

HİDROKLORİK ASİT ORTAMINDA DÜŞÜK KARBONLU
ÇELİKLERİN KOROZYONUNA FİLM OLUŞTURUCU
MADDELERİN İNHİBİTÖR ETKİSİ

A. Safa Gerçel
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
1993

HİDROKLORİK ASİT ORTAMINDA DÜŞÜK KARBONLU,
ÇELİKLERİN KOROZYONUNA FİLM OLUŞTURUCU
MADDELERİN İNHİBİTÖR ETKİSİ

A.Safa GERÇEL

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

Danışman : Doç.Dr. Gözen BEREKET

Şubat - 1993

A.Safa GERÇEL'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Hidroklorik asit ortamında düşük karbonlu çeliklerin korozyonuna film oluşturunca maddelerin inhibitör etkisi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Prof.Dr.Cemil ÖĞRETİR

Üye : Doç.Dr.Gözen BEREKET

Üye : Y.Doç.Dr.Hayrettin TÜRK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
gün ve 348.4. sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof.Dr.Rüstem KAYA

Enstitü Müdürü

TESEKKÜR

"Hidroklorik asit ortamında düşük karbonlu çeliklerin korozyonuna film oluşturuvcu maddelerin inhibitör etkisi" konusundaki bu çalışma Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde, Doç.Dr.Gözen BEREKET'in danışmanlığında yürütülmüştür.

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

Deneysel çalışmalarım sırasında Kimya Bölümü laboratuvar imkânlarından yararlanmamı sağlayan Bölüm Başkanımız Sayın Prof.Dr.Lâle ZOR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Sayın Y.Doç.Dr.Hayrettin TÜRK'e ve Sayın Öğr.Grv.Erol AÇIK-KALP'e teşekkür ederim.

A.Safa GERÇEL

ÖZET

Düşük karbonlu çeliklerin hidroklorik asit ortamında korozyonuna metil metakrilat ve akrilonitril gibi monomerlerin, etil krotonat ve 3-metil kroton aldehit gibi α, β doymamış karbonil bileşiklerinin inhibitör etkinlikleri ağırlık azalması yöntemiyle incelenmiştir.

Akrilonitrilin maksimum inhibitör etkinliği % 85 civarında olduğu, 0,5 M ve 4 M'lık hidroklorik asit çözeltilerinde inhibitör etkinliğinin düşük, 1 M ve 2 M'lık HCl asit çözeltilerinde inhibitör etkinliğinin yüksek olduğu gözlenmiştir. 10^{-2} M derişiminde $K_2S_2O_8$ ilâvesinin inhibitör etkinliğini arttırdığı bulunmuştur.

Metil metakrilatın maksimum inhibitör etkinliği % 60 civarında olduğu ve asit derişimi arttıkça inhibitör etkinliğinin azaldığı görülmüştür. 10^{-2} M derişiminde $K_2S_2O_8$ ilâvesinin inhibitör etkinliğini arttırdığı bulunmuştur.

Etil krotonat ve 3-metil kroton aldehitin hidroklorik asit çözeltilisinde çeliğin korozyonuna inhibitör olarak davrandığı bulunmuş ve etil krotonatın inhibitör etkinliğine hegzadesiltrimetilamonyumbromürün arttırıcı etki yaptığı gözlenmiştir.

Akrilonitril, metil metakrilat ve 3-metil kroton aldehitin çeliğin korozyonuna inhibitör etkinliğinin, metal yüzeyinde polimer filmi oluşturmasından; etil krotonatın inhibitör etkinliğinin ise yüzeyde adsorpsiyondan kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

SUMMARY

Inhibition efficiency of monomers such as acrylonitrile and methyl methacrylate and inhibition efficiency of α,β unsaturated carbonyl compounds such as ethyl crotonate and 3-methyl crotonaldehyde for the corrosion of low C content steel in HCl solutions were studied by weight loss measurements.

Maximum inhibition efficiency of acrylonitrile was found to be about % 85. However the inhibition efficiency of acrylonitrile in 0,5 M and 4 M HCl solutions. The presence of 10^{-3} M $K_2S_2O_8$ increases inhibition efficiency of acrylonitrile to certain extend.

Maximum inhibition efficiency of methyl methacrylate was found to be around % 60. The inhibition efficiency found to be decreased as the acid concentration increased.

Ethyl crotonate and 3-methylcrotonaldehyde was found to be effective inhibitor for the corrosion of steel in HCl solutions and surface active compound such as hexadecyltrimethyl ammonium bromide have increased the effect on inhibitory action of ethyl crotonate.

Inhibition effect of acrylonitrile, methyl methacrylate and 3-methylcrotonaldehyde was thought to be due to formation of polymer film on the metal surface while inhibition effect of ethyl crotonate was thought to be due to surface adsorption.

İCİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
İCİNDEKİLER	vii
SEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. ÇALIŞMANIN AMACI	1
2. KOROZYON	4
2.1. Elektrokimyasal Korozyon	4
2.2. Korozyon ve Elektrokimyasal Kinetik	7
3. KOROZYON HIZININ ÖLÇÜLMESİ VE ÖLÇME YÖNTEMLERİ ..	11
3.1. Korozyon Hasarlarının Göz veya Mikroskop- la Araştırmak	11
3.2. Kimyasal Analiz Yöntemleriyle Korozyon Testleri	11
3.3. Kalınlık Ölçümü Yöntemleri	11
3.4. Elektriksel Yöntemler	12
3.4.1. Direnç ölçümü	12
3.5. Elektrokimyasal Yöntemler	13
3.5.1. Galvanostatik yöntem	13
3.5.2. Potansiyostatik yöntem	14
3.5.3. Potansiyodinamik yöntem	14
4. KOROZYON HIZININ HESAPLANMASI	15
4.1. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi	15
4.2. Katodik Polarizasyon Eğrisinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi	16
4.3. Polarizasyon Direnci Yöntemi	17

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
5. KOROZYON İNHİBİTÖRLERİ	20
6. KARBON ÇELİKLERİ	29
6.1. Alaşım Elementlerinin Etkisi	29
6.1.1. Silisyum	29
6.1.2. Mangan	30
6.1.3. Krom	30
6.1.4. Nikel	31
6.1.5. Bakır	31
6.1.6. Molibden	32
6.1.7. Alüminyum	32
6.1.8. Vanadyum	32
6.1.9. Kükürt	32
6.1.10. Fosfor	33
6.2. Düşük Alaşımli Çelikler	33
7. POLİMERLEŞME	34
7.1. Polimer Türleri ve Polimerizasyon Reaksiyonları	34
8. DENEYSEL BÖLÜM	36
8.1. Kullanılan Maddeler	36
8.2. Kullanılan Aygıtlar	37
8.3. Deney Ortamının Saptanması	37
8.4. Deneysel Çalışma	37
9. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	40
KAYNAKLAR DİZİNİ	56

SEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Fe için Pourbaix diyagramı	6
2.2	Asitli ortamda korozyona uğrayan bir metal için E-log i egrileri	10
4.1	Asitli ortamda korozyona uğrayan bir metal için E-log i egrileri	15
4.2	Tafel ekstrapolasyonu gösteren bir metalin katodik polarizasyon eğrisi	16
4.3	Çizgisel polarizasyon eğrisi	19
5.1	Evans diyagramı	22

CİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.1 Adsorpsiyon bağlarının karakteristikleri	25
9.1 Korozyon hızı üzerine HCl derişiminin etkisi ...	46
9.2 0,5 M HCl asit içerisinde korozyon hızına AN ve $K_2S_2O_8$ derişiminin etkisi (Bekleme süresi 2 saat)	46
9.3 0,5 M HCl asit içerisinde korozyon hızına AN ve $K_2S_2O_8$ derişiminin etkisi (Bekleme süresi 24 saat)	46
9.4 1 M HCl asit içerisinde korozyon hızına AN ve $K_2S_2O_8$ derişiminin etkisi (Bekleme süresi 2 saat)	47
9.5 1 M HCl asit içerisinde korozyon hızına AN ve $K_2S_2O_8$ derişiminin etkisi (Bekleme süresi 24 saat)	47
9.6 2 M HCl asit içerisinde korozyon hızına AN ve $K_2S_2O_8$ derişiminin etkisi (Bekleme süresi 2 saat)	48
9.7 2 M HCl asit içerisinde korozyon hızına AN ve $K_2S_2O_8$ derişiminin etkisi (Bekleme süresi 24 saat)	48

CİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
9.8 4 M HCl asit içerisinde korozyon hızına AN ve $K_2S_2O_8$ derişiminin etkisi (Bekleme süresi 2 saat)	49
9.9 4 M HCl asit içerisinde korozyon hızına AN ve $K_2S_2O_8$ derişiminin etkisi (Bekleme süresi 24 saat)	49
9.10 0,5 M HCl asit içerisinde korozyon hızına MMA ve $K_2S_2O_8$ derişiminin etkisi (Bekleme süresi 2 saat)	50
9.11 0,5 M HCl asit içerisinde korozyon hızına MMA ve $K_2S_2O_8$ derişiminin etkisi (Bekleme süresi 24 saat)	50
9.12 1 M HCl asit içerisinde korozyon hızına MMA ve $K_2S_2O_8$ derişiminin etkisi (Bekleme süresi 2 saat)	51
9.13 1 M HCl asit içerisinde korozyon hızına MMA ve $K_2S_2O_8$ derişiminin etkisi (Bekleme süresi 24 saat)	51
9.14 2 M HCl asit içerisinde korozyon hızına MMA ve $K_2S_2O_8$ derişiminin etkisi (Bekleme süresi 2 saat)	52
9.15 2 M HCl asit içerisinde korozyon hızına MMA ve $K_2S_2O_8$ derişiminin etkisi (Bekleme süresi 24 saat)	52

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
9.16 4 M HCl asit içerisinde korozyon hızına MMA ve $K_2S_2O_8$ derişiminin etkisi (Bekleme süresi 2 saat)	53
9.17 4 M HCl asit içerisinde korozyon hızına MMA ve $K_2S_2O_8$ derişiminin etkisi (Bekleme süresi 24 saat)	53
9.18 1 M HCl asit içerisinde korozyon hızının 6×10^{-2} (EK ve MKA)'ın zamana bağlı değişimi	54
9.19 1 M HCl asit içerisinde korozyon hızının 10^{-3} M HDTMAB ve 6×10^{-2} M (MKA ve EK)'ın zamana bağlı değişimi	54
9.20 1 M HCl asitte korozyon hızına sıcaklığın etkisi (Bekleme süresi 4 saat)	54
9.21 Çeşitli ortamlarda korozyona uğrayan miktarın ağırlık azalması ve atomik absorpsiyonda çözelti analizi yöntemi ile elde edilen değerleri ...	55

SIMGELER VE KISALTMALAR DIZINI

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklama</u>
EK	Etil krotonat
MKA	Metil kroton aldehit
MMA	Metil metakrilat
HDTMAB	Hekzadesil trimetil amonyum bromür
AN	Akrilonitril
[P]	% İnhibitör etkinliği
h	Zaman
V	Volt
EMK	Elektromotor kuvvet
P	Basınç
C	Derişim
E	Elektrot potansiyeli
E _o	Denge potansiyeli
I _{ev}	Yılda inç
mpy	Yılda mil
µm	Mikrometre
w	Ağırlık azalması
D	Örneğin yoğunluğu
A	Örneğin yüzeyi
E _{kor}	Korozyon potansiyeli
i _{kor}	Korozyon akım yoğunluğu
M	Metal
I	Akım
ΔE	Potansiyel farkı
B _a ve B _c	Anodik ve katodik Tafel sabitleri
i _o	İnhibitörsüz koşullardaki korozyon hızı

SIMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

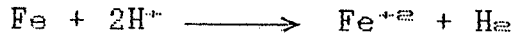
<u>Simgeler</u>	<u>Acıklama</u>
I_{inh}	Inhibitörlü koşullardaki korozyon hızı
W_0	Inhibitörsüz çözeltilerde metalin ağırlık azalması
W	Inhibitörlü çözeltilerde metalin ağırlık azalması
I_{max}	Maksimum akım
E_c	Katodik potansiyel
E_a	Anodik potansiyel
P_c	Katodik polarizasyon direnci
P_a	Anodik polarizasyon direnci
R	Direnç
θ	Organik madde ile kaplanma kesri
i	Inhibitörlü çözeltideki korozyon hızı
$1-\theta$	Kaplanmamış yüzey
Q	Adsorpsiyon ısısı
k	Adsorpsiyon reaksiyonun denge sabiti

1. CALISMANIN AMACI

Hidroklorik asit, çelik yapıtların temizlenmesinde ve yeraltından petrol elde edilif sırasında sondaj işlemini kolaylaştırmak ve hidrokarbon oluşumunu hızlandırmak amacıyla kullanılmaktadır (B.B. Williams, et al., 1979). Bu işlemler sırasında çeliğin korozyonunu önlemek için çok değişik sınıfta organik bileşikler kullanılmaktadır. Bunlar arasında asetilenik alkollerin en etkin inhibitör sınıfı olduğu gözlenmiştir (G. Gardner, 1973). Bu tür bileşiklerin metal yüzeyiyle etkinleşerek koruyucu polimer filmini oluşturduğu ve korozyon hızının film kalınlığı arttıkça azaldığı gözlenmiştir (G.W. Poling, 1967; F.B. Growcock, V.R. Lopp, 1988; E.J. Duwell, J.W. Todd, H.C. Bretke, 1965; F.B. Growcock, V.R. Lopp, R.J. Jasinski, 1988).

Asetilenik bileşiklerin etkin inhibitör olduğuna ilişkin çalışmalar olmasına karşın, vinil veya akrilik monomerlerinin film oluşturup, inhibitör olarak davranmalarına ilişkin fazla çalışma yoktur. Ancak, dıştan bir akım kaynağı uygulamadan akrilamid ve onun bazı türevlerinin polimerleşerek, çeliği kaplamasına ilişkin bir çalışma yapılmıştır (G. Mengoli, S. Daolio, J. Giulio, C. Folonari, 1979). Bu çalışmada monomer ve persülfat içeren hidroklorik asit çözeltisine, çelik örnekleri daldırıldığı zaman metal yüzeyinin polimer filmiyle kaplandığı gözlenmiştir. Sözü edilen yöntemde yüzey filminin oluşmasıyla ilgili üç basamak önerilmektedir.

