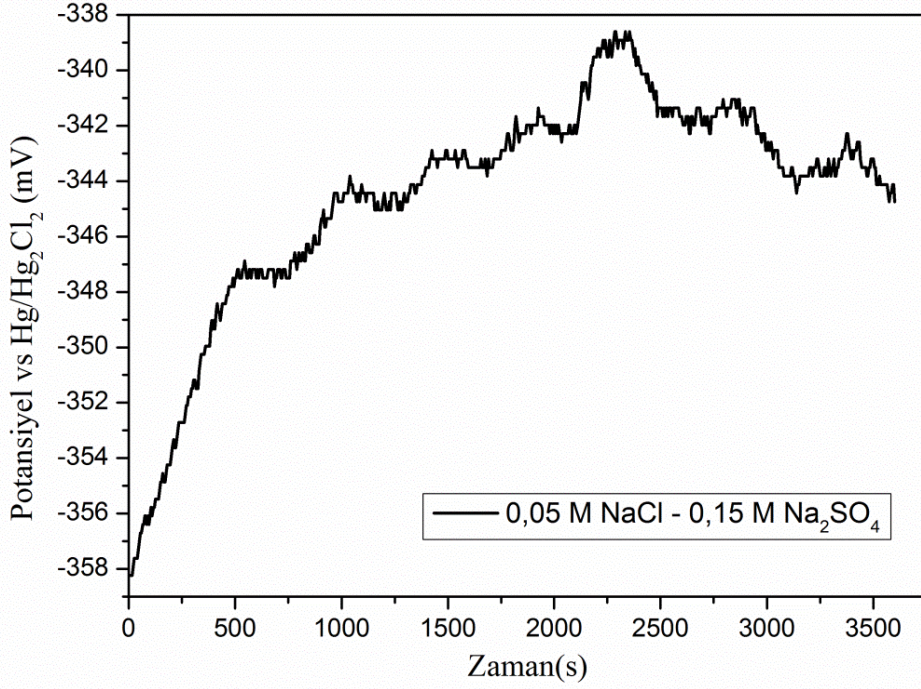


Şekil 4.21: 0,1 M NaCl ve 0,1 M Na₂SO₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.

4.3.10 0,05 M NaCl ve 0,15 M Na₂SO₄ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyon Testi (219)

4.3.10.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü

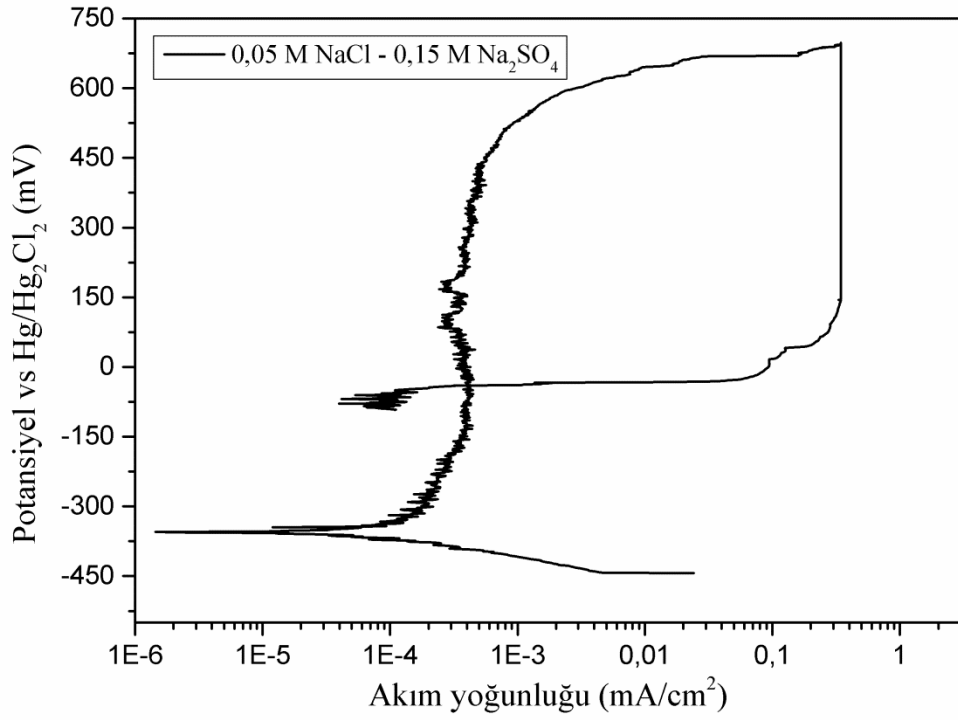
Çözelti, sıcaklığı 70°C' ye ulaştığında standartlarda belirtilen şekilde hazırlanan 316L paslanmaz çelik numune, örnek tutucuya monte edildi ve çözelti içerisine yerleştirildi. 1 saat boyunca açık devre potansiyeli ölçümü kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 4.22' de görüldüğü gibi yaklaşık olarak -343 mV civarında kaldı.



Şekil 4.22: 0,05 M NaCl ve 0,15 M Na₂SO₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

4.3.10.2 Cyclic Polarizasyon Testi

Açık devre potansiyeli -343 mV değerinde sabitlenen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Korozyon potansiyeli (E_{corr}) -350 mV olarak kaydedildi. Pasif bölge aralığı 0,1 M NaCl çözeltisindeki göre yaklaşık 220 mV artış göstermiştir. Potansiyel değeri 450 mV değerine ulaştıktan sonra filmin daha az kararlı davranmaya başladığı görüldü. Bu değerden sonra çukurlanma korozyonunun meydana geldiğini gösteren hücre akım yoğunluğu artmaya başladı. Bu artış 0,1 M NaCl içeren çözeltideki göre daha yavaş oldu. Akım 2 mA değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. Akım değeri 1 saat süreyle 2 mA değerinde tutularak potansiyel ölçümü yapıldı. 1 saat sonunda potansiyel -150 mv'a kadar düştü. Bu değerden sonra filmin yeniden yapılanmaya başladığını gösteren akım yoğunluğu düşüşü görüldü. Akım yoğunluğu düşüşü 0,1 M NaCl içeren çözeltideki göre daha hızlı gerçekleşti. Buradan 0,15 M Na₂SO₄ içeren boyama çözeltisi içerisinde çukurcukların daha hızlı iyileştiği anlaşılmaktadır. Yeniden pasiflenme potansiyeli -40 mV civarında kaydedildi. Pasif bölge Şekil 4.23' te görüldüğü gibi 2 μ A civarında kaldı.

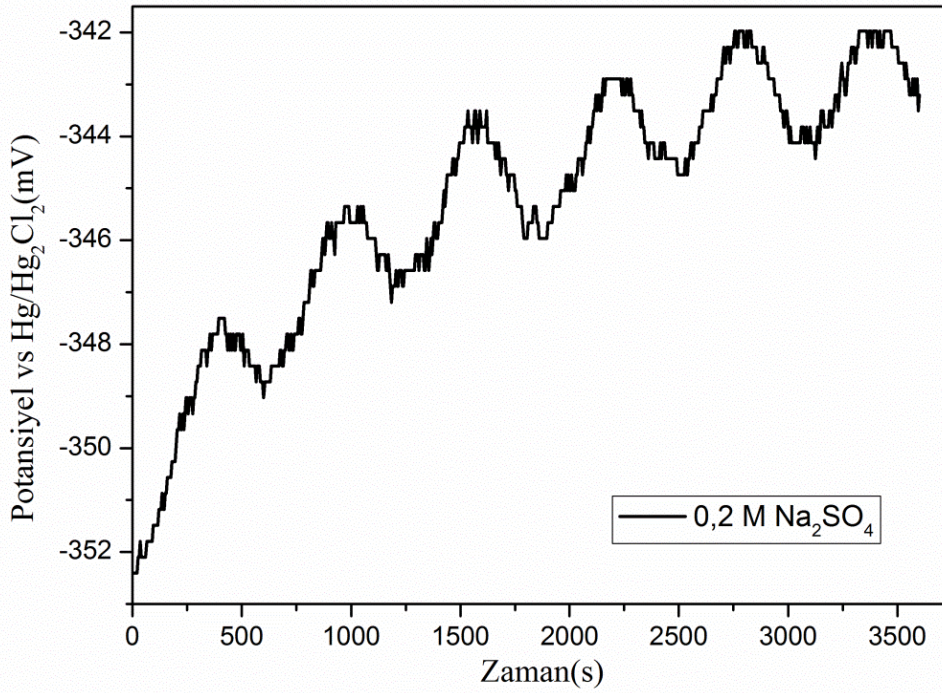


Şekil 4.23: 0,05 M NaCl ve 0,15 M Na₂SO₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.

4.3.11 0,2 M Na₂SO₄ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyon Testi (220)

4.3.11.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü

Çözelti sıcaklığı 70°C' ye ulaştığında 316L paslanmaz çelik numune örnek tutucuya monte edildi ve çözelti içerisine yerleştirildi. 1 saat boyunca açık devre potansiyeli ölçülüp kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 4.24' te görüldüğü gibi yaklaşık olarak -342 mV civarında kaldı.

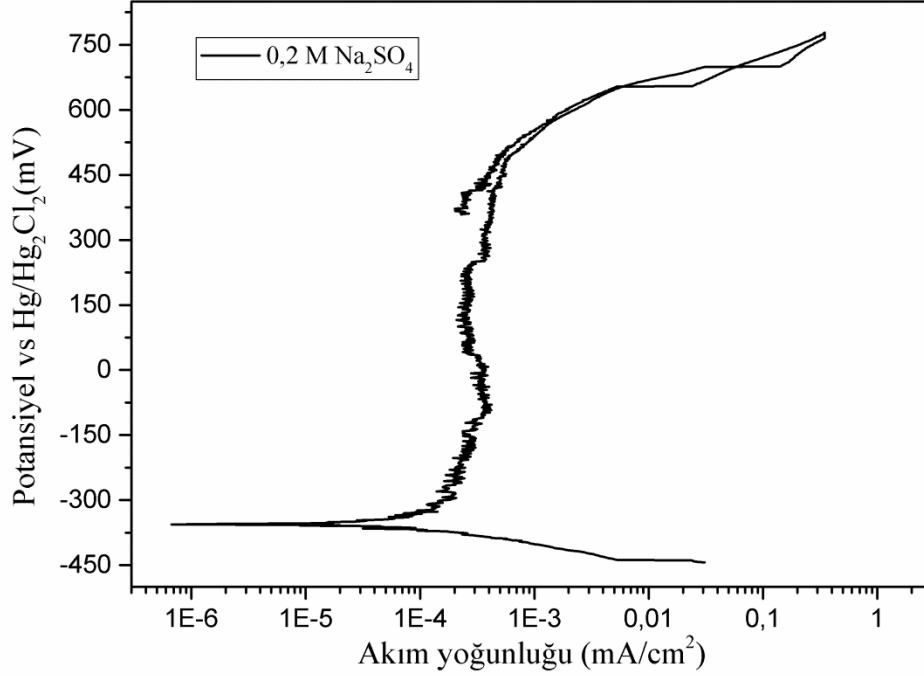


Şekil 4.24: 0,2 M Na₂SO₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

4.3.11.2 Cyclic Polarizasyon Testi

Açık devre potansiyeli -342 mV değerinde sabitlenen numunenin vakit kaybetmeden cyclic polarizasyon testine geçildi. Sırayla potansiyodinamik, galvanostatik ve potansiyostatik testler yapıldı. Potansiyostatik test açık devre potansiyeline göre 100 mV katodik değerden başladı. Anodik yöndeki PD testi sırasında korozyon potansiyeli (E_{corr}) -350 mV olarak kaydedildi. Pasif bölge aralığı 0,05 M NaCl içeren çözeltidekine benzer şekilde yaklaşık 800 mV ölçüldü. Potansiyel değeri 450 mV değerine ulaştıktan sonra filmin daha az kararlı davranmaya başladığı görüldü. Bu değerden sonra çukurlanma korozyonunun meydana geldiğini gösteren hücre akım yoğunluğu artmaya başlamıştır. Bu artış 0,05 M NaCl içeren çözeltidekine benzer şekilde yavaş ilerledi. Akım 2 mA değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. Akım değeri 1 saat süreyle 2 mA değerinde tutularak potansiyel ölçümü yapıldı. 1 saat boyunca potansiyel değeri neredeyse sabit kaldı. Bu değerden sonra filmin yeniden yapılanmaya başladığını gösteren akım yoğunluğu düşüşü görüldü. Filmin yeniden yapılanma bölgesi, film bozulma bölgesiyle çakıştı.

Bu durum malzeme yüzeyindeki çukurcukların tamamına yakınının iyileştiğini göstermektedir. Pasif bölge Şekil 4.25’ te görüldüğü gibi 2 μ A civarında kaldı.

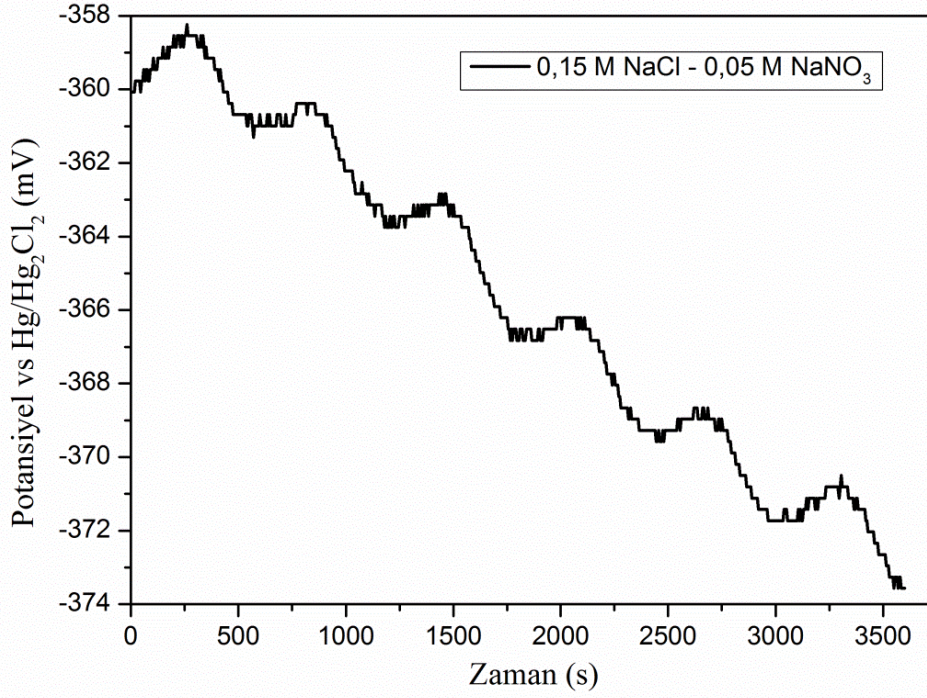


Şekil 4.25: 0,2 M Na₂SO₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.

4.3.12 0,15 M NaCl ve 0,05 M NaNO₃ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyonu Testi (227)

4.3.12.1 Açık Devre Potansiyeli

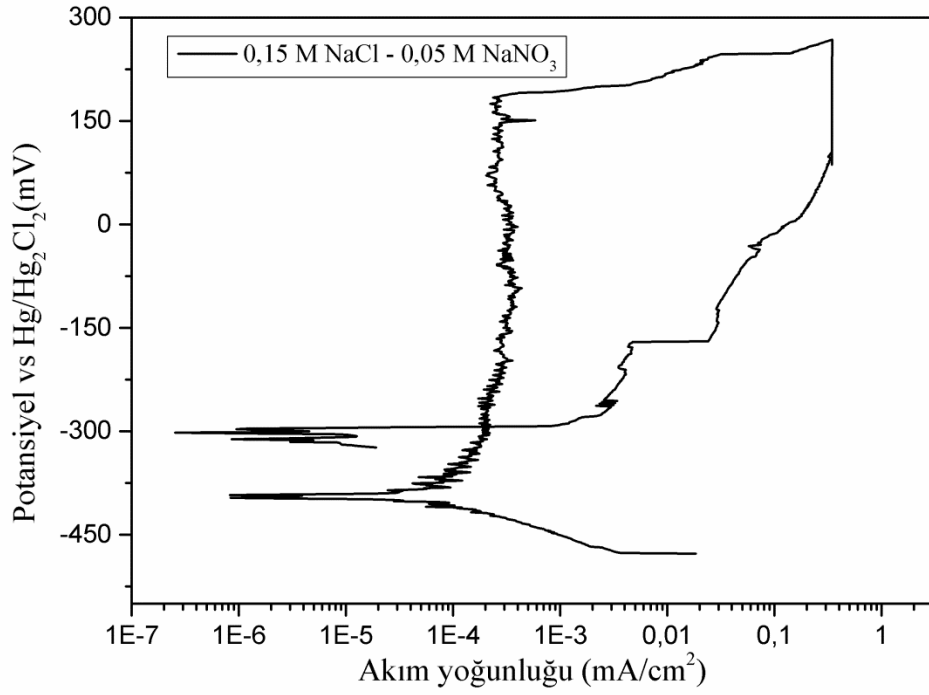
Çözelti sıcaklığı 70°C’ ye ulaştığında 316L paslanmaz çelik numune numune, örnek tutucuya monte edildi ve çözelti içerisine yerleştirildi. 1 saat boyunca açık devre potansiyeli ölçülüp kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 4.26’ da görüldüğü gibi yaklaşık olarak -373mV civarında kalmıştır.



Şekil 4.26: 0,15 M NaCl ve 0,05 M NaNO₃ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

4.3.12.2 Cyclic Polarizasyon Testi

Açık devre potansiyeli -373 mV değerinde sabitlenen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Anodik yöndeki PD testi sırasında korozyon potansiyeli (E_{corr}) -400 mV civarında kaydedildi. Pasif bölge aralığı yaklaşık 600 mV olarak ölçüldü. Potansiyel değeri 180 mV değerine ulaştıktan sonra filmin daha az kararlı davranmaya başladığı görüldü. Bu değerden sonra çukurlanma korozyonunun meydana geldiğini gösteren hücre akım yoğunluğu hızla artmaya başladı. Akım 2 mA değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. Akım değeri 1 saat süreyle 2 mA değerinde tutularak potansiyel ölçümü yapıldı. 1 saat sonunda potansiyel değeri 100 mV civarına kadar düştü. Bu değerden sonra filmin yeniden yapılanmaya başladığını gösteren akım yoğunluğu düşüşü görüldü. Akım yoğunluğu düşüşünün çok yavaş olması filmin yeniden yapılanmasının oldukça zor olduğunu göstermektedir. Pasif bölge Şekil 4.27’ de görüldüğü gibi 2 µA civarında kaldı.

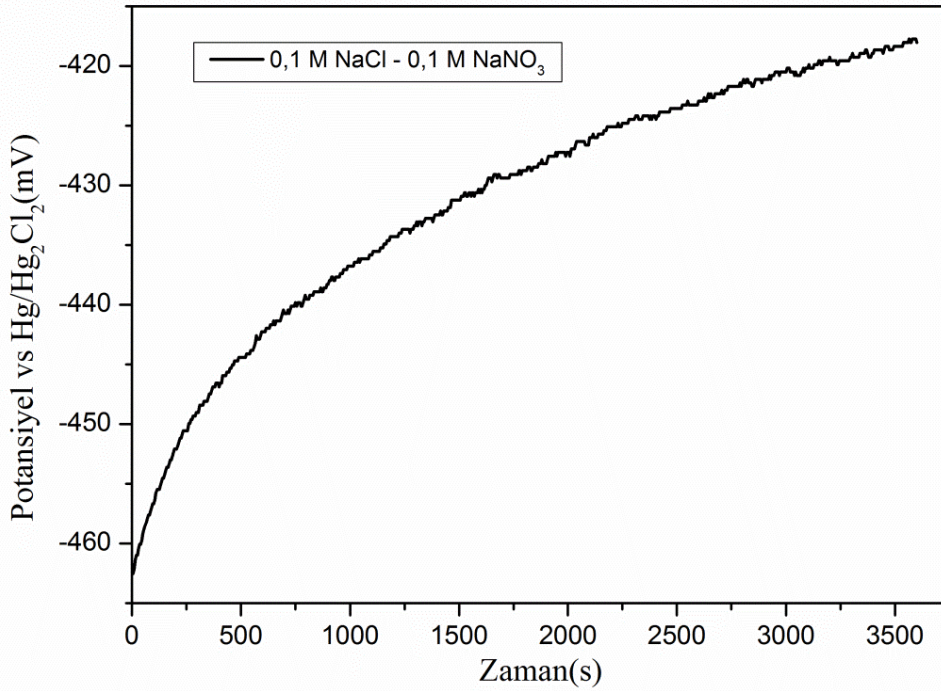


Şekil 4.27: 0,15 M NaCl ve 0,05 M NaNO₃ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.

4.3.13 0,1 M NaCl ve 0,1 M NaNO₃ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyon Testi (228)

4.3.13.1 Açık Devre Potansiyeli

Çözelti sıcaklığı 70°C' ye ulaştığında 316L paslanmaz çelik numune örnek tutucuya monte edildi ve çözelti içerisine yerleştirildi. 1 saat boyunca açık devre potansiyeli ölçülüp kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 4.28' de görüldüğü gibi yaklaşık olarak -418 mV civarında kaldı.

