

173870

**A.Ü. Fen Fakültesi Fizikokimya Kürsüsü**

**15 No 3 ÇALIŞMAYININ SUDA ORTAMLARDAKİ KORUZYONU**

**DOKTORA TEZİ**

**Hazırlayan : A.Abbas AKGÜT**

**A.Ü.Fen Fakültesi**

**Fizikokimya Kürsüsü Asistanı**

**Yönetici : Prof.Dr.Sandak Üneri**

Bu alışma Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizikokimya Kürsüsünde Soyun Prof.Dr.Saadet neri'nin yönetiminde Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır. Çalışmam sırasındaki değerli yer - damlarından dolayı, kendilerine kranlarımın sunarım.

Çalışma sresinde idari yönden yakın ilgilerini gördüğüm Fizikokimya Krs Bağkanı Soyun Prof.Dr.Sreyye Aybar'e teğek - krlerimi sunarım.

Ayrıca, çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm krs arkeadmlarım Soyun Dr.Mehmet Arbil ve Dr.Lle Karakaya'ya teğekkr ederim.

şubat 1979

A.Abbas Aklt

## İÇİNDEKİLER

AMAÇ	sayfa
<b>I. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>I.1. Demirin korozyonu</b>	<b>2</b>
<b>I.2. Korozyonu önleme</b>	<b>4</b>
<b>I.2.1. Korozyonun inhibitörler yardımıyla önlenmesi</b>	<b>6</b>
<b>I.3. Adsorpsiyon izotermi</b>	<b>8</b>
<b>I.3.1. Adsorpsiyon izotermi denel olarak belirlenmesi</b>	<b>12</b>
<b>I.4. Aktif anyonla inhibitif anyon arasındaki ilgi</b>	<b>14</b>
<b>I.5. Aktif ve inhibitif anyonların çukur oluşma potansiyeline etkisi.</b>	<b>15</b>
<b>I.6. Korozyonun elektrokimyasal yöntemlerle incelenmesi</b>	<b>17</b>
<b>I.7. Akım-potansiyel eğrilerinin önemi</b>	<b>18</b>
<b>I.8. Pasiflik, pasifliğin bozunması ve çukur korozyonundan korunma</b>	<b>20</b>
<b>I.9. Çukur korozyonunun mekanizması</b>	<b>23</b>
<b>I.10. Akım-potansiyel eğrilerini elde etme yöntemleri</b>	<b>25</b>
<b>I.11. Çukur oluşma potansiyellerinin belirlenmesinde kullanılan elektrokimyasal yöntemler</b>	<b>27</b>
<b>I.12. Demirin çözünme ve pasifleşme kinetiği</b>	<b>31</b>
<b>II. DENEYLERİN YAPILIŞI</b>	<b>35</b>
<b>II.1. Kullanılan madde ve aygıtlar</b>	<b>35</b>
<b>II.1.1. Kullanılan maddeler</b>	<b>35</b>
<b>II.1.2. Kullanılan aygıtlar</b>	<b>35</b>
<b>II.2. Deney ortamları ve deney elektrotları</b>	<b>36</b>
<b>II.2.1. Ketet bölmesi cam filtreyle ayrılmış hücreyle, çelik elektrotlarla yapılan deney ortamları</b>	<b>36</b>

II.2.2..Katot bölmesi cam filtreyle ayrılmış hücreyle yapılan deney ortamları	36
II.2.2.1. Platin elektrotla çalışılan deney ortamları	37
II.2.2.2. Çelik elektrotlarla yapılan deney ortamları	37
II. 3. Deney ortamlarının septanmasında amaç	37
II. 4. Deney elektrotlarını hazırlanması	39
II.5. Oksijeni tutan katalizörün rejenerasyonu	40
II.6. Akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesi	40
II.7. Akım-potansiyel eğrilerine potansiyel tarama hızının etkisi	42
II.8. Ön işlem görmüş elektrotlarla yapılan deneyler	43
II.9. Sabit potansiyelde akım-zaman eğrilerinin eldeesi	45
II.10. Deney örneklerinin yüzeyinin mikroskopla incelenmesi	46
III. DENEY SONUÇLARI	47
III.1. Akım-potansiyel eğrileri	47
III.1.1. Platin elektrotla yapılan deneyler	47
III.1.2. Demir (II) sülfat ve demir (III) sülfat + sodyum sitrat ortamlarında	48
III.1.3. Sodyum sülfat ortamında	51
III.1.3.1. 1 N sodyum sülfat ortamında	51
III.1.3.2. 1 N sodyum sülfat + 0,46 M sodyum sitrat ortamında	56
III.1.4. Sülfirik asit ortamında	58
III.1.4.1. 0,0316 N sülfirik asit ortamında	58
III.1.4.2. 0,0316 N sülfirik asit + 0,46 M sodyum sitrat or.	59
III.1.4.3. 1 N sülfirik asit ortamında	59
III.1.4.4. 1 N sülfirik asit + xM sodyum sitrat ortamında	60



III.1.5. % 15 lik sitrik asit ortamında	61
III.1.6. Sodyum sitrat ortamında	63
III.1.7. Sodyum sitrat + sodyum klorür ortamlarında	66
III.1.7.1. Ön işlem uygulanmayan koşullarda yapılan deneyler	67
III.1.7.1.1. 0,1 M sodyum sitrat + mM NaCl ortamlarında 60 mV/dk hızla elde edilen akım-potansiyel eğrileri	67
III.1.7.1.2. 0,1 M sodyum sitrat + mM NaCl ortamlarında 1,5 mV/dk hızla yapılan deneyler	69
III.1.7.2. 0,2 M sodyum sitrat + mM NaCl ortamlarında	71
III.1.7.3. 0,3 M sodyum sitrat + mM NaCl ortamlarında	73
III.1.7.4. 0,5 M sodyum sitrat + mM NaCl ortamlarında	74
III.1.7.5. 1,0 M sodyum sitrat + mM NaCl ortamlarında	75
III.1.7.6. mM sodyum sitrat + yM NaCl ortamlarında	75
III.1.8. 0,46 M sodyum sitrat + sodyum hidroksit ortamında	76
III.2. Ön işlem görmüş elektrotlarla yapılan deneyler	76
III.2.1. -350 mV'ta 15 dk tutarak	77
III.2.1.1. 60 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla	77
III.2.1.2. 1,5 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla	78
III.2.2. -200 mV'ta tutarak elde edilen akım-potansiyel eğrileri	79
III.3. Sabit potansiyelde, akım-zaman eğrileri	80
III.4. Çukur oluşma potansiyeliyle ( $Cl^-$ ) / ( $Si^{3-}$ ) oranı arasındaki ilişki	82
III.5. Sabit klorür ortamında sitrat konsantrasyonunun çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyeline etkisi	83
III.6. Sabit klorür çözeltisinin sitratın eklenmesiyle korozyon potansiyelinin değişimi	85
III.7. Kullanılan çeliğin korozyon potansiyelinin pH'a bağlılığı	87