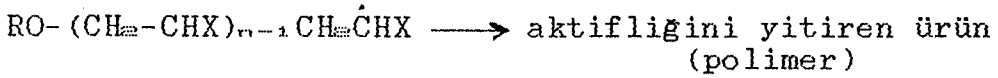
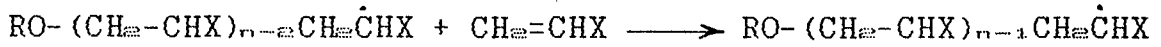
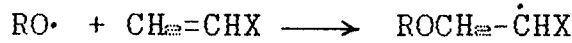
1. Çeliğin korozyona uğrayıp çözeltiye Fe^{+2} iyonunun geçmesi.



2. Fe^{+2} iyonunun peroksi bileşiği ile etkinleşerek radikal oluşturması.



3. Oluşan serbest radikalın monomeri radikalik polimerizasyona uğratması.



Bu yöntemle yüzeyin polimerle kaplanması, monomer derişiminin 1 M gibi oldukça yüksek, asit derişiminde 0,1 M gibi fazla derişik olmadığı durumda gözlenmiştir.

Çalışmamızın bir amacı, akrilonitril veya metil metakrilat monomeriyle birlikte peroksit bileşiği kullanarak, çeliğin yukarıdaki koşullardan daha yüksek asit ve daha düşük monomer derişimlerinde korozyonunun önlenip önlenemeyeceğinin araştırılmasıdır.

Hidroklorik asit ortamında çeliğin korozyonu için kullanılan diğer organik bileşikler arasında 2-benzoilallil alkol, 2-benzoil-3-metoksi-1-propen gibi doymamış karbonil bileşikleridir. Bu tür maddelerin inhibitör etkinliği, yüzey aktif madde kullanıldığı zaman asetilenik alkollerin inhibitör etkinliği düzeyine çıktığı görülmüştür. Yapılarında karbonil grubu ile konjugasyon halinde çift bağ bulduran bu bileşiklerin inhibitör özelliklerinin, metal yüzeyinde adsorpsiyon ve polimerizasyonundan kaynaklandığı

açıklanmıştır (F.B. Growcock and and V.R. Lopp, 1988; W.W. Frenier, F.B. Growcock and V.R. Lopp, 1988).

Çalışmamızın diğer bir amacında, çeliğin asidik ortamda korozyonuna yüzey aktif maddelerle birlikte α - β doymamış karbonil bileşiklerinin inhibitör etkinliğinin araştırılmasıdır. Bu nedenle laboratuvarımızda bulunan 3-metil-2-butenal (3-Metil kroton aldehit), 1-propen etil esteri (Etil krotonat) gibi karbonil grubu ile konjugasyon halinde çift bağ içeren organik bileşiklerle birlikte yüzey aktif madde olan hegzadesiltrimetil amonyum bromür kullanarak çeliğin hidroklorik asit ortamındaki korozyonuna inhibitör etkinliği araştırılmıştır.

2. KOROZYON

Metal ve alaşımlarının çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda bozunmasına korozyon denir. Metallerin, metal halinde kararlı olmamalarının asıl nedeni korozyondur. Metaller termodinamik yasalarına uyarak doğadaki korozyona uğrarlar (Üneri, 1978, 1979,1981; Doruk 1982).

2.1. Elektrokimyasal Korozyon

Sulu çözeltilerdeki korozyonların incelenmesinde sadece kimyasal termodinamigin uygulanması yeterli olmaz. Çünkü sulu çözeltilerde ilerleyen tepkimeler, sadece kimyasal tepkimeler olmayıp aynı zamanda elektrokimyasal tepkimelerdir.

Bir metal elektrolit bir çözeltiye daldırıldığında, metal-çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal tepkimeler sonucunda korozyona uğrar. Elektriksel ara yüzeyin bulunduğu iki faz arasında yaklaşık 1 V kadar bir potansiyel farkı vardır. Elektrokimyasal tepkimeler ara yüzeyin iki faz arasında oluşan potansiyel farkının etkisiyle bir taraftan diğer tarafa yük transferi şeklindedir (Üneri, 1979).

Bir metalin çözünme potansiyeli de korozyon üzerinde etkilidir. Çözünme potansiyelleri, hidrojenin çözünme potansiyelinden (sıfır volt) küçük olan metaller, sulu çözeltilerde hidrojen gazı çıkışı ile çözünürler. Metalin çözünme potansiyeli hidrojenden ne kadar küçükse korozyonda o kadar büyük olur. Çözünme potansiyelleri hidrojenden küçük olan metallere örnek olarak; kurşun, kalay, nikel, kobalt,

talyum, kadmiyum, demir, krom, çinko, mangan, alüminyum, sodyum, seryum, potasyum, stronsiyum, berilyum ve lityum verilebilir.

Cözünme potansiyelleri hidrojenin çözünme potansiyellerinden büyük ve oksijenin çözünme potansiyelinden (+ 1,23 volt) küçük olan metallerde hidrojen gazı çıkışı gözlenmez. Ancak oksijen içeren çözeltiler içinde korozyona uğrayabilirler. Çözünme potansiyelleri hidrojenin çözünme potansiyelinden büyük, oksijenin çözünme potansiyelinden küçük olan metaller; antimon, bizmut, bakır ve gümüştür.

Cözünme potansiyeli oksijenin çözünme potansiyelinden büyük olan metaller, genel olarak sulu çözeltilerde korozyona uğramazlar. Bu metallere örnek olarak altını verebiliriz.

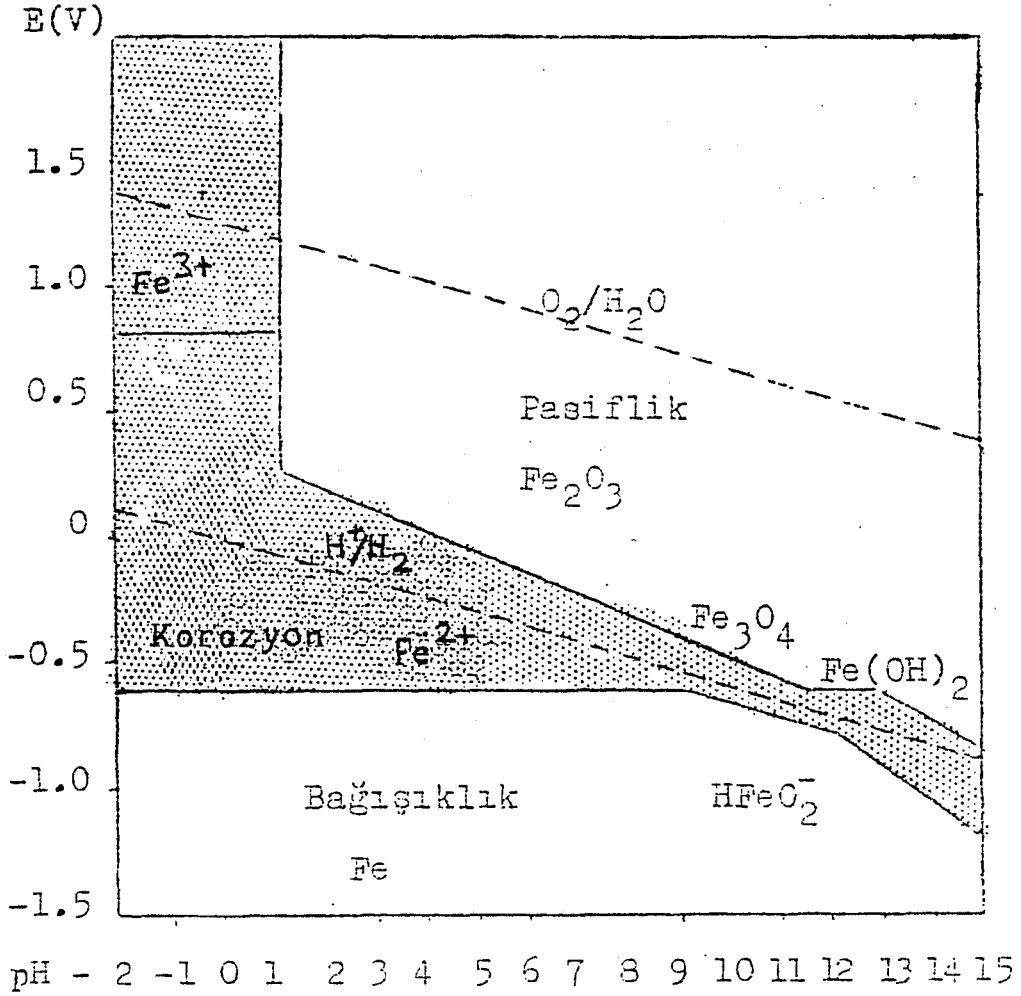
Bir metal için, çözünme potansiyeline bakarak korozyona uğraması gereken metalin korozyona uğramadığı tersine korozyona uğramaması gereken bir metalin korozyona uğradığı sık sık rastlanır.

Korozyon olayları metallerin standart elektrot potansiyelleri dizisine göre beklediğimizden çok daha karışıktır. Genel olarak bir metal korozyona uğradığı zaman çok çeşitli tepkimeler birarada yürürler.

Bunun için bu olayları incelerken en uygun yol diyagram yöntemidir. Diyagram, elektrot potansiyellerini ordinatta, ortamın pH'ını apsiste göstererek çizilir. Bu diyagramlara Pourboix diyagramları veya potansiyel-pH çizimleri denir.

Pourboix diyagramlarında elektrokimyasal termodina-

mikten yararlanılır. Kimyasal termodinamik hesaplarda kullanılan basınç (P) ve derişime (C), ek olarak elektrot (e) veya elektromotor kuvvetten (E) yararlanılmaktadır. Bu çizgelerde korozyon ortamının pH'ı elektrot potansiyellerine karşı çizgelere geçirilmiştir.



Şekil 2.1 Fe için Pourbaix diyagramı

Potansiyel-pH diyagramlarında bir korozyon olayının olup olmayacağını gösterir. Verilen çözelti içine daldırıl-

mış metalin elektron-proton transferi termodinamik açıdan olabirliğinin özetini verir.

Bazı durumlarda potansiyel-pH diyagramları korozyona kendiliğinden uğrayabileceğini göstermesine karşın, pratikte korozyona uğramayabilir. Korozyon hızını sistemin termodinamik verilerinden anlamak mümkün 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.

Bu diyagramlar bir korozyon olayında termodinamik ve elektrokimyasal olayların yürümesi olasılığı ile ilgili fikir verebilir. Buradaki korozyon hızı, elektrokimyasal kinetik bağıntıları ve bunlara dayanan akım potansiyel eğrileri yardımıyla belirlenir.

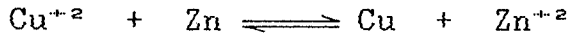
2.2. Korozyon ve Elektrokimyasal Kinetik

Korozyon olaylarını elektrokimyasal kinetikle açıklayabilmek için, bir pilde ve elektrolizde yürüyen olayları ele almak yararlı olacaktır.

Bir elektrokimyasal tepkime veya korozyon tepkimesi ile ilgili enerji değişimi, bu tepkimelerin hücre potansiyelinden hesaplanır.

Tersinir bir hücre potansiyeli veya pilin elektromotor kuvveti (EMK) ile ilgili ilkeleri açıklayabilmek için dengede olan bir Daniell pilini örnek olarak alıp, pilde

yürüyen tepkimeyi yazalım:

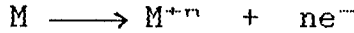


Bu tepkimeyi veren pilin şeması aşağıdaki gibi gösterilir.



Bir reaksiyondaki olayları anodik ve katodik olarak iki sınıfta toplayabiliriz.

Anodik Olay : Metal atomlarının elektron kaybederek pozitif yüklü metal iyonlarına yükseltgenmesidir. Anodik olayda pozitif yüklü iyonların yüklerinin toplamına eşit sayıda elektron serbest hale geçer. Genel olarak aşağıdaki gibi gösterilir:



Katodik Olay : Anodik olayda üretilen elektronların harcanması yani indirgenme reaksiyonlarıdır. Katodik olayın hızını harcayacağı elektron sayısı olarak verebiliriz. Elektronların harcanma hızı arttıkça korozyon hızıda artar. Tersine 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.

Bir metal parçasının korozif bir ortama konulması sonucu, yükseltgenme ve aynı anda bir ya da birkaç indirgenme reaksiyonlarının oluşmasıyla metaller korozyona uğrarlar. Korozyon için önemli olan nokta hangi reaksiyonların oluştuğunun tespit edilmesidir (Steigerwald, 1968).

