

KALAY ELEKTROTTA ORGANİK ASİTLERİN
KOROZYON ETKİSİ

Arzu Yedigün

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalı'nda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd.Doç.Dr.Gözen Bereket

Ocak 1990

Arzu Yedigün'ün YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Kalay Elektrotta Organik Asitlerin Korozyon Etkisi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

8.2.1990

Üye : Yrd. Doç. Dr. Özgen Bereket

Üye : Prof. Dr. Cemal BÖREKİR

Üye : Prof. Dr. M. Tuncel

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..14..ŞUBAT..1990... gün ve 233/4 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem KAYA
Enstitü Müdürü

ÖZET

Sitrik asit, malik asit ve glutamik asit içerisinde pH 2 ve pH 6 da 10^{-1} M- 10^{-4} M derişim aralığında kalayın korozyon davranışları incelenmiştir. Korozyon potansiyelleri sitrik asit, malik asit derişimleri arttıkça hem pH 2 hem de pH 6 da negatif değere kaydığı ve korozyon hızının arttığı bulunmuştur. Glutamik asit içerisinde pH 6 da korozyon potansiyellerinin, derişimin artması ile anodik değerlere kayması yüzey filminin oluşumu ile açıklanmıştır. Glutamik asit derişimi ile korozyon hızları arasında pH 2 de düzenli bir derişim gözlenmemiştir.

Kalayın bu asit çözeltilerindeki korozyon hızı sitrik asit > malik asit > glutamik asit sırasını izlediği bulunmuştur.

Asit çözeltilerine, nitrat veya nitrit ilavesi kalayın korozyon hızını artırmaktadır. Ancak nitratın ve nitritin korozyon artırma etkisi pH 2 de daha belirgindir. Ayrıca nitritin korozyon artırma etkisinin nitrattan daha fazla olduğu gözlenmiştir.

SUMMARY

Corrosion behaviour of tin in citric acid, malic acid and glutamic acid at pH 2 and pH 6 in the concentration range of 10^{-1} M- 10^{-4} M was investigated. Corrosion potentials were shifted to more negative values with the increasing of citric acid and malic acid concentrations and corrosion rates were increased both at pH 2 and pH 6. Corrosion potentials in glutamic acid at pH 6 were shifted to noble values with increasing of concentration was attributed to the film formation. But no regular change between glutamic acid concentration and corrosion rate was observed at pH 2.

Corrosion rate of tin in these solutions was found to be as follows citric acid > malic acid > glutamic acid.

Addition of nitrate or nitrite to acids increased the corrosion rate of tin. But accelerating effect of nitrate and nitrite was pronounced at pH 2. Also accelerating effect of nitrite was found to be greater than nitrate.

TEŞEKKÜR

Kalay elektrotta organik asitlerin korozyon etkisi konusundaki bu deneysel çalışma, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde, Yrd.Doç.Dr.Gözen BEREKET'in danışmanlığında yürütülmüştür.

Çalışmamda, değerli vakitlerini ayırıp, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendiren Danışman Hocam, Yrd.Doç.Dr.Gözen BEREKET'e minnet ve şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarda laboratuvar olanaklarından yararlanmamı sağlayan Sayın, Prof.Dr.Muzaffer TUNÇEL'e ve Bölüm Başkanımız Prof.Dr.Cemil ÖĞRETİR'e teşekkürü bir borç bilirim.

Teorik çalışmalarda bilgilerinden faydalandığım Doç.Dr.Abbas AKSÜT'e teşekkür ederim.

Arzu YEDİGÜN

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1. Kalay için potansiyel pH çizgesi	14
Şekil 3.2. Asitli ortamda korozyona uğrayan bir metal için E-log i eğrileri	18
Şekil 5.1. Asitli ortamda korozyona uğrayan bir metal için E-log i eğrileri	27
Şekil 5.2. Tafel Ekstrapolasyonu gösteren bir metalin katodik polarizasyon eğrisi	28
Şekil 5.3. Çizgisel polarizasyon eğrisi	30
Şekil 6.1. PRG 5'in akım şeması	31
Şekil 6.2. Korozyon hücresi	33
Şekil 8.1. pH 6 da 10^{-1} M sitrik asit içerisindeki kalay elektrodun katodik polarizasyon eğrisi	51
Şekil 8.2. pH 6 da 10^{-1} M sitrik asit içerisindeki kalay elektrodun -900 mV'da 5 dakika bekletildikten sonra katodik polarizasyon eğrisi	52
Şekil 8.3. pH 6 da 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında sitrik asit içerisinde elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.....	53
Şekil 8.4. pH 6 da 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında malik asit içerisinde elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	54

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

	<u>Sayfa</u>
Şekil 8.5. pH 6 da 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında glutamik asit içerisinde elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	55
Şekil 8.6. pH 2 de 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında sitrik asit içerisinde elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	56
Şekil 8.7. pH 2 de 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında malik asit içerisinde elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	57
Şekil 8.8. pH 2 de 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında glutamik asit içerisinde elde edilen katodik polarizasyon eğrileri	58
Şekil 8.9. pH 6 da 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_3^- içeren sitrik asit içerisinde elde edilen $\Delta E-I$ eğrileri	59
Şekil 8.10. pH 6 da 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_3^- içeren malik asit içerisinde elde edilen $\Delta E-I$ eğrileri	60
Şekil 8.11. pH 6 da 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_3^- içeren glutamik asit içerisinde elde edilen $\Delta E-I$ eğrileri	61
Şekil 8.12. pH 2 de 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_3^- içeren sitrik asit içerisinde elde edilen $\Delta E-I$ eğrileri	62
Şekil 8.13. pH 2 de 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_3^- içeren malik asit içerisinde elde edilen $\Delta E-I$ eğrileri	63

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

	<u>Sayfa</u>
Şekil 8.14. pH 2 de 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_3^- içeren glutamik asit içerisinde elde edilen $\Delta E-I$ eğrileri	64
Şekil 8.15. pH 6 da 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_2^- içeren sitrik asit içerisinde elde edilen $\Delta E-I$ eğrileri	65
Şekil 8.16. pH 6 da 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_2^- içeren malik asit içerisinde elde edilen $\Delta E-I$ eğrileri	66
Şekil 8.17. pH 6 da 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_2^- içeren glutamik asit içerisinde elde edilen $\Delta E-I$ eğrileri	67
Şekil 8.18. pH 2 de 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_2^- içeren sitrik asit içerisinde elde edilen $\Delta E-I$ eğrileri	68
Şekil 8.19. pH 2 de 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_2^- içeren malik asit içerisinde elde edilen $\Delta E-I$ eğrileri	69
Şekil 8.20. pH 2 de 10^{-1} M- 10^{-2} M aralığında 10^{-3} M NO_2^- glutamik asit içerisinde elde edilen $\Delta E-I$ eğrileri	70
Şekil 8.21. pH 2 ve pH 6 da sitrik asit için korozyon potansiyellerinin, asit derişimleri ile değişimi	71

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

	<u>Sayfa</u>
Şekil 8.22. pH 2 ve pH 6 da malik asit için korozyon potansiyellerinin asit derişimleri ile değişimi	72
Şekil 8.23. pH 2 ve pH 6 da glutamik asit için korozyon potansiyellerinin, asit derişimleri ile değişimi	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 8.1. Sitrik asit, malik asit ve glutamik asit içerisinde pH 6 da kalayın korozyon potansiyeli ve korozyon akımı	45
Çizelge 8.2. Sitrik asit, malik asit ve glutamik asit içerisinde pH 2 de kalayın korozyon potansiyeli ve korozyon akımı .	46
Çizelge 8.3. 10^{-3} M NaNO_3 içeren sitrik asit, malik asit ve glutamik asit içerisinde pH 6 da kalayın korozyon potansiyeli ve korozyon akımı	47
Çizelge 8.4. 10^{-3} M NaNO_3 içeren sitrik asit, malik asit ve glutamik asit içerisinde pH 2 de kalayın korozyon potansiyeli ve korozyon akımı	48
Çizelge 8.5. 10^{-3} M KNO_2 içeren sitrik asit, malik asit ve glutamik asit içerisinde pH 6 da kalayın korozyon potansiyeli ve korozyon akımı	49
Çizelge 8.6. 10^{-3} M KNO_2 içeren sitrik asit, malik asit ve glutamik asit içerisinde pH 2 de kalayın korozyon potansiyeli ve korozyon akımı	50

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	ii
SUMMARY	iii
TEŞEKKÜR	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı	1
2. BU KONUDA YAPILAN ÇALIŞMALAR	4
3. KOROZYON	11
3.1. Elektrokimyasal Korozyon	12
3.2. Korozyon ve Elektrokimyasal Kinetik	15
4. KOROZYON HIZININ ÖLÇÜLMESİ VE ÖLÇME YÖNTEMLERİ ..	22
4.1. Korozyon Hasarlarının Göz veya Mikroskopla Araştırmak	22
4.2. Kimyasal Analiz Yöntemleri ile Korozyon Testleri	23
4.3. Kalınlık Ölçümü Yöntemleri	23

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.4. Elektriksel Yöntemler	24
4.4.1. Direnç ölçümü	24
4.5. Elektrokimyasal Yöntemler	25
4.5.1. Galvanostatik yöntem	25
4.5.2. Potansiyostatik yöntem	26
4.5.3. Potansiyodinamik yöntem	26
5. KOROZYON HIZININ HESAPLANMASI	27
5.1. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi	27
5.2. Katodik Polarizasyon Eğrisinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi	28
5.3. Polarizasyon Direnci Yöntemi	29
6. DENEL BÖLÜM	31
6.1. Kullanılan Maddeler	31
6.2. Kullanılan Aygıtlar	32
6.3. Deney Ortamların Saptanması	33
6.4. Deney Elektrotlarının Hazırlanması	34
7. DENEYSEL ÇALIŞMA	35
8. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	37
KAYNAKLAR DİZİNİ	74

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı

Konserve kutularında çelik veya demir, kalay ile kaplanmıştır. Kalay kaplı konserve kutularında, kalayın çeliği koruması genelde kalayın kurban edilmesi şeklindedir. Elektrokimyasal serideki konumunda, kalayın demire karşı katot olarak davrandığını göstermesine rağmen, yiyecek ürünlerinin çözeltisiyle kalay kaplamanın teması durumunda kalay anot olarak davranabilir. Bu durumda koruyucu kalay kaplama korozyona uğrayarak, oluşan kırık ve deliklerden ana metal açığa çıkmakta ve katot olarak davranmaktadır (Hoar, 1934; Kohman, Sanborn, 1928; Lueck, Blair, 1918; Mantell, King, 1927; Mantell, Lincoln, 1926). Yani kalayın çeliği koruyabilmesi için çeliğe karşı anodik olması istenir. Bu durum ise bir çok konserve yiyeceklerde havasız ortamlarda gözlenmektedir (Kamm, Willey, 1961; Lueck, Blair, 1926; Kohman, Sanborn, 1928).

Kalay, hidrojen aşırı gerilimi yüksek olan soy bir metal olduğundan havası alınmış inorganik asit çözeltilerinde korozyona uğramaz. Ancak organik asit çözeltilerinde, organik asitlerin kompleks yapma yeteneğine bağlı olarak korozyona uğrar. Çelik, kalay ile kaplandığı zaman korozif ortamın bileşimine göre çeliğe karşı anot veya katot olarak davranabilir. Bu ise Sn^{+2} iyonlarının organik asit iyonları ile değişen kuvvetteki kompleksleşme yeteneğine bağlıdır (Kohman, Sanborn, 1928; Hoar, 1934).

Konservelerin içerdığı çözünen kalay miktarı da önemlidir. Dünya Sağlık Teşkilatına göre günlük maksimum sınır olabilecek kalay miktarı vücut ağırlığının kilogramı başına 2 miligramdır. Yiyeceklerdeki 200 mg/kg'dan fazla miktardaki kalay akut gastrite neden olmaktadır (World Health Organization, 1982). Kalay, yiyeceklerde genel olarak 4 mg/kg'dan daha az miktarda bulunmaktadır (Schroder, et.al., 1964). Ancak konserve halindeki yiyeceklere SnCl_2 şeklinde koruyucu katkı maddesi olarak katılmaktadır. Bu şekilde ilave edilen kalay miktarı 20 mg/kg civarındadır (Fed. Regist, 1982; Fed. Regist 1968). Korozyon nedeniyle kalay kaplı konserve kutularının 10-100 mg/kg arasında kalay ile kirlendiği bulunmuştur (Debost and Cheftel, 1979). Bu nedenle çeliği koruma amacıyla da olsa, kalayın belirli bir miktarın üzerinde çözünmemesi gerekmektedir.

Asidik çözeltilerde, organik asitler Sn^{+2} iyonunu kolayca bağlayabilir ve asidik çözeltilerde kararlı kompleks oluştururlar (Smith, 1965). pH 2-4 aralığında korozyon mekanizması Sn^{+2} iyonunun organik asit anyonları ile oluşturduğu komplekse bağlı olup korozyon hızını anodik olay kontrol etmektedir (Gouda, et.al., 1981). Ayrıca havası alınmış asidik çözeltilerde kalayın korozyon hızına $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ katodik reaksiyon ile etki etmektedir ve bazı etmenlerle polarize olmasına bağlıdır. Bu etmenler ise; ortamda çözülmüş oksijen bulunması, nitrit gibi oksitleyici maddelerin varolması, kalayda metalik safsızlıkların olması, kalayın hidrojen aşırı gerilimi daha büyük olan metal ile temas

etmesi, doymamış organik bileşikleri gibi hidrojen alıcısı bulunmasıdır (Kamm, Willey, 1961; Koehler, 1956). pH 6 da kalay ile organik asit kompleksi hidroliz olabilmekte ve film oluşturarak yüzeyi korozyondan nispeten koruyabilmektedir (Shrier, 1977).

Konserve domates salçası kutularının korozyonundan sitrik asit, glutamik asit, piroglutamik asit ve malik asit gibi organik asitlerin sorumlu olduğu gözlenmiştir (Takeuchi and Tomiyo, 1978).

Azotlu gübre kullanılarak yetiştirilen bazı sebzelerin nitrat biriktirdiği ve bu sebzelerden yapılan konserve türlerinden korozyon hızının arttığı bulunmuştur (Farrow, et.al., 1971).

Nitrit, yiyeceklere koruyucu katkı maddesi olarak katılmaktadır. Nitritin katılmasında maksimum sınır 10^{-3} M dır (Board, Holland, 1969; Sherlock, Britton, 1973).

Model çözeltiler kullanılarak, nitratın kalayın korozyon hızını arttırdığı çözelti analizi ile incelenmiştir (Yaron and Semel, 1976). Ancak organik asitler içerisinde kalayın korozyon hızının elektrokimyasal yöntemlerle araştırılması çalışmalarına rastlanmamıştır.

Bu bilgiler ışığında kalay elektrodun sitrik asit, malik asit, glutamik asit içerisinde pH 2 ve pH 6'da korozyon davranışının incelenmesi ile bu çözeltilere önce nitrit sonra nitrat ilavesiyle kalayın korozyon davranışına etkilerini araştırmak önemli olacaktır.

2. BU KONUDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

Kalay metalinin, organik asit çözeltilerinde, bazik çözeltilerde ve ayrıca bu çözeltilere nitrat, nitrit ve kalay iyonlarının ilave edilmesi halinde korozyon davranışları ile ilgili bir çok çalışma yapılmıştır.

Bu çalışmalarla ilgili bazı örnekler aşağıda verilmiştir.

Farrow, Lao and Kim (1970), konserve kutularında kalay çözünme reaksiyonunun hangi pH aralığında, hangi nitrat derişiminde arttığını ortaya koymak için çözelti analizi yöntemiyle bir çalışma yapmışlardır.

Sitrat tamponunda pH 3, 4, 5, 6, 7 de ve nitrat derişimi 50, 125 ve 250 ppm arasında değişen çözeltiler içeren konserve kutuları dört ay bekletildikten sonra Sn^{+2} derişimini tayin etmişlerdir. pH 6 ve pH 7'de nitratın ancak yüksek derişimlerde kalayın korozyonunu artırdığını, düşük derişimlerde önemli ölçüde artırmadığını gözlemişlerdir. pH 5'de nitratın korozyon artırıcı etkisinin önem kazandığı pH 5'den küçük değerlerde ise nitratın korozyon artırıcı etkisinin çok hızlı olduğunu bulmuşlardır.

Çözeltiler nitrat derişimi cinsinden analiz edildiğinde düşük pH değerlerinde nitrat derişiminin az olduğu yani nitratın bozunduğunu gözlemişlerdir. Nitrat derişimi azalırken indirgenme ürünü olan amonyağın ise miktarının fazla olduğu, yüksek pH değerlerinde ise amonyak miktarının az olduğunu bulmuşlardır.

Bu deneysel sonuçlardan pH 4-5 arasında olan asidik konserve ürünleri örneğin domates salçasında çok düşük derişimlerdeki nitratın aşırı miktarda kalay çözünmesine neden olduğu pH 4'de 50 ppm'lik nitratın iki ay sonra konserve kutularındaki kalayın % 50'sini uzaklaştırdığı, 125 ppm'lik nitratın ise pH 4'de iki ay sonunda tüm kalayın çözündüğünü bulmuşlardır.

1965 yılında Floradel'deki domateslerin hiç nitrat biriktirmediği ve bu domateslerden yapılan salçalarda iki yıl bekleme sonunda kalayın % 15'inin çözündüğü gözlenmiştir. 1966 yılında Floradel'deki domates ürününün ise 50-80 ppm arasında nitrat biriktirdiğini ve bu domateslerden yapılan salçaların konserve kutusundaki kalayın % 70'inin çözündüğü gözlenmiştir. Burada nitrat birikiminin, bitkilere uygulanan azotlu gübrelere kaynaklandığı, salçalardaki nitratın altı ay sonunda tükendiği ve kalay çözünme hızının dengelendiği gözlenmiştir. Nitrat tükenmesi ile kalay çözünmesi arasındaki uygunluk % 5 mertebesinde bulunmuştur. Bu konserveelerde onsekiz ay sonunda kalayın % 70'i çözündüğünden, kalay çözünmesi büyük bir sorun oluşturmaktaydı. Bu nedenle 1966 yılında domates ürünlerine azot gübresi uygulanmayan domateslerden elde edilen salçalarda inceleme yapılmış ve kalay çözünmesi gözlenmemiştir (Farrow, Johnson, Gould and Charbonneau, 1971).

Elektrokimyasal serideki konumunda kalayın demire karşı katot olarak davranması beklenmesine rağmen, nasıl anot olarak davrandığının açıklaması Gruenwedel and Hao (1973) tarafından düşünülmüş, bu amaçla protein bakımından zengin

konservelerde kalayın demire karşı anot olarak davranışını açıklamak için, amino asitlerden sistin ve fenisilamin ile bir çalışma yapmışlardır. Sistin ve fenisilaminin Sn^{+2} ve Fe^{+2} ile oluşturdukları kelatların kararlılığının incelenmesi gerekli görülmüştür. Bunun için Sn^{+2} ve Fe^{+2} 'nin sistin ile oluşturduğu kompleksleri potansiyometrik titrasyon ile incelemeye çalışmışlardır. Bu çalışma sonunda Sn^{+2} 'nin sistin ve fenisilamin tarafından Fe^{+2} 'ye göre daha kararlı bir şekilde bağlandığı ve ayrıca bu bağlanmanın özellikle düşük pH değerlerinde daha fazla olduğunu gözlemişlerdir. Kalayın anot olarak davranmasını Sn^{+2} 'nin daha kararlı kompleks oluşturmasına bağlamışlardır.

Yaron and Semel (1976), meyve sularında bulunan organik asitlerin, pH 3,5'da, nitrat varlığında kalayın korozyonunu nasıl etkilediğini bulmak üzere bir çalışma yapmışlardır. Bu amaçla sitrik asit, malik asit ile sitrik asit, malik asit, okzalik asitten oluşmuş asit karışımının % 1 derişimlerinde ve pH 3,5'da sırasıyla 50, 125 ve 250 ppm'lik nitrat içeren model çözeltilerde kalayın çözünmesini incelemişlerdir. Bir aylık bekletme süresi içinde kalayın çözünmesi oldukça hızlı, daha sonra ise kalay çözünmesi yavaş olarak gözlenmiştir. Sitrik asit ve malik asitin korozyon hızı yaklaşık aynı iken, asit karışımlarındaki korozyon hızının daha fazla olduğunu görmüşlerdir. Konserve kutularında, nitrat derişimindeki beklenen azalma kalay çözünme hızına eşdeğer olduğu, nitrat derişimi artıkça başlangıçtaki kalay çözünme hızının arttığını gözlemişlerdir. Korozyon

hızının tayin edildiği model çözeltilere % 15'lik sakkaroz ilavesi malik asit ve sitrik asit içerisindeki kalay çözünme hızına pek etki etmediğini ancak asit karışımlarındaki kalay çözünme hızını düşürdüğünü gözlemişlerdir. Model çözeltilere % 15'lik sakkarozun yanında % 1'lik askorbik asit ilave edildiği zaman sitrik asitteki korozyon hızını değiştirmedeği ancak malik asit ile asit karışımında korozyon hızını düşürdüğünü görmüşlerdir.

Alkali çözeltilerde kalayın korozyonuna katkı maddelerinin etkisi, galvanik eşleme ve ağırlık azalması yöntemiyle incelenmesi Costa and Cullere (1976), tarafından yapılmıştır.

Ağırlık azalması ve galvanik eşleme deneylerinden hidroksit derişimi artıkça, kalay çözünme hızının azaldığını gözlemişlerdir. Korozyon hızını hidrojen iyonu indirgenmesi denetlediği için hidroksit derişimi artıkça korozyon hızının azaldığı şeklinde açıklamışlardır. 0,1 M NaOH içerisinde 0,001 M kromatın korozyonu düşürdüğü, kromat derişimi artıkça korozyon hızının azaldığı, 0,1 M kromat derişiminde korozyon hızının minimum olduğu ve kromat derişimi daha da artırıldığında korozyon hızının arttığını bulmuşlardır. 10 M NaOH çözeltilerinde kromat ilavesinin, korozyon hızının artmasına neden olduğunu gözlemişlerdir. Bunu ise aşırı bazik ortamda yüzeyi kapatan kromhidroksitin çözünüp kromit oluşması ile açıklamışlardır.