III.8. Elektrot yüzeylerinin fotoğrafik olarak incelenmesi	87
IV. YORUM	92
IV.1. Akım-potansiyel eğrileri	93
IV.1.1. Platin elektrotla yapılan deneyler	93
IV.1.2. $FeSO_4$ ve $FeSO_4$ + sodyum sitrat ortamlarında	94
IV.1.3. $Na_2SO_4$ ve $Na_2SO_4$ + sodyum sitrat ortamlarında	95
IV.1.4. Sodyum sitrat ve sodyum sitrat + $NaCl$ ortamlarında elde edilen akım-potansiyel eğrileri	96
IV.2. Çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyellerinin klorür ve sitrat anyonu konsantrasyonuna bağlılıkları	100
IV.3. Sabit klorür konsantrasyonlarında, kritik çukur oluşma ve çukur oluşma potansiyellerinin sitrat konsantrasyonuna bağlılığı	102
IV.4. Çukur oluşma potansiyeli ile $\log(Cl^-) / (Sit^{-3})$ oranı arasındaki ilgi	104
IV.5. Demirin çözünme ve pasifleşme kinetiği	104
IV.6. Korosyon potansiyelinin $pH$ 'la değişimi	107
IV.7. Fotoğraflarla elektrot yüzeyinin incelenmesi	107
V. SONUÇ	109
VI. ÖZET	112
Kaynaklar	114

## AMAÇ

Çalışmalarımızdaki temel amaç, Akdeniz Gübre Sanayiinde kullanılan 15 No 3 çeliğinin, çeşitli sulu ortamlarda korozyon karakteristiklerini belirlemektir. Akdeniz Gübre sanayiinde, korozyon nedeniyle bağlanışta büyük üretim kaybı olmuştur.

Sanayileşmekte olan ülkemizde, sanayileşmeye paralel olarak, korozyon sorunları da artmaktadır. Bu durumu değişik sanayi kuruluşlarımıza yaptığımız bilimsel gezilerde de, açık biçimde gözledik. Bu nedenle ülkemizde korozyon araştırmalarının önemi, gün geçtikçe artmalıdır. Son yıllarda, Sanayi Bakanlığı Eğitim ve Geliştirme dairesinin konunun üzerine eğilmesi, korozyon sorunlarına yaklaşım bakımından ümit verici görünmektedir.

Ülkemizde korozyon sonucu her yıl pekçok işgücü yitirilmekte, büyük üretim kaybı olmaktadır. Bundan da önemlisi dışa bağımlı olan ekonomimizde, büyük döviz kaybına neden olmaktadır. Fabrikalarımızda korozyon kamalarında deneysel araştırmalar yoktur, pratik gözlemlere dayanan bazı uygulamalar söz konusudur.

En tehlikeli korozyon tipi, çukur korozyondur. Ani olarak ortaya çıkması nedeniyle, bu tip korozyon büyük maddi hasar yanında, can kaybına da neden olur. Bu nedenle kullanılan çeliğin hangi koşullarda çukur korozyonuna uğradığı araştırıldı. Halojen anyonları, özellikle klorür, çukur korozyonuna neden olan en aktif anyondur. Çalışmalarımızda sodyum klorürün kullanılmasının nedeni bundandır. İnhibitör olarak sodyum sitratın alınmasının nedeni ise, sitrik asidin son yıllarda kimyasal yakıtta çok miktarda kullanılmasıdır. Daha önceki çalışmalarımızda da destile su ve havalı sistem koşullarında deneyler yapılmıştır<sup>1</sup>. Bu çalışmada sitratın pasifleştirici özelliği değişik ortamlarda araştırıldı. Araştırma sonucunda bu çeliğin korozyon karakteristikleriyle ilgili bazı bağıntılar bulundu.

## I. GİRİŞ

Korozyon latince de dolay tarafından aşındırılma anlamına gelen "Corrosus" den gelmektedir. Korozyon, genel anlamda malzemenin tahrip olup kullanılamaz hale gelmesidir. Daha özel olarak metal ve alaşımların çevresiyle reaksiyon vererek, deindeki hallerine dönüşmesidir. Örneğin, oksit, hidroksit v.b bileşiklerine. Malzeme bu hale dönüşünce, metalik özelliğini yitirdiğinden kullanılamaz hale gelir.

Korozyon çalışmalarında temel amaç, malzemenin kullanıldığı ortama veya malzemenin bileşimini değiştirerek ömrünü uzatmaktır. Çevrenin değiştirilmesi daha az olanaklı olduğundan, malzeme veya ortamla temasta olan kısmın yapısı değiştirilir. Bazı hallerde ise ortama katkı maddeleri ekleyerek, ortamın bileşimi değiştirilip korozyon azaltılır. Bu katkı maddeleri prosesi etkilemezlerdir. Bu maddelere inhibitör denir. Prosesi etkileseyorsa, çözeltinin pH da değiştirilip korozyon azaltılabilir.

Metallere katkı maddeleri ekleyerek korozyon önlenirken, kimyasal maddelere daha dayanıklı olan maddeler alınır. Bu katkı maddelerinin etkisi her malzeme ve ortam için farklıdır. Bu nedenle korozyon araştırmalarında çevre koşulları veya metal yapısı değiştirilerek, daha dayanıklı malzemelerin elde edilmesi yapılan çalışmalarda ön planda gelir.

Korozyon araştırmalar, korozyon çeşitlerine bağlı olarak, değişik mekanizmalar göstermeleri nedeniyle, çeşitli yöntemlerle yapılır: anam-potansiyel eğrilerinin elde edilmesi, yüzey yapısı ve filim tabakasının bileşiminin araştırılması, çözelti bileşiminin zamanla değişiminin belirlenmesi, ön işlemlerin bunlara etkisi, çözelti



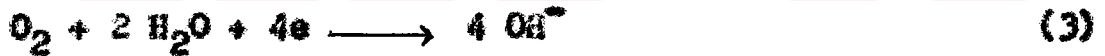
karıştırma hızının ve potansiyel değiştirme hızının korozyona etkisi v.b. çalışmalarımızda bunların büyük bir kısmı kullanıldı.

### 1.1. DEMİRİN KOROROZYONU:

Demir yüzeyinde oluşan hidratize demir okside pas denir. Normal sıcaklıkta kuru saf havada, yumuşak çelik yüzeyinde ince bir oksit filmi oluşur. Oluşan bu oksit, paslanmaz çelik yüzeyinde oluşana benzemez. Sulu ve toprak ortamlarında çabucak kırılır ve demir aktif olarak çözülür. Bu koşullardaki reaksiyonlar :



Bu reaksiyon asitli çözeltilerde hızlı, hafif bazlı ve nötr çözeltilerde ise yavaş olur. Hava içeren hafif bazlı ve nötr çözeltilerde aşağıdaki indirgenme reaksiyonu da yürür:



Bu reaksiyon çoğu ortamlarda sız konusudur. Bu reaksiyon sonucu oluşan  $\text{OH}^{-}$  iyonları  $\text{Fe}^{+2}$  ye etkileyerek  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  oluşturur. Buda pas dediğimiz  $\text{Fe}^{+3}$  hidrokside,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  oksitlenir. Oksitlenmenin son ürünü çöçitli yapıdaki, kırmızı kahve rengindeki  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dur. Bunun en çok bulunduğu yapı  $\alpha$  ve  $\gamma$  halleridir. Ortamda yeterli miktarda oksijen varsa  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  veya  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de oluşur.