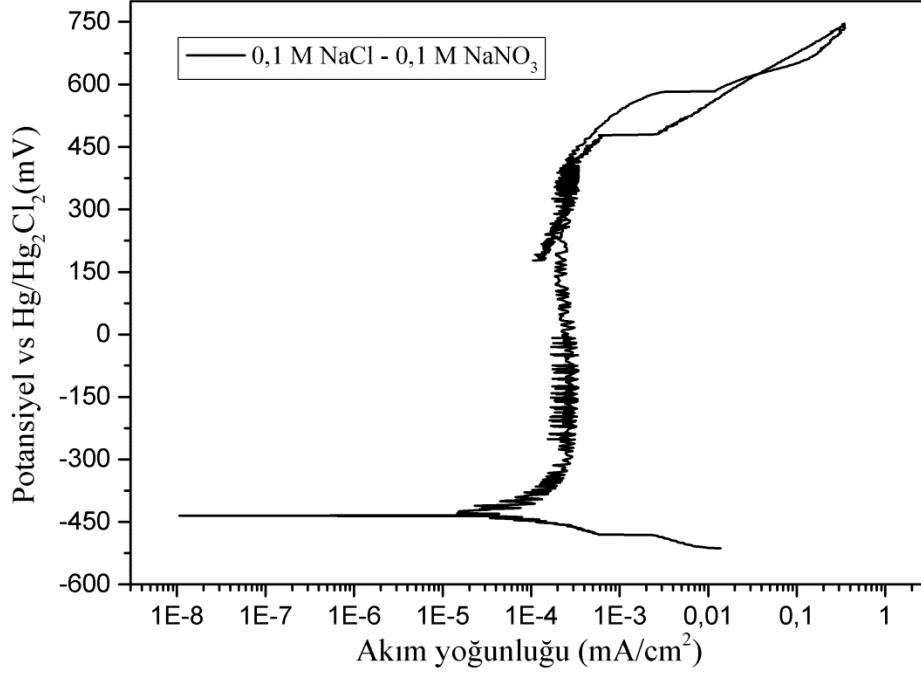


Şekil 4.28: 0,1 M NaCl ve 0,1 M NaNO₃ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

4.3.13.2 Cyclic Polarizasyon Testi

Açık devre potansiyeli -418 mV değerinde sabitlenen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Anodik yöndeki PD testi sırasında korozyon potansiyeli (E_{corr}) -440 mV civarında kaydedildi. Pasif bölge aralığı yaklaşık 850 mV olarak ölçüldü. Potansiyel değeri 400 mV değerine ulaştıktan sonra filmin daha az kararlı davranmaya başladığı görüldü. Bu değerden sonra çukurlanma korozyonunun meydana geldiğini gösteren hücre akım yoğunluğu artmaya başlamıştır. Akım yoğunluğu artışı başlangıçta, 0,05 M NaNO₃ içeren çözeltidekine göre oldukça yavaş ilerlemiştir. Akım 2 mA değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. Akım değeri 1 saat süreyle 2 mA değerinde tutularak potansiyel ölçümü yapıldı. 1 saat boyunca potansiyel değeri neredeyse sabit kaldı. Bu değerden sonra filmin yeniden yapılanmaya başladığını gösteren akım yoğunluğu düşüşü görüldü. Akım yoğunluğu düşüşü başladığında filmin yeniden yapılanma bölgesi, filmin bozulma bölgesi ile çakıştı. Ancak, akım 1 mA altına düştüğünde potansiyel düşüş farkı artmaya başladı. Burada oluşan kapalı eğri, malzeme yüzeyindeki çukurcukların

az bir kısmının iyileşmeden kaldığını göstermektedir. Pasif bölge Şekil 4.29’ da görüldüğü gibi 2 μA civarında kaldı.

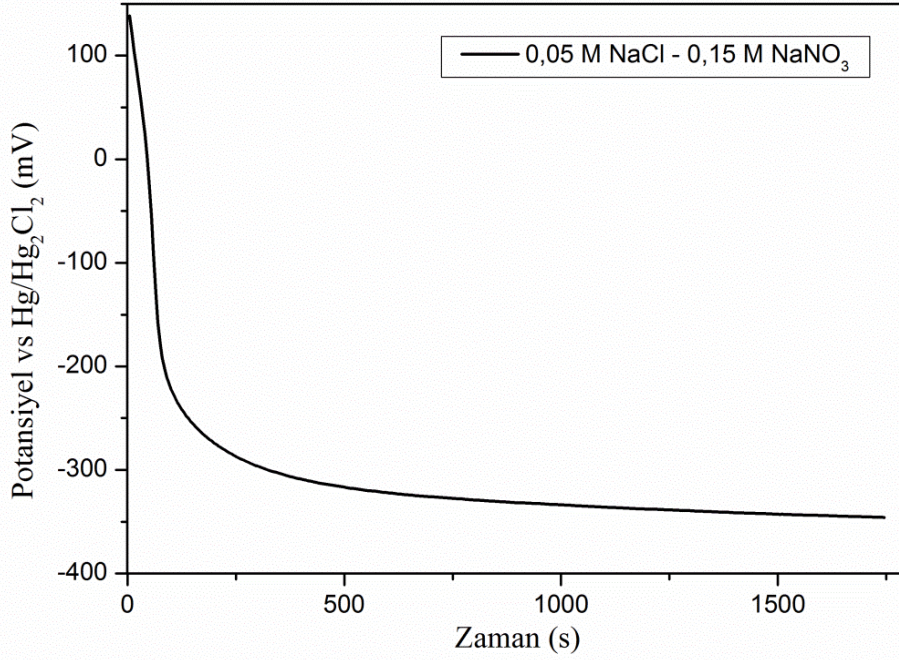


Şekil 4.29: 0,1 M NaCl ve 0,1 M NaNO₃ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.

4.3.14 0,05 M NaCl ve 0,15 M NaNO₃ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyon Testi (304)

4.3.14.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü

Çözelti sıcaklığı 70°C’ ye ulaştığında 316L paslanmaz çelik numune örnek tutucuya monte edildi ve çözelti içerisine yerleştirildi. 1 saat boyunca açık devre potansiyeli ölçülüp kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 4.30’ da görüldüğü gibi yaklaşık olarak -358 mV civarında kaldı.

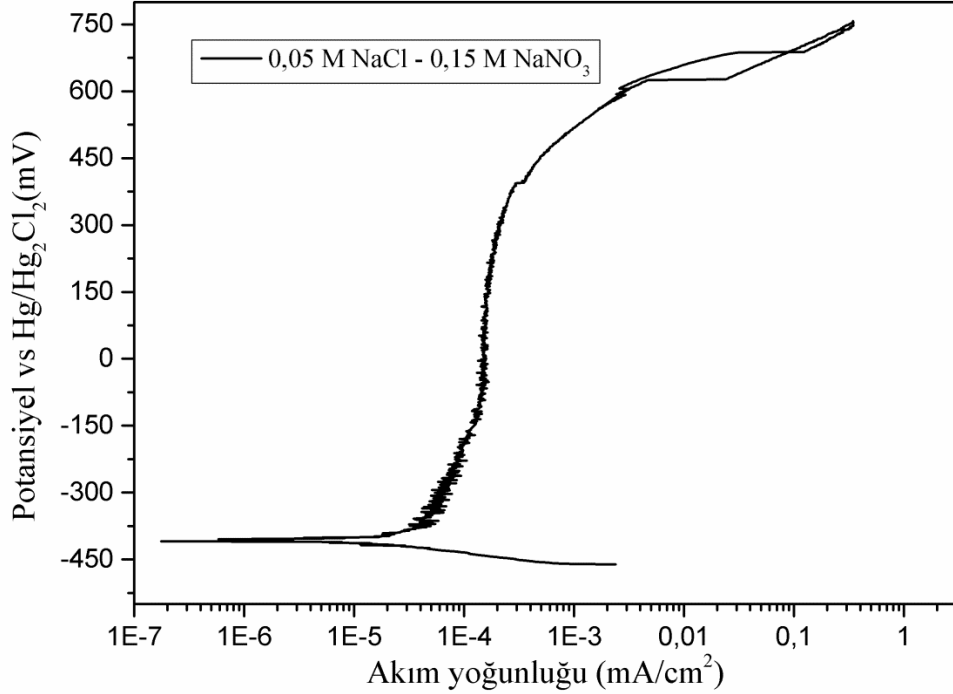


Şekil 4.30: 0,05 M NaCl ve 0,15 M NaNO₃ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

4.3.14.2 Cyclic Polarizasyon Testi

Açık devre potansiyeli yaklaşık -358 mV değerinde sabitlenen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Anodik yöndeki PD testi sırasında korozyon potansiyeli (E_{corr}) -410 mV civarında kaydedildi. Pasif bölge aralığı yaklaşık 800 mV olarak ölçüldü. Potansiyel değeri 400 mV değerine ulaştıktan sonra filmin daha az kararlı davranmaya başladığı görüldü. Bu değerden sonra çukurlanma korozyonunun meydana geldiğini gösteren hücre akım yoğunluğu artmaya başlamıştır. Akım 2 mA değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. Akım değeri 1 saat süreyle 2 mA değerinde tutularak potansiyel ölçümü yapıldı. 1 saat boyunca potansiyel değeri neredeyse sabit kaldı. Bu değerden sonra filmin yeniden yapılanmaya başladığını gösteren akım yoğunluğu düşüşü görüldü. Akım yoğunluğu düşüşü başladığında filmin yeniden yapılanma bölgesi, filmin bozulma bölgesiyle çakışmıştır. Ancak, akım 1 mA altına düştüğünde potansiyel düşüş farkı artmaya başlamıştır. NaNO₃ miktarı 0,1 M'dan 0,15 M'a yükseltildiğinde filmin yeniden yapılanma bölgesindeki kapalı eğrinin küçüldüğü görüldü. Pasif bölge ve korozyon akımı 0,1 M NaNO₃ içeren çözeltidekine göre daha düşük akımlara çekildi. Pasif

bölge Şekil 4.31’ de görüldüğü gibi bu kez 1 μ A civarında kaldı. Bu durum genel korozyon akımının ve hızının da azaldığını göstermektedir.

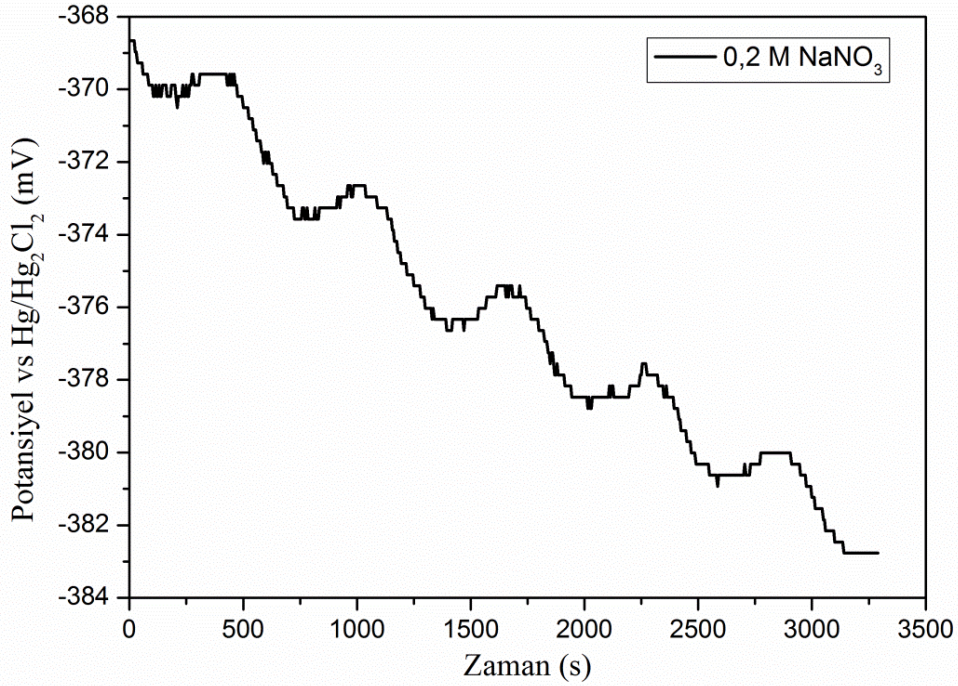


Şekil 4.31: 0,05 M NaCl ve 0,15 M NaNO₃ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.

4.3.15 0,2 M NaNO₃ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyon Testi (305)

4.3.15.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü

Çözelti sıcaklığı 70°C’ ye ulaştığında 316 L paslanmaz çelik numune, örnek tutucuya monte edildi ve çözelti içerisine yerleştirildi. 1 saat boyunca açık devre potansiyeli ölçülüp kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 4.32’ de görüldüğü gibi yaklaşık olarak -382,5 mV civarında kaldı.

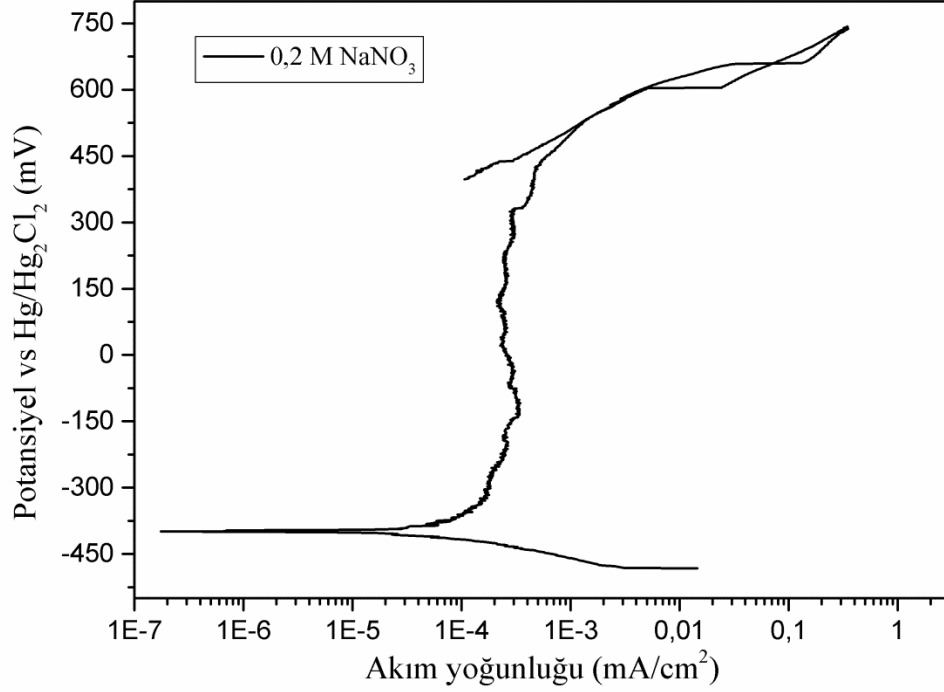


Şekil 4.32: 0,2 M NaNO₃ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

4.3.15.2 Cyclic Polarizasyon Testi

Açık devre potansiyeli yaklaşık -382,5 mV değerinde sabitlenen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Anodik yöndeki PD testi sırasında korozyon potansiyeli (E_{corr}) -400 mV civarında kaydedildi. Pasif bölge aralığı yaklaşık 800 mV olarak ölçüldü. Potansiyel değeri 400 mV değerine ulaştıktan sonra filmin daha az kararlı davranmaya başladığı görüldü. Bu değerden sonra çukurcuk korozyonunun meydana geldiğini gösteren hücre akım yoğunluğu artmaya başlamıştır. Akım 2 mA değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. Akım değeri 1 saat süreyle 2 mA değerinde tutularak potansiyel ölçümü yapıldı. 1 saat boyunca potansiyel değeri neredeyse sabit kaldı. Bu değerden sonra filmin yeniden yapılanmaya başladığını gösteren akım yoğunluğu düşüşü görüldü. Akım yoğunluğu düşüşü başladığında filmin yeniden yapılanma bölgesi, filmin bozulma bölgesi ile çakışmıştır. NaNO₃ miktarı 0,15 M'dan 0,2 M'a yükseltildiğinde filmin yeniden yapılanma bölgesindeki kapalı eğrinin neredeyse tamamen kapandığı görüldü. Bu durum malzeme yüzeyindeki çukurcukların tamamına yakınının iyileştiğini göstermektedir. Pasif bölge ve korozyon akımı 0,15 M NaNO₃ içeren çözeltidekine benzer özellik

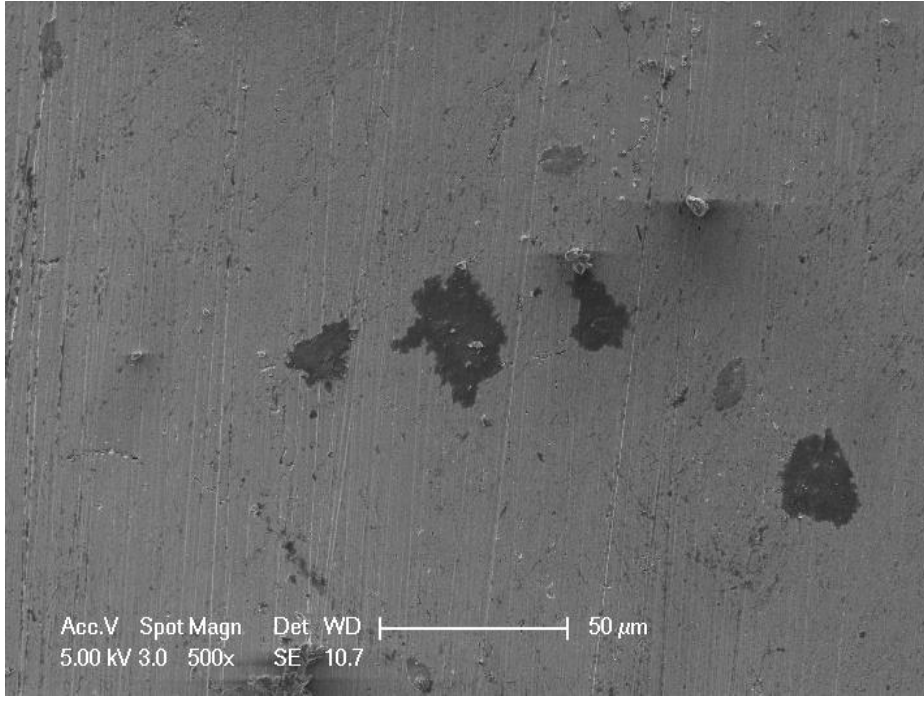
göstermeye devam etti. Daha düşük NaNO_3 miktarı içeren çözeltilere benzer şekilde pasif bölge Şekil 4.33' te görüldüğü gibi $2 \mu\text{A}$ civarında kaldı.



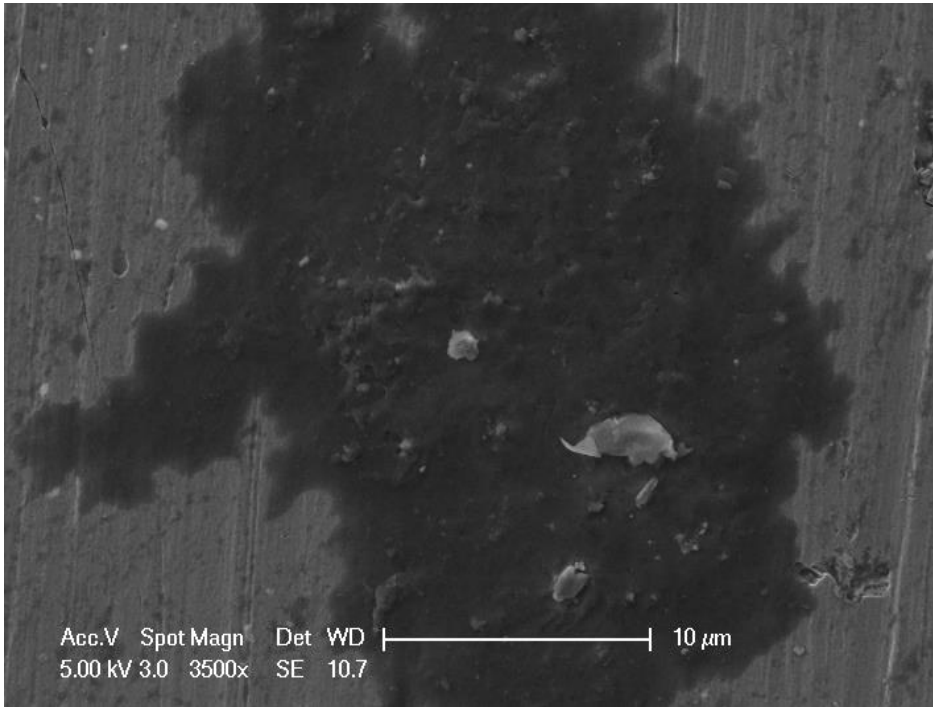
Şekil 4.33: 0,2 M NaNO_3 içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.

4.3.15.3 SEM Analizi

Potansiyodinamik polarizasyon testi yapılmış olan numunenin SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizi yapıldı. Numune yüzeyindeki çukurcukların morfolojisi Şekil 4.34 ve Şekil 4.35' te görüldüğü gibidir.