Metal ile çözelti arasında oluşan elektrokimyasal reaksiyonların denge potansiyeli (E_0) ve elektrot potansiyeli (E) ölçülerek, elektrolit içerisine daldırılan bir elektrot yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonun yönünün indirgenme mi, yoksa yükseltgenme mi olduğunu saptayabiliriz. Buna göre;

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

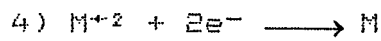
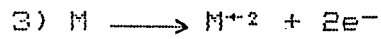
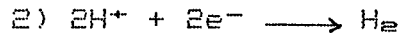
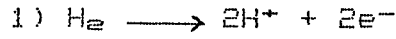
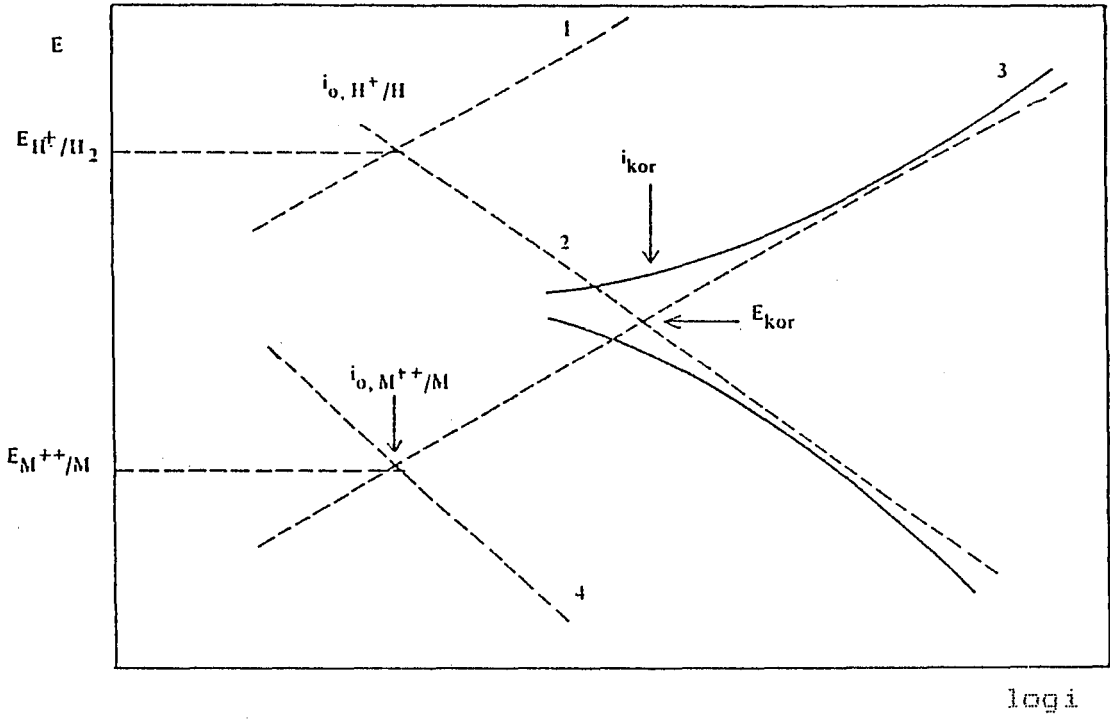
$E > E_0$ ise elektrot reaksiyonu yükseltgenme yönünde, akım pozitiftir.

$E = E_0$ ise dış devreden akım geçmez.

M Metalinin asitli bir çözeltide korozyona uğradığını ve bu sırada metal yüzeyinden hidrojen açığa çıktığını düşünelim.

Bu korozyon olayının nasıl gerçekleştiği Şekil 2.2 ile açıklanabilir.

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



Şekil 2.2. Asitli ortamda korozyona uğrayan bir metal için E-log i eğrileri

3. KOROZYON HIZININ ÖLÇÜLMESİ VE ÖLÇME YÖNTEMLERİ

3.1. Korozyon Hasarlarını Göz Veya Mikroskopla

Araştırmak

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

3.2. Kimyasal Analiz Yöntemleriyle Korozyon Testleri

Metalin korozif ortamdaki örneklerinden, korozyon ürünlerinin kimyasal olarak uzaklaştırılması sonucunda ağırlık azalması ile korozyon miktarı bulunabilir. Korozyon ürünleri, eğer yüksek sıcaklık oksidasyonlarında bulunuyorsa bunlar metal yüzeyine kantitatif olarak yapışır, bu durumda korozyon miktarı örnekteki ağırlık artması ile tayin edilebilir.

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

Korozyon hızlarının düşük olduğu durumlarda, korozif çözeltideki metal iyon derişimi saptanır. Bu amaçla kolorimetrik, polarografik, atomik absorpsiyon gibi duyarlı analiz yöntemleri uygulanır.

3.3. Kalınlık Ölçümü Yöntemleri

Genel korozyona uğramayan bazı durumlar için korozyon sonucu harcanan metal miktarı tartımı yerine kalınlık ölçümleri ile hesaplanabilir. Korozyon hızı kalınlık azalması cinsinden verilebilir. Bunun için yılda mikrometre

(μm), onyilda mikrometre, yilda inç (I_{py}) veya yilda mil (mpy) olarak verilebilir. Metallerin korozyon hızı yaklaşık 1 ile 200 mpy arasında değiştiğinden pratikte yilda mil inceleme anlatımı üstün tutulmaktadır. Bu anlatımla korozyon verilerini ondalıklı sayılardan kaçınarak küçük sayılarla vermek olanaklıdır. Mil olarak korozyon hızı, korozif ortamda bırakılan metalin ağırlık azalmasından aşağıda verilen bağıntı kullanılarak hesaplanır:

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

Burada;

w = Ağırlık azalması, mg

D = Örneğin yoğunluğu, g/cm^3

A = Örneğin yüzeyi, inç^2

T = Süre, saat

3.4. Elektriksel Yöntemler

3.4.1. Direnç Ölçümü

Tel şeklindeki metal örneğinin düzgün olarak korozyona uğramasıyla 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 alanının azalması ile direnç artacaktır. Bu yöntemle değişik metal veya alaşımların değişik çözeltilerindeki korozyon hızı saptanabilir. Ayrıca bu yöntem uygun inhibitör seçimine olanak sağlar. Ancak çukur oluşturma ve diğer türde yerel korozyona uğrayan korozyon türleri için bu yöntem uygun değildir.

3.5. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyasal yöntemlerin elektrot reaksiyonlarının aydınlatılması, nitel ve nicel analiz ve teknikte çeşitli kullanılma yerleri vardır. Bu yöntemlerin uygulama alanları çok geniş olduğu gibi, çok değişik yöntemler de sözkonusudur.

Nemli ortamdaki korozyon elektrokimyasal karakterde olduğu için, elektrokimyasal testlerin önemi büyüktür. Korozyon reaksiyonlarındaki mekanizmayı belirlemek için polarizasyon eğrilerinden yararlanılır. Bu eğriler ise elektrokimyasal ölçümlerden elde edilir. Elektrokimyasal ölçümlerle yalnız korozyon potansiyelinin ölçümü bile çok yararlı bilgilerin elde edilmesini sağlar.

Korozyon potansiyeli ile korozyon hızı arasında gerçek bir ilgi olmasına rağmen, korozyon potansiyelinin belirli bir yönde kaymasının gözlenmesi, korozyon hızının artma veya azalması ile ilgili olabilmektedir.

Özellikle pasifleşebilen metal ve alaşımların korozyon test yöntemleri polarizasyon eğrilerinin gözlenmesine dayanır ki, bu polarizasyon eğrileri galvanostatik, potansiyostatik ve potansiyodinamik tekniklerle elde edilir.

3.5.1. Galvanostatik yöntem

Bu yönteme göre anodik veya katodik polarizasyon eğrisi elde etmek için metal anot olarak bağlanarak belirli bir akım, R direnci değiştirilerek bu elektrotlara uygulanır. Bu akımları karşılayan potansiyeller yüksek dirençli bir voltmetre ile ölçülür. Buradan da korozyon hızı-

veren korozyon akımı hesaplanabilir.

3.5.2. Potansiyostatik yöntem

Bu yöntemde incelenecek metalin potansiyeli ayarlandıktan sonra akımın yönü ve miktarı ölçülerek polarizasyon eğrileri elde edilir. Bu polarizasyon eğrilerinden de, korozyon hızını veren korozyon akımı hesaplanabilir.

3.5.3. Potansiyodinamik yöntem

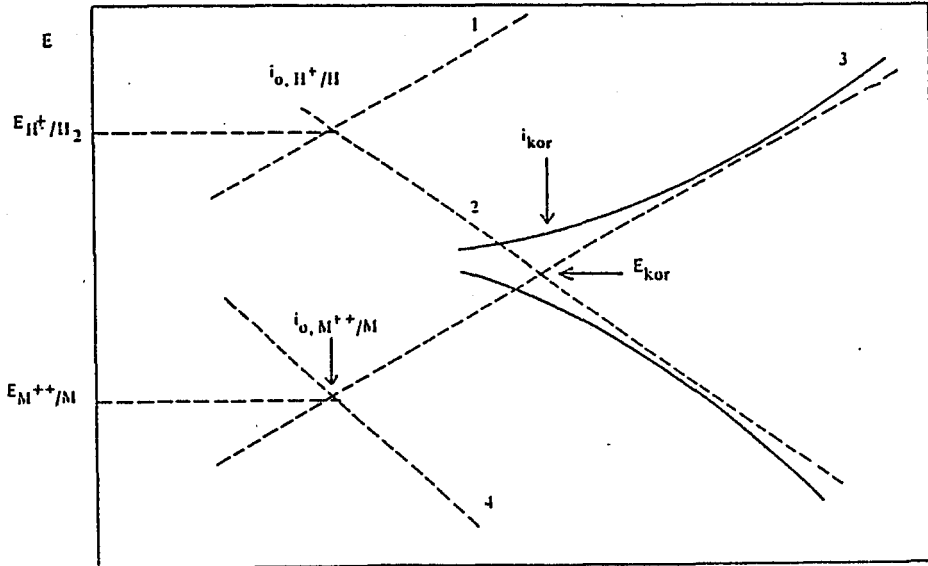
Bu yöntemde potansiyel belirli akım hızlarında değiştirilir Akım-potansiyel eğrilerindeki tepelerin potansiyelleri, tepe akımları ve potansiyel değiştirme hızları arasındaki ilişkiler sadece korozyon hızı hakkında değil, korozyon mekanizması hakkında da bilgi verebilir (Üneri, 1981; Wrang, 1985).

4. KOROZYON HIZININ HESAPLANMASI

4.1. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi

Tafel ekstrapolasyonu yönteminde korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri deneysel olarak belirlenir.

Asitli bir ortama daldırılan M metali hidrojen çıkarıp korozyona uğruyorsa, yüksek dirençli bir voltmetre kullanarak korozyon potansiyeli E_{kor} ölçülebilir. Bu potansiyelden başlayarak metale anodik akım verilirse M metalin yükseltgenmesini karşılayan ($M \longrightarrow M^{+2} + 2e$) artı eğimli anodik Tafel eğrisi elde edilir. Korozyon potansiyelinden başlayarak katodik akım verilirse eksi eğimli katodik Tafel eğrisi elde edilir. Anodik ve katodik Tafel eğrilerinin doğrusal kesimlerinin ekstrapolasyonundan korozyon potansiyeli E_{kor} ve korozyon hızı i_{kor} deneysel olarak belirlenir (Şekil 4.1).

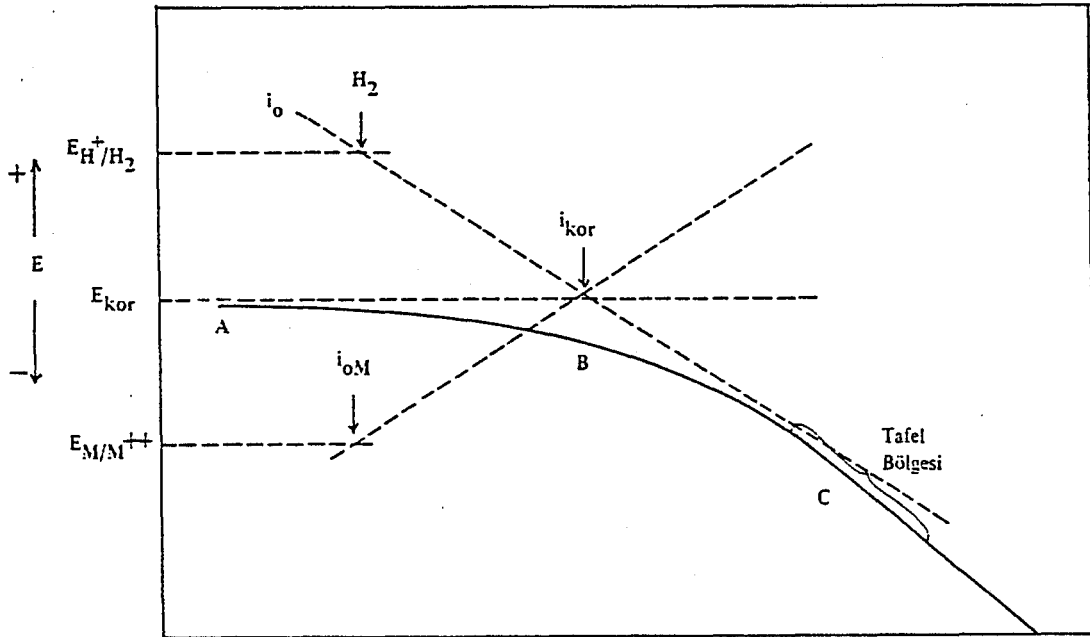


- 1) $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$
- 2) $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$
- 3) $M \longrightarrow M^{+2} + 2e^-$
- 4) $M^{+2} + 2e^- \longrightarrow M$

Şekil 4.1. Asitli ortamda korozyona uğrayan bir metal için E-log i eğrileri

4.2. Katodik Polarizasyon Eğrisinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi

Bu yöntemde polarizasyon eğrisi yalnız katodik dal için elde edilir. Ölçülmesi daha kolay olduğundan katodik polarizasyon eğrisi üstün tutulur. Katodik polarizasyon eğrisinden yararlanılarak korozyon hızının nasıl belirleneceği Şekil 4.2'de görülmektedir.



Şekil 4.2. Tafel ekstrapolasyonu gösteren bir metalin katodik polarizasyon eğrisi

Katodik akım uygulanmadan önce, metal örneğinin karşılaştırma elektroduna karşı voltmetrede ölçülen potansiyeli korozyon potansiyelidir (E_{kor}). Elektrot potansiyeli katodik yönde değiştirilerek, ölçülen akım yoğunluklarının logaritmaları potansiyele karşı çizgeye geçirilirse

Sekil 4.2 deki şematik gösterimde A, B, C eğrisi elde edilir. Eğri küçük akımlarda çizgisel değildir, ama yüksek akımlarda, yarı logaritmik çizimde, çizgisel olur. Uygulanan katodik akım, indirgenme olayını karşılayan akımla yükseltgenme veya çözünme olayını karşılayan akım arasındaki farka eşittir. Uygulanan polarizasyon eğrisi, korozyon potansiyelinden 50 mV daha aktif bir potansiyelden sonra yarı logaritmik çizimde çizgisel olur. Bu tip polarizasyon ölçülerinden yararlanarak korozyon hızı belirlemek için Tafel bölgesinin çizgisel kısmı, korozyon potansiyeline ekstrapole edilir. Korozyon potansiyelinde hidrojen çıkış hızı, metalin çözünme hızına eşittir ve bu nokta, sistemin akım yoğunluğu ile belirtilen korozyon hızını karşılar.

Katodik polarizasyon eğrisi 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.