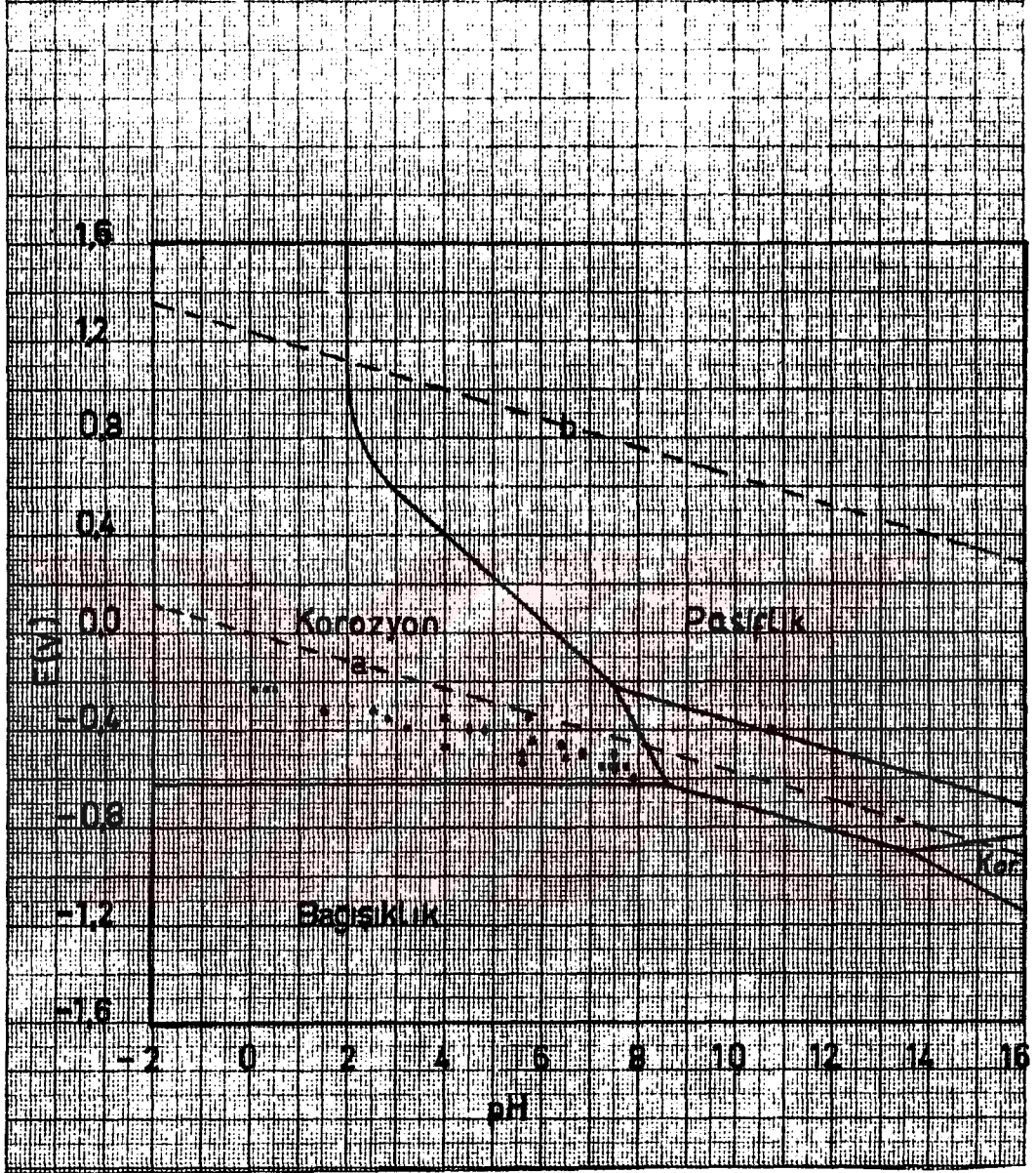
Yukarıda belirttiğimiz reaksiyonlar basit, basit olduğu kadar da metalin korozyonunun anlaşılması için oldukça yararlı reaksiyonlardır. Bununla birlikte pratikte metallerin korozyonu bu kadar basit olmaz. Demir çözüldüğü zaman çok çöçitli çözünen iyonlar

ve kati bileşikler verir. Bunlar başlıca şunlardır:  $Fe^{+2}$ ,  $FeO_2^-$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $FeOH^+$ ,  $Fe(OH)_2^+$ ,  $FeO_4^-$  ve kati bileşikler,  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe(OH)_2$  ve  $Fe(OH)_3$ .

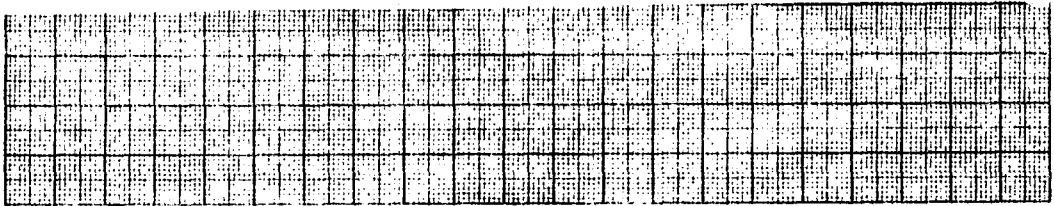
Bu ürünler temel alınıp, küresel elektrokimyasal dengeler yazılır ve bu dengelerin potansiyelleri, çözeltinin pH'ına karşı grafiğe alınır, potansiyel-pH diyagramları elde edilir<sup>2,3,4</sup>. Bu diyagramlara Pourbaix diyagramları denir.

Bu yolla demir için belirlenen pasiflik, bağıklık ve korozyon bölgelerini gösteren potansiyel-pH diyagramı şekil.1. de gösterilmiştir. Bu diyagramlar yardımıyla herhangi bir ortamda, metalin korozyona uğrayıp uğramayacağı hakkında bilgi edinilebilir. Söz konusu diyagramlar sulu ortamlar ve kompleks oluşturmeyen koşullar için geçerlidir. Kompleks oluşturan maddeleri içeren sulu ortam koşulları için bu diyagramlar yaklaşık bilgi verir. Kompleks oluşturan ortamlar için ayrıca potansiyel-pH diyagramları belirlenmelidir. Örneğin, alüminyum için sitrat ortamında bu tip diyagram çizilmiştir<sup>5,6</sup>. Dengeli potansiyelleri sıcaklığa, hidrojen ve oksijen gaz basınçlarına bağlı olduğundan, sabit koşullar için çizilen bu diyagramlar, koşulların değişmesiyle yeniden düzenlenmelidir.

Demir iyonları birçok maddeyle kompleks oluşturur. Örneğin, fosforik asit, sülfürik asit, organik hidroksitler, organik asitler v.b. Demir sitratla da kompleks oluşturur. Bu komplekslerin yapısı çözeltinin pH'ına bağlıdır<sup>7,8</sup>.  $Fe^{+2}$  ile oluşan kompleksler  $FeHSit$ ,  $FeSit^-$ ,  $FeOHSit^-$ ,  $Fe^{+3}$  ile oluşan kompleksler ise  $FeHSit^+$ ,  $FeSit$  ve  $FeOHSit^-$  dir. Bu komplekslerde sitrat -3 değerlikli olarak alınmıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda sitratın -4 değerlikli komplekslerde oluşturacağı ileri sürülmektedir<sup>5,6</sup>.