Şekil 4.34: 0,2 M NaNO₃ içeren test çözeltisi içindeki 316 L paslanmaz çeliğinin 500 kat büyütülmüş SEM mikrografı.

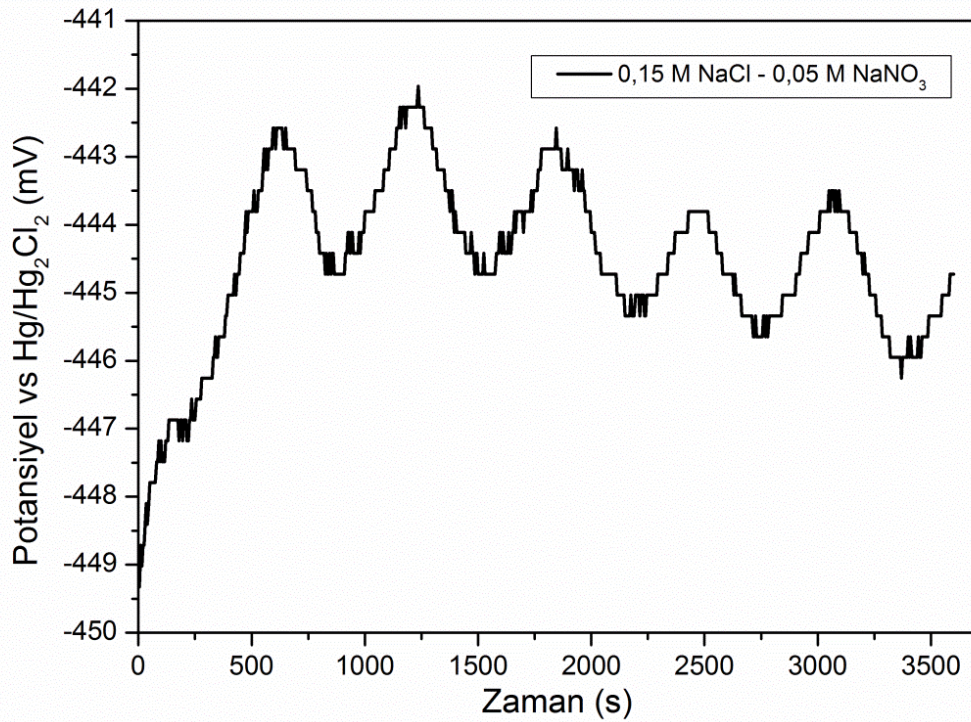


Şekil 4.35: 0,2 M NaNO₃ içeren test çözeltisi içindeki 316 L paslanmaz çeliğinin 3500 kat büyütülmüş SEM mikrografı.

4.3.16 0,15 M NaCl ve 0,05 M NaNO₃ İçeren Boyama özeltisinde Oksalik Asidin ukurcuk Korozyonuna Etkisinin İncelenmesi (306)

4.3.16.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü

Çözelti sıcaklığı 70°C' ye ulaştığında 316L paslanmaz elik numune, örnek tutucuya monte edildi ve çözelti içerisine yerleştirildi. 1 saat boyunca açık devre potansiyeli ölçölüp kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 4.36' da görüldüğü gibi yaklaşık olarak -445 mV civarında kalmıştır.

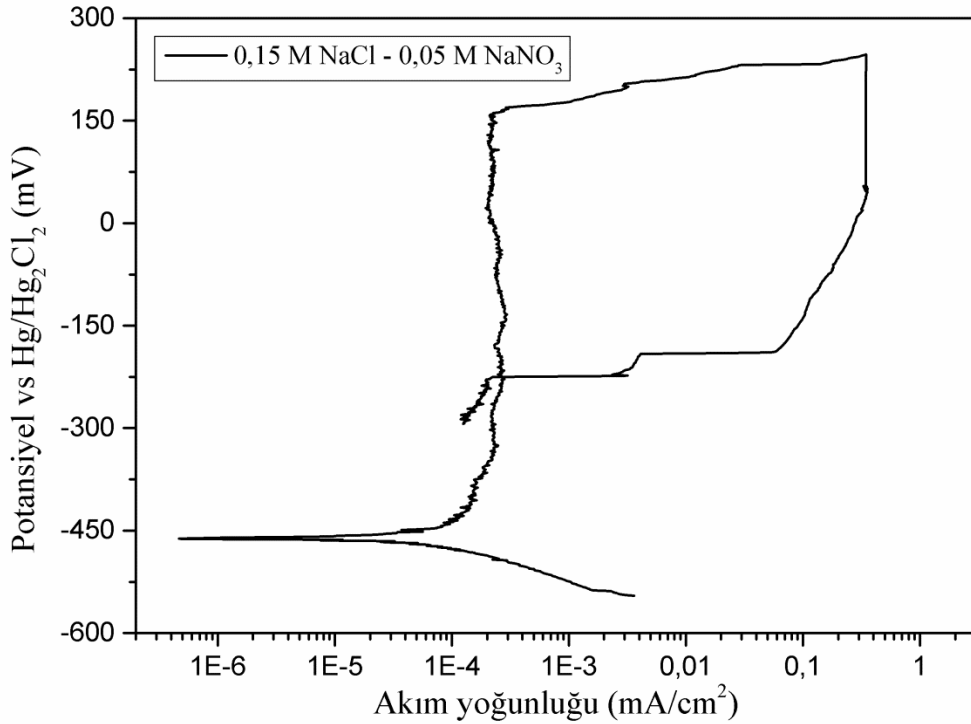


Şekil 4.36: 0,15 M NaCl ve 0,05 M NaNO₃ içeren, oksalik asitsiz test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

4.3.16.2 Cyclic Polarizasyon Testi

Açık devre potansiyeli yaklaşık -445 mV değerinde sabitlenen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Anodik yöndeki PD testi sırasında korozyon potansiyeli (E_{corr}) aynı miktarda NaNO₃ içeren oksalik asitli çözeltiye göre 70 mV daha düşük potansiyelde -470 mV civarında kaydedildi. Pasif bölge aralığı yaklaşık 600 mV olarak ölçüldü. Potansiyel değeri 150 mV'u geçtikten sonra filmin daha az kararlı davranmaya başladığı görüldü. Bu değerden sonra ukurlanma korozyonunun

meydana geldiğini gösteren hücre akım yoğunluğu hızla artmaya başladı. Akım 2 mA değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. Akım değeri 1 saat süreyle 2 mA değerinde tutularak potansiyel ölçümü yapıldı. 1 saat sonunda potansiyel değeri 50 mV'a kadar düştü. Bu değerden sonra filmin yeniden yapılanmaya başladığını gösteren akım yoğunluğu düşüşü görüldü. Akım yoğunluğu düşüşü aynı miktarda NaNO₃ içeren oksalik asitli çözeltiye göre daha hızlı gerçekleşmiştir. Pasif bölge Şekil 4.37' de görüldüğü gibi 2 µA civarında kaldı. Pasif bölge aralığının azalması oksalik asidin bir miktar koruyuculuğunun olduğunu göstermektedir. Ancak, bu durum inhibitörün etkisinin gözlenmesini engelleyecek kadar büyük değildir. Ayrıca, filmin yeniden yapılanmasını geciktirici etkisi de görüldü.

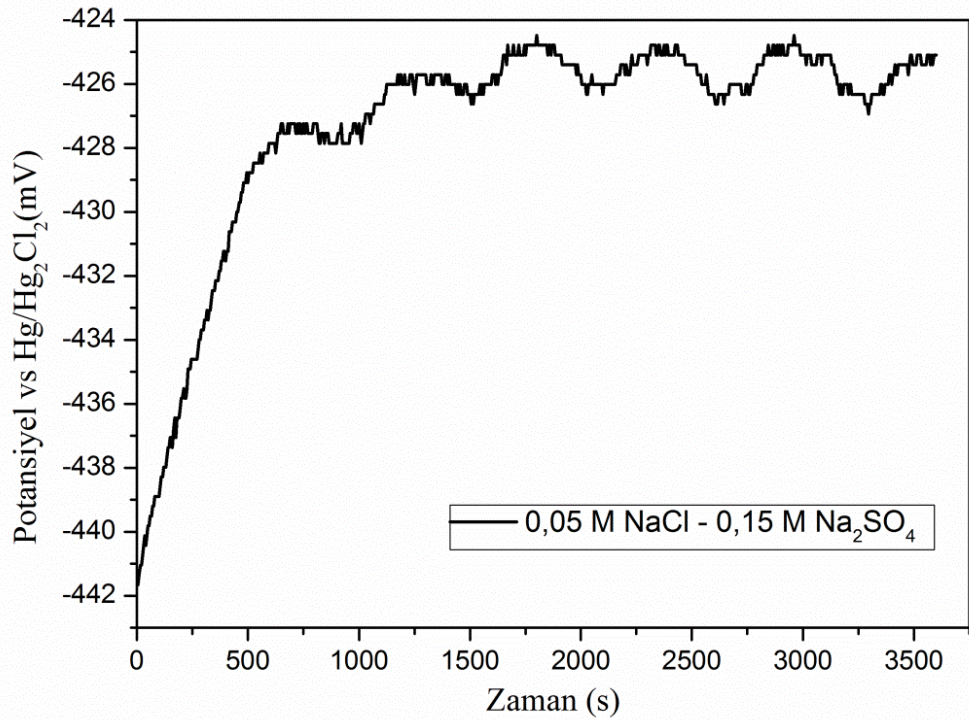


Şekil 4.37: 0,15 M NaCl ve 0,05 M NaNO₃ içeren, oksalik asitsiz test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.

4.3.17 0,05 M NaCl ve 0,15 M Na₂SO₄ İçeren Boyama özeltisinde Oksalik Asidin ukurcuk Korozyonuna Etkisinin İncelenmesi (307)

4.3.17.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü

Çözelti sıcaklığı 70°C' ye ulaştığında 316L paslanmaz elik numune örnek tutucuya monte edildi ve çözelti içerisine yerleştirildi. 1 saat boyunca açık devre potansiyeli ölçölüp kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 4.38' de görüldüğü gibi yaklaşık olarak -425 mV civarında kaldı.

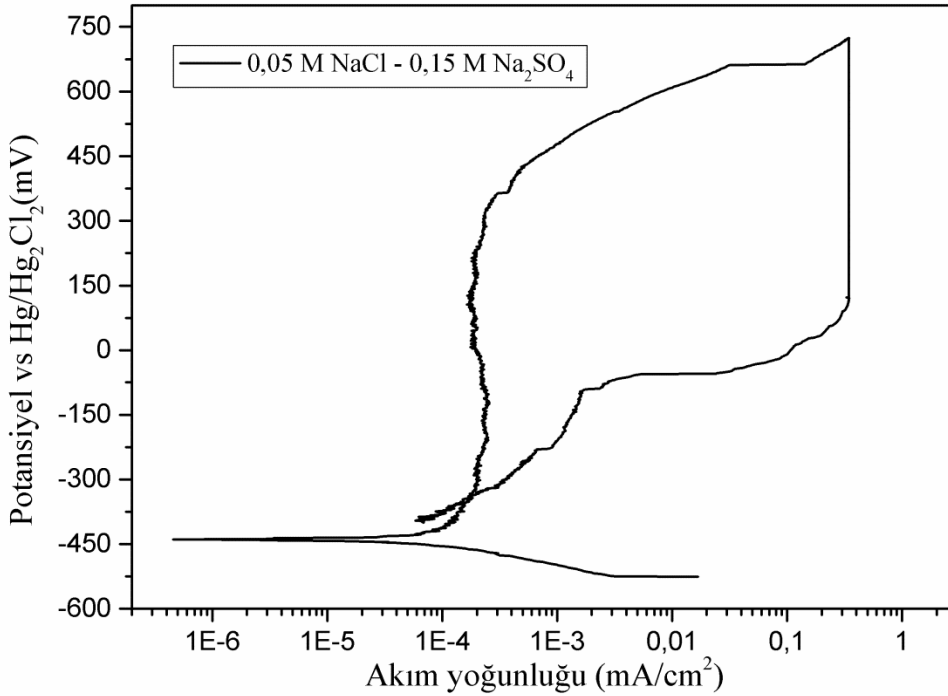


Şekil 4.38: 0,05 M NaCl ve 0,15 M Na₂SO₄ içeren, oksalik asitsiz test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

4.3.17.2 Cyclic Polarizasyon Testi

Açık devre potansiyeli yaklaşık -425 mV değeriinde sabitlenen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Anodik yöndeki PD testi sırasında korozyon potansiyeli (E_{corr}) aynı miktarda Na₂SO₄ içeren oksalik asitli çözeltiye göre 90 mV daha düşük potansiyel değeriinde -440 mV civarında kaydedildi. Pasif bölge aralığı yaklaşık 750 mV olarak ölçüldü. Potansiyel değeri 300 mV'u geçtikten sonra filmin daha az kararlı davranmaya başladığı görüldü. Bu değerden sonra ukurlanma korozyonunun meydana geldiğini gösteren hücre akım yoğunluğu artmaya başladı. Akım yoğunluğu

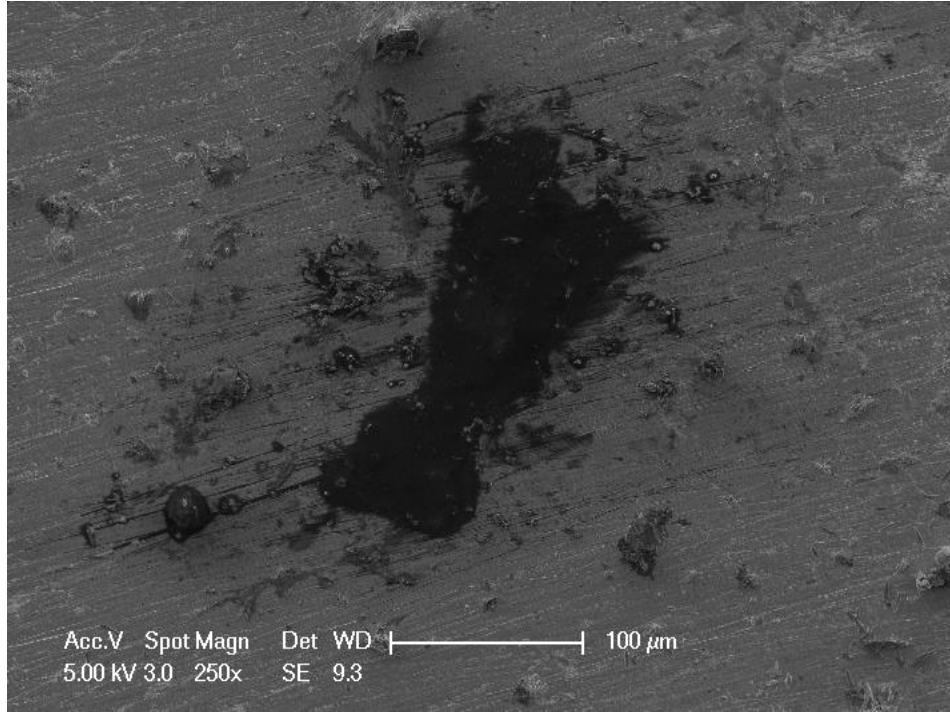
artışının yavaş olması filmin direncinin yüksek olduğunu göstermektedir. Akım 2 mA değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. Akım değeri 1 saat süreyle 2 mA değerinde tutularak potansiyel ölçümü yapıldı. 1 saat sonunda potansiyel değeri 100 mV'a kadar düştü. Bu değerden sonra filmin yeniden yapılanmaya başladığını gösteren akım yoğunluğu düşüşü görüldü. Akım yoğunluğu düşüşü 10 μ A değerine kadar hızlı, bu değerden daha düşük değerlerde yavaş ilerlemiştir. Bu durum filmin iyileşmesinin giderek güçleştiğini göstermektedir. Ayrıca oksalik asidin filmin yeniden yapılanmasında bir miktar hızlandırıcı etkisi olduğu söylenebilir. Pasif bölge Şekil 4.39' da olduğu gibi 2 μ A civarında kaldı.



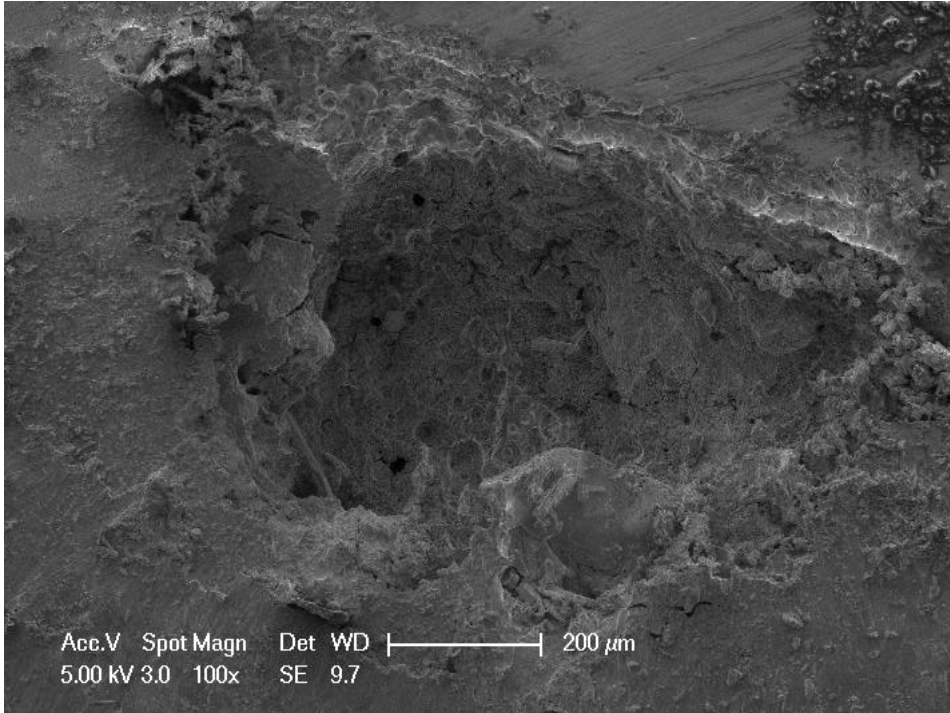
Şekil 4.39: 0,05 M NaCl ve 0,15 M Na₂SO₄ içeren, oksalik asitsiz test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğin cyclic polarizasyon eğrisi.

4.3.17.3 SEM Analizi

Potansiyodinamik polarizasyon testi yapılmış olan numunenin SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizi yapıldı. Numune yüzeyindeki çukurcukların morfolojisi Şekil 4.40 ve Şekil 4.41' de görüldüğü gibidir.



Şekil 4.40: 0,05 M NaCl ve 0,15 M Na₂SO₄ içeren, oksalik asitsiz test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin 250 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.

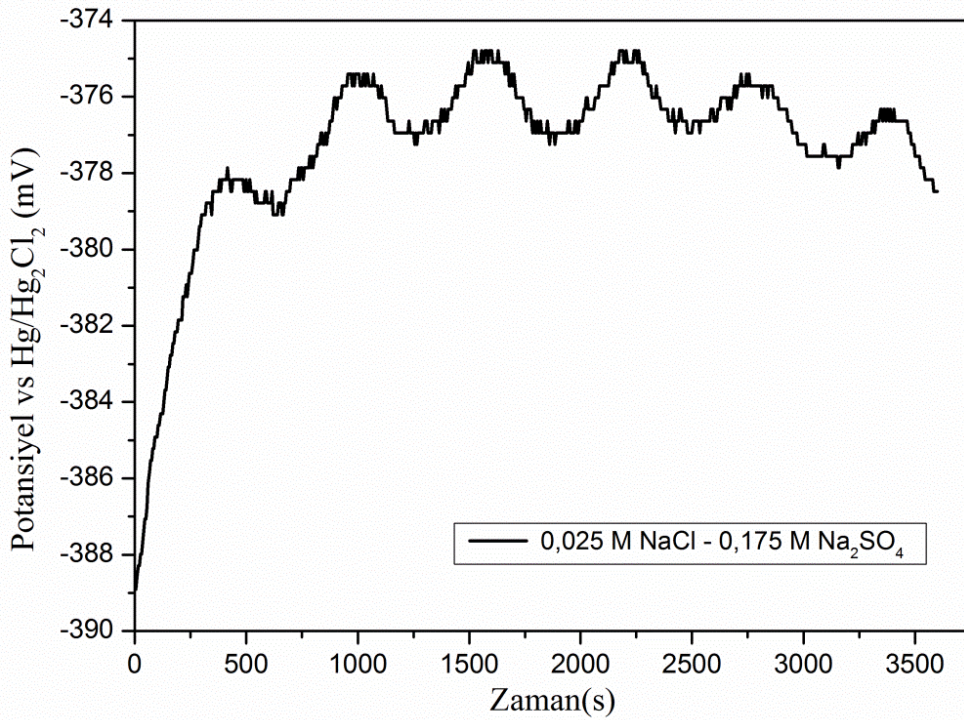


Şekil 4.41: 0,05 M NaCl ve 0,15 M Na₂SO₄ içeren, oksalik asitsiz test çözeltisi içindeki 316L paslanmaz çeliğinin 100 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.