Bu yöntem yalnız bir indirgenme olayı içeren sistemlere uygulanır. Genellikle direnç polarizasyonu nedeniyle anodik Tafel eğrisinin elde edilemediği durumlarda katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi oldukça yararlıdır.

4.3. Polarizasyon Direnci Yöntemi

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

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

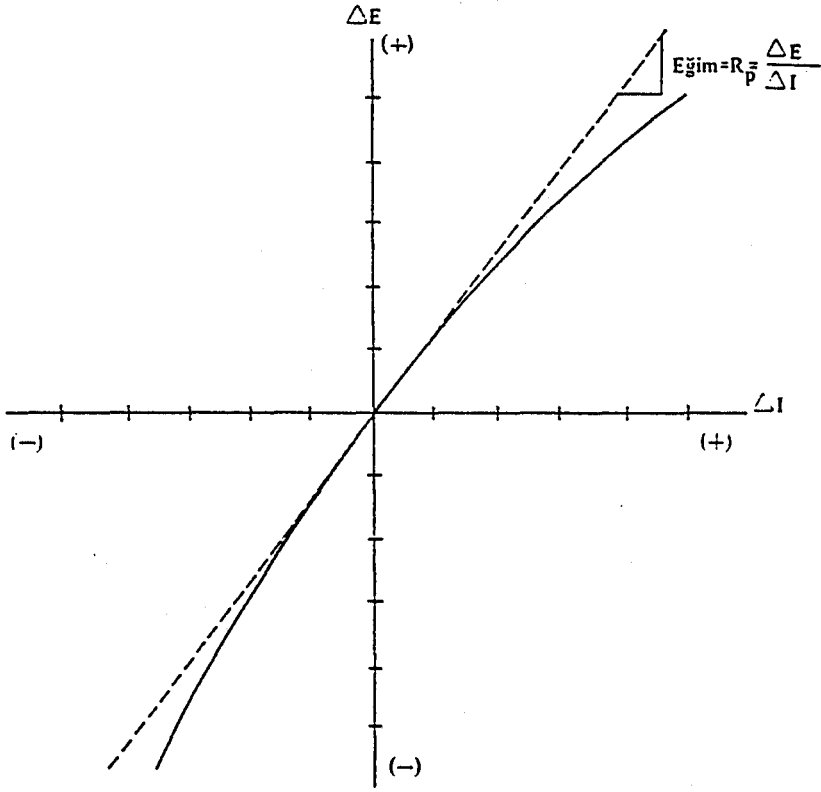
Bu bağıntıda β_a ve β_c sırayla anodik ve katodik Tafel sabitleridir. i_{kor} korozyon akım yoğunluğudur. Ancak bu çizgisel bağıntı en çok 20 mV'a değin uygulanabilmektedir.

Stern ve 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 direkt olarak bulunabilir. 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 $\Delta E / \Delta I$ 'yı verir (Şekil 4.3).



Sekil 4.3. Cizgisel polarizasyon egrisi

5. KOROZYON INHİBİTÖRLERİ

Korozif ortama az miktarda eklendiği zaman korozyon hızını azaltan kimyasal maddelere **inhibitör** denir. Inhibitörler geciktirici kataliz olarak düşünülebilir (Rozenfeld I.L., 1981).

Inhibitörler ya katot olaylarının, ya da anot olaylarının oluşmasını önlerler. Anodik bir inhibitör anodik polarizasyonu arttırır ve böylece korozyon potansiyeli artı yöne kayar. Katodik inhibitörler korozyon potansiyelini eksi yönde değiştirirler. Karışık inhibitörlerin potansiyel üzerine etkisi daha küçüktür. Potansiyel değişiminin yönünü anodik ve katodik etkilerin bağıl büyüklükleri belirler.

Metalin ortamla ilişkisi kesilerek metal korozyonu önlenebilir. Yüzey filminin mikro düzeyde oluşturulması ile inhibasyon sağlanabilir. Yüzey filmi bazı koşullarda inhibitör denilen kimyasal maddelerin yüzeyde adsorpsiyonu ile gerçekleşir.

Inhibitör etkinliği inhibitörün korozyon hızını azaltma derecesidir. En yaygın olan etkinlik ifadesi korozyon hızını yüzde azaltma miktarıdır. Korozyon hızının kaç kat azaldığı belirtilerek de etkinlik verilebilir. Inhibitör etkinliklerinin belirlenmesinde esas olan korozyon hızının belirlenmesidir. Inhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda belirlenen korozyon hızları yardımıyla aşağıdaki bağıntı kullanılarak inhibitör etkinliği hesaplanabilir.

$$\% \text{ Inhibitör etkinliği} = \frac{I_0 - I_{inh}}{I_0} \times 100$$

Bu bağıntıda I_0 ve I_{inh} sırasıyla inhibitörsüz ve inhibitörlü koşullarda belirlenen korozyon hızlarıdır.

Inhibitör etkinliği, metalin ağırlık azalmasının ölçümü ile aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanabilir.

$$P = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100$$

P = % Inhibitör etkinliği

W_0 ve W değerleri sırasıyla, inhibitörsüz ve inhibitörlü çözümlerde metalin ağırlık azalmasını verir.

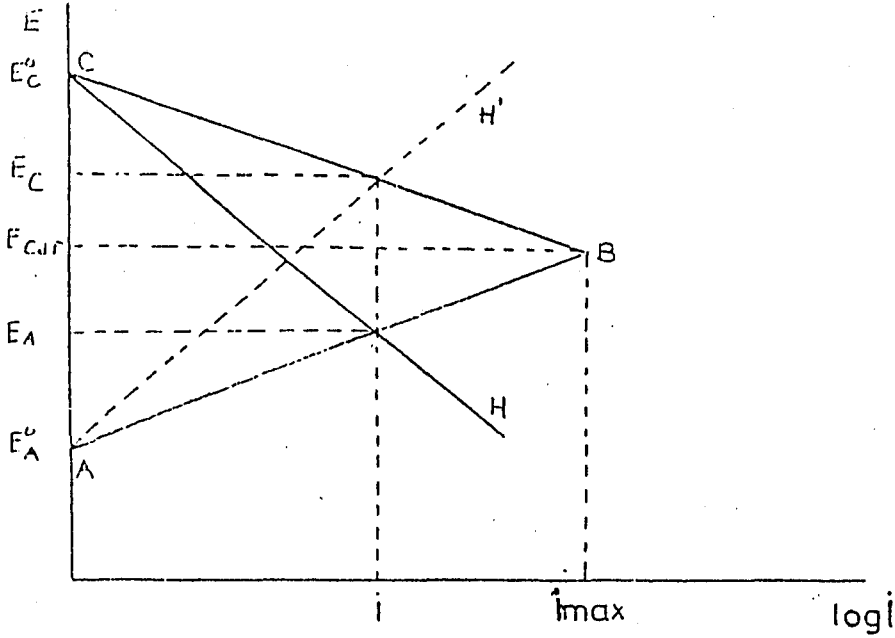
Metal yüzeyinde ince bir adsorpsiyon filmi oluştururken, yüzeyin ortamla ilişkisini kesen inhibitörler daha çok organik kökenlidir. Bu inhibitörler metalin bütün yüzeyinde adsorblandıklarından hem anodik, hem de katodik olayları önlerler.

Film yapısına genel olarak girmeyen ama koruyucu bir oksit oluşumunda yardımcı olan inhibitörler ise genelde inorganik maddelerdir. Ortofosfatlar, silikatlar, nitritler, kromatlar, kireç bu tür inhibitör örnekleridir (Üneri, 1981).

Korozyon olaylarında elektrokimyasal çözünme mekanizması açıklanırken anot ve katot olayları ayrı ayrı ele alınır. Anodik çözünme hızı metalin korozyon hızına eşittir. Katottaki indirgenme hızıda elektrokimyasal olarak anot reaksiyonu ile eşdeğerdir. Metal üzerindeki anodik bölgelerin sahip olduğu potansiyel E°_A ve katodik bölgelerin sahip olduğu potansiyel E°_C ile gösterilirse, bu iki potansiyel arasındaki farkın büyüklüğü korozyon eğilimi hakkında önemli bilgi sağlar. Metalin polarizasyon karak-

teristikleri korozyon hızını belirler.

Evans diyagramları yardımıyla korozyon inhibitörlerinin korozyon olayını nasıl etkiledikleri açıklanabilir.



Sekil 5.1. Evans diyagramı

AB ve CB doğruları, korozyon olayının aktivasyon denetimli olduğu koşullardaki sıra ile anodik ve katodik Tafel eğrileridir.

Egrilerin kesim noktası olan B noktasındaki maksimum akım (I_{max}) mevcut koşullardaki en yüksek korozyon hızıdır. Eğrilerin eğimi değiştirilerek $I_{max} \rightarrow I$ değerine kaydırılabilir. CB ile işaretlenen katodik Tafel eğrisinin CH olarak değişmesi, ya da AB ile işaretlenen anodik Tafel eğrisinin AH' olarak değişmesi korozyon akımını I değerine dü-

şürür. Korozyon akımının I olduğu koşullarda katodik ve anodik potansiyeller sırası ile

$$E_C = E^{\circ}_C - P_C \cdot I \quad (1)$$

$$E_A = E^{\circ}_A + P_A \cdot I \quad (2)$$

bağıntıları ile verilir. Burada I , yük değişimi akım yoğunluğundan sapma ($= \Delta I$), P_C ve P_A 'da sıra ile katodik ve anodik polarizasyon dirençleridir.

$$P_C = \frac{E^{\circ}_C - E_C}{\Delta I} \quad (3)$$

$$P_A = \frac{E_A - E^{\circ}_A}{\Delta I} \quad (4)$$

Korozyon akımının I_{\max} olduğu koşullarda $E_C = E_A$ dir

$$E^{\circ}_C - P_C \cdot I_{\max} = E^{\circ}_A + P_A \cdot I_{\max} \quad (5)$$

$$I_{\max} = \frac{E^{\circ}_C - E^{\circ}_A}{P_C + P_A} \quad (6)$$

Sistemin etkin direnci anot ve katodun polarizasyon dirençleri toplamıdır. Korozyonun yürütücü kuvveti ise anot katodun denge potansiyelleri arasındaki farkla orantıdır.

Ortamin R direncinden dolayı, anot ve katot potansiyellerinin sırası ile E_A ve E_C değerlerine kadar polarizlenebildiği zaman

$$E_C - E_A = I \cdot R \quad (7)$$

bağıntısı yazılabilir. (7) bağıntısı (1) ve (2) bağıntıları ile birleştirilirse,

$$(E^{\circ}_C - P_C \cdot I) - (E^{\circ}_A + P_A \cdot I) = I \cdot R \quad (8)$$

$$I = \frac{E^{\circ}_C - E^{\circ}_A}{P_C + P_A + R} \quad (9)$$

bağıntısı elde edilir. (9) bağıntısında görüldüğü gibi ortamın bir R direnci varsa, sadece etkin direnç değişmekte ve sistemin toplam direnci polarizasyon dirençleri ile çözültü direncinin toplamına eşit olmalıdır. Korozyonun yürütücü kuvveti yine $E^{\circ}_C - E^{\circ}_A$ potansiyel farkına bağlıdır.

Korozyonun yavaşlatılmasında, yani inhibasyon olayında önemli olan metal/ortam ara yüzeyindeki direnci arttırmaktadır. Bu olayın gerçekleşmesi, ya ara yüzeyde adsorplanarak polarizasyon direncini değiştiren maddeler kullanılarak, ya da yüzeyde ürünler oluşturan ve polarizasyon üzerine etkileri olmaksızın direnç artışına neden olan maddeler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu tür maddelere genel olarak **inhibitör** denir.

Sekil 5.1'de gösterilen Evans diyagramına göre;

1. Anodik Tafel eğrisinin eğimini değiştirerek (AB konumundan AH' konumuna getirilerek) korozyon hızını yavaşlatan maddelere "anodik inhibitörler" denilmektedir.

2. Katodik Tafel eğrisinin eğimini değiştirerek (CB konumundan CH konumuna getirilerek) etkin olan maddelere "katodik inhibitörler" denir.

3. Yukarıdaki etkileri birlikte gösteren maddelere ise "karma inhibitörler" olarak isimlendirilir.

Inhibitörlerin hepsinin ortak yanı, metal yüzeyinde adsorpladıklarında, ya doğrudan kendileri katılarak, ya da

ortam koşullarını değiştirerek metal/ortam ara yüzeyindeki direnci arttırmaktadır. Bu direnç artışı polarizasyon dirençlerinin artışı veya ara yüzeyde dirençli bir tabaka oluşturmakla gerçekleşir. En uygun olan her iki etkiyi belirli oranlarda ve birlikte göstermeleridir.

Çökelme ve oksitleyici inhibitörlerin dışındaki organik inhibitörlerin inhibasyon mekanizması bu maddelerin katı metal yüzeyi ile etkileşimine yahut adsorpsiyonuna dayanır.

Çizelge 5.1'de adsorpsiyon karakteri ve adsorpsiyon kuvvetleri sınıflandırılmıştır.

Çizelge 5.1. Adsorpsiyon bağlarının karakteristikleri

	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Tersinirlik	Adsorbe edilmiş tür çöcü ile yıkanarak kolaylıkla uzaklaştırılır.	Adsorpsiyon tersinir değil kalıcıdır.
Enerjileri	Adsorpsiyon ısısı çok düşük. Suyun adsorpsiyonunda $H_2O < 10$ kcal.	Adsorpsiyon ısısı yüksek. Suyun adsorpsiyonu halinde $H_2O > 10$ kcal.
Kinetikleri	Çok hızlı bir adsorpsiyon sıcaklıktan oldukça bağımsız aktivasyon enerjisi difüzyon olayı için ancak izlenebilir.	Yavaş, aktivasyon enerjisi 6 kcal'den fazla.
Özelliği	Adsorbe tür, adsorbant türüne az bağımlıdır.	Adsorbanın türüne sıkı sıkıya bağlıdır
Elektronik ve Etkileşim Türü	Van der Waals veya elektrostatik kuvvetler.	Gerçek yük transferi veya yük ortaklanması

Bu çizelgeden de anlaşıldığı gibi adsorpsiyon iki gruba ayrılabilir:

- a) Kimyasal adsorpsiyon,
- b) Fiziksel adsorpsiyon.