Şekil 1: Demirin sulu ortamdaki potansiyel-pH diyagramı





## 1.2. KOROZYONU ÖZLEME:

Korozyon reaksiyonları çeşitli fazlarda yürür. Bu reaksiyonlar genellikle difüzyon denetimindedir. Bir metal yüzeyinde yürüyen korozyon reaksiyonları, elektrokimyasal reaksiyonlardır. Bu reaksiyonların yürüyebilmesi için şu üç koşul bir arada olmalıdır<sup>9</sup>.

- 1- Potansiyel farkı bulunmalı,
- 2- Elektronik ve elektrolitik iletkenler arasında yük transfer reaksiyonu olmalı,
- 3- Sürekli yük iletim yolu bulunmalıdır.

Bu nedenle metalik korozyonu önlemek için yapılacak işlemlerde bunlardan bir veya birkaçının yürütmesine engel olmak gerekir. Bu işlemler şöyle özetlenebilir<sup>2,10</sup>,

1- Boya v.b. gibi koruyucu tabakayla kaplama. Bu örtü metal ve çevresi arasındaki bağlantıyı kesip, akıman geçmesini önlediğinden korozyonu önler.

2- Katodik koruma uygulama. Bunun için metale ekol akım uygulanıp, potansiyelinin elektrokimyasal denge potansiyelinin altına düşmesini sağlar.

3- Anodik koruma uygulama. Bunun için metale artı akım uygulanıp, potansiyeli pasif bölgeye getirilir.

4- İnhibitör eklemek. Bu maddeler elektrot yüzeyinde anot, katot veya her iki bölgeyi de polarizleyerek korozyonu önlerler.

5- Çözelti ortamını bazikleştirme. Bu işlem çeliklerde pasifleşmeyi kolaylaştırır.

6- Korozyona daha dayanıklı malzeme kullanmak, örneğin paslanmaz çelik gibi .

7- Çok saf metal kullanmak. Bu saflıktaki metal yüzeyinde anot ve katot bölgeleri çok güç oluşacağından korozyon yavaşlar.

Katodik koruma ancak gmll veya bir sıvı içine daldırılmış yapıtlara uygulanabilir. Çok korozif ortamlarda, çok büyük bir akım uygulamak gerekir. Bu kadar yksok akımlar da hidrojen çok çıkar.  $H_2$  nin metal içinde toplanması da hidrojen karılmamasına veya hidrojenle patlamalara neden olduğundan sakıncalıdır. Sulu ortamlarda demiri katodik olarak korumak için uygulanacak potansiyel çözeltinin pH'ına bağlıdır<sup>2</sup>:

$$pH < 10 \text{ ise : } E_0 = -0,37 \quad (4)$$

$$pH \text{ 10-13 arasıında ise: } E_0 = -0,340 - 0,059 \text{ pH} \quad (5)$$

$$pH > 13 \text{ ise : } E_0 = 0,060 - 0,008 \text{ pH} \quad (6)$$

potansiyelleri uygulanmalı veya bu potansiyelleri sağlayacak metalle birleştirilmelidir.

Anodik koruma koğullarında uygulanacak potansiyeller ise:

$$pH < 12 \text{ ise : } E_0 = 0,15 - 0,085 \text{ pH} \quad (7)$$

$$pH \text{ 12-13 arasıında ise: } E_0 = -0,88 \quad (8)$$

$$pH > 13 \text{ ise : } E_0 = -0,050 - 0,062 \text{ pH} \quad (9)$$

dir. Anodik koruma doğrudan akım uygulanarak sağlanabileceği gibi yeterli miktarda oksitleyici inhibitör eklenerek de sağlanabilir. Yalnız bu koğullarda çok dikkatli olmak gerekir. Şöyleki oksitleyici inhibitörün miktarı yeterli değilse korozyonu hızlandırır, yüzey filminin gözenekli olması halinde ise,  $Cl^-$  gibi aktif anyonlar şiddetli çıkar korozyonuna neden olurlar.

Çözelti bozikleştirilerek yapılan korumada çözelti pH'ı 9-12 arasına getirilir. Bu pH da demir ve demir alaşımları kolaylıkla pasifleşir. Yalnız çözeltinin pH'ı 13'n üzerine çıkması, tenezi halinde şiddetli bozlu karılma söz konusudur.

### 1.2.1. KOROZYONUN İNHİBİTÖRLER YARDIMIYLA ÖZLENMESİ<sup>9</sup> :

Çok az miktarda eklendiğinde malzemenin korozyonunu önemli ölçüde azaltan maddelere inhibitör denir. Bunlar inorganik ve organik inhibitörler olarak iki kısma ayrılırlar. Malzemenin korozyonunu önemli ölçüde azalttıklarından büyük ekonomi sağlarlar. İnhibitörlerin etki mekanizması başlıca üç yolla olur :

- 1- Korozyona uğrayan malzeme üzerinde ince bir film tabakası oluşturacak biçimde adsorplenmayla,
- 2- Kalın bir korozyon ürünü oluşturarak,
- 3- Koruyucu bir çökelek oluşturarak, veya aktif maddelerin etkilerini gidererek,

İnhibisyon çeşitli araştırmacılara göre değişik biçimde sınıflandırılmaktadır. Bazı araştırmacılara göre şöyle sınıflandırılmaktadır :