4.3.18 0,025 M NaCl ve 0,175 M Na₂SO₄ İçeren çözeltinin çukurcuk Korozyon Testi (311)

4.3.18.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü

Çözelti sıcaklığı 70°C' ye ulaştığında 316L paslanmaz elik numune örnek tutucuya monte edildi ve çözelti içerisine yerleştirildi. 1 saat boyunca açık devre potansiyeli ölçölüp kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 4.42' de görüldüğü gibi yaklaşık olarak -378 mV civarında kaldı.

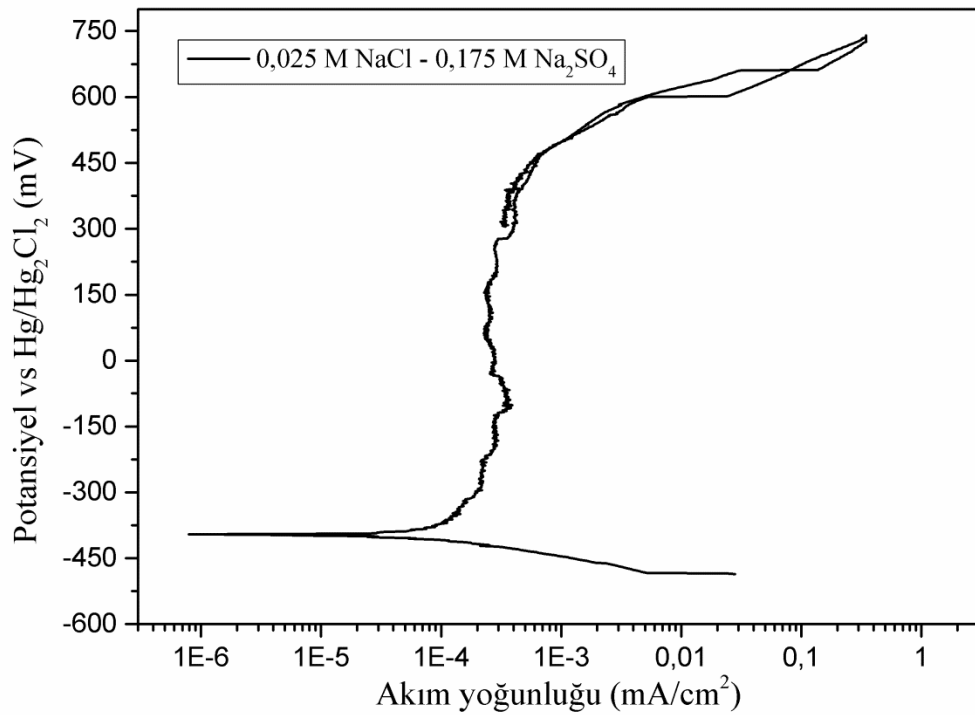


Şekil 4.42: 0,025 M NaCl ve 0,175 M Na₂SO₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

4.3.18.2 Cyclic Polarizasyon Testi

Açık devre potansiyeli yaklaşık -378 mV değeriinde sabitlenen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Anodik yöndeki PD testi sırasında korozyon potansiyeli (E_{corr}) 0,15 M Na₂SO₄ içeren çözeltiye göre 50 mV daha katodik değerde -400 mV civarında kaydedildi. Pasif bölge aralığı 0,15 M Na₂SO₄ içeren çözeltiye göre değişim göstermiştir. Potansiyel değeri 350 mV'u geçtikten sonra filmin daha az kararlı davranmaya başladığı görüldü. Bu değerden sonra ukurlanma korozyonunun meydana geldiğini gösteren hücre akım yoğunluğu artmaya başladı. Akım yoğunluğu

artışının yavaş olması filmin direncinin yüksek olduğunu göstermektedir. Akım 2 mA değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. Akım değeri 1 saat süreyle 2 mA değerinde tutularak potansiyel ölçümü yapıldı. Bu süre boyunca potansiyel değeri neredeyse sabit kaldı. 1 saat sonra filmin yeniden yapılanmaya başladığını gösteren akım yoğunluğu düşüşü görüldü. Filmin yeniden yapılanma bölgesi ve film bozulma bölgesi çakıştı. Bu durum malzeme yüzeyindeki çukurcukların tamamına yakınının onarıldığını göstermektedir. Pasif bölge Şekil 4.43' te görüldüğü gibi 2 μ A civarında kaldı.

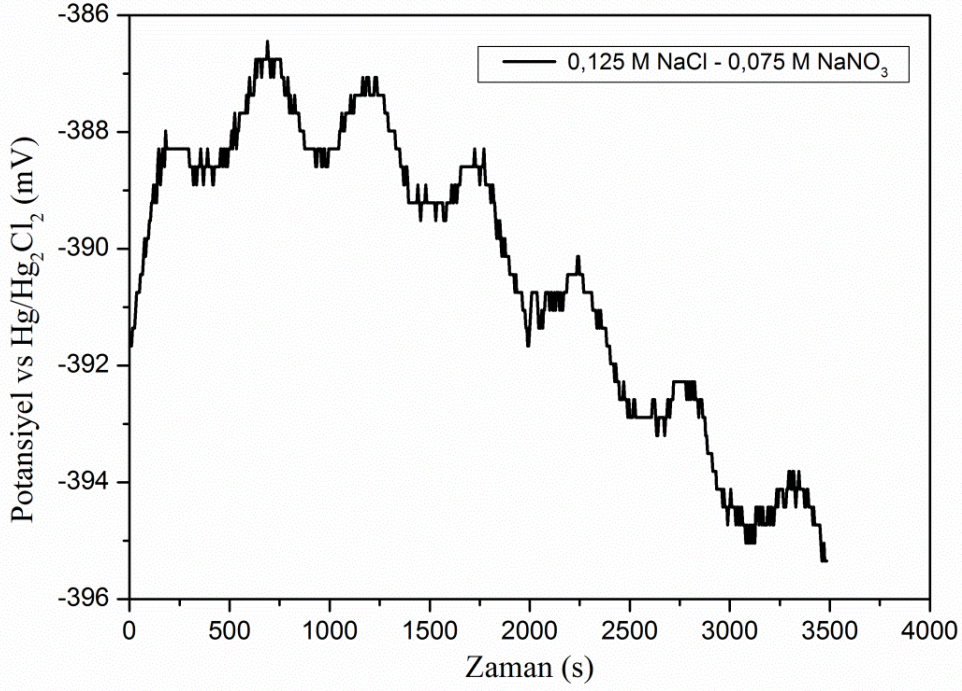


Şekil 4.43: 0,025 M NaCl ve 0,175 M Na₂SO₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğin cyclic polarizasyon eğrisi.

4.3.19 0,125 M NaCl ve 0,075 M NaNO₃ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyon Testi (312)

4.3.19.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü

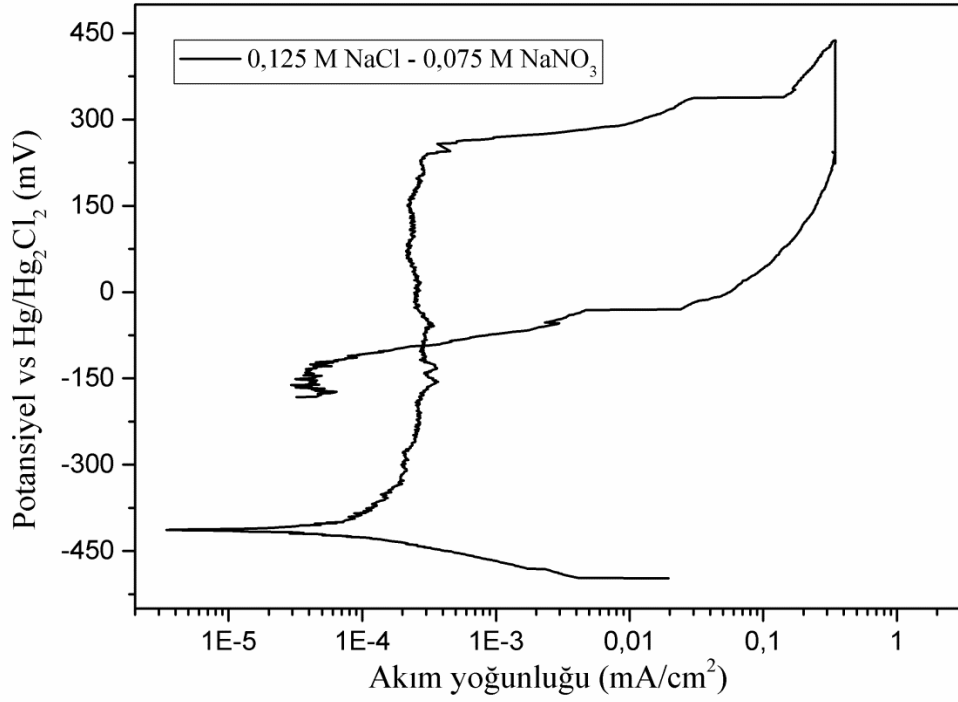
Çözelti sıcaklığı 70°C' ye ulaştığında 316L paslanmaz çelik numune örnek tutucuya monte edildi ve çözelti içerisine yerleştirildi. 1 saat boyunca açık devre potansiyeli ölçülüp kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 4.44' te görüldüğü gibi yaklaşık olarak -395 mV civarında kaldı.



Şekil 4.44: 0,125 M NaCl ve 0,075 M NaNO₃ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

4.3.19.2 Cyclic Polarizasyon Testi

Açık devre potansiyeli yaklaşık -395 mV değerinde sabitlenen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Anodik yöndeki PD testi sırasında korozyon potansiyeli (E_{corr}) -410 mV civarında kaydedildi. Pasif bölge aralığı 750 mV olarak ölçüldü. Potansiyel değeri 250 mV'a ulaştıktan sonra filmin daha az kararlı davranmaya başladığı görüldü. Bu değerden sonra çukurlanma korozyonunun meydana geldiğini gösteren hücre akım yoğunluğu hızla artmaya başladı. Akım 2 mA değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. Akım değeri 1 saat süreyle 2 mA değerinde tutularak potansiyel ölçümü yapıldı. Potansiyel değeri 225 mV'a düşükten sonra, filmin yeniden yapılanmaya başladığını gösteren akım yoğunluğu düşüşü görüldü. Akım yoğunluğu düşüşü 0,05 M NaNO₃ içeren çözeltiliye göre daha hızlı ilerlemiştir. Bu durum NaNO₃'ün filmin yeniden yapılanmasında etkili olduğunu göstermektedir. Yeniden pasiflenme potansiyeli -90 mV olarak kaydedildi. Pasif bölge Şekil 4.45' te görüldüğü gibi 2 µA civarında kaldı.

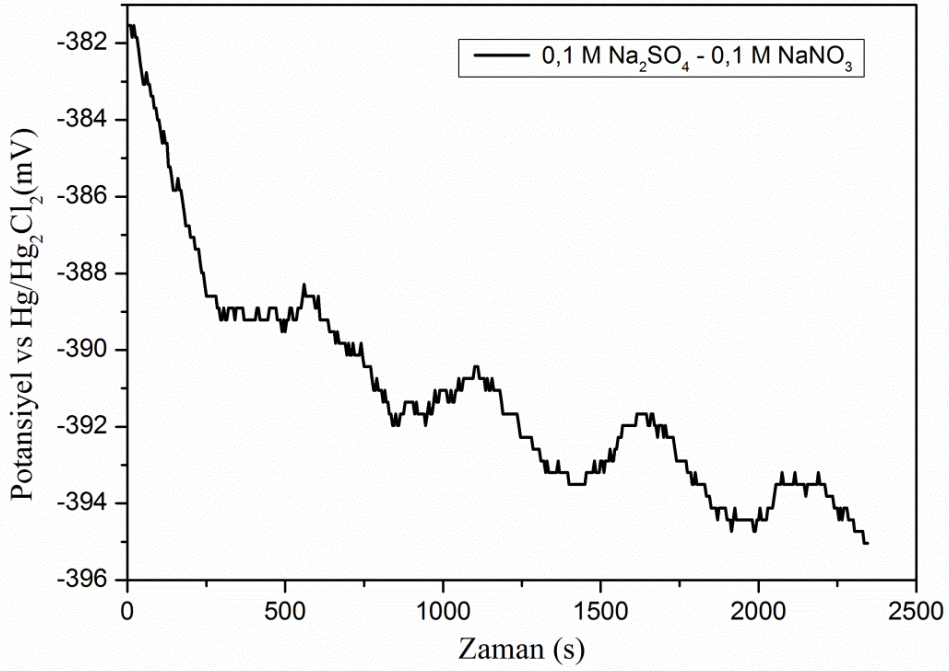


Şekil 4.45: 0,125 M NaCl ve 0,075 M NaNO₃ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin cyclic polarizasyon eğrisi.

4.3.20 0,1 M NaNO₃ ve 0,1 M Na₂SO₄ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyon Testi (313)

4.3.20.1 Açık Devre Potansiyeli

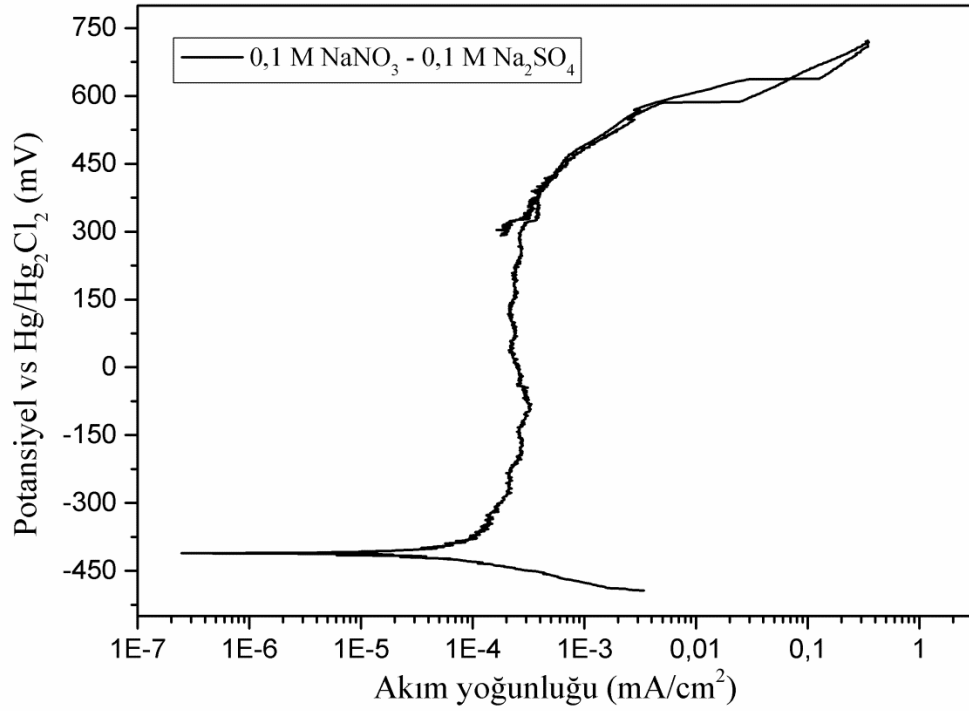
Çözelti sıcaklığı 70°C' ye ulaştığında SS316L örnek tutucuya monte edildi ve çözelti içerisinde yerleştirildi. 1 saat boyunca açık devre potansiyeli ölçülüp kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 4.46' da gösterildiği gibi yaklaşık olarak -395 mV civarında kaldı.



Şekil 4.46: 0,1 M NaNO₃ ve 0,1 M Na₂SO₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin açık devre potansiyel eğrisi.

4.3.20.2 Cyclic Polarizasyon Testi

Açık devre potansiyeli yaklaşık -395 mV değerinde sabitlenen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Anodik yöndeki PD testi sırasında korozyon potansiyeli (E_{corr}) -410 mV civarında kaydedildi. Pasif bölge aralığı yaklaşık 750 mV olarak ölçüldü. Potansiyel değeri 300 mV'u geçtikten sonra filmin daha az kararlı davranmaya başladığı görüldü. Bu değerden sonra çukurlanma korozyonunun meydana geldiğini gösteren hücre akım yoğunluğu artmaya başladı. Akım yoğunluğu artışının yavaş olması filmin direncinin yüksek olduğunu göstermektedir. Akım 2 mA değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. Akım değeri 1 saat süreyle 2 mA değerinde tutularak potansiyel ölçümü yapıldı. Bu süre boyunca potansiyel değeri neredeyse sabit kaldı. 1 saat sonra filmin yeniden yapılanmaya başladığını gösteren akım yoğunluğu düşüşü görüldü. Filmin yeniden yapılanma bölgesi ve film bozulma bölgesi çakıştı. Bu durum malzeme yüzeyindeki çukurcukların tamamına yakınının onarıldığını göstermektedir. Pasif eğri Şekil 4.47' de görüldüğü gibi 2 µA civarında kaldı.

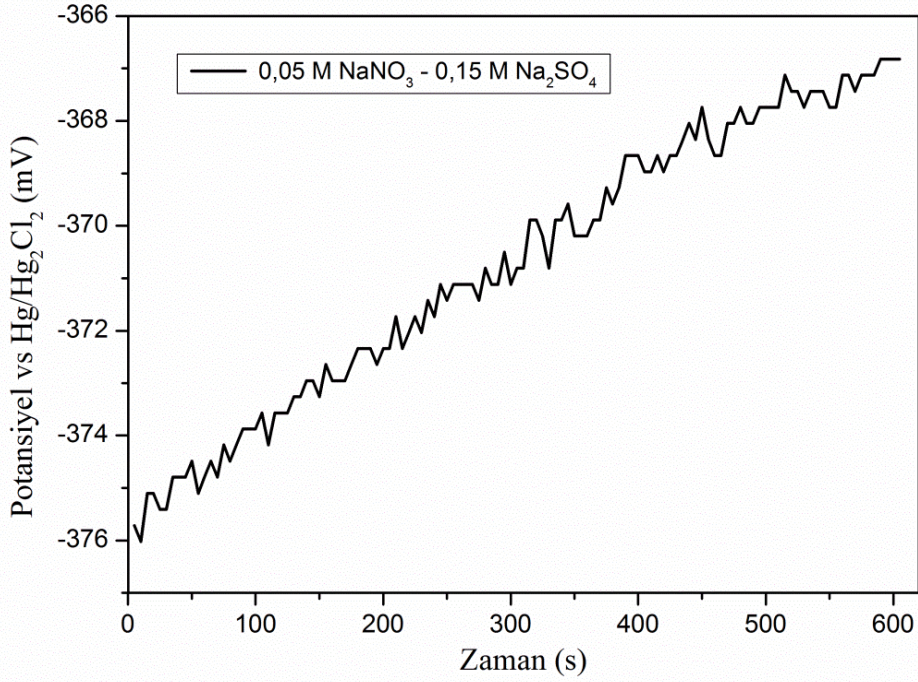


Şekil 4.47: 0,1 M NaNO₃ ve 0,1 M Na₂SO₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğin cyclic polarizasyon eğrisi.

4.3.21 0,05 M NaNO₃ ve 0,15 M Na₂SO₄ İçeren Çözeltinin Çukurcuk Korozyon Testi (314)

4.3.21.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü

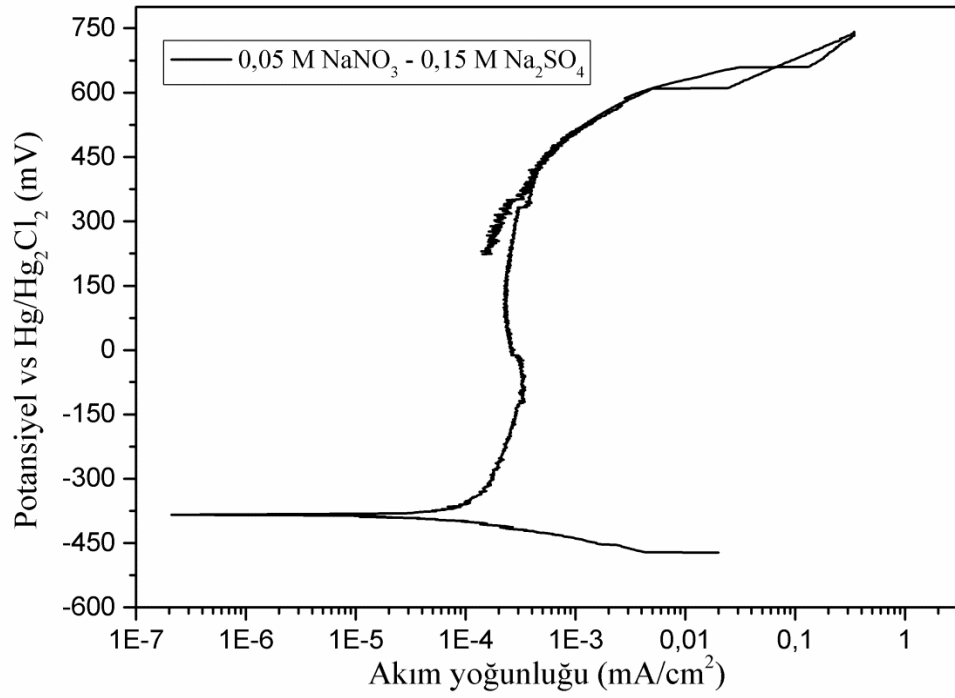
Çözelti sıcaklığı 70°C' ye ulaştığında SS 316 L örnek tutucuya monte edildi ve çözelti içerisine yerleştirildi. 1 saat boyunca açık devre potansiyeli ölçülüp kaydedildi. Bu süre sonunda potansiyel değeri Şekil 4.48' de görüldüğü gibi yaklaşık olarak -371,5 mV civarında kaldı.