Nitrit ilavesinin ise korozyonun katodik olarak kontrol etmesini değiştirmediği, 0,1 M NaOH içinde korozyonu artırdığını, 1 M NaOH içinde daha belirgin artırdığını saptamışlardır. 10 M NaOH içerisinde 0,001 M ve 0,01 M nitrit korozyon hızını azaltırken, yüksek nitrit derişimlerinde korozyon hızının gözlenebilir lde arttığını bulmuşlardır.

Klorürün tüm derişimleri 0,1 M NaOH içerisinde korozyon hızını artırdığı, 1 M NaOH içerisinde ise korozyon hızına pek etkisi olmadığını gözlemişlerdir.

Gouda, Rızkalla, Wahab and Ibrahim (1981), kalayın korozyon davranışını pH'sı 2-6 ve derişimi 10^{-1} M- 10^{-5} M aralığında olan okzalik asit, sitrik asit ve tartarik asit içerisinde araştırmışlardır.

Saf kalay elektrodun, havasız ortamda pH'sı 2, 3, 4, 5, 6 ve derişimi 10^{-1} M- 10^{-5} M aralığında olan okzalik, tartarik ve sitrik asit zelteleri içerisinde korozyon potansiyelini zamanın fonksiyonu olarak incelemişlerdir. Tüm organik asitlerde pH 2-4 aralığında potansiyel zaman değişiminin benzer olduğu fakat pH'nın 4 den büyük olduğu durumda potansiyel zaman değerlerinin daha farklı olduğunu bulmuşlardır. pH'nın 4 den kk değerlerinde asit derişimi artıkça korozyon potansiyelinin başlangıç değerinden daha negatif değere kayarken korozyon hızının arttığını, pH 5 ve pH 6'da çok seyreltik asit derişiminde bile potansiyelin zamanla daha pozitif değere kayarken korozyon hızının pH 2-4 aralığındakine göre azaldığını gözlemişlerdir.

Tüm organik asit çözeltilerinin pH 2, 3, 4 olduğu durumda korozyon potansiyelinin asit derişiminin logaritması ile doğrusal değiştiiğini bu doğruların eğimlerinin hemen hemen aynı olduğunu gözlemişlerdir. pH 5 ve pH 6'da korozyon potansiyelinin asit derişiminin logaritması ile yine doğrusal olduğunu ancak bu doğruların eğiminin diğer pH'daki doğruların eğiminden farklı olduğunu bulmuşlardır. Korozyon potansiyelinin organik asit derişimiyle doğrusal değişmesine rağmen pH 2-4 aralığında mekanizmanın aynı fakat pH 5 ve pH 6'da mekanizmanın farklı olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Bu üç asit için korozyon hızlarının oksalik asit > sitrik asit > tartarik asit sırasını izlediğini bulmuşlardır.

Sitrik asit içerisinde antimonun ve nitritin kalayın korozyonunu artırıcı etkisi Leidheiser, Rauch, Ibrahim and Granata (1982) tarafından incelenmiştir.

Değişik miktarda antimon içeren 0,33 M sitrik asit içerisinde, kalay elektrotta elde edilen katodik polarizasyon eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonundan bulunan korozyon hızları antimon miktarı ile çizgisel değiştiiğini gözlemişlerdir.

0,33 M sitrik asit çözeltilisine değişik miktarda nitrit ilave edilen çözeltilerde katodik polarizasyonla korozyon hızlarını bulmuş ve korozyon potansiyeli ile korozyon hızlarının logaritmasının çizgisel değiştiğini gözlemişlerdir. Aynı şekilde korozyon potansiyellerinin, nitrit derişiminin logaritması ile de çizgisel değiştiğini gözlemişlerdir.

Davis and Breedlove (1983), kalay kaplı konserve kutularındaki fumarik asit, süksinik asit, malik asit, sitrik asit, laktik asit ve asetik asit çözeltileri ile bu asitlerin nitrat içeren çözeltilerinin oluşturduğu çukur korozyonunun elektron mikroskopu ile gözlenmesine dayanan bir çalışma yapmışlardır.

Asit karışımlarının çukur korozyon oluşturması tek tek asitlerin çukur oluşturmasından daha az olduğunu saptamışlardır.

Süksinik asidin derişiminin iki katı artırılması 12 aylık bekletme sürelerinden sonra kalay kaplı konserve kutularında çukur korozyonunun azalmasına yol açtığını ancak laktik asitte derişimin iki katı artırılması aynı bekletme süresi sonunda çukur korozyonunun artmasına yol açtığını gözlemişlerdir. Laktik asit çözeltilerinin nitrat içermesi durumunda da çukur korozyonunun arttığını bulmuşlardır.

Sitrik asit çözeltilerinde derişimin iki kat artırılması aynı şekilde çukur korozyonunu artırdığı, nitrat içeren sitrik asit çözeltilerinde ise çukur korozyonunu daha da artırdığını gözlemişlerdir.

Asetik asit çözeltilerinde, asetik asit derişimini arttırmanın aynı şekilde çukur korozyonunu arttırdığını, fumarik asit ve malik asitte de etkinin aynı olduğunu, yalnızca süksinik asidin etkisinin farklı olduğunu bulmuşlardır.

Yeşil fasulye konservelerinin ömrünün sınırlı olmasında taneler arası korozyonun sorumlu olduğu bulgusundan yola çıkan Hardy and Davis (1987), yeşil fasulye konservesinde bulunan fumarik asit, asetik asit, malik asit ve poligalakturonik asit çözeltileri pH 5 ve pH 6 olan ve 100 ppm'lik nitrat içeren çözeltiler hazırlayarak korozyon hızlarını çözeltili analizi yöntemi ile saptamaya çalışmışlardır.

Bu asitler içinde poligalakturonik asidin en korozif asit olduğunu gözlemişlerdir. Fumarik asit ile asetik asidin korozyona neden olmadığı, asetik asidin ancak % 40 derişimde ve 1 yıllık bekletme sonucunda korozyona neden olduğunu bulmuşlardır. Malik asit, laktik asit ve asetik asidin pH 6'da ve oda sıcaklığında korozyona neden olmadığını saptamışlardır.

3. KOROZYON

Korozyon, metal ve alaşımlarının çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları sonucu bozunmaları olarak tanımlanır.

Korozyonun asıl nedeni, metallerin metal halinde kararlı olmayışlarındanadır. Metaller termodinamik yasalara uyarak doğadaki en kararlı bileşiklerine diğer bir değişle kendi doğal hallerine dönüşme eğilimi gösterirler, yani korozyona uğrarlar (Üneri, 1978, 1979, 1981; Doruk 1982).

3.1. Elektrokimyasal Korozyon

Sulu çözeltilerdeki korozyonların incelenmesinde sadece kimyasal termodinamiğin uygulanması yeterli değildir. Çünkü sulu çözeltilerde yürüyen tepkimeler, yalnızca kimyasal tepkimeler olmayıp, aynı zamanda elektrokimyasal tepkimelerdir.

Bir metal, elektrolit bir çözeltiliye daldırıldığı zaman metal-çözelti ara yüzeyinde cereyan eden elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu korozyona uğrar.

Elektriksel ara yüzeyin bulunduğu iki faz arasında bir potansiyel farkı vardır. Elektrokimyasal reaksiyonlar, ara yüzeyin iki fazı arasındaki elektriksel potansiyel farkının etkisi ile bir taraftan diğer tarafa yük transferi şeklindedir.

Bir metal, elektrolit bir çözeltiliye daldırıldığı anda yüksüzdür. Yani metalle elektrolit arasındaki potansiyel farkı ve elektriksel alan sıfırdır. Bu durum ara yüzeyin elektrokimyasal olarak dengede olduğunu göstermez. Bir süre sonra metal yüzeyinde denge potansiyeli oluşur. Bu potansiyel tersinir bir referans elektrot aracılığıyla

ölçülebilir. Bu aynı zamanda korozyon potansiyelidir (Üneri, 1981; Berthold, 1982; Wranglen, 1985).

Genel olarak çözünme potansiyelleri hidrojenin çözünme potansiyelinden küçük olan metaller sulu çözeltilerde hidrojen çıkışı ile çözünürler.

Metalin çözünme potansiyeli hidrojenden ne denli küçükse korozyon da o denli büyük olur. Bunlara örnek olarak kurşun, kalay, nikel, kobalt, talyum, kadmiyum, demir, krom, çinko, manganez, alüminyum, sodyum, seryum, potasyum, stronsiyum, berilyum ve lityum verilebilir.

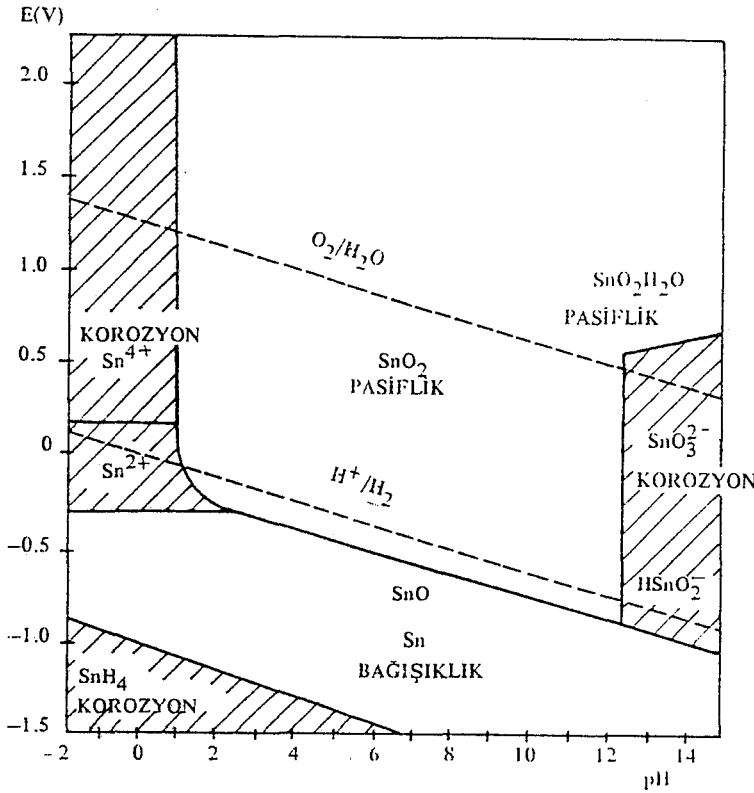
Çözünme potansiyelleri hidrojenin çözünme potansiyellerinden büyük ve oksijenin çözünme potansiyellerinden küçük olan metaller hidrojen çıkışı ile korozyona uğramazlar fakat oksijen içeren çözeltiler içinde korozyona uğrayabilirler. Bu metaller antimon, bizmut, bakır ve gümüştür.

Çözünme potansiyeli oksijenin çözünme potansiyelinden büyük olan metaller, örneğin altın, genel olarak sulu çözeltilerde korozyona uğramazlar.

Bununla beraber çözünme potansiyeline göre korozyona uğraması gereken metalin hemen hemen korozyona uğramadığı ve tersine korozyona uğramaması beklenen metalin korozyona uğradığı görülebilir.

Böyle karışık olayları incelemek için en uygun yol diyagram yöntemleridir. Böyle bir diyagram yöntemi ile, elektrot potansiyellerini ordinatta, ortamın pH'ını, apsiste göstererek çizilir. Bu diyagramlara Pourbaix diyagramları

denir (Pourbaix, 1960). Pourbaix diyagramlarında elektro-kimyasal termodinamikten yararlanılmaktadır. Kimyasal termodinamik hesaplarında kullanılan basınç (p) ve derişime (c), ek olarak elektrot potansiyeli (e) veya elektromotor kuvvetten (E) yararlanılmaktadır. Bu çizgelerde söz konusu korozyon olayında ortamın pH'ı elektrot potansiyellerine karşı çizelgelere geçilmiştir. Şekil 3.1.'de kalay için potansiyel-pH çizgesi verilmiştir.



Şekil 3.1. Kalay için potansiyel-pH çizgesi

Potansiyel-pH diyagramları verilen bir korozyon olayının olup olmayacağı konularına cevap verir. Verilen çözeltili içine batırılmış olan metal de elektron-proton transfer tepkimelerinin termodinamik açıdan olabirliğinin özetini verir.

Diğer taraftan potansiyel-pH diyagramı korozyona kendiliğinden uğrayabileceğini göstermesine karşın, pratikte korozyon gözlenmeyebilir. Korozyon hızını sistemin termodinamik verilerinden anlamak olası değildir.

Bu çizgelerin başlıca kullanım yerleri:

- 1) Bir tepkimenin kendiliğinden yürüme yönünün önceden tahmini;
- 2) Korozyon ürünlerinin bileşimlerinin tahmin edilmesi;
- 3) Korozyon ortamında korozyonu azaltıcı veya önleyici değişmelerin tahmin edilmesi.

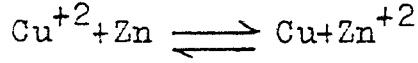
Termodinamik ve elektrokimyasal termodinamik bir korozyon olayında söz konusu kimyasal olayların yürümesi olasılığı ile ilgili fikir verebilir, fakat korozyon tepkimesinin hızı elektrokimyasal kinetik bağıntıları ve bunlara dayanan akım potansiyel eğrileri yardımı ile belirlenir.

3.2. Korozyon ve Elektrokimyasal Kinetik

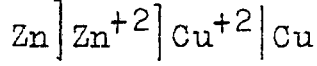
Korozyon olaylarını elektrokimyasal kinetikle açıklayabilmek için, bir pilde ve elektrolizde yürüyen olaylardan başlamak daha yararlı olacaktır.

Bir elektrokimyasal tepkime veya korozyon tepkimesi ile ilgili enerji değişimi, söz konusu tepkimelerin hücre potansiyellerinden hesaplanır.

Tersinir bir hücre potansiyeli veya pilin elektromotor kuvveti (EMK) ile ilgili ilkeleri açıklayabilmek için dengede olan bir Daniell pili örnek alınabilir.

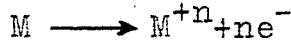


Pilin şeması aşağıda gösterildiği gibidir



Bir reaksiyon anodik ve katodik olaylar olmak üzere iki sınıfta toplanır.

Anodik Olay: Metal atomlarının negatif yük kaybederek pozitif yüklü metal iyonlarına yükseltgenmesidir. Anodik olay pozitif yüklü iyonlara paralel olarak eşit sayıda elektronların serbest hale geçmesini sağlar. Yani elektron üretir. Anodik olay genel biçimiyle aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Katodik Olay: Anodik olayda üretilen elektronların harcanmasıdır. Diğer bir deyişle indirgenme reaksiyonlarıdır. Katodik olayın hızı elektron harcama yeteneği ile ölçülür. Korozyon hızı elektronların harcanma hızı arttıkça artar, azaldıkça azalır. Katodik olayın hızı elektrolit içindeki indirgenebilen iyon ve moleküllerin derişimine bunların katot yüzeyine ulaşım hızına ve aynı anda birden fazla reaksiyonun katodik olarak cereyan etmesine bağlıdır.

Birden fazla reaksiyonun katodik olarak cereyan etmesi elektron harcama hızını dolayısıyla korozyon hızını artırır.

Metallerin korozyonu bir metal parçasının korozif bir ortama daldırılması sonucu yükseltgenme ve aynı anda bir ya da birkaç indirgenme reaksiyonlarının oluşması sonucu meydana gelir. Korozyonda önemli olan nokta hangi reaksiyonların cereyan ettiğinin tespit edilmesidir (Steigerwald, 1968).

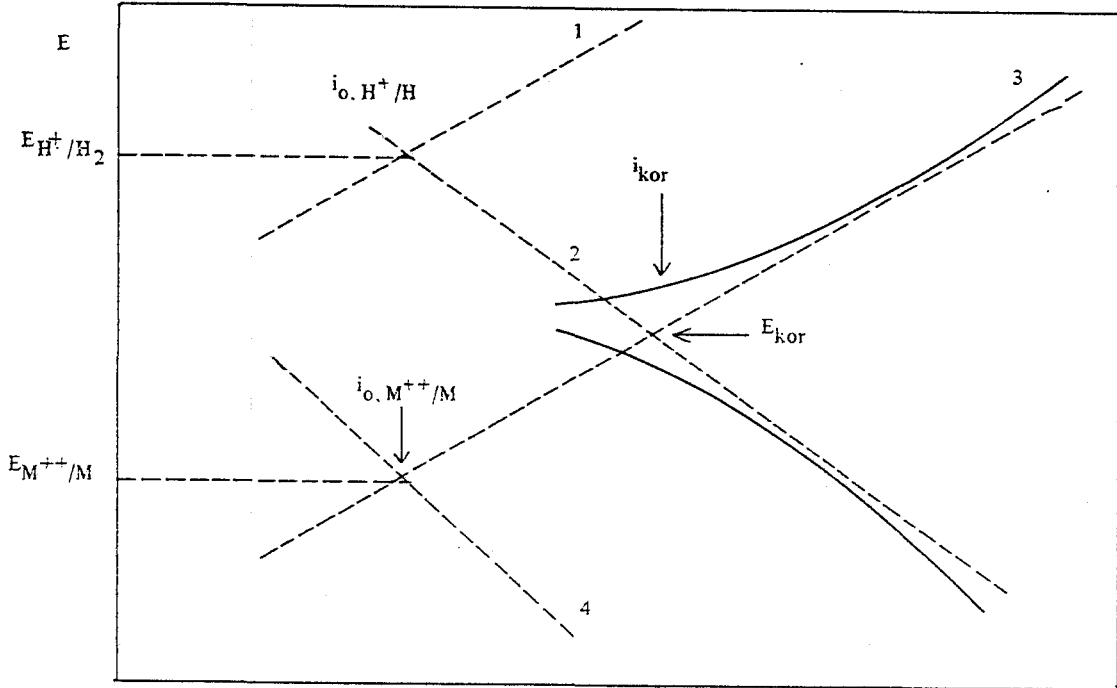
Elektrolit içerisine daldırılan bir elektrot yüzeyinde cereyan eden elektrokimyasal reaksiyonun yönünün indirgenme mi, yoksa yükseltgenme mi olduğu, metal ile çözelti arasında oluşan elektrokimyasal reaksiyonların denge potansiyeli (E_0) ve elektrot potansiyeli (E) ölçülerek saptanır.

$E < E_0$ ise elektrot reaksiyonu indirgenme yönünde, akım negatiftir.

$E > E_0$ ise elektrot reaksiyonu yükseltgenme yönünde, akım pozitiftir.

$E = E_0$ ise dış devreden akım geçmez.

M metalinin asitli bir çözeltide korozyona uğradığı ve bu sırada metal yüzeyinden hidrojen açığa çıktığı düşünülürse bu korozyon olayının nasıl gerçekleştiği Şekil 3.2. ile açıklanabilir.

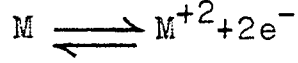


- 1) $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$
- 2) $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$
- 3) $M \longrightarrow M^{2+} + 2e^-$
- 4) $M^{2+} + 2e^- \longrightarrow M$

Şekil 3.2. Asitli ortamda korozyona uğrayan bir metal için E-log i eğrileri.

Bir reaksiyon için deneysel olarak elde edilen anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin doğrusal kısımlarına Tafel doğruları denir. Bu doğrulardan yararlanarak bir korozyon olayının nasıl gerçekleştiği kolayca açıklanabilir.

M metalinin kendi iyonlarını içerdiği bir ortamda $E_{M^{2+}/M}$ denge potansiyelinde bulunduğu düşünülürse, metal denge potansiyelinde I_0 , M^{2+} , M denge reaksiyonu akım yoğunluğu ile her iki yönde aynı hızla tepkime verir.



Denge potansiyelinden başlayarak katodik akım verilirse metal iyonları indirgenirler: $M^{+2} + 2e^{-} \longrightarrow M$

Bu indirgenmeyi karşılayan Tafel doğrusu eksi eğimlidir. Denge potansiyelinden başlayarak anodik akım verildiğinde metal $M \longrightarrow M^{+2} + 2e^{-}$ tepkimesine göre yükseltgenir. Metalin bu çözünme (korozyon) durumu, artı eğimli Tafel doğrusunu verir.

Metal için geçerli olan Tafel doğruları, hidrojen için de Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.

M metali yüzeyinde hidrojen çıkışını gösteren Tafel doğrusu M metalinin yükseltgenme doğrusunu bir noktada kesmektedir. Bu kesim noktasında hidrojen iyonlarının metal yüzeyinde indirgenme hızı, i_{H^{+},H_2} , M metalinin yükseltgenme hızı $i_{M,M^{++}}$ 'ye eşit olmalıdır. Bir başka deyimle M metalinin bu kesişme noktasında korozyon (çözünme) hızı, hidrojen iyonlarının indirgenme hızına eşittir.

$$i_{H^{+},H_2} = i_{M,M^{++}} = i_{kor}$$

i_{kor} metalin korozyon hızını gösterir. Doğruların kesiştiği noktanın potansiyeli ise M metalinin korozyon potansiyelini, E_{kor} verir. Asitli ortamda korozyona uğrayan M metalinin bir karşılaştırma elektroduna karşı potansiyeli ölçülürse bu E_{kor} değeri bulunur.

Bir elektroliz devresinde dış devredeki R direnci küçültülerek kendiliğinden yürüyen korozyon tepkimesinin olması sağlanabilir ve hız ampermetre ile ölçülebilir. Aynı zamanda her bir elektrodun potansiyeli voltmetre ile ölçülebilir. Devreden akım geçerken ölçülen bu potansiyeller, denge durumunda ölçülen potansiyel büyüklüklerinden farklıdır. Akım altında ölçülen bu potansiyeller, E_i , devreden geçen akıma, I karşı grafiğe geçirilerek akım-potansiyel eğrileri elde edilir.