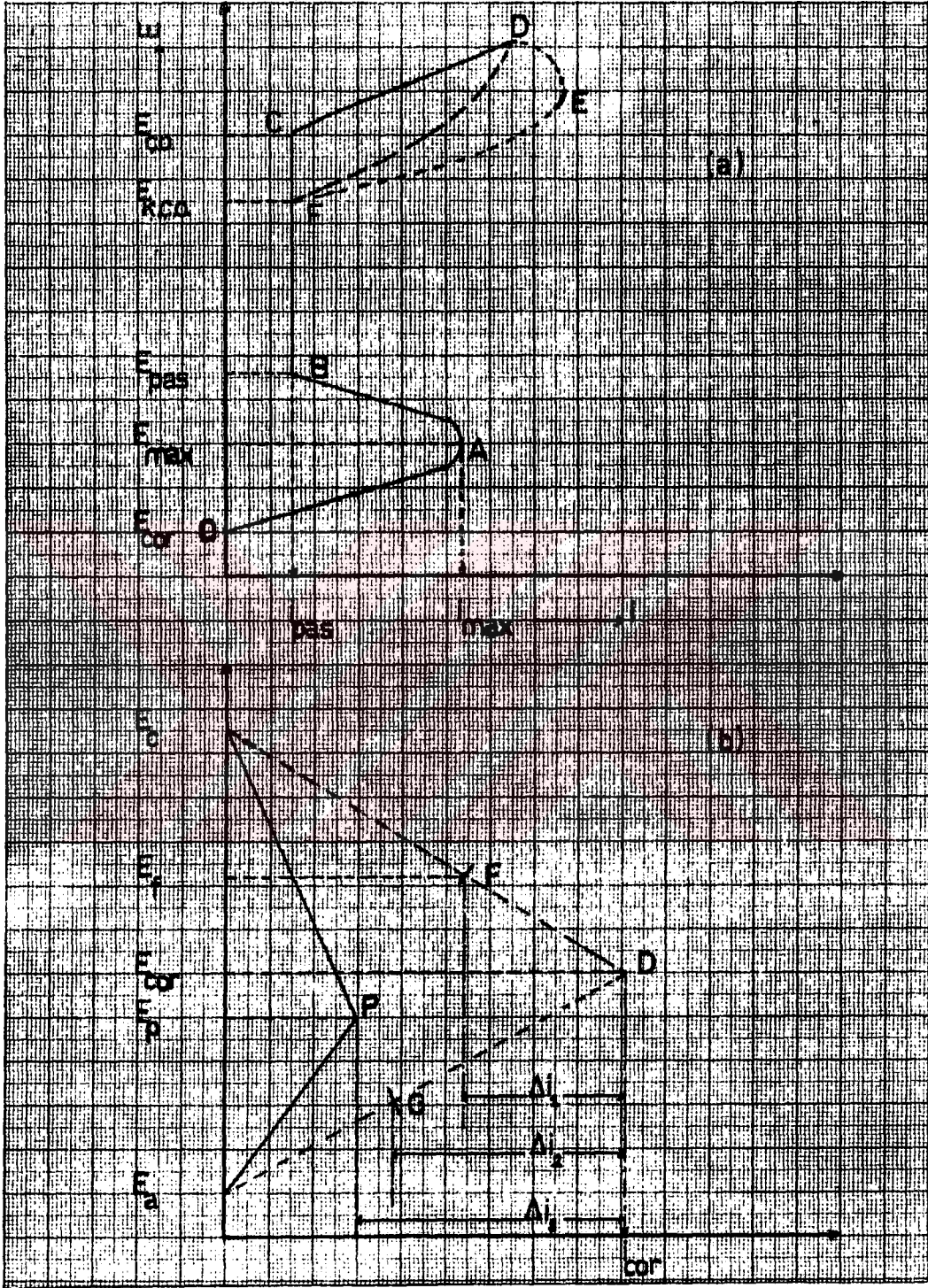
- 1- Adsorpsiyona dayanan inhibisyon,
- 2- Çökeltili filmi oluşturarak etkiyen inhibisyon.

Diğer bir görüşe göre inhibisyonun sınıflandırılması, elektrot yüzeyinde yürüyen anot ve katot reaksiyonlarına etkilerine göre yapılmaktadır :

- 1- Anodik inhibisyon
- 2- Katodik "
- 3- Karışık "

Bu etki mekanizması Şekil.2 b. de verilmiştir. İnhibitör anodik reaksiyonu denetleyerek etkiyorsa, polarizasyon eğrisi  $E_a - F$  biçiminde değişir. Katodik denetim altında ise  $E_c - C$  biçiminde olur. İnhibitör hem anodik hemde katodik reaksiyonu denetliyorsa, değişim  $E_a - E_c - P$  biçiminde olur. Anodik ve katodik inhibitörler korozyon akımına  $\Delta i_1$  ve  $\Delta i_2$  kadar azaltırlar. Karışık inhibitör





Şekil 2: a) Sematik pasiflik eğrisi. b) İnhibitörlerin korozyon potansiyeli,  $E_{Cor}$  ve korozyon akımına,  $i_{Cor}$  etkisinin sematik gösterilişi.

olarak etkilerse, korozyon akımını  $\Delta i_3$  kadar azaltır. Yalnız buradaki sınıflandırma tam değildir, çünkü bunlara uymayan sonuçlar da vardır. Örneğin, çelik esitte hızla korozyona uğrar, oysa çözelti bezikleştirilecek olursa, düşük değerlikli demir oksitler güç çözünmesinden metalin çözünmesini azaltır.

Bunun tersi olarak, tungsten ve molibden oksitleri esitte kararlı, bazda ise aktiftirler. Alüminyum ve çinko gibi bazı metallerin oksitleri ise geniş bir pH aralığında aktiftirler.

Metallerin sulu ortamdaki korozyonlarının elektrokimyasal prosesler yardımıyla olduğunu belirtmiştik. Bu olaylar metal yüzeyinde veya metal-çözelti ara yüzeyinde yürürler. Bu nedenle organik inhibitörlerin etkimesi şunların fonksiyonu olur :

- 1- Metal üzerinde moleküler kimyasal adsorpsiyonu,
- 2- Metal örgüsü içinde kalacak üzere, metal iyonuyla kompleks oluşturması,
- 3- Koroziv maddelerinin etkilerinin giderilmesi,
- 4- Koroziv maddelerin adsorpsiyonu.

Metal-çözelti arayüzeyinde adsorplanarak etkidiği kabul edilen organik inhibitörlerin adsorpsiyon biçimine şunlar etkir :

- 1- Moleküler kimyasal yapısı,
- 2- Çözeltinin kimyasal yapısı,
- 3- Metal yüzeyinin yapısı,
- 4- Metal-çözelti arayüzeyindeki elektrokimyasal potansiyel.

Bu koşullara bağlı olan organik inhibitörlerin adsorpsiyonu, başlıca üç tipte olur :

- 1-  $\pi$  bağ orbital adsorpsiyonu,
- 2- Elektrotetik adsorpsiyon,
- 3- Kimyasal adsorpsiyon.

Organik inhibitörler, bu adsorpsiyon tiplerinden en az ikisini birlikte gösterirler. Örneğin, bir metal HCl çözeltisinde çözünürken, ortamda organik bileşik varsa, hem metal yüzeyinde kompleks hem de metal bileşiği oluşturur. Bunun sonucu olarak fiziksel ve kimyasal koruma birlikte olur.

Organik inhibitörleri kullanmadan önce bazı parametreleri göz önünde bulundurmak gerekir. Bu parametreler :

- 1- Sisteme inhibitörün kullanılıp kullanılmayacağı,
- 2- yeterli bir çözünürlüğe sahip olması,
- 3- Sistemin sıcaklığı,
- 4- Çözeltinin pH,
- 5- Sınır tabakası arasındaki difüzyon hızı,
- 6- Çeşitli yan etkiler,
- 7- Ekonomik olup olmadığıdır.

### 1.3. ADSORPSİYON İZOTERMALARI :

Çukur oluşması metal yüzeyinde anyonların belirli adsorpsiyonu sonucu olur. Buna göre çukur oluşması adsorpsiyon izotermallerine uymelidir. Yapılan birçok korozyon araştırmalarının sonuçları, çözüme koşullarına bağlı olarak değişik adsorpsiyon izotermallerine uyduğunu göstermiştir<sup>9,11,12,13,14,15,16,17,18</sup>.

Belirlenen deneysel sonuçlara göre inhibitörün yapısı ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişik adsorpsiyon izotermalleri söz konusu olmaktadır.