Şekil 4.48: 0,05 M NaNO₃ ve 0,15 M Na₂SO₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğin açık devre potansiyel eğrisi

4.3.21.2 Cyclic Polarizasyon Testi

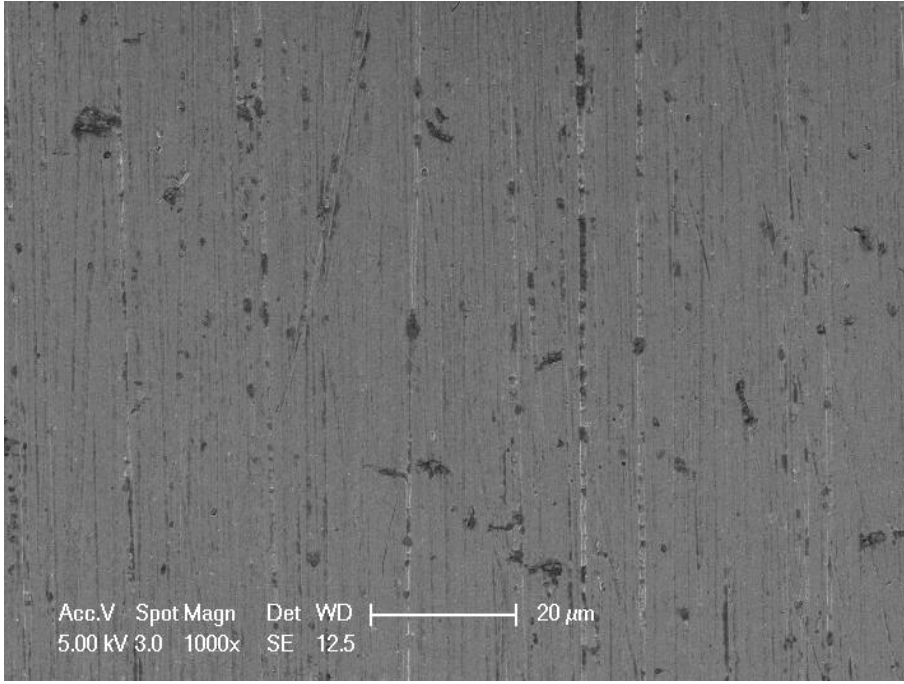
Açık devre potansiyeli yaklaşık -371,5 mV değerinde sabitlenen numunenin cyclic polarizasyon testine geçildi. Anodik yöndeki PD testi sırasında korozyon potansiyeli (E_{corr}) -390 mV civarında kaydedildi. Pasif bölge aralığı yaklaşık 700 mV olarak kaydedildi. Potansiyel değeri 300 mV’u geçtikten sonra filmin daha az kararlı davranmaya başladığı görüldü. Bu değerden sonra çukurlanma korozyonunun meydana geldiğini gösteren hücre akım yoğunluğu artmaya başladı. Akım yoğunluğu artışının yavaş olması filmin direncinin yüksek olduğunu göstermektedir. Akım 2 mA değerine ulaştığında otomatik olarak galvanostatik teste geçildi. Akım değeri 1 saat süreyle 2 mA değerinde tutularak potansiyel ölçümü yapıldı. Bu süre boyunca potansiyel değeri neredeyse sabit kaldı. 1 saat sonra filmin yeniden yapılanmaya başladığını gösteren akım yoğunluğu düşüşü görüldü. Filmin yeniden yapılanma bölgesi ve film bozulma bölgesi çakışmıştır. Bu durum malzeme yüzeyindeki çukurcukların tamamına yakınının onarıldığını göstermektedir. Pasif eğri Şekil 4.49’ da görüldüğü gibi 2 µA civarında kaldı.



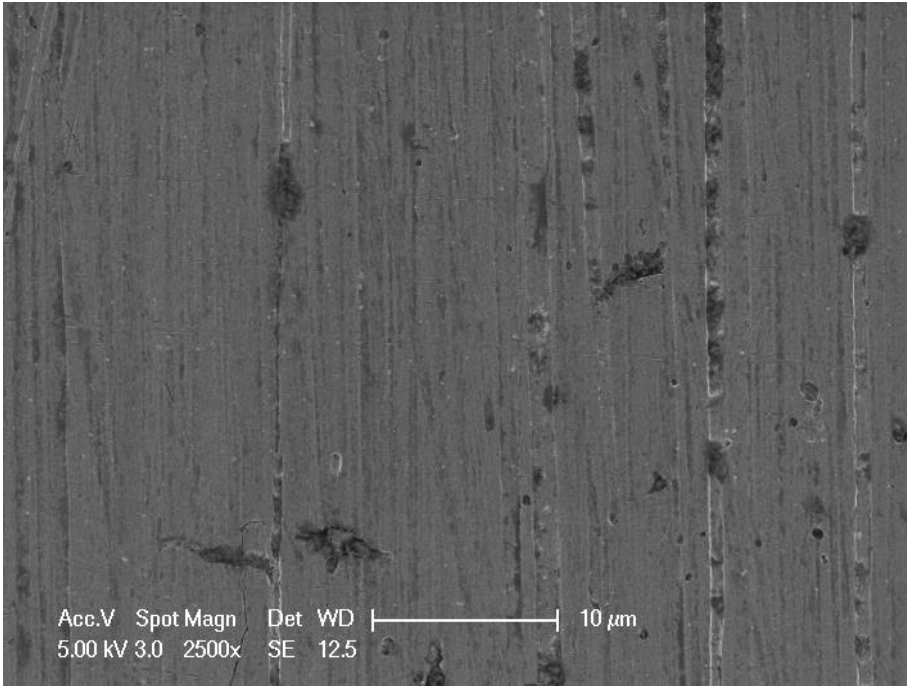
Şekil 4.49: 0,05 M NaNO₃ ve 0,15 M Na₂SO₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğin cyclic polarizasyon eğrisi.

4.3.21.3 SEM Analizi

Potansiyodinamik polarizasyon testi tamamlanmış olan numunenin SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizi yapıldı. Numune yüzeyindeki çukurcukların morfolojisi Şekil 4.50 ve Şekil 4.51’ de görüldüğü gibidir.



Şekil 4.50: 0,05 M NaNO₃ ve 0,15 M Na₂SO₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin 1000 kat büyütülmüş SEM mikrografı.



Şekil 4.51: 0,05 M NaNO₃ ve 0,15 M Na₂SO₄ içeren test çözeltisi içerisindeki 316 L paslanmaz çeliğinin 2500 kat büyütülmüş SEM mikrografı.

4.4 Orijinal Boyama Çözeltisi ve Test Çözeltilerinin UV-Görünür Bölge Spektroskopisi Ölçümleri

4.4.1 Boyalı Test Çözeltisinin Hazırlanışı

Test çözeltilerinin UV-görünür bölge spektrofotometre analizi için reaktif boya içeren çözeltiler hazırlandı. Öncelikle baz çözelti oluşturmak amacıyla 50 ml ılık distile-deiyonize su içinde çözünebilen maksimum miktarda reaktif boya çözündürüldü. Bu baz çözeltilerden 1 ml'lik 15 ayrı numune alındı. Baz çözeltilerin her birine farklı bir test çözeltisinden 12 ml eklenerek seyreltildi. Böylece her bir test çözeltisi için reaktif boyalı çözelti hazırlanmış oldu.



Şekil 4.52: UV-görünür bölge spektrofotometre analizinde kullanılan baz boya çözeltisi ve boyalı test çözeltileri.

4.4.2 UV-Görünür Bölge Spektroskopisi Ölçüm Metodu

Bütün çözeltiler için UV-görünür bölge spektroskopisi ölçümleri Shimadzu marka UV-1800 model spektrofotometre cihazıyla yapıldı. Cihaz başlatıldıktan sonra spektroskopisi modu seçildi. Ölçüm aralığı görünür bölge olan 800-400 nm, rec range 0-0,2 A, scan pitch değeri 0,5 nm olarak set edildi.



Şekil 4.53: UV-görünür bölge spektrofometre analizinde kullanılan spektrofometre cihazının ekranı.

Ölçümler sırasında kare prizma şeklinde quartz küvetler kullanıldı. Absorbans ve dalga boyunu etkilememesi için küvetlerin temizliğine özen gösterildi. Küvetlerin temizliği için uçuculuğu yüksek olduğundan dolayı aseton kullanıldı. Küvetlerin yüzeyinde leke kalmamasına özen gösterildi. Çözelti koyulmadan önce içleri aseton ile yıkandı ve kuruması beklendi. Her bir ölçümden sonra quartz küvet aseton ile temizlenip bir sonraki test için hazırlandı. Işın yoluna dönük olacak pürüzsüz yüzeyleri asetonla silindi ve kurutuldu. Küvetlerin pürüzsüz yüzeyine dokunmamaya, yalnızca şilifli kısımlardan tutmaya özen gösterildi. İlk ölçüm hazırlanan çözeltilerin çözücüsü olan distile-deiyonize su ile yapıldı. Cihaz suyun absorbans değerini kaydedip, bu değeri otomatik olarak her bir çözelti absorbansından çıkarmıştır. Bütün çözeltilerin absorpsiyon değerleri ve dalga boyları ölçüldü, değerler ve eğriler kaydedildi.



Şekil 4.54: UV-görünür bölge spektrofometre analizinde kullanılan spektrofotometre cihazı.

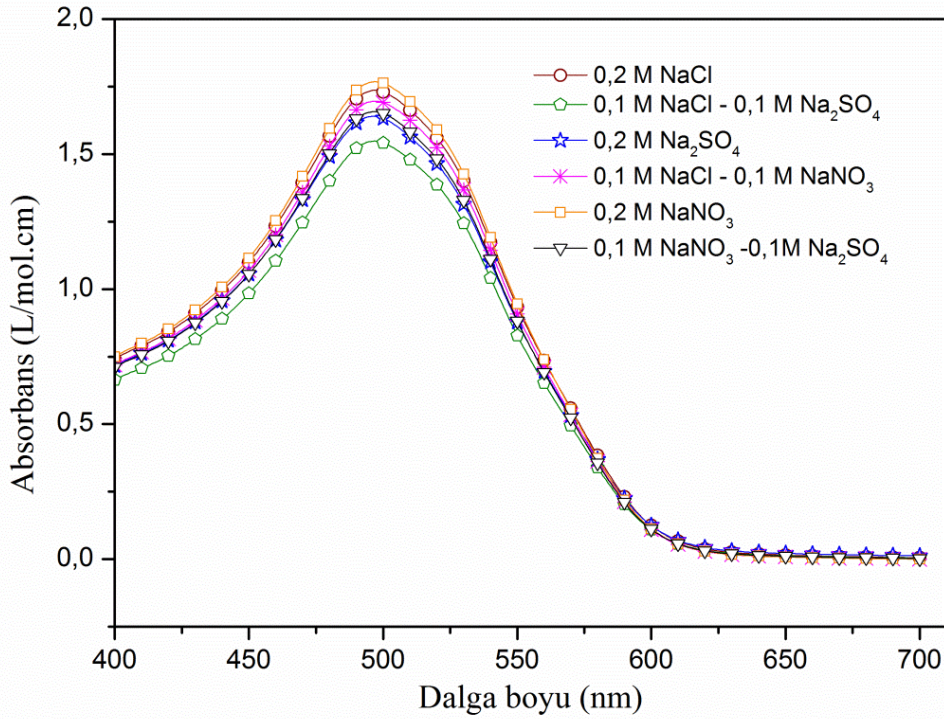
4.4.3 UV-Görünür Bölge Spektroskopi Ölçüm Sonuçları

Orijinal boyama çözeltisi ve test çözeltilerinin kırmızı boyar madde ile UV görünür bölge spektroskopi ölçümü yapıldı.

Gül kurusu renkli boyayla hazırlanan çözeltiyle yapılan spektrofotometre analizinden elde edilen dalga boyu ve absorbans değerleri Çizelge 4.5' te verildiği gibidir. Şekil 4.55' te bu çözeltilere ait absorbans eğrileri görülmektedir.

Çizelge 4.5: Gül kurusu (13) renkli boyayla hazırlanmış test çözeltilerinin dalga boyu ve absorbands değerleri.

Deney No	Çözelti Bileşimi(mol/L)					λ (nm)	Absorbans
	NaCl	Na ₂ SO ₄	NaNO ₃	C ₂ H ₂ O ₄	Na ₂ S ₂ O ₅		
212	0,2	-	-	0,008	0,027	496,5	1,736
218	0,1	0,1	-	0,008	0,027	497	1,548
220	-	0,2	-	0,008	0,027	496,5	1,640
228	0,1	-	0,1	0,008	0,027	497,5	1,696
305	-	-	0,2	0,008	0,027	497	1,768
313	-	0,1	0,1	0,008	0,027	496,5	1,658

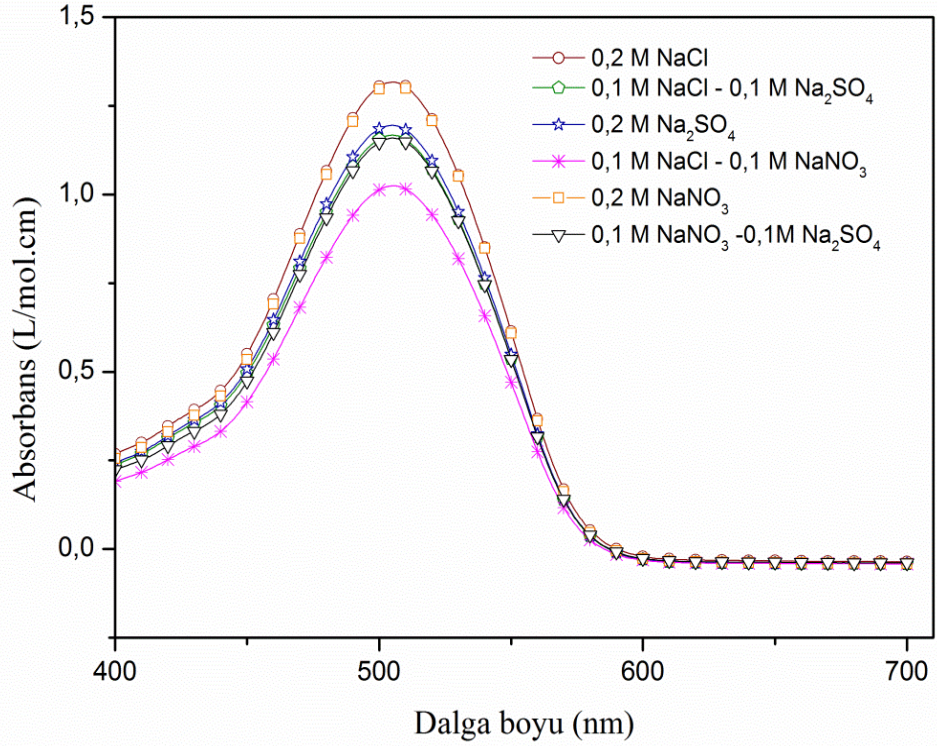


Şekil 4.55: Gül kurusu (13) renkli boyayla hazırlanmış test çözeltilerinin UV-görünür bölge spektrofotometre analiz eğrileri.

Nar çiçeği renkli boyayla hazırlanan çözeltiyle yapılan spektrofotometre analizinden elde edilen dalga boyu ve absorbands değerleri Çizelge 4.6' da verildiği gibidir. Şekil 4.56' da bu çözeltilere ait absorbands eğrileri görülmektedir.

Çizelge 4.6: Nar çiçeği (7) renkli boyayla hazırlanmış test çözeltilerinin dalga boyu ve absorbands değerleri.

Deney No	Çözelti Bileşimi(mol/L)					λ (nm)	Absorbans
	NaCl	Na ₂ SO ₄	NaNO ₃	C ₂ H ₂ O ₄	Na ₂ S ₂ O ₅		
212	0,2	-	-	0,008	0,027	505	1,317
218	0,1	0,1	-	0,008	0,027	505	1,167
220	-	0,2	-	0,008	0,027	505	1,195
228	0,1	-	0,1	0,008	0,027	505,5	1,024
305	-	-	0,2	0,008	0,027	505,5	1,311
313	-	0,1	0,1	0,008	0,027	505	1,159



Şekil 4.56: Nar çiçeği (7) renkli boyayla hazırlanmış test çözeltilerinin UV-görünür bölge spektrofotometre analiz eğrileri.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada 316L paslanmaz çelik malzemeden yapılmış elyaf boyama kazanlarında oluşan çukurcuk korozyonunu önlemek veya yavaşlatmak amacıyla çeşitli inorganik inhibitörler denendi. Boyama çözeltisinde bulunan Cl^- iyonlarının 316L paslanmaz çelik malzeme üzerinde çukurcuk korozyonunu başlatıcı ve devam ettirici etkisini gidermek için Na_2SO_4 ve $NaNO_3$ gibi iki farklı inhibitör test edildi. Her iki inhibitördeki anyonlar orijinal boyama çözeltisindeki Cl^- iyonu ile değiştirilerek Çizelge 4.4' te verilen farklı $Cl-SO_4$, $Cl-NO_3$ ve $SO_4- NO_3$ bileşimlerindeki test çözeltileri hazırlandı. Ayrıca yapılan birkaç testle oksalik asit etkisi de incelendi. Çukurcuk korozyonuna karşı en iyi inhibitör çeşidi ve konsantrasyonu tespit etmek için 316L çeliğinin her bir test çözeltisi içindeki açık devre potansiyeli ve potansiyodinamik-potansiyostatik cyclic polarizasyon eğrileri elde edildi.

Bütün testler ASTM G5 standartlarına göre yapıldı. Deneylere başlamadan önce potansiyostatın tekrarlanabilirlik ve yeniden üretilebilirlik testleri havası alınmış 1N H_2SO_4 çözeltisi içindeki paslanmaz çelik 430 ile ASTM G5 test standardına göre yapılmıştır. Bu testlerden ölçümler üzerindeki kümülatif hatanın ölçülen potansiyel üzerinde ± 20 Mv, akım üzerinde ise ± 100 Na' den fazla olmadığı gözlenmiştir. 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 kesikli çizgiler ile birleştirilmiştir; bunlar herhangi bir teorik model kullanılarak fit edilmiş eğriler değildir.

5.1 İnhibitör Konsantrasyonunun Korozyon Potansiyeli (E_{corr}) Üzerindeki Etkisi

Çizelge 5.1: $[\text{SO}_4]^{-2}$ konsantrasyonuna karşılık değişen E_{pp} , E_{rp} , i_{corr} , R_{corr} ve E_{corr} değerleri.

$[\text{SO}_4]^{-2}$ (mol/L)	E_{corr} (Mv)	E_{pp} (Mv)	E_{rp} (Mv)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_{corr} (mpy)	R_{corr} ($\mu\text{m}/\text{yıl}$)
0	-335,843	143,5	-321,73	0,06	0,02454	0,62
0,05	-347,804	132,8	-336,76	0,09	0,03681	0,93
0,1	-386,756	218,9	-306,7	0,07	0,010225	0,72
0,15	-354,859	451	-36,19	0,01	0,0409	1
0,175	-395,957	378,16	505,14	0,09	0,03681	0,93
0,2	-355,779	490	566	0,09	0,03681	0,93
0,15 (oksalik asitsiz)	-439,203	326,94	-340,75	0,07	0,02863	0,72

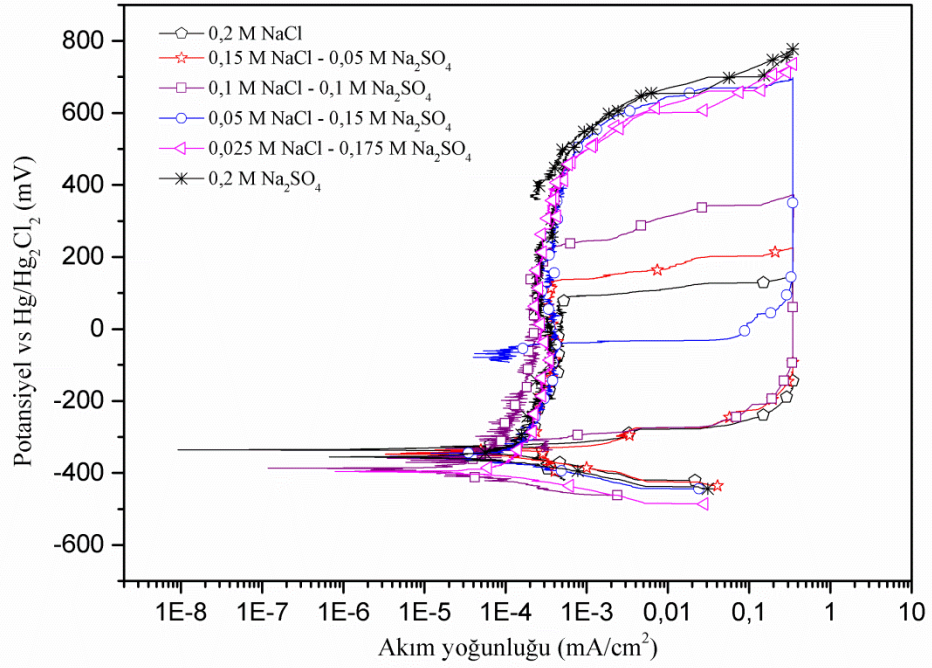
Çizelge 5.2: $[\text{NO}_3]^{-2}$ ve $[\text{SO}_4]^{-2}$ konsantrasyonuna karşılık değişen E_{pp} , E_{rp} , i_{corr} , R_{corr} ve E_{corr} değerleri.