Bir elektroliz olayında devreye akım uygulandığı zaman potansiyel değişimi şu şekilde olur; akımsız durumda ölçülen anodun denge potansiyeli, $E_{a,d}$ akım verilince daha artı; katodun denge potansiyeli $E_{d,c}$ daha eksi olur.

Bir elektroda akım verildiği zaman potansiyeli değişiyorsa elektrot polarize olmuştur denir.

Akım altındaki bir pilin potansiyelinin denge potansiyelinden sapmasına aşırı gerilim denir ve η ile gösterilir.

Akım geçerken katot potansiyeli, denge potansiyelinden küçük olduğu için, katot aşırı gerilimi, η_c , her zaman eksidir.

Akım geçerken anot potansiyeli, denge potansiyelinden büyük olduğu için, anot aşırı gerilimi, η_a her zaman artıdır.

Aşırı gerilim elektrodun birim yüzeyinde yük aktarım hızı ile üstel olarak değişir. Anodik bir elektrot tepkimesi için bu üstel bağıntı (1) bağıntısı ile verilmektedir.

$$\overleftarrow{i} = \dot{I}_0 \exp \left(\frac{2,3 \eta_a}{\beta_a} \right) \quad (1)$$

Katodik bir elektrot tepkimesi için;

$$\overrightarrow{i} = \dot{I}_0 \exp \left(\frac{2,3 \eta_c}{\beta_c} \right) \quad (2)$$

(1) ve (2) bağıntılarında \overleftarrow{i} anodik, \overrightarrow{i} katodik akım yoğunluklarını, \dot{I}_0 denge tepkimesi akım yoğunluğunu, η aşırı gerilimi göstermektedir. β_a ve β_c sabitleri (3) ve (4) bağıntıları ile verilir.

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha_a ZF} \quad (3)$$

$$\beta_c = \frac{RT}{\alpha_c ZF} \quad (4)$$

(3) ve (4) bağıntılarında R gaz sabitini, T mutlak sıcaklığı göstermektedir. α_a ve α_c anyon katyon için aktarım katsayılarıdır.

(1) bağıntısının logaritması alınarak (5) bağıntısı elde edilebilir.

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{\overleftarrow{i}}{\dot{I}_0} \quad (5)$$

Bir sistem için denge tepkimesi akım yoğunluğu \dot{I}_0 sabit olduğundan anodik aşırı gerilimi için (6) bağıntısı elde edilebilir.

$$\eta_a = -e_a + \beta_a \log \overleftarrow{i} \quad (6)$$

Katodik aşırı gerilimi için de (7) bağıntısı elde edilebilir.

$$\eta_c = a_c - \beta_c \log i \quad (7)$$

Aşırı gerilim ile akım yoğunluğu arasındaki bağıntıları yarı logaritmik olarak veren (6) ve (7) bağıntılarına Tafel Bağıntıları denir.

a_a , a_c , β_a , β_c Tafel sabitleridir ve elektrotta yürüyen olaylara, elektrodun bulunduğu ortama göre değişirler. Tafel bağıntılarında 0,052 Volttan daha büyük aşırı gerilimlerde, aşırı gerilim η $\log i$ ile çizgisel olarak değişir. Bu doğruların eğimleri β_a ve β_c 'ye bağlıdır. β_a ve β_c ise α aktarım katsayılarına ve alınıp verilen elektron sayısına bağlıdır. Eğrilerin durumları ise a_a ve a_c 'ye dolayısıyla yük değişimi, akım yoğunluğu, α aktarım katsayısı ve alınıp verilen elektron sayısı ile değişir.

4. KOROZYON HIZININ ÖLÇÜLMESİ VE ÖLÇME YÖNTEMLERİ

4.1. Korozyon Hasarlarını Göz veya Mikroskopla Araştırmak

Yerel korozyon genellikle mikroskop altında veya uygun renkli indikatör çözeltileri kullanılarak saptanabilir.

4.2. Kimyasal Analiz Yöntemleri ile Korozyon Testleri

Korozif ortama bırakılan metal örneklerinde, korozyon ürünlerini kimyasal olarak uzaklaştırarak ağırlık azalmasının gözlenmesi ile elde edilebilir. Eğer korozyon ürünleri metal yüzeyine kantitatif bir şekilde yapışık olursa ki, bu durum özellikle yüksek sıcaklık oksidasyonlarında gözlenebilir, korozyon miktarı bu durumda örnekteki ağırlık artması ile tayin edilebilir.

Korozyon testleri oksijen harcanması veya korozif çözeltilerde meydana gelecek metal iyon artışının analizi ile de bulunabilir. Bazı durumlarda açığa çıkan hidrojen ölçülerek korozyon miktarı bulunabilir.

Korozyon hızlarının düşük olduğu durumlarda metal örneğinin ağırlık azalması yerine korozif çözeltilerdeki metal iyon derişimi tayin edilebilir. Bu tayinler için kolorimetrik, polarografik, atomik absorpsiyon gibi duyarlı analiz yöntemleri uygulanabilir.

4.3. Kalınlık Ölçümü Yöntemleri

Genel korozyona uğramayan bazı durumlar için korozyon sonucu harcanan metal miktarı tartım yerine kalınlık ölçümleri ile hesaplanabilir. Ancak ağırlık kaybı ölçülmesi durumunda bile korozyon hızı kalınlık azalması cinsinden verilebilir. Bunun için yılda mikrometre (μm), onyılda mikrometre, yılda inç (I_{py}) veya yılda mil (mpy)

olarak verilebilir. Pratikte yılda mil incelme anlatımı üstün tutulur. Bu anlatım kullanılırsa korozyon verilerini ondalıklı sayılardan kaçınarak küçük sayılarla vermek olanaklıdır. Mil olarak korozyon hızı, korozif ortama bırakılan metalin ağırlık azalmasından (1) bağıntısı kullanılarak kolayca hesaplanabilir.

$$\text{mpy} = \frac{534 \cdot W}{D \cdot A \cdot T} \quad (1)$$

W=ağırlık azalması, mg

D=örneğin yoğunluğu, g/cm³

A=örneğin yüzeyi, inç kare

T=süre, saat

4.4. Elektriksel Yöntemler

4.4.1. Direnç ölçümü

Tel şeklinde düzgün olarak korozyona uğrayan metal örneğinin korozyon hızı, bu telin elektrik direncinin ölçülmesi ile bulunabilir. Korozif ortam sıvı veya gaz olabilir. Telin direnci kesit alanı ile ters orantılı olduğu için korozyon sonucu kesit alanın azalması ile direnç artacaktır. Bu yöntem değişik metal veya alaşımların değişik çözeltilerinde korozyonu test etmek için pratik bir yöntem olup, uygun inhibitör seçimine imkân verir. Ancak çukur oluşturma ve diğer türde yerel korozyona uğrayan korozyon türleri için bu yöntem uygun değildir. Bu

prensibe dayanan korozyon hız ölçücü aletler ticari olarak geliştirilmiştir.

4.5. Elektrokimyasal Yöntemler

Nemli ortamda, korozyon elektrokimyasal karakterde olduğu için elektrokimyasal korozyon testlerinin önemi büyüktür. Elektrokimyasal ölçümlerde polarizasyon eğrilerini elde etmenin korozyon reaksiyonlarındaki mekanizmayı belirtmekte özel önemi vardır. Pratik korozyon test uygulamalarında bile elektrokimyasal yöntemlerin artan uygulamaları vardır. Yalnız korozyon potansiyelinin ölçümü bile çok değerli bilgilerin elde edilmesine yol açar. Korozyon potansiyeli ile korozyon hızı arasında gerçek bir ilişki yoktur. Fakat korozyon potansiyelinin belirli bir yönde kaymasının gözlenmesi, korozyon hızının artma veya azalması ile ilgili olabilmektedir.

Birçok elektrokimyasal korozyon test yöntemleri, özellikle pasifleşebilen metal ve alaşımlar için korozyon test yöntemleri polarizasyon eğrilerinin gözlenmesine dayanır ki, bu polarizasyon eğrileri galvanostatik potansiyostatik ve potansiyodinamik tekniklerle elde edilebilir.

4.5.1. Galvanostatik yöntem

Bu yöntem ile korozyon hızı ölçümünde, deney elektrodu (korozyona uğrayan elektrot) anot olarak devreye bağlanır

ve R direnci değiştirilerek bu elektroda belirli bir akım uygulanır. Bu akımları karşılayan kararlı potansiyel değerleri bir voltmetrede okunur. Bu şekilde elde edilen polarizasyon eğrisinden, korozyon hızını veren korozyon akımı hesaplanabilir.

4.5.2. Potansiyostatik yöntem

Bu yöntemde deney elektrodunun (korozyona uğrayan elektrot) potansiyeli sabit değerlere getirilip, kararlı akım değerleri okunur. Elde edilen polarizasyon eğrisinden korozyon hızını veren korozyon akımı hesaplanabilir.

Her iki yöntemle korozyon hızı kararlı halde elde edilebilir.

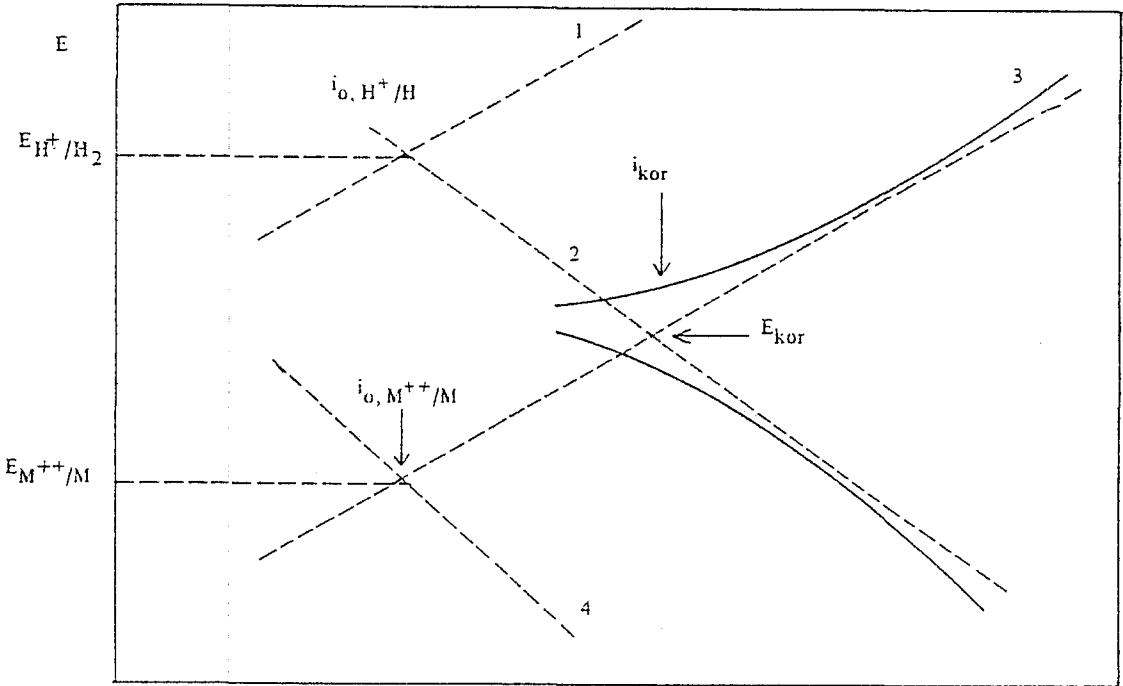
4.5.3. Potansiyodinamik yöntem

Potansiyel belirli akım hızlarında değiştirilir. Akım potansiyel eğrilerindeki tepelerin potansiyelleri, tepe akımları ve potansiyel değiştirme hızları arasındaki ilişkiler sadece korozyon hızı hakkında değil, korozyon mekanizması hakkında da bilgi verebilir (Üneri, 1981; Wranglen, 1985).

5. KOROZYON HIZININ HESAPLANMASI

5.1. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi

Tafel ekstrapolasyonu yönteminde korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri deneysel olarak belirlenir. Bu eğrilerin çizgisel olan kısımları uzatılarak kesim noktalarından o sistem için korozyon hızı (i_{kor}) ve korozyon potansiyeli (E_{kor}) belirlenir (Şekil 5.1.).



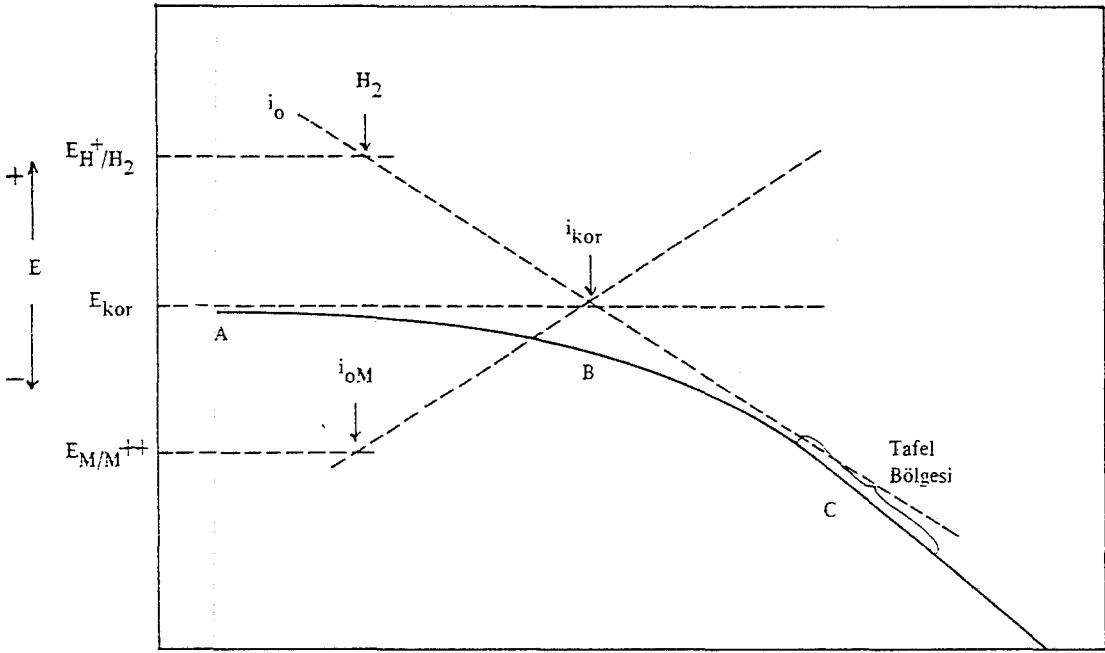
1

- 1) $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$
- 2) $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$
- 3) $M \longrightarrow M^{+2} + 2e^-$
- 4) $M^{+2} + 2e^- \longrightarrow M$

Şekil 5.1. Asitli ortamda korozyona uğrayan bir metal için E-log i eğrileri

5.2. Katodik Polarizasyon Eğrisinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi

Bu yöntemde polarizasyon eğrisi yalnız katodik dal için elde edilir. Ölçüm daha kolay olduğundan katodik polarizasyon eğrisi tercih edilir. Katodik polarizasyon eğrisinden yararlanarak korozyon hızı Şekil 5.2.'de görüldüğü gibi belirlenebilir.



Şekil 5.2. Tafel Ekstrapolasyonu gösteren bir metalin katodik polarizasyon eğrisi

Metal örneğinin, karşılaştırma, elektroduna karşı ölçülen potansiyeli korozyon potansiyelidir (E_{kor}). Elektrot potansiyeli katodik yönde değiştirilerek ölçülen akım yoğunluklarının logaritmaları potansiyele karşı çizgeye geçirildiğinde Şekil 5.3.'deki şematik gösterimde A,B,C

eğrisi elde edilebilir. Eğri küçük akımlarda çizgisel değildir. Fakat yüksek akımlarda yarı logaritmik çizimde çizgisel olur. Uygulanan polarizasyon eğrisi, korozyon potansiyelinden 50 mV daha aktif bir potansiyelden sonra yarı logaritmik çizimde çizgisel olur. Bu tip polarizasyon ölçümlerinden yararlanarak korozyon hızı belirlemek için Tafel bölgesinin çizgisel kısmı korozyon potansiyeline ekstrapole edilir. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi ile çok küçük korozyon hızını belirlemek ve sistemin korozyon hızını sürekli olarak denetlemek olanaklıdır. Bir polarizasyon eğrisi 10 dakika veya daha kısa sürede elde edilebilir. Özellikle direnç polarizasyonu nedeniyle anodik Tafel eğrisinin elde edilemediği durumlarda katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi oldukça yararlıdır.

5.3. Polarizasyon Direnci Yöntemi

Stern and Geary (1957), aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyeli dolayında uygulanan ΔI akımı etkisiyle oluşan ΔE potansiyel farkı arasında çizgisel bir bağıntı olduğunu bulmuşlardır.

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

Bu bağıntıda β_a ve β_c sırasıyla anodik ve katodik Tafel sabitleridir. i_{kor} korozyon akım yoğunluğudur.

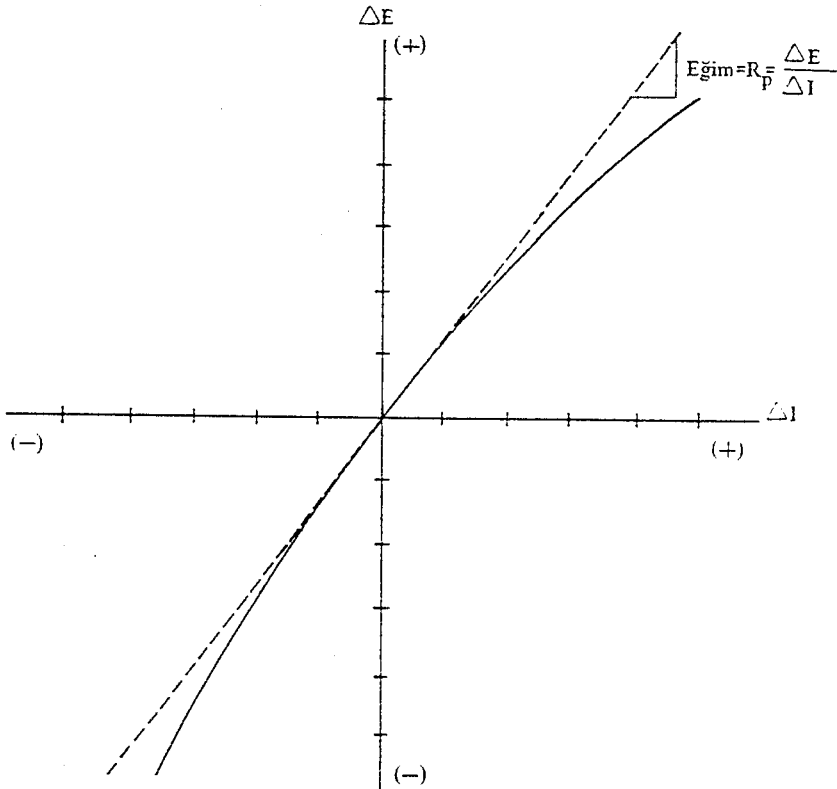
Ancak bu çizgisel bağıntı en çok 20 mV'a değin uygulanabilmektedir.

Stern and Geary denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$i_{kor} = B \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (2)$$

Polarizasyon direncinin tersi korozyon hızı ile orantılıdır ve orantı sabiti çizgisel E-log i polarizasyon eğimlerinin bir fonksiyonudur. Tafel sabitleri β_a ve β_c elde edilebilirse korozyon hızı formülden direk olarak hesaplanabilir. Bir sistemde β_a ve β_c değerleri bilinmiyorsa $\beta_a = \beta_c = 0,12$ V alınarak B katsayısı 0,026 V kabul edilebilir.

Sisteme 20 mV katodik, 20 mV anodik akım uygulandıktan sonra elde edilen eğrinin kesiştiği yerden doğru çizilir. Doğrunun eğimi $\frac{\Delta E}{\Delta I}$ 'yi verir (Şekil 5.4.).