Yerine göre bu iki kavramın çakışması mümkündür.

Birçok inhibitör olaya sadece fiziksel adsorpsiyon süreci ile etki eder. Bazı inhibitörlerde kimyasal adsorpsiyon mekanizması geçerlidir.

Fiziksel olarak adsorbe olan tür Çizelge 5.1'den de anlaşıldığı gibi, elektrostatik kuvvet veya Van der Waalls türü kuvvet sonucu tutulur ve molekülün yapısındaki değişiklik molekülün adsorpsiyon kuvvetine çok fazla etki etmez. Öte yandan kimyasal olarak adsorbe olan madde kesinlikle maddenin yapısına ve tutunduğu katı maddenin türüne sıkı sıkıya bağlıdır.

Bu adsorpsiyon, korozyon sırasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon, mekanizmada veya reaksiyon için uygun yüzeylerde değişmelere neden olur. Organik madde ile kaplanma kesri (θ) aşağıdaki eşitlikle verilebilir (Damas-kin, 1971; Mayanna, 1975; Slaiman, 1980; Al-Kadhimi, 1980).

$$\theta = 1 - \frac{i}{i_0}$$

θ = Kapanma derecesi.

i = inhibitörlü çözeltideki korozyon hızı.

i_0 = inhibitörsüz çözeltideki korozyon hızı.

Kapanma kesri ağırlık azalması cinsinden de ifade edilebilir.

$$\theta = 1 - \frac{\Delta W}{\Delta W_0}$$

θ = Kaplanma derecesi.

ΔW = inhibitör bulunan çözeltideki metalin ağırlık azalması.

ΔW_0 = inhibitörsüz çözeltideki metalin ağırlık azalması.

Bir inhibasyon reaksiyonunda inhibitör ile kaplanan bölgenin kaplanma yüzdesi korozyon hızının düşmesi ile orantılıdır.

Farklı inhibitör derişimleri için korozyon hızlarından adsorpsiyon izotermeleri elde edilebilir.

Kaplanma kesri ile inhibitör derişimi arasında aşağıdaki eşitlik varsa, inhibitör metal yüzeyinde Langmuir adsorpsiyon izotermine göre adsorplanmaktadır (Damaskin, Petrii and Batrakov, 1971).

$$\log \theta/1-\theta = \log A + \log C - Q/2,3.R.T$$

θ = inhibitör ile kaplanan yüzey.

$1-\theta$ = Kaplanmamış yüzey.

A = Sabit.

C = inhibitör derişimi.

Q = Adsorpsiyon ısısı.

Frumkin adsorpsiyon izotermine göre ise ifade şu şekildedir (Gileadi, 1967).

$$\frac{\theta}{1-\theta} = k.C$$

k = Adsorpsiyon reaksiyonunun denge sabiti.

C = inhibitör derişimi.

inhibitör derişimi ve kaplanma kesri arasında Temkin adsorpsiyon izotermine göre şu ifade bulunmuştur (Annand, Hund and Hackerman, 1965).

$$\theta = \frac{R.T}{\beta \cdot \Delta H_0} \ln C$$

β = Sabit.

H_0 = Adsorpsiyon ısısı.

inhibitörün moleküler yapısının adsorpsiyonda büyük bir etkisi olduğu saptanmıştır (Granese, 1987).

Organik inhibitörler için metal yüzeyine adsorpsiyon, inhibasyon olayında ilk adımdır. Bunun yanında metal yüzeyinde oluşan metal organik madde arasındaki bağın kuvveti veya metal-organik madde kompleksinin yapısı inhibasyonda önem kazanmaktadır.

Organik moleküllerde; -OH, -CHO, -COOH, -SN, -CO, -NH, -SO₂ gibi gruplar, ya da çift bağ, üçlü bağ ve çiftlenmemiş elektronlar varsa elektronların moleküler dağılmalarında meydana gelecek bir asimetri nedeniyle metal ile kolayca etkileşerek inhibasyon sağlayabileceği ileri sürülmektedir (Rozenfeld, 1981).

6. KARBON ÇELİKLERİ

Çelik, içinde % 0,5-1,5 oranında karbon bulunduran demirdir. Karbonlu çelik ise, içindeki alaşım elementlerinin özellikleri üzerinde çok az etkisi bulunan çelikleri ifade eder. Çelik elde edilirken içerisinde daima bir miktar mangan, kükürt v.b. elementler bulunur. Bunların oranları o çeliğin niteliklerini etkileyecek ölçüde olmadığı sürece çelik "karbonlu çelik" sınıfına girer.

Karbonlu çelikler, düşük karbonlu, orta karbonlu ve yüksek karbonlu çelik olarak sınıflandırılır. Genellikle:

% 0-0,25 C Düşük karbonlu çelik

% 0,25-0,60 C Orta karbonlu çelik

% 0,60-1,30 C Yüksek karbonlu çelik

olarak kabul edilir.

6.1. Alaşım Elementlerinin Etkisi

6.1.1. Silisyum

Mangan gibi ergimiş çelik üzerinde oksit temizleyicidir. Oksijeni bağlayarak çeliğin karbonu ile reaksiyona girip karbon oksit oluşmasını önleyici etkiye sahiptir. Dökme çeliğin sıkılığını arttırır. Diğer elementlerin gökemesini önler. % 0,5 den fazla oranda olursa çekme direncini ve belirli koşullar altında akma sınırını yükseltir. % 1,5'den fazla silisyum, çeliği aşınmaya dayanıklı kılar.

Krom-molibden çeliklerinin % 0,6'dan fazla silisyumla alaşımlandırılmaları halinde bunların pullanmaya dayanıklılıkları artar. Karbonsuz ve % 4'e kadar silisyumlu çelikler, manyetik özellikleri bakımından elektrik makineleri

yapımında kullanılır.

6.1.2. Mangan

Oksit temizleyici özelliği nedeniyle çeliklerde belirli bir miktarda daima bulunur. % 0,8'in altında mangan içeren çelikler "mangan ile alaşımlı çelik" olarak adlandırılır. Mangan, akma sınırını, çekme direncini, aşınmaya dayanıklılığı ve düşük karbon halinde de çentik darbe direncini arttırır. Karbonun da aynı oranda yüksek olması halinde, kritik soğuma hızını düşürmek yoluyla sertleşme kabiliyetine yardımcı olur. Kükürt ile mangan sülfürü oluşturur. % 0,8-3 arasında mangan içeren çeliklere "mangan çeliği" adı verilir. % 1,5'den fazlası, fazla ısınmaya hassasiyeti arttırmaya yönelikse de biraz vanadyum ilâvesiyle önlenir. Yüksek mangan miktarı çeliğin su alma kapasitesini arttırır. Bu vanadyum veya molibden ilâvesiyle azaltılır.

Yüksek manganlı çelik, hem darbeye hem de aşınmaya karşı direncin arandığı parçaların yapımında kullanılır.

6.1.3. Krom

Krom az miktarda (% 0,4'e kadar) olursa tavlanmış haldeki çeliğin çekme direncini arttırır, akma sınırını çok az azaltır. Daha yüksek krom oranları (% 0,8-1,0) sıcakta direnci çok arttırır ve çeliği fazla ısıtmadan etkilenmez hale getirir. Krom karbür oluşturduğundan yüksek karbon ve karbonlu çeliklerin işlenmesi zorlaşır. % 1-1,5 kromlu dökme çelikler sert ve aşınmaya dayanıklı olur. Az miktarda dahi krom kritik soğuma sıcaklığını düşürür.

% 1-6 kadar krom düşük karbonlu çeliklerin demir

karbürlerini ayrıştırıp tane sınırlarını dağıtarak, basınçlı sıcak hidrojene dirençli hale getirir. % 13'ten fazla kromda çeligi korozyona karşı dayanıklı kılar.

6.1.4. Nikel

% 1-5 Ni bulunduran, çeliklerin dirençleri azdır, sertleşmeye hassasiyeti arttırır. % 3-5 Ni, 350°C ye kadar, sıcakta direnci ve akış sınırını yükseltir. Bu yüzden kazan yapımında kullanılır.

Nikel kritik soğuma hızını düşürür, özellikle kromla birlikte tam sertleşme oluşturur.

Daha yüksek nikel oranı korozyona karşı direnci arttırır.

Yüksek karbonlu çelige nikel eklenmesi tavsiye edilmez. Çünkü nikel karbürler oluşur ve bunlarda kararsız olduğundan grafitte ayrışmak isterler. Eger daha yüksek karbon oranı isteniyorsa, mangan oranı arttırılır.

Nikel ve krom birlikte kullanıldığında, iki element birbirinin olumsuz etkilerini giderir.

6.1.5. Bakır

% 0,5 oranında bakır yüksek soğuma ile çeligin direncinde etkili olabilir. % 0,5'ten itibaren bakırlı çelikler, 500°C'nin üstünde ısıtıp su vermekle, kısmi su alırlar. % 1,0 bakıra kadar malzemenin soğuk ve sıcak direnci yükselir. Ancak böyle bir çelik 1080°C'nin üstünde dövüldüğünde, yüzey çatlaması gösterir. Bu nikel ilâvesiyle önlenabilir.

6.1.6. Molibden

% 0,2-0,5 gibi düşük oranlarda bile molibden ilâvesiyle kopma direnci yükselir. Taneyi inceltip sertleşmede kritik soğuma hızını arttırır. Isıya dayanıklı çeliklerde % 0,3-1,0 molibden ilâvesi koruyucu üst kabuğa, mekanik zorlamalara karşı dayanıklılık sağlar. Molibden oranının normal olduğu sınırlarda, çeliğin su alma kabiliyeti artar.

6.1.7. Alüminyum

Demir ve mangana bağlanmış oksijeni kendi üzerine çekerek onu zararsız hale getirir. Oksit temizleyici olarak görev görür. Yoğurulmaya ve bazlara karşı direnci arttırır. Soğukta kırılma hızını azaltır. Krom-silisyum-molibdenli ateşe dayanıklı çeliklere alüminyum ilâvesiyle, sıkı, iyi tutan, koruyucu alüminyum oksit kabuğu oluşturarak dökülmeye karşı direnci yükseltir.

6.1.8. Vanadyum

Çeliğin su alma kabiliyetini arttırır. Oranı çok sınırlı olmalıdır.

6.1.9. Kükürt

Çelikler içinde istenmeyen bir maddedir. Yine de belirli bir miktarda bulunur. Çok yüksek bir saflık aranmadığı hallerde, en yüksek kükürt miktarı % 0,06 seviyesindedir.

Çelik içerisindeki yüksek mangan miktarı ile kükürt zararsız küresel mangan sülfür haline gelir. Ancak de-

mir sülfür akıcılığı yüzünden kristalleri sarmaya yöneldiğinden gevrek bir malzeme olarak dokuya zarar verir.

6.1.10. Fosfor

Çelik içerisindeki en yüksek oranı % 0,06 olmalıdır. Krom ve bakırla birlikte bulunduğu bazı oksitleyici gazlara karşı kimyasal dayanıklılığı arttırır. Kömür ve kok vagonları daha çok fosforlu çelikten yapılır. Malzemenin homojenliğini geniş ölçüde bozar. Çeliği gevrek hale getirir. Soğukta dökülme kabiliyetini kısıtlar.

6.2. Düşük Alaşımli Çelikler

Basınçlı kaplar, buhar kazanları, depolama tankları, demiryolu vagonları, kamyon şasileri, gemiler vinç okları gibi toplam ağırlığını azaltmak amacıyla, genellikle yüksek dirençli çelik adı verilen bir düşük alaşımli çelikler grubu geliştirilmiştir.

Uçak sanayii, füzeler, her gün daha düşük sıcaklıklarda çalışacak çelikleri gerektirmektedir. % 10'a kadar nikel içeren çelikler çoğu zaman bu uygulamalarda kullanılırlar.

Yüksek sıcaklıklarda 600°C ye kadar iyi direnç gösteren çok çeşitli düşük alaşımli çelik meydana getirilmiştir.

Bu çelikler, karbür oluşturan elementler olan Mo ve Cr ile alaşımlandırılmışlardır. Mo % 0,5'den itibaren R_{∞} 'nin sürtünmeye direnci hissedilir bir artış gösterir. Yalnız krom fazla bir etki yapmaz. Fakat molibden ile birlikte bulunduğu zaman sıcakta dayanıklılığı arttırır. Örneğin % 0,5 molibdene ilâve edilmiş % 1,0 krom sürtünmeye karşı direnci % 10 oranında arttırır.

7. POLİMERLEŞME

Büyük moleküllerden oluşan maddelere polimer, polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere **monomer** denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlar ise polimerizasyon reaksiyonları olarak adlandırılırlar. Polimerin yapı birimleri monomere eşit ya da hemen hemen eşittir. Polimer molekülündeki yapı birimlerinin yüzlerce, binlerce hatta daha fazlasının birbirine bağlanmasıyla makromolekül yapıları oluşur.

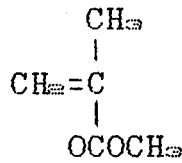
7.1. Polimer Türleri ve Polimerizasyon Reaksiyonları

Sentetik polimerik maddeler Carothers'ın yaptığı bir sınıflamaya göre kondensasyon polimerleri ve katılma polimerleri olarak iki bölüme ayrılır. Katılma reaksiyonları ise serbest radikal, anyonik, katyonik reaksiyonla olmak üzere kendi arasında gruplandırılabilir.

Örnekler:

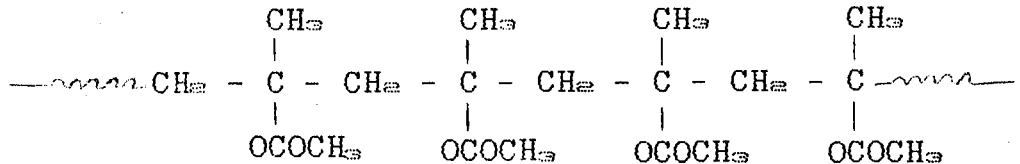
Poli(metil metakrilat):

Polimerizasyon türü: Serbest radikal, anyonik, katyonik, reaksiyon yolları ile katılma polimerizasyonu.