$[\text{NO}_3]^{-}$ (mol/L)	E_{corr} (Mv)	E_{pp} (Mv)	E_{rp} (Mv)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_{corr} (mpy)	R_{corr} ($\mu\text{m}/\text{yıl}$)
0	-335,843	143,5	-321,73	0,06	0,02454	0,62
0,05	-396,571	182,79	-289,53	0,06	0,02454	0,62
0,075	-413,44	229,72	-92,62	0,065	0,026585	0,67
0,1	-435,216	387,98	287,99	0,05	0,02045	0,51
0,15	-375	409,14	604,51	0,06	0,010225	0,62
0,2	-399,024	426,93	608	0,08	0,03272	0,83
0,05 (oksalik asitsiz)	-426,513	158,87	-224,81	0,05	0,02045	0,51

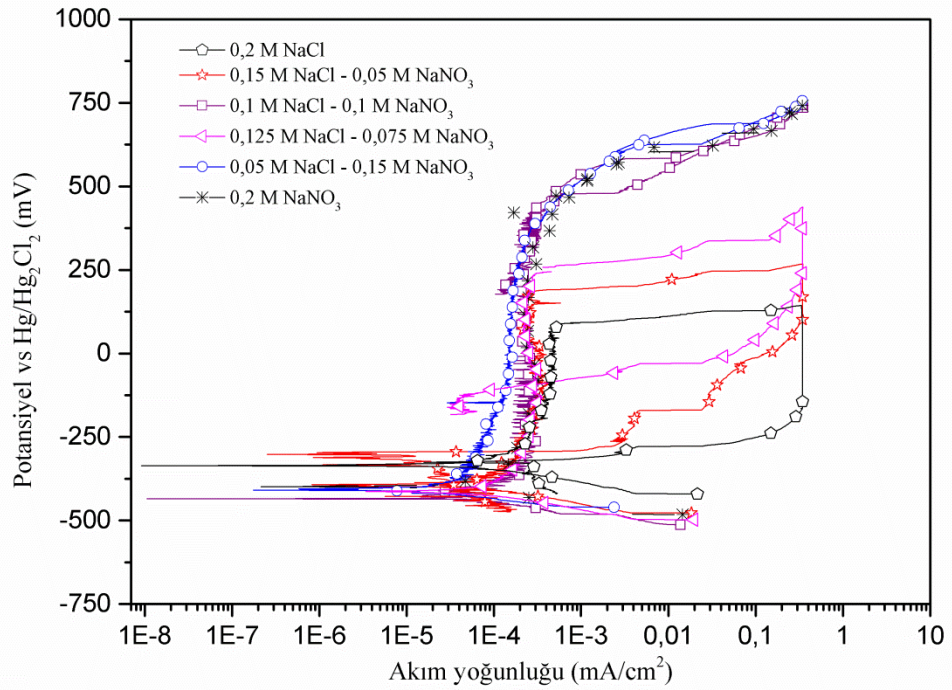
Çizelge 5.3: $[\text{NO}_3]^{-2}$ konsantrasyonuna karşılık değişen E_{pp} , E_{rp} , i_{corr} , R_{corr} ve E_{corr} değerleri

$[\text{SO}_4]^{-2}$ (mol/L)	$[\text{NO}_3]^{-}$ (mol/L)	E_{corr} (Mv)	E_{pp} (Mv)	E_{rp} (Mv)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_{corr} (mpy)	R_{corr} ($\mu\text{m}/\text{yıl}$)
0,1	0,1	-410,679	337,37	487,049	0,06	0,02454	0,62
0,05	0,15	-383,996	339,21	544,403	0,08	0,03272	0,83

0,05 M'dan 0,2 M'a kadar değişen inhibitör konsantrasyonlarında yapılan potansiyodinamik polarizasyon testlerinden elde edilen korozyon akımları ve korozyon potansiyelleri Çizelge 5.1, Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3'te gösterildiği gibidir. Şekil 5.1 ve Şekil 5.2' de görüldüğü gibi ölçülen korozyon akım yoğunluklarında önemli bir değişiklik olmamıştır. Genel korozyon hızını temsil eden bu akımlar yaklaşık 0,02 ile 0,1 μA arasındadır.

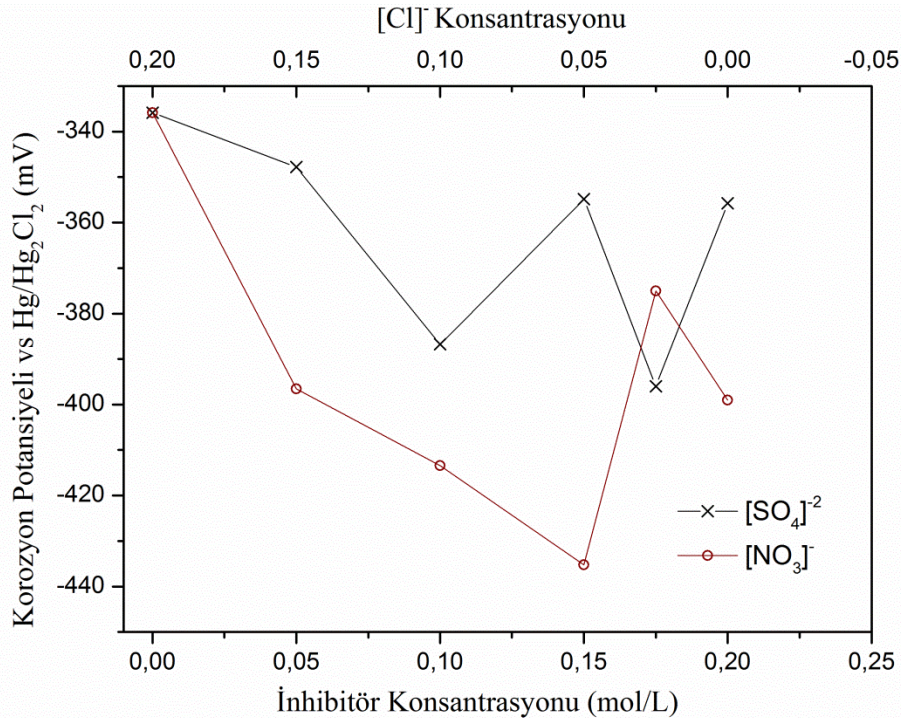


Şekil 5.1: $[\text{SO}_4]^{-2}$ içeren test çözeltileri ve orijinal boyama çözeltisi içindeki 316L' ye ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.



Şekil 5.2: $[\text{NO}_3]^{-}$ içeren test çözeltileri ve orijinal boyama çözeltisi içindeki 316L' ye ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

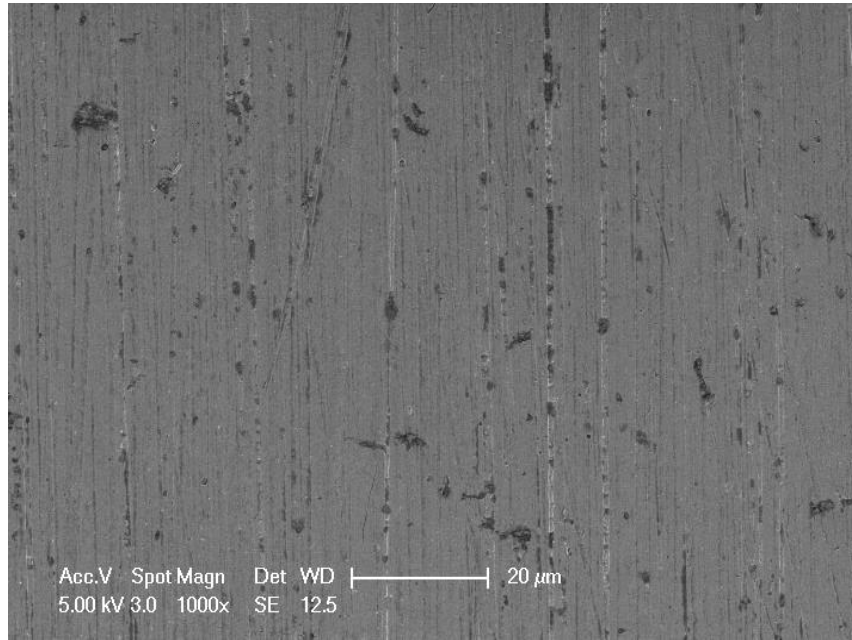
Korozyon reaksiyonları sırasında değişim akımı yoğunluğunun sabit kalması ve bu akıma karşılık gelen potansiyelin (E_{corr}) de sabit kalması, anodik ve katodik reaksiyonların aynı hızla gerçekleştiğini gösterir. Korozyon potansiyelinin aynı akımlar altında değiştiği durumda reaksiyon hakimiyetinin bir reaksiyon tipinden diğerine geçtiği anlaşılır. Testlerde yaklaşık aynı akım yoğunluklarına karşılık gelen E_{corr} değerleri 100 mV' luk bir potansiyel bölgesi içinde dağılmıştır. Şekil 5.3' te korozyon potansiyellerinin inhibitör ve klor iyonu konsantrasyonuna karşı değişimi görülmektedir. 100 mV' luk bir E_{corr} değişim bölgesi 316L' nin 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 gözlenmiştir. Buradan genel olarak her iki inhibitörün de konsantrasyonu artarken katodik reaksiyonların daha baskın hale geldiği anlaşılmaktadır. SO_4^{2-} iyonu konsantrasyon artışının E_{corr} , dolayısıyla hakim reaksiyon, üzerindeki etkisi NO_3^- iyonununkinden kısmen daha azdır. Yüksek inhibitör konsantrasyonlarda (1.5-2.0M civarında) E_{corr} üzerindeki etki daha az kararlı olarak tespit edilmiştir fakat E_{corr} sadece Cl^- kullanılan orijinal çözelti için ölçülen değere yaklaşmaktadır.



Şekil 5.3: İnhibitör ve $[\text{Cl}^-]$ konsantrasyonunun E_{corr} üzerindeki etkisi.

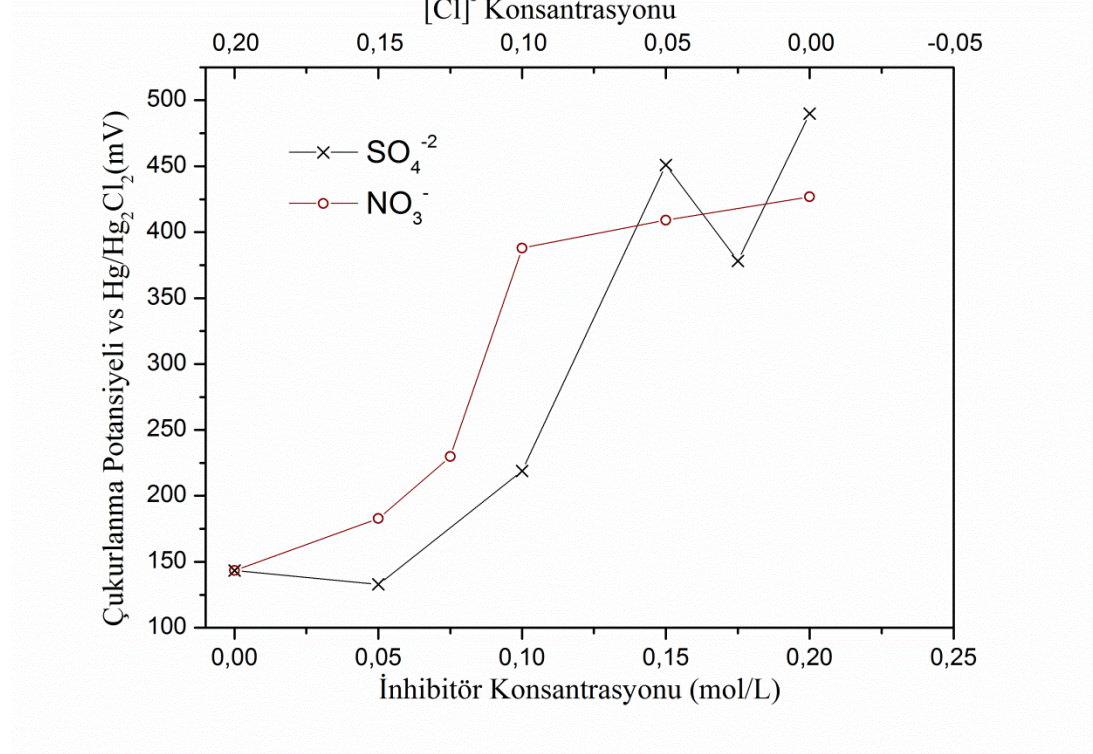
5.2 İnhibitör Konsantrasyonunun Çukurcuk Potansiyeli (E_{pp}) Üzerindeki Etkisi

Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’ de verilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinde görüldüğü gibi inhibitör konsantrasyonunun 0,15 M, 0,175 M ve 0,2 M olduğu durumlarda çukurcuk korozyonu potansiyeli belirgin değildir. Eğrilerin pasif bölgeden sonra yumuşak bir şekilde dönmesi (akım yoğunluğunun potansiyel değişimine göre yavaş artması) başlıca iki olaya işaret etmektedir. Bunlardan biri malzeme yüzeyinde başlayan fakat büyümeye devam etmeyen çukurcukların oluşmasıdır. Bu çukurcuklar Şekil 5.4’ te verilen SEM mikrografında görüldüğü gibi oldukça çok sayıda ancak çıplak gözle görülemeyecek kadar küçüktür. Çukurcuklar genel olarak yüzey kusurları üzerinde başlamakta ancak kusur boyunca büyüebilmektedir. Aksi halde 1-2 mikrometrelik bir büyüklüğü geçemediği görülmektedir. Çukurlanma sırasında pasif film ne kadar bozulmuş olursa olsun bu durum çukurcuk içinde kısmi bir pasivasyonun olduğuna işaret eder. Bununla beraber, korozyon ürünlerinin çukurcuğu sıkı bir şekilde doldurup çukurcuk içine iyon, oksijen veya çözültü geçişini engelleyerek de bu yalancı (pseudo) yarı pasivasyonu ortaya çıkarmış olabilir. SEM mikrograflarıyla da teyit edilen polarizasyon eğrileri çukurcuk potansiyellerinin bağıl olarak yüksek olduğu bu inhibitör konsantrasyonlarında 316L çeliğinin lokalize korozyona karşı iyi korunabildiğini göstermektedir.



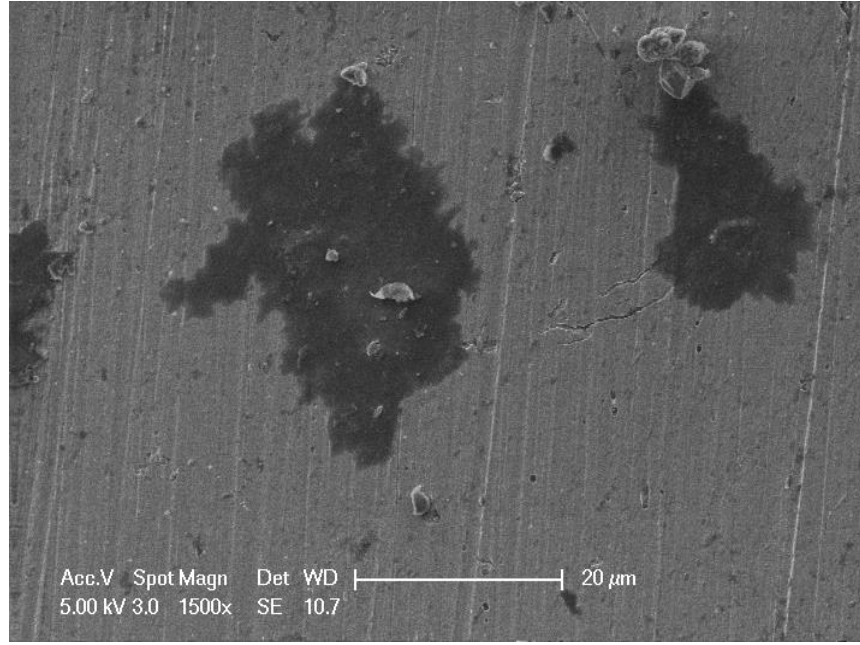
Şekil 5.4: 0,15 M ve daha fazla inhibitör içeren test çözültüleri içinde test edilen 316L paslanmaz çeliğinin SEM analizi mikrografı.

Çukurlanma potansiyelinin inhibitör konsantrasyonu ile değişimi Şekil 5.5' te verilmektedir. Burada görüldüğü gibi her iki inhibitör için de konsantrasyon artarken çukurlanma potansiyeli artmaktadır. NO_3^- için bu artış daha hızlıdır, ama NO_3^- stabilizasyon potansiyeli SO_4^{2-} e göre 50 Mv kadar daha düşüktür.



Şekil 5.5: İnhibitör ve $[\text{Cl}^-]$ konsantrasyonunun çukurlanma potansiyeli (E_{pp}) üzerindeki etkisi

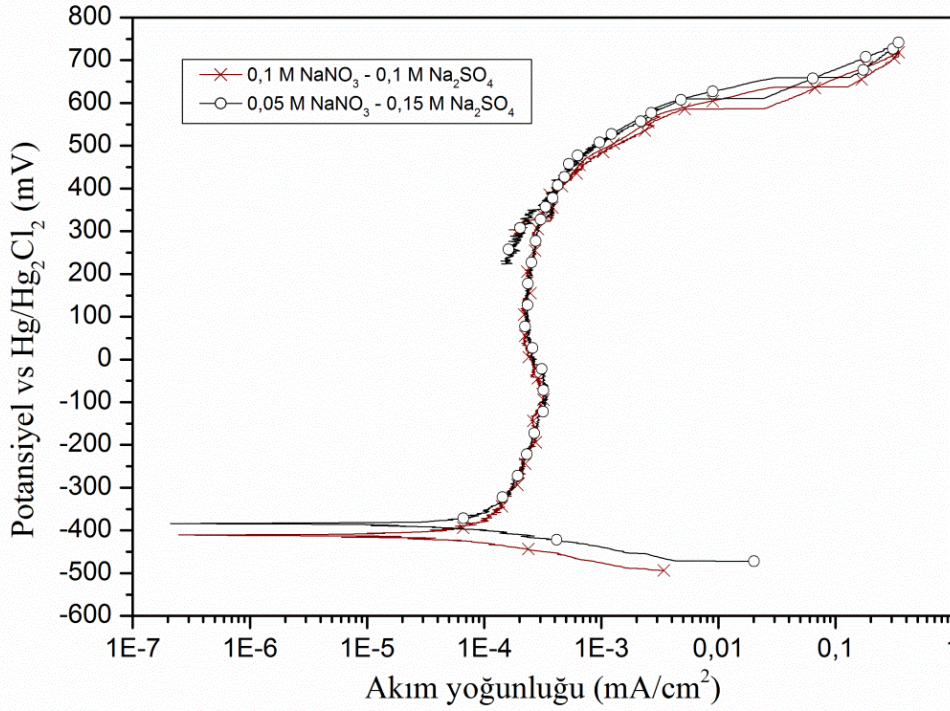
Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin pasif bölgeden sonra yumuşak (potansiyel değişimine göre yavaş akım yoğunluğu değişimi) bir şekilde dönmesinin başka bir sebebi ise fazlar arası korozyondur. Şekil 5.6' da paslanmaz çelik malzemede meydana gelen fazlar arası korozyonu gösteren SEM mikrografı görülmektedir. Bu durumda, korozyon film altında oluşurken pasif film bozulmamış görünmektedir. Bu tip bir korozyonun hızı oldukça yavaştır ve ancak pasif filmin iyonlara karşı yarı yada kısmi geçirgenliği ile mümkündür. Bu inhibitör konsantrasyonlarında test edilen örneklerde büyüyen tipte çukurcuklar olmadığı için aksi yöndeki potansiyel taraması sırasında pasif film hızla iyileşebilmektedir.



Şekil 5.6: Film altı korozyona maruz kalan 316L paslanmaz çeliğinin SEM mikrografı.