Şekil 5. 3. Çizgisel polarizasyon eğrisi

L-Glutamik asit ($C_5H_9NO_4$): Merck, Art 291

DL-Malik asit ($C_4H_6O_5$): Merck, Art 382

Perklorik asit ($HClO_4$): Riedel-de Haen A.G.Seelze
30755

Sodyum hidroksit ($NaOH$): Merck, Art 6462

Sodyum nitrat ($NaNO_3$): Merck, Art 6535

Potasyum nitrit (KNO_2): Merck, Art 5067

c) Azot Gazı (N_2): Habaş % 99,99 saflıkta

6.2. Kullanılan Aygıtlar

a) pH metre: Crison, 2001

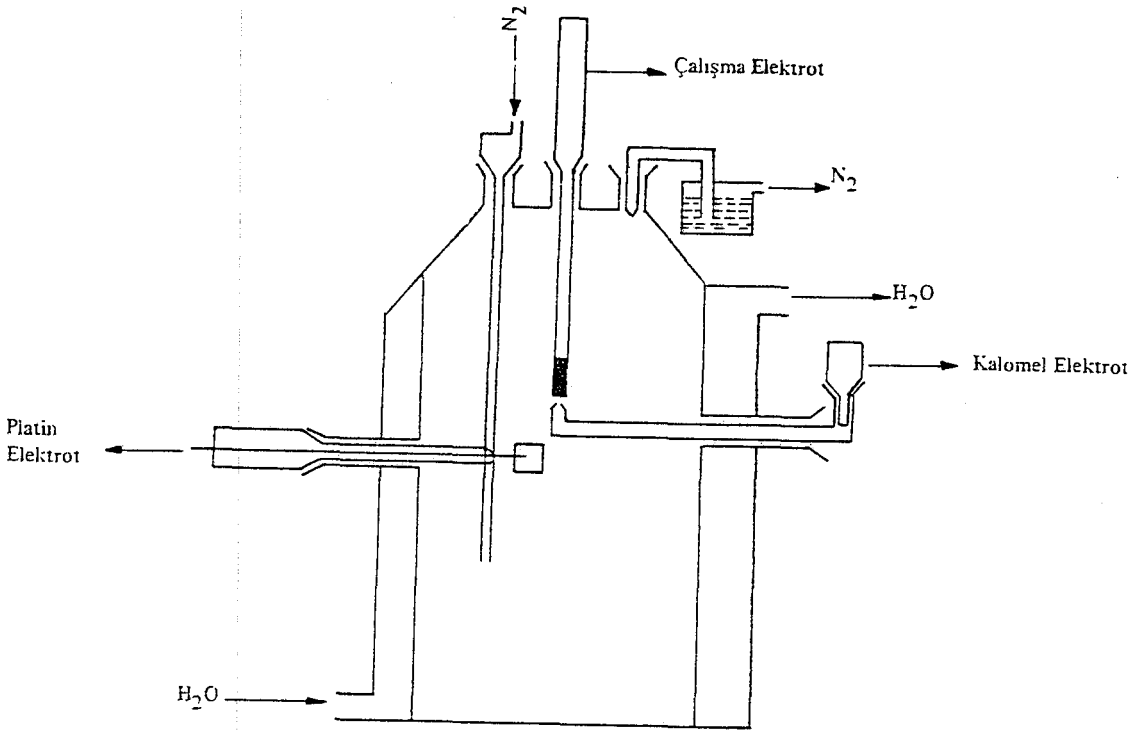
b) Potansiyostat: Tacussel PRG 5

c) Zımpara

d) Platin elektrot

e) Standart kolomel elektrot

f) 500 cc'lik camdan korozyon hücresi



Şekil 6.2. Korozyon hücresi

6.3. Deney Ortamlarının Saptanması

Sitrik asit, malik asit, glutamik asitin belirli miktarları deiyonize suda çözünerek, uygun hacme seyreltilerek değişik derişim aralıklarında çözeltiler elde edilmiştir. Hazırlanan çözeltiler sodyum hidroksit ve perklorik

asit ilave edilerek pH 2 ve pH 6 olmak üzere iki ayrı pH değerine ayarlanmıştır. pH değerleri pH metre ile kontrol edilmiştir. pH 2 ve pH 6'da tüm derişim aralıklarındaki çözeltilere 10^{-3} M NO_2^- içerecek şekilde KNO_2 ilave edilmiş aynı şekilde, pH 2 ve pH 6'da tüm derişim aralıklarındaki çözeltilere 10^{-3} M NO_3^- içerecek şekilde NaNO_3 ilave edilmiştir.

Deney ölçümlerine başlamadan önce ortamdaki oksijen, çözeltiden azot gazı geçirilerek uzaklaştırılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır.

6.4. Deney Elektrotlarının Hazırlanması

Silindir şeklindeki kalay elektrodun bir ucu piring çubuk ile kaynak yaptırdıldıktan sonra kalay elektrodun etrafı teflon içinde sabitleştirilmiştir. Bu şekilde tek yüzeyin çözeltili ile teması ve bu yüzeyin $0,865 \text{ cm}^2$ sabit alana sahip olması sağlanmıştır. Metal yüzeyi zımpara kullanılarak parlatılmıştır. Her ölçüm sonunda korozyona uğrayan elektrot saf su ile yıkanıp zımpara ile parlatılmıştır.

Yardımcı elektrot olarak 1 cm boyunda platin tel elektrot kullanılmıştır. Bu elektrot, platin bir tel, cam içine bakır tele kaynak edilerek hazırlanmıştır.

Kalomel elektrot (Berkem, 1978) yararlanılarak hazırlanmıştır.

7. DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneysel çalışmada potansiyodinamik yöntem uygulanmıştır. Bu yöntemin uygulanması için polarografi aletinin potansiyostat kısmı kullanılmıştır. Potansiyodinamik yöntem ile polarizasyon eğrilerinin saptanması Şekil 6.1. -deki şemaya göre hazırlanan bir sistem ile yapılmıştır.

Elektrot potansiyeli ölçülürken, referans elektrot (kalomel elektrot) ile çalışma elektrodu arasındaki potansiyel düşüşü (omik düşme:IR) ihmal edilecek kadar az olmalıdır. Bunu sağlamak için kalomel elektrodun, çalışma elektrodundan uzaklığı, yarıçapının üç katı olacak şekilde yaklaştırılmıştır (Berthold and Herrmann, 1982). IR ifadesinde I polarizasyon akımını R metal elektrot ile kalomel elektrot arasındaki direnci göstermektedir (Danielson, 1982).

Polarizasyon eğrisi elde etmek üzere hazırlanan çözeltiler sırasıyla korozyon hücresine konulmuştur. Önce hücre içindeki çözeltilerin havası azot gazı kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Elektriksel bağlantılar tamamlandıktan sonra devreden akım geçmeksizin 5 dak. -900 mV'da bekletilmiştir. Daha sonra 15 dak. kadar sistemin dengeye ulaşması için beklenmiştir. Sistem dengeye geldiğinde, denge potansiyeli (korozyon potansiyeli) belirlenerek, katodik akım uygulanmıştır. 2 mV/sn'lik potansiyel değiştirme hızı ile denge potansiyelinden itibaren \sim -1000 mV'a kadar katodik tarama yapılmıştır. Aynı işlemler her çözelti için anodik tarama yapılarak tekrar edilmiştir.

Tüm asitlerin her derişimi için iki pH değerindeki ölçümler tamamlandıktan sonra, potansiyeller E (mV) akımların logaritmalarına $\log i/A (\mu A/cm^2)$ karşı grafiğe geçirilerek E-log i katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Böylece katodik polarizasyon eğrilerinin çizgisel Tafel bölgelerinin E_{kor} değerine ekstrapolasyonundan her bir çözelti için i_{kor} değerleri saptanmıştır.

Tafel bölgesi belirlenemeyen bazı çözeltiler için i_{kor} değerinin saptanması polarizasyon direnci yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polarizasyon direnci yöntemindeki hesaplamalarda B değeri 26 mV olarak alınmıştır.

8. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Havası uzaklaştırılmış sitrik asit, malik asit ve glutamik asit çözeltileri, korozyon potansiyelinden başlayarak 2 mV/sn'lik potansiyel değiştirme hızıyla elde edilen polarizasyon eğrilerinde çizgisel Tafel bölgesi gözlenememiştir. Korozyon potansiyelinden hemen sonra katodik bölgede bir tepe gözlenmiştir. Bu durumda katodik polarizasyon eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon hızı saptanamamıştır. Benzer şekilde Leidheiser, Rauch, Ibrahim and Granata (1982)'nin havasız ortamda, kalay elektrotta, 0,33 M sitrik asit çözeltisi içinde korozyon hızının saptanması ile ilgili çalışmalarında korozyon potansiyelinden hemen sonra bir tepe gözlemişler ve çizgisel Tafel bölgesi elde edememişlerdir. Ancak kalay elektrot -900 mV (SCE)'dan başlayıp korozyon potansiyeline polarize edildiği zaman polarizasyon eğrisinin çizgisel Tafel bölgesi gösterdiğini gözlemişlerdir. Bu çalışmada kalay elektrot, havasız ortamda -900 mV (SCE)'da 5 dakika bekletildikten sonra, korozyon potansiyelinden başlayarak -1000 mV'a kadar 2 mV/sn potansiyel değiştirme hızıyla tarandığı zaman elde edilen E-log i eğrilerinde oldukça geniş Tafel bölgeleri elde edilmiştir. Polarizasyon eğrilerinde, korozyon potansiyelinden sonra gözlenen tepenin indirgenebilir kalay oksite ait olduğu ve -900 mV'da 5 dakika bekletilmesiyle indirgenip, sitrik asit çözeltisi içinde kolayca oluşmadığı şeklinde açıklanabilir (Leidheiser, et.al., 1982).

Şekil 8.1.'de 10^{-1} M sitrik asit çözeltisinde pH 6'-da havasız ortamda, kalay elektrodun polarizasyon eğrisi görülmektedir. Şekil 8.2.'de ise, aynı polarizasyon eğrisi -900 mV'da 5 dakika bekletildikten sonra elde edilmiştir. Bu kez oldukça geniş çizgisel Tafel bölgesi gözlenmiştir.

pH 6'da sitrik asit, malik asit ve glutamik asit içerisinde 10^{-1} M- 10^{-4} M derişim aralığında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 8.3., Şekil 8.4., ve Şekil 8.5.'de verilmektedir.

pH 2'de sitrik asit, malik asit ve glutamik asit içerisinde 10^{-1} M- 10^{-4} M derişim aralığında elde edilen katodik polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 8.6., Şekil 8.7., ve Şekil 8.8.'de verilmektedir.

Kalayın sitrik asit, malik asit ve glutamik asit içerisinde pH 6 ve pH 2'deki katodik polarizasyon eğrilerinin korozyon potansiyellerine ekstrapolasyonu ile elde edilen korozyon sonuçları Çizelge 8.1. ve Çizelge 8.2.'de verilmektedir.

pH 6 ve pH 2'deki tüm asit derişimlerine, 10^{-3} M derişiminde ayrı ayrı nitrat ve nitrit iyonları ilave edildiği zaman katodik polarizasyon eğrilerinde -900 mV'-da bekletme bile çizgiselliğin gözlenmesine yeterli olmamıştır. Bunun nedeni Clarke and Bernie (1967)'nin de gözlediği gibi nitrat ve nitrit gibi oksitleyici maddelerin korozyon potansiyellerinden 200 mV daha katodik potansiyellerde, yüzeyde kalay oksit oluşturmalarındandır.

Nitrat ve nitrit içeren çözeltilerde elde edilen E-log i eğrilerinde çizgisel Tafel bölgesi gözlenememiştir. Bu nedenle katodik polarizasyon eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon hızı saptanamamış, polarizasyon direnci yöntemi uygulanarak korozyon hızı saptanmıştır.

Şekil 8.9.'da 10^{-1} M- 10^{-4} M derişim aralığında, pH 6'da 10^{-3} M NO_3^- içeren sitrik asit, Şekil 8.10.'da 10^{-1} M- 10^{-4} M derişim aralığında, pH 6'da 10^{-3} M NO_3^- içeren malik asit, Şekil 8.11.'de 10^{-1} M- 10^{-4} M derişim aralığında, pH 6'da 10^{-3} M NO_3^- içeren glutamik asit çözeltilerinde elde edilen $\Delta E-I$ eğrileri görülmektedir.

Şekil 8.12.'de 10^{-1} M- 10^{-4} M derişim aralığında, pH 2'de 10^{-3} M NO_3^- içeren sitrik asit, Şekil 8.13.'de 10^{-1} M- 10^{-4} M derişim aralığında pH 2'de 10^{-3} M NO_3^- içeren malik asit, Şekil 8.14.'de 10^{-1} M- 10^{-4} M derişim aralığında pH 2'de, 10^{-3} M NO_3^- içeren glutamik asit çözeltilerinde elde edilen $\Delta E-I$ eğrileri görülmektedir.

Şekil 8.15.'de 10^{-1} M- 10^{-4} M derişim aralığında, pH 6'da 10^{-3} M NO_2^- içeren sitrik asit, Şekil 8.16.'da 10^{-1} M- 10^{-4} M derişim aralığında, pH 6'da, 10^{-3} M NO_2^- içeren malik asit, Şekil 8.17.'de 10^{-1} M- 10^{-4} M derişim aralığında, pH 6'da 10^{-3} M NO_2^- içeren glutamik asit çözeltilerinde elde edilen $\Delta E-I$ eğrileri görülmektedir.

Şekil 8.18.'de 10^{-1} M- 10^{-4} M derişim aralığında, pH 2'de 10^{-3} M NO_2^- içeren sitrik asit, Şekil 8.19.'da 10^{-1} M- 10^{-4} M derişim aralığında, pH 2'de, 10^{-3} M NO_2^-

içeren malik asit, Şekil 8.20.'de 10^{-1} M- 10^{-4} M derişim aralığında, pH 2'de, 10^{-3} M NO_2^- içeren glutamik asit çözeltilerinde elde edilen $\Delta E-I$ eğrileri görülmektedir.

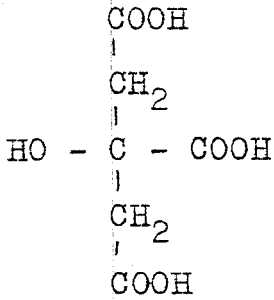
Polarizasyon direnci ile elde edilen korozyon sonuçlarının özeti sırasıyla Çizelge 8.3., Çizelge 8.4., Çizelge 8.5. ve Çizelge 8.6.'da verilmektedir.

Korozyon potansiyellerinin, asit derişimleri ile değişimi sitrik asit için Şekil 8.21.'de, malik asit için Şekil 8.22.'de, glutamik asit için Şekil 8.23.'de görülmektedir. Korozyon potansiyellerinin, organik asit derişimleri ile değişimi tüm asitler için çizgiseldir. pH 6'da glutamik asit hariç, diğer asitlerde hem pH 6'da hem de pH 2'de korozyon potansiyelleri derişim artıkça katodiğe (negatif değerlere) kaymaktadır. pH 6'da glutamik asit içerisinde korozyon potansiyellerinin derişim artıkça anodiğe kayması yüzey filminin oluştuğunu göstermektedir (Evans, 1960). Oluşan bu film, nötral çözeltilerde kalay iyonunun, glutamik asit anyonu ile oluşturduğu kompleksin hidrolizinden kaynaklanabilir (Shrier, 1977). Sitrik asit ve malik asit içerisinde hem pH 6'da hem de pH 2'de asit derişimi artıkça korozyon potansiyelleri daha negatif değerlere kaymakta, korozyon hızları da artmaktadır. Derişim artıkça korozyon potansiyellerinin negatif değerlere kayması ve korozyon hızlarının artması kalayın bu

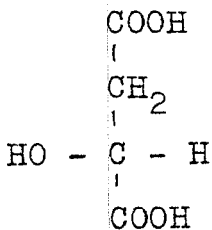
asitler içerisindeki korozyonunun anodik olarak kontrol edildiği fikrini vermektedir (Gouda, et.al., 1981).

Glutamik asit içerisinde, pH 2'de korozyon potansiyelleri asit derişimi arttıkça daha katodik değerlere kaymakta ancak korozyon hızları asit derişiminin artışı ile düzenli değişmemektedir. Aynı şekilde polarizasyon eğrilerindeki Tafel bölgelerinin genişliği derişim azaldıkça çok fazla değişmektedir. Glutamik asit içerisinde, pH 6'daki bulgular kalayın, glutamik asit ile oluşturduğu kompleksin hidrolizi ile yüzey filminin oluştuğunu kesinlikle ortaya koymuştur. pH 2'de film oluşumu ile kompleks oluşumu rekabet halindedir. Bu ise, derişim artışı ile korozyon hızlarındaki tutarsızlıklara neden olmaktadır.

Sitrik asit aşağıdaki yapıya sahip olup Sn^{+2} iyonuna karşı tetradentat ligand olarak davranır.



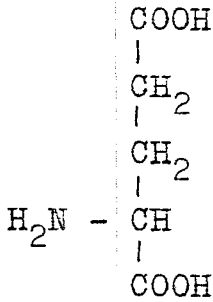
Malik asidin yapısı ise,



şeklinde olup Sn^{+2} iyonuna karşı tridentat ligand olarak davranır.

Sn^{+2} birçok kelat oluşturucu maddelerle koordinasyon sayısı dört olan kompleksler oluşturmaktadır. Bu kompleks oluşumunda kalayın p^3 d hibrit orbitalleri katılmaktadır (Simith, 1961).

Sitrik asit 1:1 kelat oluştururken malik asit $\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})\text{L}$ tipinde kompleks oluşturur. Yani merkez Sn^{+2} iyonunun üç tarafı malik asitle sarılı iken dördüncü köőe su molekülü ile sarılıdır. Bu durumda sitrik asit, malik aside göre daha kararlı kompleks oluşturur. Diğer yandan glutamik asit Sn^{+2} iyonuna karşı malik asit gibi tridentat ligand olarak davranmaktadır ve aşağıdaki yapıya sahiptir.



Malik asit ve glutamik asit arasındaki fark elektronca zengin iki grubun glutamik asitte iki metil grubuyla ayrılmıő olmasıdır. Bu ise, kalay-glutamik asit kompleksinin kalay-malik asit kompleksinden daha az kararlı olmasına yol açar. Ayrıca glutamik asitte birçok metal için inhibitör özelliği gösteren amin grubu bulunmaktadır (Werrstoffe and Korrosion, 1988).

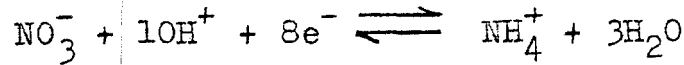
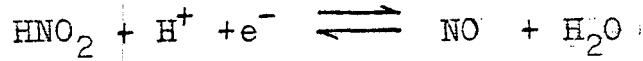
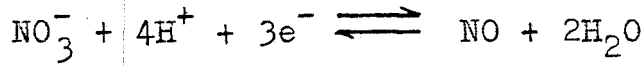
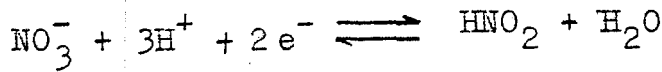
Yukarıda bu organik asitler için tartıőılan yapı farkı ve paralel olarak 10^{-1} M asit çözeltilerindeki korozyon hızı aşağıdaki sırayı izler

Sitrik asit > Malik asit > Glutamik asit.

pH 6'da Çizelge 8.1., Çizelge 8.3. ve Çizelge 8.5.'de görüleceği gibi nitrat ve nitritin tüm asit çözeltilerinde, korozyon artırıcı etkileri pek fazla görülmemiştir. Bu durum kalay kaplı konserve kutularındaki organik asit içeren model çözeltilerde, pH 6'da, çözelti analizi yöntemi ile bulunan nitratın korozyon artırıcı etkisinin az olması bulgusuyla uyum sağlamaktadır (Farrow, et.al., 1970).

pH 2'de Çizelge 8.2., Çizelge 8.4. ve Çizelge 8.6.'da görüleceği gibi nitrat ve nitrit ilave edilmesi korozyon hızını oldukça artırmıştır. Nitritin korozyon artırıcı etkisi, nitratın korozyon artırıcı etkisinden fazla bulunmuştur.

Nitrat ve nitritin korozyon artırıcı etkilerinin nedeni, elektron harcama reaksiyonları vererek katodik reaksiyonu hızlandırmalarıdır.



Nitrat ve nitritin elektron harcama tepkimeleri asidik ortamda gerçekleşir. Bu nedenle pH 2'deki korozyon artırıcı etkileri pH 6'dan fazladır. Bu durum, bulunan sonuçlar ile karşılaştırıldığında tutarlıdır. Ayrıca çözelti analiz-

lerinde NO, N₂O, N₂, NH₃ saptanması yukarıdaki elektron harcanma tepkimelerinin katodik reaksiyonu artırdığını, dolayısıyla korozyon hızını artırdığını doğrular (Farrow, et.al., 1970).

Nitrat son indirgenme ürünü olan amonyağa kadar indirgenir. Nitratın, nitrite indirgenmesi oldukça yavaştır ve hız belirleyen basamaktır. Nitrit aşırı derecede reaktiftir ve nitritin son indirgenme ürünü olan amonyağa indirgenmesi oldukça hızlıdır. Bu nedenle, nitritin korozyon artırıcı etkisi daha fazladır.