Adsorpsiyon izotermal, sabit sıcaklıkta adsorptayıca madde tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya denir. Adsorpsiyonu değişik



biçimde sınıflandırmak olanaklıdır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon veya tek tabakalı ve çok tabakalı adsorpsiyon olarak. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısına sahip ve adsorplanan ile adsorplanan madde arasındaki kuvvetler Van der Waals kuvvetleridir. Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı veya çok tabakalı biçimde olabilir. Oysa kimyasal adsorpsiyon büyük adsorpsiyon enerjisine sahip olup, adsorpsiyon tek tabakalıdır.

Fiziksel adsorpsiyon, adsorplayıcının tüm yüzeyinde olur. Oysa kimyasal adsorpsiyon belirli aktif kısımlarda olur ve adsorplayıcı ile adsorplanan arasında kimyasal reaksiyon olur. Burada üzerinde duracağımız adsorpsiyon tipi, tek tabakalı olan adsorpsiyondur. Denel sonuçlara uyan başlıca adsorpsiyon tipleri şunlardır: 1- Freundlich, 2- Langmuir, 3- Temkin, 4- Frumkin, 5- Hill de Boer, 6- Parsons adsorpsiyon izoterminin. Bunlardan başka çıkarılmamış adsorpsiyon izotermaleri de vardır. Denel sonuçları doğrulayan bu adsorpsiyon izotermalerini kısaca gözden geçirelim.

1- Freundlich adsorpsiyon izoterminin<sup>9,19,20</sup>: Adsorpsiyon izotermaleri adsorplanan madde miktarı ile adsorplananın konsantrasyonunu arasındaki ilgiyi verdikleri gibi, yüzeyin kaplanma kesriyle adsorplananın konsantrasyonunu arasındaki ilgiyi de verirler. Bu adsorpsiyon izoterminde, adsorplanan madde adsorplananın çözültüdeki konsantrasyonuna bağlı olup, düşük konsantrasyonda hızlı adsorpsiyon olur ve belli bir konsantrasyondan sonra ise yavaş değişim söz konusudur. Bu izoterm şu bağıntıyla verilmektedir :

$$\frac{x}{m} = K C^n \quad \text{veya} \quad \theta = K' C^n \quad (10)$$

Burada x, m kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, C adsorplananın çözültüdeki konsantrasyonu,  $\theta$  yüzeyin kaplanma kesri,



$K$ ,  $K'$  ve  $n$  ise sabitlerdir. Bu bağıntılar şu biçimde de yazılabilir :

$$\log \frac{x}{m} = \log K + n \log C \quad \text{veya} \quad \log \theta = \log K' + n \log C \quad (11)$$

Bu denklemlerdeki  $n$  in değeri maksimum 1 olur.  $n$  in büyüklüğü  $x$ ,  $m$  ve  $C$  nin birimlerine bağlıdır. Bu denklemlerdeki sabitleri belirlemek için,  $(\log \frac{x}{m} ; \log C)$  veya  $(\log \theta ; \log C)$  grafikleri çizilir. Doğruların eğimi  $n$  yi, ordinatı kesim noktalara ise  $\log K$  veya  $\log K'$  ni verir.

2- Langmuir adsorpsiyon izotermleri<sup>19,20,21</sup>; Freundlich adsorpsiyon izotermleri, sınır halini açıklayamaz. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir 1916 yılında yeni bir adsorpsiyon izotermleri sürmüştür. Bu izoterme adsorplayan maddenin kaplanma kesriyle, adsorplanan maddenin konsantrasyonu arasında aşağıdaki bağıntı verilir :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = A C e^{-\frac{a}{RT}} \quad \text{veya} \quad \frac{C}{x/m} = \frac{1}{a} + \left( \frac{b}{a} \right) C \quad (12)$$

Birinci denklemin logaritmasına alıp yeniden yazarsak :

$$\log \frac{\theta}{1-\theta} = \log A + \log C - \frac{a}{2,303 RT} \quad (13)$$

olur. Buna göre adsorpsiyon izotermleri sabitlerini belirlemek için, ya  $(\frac{C}{x/m} ; C)$  veya  $(\log \frac{\theta}{1-\theta} ; \log C)$  grafikleri çizilir.

Adsorpsiyon bu izoterme göre oluyorsa,  $(\log \frac{\theta}{1-\theta} ; \log C)$  doğrusunun eğimi bir eği olur.

3- Tenkin adsorpsiyon izoterai : Bazı kabuller yapılarak Langmuir izoterainine benzetilebilecek olan bu izoterai şu bağıntıyla verilir :

$$\theta = \frac{1}{2,303 f} \log \left[ \frac{1 + a C}{1 + a C \exp(-f)} \right] \quad (14)$$

Bu bağıntıda temel değişkenler  $\theta$  ve  $C$  dir. Ancak  $f$  hem adsorplanan maddeye hem de adsorpsiyon kesrine bağlı olup, serbest enerji parametresi adını alır. Eğer  $f$  çok büyük ve  $C$  konsantrasyonunda  $a C \gg 1$  olacak biçimde büyük ise, yukarıdaki denklem şu hale dönüşür :

$$\theta = \frac{1}{2,303 f} \log (a C) \quad (15)$$

Bu denklem ise Langmuir adsorpsiyon izoterai bağıntısına benzerdir. Adsorpsiyon izoterminin Tenkin bağıntısına uyabilmesi için maddenin düşük konsantrasyonda çok kuvvetli adsorplanması gerekir. Ayrıca şu özellikleri yerine getirmelidir :

- 1- Çok kuvvetli adsorplanmalı,
- 2- Desorpsiyona karşı dirençli olmalı,
- 3- Yüksek sıcaklıktada etkin olmalıdır.

Diğer adsorpsiyon izotermlerinin sadece bağıntıları verilecek .

Frumkin adsorpsiyon izoterai :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp (f\theta) = K C \quad (16)$$

Hill de Boer adsorpsiyon izoterai :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp \frac{\theta}{1-\theta} (-f\theta) = K C \quad (17)$$

Parsons adsorpsiyon izoterai :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp \frac{2-\theta}{(1-\theta)^2} \exp (-1\theta) = KC \quad (18)$$

### 1.3.1. ADSORPSİYON İZOTERMELERİNİN TEMEL OLARAK BELİRLENMESİ:

Aktif ve inhibitif anyonların metal yüzeyinde hangi adsorpsiyon izotermine göre adsorplandığı değişik yöntemlerle belirlenebilir. Bu yöntemlerde temel, bölüm 1.3 de verilen adsorpsiyon izotermelerinden birinin seçilmesi veya bazı adsorpsiyon izotermeleri göz önüne alınarak kuramsal olarak çıkarılan, aktif anyon ile inhibitif anyon arasındaki ilgi, veya çukur oluşma potansiyeli ile aktif anyon veya inhibitif anyon arasındaki ilginin seçilmesine dayanmaktadır. Metal yüzeyinin inhibitif anyonla kaplanma kesri aşağıdaki bağıntılardan yararlanılarak belirlenmektedir. Bağıntılar :

$$\theta = 1 - \left[ \frac{i \text{ (inhibitörlü)}}{i \text{ (inhibitörsüz)}} \right] \text{ sabit } \varepsilon$$

$$\theta = 1 - \left[ \frac{C \text{ (inhibitörlü)}}{C \text{ (inhibitörsüz)}} \right] E_{\text{cor}} \quad (19)$$

Burada  $i$  akımı,  $C$  ise çift tabaka kapasitesini göstermektedir.