Metil metakrilat

Polimer:



Poli(metil metakrilat)

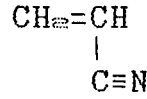
Özellikleri: amorf, çok saydam, berrak, dielektrik kuvveti yüksek, su absorpsiyonu düşük.

Başlıca kullanım yerleri: Saydam levha, çubuk ve boru yapımı, cam elyaf ile desteklenerek plastik yapımında.

Poliakrilonitril:

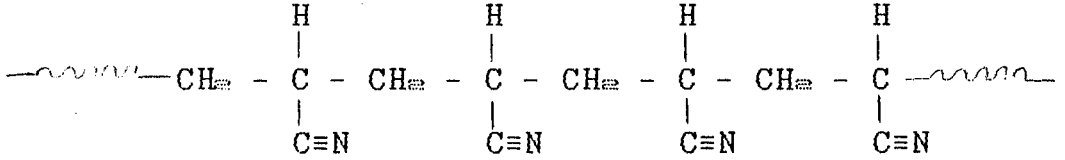
Polimerizasyon türü: Sulu çözeltilerde redoks başlatıcılarla katılma polimerizasyonu.

Monomer:



Akrilonitril

Polimer:



Poliakrilonitril

Özellikleri: Düzensiz kristaller, asitlere dayanıklı, dimetil formamid, tetrametilen sulfon dışında çözücülerden etkilenmezler, yanmaya dayanıklı.

Başlıca kullanım yerleri: Orlon adıyla sentetik lif olarak (B. Baysal, 1981).

8. DENEYSEL BÖLÜM

8.1. Kullanılan Maddeler

a) Celik Örnekler: 5x5x0,2 cm³ boyutunda alçak karbonlu çelik sınıfına giren çelik örnekleri Tülomsaş'tan temin edilmiştir. Bileşimi % (0,153 C, 0,0375 Si, 0,646 Mn, 0,00425 P, 0,0166 S, 0,00919 Cr, 0,00681 Ni, 0,00912 Mo, 0,00602 < V, 0,00610 W, 0,00238 Co, 0,0213 < Cu, 0,00160 Sn, 0,00146 Al, 0,00203 < Ti, 0,00167 < Pb, 0,00130 < Zn, 0,00249 < Ce, 99,1 Fe) dir.

b) Asit:

Hidroklorik asit (HCl) : Merck.

c) Peroksit:

Potasyumpersülfat (K₂S₂O₈) : Merck.

d) Yüzey aktif madde:

Hekzadesil trimetil amonyum bromür

[C₁₆H₃₃N(CH₃)₃Br].

e) Kloroform:

(CHCl₃) : Merck.

f) Organik Maddeler:

Metil metakrilat CH₂=C(CH₃)CO₂CH₃ : Merck.

Akrilonitril CH₂=CHCN : Merck.

1-propen etil esteri (Etil krotonat):

CH₃-CH=CHCO₂C₂H₅ : Merck.

3-metil 2-butenal (3-metil kroton aldehit):

(CH₃)₂C=CH-CHO : Merck.

8.2 Kullanılan Aygıtlar

- a) Zımpara: 220-P, P 400 A
- b) Atomik absorpsiyon spektroskopisi: Hitachi
180-70
- c) Isıtıcı

8.3 Deney Ortamının Saptanması

MMA, AN, EK ve MKA'ın potasyum persülfat ve yüzey aktif maddenin farklı derişimleri ile hidroklorik asidin çeşitli derişimlerinde çalışıldı. Kullanılan çözeltiler saf su ile hazırlandı.

Farklı sıcaklık deneyleri dışındaki deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır.

8.4 Deneysel Çalışma

Ağırlık azalması ve çözelti analizi için $5 \times 5 \times 0,2 \text{ cm}^3$ boyutlarındaki çelik örnekleri kullanıldı. Örnekler önce 220-P daha sonra P 400 A nolu zımparalar ile zımparalanıp, yüzeyleri temizlendikten sonra, ilk olarak saf suyla sonra asetonla yıkanıp kurutuldu. Daha sonra çelik levha örnekleri 0,1 mg duyarlılıkla tartıldı.

Çelik örnekleri önce 0,5 M, 1 M, 2 M ve 4 M derişimlerindeki HCl asit çözeltileri içerisine daldırılarak, 2 ve 24 saatlik bekleme sürelerinden sonra HCl asit çözeltisinden çıkarıldı. Bu çelikler önce saf su ve sonra asetonla yıkanarak, 0,1 mg duyarlılıkla tartıldı. Çelik örneklerinin farklı derişimlerdeki HCl asit çözeltisine daldırılmadan önceki tartım değerleri ile HCl asit çözeltisine daldırılıp çıkarıldıktan sonraki değerler arasındaki

farktan ağırlık azalması değerleri bulundu. Ağırlık azalmasından bulunan korozyon hızları Çizelge 9.1'de verilmektedir.

Aynı işlemler AN'ın $1,5 \times 10^{-2}$ M, 3×10^{-2} M, 6×10^{-2} M; MMA'ın $1,5 \times 10^{-2}$ M, 3×10^{-2} M, 6×10^{-2} M ve $K_2S_2O_8$ 10^{-4} M, 10^{-3} M, 10^{-2} M derişimlerinde tekrarlanarak korozyon hızları, (W/Wo x100) ve P değerleri hesaplandı. Bu değerler Çizelge 9.2, Çizelge 9.3, Çizelge 9.4, Çizelge 9.5, Çizelge 9.6, Çizelge 9.7, Çizelge 9.8, Çizelge 9.9, Çizelge 9.10, Çizelge 9.11, Çizelge 9.12, Çizelge 9.13, Çizelge 9.14, Çizelge 9.15, Çizelge 9.16 ve Çizelge 9.17'de verilmektedir.

Aynı işlemler 6×10^{-2} M EK ve MKA'ın, 1 M HCl asit çözeltileri için tekrarlandı. Buradan çelik örneklerinin ağırlık azalması bulundu. Ağırlık azalmasından da korozyon hızları, (W/Wo x100) ve P hesaplanarak, Çizelge 9.18'de verilmektedir.

EK ve MKA'ın 6×10^{-2} M, yüzey aktif madde olan HDTMAB'ın 10^{-3} M derişiminde olduğu, 1 M HCl asit çözeltilerinin 2 ve 24 saat bekleme sürelerine ilişkin hesaplanan korozyon hızları, (W/Wo x100) ve P değerleri, Çizelge 9.19'da verilmektedir.

Çelik örneklerinin ön işlemlerden geçirildikten sonra MMA, AN ve EK'ın 6×10^{-2} M derişimlerinde 1 M HCl asit ortamında, çeşitli çözeltiler hazırlandı ve bu çözeltiler 20, 35 ve 50°C sıcaklıklarda su banyosuna konularak içerisine çelik örnekleri daldırıldı. 4 saat bekleme süresi sonundaki ağırlık azalmasından, korozyon hızları, (W/Wo x100) ve P değerleri hesaplandı. Bu değerler ise Çizelge 9.20'de

verilmektedir.

Ağırlık azalması yöntemiyle bulunan korozyon hızları, atomik absorpsiyon spektroskopisinden bulunan sonuçlarla karşılaştırmak amacıyla çelik örneklerinin korozyona uğradığı çözeltilerden belirli miktarlarda alınarak atomik absorpsiyon spektroskopisinde kantitatif olarak demir tayin edildi. MMA'nın belirli çözeltileri için yapıldı. Bu değerler de Çizelge 9.21'de verilmektedir. Atomik absorpsiyon yöntemiyle bulunan değerler ile ağırlık azalması yöntemiyle bulunan değerler karşılaştırıldığında yaklaşık \pm % 5 fark gözlemlendi. Bu nedenle tüm deneyler ağırlık azalması yöntemiyle yapıldı.

9. DENEY SONUÇLARI VE TARTISMA

Çizelge 9.1'de çelik örneklerine ait korozyon hızlarının, asit derişimi ve bekleme süresi ile değişimi gösterilmektedir. Bu değerlere göre hem 2 saatlik hem de 24 saatlik bekleme sürelerinde, asit derişimi arttıkça korozyon hızıda artmaktadır. Ancak, 24 saatlik bekleme sürelerindeki korozyon hızları 2 saatlik bekleme sürelerine kıyasla azalmıştır.

Çizelge 9.2, Çizelge 9.3, Çizelge 9.4, Çizelge 9.5, Çizelge 9.6, Çizelge 9.7, Çizelge 9.8 ve Çizelge 9.9'da 2 ve 24 saatlik bekleme sürelerinde değişik hidroklorik asit derişimindeki çözeltilerde, çeliğin korozyon hızına AN'in ve $K_2S_2O_8$ 'ın etkisi verilmektedir. Bu çizelgelerden çalışılan tüm asit derişimlerinde, korozyon hızının, AN derişimi arttıkça azaldığı görülmektedir. AN ile birlikte $K_2S_2O_8$ içeren çözeltilerdeki korozyon hızı değişimleri yalnız AN içeren çözeltilerle karşılaştırıldığında, 10^{-2} M $K_2S_2O_8$ içeren çözeltilerde korozyon hızının genelde biraz azaldığı, 10^{-2} M $K_2S_2O_8$ içeren çözeltilerde ise korozyon hızının arttığı gözlenmektedir.

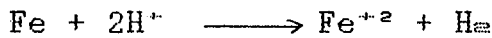
Akrilonitrilin inhibitör etkinliğine, $K_2S_2O_8$ derişimi yanında asit derişimi de etki etmektedir. Asit derişimi 0,5 M gibi en düşük veya 4 M gibi en yüksek düzeyde olduğu zaman inhibitör etkinliği düşük olmaktadır (ancak 4 M asit derişimi için 24 saatlik bekleme süreleri hariç). AN'in maksimum inhibitör etkinliği ise % 85'in üzerindedir. Bunun yanında bekleme süresinin akrilonitrilin inhibitör etkinliği üzerinde olumlu etkisi olmakla birlikte, bu etki 2 M'lık

ve 4 M'lık asit çözeltileri için belirgindir.

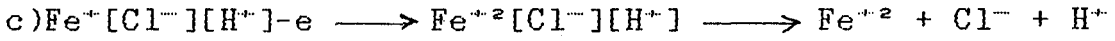
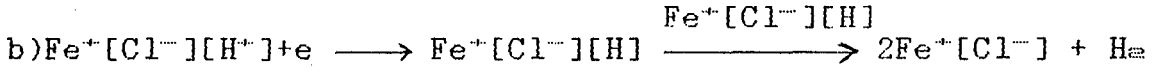
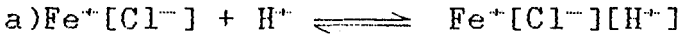
Cizelge 9.10, Cizelge 9.11, Cizelge 9.12, Cizelge 9.13, Cizelge 9.14, Cizelge 9.15, Cizelge 9.16, Cizelge 9.17 de 2 ve 24 saatlik bekleme sürelerinde değişik hidroklorik asit derişimindeki çözeltilerde çeligin korozyon hızına MMA'ın ve $K_2S_2O_8$ 'ın etkisi verilmektedir. Bu çizelgelerden çalışılan tüm asit derişimlerinde korozyon hızının, MMA derişimi arttıkça azaldığı görülmektedir. MMA ile birlikte $K_2S_2O_8$ içeren çözeltilerdeki korozyon hızı derişimleri yalnız MMA içeren çözeltilerle karşılaştırıldığında, 10^{-2} M $K_2S_2O_8$ içeren çözeltilerde korozyon hızının genelde biraz azaldığı, 10^{-3} M $K_2S_2O_8$ içeren çözeltilerde ise korozyon hızının arttığı gözlenmektedir.

Diğer yandan MMA'ın inhibitör etkinliği asit derişimi ve bekleme süresi arttıkça genel olarak azalmaktadır. MMA'ın maksimum inhibitör etkinliği ise % 60 üzerine çıkmaktadır.

Yukarıdaki bulgular şu şekilde açıklanabilir: Asidik ortamda çeligin korozyonu aşağıdaki toplam reaksiyonla verilmektedir.

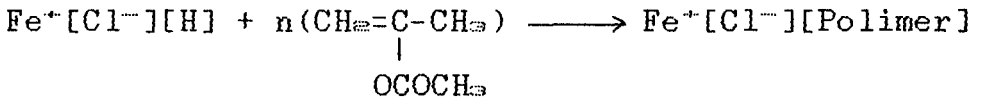
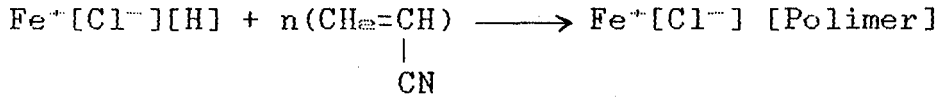


Ancak çeşitli araştırmacılar, derişik HCl asit çözeltilerinde çeligin kısmen okside olmuş yüzeyinin klorürle kaplı olduğunu kabul etmişler ve bu durumu $Fe^+[Cl^-]$ şeklinde göstererek çeligin korozyonu için aşağıdaki mekanizmayı önermişlerdir (N.A. Darwish, et al., 1973; F.B. Growcock and V.R. Lopp, 1988).