Çizelge 8.1. Sitrik asit, malik asit ve glutamik asit içerisinde pH 6'da kalayın korozyon potansiyeli ve korozyon akımı

ASİT	DERİŞİM(M)	E_{kor} (mV)	i_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Sitrik Asit	10^{-1}	-770	18,62
	10^{-2}	-755	13,80
	10^{-3}	-740	6,76
	10^{-4}	-695	1,99
Malik Asit	10^{-1}	-725	14,12
	10^{-2}	-620	3,71
	10^{-3}	-595	1,51
	10^{-4}	-510	1,32
Glutamik Asit	10^{-1}	-680	10,96
	10^{-2}	-750	6,61
	10^{-3}	-800	4,17
	10^{-4}	-830	4,16

Çizelge 8.2. Sitrik asit, malik asit ve glutamik asit içerisinde pH 2'de kalayın korozyon potansiyeli ve korozyon akımı

ASİT	DERİŞİM(M)	E_{kor} (mV)	i_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Sitrik Asit	10^{-1}	-610	20,42
	10^{-2}	-585	10,00
	10^{-3}	-555	4,79
	10^{-4}	-545	3,80
Malik Asit	10^{-1}	-550	12,59
	10^{-2}	-545	6,02
	10^{-3}	-530	4,78
	10^{-4}	-525	3,89
Glutamik Asit	10^{-1}	-560	7,76
	10^{-2}	-545	4,26
	10^{-3}	-520	9,33
	10^{-4}	-510	elde edilmedi

Çizelge 8.3. 10^{-3} M NaNO_3 içeren sitrik asit, malik asit ve glutamik asit içerisinde pH 6'da kalayın korozyon potansiyeli ve korozyon akımı

ASİT	DERİŞİM (M)	E_{kor} (mV)	\dot{I}_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Sitrik Asit	10^{-1}	-760	19,07
	10^{-2}	-750	13,60
	10^{-3}	-760	5,20
	10^{-4}	-685	2,23
Malik Asit	10^{-1}	-760	16,40
	10^{-2}	-770	5,77
	10^{-3}	-745	3,28
	10^{-4}	-735	3,58
Glutamik Asit	10^{-1}	-780	8,84
	10^{-2}	-840	10,00
	10^{-3}	-820	3,60
	10^{-4}	-825	6,00

Çizelge 8.4. 10^{-3} M NaNO_3 içeren sitrik asit, malik asit ve glutamik asit içerisinde pH 2'de kalayın korozyon potansiyeli ve korozyon akımı

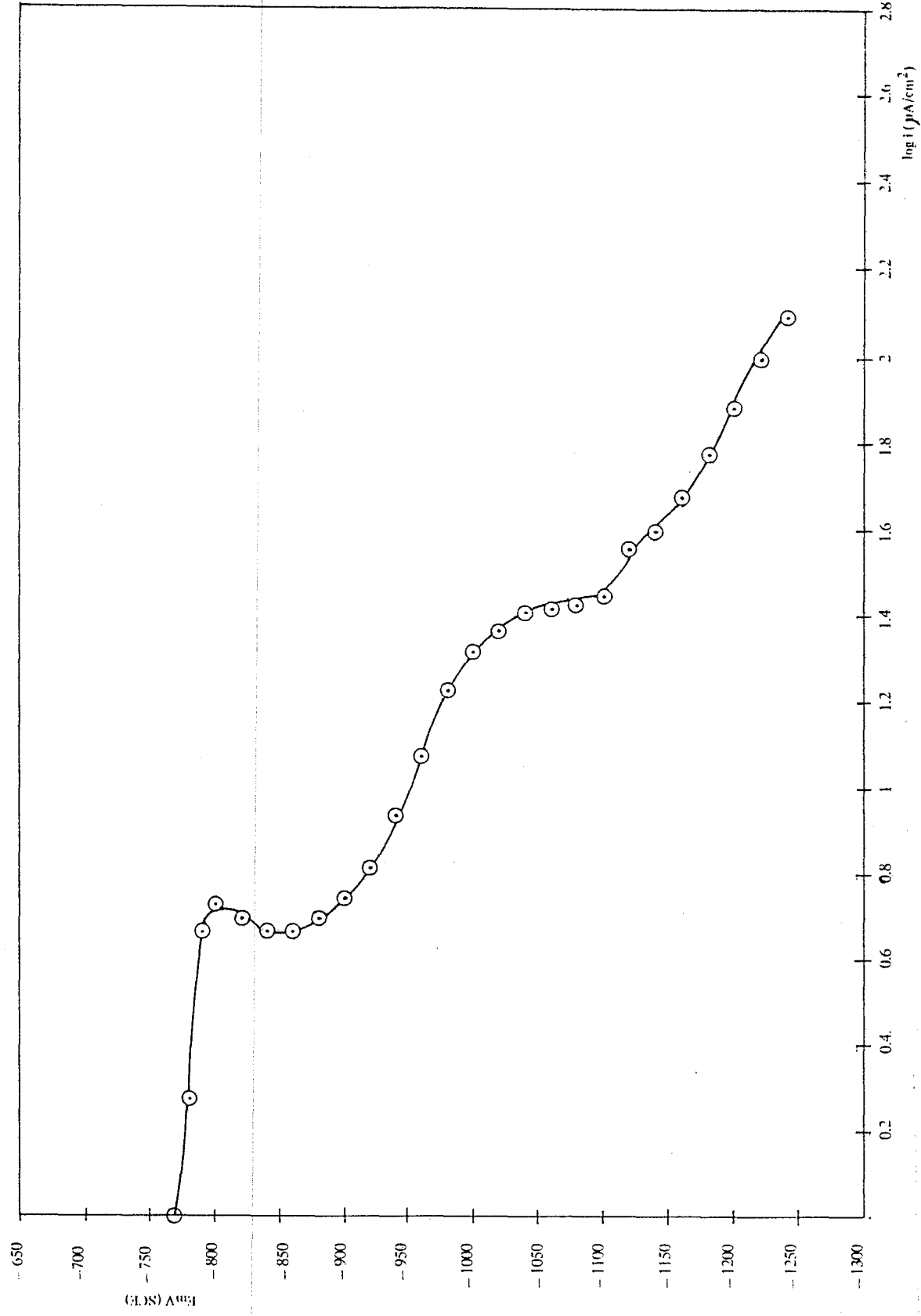
ASİT	DERİŞİM (M)	E_{kor} (mV)	i_{kor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Sitrik Asit	10^{-1}	-600	35,36
	10^{-2}	-575	24,96
	10^{-3}	-550	20,80
	10^{-4}	-510	8,91
Malik Asit	10^{-1}	-530	60,00
	10^{-2}	-515	46,43
	10^{-3}	-495	31,20
	10^{-4}	-470	23,26
Glutamik Asit	10^{-1}	-510	82,20
	10^{-2}	-450	68,25
	10^{-3}	-430	40,86
	10^{-4}	-425	35,75

Çizelge 8.5. 10^{-3} M KNO_2 içeren sitrik asit, malik asit ve glutamik asit içerisinde pH 6'da kalayın korozyon potansiyeli ve korozyon akımı

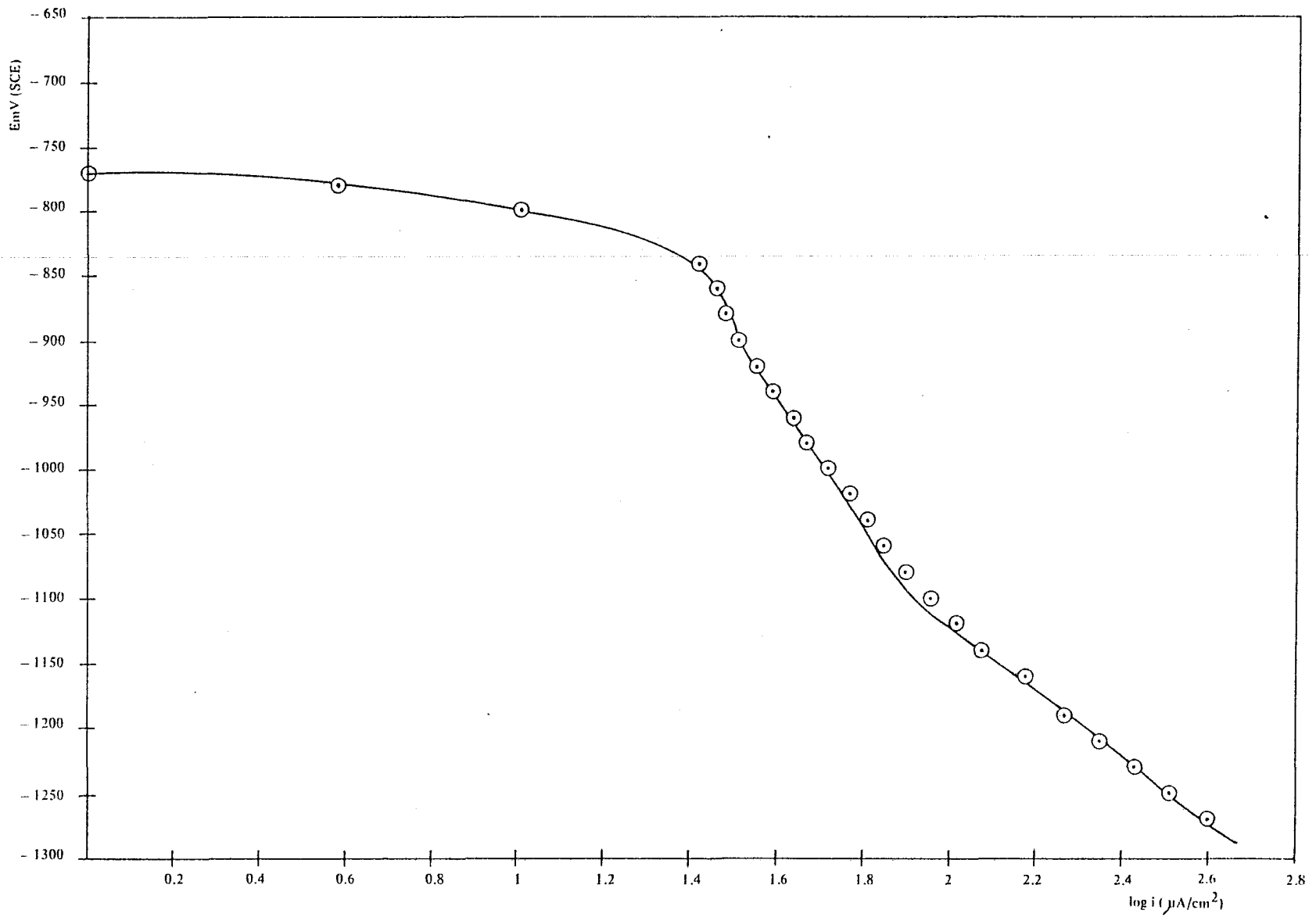
ASİT	DERİŞİM (M)	E_{kor} (mV)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)
Sitrik Asit	10^{-1}	-770	10,00
	10^{-2}	-750	12,29
	10^{-3}	-740	5,72
	10^{-4}	-650	1,25
Malik Asit	10^{-1}	-760	19,76
	10^{-2}	-785	6,42
	10^{-3}	-825	5,20
	10^{-4}	-820	3,80
Glutamik Asit	10^{-1}	-850	5,81
	10^{-2}	-820	6,12
	10^{-3}	-790	4,04
	10^{-4}	-810	5,20

Çizelge 8.6. 10^{-3} M KNO_2 içeren sitrik asit, malik asit ve glutamik asit içerisinde pH 2'de kalayın korozyon potansiyeli ve korozyon akımı

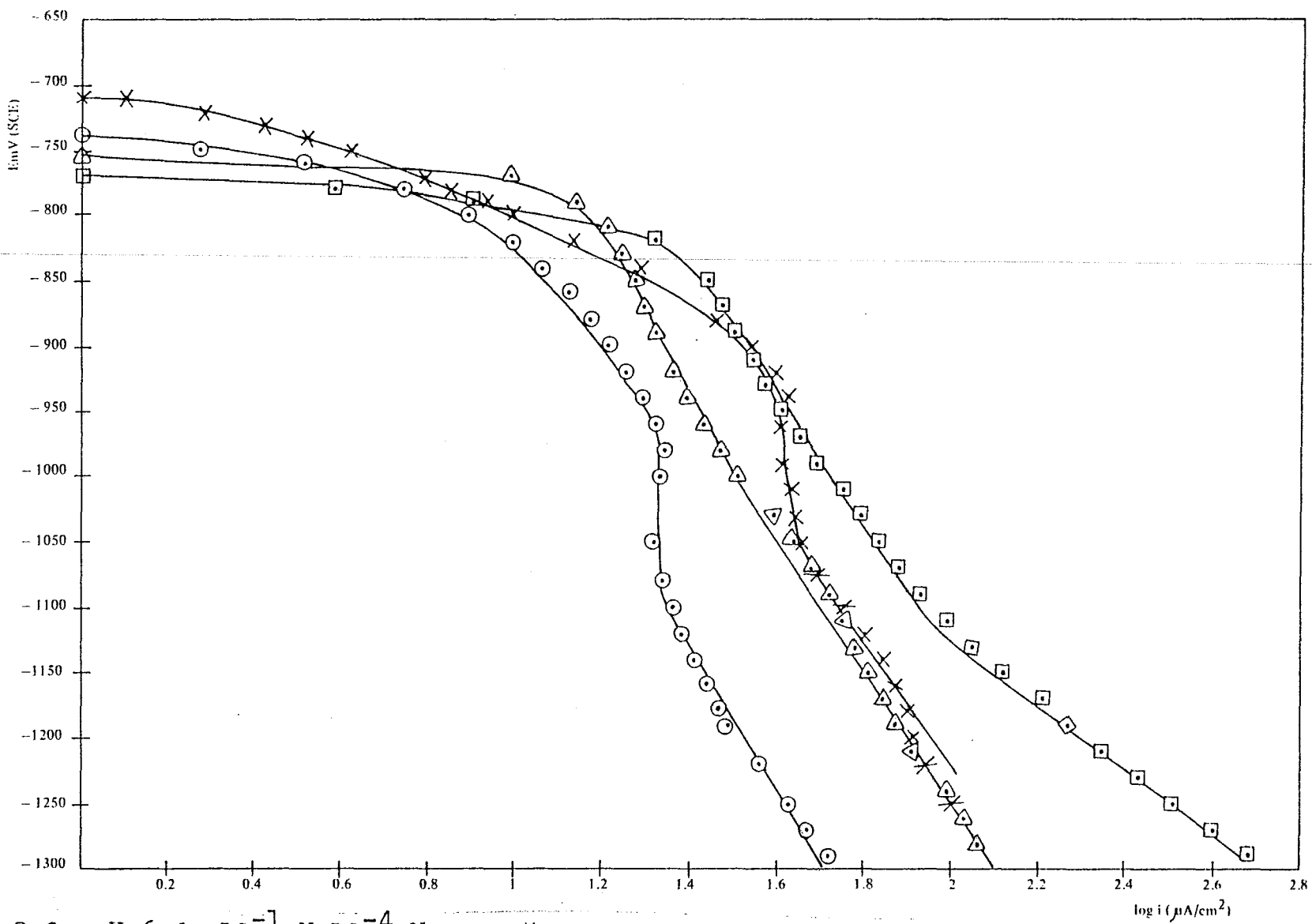
ASİT	DERİŞİM (M)	E_{kor} (mV)	\dot{I}_{kor} ($\mu A/cm^2$)
Sitrik Asit	10^{-1}	-555	60,66
	10^{-2}	-525	91,00
	10^{-3}	-490	83,20
	10^{-4}	-480	80,00
Malik Asit	10^{-1}	-530	75,83
	10^{-2}	-510	52,00
	10^{-3}	-490	32,12
	10^{-4}	-475	17,79
Glutamik Asit	10^{-1}	-530	110,50
	10^{-2}	-480	64,00
	10^{-3}	-460	72,22
	10^{-4}	-430	50,14



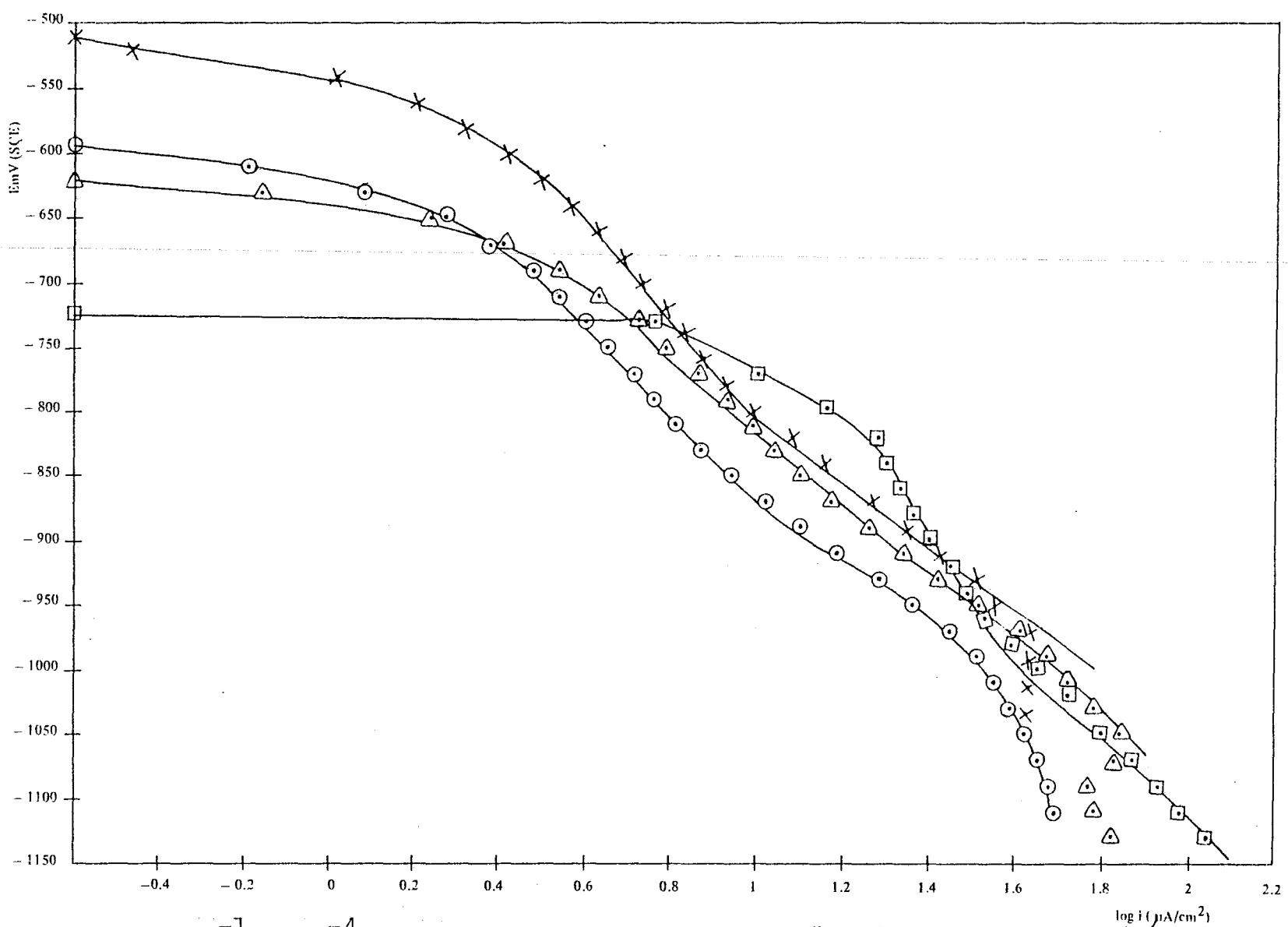
Şekil 8.1. pH 6 da 10^{-1} M sitrik asit içerisindeki kalay elektrodun katodik polarizasyon eğrisi



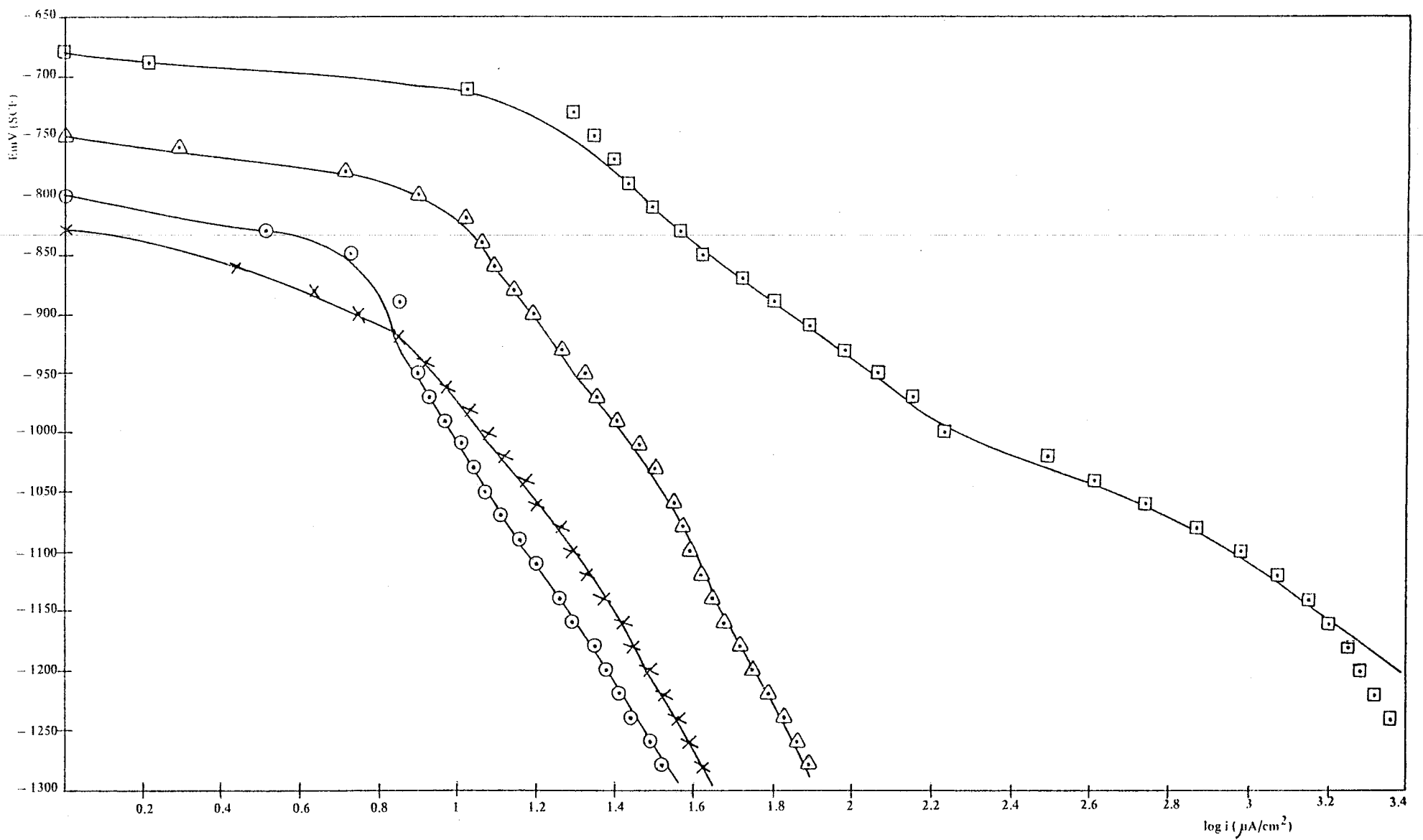
Şekil 8.2. pH 6 da 10^{-1} M sitrik asit içerisindeki kalay elektrodun -900 mV'da 5 dakika bekletildikten sonra elde edilen katodik polarizasyon eğrisi.