5.3 İnhibitör Karışımlarının Çukurcuk Korozyonu Üzerindeki Etkisi

Na_2SO_4 ve NaNO_3 inhibitörlerinin birlikte kullanıldıklarında gösterdikleri korozyon önleme etkisini incelemek amacıyla potansiyodinamik-galvanostatik cyclic polarizasyon testleri iki farklı kompozisyondaki Na_2SO_4 - NaNO_3 çözeltileriyle yapıldı. İnhibitörlerin birlikte kullanıldıklarında gösterdiği korozyon önleme etkisi 0,2 M ve 0,15 M Na_2SO_4 veya NaNO_3 tuzlarının ayrı ayrı kullanıldığı durumlarla neredeyse aynıdır. Şekil 5.7' de görüldüğü gibi pasif bölgenin sonunda potansiyele karşı akımın yavaş değiştiğinden ötürü her iki kompozisyon için de belirgin bir çukurcuk potansiyeli yoktur. Pasif bölgeden sonra eğrinin yumuşak ilerleyişi derin çukurcukların oluşmadığını göstermektedir. Şekil 5.7' deki eğride kapalı bir histeri oluşmaması, eğrinin kendi üzerinden dönmesi ve eğriden E_{pp} civarında ayrılması malzeme yüzeyinde oluşan çukurcukların iyileştiğini göstermektedir. Bu eğrilerde E_{pp} değeri E_{rp} değerine çok yakındır ve pasif bölge içinde 700 Mv gibi oldukça büyük bir anodik koruma alanı vardır.



Şekil 5.7: İnhibitör karışımlarının kullanıldığı test çözeltileri içinde test edilen 316L paslanmaz çeliğinin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

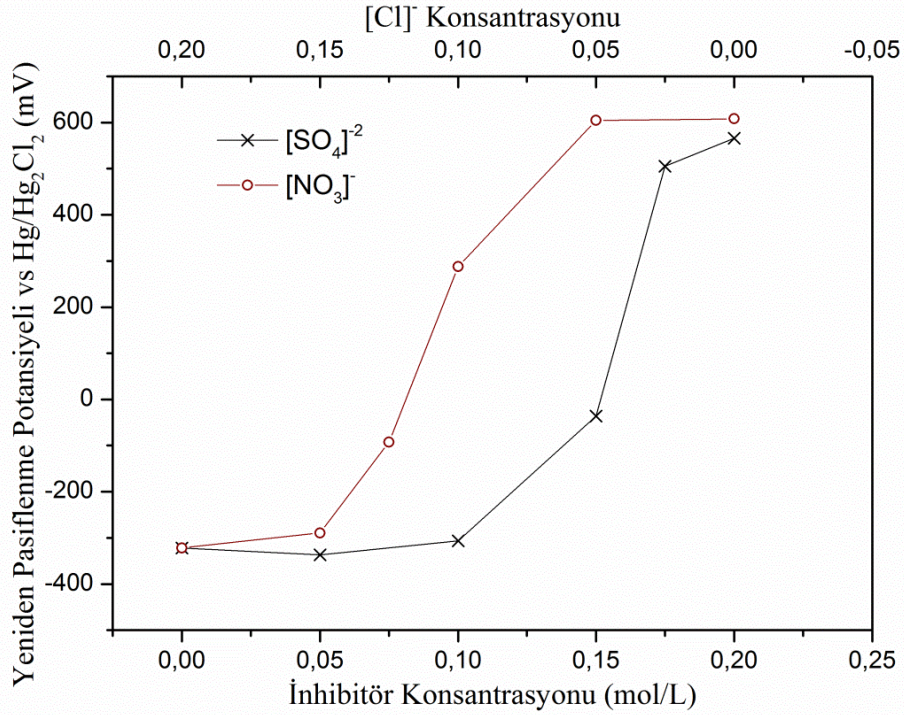
5.3.1 Düşük İnhibitör Konsantrasyonlarının Çukurcuk Korozyonu Üzerindeki Etkisi

0,1 M ve 0,05 M'lık inhibitör içeren test çözeltileriyle yapılan potansiyodinamik-galvanostatik cyclic polarizasyon testlerindeki çukurcuk korozyonu potansiyelinin ne kadar küçük olduğu Şekil 5.1 ve Şekil 5.2' de görülmektedir. Şekil 5.5' de inhibitör konsantrasyonu arttıkça çukurcuk potansiyelinin de arttığı, yüksek inhibitör konsantrasyonlarında ise çukurcuk potansiyelinin hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir.

5.4 İnhibitör Konsantrasyonunun Yeniden Pasiflenme Potansiyeli (E_{rp}) Üzerindeki Etkisi

0,2 M NaCl içeren orijinal boyama çözeltisi ve 0,1 M' dan daha az inhibitör içeren test çözeltileri ile yapılan potansiyodinamik-galvanostatik cyclic polarizasyon testlerinden elde edilen E_{rp} değerleri Şekil 5.8' da görüldüğü gibi birbirlerine oldukça yakındır. 0,2 M NaCl içeren orijinal boyama çözeltisi ve farklı konsantrasyonlarda inhibitörler içeren test çözeltileri ile yapılan testlerden elde

edilen eğriler karşılaştırıldığında, 316L için orijinal boyama çözeltisi içerisinde anodik koruma yapılabilecek pasif bölge potansiyel aralığının olmadığı, ancak NaCl ile değiştirilen inhibitör konsantrasyonu arttıkça E_{rp} değerinin Şekil 5.8’ de görüldüğü gibi arttığı ve pasif bölge potansiyel aralığının genişlediği tespit edilmiştir.

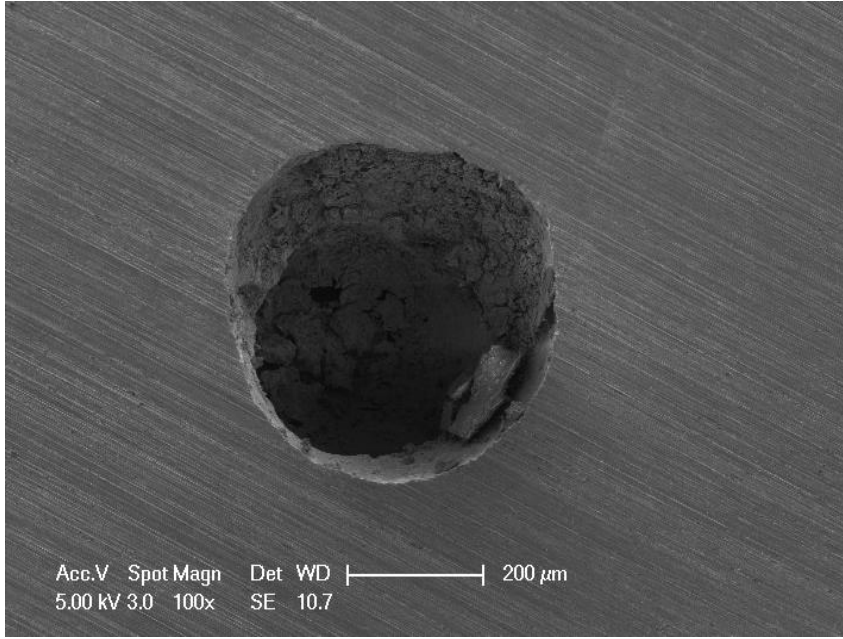


Şekil 5.8: İnhibitör ve $[Cl^-]$ konsantrasyonunun yeniden pasiflenme potansiyeli (E_{rp}) üzerindeki etkisi.

0,1 M ve daha düşük konsantrasyonlardaki Na_2SO_4 veya $NaNO_3$ inhibitörleri anodik korumaya olanak sağlayabilir, ancak bu miktar malzeme yüzeyinde çukurcukların oluşumunu önlemede yeterli olmamaktadır. E_{rp} değerinin konsantrasyona göre artma hızı SO_4^{2-} a nazaran NO_3^- inhibitöründe daha yüksektir. Buradan NO_3^- iyonlarının inhibisyonunda SO_4^{2-} iyonlarına göre daha etkili olduğu söylenebilir.

Orijinal çözeltide (0,2 M Cl^-) ve 0,1 M NaCl içeren çözeltilerde (0,1 M, 0,075 M 0,05 M) oluşan çukurcukların morfolojisi Şekil 5.9’ da verilen SEM mikrografında görüldüğü gibidir. Çözeltide inhibitör yokken veya inhibitörler yeterince etkin değilken malzeme yüzeyinde oluşan ve hızla derinleşip büyüyen çukurcukların içleri korozyon ürünleriyle dolmaya devam eder. Bu ürünlerin çukurcuğun iç yüzeyinde koruyucu pasif film oluşturduğu durumlarda Cl^- iyonları bu yeni pasif filmi de bozarak Şekil 5.9’ daki gibi çukurcuk yüzeyinde yeni bir çukurcuk korozyonunun başlamasına neden olabilir. Böylesi bir lokalize korozyon çeşidi en tehlikeli ve yıkıcı

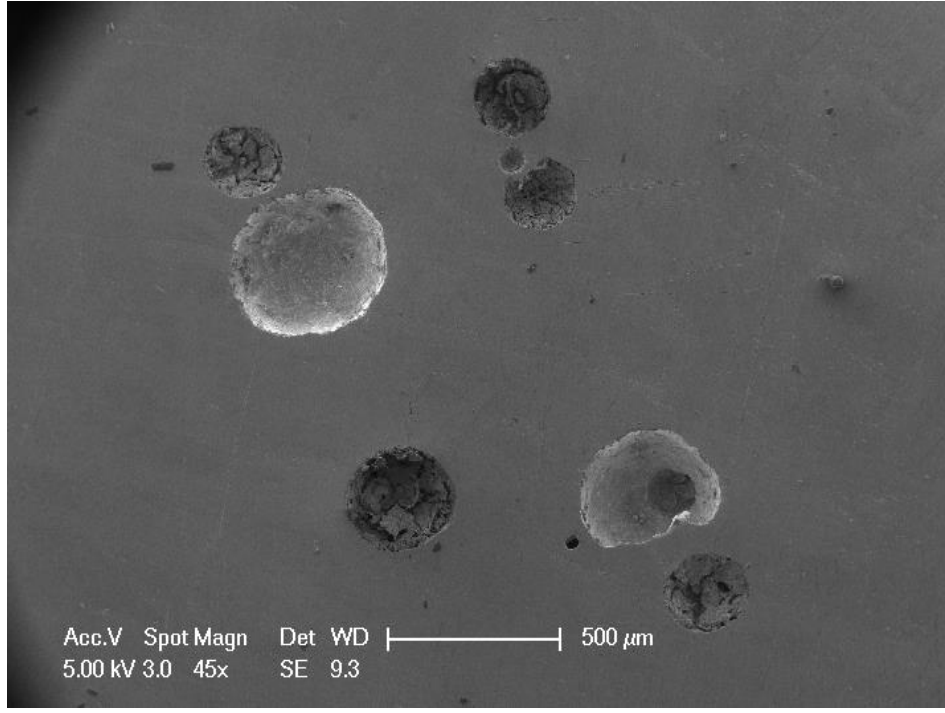
olanlardandır; çünkü çukurcuk malzemenin mekanik fonksiyonunu bozacak şekilde malzeme diplerine doğru ilerler.



Şekil 5.9: Orijinal çözeltide ve bazı 0,1 M ve daha az konsantrasyonlarda inhibitör içeren test çözeltisi içinde test edilen 316L paslanmaz çeliğinin SEM mikrografı.

Bu durumda daha yüksek konsantrasyonlardaki inhibitörlerin çukurcuk yüzeyinde koruyucu pasif bir film oluşturarak dar ve derin çukurcukların oluşmasını önlediği söylenebilir. Buradan, Cl^- iyonu boyama çözeltilerinde tek başına kullanıldığında bu tip çukurcukların oluşumu ve titreşimli ortamlarda bunu takip eden korozyon yorulmasının kaçınılmaz olduğu görülmektedir.

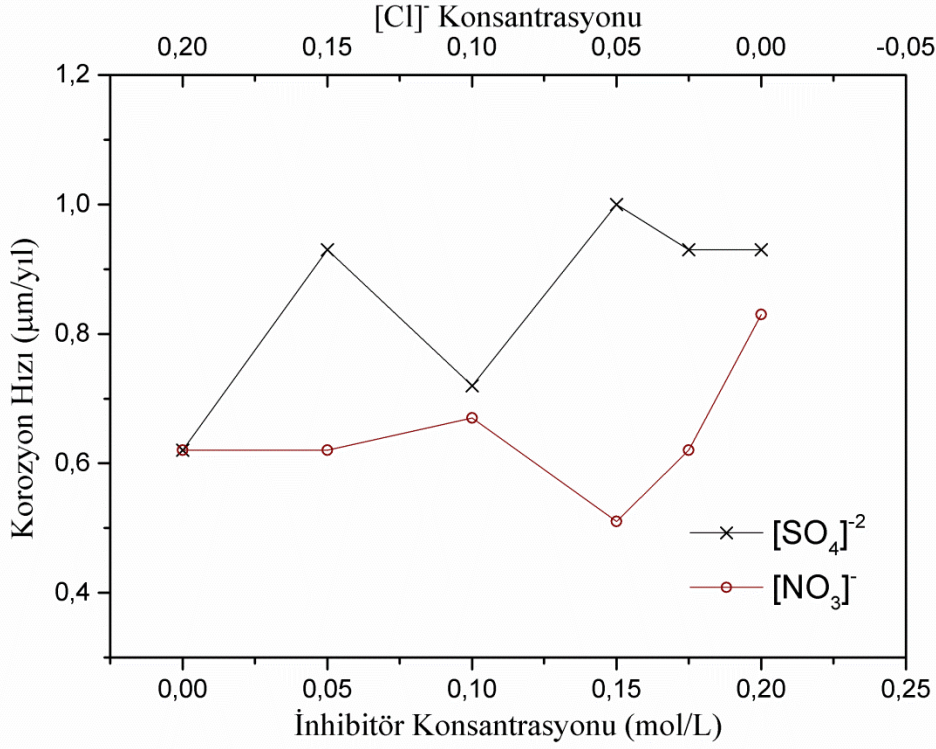
0,1' M dan daha düşük inhibitör konsantrasyonlarında çukurcuk yüzeyindeki pasif filmin tamamen bozulmadığı ve kısmen geniş ve enine ilerleyen çukurcukların oluştuğu Şekil 5.10' da verilen SEM mikrografında görülmektedir. Şekilde pit yüzeyini sarmış olarak görünen film uygun potansiyellerde yeniden koruyucu hale gelebilir. Yalnız bu konsantrasyonlarda pit oluşumunun önlenemediği açıkça görülmektedir. Bunun yanında pit içlerinin korozyon ürünüyle tamamen dolu olduğu haller ve böylece ürünün kısmi yada pseudo (yalancı) bir pasivasyona sebep olabileceği de görülmektedir. Hem mikrograflar hem de polarizasyon eğrileri incelendiğinde her iki 92nhibitör için de çeliğin çukurcuk korozyonuna karşı yeterli miktarda korunabilmesi en az 0.15 M lık bir inhibitör konsantrasyonu ile mümkündür.



Şekil 5.10: 0,1 M ve daha az konsantrasyonlarda inhibitör içeren test çözeltisi içinde test edilen 316L paslanmaz çeliğinin SEM mikrografı.

5.5 İnhibitör Konsantrasyonunun Korozyon Hızına (R_{corr}) Etkisi

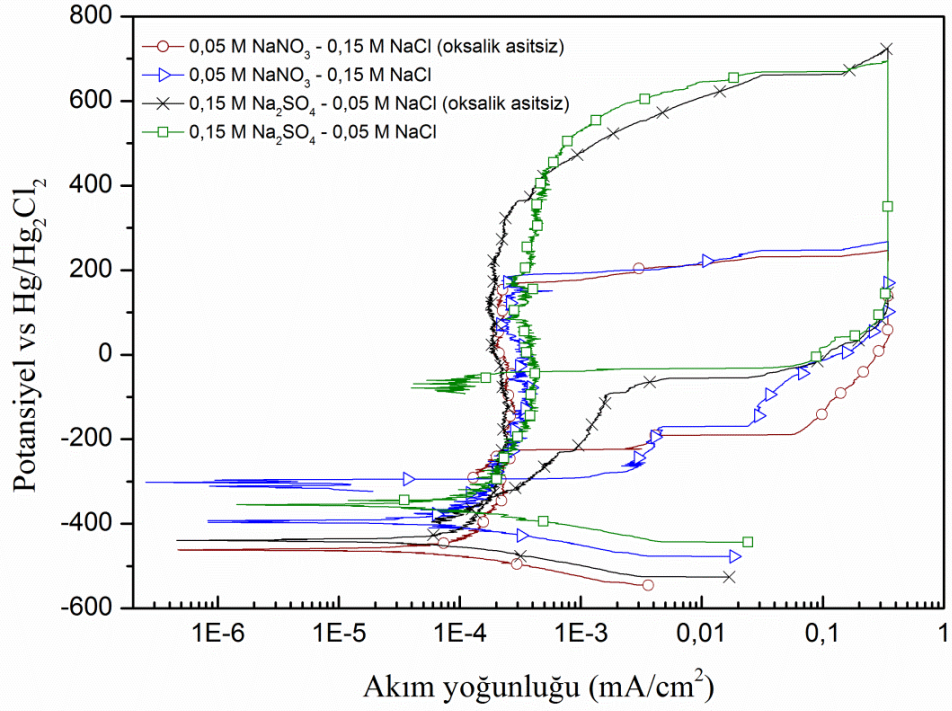
Şekil 5.11’ de görüldüğü gibi artan inhibitör konsantrasyonunun genel korozyon hızı üzerindeki etkisi azdır. Bu durum elyaf boyama çözeltisine inhibitör eklenmesinin çeliğin genel korozyon hızında kayda değer bir değişikliğe neden olmadığını göstermiştir. NO_3^- konsantrasyonu artarken genel korozyon hızı daha kararlı, ama SO_4^{2-} konsantrasyonu artarken korozyon hızındaki kısmi değişiklikler daha fazladır. SO_4^{2-} iyonu eklendiğinde korozyon hızı 0,2-0,9 $\mu m/yıl$ aralığında değişmekteyken, NO_3^- iyonu eklendiğinde ise 0,2-0,8 $\mu m/yıl$ aralığında değişmektedir. Her iki inhibitörün genel korozyon hızına etkisi yaklaşık olarak aynıdır.



Şekil 5.11: İnhibitör ve $[Cl^-]$ konsantrasyonunun 316L nin genel korozyonu üzerindeki etkisi.

5.6 Oksalik Asidin Çukurcuk Korozyonuna Etkisi

Şekil 5.12' de verilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinde görüldüğü gibi oksalik asidin boyama çözeltisinden çıkarılmasının 316L paslanmaz çeliğinin çukurcuk potansiyeli üzerinde önemli ölçüde bir etkisi olmamıştır. Şekil 5.12' de verilen testlere ait E_{Tp} ve histeri alanları farkından SO_4^{2-} inhibitörü varlığında oksalik asidin pasif filmin yeniden oluşma ve çukurcukların iyileşme hızı üzerinde kısmen olumlu bir etkisi olduğu görülmektedir. Bu inhibitör için $E_{corr} - E_{Tp}$ farkı oksalik asitsiz olana göre yaklaşık 150 Mv' a kadar yükselmiştir. NO_3^- inhibitörü için E_{pp} , E_{Tp} , ve cyclic histeri yüzey alanları hemen hemen aynıdır. E_{Tp} ve histeri alanları göz önüne alınmasa dahi, sülfat iyonları çok daha büyük E_{pp} , daha düşük hızlı ve farklı bir korozyon tipi (film altı korozyonu, büyümeyen pitler) sergilediği için oksalik asitli çözeltilerde SO_4^{2-} inhibitörü NO_3^- a göre daha tercih edilebilirdir.



Şekil 5.12: Oksalik asitli ve oksalik asitsiz test çözeltileri içinde test edilen 316L paslanmaz çeliğinin potansiyodinamik-potansiyostatik cyclic polarizasyon eğrileri.

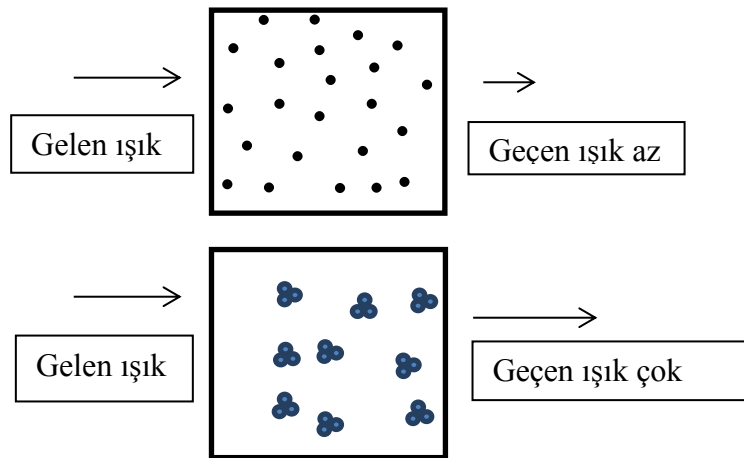
5.7 İnhibitör Konsantrasyonunun Absorpsiyon Karakteristikleri Üzerindeki Etkisi

Orijinal elyaf boyama çözeltisi ve gül kurusu ve nar çiçeği boylarla hazırlanmış test çözeltilerinin absorpsiyon eğrileri Şekil 4.55 ve Şekil 4.56' daki gibidir. Absorpsiyon dalgaboyları arasında önemli derecede bir fark olmaması, yani absorpsiyon pikinin gül kurusu boya için her zaman 496 ± 2 nm ve nar çiçeği boya için ise her zaman 505 ± 2 nm' de yer alıyor olması çözeltilerdeki boyaların renginin inhibitör konsantrasyonundan hiçbir şekilde etkilenmediğini göstermiştir. Absorpsiyonda gül kurusu boya için yaklaşık olarak 1,5 ve 1,8 L/mole.cm, nar çiçeği boya için ise 1,0-1,3 L/mole.cm değerleri arasında bir dağılım vardır. Ölçülen absorbans değerleri ve dalga boyları Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6' da rapor edilmiştir.