Eğer sabit potansiyel olarak  $E_{\text{cor}}$  alınırse, akımlar korozyon hızına eşit olur. Korozyon hızları ise daha sonra belirtileceği üzere değişik yöntemlerle belirlenebilir. Korozyon hızları belirlendikten sonra, yukarıdaki denklemden  $\theta$  kaplanma kesri bulunur.  $\theta$  bulunduğundan sonra, adsorpsiyon izotermi bağıntılarından yararlanarak, adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğu ortaya çıkarılır. Çift tabaka kapasitesinin ölçülmesinde benzer biçimde yararlanılır.

Daha sonraki kısımda verilecek olan, aktif anyon ile inhibitif anyon arasındaki ilgi, Freundlich adsorpsiyon izotermi göz önüne alınarak kuramsal olarak çıkarılmıştır. Eğer deney sonuçları bu bağıntıyı sağlıyorsa adsorpsiyon bu izoterme göre olur. Yine daha sonra verilecek olan, çukur oluşma potansiyeli ile aktif ve inhibitif anyonlar arasındaki ilgi, Langmuir adsorpsiyon izotermi göz önüne alınarak çıkarılmıştır. Deney sonuçları bu bağıntıları sağlarsa yüzeydeki adsorpsiyon Langmuir izotermine uyar.

Bu konuda çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Burada bazıları üzerinde kısaca durulacaktır. Örneğin, yarı kararlı potansiyometrik yöntem kullanılarak yapılan çalışmalarda, çeşitli inorganik aktif ve inhibitif anyonların, 18-8 paslanmaz çeliği<sup>22</sup>, demir<sup>14</sup> ve %99,99 luk alüminyum<sup>23</sup> yüzeyinde Freundlich adsorpsiyon izotermine göre adsorplandığı gösterilmiştir.

Saf demirle yapılan bir çok çalışmada ise yüzeydeki adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine göre olduğu bulunmuştur. Örneğin, pH 1, 0,3 ve 1,0 olan  $H_2SO_4$  ortamında aminozofenilenin<sup>9</sup> 1 N  $H_2SO_4$  deki kataterner trimetil-amonyum bileşiklerinin<sup>9</sup> ve 0,1 M  $Cl^-$  içeren ortamda (pH= 5) kapronat anyonunun adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine göre olmaktadır. Ancak inhibitif molekül büyüdükçe sapmalar görülmektedir. Malzeme aynı kalmak üzere, adsorplenen maddenin yapısı değişecek olursa, adsorpsiyon mekanizması değişmekte, farklı izotermeler söz konusu olmaktadır. Örneğin, 1 N  $H_2SO_4$  ortamında alifatik amin, alkol ve seditler yumuşak çelik yüzeyinde Frankin adsorpsiyon izotermine göre adsorplendiği halde<sup>18</sup>, tiyofen bileşikleri Bill de Boer ve Parsons adsorpsiyon izotermelerine göre adsorplanmaktadır.<sup>17</sup>



Başka bir örnekte 1020 karbon çeliği üzerinde yapılan deneylerdir<sup>9</sup>. 2 NHCl çözeltisinde kinolinin adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu halde, N-hegzodokil piridiniumun adsorpsiyonu Temkin adsorpsiyon izotermine uymaktadır<sup>9</sup>.

Burada şu sonuç çıkmaktadır : malzeme, adsorplanan madde ve çalığa koşulları değiştikçe aktif anyon ve inhibitörün adsorpsiyon mekanizmaları farklılıklar göstermektedir. Bu nedenle her bir sistem için etki mekanizması denel olarak belirlenmelidir.

#### 1.4. AKTİF ANYONLA İNHİBİTİF ANYON ARASINDAKİ İLİŞİ :

Aktif ve inhibitif anyonların metal yüzeyinde adsorplanarak etkidiğini daha önce belirttik. O halde adsorpsiyon izotermle-ri gözönüne alınarak, bunlar arasındaki ilişki kuramsal olarak bulunabilir. Bu ilişki Freundlich adsorpsiyon izotermi düşünülerek çıkarılmıştır<sup>14</sup>.

Freundlich adsorpsiyon izotermine göre, elektrot yüzeyinin birim alanında adsorplanan aktif ve inhibitif anyon miktarı şu bağıntılarla verilir :

$$\text{Aktif anyon için : } \sigma_{ak} = k_1 C_{ak}^{n_1} \quad (20)$$

$$\text{inhibitif anyon için : } \sigma_{inh} = k_2 C_{inh}^{n_2} \quad (21)$$

Bu iki denklem birbirlerine oranlanıp, logaritması alınıp ve düzenlenirse şu denklem elde edilir :

$$\log C_{ak} = \frac{n_2}{n_1} \log C_{inh} + \frac{1}{n_1} \log \frac{\sigma_{ak}}{\sigma_{inh}} + \frac{1}{n_1} \log \frac{k_1}{k_2} \quad (22)$$

Bu denklemde  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $k_1$  ve  $k_2$  sabitler olup, herhangi bir metal için belirli konsantrasyondaki inhibitif ve aktif anyon durumunda  $\sigma_{ak}$  ve  $\sigma_{inh}$  da sabittir.

Tüm sabitler  $A$  ve  $\frac{n_2}{n_1}$  oranı da  $B$  ile gösterilirse aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\log C_{ak} = A + B \log C_{inh} \quad (23)$$

Bu bağıntıya doğrulayan çeşitli araştırmalar verilmiştir. <sup>22,23,25</sup> ancak burada birkaçını vermekle yetineceğiz. Örneğin, 18-8 paslanmaz çelik üzerinde adsorplanan, aktif klorür anyonu ile inhibitif  $OH^-$  ve  $SO_4^{2-}$  anyonları arasında aşağıdaki deneysel bağıntılar bulunmuştur <sup>22</sup>:

$$\log (Cl^-) = 1,62 \log (OH^-) + 1,59 \quad (24)$$

$$\log (Cl^-) = 0,85 \log (SO_4^{2-}) - 0,30 \quad (25)$$

99,99 saflıktaki alüminyum üzerinde adsorplanan aktif  $Cl^-$  anyonu ile, inhibitif asetat ve benzoat anyonları arasında ise şu bağıntılar bulunmuştur <sup>23</sup>:

$$\log (Cl^-) = 0,41 \log (asetat^-) - 1,75 \quad (26)$$

$$\log (Cl^-) = 0,30 \log (benzoat^-) - 2,05 \quad (27)$$

### 1.5. AKTİF ve İNİHİTİF ANYONLARIN ÇUKUR OLUŞMA POTANSİYELİNE ETKİSİ

Çukur oluşma potansiyeli hem aktif, hem de inhibitif anyon konsantrasyonuna, daha doğru olarak bunların konsantrasyonlarının oranına bağlıdır. Bugünkü verilere göre, aktif anyon konsantrasyonu arttıkça daha ekşiye, inhibitif anyon konsantrasyonu arttıkça daha artıya kaymaktadır.