Şekil 8.3. pH 6 da 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında sitrik asit içerisinde elde edilen katodik polarizasyon eğrileri
 \square 10^{-1} M sitrik asit \triangle 10^{-2} M sitrik asit \circ 10^{-3} M sitrik asit \times 10^{-4} M sitrik asit

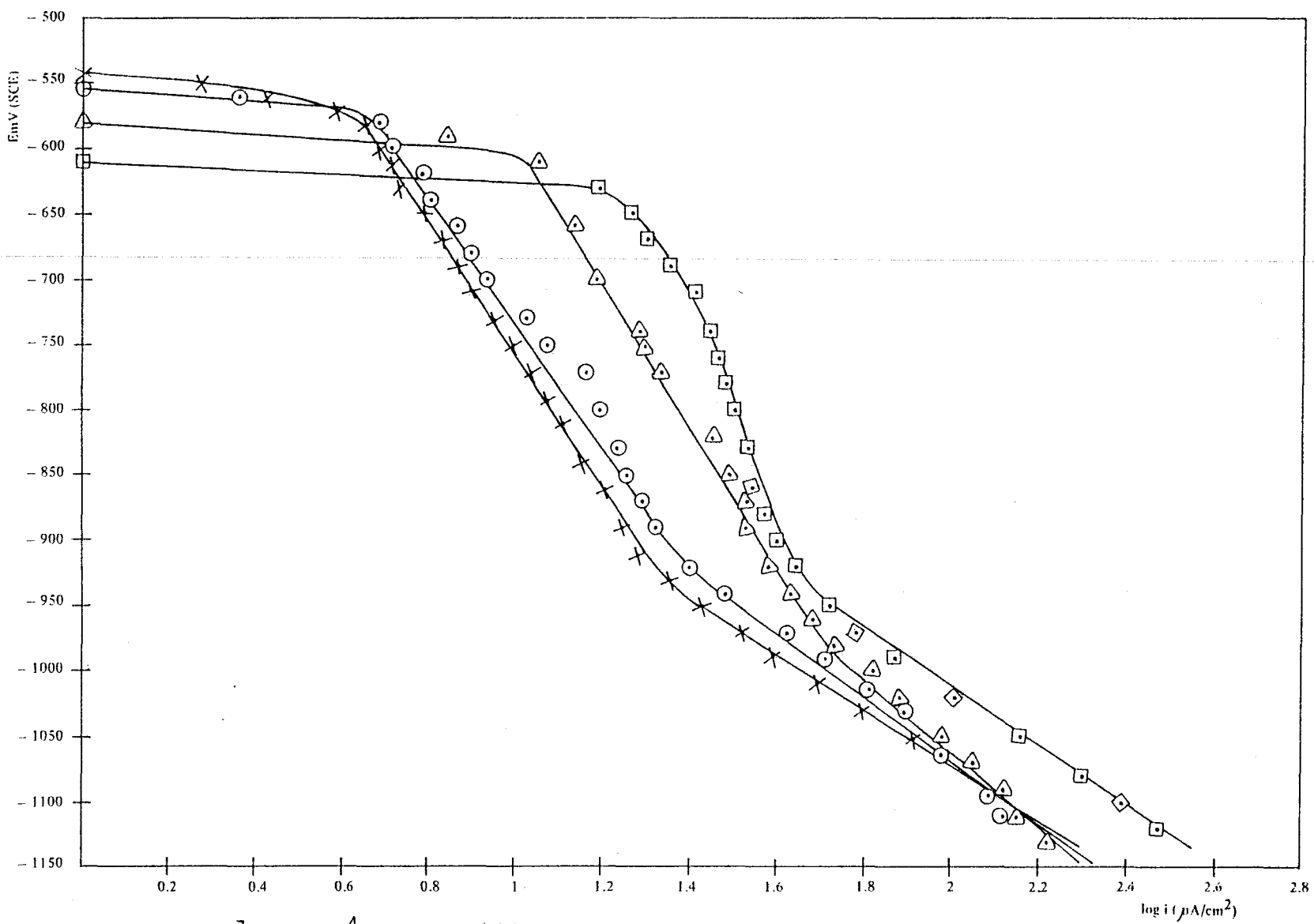


Şekil 8.4. pH 6'da 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında malik asit içerisinde elde edilen katodik polarizasyon eğrileri
 \square 10^{-1} M malik asit \triangle 10^{-2} M malik asit \circ 10^{-3} M malik asit \times 10^{-4} M malik asit



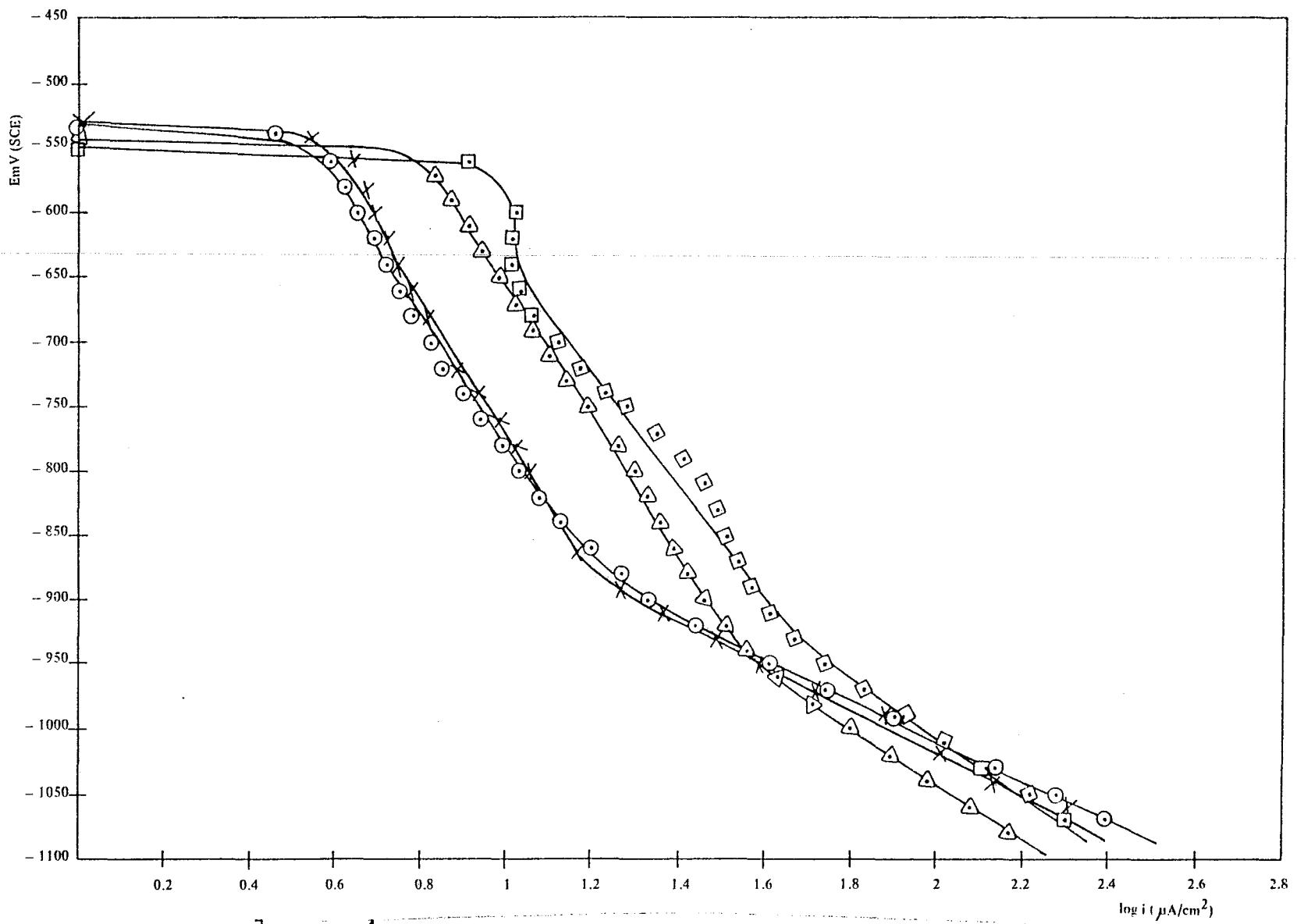
Şekil 8.5. pH 6 da 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında glutamik asit içerisinde elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.

□ 10^{-1} M glutamik asit △ 10^{-2} M glutamik asit ○ 10^{-3} M glutamik asit × 10^{-4} M glutamik asit

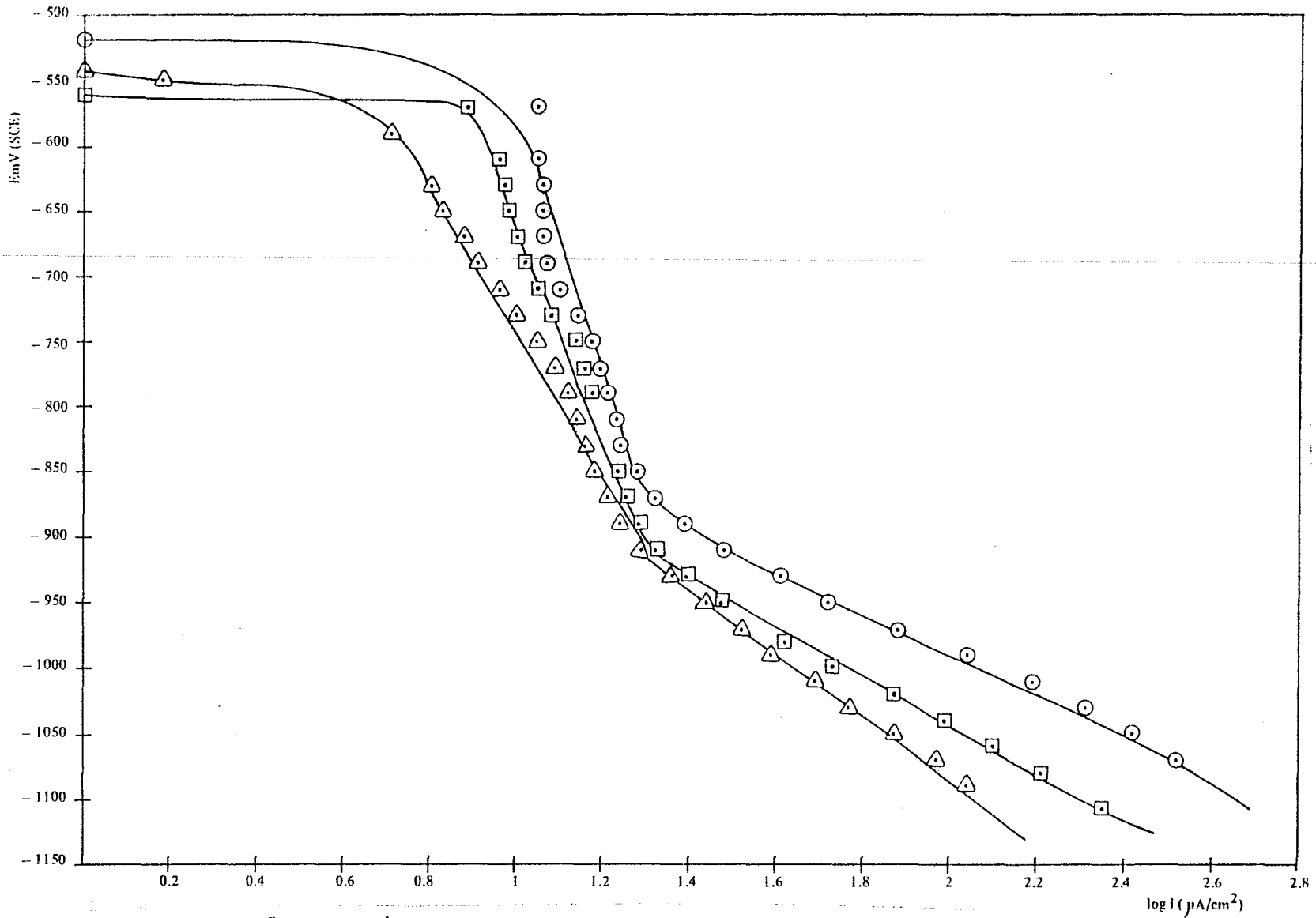


Şekil 8.6. pH 2 de 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında sitrik asit içerisinde elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

\square 10^{-1} M sitrik asit \triangle 10^{-2} M sitrik asit \circ 10^{-3} M sitrik asit \times 10^{-4} M sitrik asit

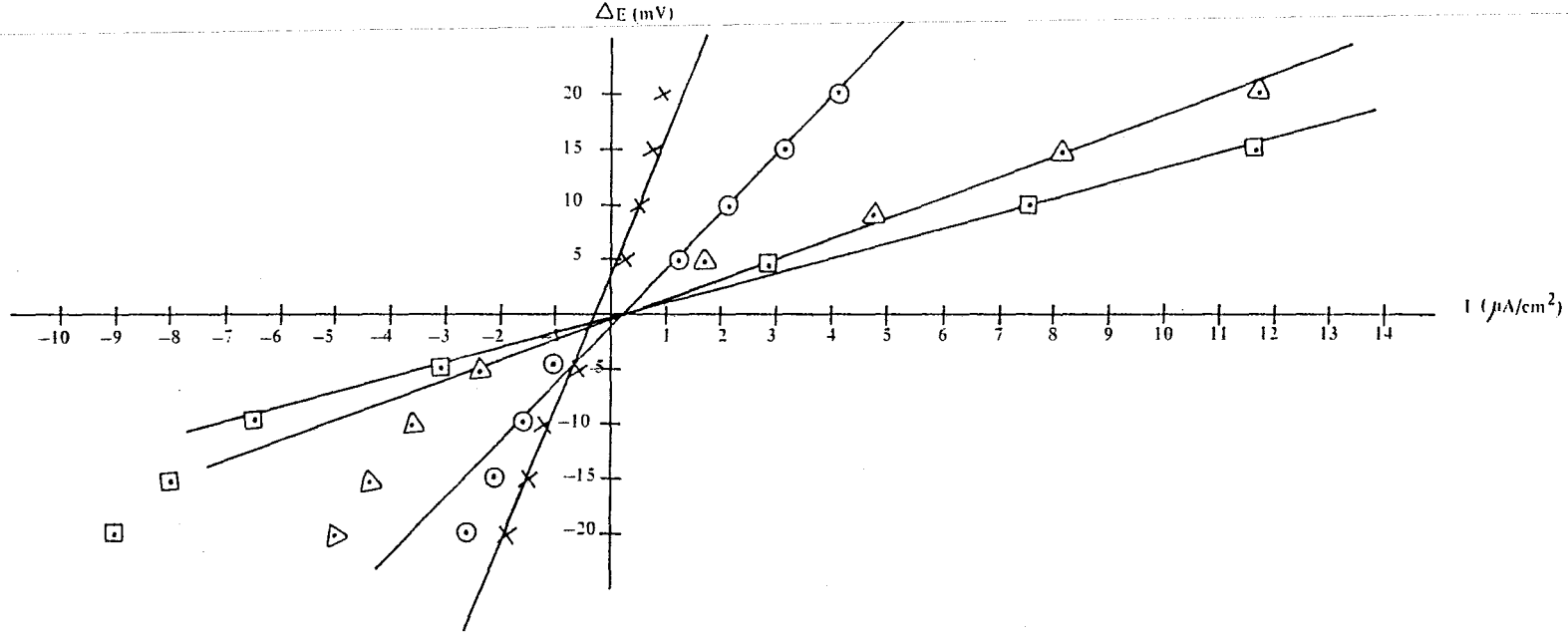


Şekil 8.7. pH 2 de 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında malik asit içerisinde elde edilen katodik polarizasyon eğrileri
 \square 10^{-1} M malik asit \triangle 10^{-2} M malik asit \circ 10^{-3} M malik asit \times 10^{-4} M malik asit

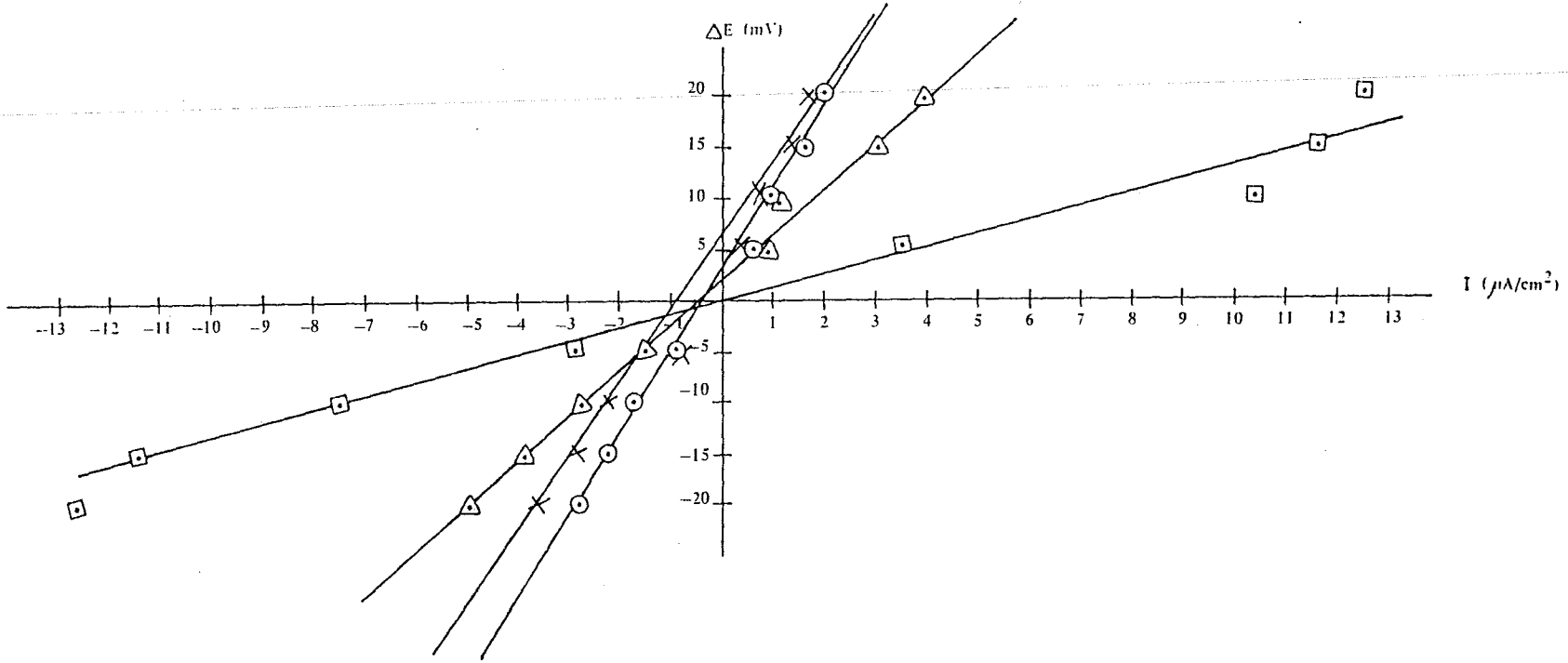


Şekil 8.8. pH 2 de $10^{-1} M$ - $10^{-4} M$ aralığında glutamik asit içerisinde elde edilen katodik polarizasyon eğrileri

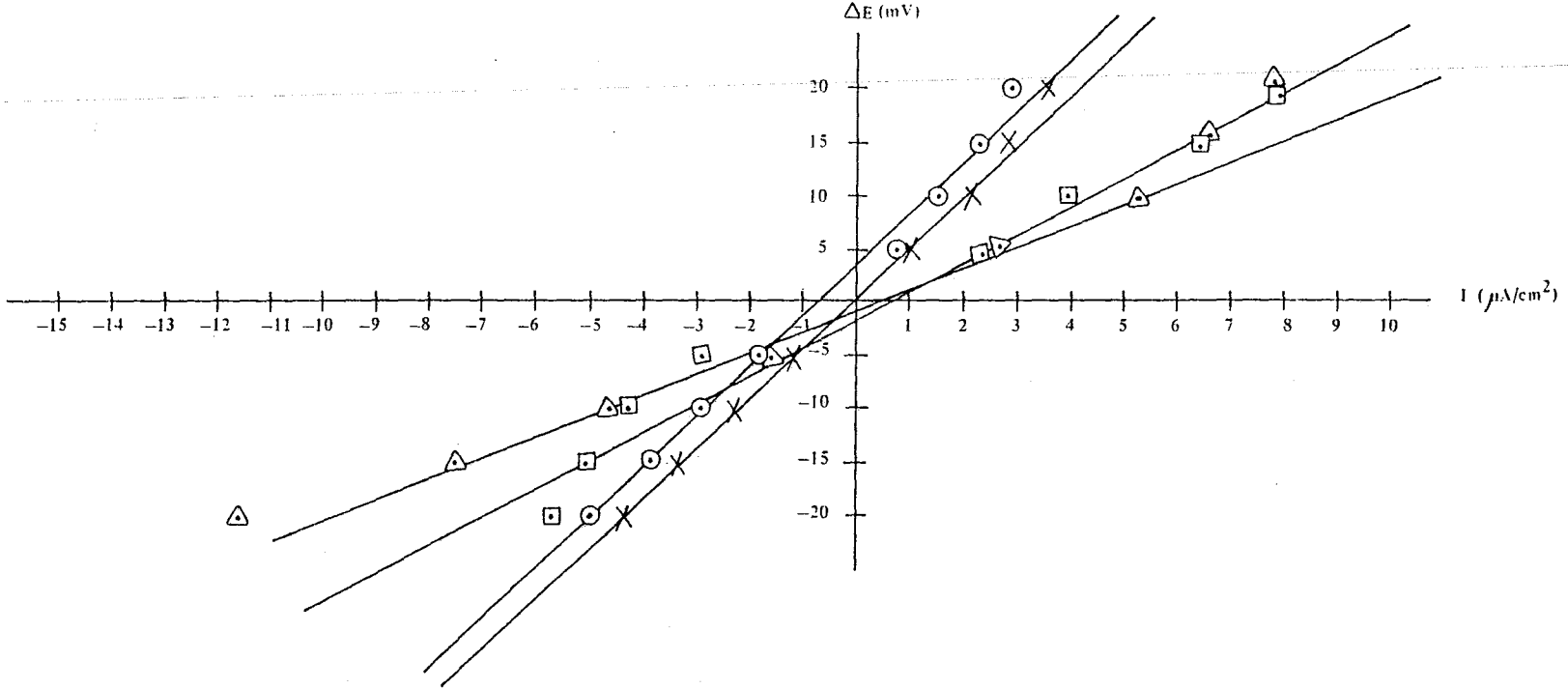
\square $10^{-1} M$ glutmik asit \triangle $10^{-2} M$ glutamik asit \circ $10^{-3} M$ glutamik asit \times $10^{-4} M$ glutamik asit