Gül kurusu ve nar çiçeği boya ların her ikisiyle ayrı ayrı hazırlanmış çözeltilerin absorpsiyon değerlerine bakıldığında, Şekil 4.55 ve Şekil 4.56’ da görüldüğü gibi yalnız NaCl ve yalnız NaNO₃ içeren çözeltilerin daha büyük değerlere sahip olduğu, yani daha fazla ışığı absorbe ettiği ve böylece daha parlak renkler verdiği görülmektedir. Bunun bir nedeni tuzların birlikte kullanıldıklarında birbirleriyle etkileşerek farklı bileşikler oluşturmaları ve dolayısıyla çözücülüklerinin azalması olabilir.

Şekil 4.55’deki 0,1 M NaCl – 0,1 M Na₂SO₄ içeren çözeltilere ait absorpsiyon değerinden NaCl ve Na₂SO₄ tuzlarının her ikisini birlikte içeren çözeltilerin gül kurusu boyanın absorpsiyon karakteristikleri üzerinde az da olsa olumsuz bir etkisi olduğu görülmektedir. Aynı durumun nar çiçeği boya için NaCl ve NaNO₃ tuzları birlikte kullanıldığında geçerli olduğu Şekil 4.56’ da görülmektedir. Cl⁻ iyonu SO₄⁻² veya NO₃⁻ iyonlarıyla birlikte kullanıldığında itme kuvvetlerinin eşit olmamasından dolayı boya moleküllerinin çözelti içinde homojen olarak dağılmamasına sebep olabilir. Dolayısıyla çözeltideki boya molekülleri gruplaşarak koagülasyon oluşturabilir. Koagüle maddeler içeren çözeltinin absorpsiyon karakteristikleri daha küçük boyutlu ve homojen dağılımlı maddeler içeren çözeltininkinden farklıdır. Koagüle olmuş boyar maddenin ışıkla etkileşebilen yüzey alanı daha küçüktür. Dolayısıyla daha küçük boyutlu ve çözeltide homojen olarak dağılmış boyar madde daha absorp edicidir.

Şekil 5.13’ te görüldüğü gibi boyanın koagüle olmadan homojen olarak dağıldığı bir çözeltide çok daha fazla tanecik ışık soğurabilir. Böyle çözeltilerdeki absorpsiyon miktarı büyük olmalıdır.



Şekil 5.13: Aglomere olmuş ve olmamış katı madde içeren çözeltide ışığın absorplanma eğilimi.

Aglomere olmuş maddeler içeren bir çözeltide ise ışığı absorbe edemeyen tanecik sayısının fazla olması, böylece çözelti absorpsiyonunun daha az olması gerekir.

Nar çiçeği boyayla hazırlanmış çözeltilerin spektrofotometrik analizinden elde edilen Şekil 4.55' teki absorbans değerleriyle, gül kurusu boyalı çözeltilere ait Şekil 4.56' daki absorbans değerleri karşılaştırıldığında ara değerlerde ve en düşük absorbansa sahip çözeltilerin farklı olabileceği görülmektedir. Bu farklılıklar inhibitörlerin birlikte kullanıldığı veya NaCl tuzuyla birlikte kullanıldığı durumlarda ortaya çıkmaktadır. Bu durum farklı iyonların birlikte kullanıldıklarında birbirleriyle etkileşerek boyanın parlaklığında çok az da olsa olumsuz etki yaratabileceğini göstermektedir.

Genel olarak test çözeltilerinin aynı renk boya için ölçülen absorpsiyon karakteristikleri arasında önemli ölçüde bir fark gözlenmemiştir. Dolayısıyla, boyama çözeltisinde seçilmiş olan inhibitörlerin kullanımının elyaf boyama kalitesini ve verimliliğini ancak minimal miktarda etkileyebileceği tespit edilmiştir. Bu küçük tesirin dalgaboyunda olmayıp absorpsiyon değerlerinde ortaya çıkmış olması önemlidir. Bu durumda, çözelti içindeki reaktif boyar maddenin sadece miktarı artırılarak inhibitörlü çözeltilerden korozyon önleyiciliği yönüyle en uygun olanı boyama çözeltisi olarak kullanılabilir.

Farklı renk boyaların da en yüksek absorpsiyon değerini gösterdiği çözelti bileşimlerinin aynı olduğu görülmektedir. En yüksek absorpsiyon değerinin elde edilmesi yalnız klor ve yalnız nitrat içeren çözeltiler içinde mümkün olmaktadır. Dolayısıyla elyaf boyama çözeltisindeki Cl^- iyonları NO_3^- iyonları ile yer değiştirilerek boyama kalitesi değişmeden çukurcuk korozyonundan korunma sağlanabilir. Ancak inhibitör karışımlarının veya klor iyonlarının kullanılması gereken durumlarda her bir farklı renk boya için koruma sağlayabilecek farklı çözelti bileşimlerinin kullanılabilmesi de görülmüştür.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. SO_4 ve NO_3 inhibitörlerinin kullanımı polarizasyon eğrileri üzerinde 316L paslanmaz çelik için anodik koruma yapılabilecek miktarda bir pasif bölge potansiyel aralığı oluşmasını sağlamıştır.
2. Orijinal boyama çözeltisindeki oksalik asidin 316L paslanmaz çeliğinin E_{pp} değeri üzerinde önemli bir etkisi bulunmadığı, ancak SO_4 inhibitörünün varlığında filmin onarılma ve çukurcukların iyileşme hızına olumlu etkisinin olduğu saptanmıştır.
3. Her bir çözeltinin potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pp} ve E_{rp} değerleri karşılaştırıldığında inhibitörlerin tek başına ya da az miktarlarda Cl^- la birlikte kullanılmasının çukurcuk korozyonundan korunmak için en uygun olacağı tespit edilmiştir. Hangi oranda olursa olsun, inhibitor karışımlarının korozyon inhibisyonu üzerindeki olumlu ya da olumsuz etkisi bu inhibitörlerin tek başına kullanıldıkları durumlarla aynıdır.
4. E_{pp} , E_{rp} , E_{corr} , i_{corr} , SEM ve UV-görünür bölge spektrofotometre verilerinin tümü göz önüne alındığında, 316L paslanmaz çelik elyaf boyama kazanlarında kullanılacak en iyi inhibitörlerin sırasıyla 0,2 M NO_3 , 0.1M Cl^- -0.1 M NO_3 , ve 0.1 M NO_3 -0.1 M SO_4 olduğu tespit edilmiştir.
5. 0,2 M NaNO_3 içeren çözelti hem gül kurusu hem de narçiçeği renkli boyalar için yaklaşık olarak aynı adsorpsiyon değerine sahiptir. Ancak, nitrat her reaktif boya için gözlenen bu iyi absorpsiyon değerine sahip olmayabilir. Bu durumda farklı renkteki boyalar için farklı bileşimlerde çözelti hazırlanması boyama kalitesinin bozulmasını önleyecek ve 316L çeliğinin kullanım süresinin arttırılmasını sağlayacaktır. İnhibitörlü çözeltiler sadece Cl^- iyonu içeren çözeltilerden her zaman daha iyi çukurlanma korozyonu önleyiciliği sağlar. Aynı zamanda Cl^- iyonu ve inhibitörlerin birlikte kullanıldığı çözeltiler, Cl^- iyonunun tek başına kullanıldığı çözeltilere göre daha iyi absorpsiyon karakteristiklerine sahiptir.

KAYNAKLAR

- [1] **Sanver, E., Demir, G., Yılmaz, M., Ayvaz, A.**, 2005: Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Sentetik Elyaf Ve İplik Çalışma Grubu Raporu. T.C Devlet Planlama Teşkilatı, Dokuzuncu Kalkınma Plan, s.3-42.
- [2] **Şahin, Y.**, 2006, “Kompozit Malzemelere Giriş”, Ankara, 27-108, 135-144.
- [3] **Ersoy, H.Y.**, 2001: “Kompozit Malzeme”, İstanbul, 95-127.
- [4] **Berthelot, J.M.**, 1999: “Composite Materials: Mechanical behavior and structural analysis”, Berlin, Germany, 1-15
- [5] **Mallick, P.K.**, 1993: Fibre Reinforced Composites Materials, Manufacturing, and Design, CRC Press, Boca Raton.
- [6] **Lewis, D.M.**, 1992: Wool dyeing, Society of Dyers and Colourists, England, p.372.
- [7] **Shore, J.**, 1995: Cellulosic dyeing, Society of Dyers and Colourists, Manchester, UK, p.408.
- [8] **Smith, W.F.**, 1986: Principles of Materials Science and Engineering, McGraw-Hill, New York, USA, p.671.
- [9] **Kropp, J., Hubert, K., Hilsdorf, H.G., Carmen, A., ve Nilsson, L.O.**, 1995: “Transport Mechanisms and Definitions”, In Performance Criteria for Concrete Durability, E&FN SPON, London, p. 4-14.
- [10] **Xu, J., Jiang, L., Wang, W., Jiang, Y.**, 2011: Influence of CaCl₂ and NaCl from different sources on chloride threshold value for the corrosion of steel reinforcement in concrete. Construction and Building Materials, 25, 663–669.
- [11] **Yalçın, H. ve Koç, T.**, 1999: Katodik Koruma. Palme Yayınları, Ankara, s.261.
- [12] **Fontana, M.G., Greene, N.D.**, 1967: Materials Science and Engineering Series, Corrosion Engineering. McGraw-Hill, New York.
- [13] **Refaey, S.A.M., Taha, F. ve 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.
- [14] **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.
- [15] **Refaey, S.A.M., Taha, F. ve El-Malak, A.**, 2006: Corrosion and inhibition of 316L stainless steel in neutral medium by mercaptobenzimidazole. Electrochemical Science. 1: 80-91.

- [16] **Moody, V.**, 2004: Tufted Carpet, Textile Fibers, Dyes. Finishes and Processes. 155-175.
- [17] **Das S.**, 1992: The Preparation and processing of tussah silk. Journal of the Society of Dyers and Colourists.108:481e6.
- [18] **Blackburn, R.S., Burkinshaw, S.M. ve Gandhi, K.**, 1992: The dyeing of silk with reactive dyes part 1- Realan dyes. Advances of Colour Science and Technology. 2:109-13.
- [19] **De Giorgi, M.R. ve Carpignano, R.**, 1996: Design of dyes of high technical properties for silk by a chemometric approach. Dyes and Pigments. 30(1): 79-88.
- [20] **Burkinshaw, S.M., Lu, J.G.**, 1994: Dyeing in the presence of free radical initiators. part7: the dyeing of silk fibres. Dyes and Pigments. 26(1): 1-13.
- [21] **Luo, J.**, 1991: Low-temperature Dyeing of real silk fabrics using a redox system. Journal of the Society of Dyers and Colourists. 107(3): 117-20
- [22] **Feiz, M. ve Radfar, Z.**, 2006: Improvement of wash fastness of direct and acid dyes applied to silk by after treatment with syntan,syntan/cation and full bactan processes. Iranian Polymer Journal (English Edition). 15(4): 299-305.
- [23] **Weibin, X., Jinxin, H., Shuilin, C., Guoqiang, C. ve Taozhi, P.**, 2007: Modification of silk with aminated polyepichlorohydrin to improve dyeability with reactive dyes. Coloration Technology.123(2): 74-9.
- [24] **Prachayawarakorn, J. ve Boonsawat, K.**, 2007: Physical,chemical, and dyeing properties of Bombyx mori silks graftedby2-hydroxyethylmethacrylate and methyl methacrylate. Journal of Applied Polymer Science. 106(3): 1526-34.
- [25] **Schmidt, A., Bach, E. ve Schollmeyer, E.**, 2003: The dyeing of natural fibres with reactive disperse dyes ins upercritical carbondioxide. Dyes and Pigments. 56 (1): 27-35.
- [26] **Van der Kraan, M., Fernandez, Cid M.V., Woerlee G.F., Veugelers W.J.T. ve Witkamp G.J.**, 2007: Dyeing of natural and synthetic textiles in supercritical carbondioxide with disperse reactive dyes.The Journal of Supercritical Fluids. 40(3): 470-6.
- [27] **Barker, P. ve Johnson, A.** The application of monochlorotriazinyl reactive dyes to silk. Journal of the Society of Dyers and Colourists. 89(6): 203-8.
- [28] **Seu, G.**, 1993: The dyeing of silk with heterocyclic disperse azo-dyes. Dyes and Pigments. 23(4): 267-73.
- [29] **Shanker, R., Tiwari, A. ve Vankar, P.S.**, 2005: Enhancement of dye uptake by enzymes in natural dyeing. Biochemistry Dissertation (unpublished results).
- [30] **Shanker, R. ve Vankar, P.S.**, 2006: Ecofriendly ultrasonic natural dyeing of cotton fabric with enzyme pretreatments. Desalination.
- [31] **Senior, C.**, 1995: Dyeing with sulphur dyes. The dyeing of cellulosic fibres. Bradford Society of Dyers and Colourists.

- [32] **Vankar, P.S., Shanker, R. ve Verma, A.,** 2007: Enzymatic natural dyeing of cotton and silk fabrics without metal mordants. *Journal of Cleaner Production.* 15: 1441-1450.
- [33] **Suesat, J.,** 2008: The Influence of NaCl concentration on the build-up properties and aggregation of reactive dyes. *Kasetsart Journal: National Science.* 42: 558-568.
- [34] **Burkinshaw, S.M., Mignanelli, M., Froehling, P.E. and Bide, M.J.,** 2000: The use of dendrimers to modify the dyeing behaviour of reactive dyes on cotton. *Dyes and Pigments.* 47: 259-267.
- [35] **Bae, S.H., H. Motomura H. ve Morita Z.,** 1997: Diffusion/adsorption behaviour of reactive dyes in cellulose. *Dyes and Pigments.* 34(4): 321-340.
- [36] **Hamlin, J.D., Phillips, D.A.S. ve Whiting, A.,** 1999: UV/Visible spectroscopic studies of the effects of common salt and urea upon reactive dye solutions. *Dyes and Pigments.* 41: 137-142.
- [37] **Yeung, K.W. ve Shang, S.M.,** 1999: The influence of metal ions on the aggregation and hydrophobicity of dyes in solution. *J. S. D. C.* 115: 228-232.
- [38] **Biolchi, F., Kawabata, A. ve Taylor, J.A.,** 2006: Effect of sulphonation level upon the fixation and build-up properties of reactive dyes. *Color. Technol.* 122: 153-156.
- [39] **Bae, S.H., Motomura H. ve Morita Z.,** 1998: Effect of anionic groups in cellulose on the adsorption of reactive dyes on cellulose. *Dyes and Pigments.* 36(1): 66-71.
- [40] **Boles, M.A.,** 1994: *Thermodynamics, An Engineering Approach.* Second Edition. McGraw Hill Press, New York, USA.
- [41] **LaQue, F.L. ve Greene, N.D.,** 1984: *Basics of Corrosion. An Introduction.* NACE Publication.
- [42] **Çakır, A.,** 1991: *Metalik Korozyon İlkeleri ve Kontrolü.* TMMOB Makine Mühendisleri Odası. İstanbul, Türkiye.
- [43] **Yılmaz, A.,** 2003: *Degradation and failure susceptibility of carbon steels in simulated Yucca Mountain nuclear repository environments.* Doktora Tezi. University of Nevada. Reno, USA.
- [44] **McQuarrie, C.H., McQuarrie, D.A. ve Rock, P.A.** 1991. *General Chemistry,* Third Edition. Freeman Press. New York, USA.
- [45] **Uhlig, H.H.,** 1971: *Corrosion and Corrosion Control.* Wiley Press. New York, USA.
- [46] **Morris, P.E.,** 1977: *New Electrochemical Techniques for High Temperature Aqueous Environments, Electrochemical Techniques for Corrosion.* NACE Publication. s: 66-72. Texas, USA.
- [47] **Pourbaix, M.,** 1974: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.* NACE Publication. Houston, USA.
- [48] **Glasstone, S.,** 1965: *Principles of Electrochemistry.* Elsevier Press. s: 440-450. New York, USA.

- [49] **Kortim, G.**, 1965: Treatise on Electrochemistry. Elsevier Press. s: 448. New York, USA.
- [50] **De Renzo, D.J. ve Mellan, I.**, 1985: Corrosion Resistant Materials Handbook. 4th Edition. William Andrew Publishing/Noyes.
- [51] **Michler, T., Lee, Y. Gangloff, R.P. ve Naumann, J.**, 2009: Influence of macro segregation on hydrogen environment embrittlement of SUS 316L stainless steel. International Journal of Hydrogen Energy. 34: 3201.
- [52] **Fekry, A.M. ve Mohamed, R.R.**, 2010: Acetyl thiourea chitosan as an ecofriendly inhibitor for mild steel in sulfuric acid medium. Electrochimica Acta. 55: 1933.
- [53] **Fekry, A.M. ve Ameer, M.A.**, 2010: Corrosion inhibition of mild steel in acidic media using newly synthesized heterocyclic organic molecules. International Journal of Hydrogen Energy. 34: 7641.
- [54] **Lunarska, E. ve Chernyayeva, O.**, 2006: Effect of corrosion inhibitors on hydrogen uptake by Al from NaOH solution. International Journal of Hydrogen Energy. 31: 285.
- [55] **Ameer, M.A. ve Fekry, A.M.**, 2010: Inhibition effect of newly synthesized heterocyclic organic molecules on corrosion of steel in alkaline medium containing chloride. International Journal of Hydrogen Energy. 35: 11387.
- [56] **Munoz, L.D., Bergel A., Fe'ron, D. ve Basse'guy, R.**, 2010: Hydrogen production by electrolysis of a phosphate solution on a stainless steel cathode. International Journal of Hydrogen Energy 35: 8561.
- [57] **Jones, D.A.**, 1996: Principles and Prevention of Corrosion. Second Edition. Prentice Hall. New Jersey, USA.
- [58] **Okado, T. ve Hallide, O.**, 1984: Nuclei Theory of Pit Initiation in Passive Metals. Journal of Electrochemical Society. 131(2): 241-246.
- [59] **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.
- [60] **Wallwork, G.R. ve Harris, B.**, 1974: Localized Corrosion in Mild Steel. NACE Publication. s: 292-304.
- [61] **Curley-Fiorino, M.E. ve Schmid, G.M.**, 1980: Corrosion Science. 20: 313.
- [62] **Leckie, H.P. ve Uhlig, H.H.**, 1966: Journal of Electrochemical Society. 1: 262.
- [63] **Man, H.C. ve Gabe D. R.**, 1981: Corrosion Science. 21: 713.
- [64] **Szklarska-Smialowska, Z.**, 1986: Pitting Corrosion of Metals. NACE Publication. 359. Houston, USA.
- [65] **Gerald, S.**, 1997: Frankel The Fontana Corrosion Center. The Ohio State University Columbus, USA.
- [66] **Leckie, H.P. ve Uhlig, H.H.**, 1966: Journal of Electrochemical Society. 1262.
- [67] **Szklarska-Smialowska, Z.**, 1986: The Pitting Corrosion of Metals. 1st Edition. NACE Publication. Houston, USA.

- [68] **Ernst, P., Moayed, M.H., Laycock, N.J. ve Newman, R.C.,** 1997: Corrosion Science. 39: 1133
- [69] **Flick, E.W.,** 1987: Corrosion Inhibitors. Noyes. New Jersey, USA.
- [70] **Santos, J.R., Mattoso, L.H.C. ve Motheo, A.J.,** 1998: Electrochim. Acta 43. 309.
- [71] **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.
- [72] **Thomas, J.G.N., Nurse, T.J. ve Walker, R.,** 1970: Br. Corrosion Journal. 5: 87.
- [73] **Jelinek, J. ve Newfeld, P.,** 1980: Corrosion Science. 20: 489.
- [74] **Fujita, N., Matsuura, C. ve Ishigure, K.,** 1989: Corrosion 45. 901.
- [75] **Chen. J.R., Chao H. Y.,** 1991. Surface Science. 247: 352.
- [76] **Galvele, J.R.,** 1976: Journal of Electrochemical Society. 123, 464.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Şeyda KARADİREK
Doğum Yeri ve Tarihi : Trabzon-22.05.1988
Adres : Yalova Üniversitesi Kimya ve Süreç
Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans : Yalova Üniversitesi
(2011-2012) Fenbilimleri Enstitüsü Kimya ve Süreç
Mühendisliği Bölümü
Lisans : Anadolu Üniversitesi
(2006-2011) Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya
Mühendisliği Bölümü