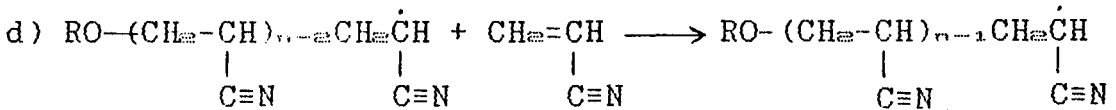
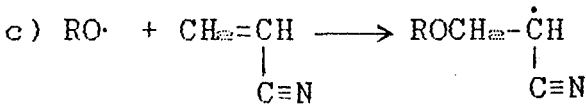
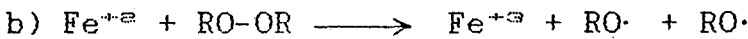
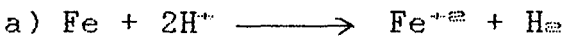


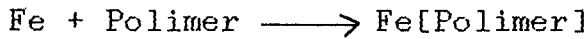
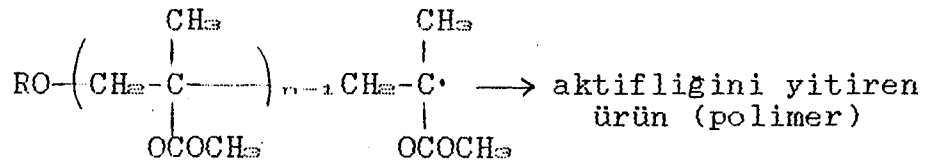
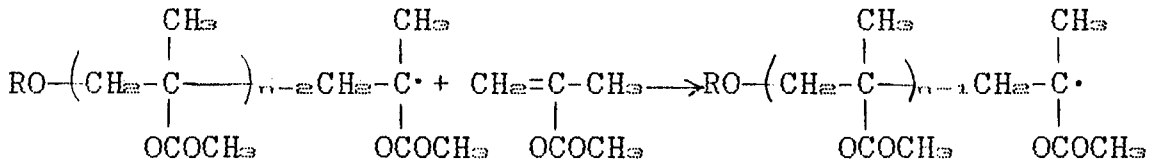
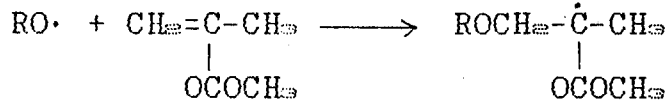
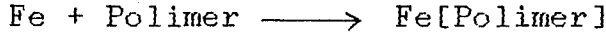
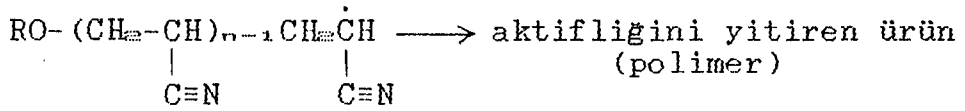
Yukarıdaki mekanizmada parantezler aktif yüzeye adsorbe olmuş türleri göstermektedir.

Akrilonitril ve metilmetakrilatın çeligi korozyondan koruma etkisi yüzeyde polimer filmi oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Yüzey polimer filmi ise muhtemelen aşağıdaki şekilde oluşmaktadır.

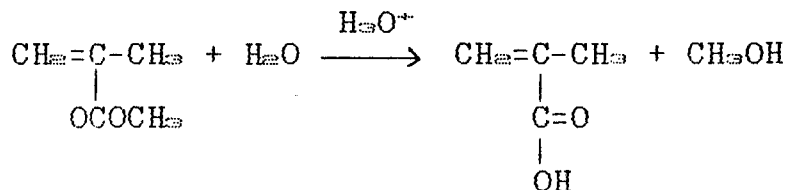


Ancak ortama $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ katıldığı zaman AN ve MMA'nın inhibitör etkinliğinin artmasında gözlenmektedir. Bu ise korozyon sonucu oluşan Fe^{+2} iyonu ile $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 'ın redoks çifti radikal oluşturarak AN ve MMA'nın polimerizasyonuna neden olur. Oluşan polimerde yüzeyde adsorbe olarak korozyonu önleyebilir.

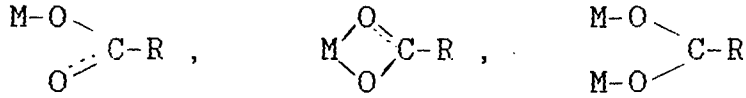




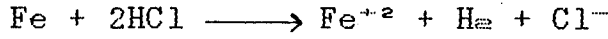
Poliakrilik asit, poliakrilamid gibi makromoleküllerin Au veya Fe yüzeyine adsorpsiyonunu kanıtlayan elektrokimyasal çalışmalar bulunmaktadır (T. Grchev, et al., 1991). Bu bakımdan bir optimum $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve Fe^{+2} derişiminde polimerize olan AN ve MMA'ın yüzeyde adsorpsiyonu beklenebilir. Diğer yandan MMA'ın inhibitör etkinliğinin asit derişimi ve bekleme süresi arttıkça azalması asidik ortamda MMA'ın hidroliz olmasından kaynaklanabilir.



Hidroliz sonucu oluşan karboksilik asitteki karboksil grubu, $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O^-$, ise metal iyonlarıyla aşağıdaki şekilde koordine olduğu bilinmektedir (K. Nakamoto, 1986).



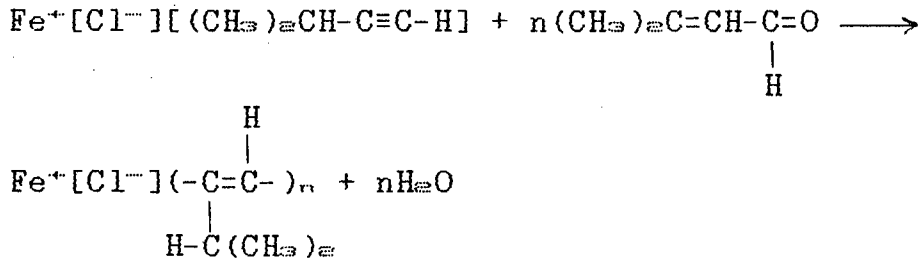
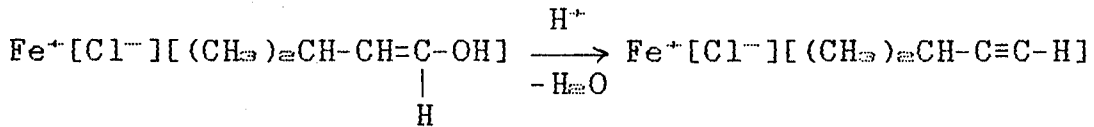
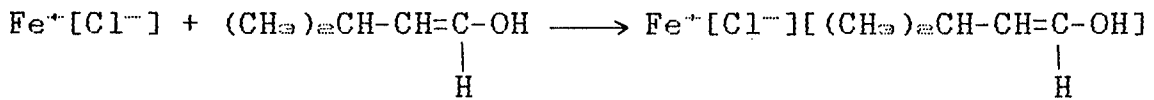
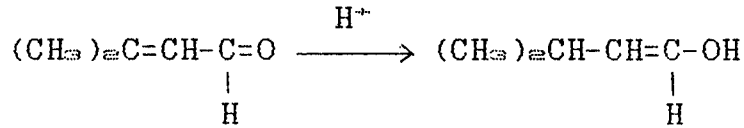
Hidroliz sonucu oluşabilecek karboksilik asidin korozyon ürünü olan Fe^{+2} iyonunu yukarıdaki şekillerde bağlayabileceği düşünülürse aşağıdaki toplam korozyon reaksiyonunu hızlandırabilir.



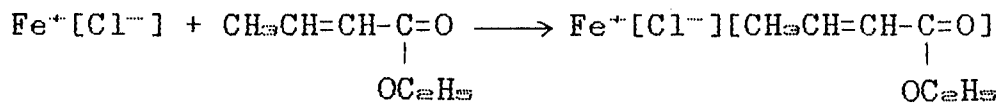
Çizelge 9.18 ve Çizelge 9.19'da 2 ve 24 saatlik bekleme sürelerinde 1 M HCl asit içerisinde EK ve MKA ile yüzey aktif maddeyle birlikte EK ve MKA'nın çeliğin korozyon hızına etkisi verilmektedir. Bu çizelgeden bekleme süresi arttıkça hem EK'in hem de MKA'nın inhibitör etkinliği artmaktadır. Yüzey aktif madde ilâvesiyle MKA'nın inhibitör etkinliği değişmediği halde, EK'in inhibitör etkinliği 2 saatlik bekleme sürelerinde % 38'den % 69,08'e, 24 saatlik bekleme sürelerinde ise % 48,45'den % 72,89'a yükselmiştir. Bu bulguları ise şu şekilde açıklayabiliriz:

3-Metil kroton aldehit'in inhibitör etkinliği yüzeyde polimer filmi oluşturmasından, EK'in ise inhibitör etkinliği yüzeyde adsorplanmasından kaynaklanmaktadır. Yüzey aktif madde ilâvesiyle EK'in inhibitör etkinliğinin artması yüzey aktif maddenin adsorpsiyonu hızlandırması nedeniyle dir. MKA'nın yüzeyde film oluşturması muhtemelen aşağıdaki

mekanizmayla olmaktadır.



EK için ise;



Çizelge 9.20'de 4 saat bekleme sürelerinde değişik çözeltilerde çeligin korozyon hızı verilmektedir. Sadece HCl asiti içeren çözeltilerde korozyon hızı sıcaklık arttıkça çok hızlı bir şekilde artmaktadır. AN içerisinde ise korozyon hızı sıcaklıkla azalmaktadır. Hatta korozyon hızı AN içeren çözeltilerde inhibitör etkinliği 50°C'de bile % 90'ın üzerine çıkmaktadır. Bunun nedeni yüzeyde oluşan polimer filminin sıcaklıkla iyileşmesi (termal curing) nedeniyle ve inhibitör etkinliğinin artmasıdır. Ancak MMA ve EK'da ise inhibitör etkinliği sıcaklıkla azalmaktadır.

Çizelge 9.1. Korozyon Hızı Üzerine HCl Derişiminin Etkisi

Asit Derişimi (M)	K.H.(mg/cm ² .h)	
	2 saat	24 saat
0,5	0,6009	0,3062
1,0	0,7240	0,4056
2,0	0,7699	0,4394
4,0	0,8572	0,5696

Çizelge 9.2. 0,5 M HCl Asit İçerisinde Korozyon Hızına AN ve K₂S₂O₈ Derişiminin Etkisi (Bekleme Süresi 2 Saat)

AN Derişimi (M)	AN + HCl			K ₂ S ₂ O ₈ Derişimi (M)	AN + HCl + K ₂ S ₂ O ₈		
	KH(mg/cm ² .h)	(W/W _{ox} 100)	[P]		KH(mg/cm ² .h)	(W/W _{ox} 100)	[P]
3x10 ⁻²	0,1275	21,23	78,77	10 ⁻³	0,0917	15,27	84,72
				10 ⁻¹	0,4710	78,41	21,60
6x10 ⁻²	0,1018	16,98	83,05	10 ⁻³	0,1007	16,76	83,24
				10 ⁻¹	0,3849	64,06	35,94

Çizelge 9.3. 0,5 M HCl Asit İçerisinde Korozyon Hızına AN ve K₂S₂O₈ Derişiminin Etkisi (Bekleme Süresi 24 Saat)

AN Derişimi (M)	AN + HCl			K ₂ S ₂ O ₈ Derişimi (M)	AN + HCl + K ₂ S ₂ O ₈		
	KH(mg/cm ² .h)	(W/W _{ox} 100)	[P]		KH(mg/cm ² .h)	(W/W _{ox} 100)	[P]
3x10 ⁻²	0,0616	20,12	79,87	10 ⁻³	0,0497	16,29	83,73
				10 ⁻¹	0,1073	35,07	64,95
6x10 ⁻²	0,0406	13,27	86,72	10 ⁻³	0,0470	15,34	84,65
				10 ⁻¹	0,0953	31,18	68,87

Çizelge 9.4. 1 M HCl Asit İçerisinde Korozyon Hızına AN ve $K_2S_2O_8$ Derişiminin Etkisi (Bekleme Süresi 2 Saat)

AN Derişimi (M)	AN + HCl			$K_2S_2O_8$ Derişimi (M)	AN + HCl + $K_2S_2O_8$		
	KH (mg/cm ² .h)	(W/W ₀ x100)	[P]		KH (mg/cm ² .h)	(W/W ₀ x100)	[P]
3×10^{-2}	0,1219	16,86	83,15	10^{-3}	0,1119	15,48	84,54
				10^{-1}	0,4218	58,27	41,73
6×10^{-2}	0,1018	14,06	85,93	10^{-3}	0,0928	12,85	87,17
				10^{-1}	0,3838	53,01	46,98

Çizelge 9.5. 1 M HCl Asit İçerisinde Korozyon Hızına AN ve $K_2S_2O_8$ Derişiminin Etkisi (Bekleme Süresi 24 Saat)

AN Derişimi (M)	AN + HCl			$K_2S_2O_8$ Derişimi (M)	AN + HCl + $K_2S_2O_8$		
	KH (mg/cm ² .h)	(W/W ₀ x100)	[P]		KH (mg/cm ² .h)	(W/W ₀ x100)	[P]
3×10^{-2}	0,0565	13,93	86,06	10^{-3}	0,0467	11,53	88,48
				10^{-1}	0,0998	24,62	75,37
6×10^{-2}	0,0488	12,05	87,05	10^{-3}	0,0479	11,81	88,18
				10^{-1}	0,0864	21,31	78,68

Cizelge 9.6. 2 M HCl Asit İçerisinde Korozyon Hızına AN ve $K_2S_2O_8$ Derişiminin Etkisi (Bekleme Süresi 2 Saat)

AN Derişimi (M)	AN + HCl			$K_2S_2O_8$ Derişimi (M)	AN + HCl + $K_2S_2O_8$		
	KH (mg/cm ² .h)	(W/W ₀ x100)	[P]		KH (mg/cm ² .h)	(W/W ₀ x100)	[P]
3x10 ⁻²	0,1376	17,88	82,12	10 ⁻³	0,1298	16,86	83,13
				10 ⁻²	0,2719	35,39	64,68
6x10 ⁻²	0,1309	17,00	82,99	10 ⁻³	0,2215	28,77	71,22
				10 ⁻²	0,3681	47,86	52,81

Cizelge 9.7. 2 M HCl Asit İçerisinde Korozyon Hızına AN ve $K_2S_2O_8$ Derişiminin Etkisi (Bekleme Süresi 24 Saat)

AN Derişimi (M)	AN + HCl			$K_2S_2O_8$ Derişimi (M)	AN + HCl + $K_2S_2O_8$		
	KH (mg/cm ² .h)	(W/W ₀ x100)	[P]		KH (mg/cm ² .h)	(W/W ₀ x100)	[P]
3x10 ⁻²	0,0569	12,96	87,03	10 ⁻³	0,0424	9,65	90,34
				10 ⁻²	0,1022	23,28	76,74
6x10 ⁻²	0,0495	11,26	88,73	10 ⁻³	0,0395	9,01	90,43
				10 ⁻²	0,0898	20,45	79,54

Çizelge 9.8. 4 M HCl Asit İçerisinde Korozyon Hızına AN ve $K_2S_2O_8$ Derişiminin Etkisi (Bekleme Süresi 2 Saat)