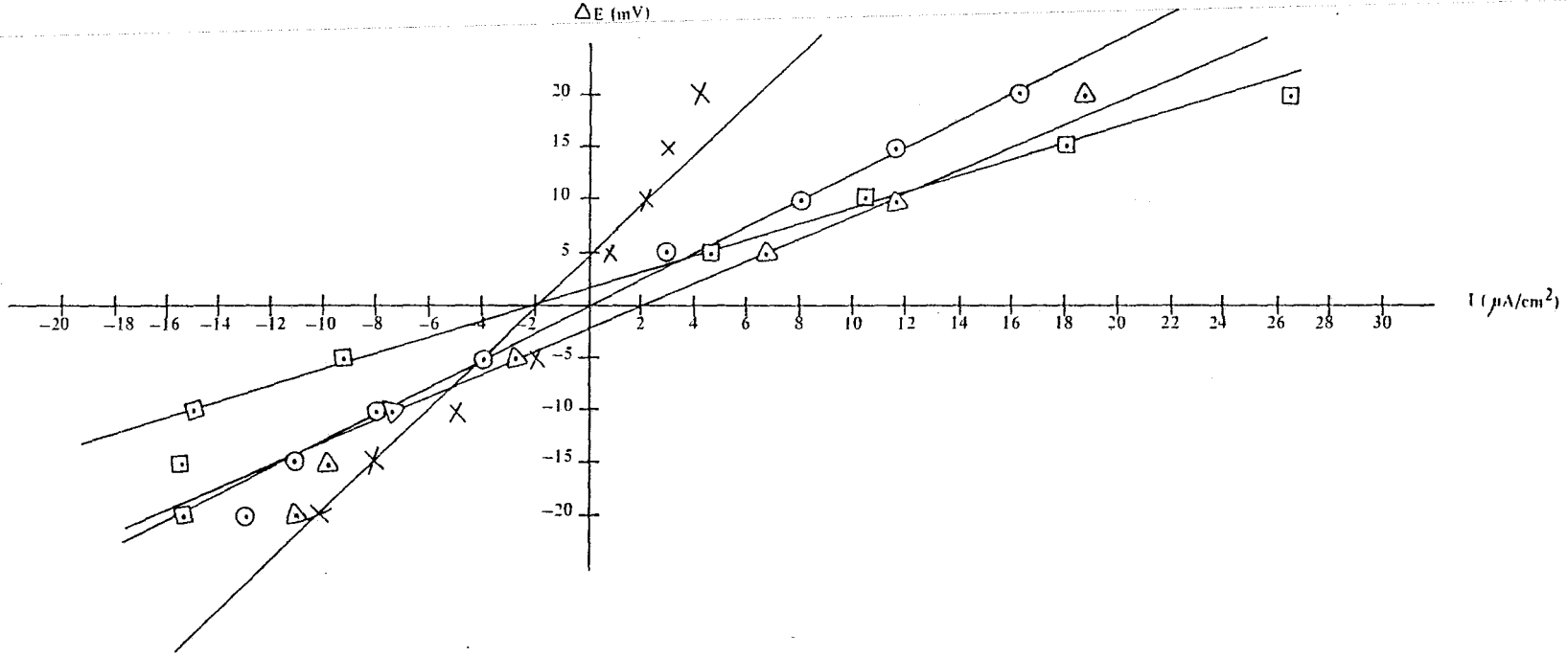
Şekil 8.9. pH 6 da 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_3^- içeren sitrik asit içerisinde elde edilen E-I eğrileri
 \square 10^{-1} M sitrik asit \triangle 10^{-2} M sitrik asit \circ 10^{-3} M sitrik asit \times 10^{-4} M sitrik asit



Şekil 8.10. pH 6 da 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_3^- içeren malik asit içerisinde elde edilen E-I eğrileri
 \square 10^{-1} M malik asit \triangle 10^{-2} M malik asit \circ 10^{-3} M malik asit \times 10^{-4} M malik asit

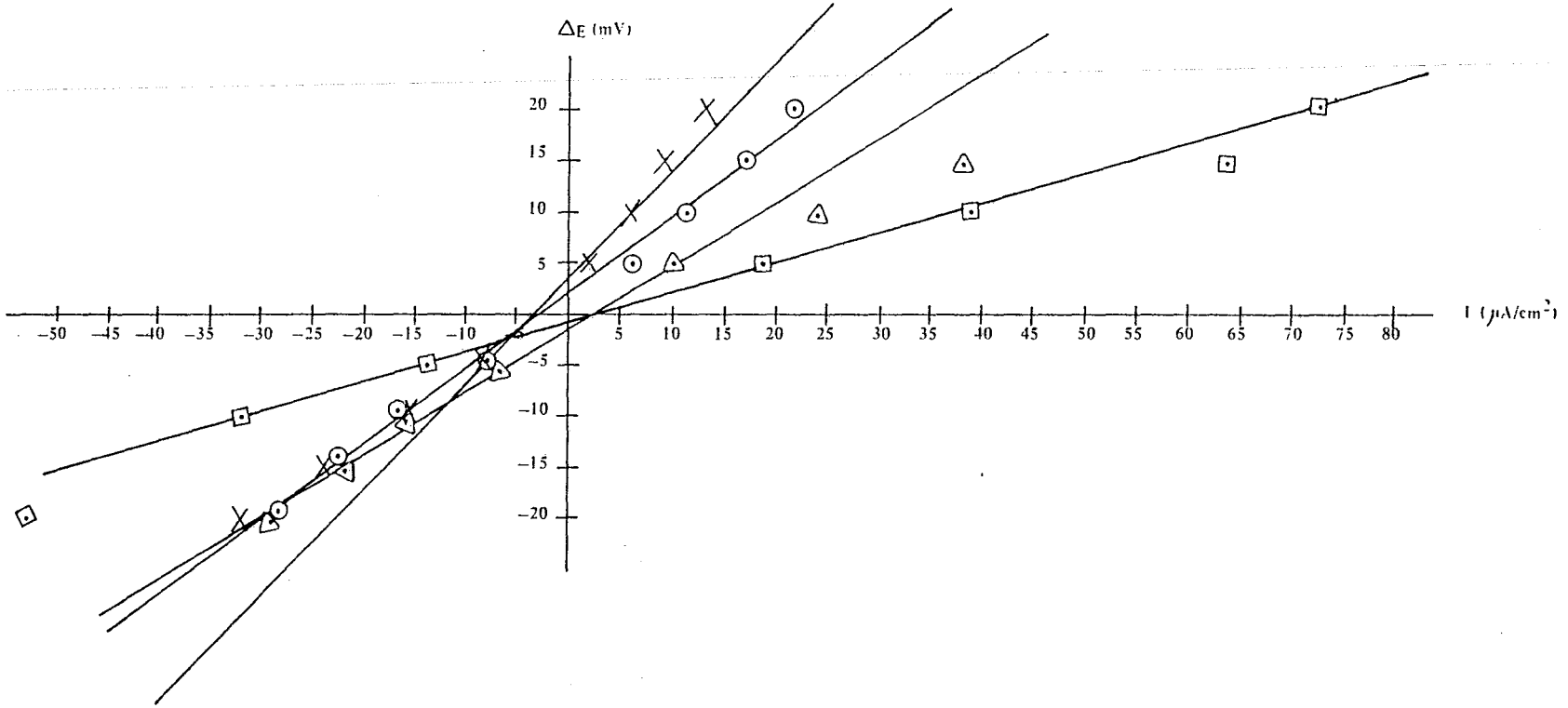


Şekil 8.11. pH 6 da 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_3^- içeren glutamik asit içerisinde elde edilen E-I eğrileri
 \square 10^{-1} M glutamik asit \triangle 10^{-2} M glutamik asit \circ 10^{-3} M glutamik asit \times 10^{-4} M glutamik asit

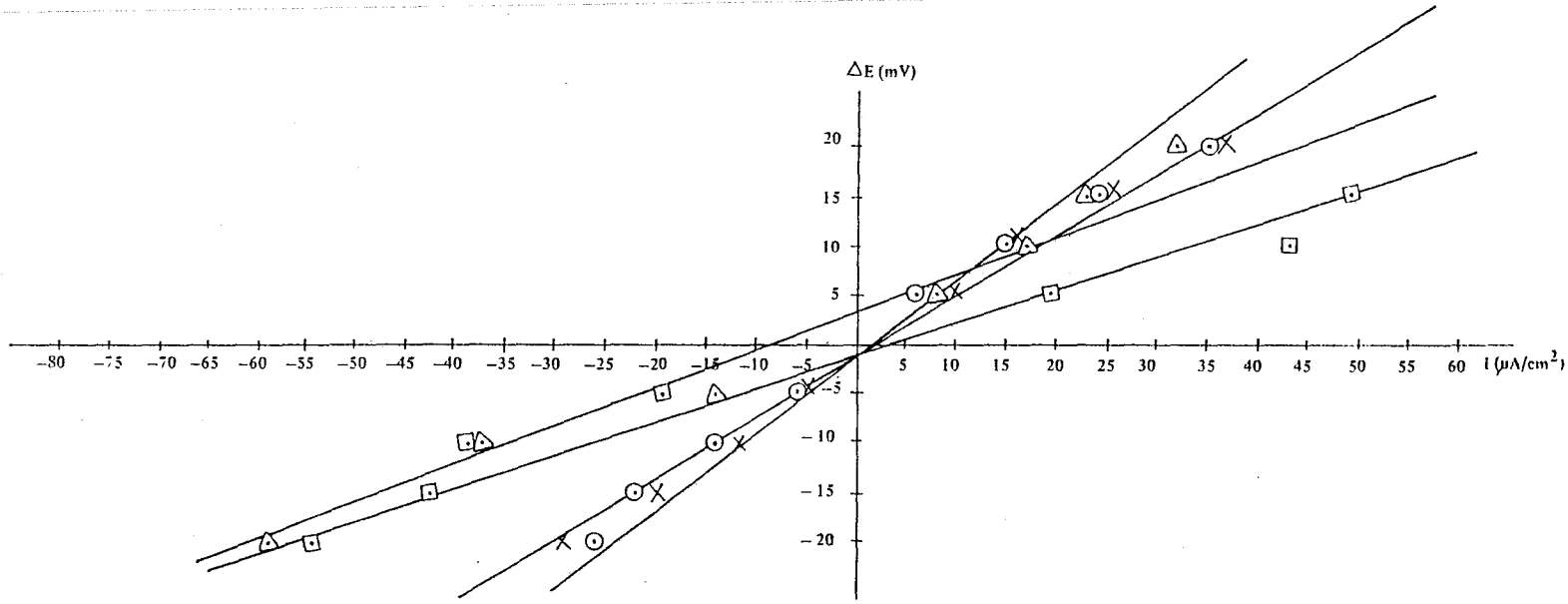


Şekil 8.12. pH 2 de 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_3^- içeren sitrik asit içerisinde elde edilen E-I eğrileri

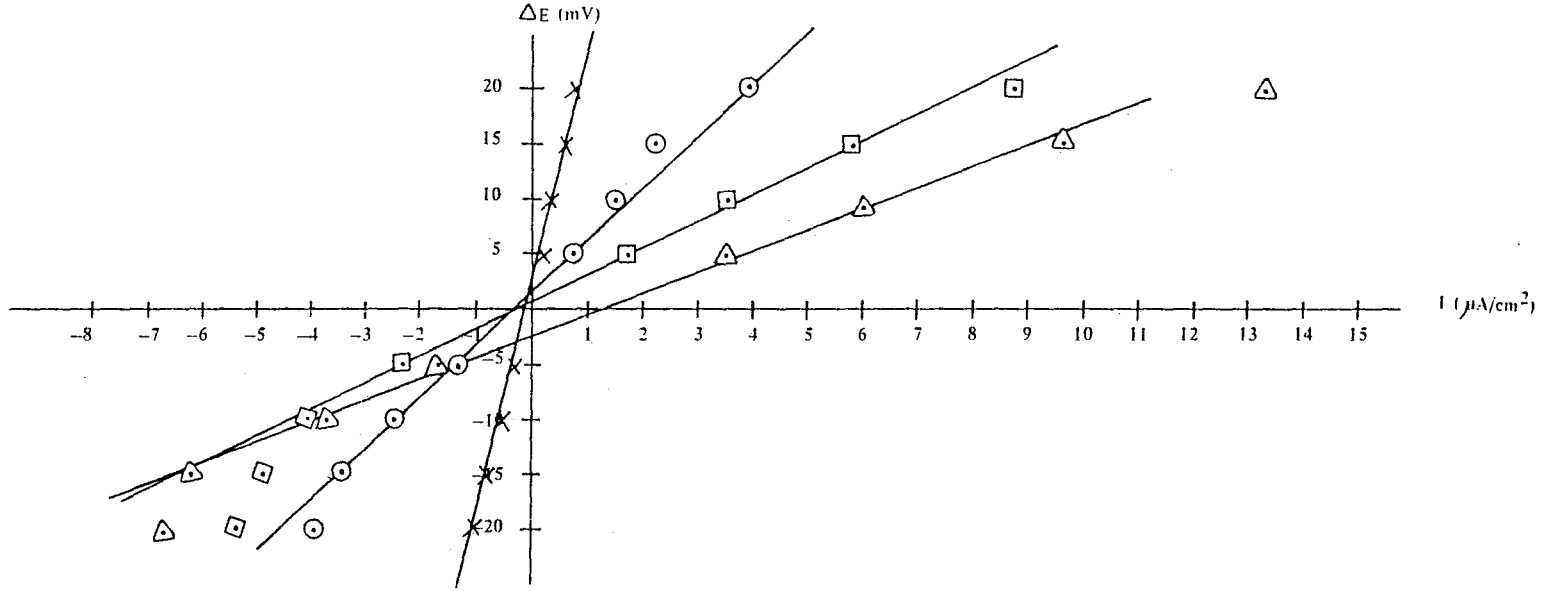
□ 10^{-1} M sitrik asit △ 10^{-2} M sitrik asit ○ 10^{-3} M sitrik asit × 10^{-4} M sitrik asit



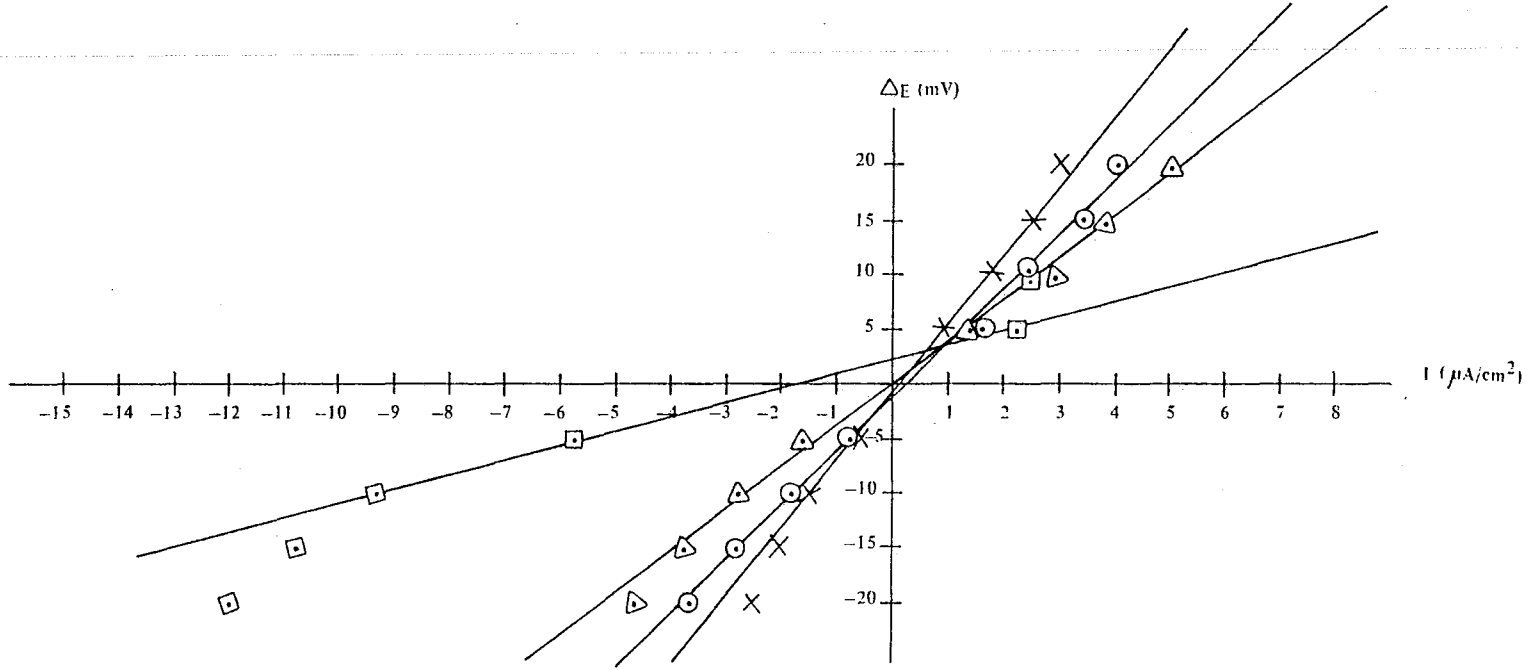
Şekil 8.13. pH 2 de 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_3^- içeren malik asit içerisinde elde edilen E-I eğrileri
 \square 10^{-1} M malik asit \triangle 10^{-2} M malik asit \circ 10^{-3} M malik asit \times 10^{-4} M malik asit



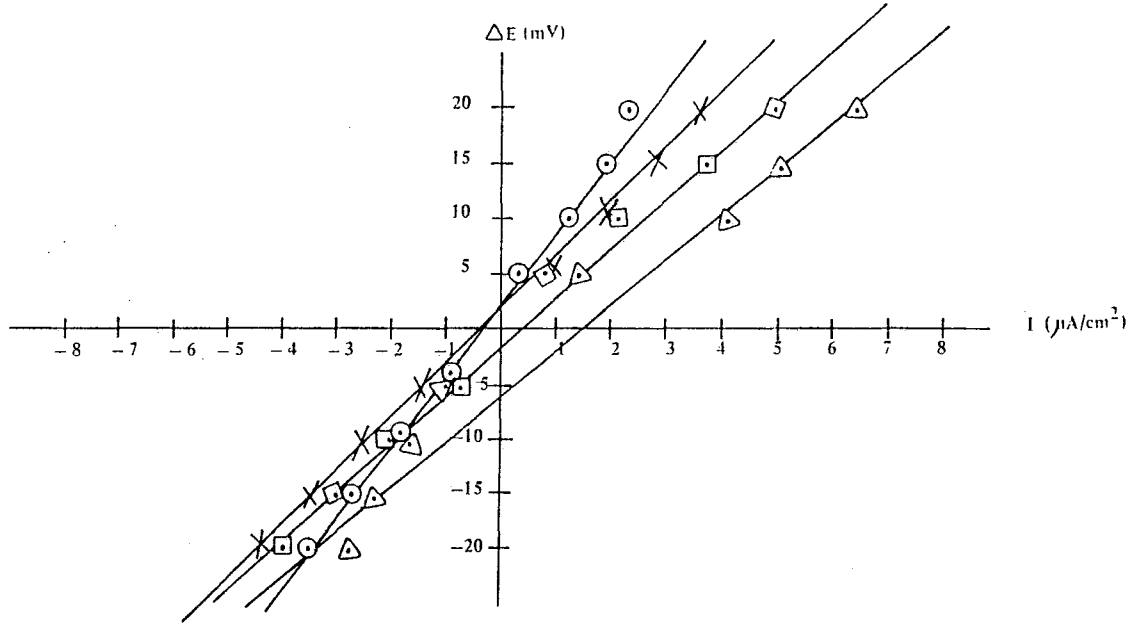
Şekil 8.14. pH 2 de 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_3^- içeren glutamik asit içerisinde elde edilen E-I eğrileri
 \square 10^{-1} M glutamik asit \triangle 10^{-2} M glutamik asit \circ 10^{-3} M glutamik asit \times 10^{-4} M glutamik asit



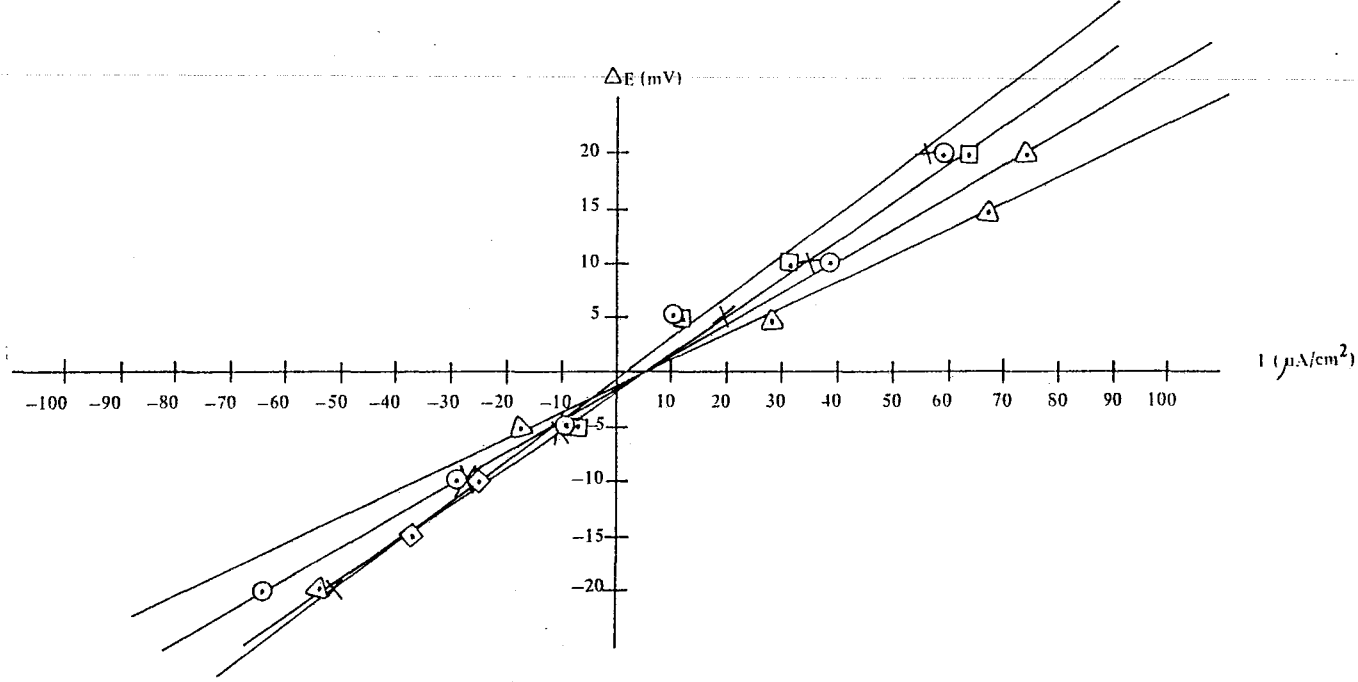
Şekil 8.15. pH 6 da 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_2^- içeren sitrik asit içerisinde elde edilen E-I eğrileri
 \square 10^{-1} M sitrik asit \triangle 10^{-2} M sitrik asit \circ 10^{-3} M sitrik asit \times 10^{-4} M sitrik asit



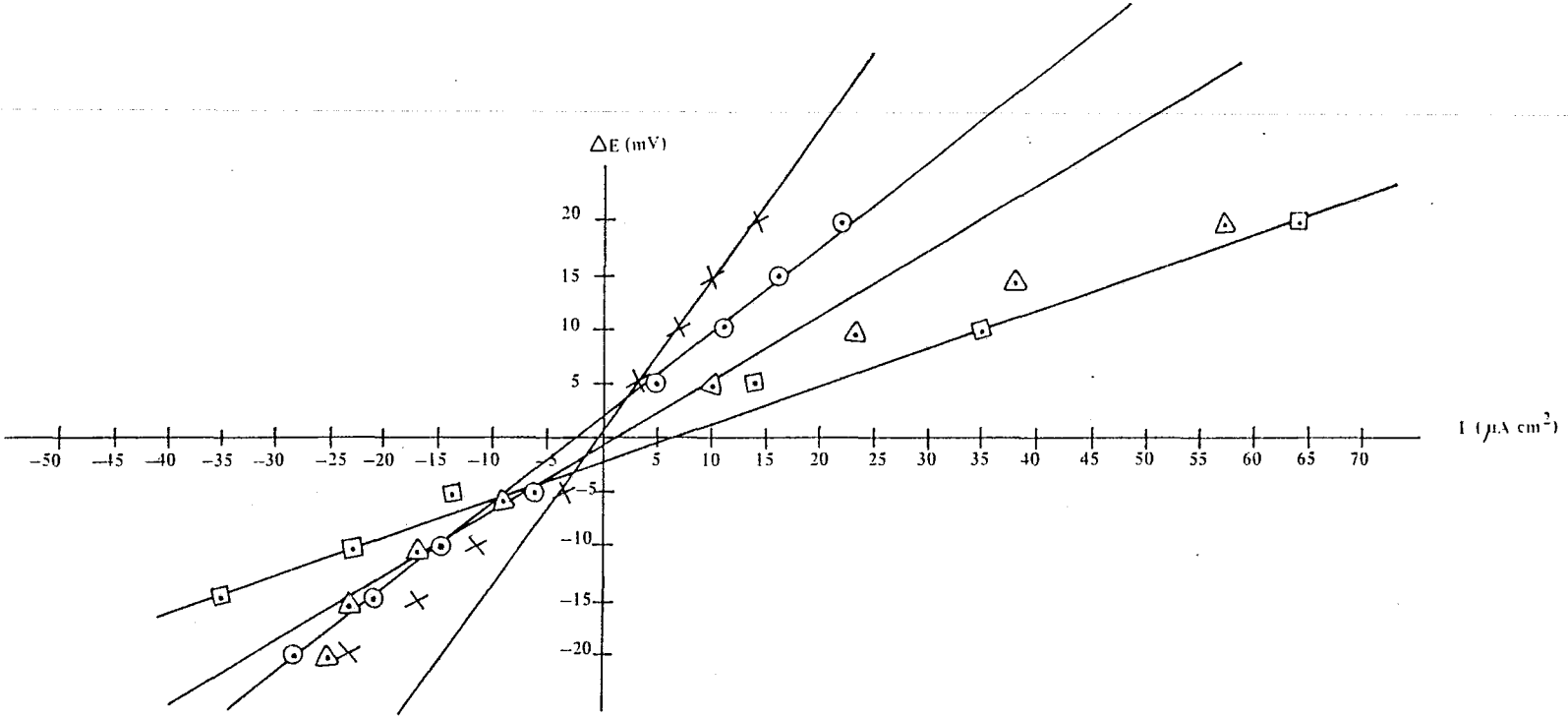
Şekil 8.16. pH 6 da 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_2^- içeren malik asit içerisinde elde edilen E-I eğrileri
 \square 10^{-1} M malik asit \triangle 10^{-2} M malik asit \circ 10^{-3} M malik asit \times 10^{-4} M malik asit



Şekil 8.17. pH 6 da 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_2^- içeren glutamik asit içerisinde elde edilen E-I eğrileri
 \square 10^{-1} M glutamik asit \triangle 10^{-2} M glutamik asit \circ 10^{-3} M glutamik asit \times 10^{-4} M glutamik asit

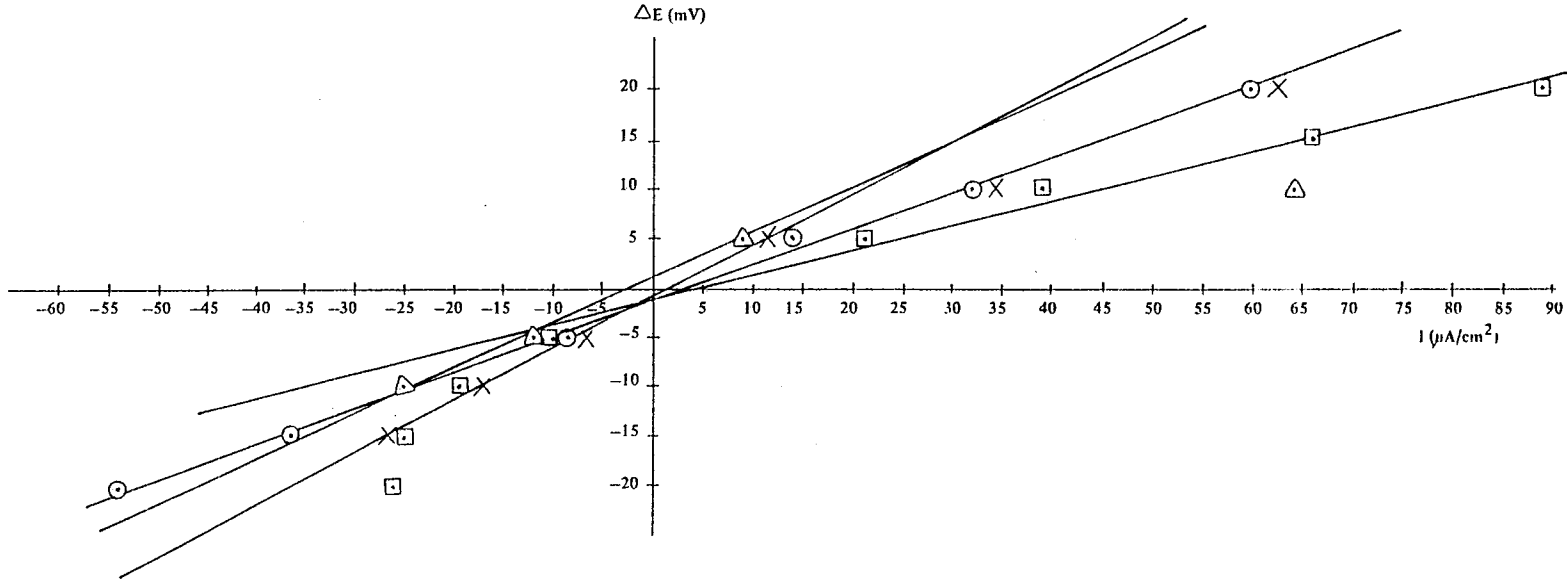


Şekil 8.18. pH 2 de 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_2^- içeren sitrik asit içerisinde elde edilen E-I eğrileri
 \square 10^{-1} M sitrik asit \triangle 10^{-2} M sitrik asit \circ 10^{-3} M sitrik asit \times 10^{-4} M sitrik asit



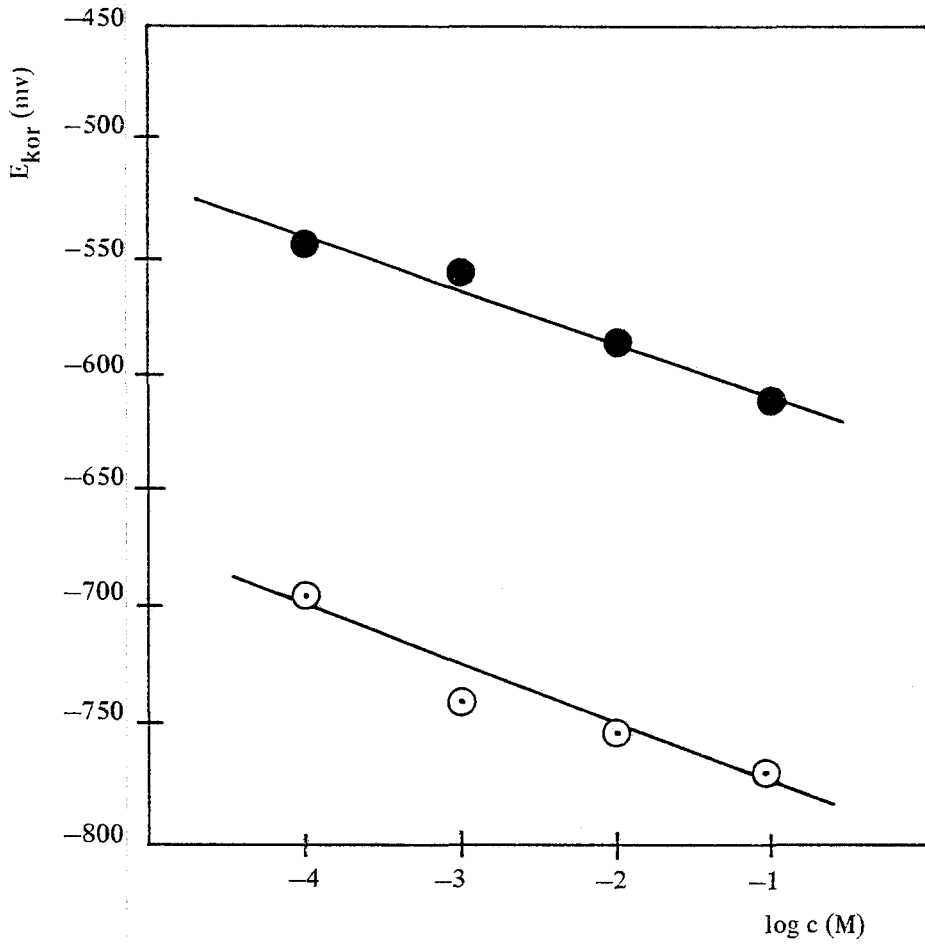
Şekil 8.19. pH 2 de 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_2^- içeren malik asit içerisinde elde edilen E-I eğrileri

□ 10^{-1} M malik asit △ 10^{-2} M malik asit ○ 10^{-3} M malik asit × 10^{-4} M malik asit



Şekil 8.20. pH 2 de 10^{-1} M- 10^{-4} M aralığında 10^{-3} M NO_2^- içeren glutamik asit içerisinde elde edilen E-I eğrileri

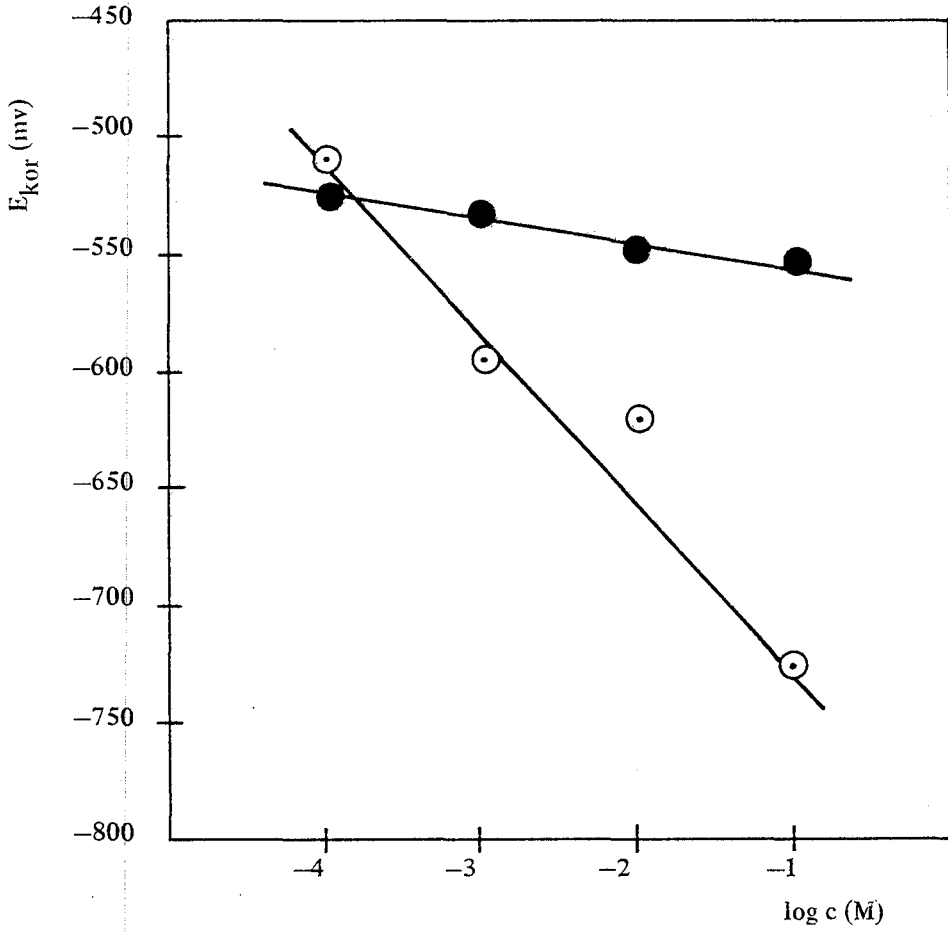
□ 10^{-1} M glutamik asit △ 10^{-2} M glutamik asit ○ 10^{-3} M glutamik asit × 10^{-4} M glutamik asit



Şekil 8.21. pH 2 ve pH 6 da sitrik asit için korozyon potansiyellerinin, asit derişimleri ile değişimi

● pH 2

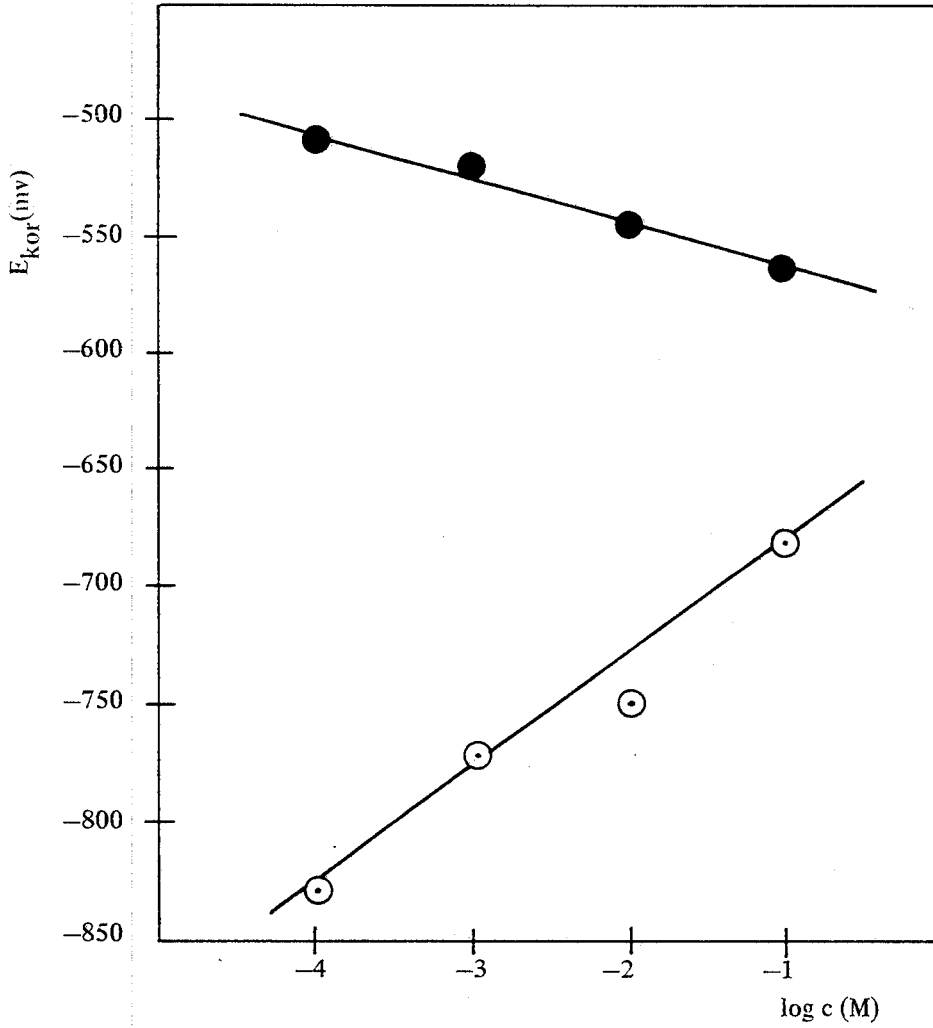
○ pH 6



Şekil 8.22. pH 2 ve pH 6 da malik asit için korozyon potansiyellerinin, asit derişimleri ile değişimi

● pH 2

○ pH 6



Şekil 8.23. pH 2 ve pH 6 da glutamik asit için korozyon potansiyellerinin, asit derişimleri ile değişimi

● pH 2

○ pH 6

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Albu-Yaron, A., and Semel, A., 1976, J. Agric. Food. Chem.,
24, 344 p.
- Berkem, A.R., 1978, Elektrokimya Laboratuvar Uygulaması.
- Berthold, M., and Herrmann, S., 1982, Corrosion, 38, 241 p.
- Board, P.W., and Holland, R.V., 1969, Br. Corras. J., 4,
162 p.
- Costa, J.M., and Cullere, J.R., 1976, Corrosion Science,
16, 587-590 p.
- Danielson, M.J., 1982, Corrosion, 38, 580 p.
- Davis, D.R., and Breedlove, A.L., 1983, Journal of Food
Science, 48, 1148-1315 p.
- Debast, M., and Cheffel, J.C., 1979, J. Agric. Food Chem.,
27, 1311-1315 p.
- Dieter, W.G., and Ha , H., 1973, J. Agric. Food Chem.,
21(2), 246-251 p.
- Doruk, M., 1982, Korozyon ve Önlenmesi, ODTÜ.
- Farrow, R.P., Lao, N.T., and Kim, E.S., 1970, Journal of
Food Science, 35, 818-822 p.
- Farrow, R.P., Johnson, J.H., Gould, W.A., and Charbonneau,
J.E., 1971, Journal of Food Science, 36, 341-345 p.
- Fed. Regist. 1968, 33(2), 73-74 p.

- Fed. Regist. 1982, 47(123), 27815-27816 p.
- Guvda, V.K., Rizkella, B.N., Abd-El-Wahab, S., and Ibrahim, E.M., 1981, Corrosion Science, 34, 1-15 p.
- Hardy, K.M., and Davis, D.R., 1987, Journal of Food Science, 52(3), 777-780.
- Hoar, T.P., 1934, Trans. Faraday Soc., 30, 472 p.
- Kamm, G.G., and Willey, A.R., 1961, Corrosion, 17, 77 p.
- Koehler, E.L., 1956, Journal of The Electrochemical Society, 103, 486 p.
- Kohman, E.F., and Sanborn, N.H., 1928, Ind. Eng. Chem., 20, 1373 p.
- Leidheiser, H., Rauch, F., Ibrahim, M., and Granata, D., 1982, Journal of the Electrochemical Society, 129(8), 1651-1658 p.
- Lveck, R.H., and Blair, H.T., 1928(a), Canner, 66(5), 23 p.
- Lveck, R.H., and Blair, H.T., 1928(b), Trans. Amer. Electrochem. Soc., 54, 257 p.
- Mantell, C.L., and Lincoln, E.S., 1926, Canning Age, 7, 847 p.
- Mantell, C.L., and King, W.G., 1927, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 52, 435 p.
- Pourbaix, 1960, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions.
- Schroder, H.A., Balassa, J.J., and Tipton, H.I., 1964, J. Chronic Dis., 17, 483-502 p.

- Sherlock, T.C., Hancox, J.H., and Britton, S.C., 1972, Br. Corros. J., 7, 222-226 p.
- Shrier, L.L., 1977, Corrosion, Butterworth London, 1(4), 143 p.
- Smith, T.P., 1961, J. Chem. Soc., 2554 p.
- Steigerwald, R.F., 1968, Electrochemistry of Corrosion, 24, 1 p.
- Takevchi, O.H., and Tomiyo, I.S., 1978, Food Technol, 13, 13-17 p.
- Üneri, S., 1978, Elektrokimya I, A.Ü., Fen Fakültesi.
- Üneri, S., 1979, Elektrokimya II, A.Ü., Fen Fakültesi.
- Üneri, S., 1981, Korozyon Mühendisliği, SEGEM.
- Werrstoffe und Korrosion, 1988, 39, 512.
- World Health Organization, 1982, 32.
- Wranglen, G., 1985, An Introduction to Corrosion and Protection of Metals.