AN Deri şimi (M)	AN + HCl			$K_2S_2O_8$ Deri şimi (M)	AN + HCl + $K_2S_2O_8$		
	KH(mg/cm ² .h)	(W/Wox100)	IPJ		KH(mg/cm ² .h)	(W/Wox100)	IPJ
1,5x10 ⁻²				10 ⁻³	0,1298	15,14	84,85
				10 ⁻²	0,1152	13,45	86,55
3x10 ⁻²	0,2025	23,65	76,37	10 ⁻³	0,2036	23,76	76,24
6x10 ⁻²	0,1488	17,37	82,63	10 ⁻³	0,1163	13,58	86,42
				10 ⁻²	0,2226	26,00	74,02

Çizelge 9.9. 4 M HCl Asit İçerisinde Korozyon Hızına AN ve $K_2S_2O_8$ Derişiminin Etkisi (Bekleme Süresi 24 Saat)

AN Deri şimi (M)	AN + HCl			$K_2S_2O_8$ Deri şimi (M)	AN + HCl + $K_2S_2O_8$		
	KH(mg/cm ² .h)	(W/Wox100)	IPJ		KH(mg/cm ² .h)	(W/Wox100)	IPJ
1,5x10 ⁻²				10 ⁻³	0,1152	15,45	84,54
				10 ⁻²	0,2395	42,26	57,79
3x10 ⁻²	0,0553	9,74	90,25	10 ⁻³	0,0570	10,06	89,94
6x10 ⁻²	0,0589	10,39	89,61	10 ⁻³	0,0687	12,10	87,89
				10 ⁻²	0,1305	23,01	77,00

Çizelge 9.10. 0,5 M HCl Asit İçerisinde Korozyon Hızına MMA ve $K_2S_2O_8$ Derişiminin Etkisi (Bekleme Süresi 2 Saat)

MMA Derişimi (M)	MMA + HCl			$K_2S_2O_8$ Derişimi (M)	MMA + HCl + $K_2S_2O_8$		
	KH(mg/cm ² .h)	(W/Wox100)	[P]		KH(mg/cm ² .h)	(W/Wox100)	[P]
3x10 ⁻²	0,3659	60,95	39,10	10 ⁻³	0,4039	67,29	32,77
				10 ⁻²	0,3491	58,10	41,89
6x10 ⁻²	0,3648	60,81	39,29	10 ⁻³	0,4498	74,98	25,13
				10 ⁻²	0,2495	41,59	58,41

Çizelge 9.11. 0,5 M HCl Asit İçerisinde Korozyon Hızına MMA ve $K_2S_2O_8$ Derişiminin Etkisi (Bekleme Süresi 24 Saat)

MMA Derişimi (M)	MMA + HCl			$K_2S_2O_8$ Derişimi (M)	MMA + HCl + $K_2S_2O_8$		
	KH(mg/cm ² .h)	(W/Wox100)	[P]		KH(mg/cm ² .h)	(W/Wox100)	[P]
3x10 ⁻²	0,2162	70,61	29,38	10 ⁻³	0,1551	50,69	49,33
				10 ⁻²	0,1190	38,88	61,11
6x10 ⁻²	0,1247	40,74	59,25	10 ⁻³	0,2819	92,25	7,94
				10 ⁻²	0,1305	47,97	57,36

Çizelge 9.12. 1 M HCl Asit İçerisinde Korozyon Hızına MMA ve $K_2S_2O_8$ Derişiminin Etkisi (Bekleme Süresi 2 Saat)

MMA Derişimi (M)	MMA + HCl			$K_2S_2O_8$ Derişimi (M)	MMA + HCl + $K_2S_2O_8$		
	KH(mg/cm ² .h)	(W/Wox100)	[P]		KH(mg/cm ² .h)	(W/Wox100)	[P]
3×10^{-2}	0,5774	77,77	20,24	10^{-3}	0,3379	46,77	53,32
				10^{-2}	0,2954	40,83	59,19
6×10^{-2}	0,3066	42,36	57,65	10^{-3}	0,4244	86,25	13,75

Çizelge 9.13. 1 M HCl Asit İçerisinde Korozyon Hızına MMA ve $K_2S_2O_8$ Derişiminin Etkisi (Bekleme Süresi 24 Saat)

MMA Derişimi (M)	MMA + HCl			$K_2S_2O_8$ Derişimi (M)	MMA + HCl + $K_2S_2O_8$		
	KH(mg/cm ² .h)	(W/Wox100)	[P]		KH(mg/cm ² .h)	(W/Wox100)	[P]
3×10^{-2}	0,3037	74,88	25,12	10^{-3}	0,2894	71,44	28,64
				10^{-2}	0,2158	53,33	46,78
6×10^{-2}	0,1802	44,43	55,56	10^{-3}	0,3056	75,37	24,64
				10^{-2}	0,2960	72,99	27,01

Çizelge 9.14. 2 M HCl Asit İçerisinde Korozyon Hızına MMA ve $K_2S_2O_8$ Derişiminin Etkisi (Bekleme Süresi 2 Saat)

MMA Derişimi (M)	MMA + HCl			$K_2S_2O_8$ Derişimi (M)	MMA + HCl + $K_2S_2O_8$		
	KH (mg/cm ² .h)	(W/W ₀ x100)	[P]		KH (mg/cm ² .h)	(W/W ₀ x100)	[P]
$1,5 \times 10^{-2}$				10^{-4}	0,3491	45,35	54,65
				10^{-3}	0,5405	70,30	29,79
				10^{-2}	0,4073	52,91	47,09
3×10^{-2}	0,5237	68,02	31,97	10^{-4}	0,3670	47,67	52,32
				10^{-3}	0,6647	86,33	13,66
				10^{-2}	0,6289	81,84	18,31
6×10^{-2}	0,3189	41,42	58,57	10^{-4}	0,3379	43,89	56,10
				10^{-3}	0,3379	43,89	56,10
				10^{-2}	0,5427	70,49	29,50

Çizelge 9.15. 2 M HCl Asit İçerisinde Korozyon Hızına MMA ve $K_2S_2O_8$ Derişiminin Etkisi (Bekleme Süresi 24 Saat)

MMA Derişimi (M)	MMA + HCl			$K_2S_2O_8$ Derişimi (M)	MMA + HCl + $K_2S_2O_8$		
	KH (mg/cm ² .h)	(W/W ₀ x100)	[P]		KH (mg/cm ² .h)	(W/W ₀ x100)	[P]
$1,5 \times 10^{-2}$				10^{-4}	0,3047	69,35	30,64
				10^{-3}	0,4409	100,33	-0,339
				10^{-2}	0,4009	91,25	8,79
3×10^{-2}	0,3610	82,17	17,82	10^{-4}	0,5319	121,05	-21,05
				10^{-3}	0,5029	114,45	-14,45
				10^{-2}	0,2655	60,44	39,55
6×10^{-2}	0,3083	70,18	29,81	10^{-4}	0,4393	99,97	0,021
				10^{-3}	0,4403	100,21	0,0021
				10^{-2}	0,2031	46,22	53,77

Çizelge 9.16. 4 M HCl Asit İçerisinde Korozyon Hızına MMA ve $K_2S_2O_8$ Derişiminin Etkisi (Bekleme Süresi 2 Saat)

MMA Derişimi (M)	MMA + HCl			$K_2S_2O_8$ Derişimi (M)	MMA + HCl + $K_2S_2O_8$		
	KH (mg/cm ² .h)	(W/W ₀ ×100)	[P]		KH (mg/cm ² .h)	(W/W ₀ ×100)	[P]
1,5×10 ⁻²				10 ⁻³	0,7734	92,55	7,44
				10 ⁻²	0,5438	63,44	36,55
3×10 ⁻²	0,7363	85,90	14,90	10 ⁻³	0,4677	54,56	45,43
6×10 ⁻²	0,5606	65,40	34,59	10 ⁻³	0,6620	77,28	22,71
				10 ⁻²	0,5181	60,44	39,55

Çizelge 9.17. 4 M HCl Asit İçerisinde Korozyon Hızına MMA ve $K_2S_2O_8$ Derişiminin Etkisi (Bekleme Süresi 24 Saat)

MMA Derişimi (M)	MMA + HCl			$K_2S_2O_8$ Derişimi (M)	MMA + HCl + $K_2S_2O_8$		
	KH (mg/cm ² .h)	(W/W ₀ ×100)	[P]		KH (mg/cm ² .h)	(W/W ₀ ×100)	[P]
1,5×10 ⁻²				10 ⁻³	0,8314	146,47	-46,47
				10 ⁻²	0,8286	145,98	-45,98
3×10 ⁻²	0,5480	96,55	3,44	10 ⁻³	0,8234	145,06	-45,06
6×10 ⁻²				10 ⁻³	0,7621	134,24	-34,24
				10 ⁻²	0,7439	131,06	-31,06

Çizelge 9.18. 1 M HCl Asit İçerisinde Korozyon Hızının 6×10^{-2} M (EK ve MKA) ın Zamana Bağlı Değişimi

Bekleme Süresi (saat)	MKA			EK		
	KH(mg/cm ² .h)	(W/Wox100)	[P]	KH(mg/cm ² .h)	(W/Wox100)	[P]
2	0,0816	11,29	88,71	0,4442	61,37	38,63
24	0,0327	8,07	91,93	0,2090	51,55	48,45

Çizelge 9.19. 1 M HCl Asit İçerisinde Korozyon Hızının 10^{-2} HDTMAB ve 6×10^{-2} M (MKA ve EK)'in Zamana Bağlı Değişimi

Bekleme Süresi (Saat)	MKA + HDTMAB			EK + HDTMAB		
	KH(mg/cm ² .h)	(W/Wox100)	[P]	KH(mg/cm ² .h)	(W/Wox100)	[P]
2	0,1130	15,61	84,38	0,2238	30,91	69,08
24	0,0328	8,07	91,90	0,1099	27,10	72,89

Çizelge 9.20. 1 M HCl Asitte Korozyon Hızına Sıcaklığın Etkisi
(Bekleme Süresi 4 saat)

Ortam	Sıcaklık					
	20°C		35°C		50°C	
	KH(mg/cm ² .h)	(W/Wox100)	KH(mg/cm ² .h)	(W/Wox100)	KH(mg/cm ² .h)	(W/Wox100)
HCl	0,5007		1,4830		4,4690	
HCl+ 6×10^{-2} M AN	0,1074	21,45	0,1012	6,82	0,2915	6,52
HCl+ 6×10^{-2} M MMA	0,2629	52,51	0,8728	58,82	3,0718	68,73
HCl+ 6×10^{-2} M EK	0,4420	61,36	0,9333	62,89	3,2950	73,73

Çizelge 9.21. Çeşitli Ortamlarda Korozyona Uğrayan Miktarın Ağırlık Azalması ve Atomik Absorbsiyonda Çözelti Analizi Yöntemi ile Elde Edilen Değerleri

Ortam	Korozyon Hızı (mg)		İkisi arasındaki % fark
	Ağırlık Azalması ile	AAS ile	
1 M HCl	435,0	435,0	0,0
2 M HCl	471,2	447,5	5,0
4 M HCl	608,7	615,0	-1,0
1 M HCl+ 6×10^{-2} M MMA+ 10^{-3} M $K_2S_2O_8$	516,4	497,5	3,6
2 M HCl+ 3×10^{-2} M MMA	388,2	382,5	1,4
2 M HCl+ 3×10^{-2} M MMA+ 10^{-3} M $K_2S_2O_8$	561,1	552,5	1,5
2 M HCl+ 3×10^{-2} M MMA+ 10^{-4} M $K_2S_2O_8$	415,0	397,5	4,2
2 M HCl+ $1,5 \times 10^{-2}$ M MMA+ 10^{-2} M $K_2S_2O_8$	444,6	465,0	-4,5
2 M HCl+ 6×10^{-2} M MMA+ 10^{-3} M $K_2S_2O_8$	471,5	465,0	1,3
2 M HCl+ 6×10^{-2} M MMA+ 10^{-2} M $K_2S_2O_8$	447,3	430,0	3,8
4 M HCl+ 3×10^{-2} M MMA	587,7	575,0	2,1

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Baysal, B., Polimer Kimyası, 1981, Ankara, 366 s.
- Burhan, O., 1987 Karbonlu ve alaşımlı çeliklerin kaynağı, İstanbul.
- Darwish, N.A., Hilbert, F., Lorenz, W.J. and Rosswag, H., 1973, Electrochim. Acta, 18, 421.
- Duwell, E.J., Todd, J.W., Bretke, H.C., 1965, Corrosion Sci., 4, 435.
- Frenier, W.W., Growcock, F.B., and Lopp, V.R., 1988, 44, 590.
- Gardner, G., 1973, "Corrosion Inhibitors", C.C.Nathan. Ed., p.156, NACE, Houston.
- Grchev, T., Cvetkovske, M., and Schultze, J.W., 1991, Corrosion Sci., 32, 1, 103.
- Growcock, F.B., Lopp, V.R., 1988, Corrosion Sci., 28, 347.
- Growcock, F.B., Lopp, V.R., Jasinski, R.J., 1988, J.Electrochem. Soc., 135, 823.
- Growcock, F.B., Lopp, V.R., 1988, Corrosion, 44, 248.
- Growcock, F.B., Lopp, V.R., 1988, Corrosion, 44, 9, 590.
- Mengoli, G., Daolio, S., Giulio, U., Folonari, C., 1979, J.Appl. Polymer Sci., 23, 2117.

Nakamoto, K., 1986, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, New York, NY, John Wiley and Sons, p.231.

Poling, G.W., 1967, J.Electrochem. Soc., 114, 1209.

Rozenfeld, I.L., 1981, "Corrosion Inhibitors", Mc. Graw-Hill Book Company, New York.

Üneri, S., 1978, Elektrokimya I, A.Ü., Fen Fakültesi Yayınları.

Üneri, S., 1979, Elektrokimya II, A.Ü., Fen Fakültesi Yayınları.

Üneri, S., 1981, Korozyon Mühendisliği, SEGEM.

Williams, B.B., et al., 1979, Acidizing Fundamentals, Monograph No.6, Henry L. Doharty Series, Soc. Pet. Eng., Richardson, Texas.