Metal yüzeyine erişebilen aktif ve inhibitif anyonlar korozyonda etkin görünmektedirler. Bu nedenle etkine adsorpsiyon izotermine uymalıdır. Deney verileri de buna doğrulanmaktadır. Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu kabul edilerek, kuramsel olarak aktif ve inhibitif anyonların aşağıdaki denklemlere göre, çukur oluşma potansiyeline etki ettiği bulunmuştur<sup>24</sup> :

$$\text{Aktif anyon için} \quad : \quad E_{C.O} = a + b \log C_{ak} \quad (28)$$

$$\text{Inhibitif anyon için} \quad : \quad E_{C.O} = a + b \log C_{inh} \quad (29)$$

Burada a eksi veya artı olabilen, b ise aktif anyonlarda eksi, inhibitif anyonlarda artı olan birer sabit,  $C_{ak}$  aktif anyon konsantrasyonu,  $C_{inh}$  inhibitif anyon konsantrasyonunu göstermektedir. Bu nedenle denklemlerden de görüleceği üzere, aktif anyon konsantrasyonu arttıkça çukur oluşma potansiyeli daha eksiye, inhibitif anyon konsantrasyonu arttıkça da daha artıya kayar.

Kuramsel olarak çıkarılan bu bağıntılara doğrulayan, değişik malzeme ve ortamlarda, değişik yöntemlerle belirlenmiş birçok deneysel veri vardır. Bunlarda aktif anyonlar için bazı örnekler aşağıdaki verilmiştir :

$$\text{18-8 paslanmaz çeliği}^{22} \quad : \quad E_{C.O} = -0,088 \log(Cl^-) - 0,082 \quad (30)$$

$$\text{Borat tamponunda demir için}^{24} : E_{C.O} = -0,125 \log(Cl^-) - 0,540 \quad (31)$$

$$\text{Etalat tamponunda demir için}^{24} : E_{C.O} = -0,080 \log(Cl^-) - 0,247 \quad (32)$$

$$\%99,99 \text{ saflıktaki Al için}^{23} : E_{C.O} = -0,124 \log(Cl^-) - 0,754 \quad (33)$$

Bu konuda inhibitif anyonlarla daha az çalışma verilmiştir. Örneğin, 0,1 M  $Cl^-$  içeren borat tamponunda (pH=8) kapronat anyonunun demir üzerindeki inhibisyonu verilebilir<sup>24</sup> :



$$E_{\text{ç.o}} = 0,25 + 0,23 \log (\text{kapronet}^2) \quad (34)$$

Yukarıda belirtildiği üzere, bu bağıntılar Langmuir adsorpsiyon izotermi gözönüne alınıp, küresel olarak çıkarılmış ve denei olarak doğrulanmıştır.

### 1.6. KOROZYONUN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ:

Metal ve alaşımların başlıca korozyon karakteristikleri, korozyon potansiyeli ( $E_{\text{cor}}$ ), korozyon hızı ( $I_{\text{cor}}$ ), pik potansiyeli ( $E_{\text{max}}$ ), pik akımı ( $I_{\text{max}}$ ), pasifleşme potansiyeli ( $E_{\text{pas}}$ ), pasiflik akımı ( $I_{\text{pas}}$ ), kritik çukur oluşma potansiyeli ( $E_{\text{k.ç.o}}$ ), çukur oluşma potansiyeli ( $E_{\text{ç.o}}$ ) ve pasiflik bozunma potansiyelidir ( $E_{\text{T.pas}}$ ).

Korozyon karakteristikleri/akım-potansiyel, potansiyel-zaman ve akım-zaman eğrileri yardımıyla belirlemek olanaklıdır. Bu karakteristik değerler belirlendikten sonra, metal ve alaşımların korozyona karşı korunması için alınacak önlemleri tespit etmek olanaklı olur.

Korozyon potansiyeli, kelomel elektrot gibi herhangi bir referans elektroda karşı elektrot potansiyeli ölçülerek belirlenir. Çalışmalarımızda korozyon potansiyelleri doygun kelomel elektroda karşı ölçüldü. Bu potansiyel elektrot yüzeyinde yürüyen reaksiyonun denge potansiyelidir. Bunun sabit değeri, elektrokimyasal reaksiyonun dengede olduğunu belirtir.

Korozyonda hangi reaksiyonların yürüdüğünü, termodinamik ve elektrokimyasal termodinamikten yararlanarak belirlemek olanaklıdır. Ancak bu reaksiyonların hızı hakkında birşey söyleyemeyiz.

Korozyon hızları için elektrokimyasal kinetikten yararlanmak gerekir. Daha önce belirttiğimiz elektrokimyasal yöntemler, bu konuda başvurabilecek en güvenli yoldur<sup>26,27,28,29</sup>.

### 1.7. AKIM-POTANSİYEL EĞRİLERİNİN ANLAMI :

Korozyon çalışmalarında en çok kullanılan akım-potansiyel eğrilerinin anlaşılabilmesi için anlamlarının çok iyi bilinmesi gerekir.

Korozyon metalin iletken bir ortamda çözünmesidir. Ne varki korozyon olaylarına birtak çözünme reaksiyonu olarak düşünmek olanaksızdır. Elektrot yüzeyinde birden çok yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonu yürüyebilir. Endüstride saf metallerin kullanılması çok kısıtlı olduğundan, özellikle alaşımlar kullanılır. Alaşımlarda yürüyen reaksiyonlar daha karışık bir hal alır.

Herbir sistem için yükseltgenme akımının indirgenme akımına eşit olduğu potansiyelle denge potansiyeli denir. Ortamdaki toplam yükseltgenme akımının, toplam indirgenme akımına eşit olduğu potansiyelle ise korozyon potansiyeli veya karma potansiyel denir<sup>29</sup>. Korozyon potansiyelinde net bir akım vardır, ama toplam anodik akım, toplam katodik akım eşit olduğundan okunamaz. Doğrudan ölçülemeyen bu akım korozyon akımı ( $I_{cor}$ ) (veya akım yoğunluğu cinsinden,  $i_{cor}$ ) denir. Korozyon akım yoğunluğu, metalin korozyon hızını karşılar. Korozyon hızı çeşitli yöntemlerle belirlenir. Bu yöntemleri şöyle özetleyebiliriz.

1- Koroziif ortama daldırılan metal veya alaşıvan ağırlık azalmasıyla,

2- Anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin ekstrapolasyonu ile,

3- Katodik polarizasyon eğrilerinde Tafel bölgesinin, korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile,

4- Linear polarizasyon yöntemiyle.

Korozyon potansiyelinden başlayarak, akım veya potansiyelli denetimi olarak değiştirilerek elde edilen  $E-I$  eğrilerine, kısaca akım-potansiyel eğrileri denir. Bu eğriler yarı logaritmik olarak da gösterilebilir. Bu tip eğrilere Tafel eğrileri ( $\eta = a + b \log i$ ) denir<sup>3,9,29,30</sup>. Bu yarı logaritmik bağıntıya göre, aşırı gerilimi, akımın logaritmesine karşı grafiğe almak da olanaklıdır. Yarı logaritmik eğrinin doğrusal olduğu aralığa Tafel bölgesi denir.

Elektrotta yürüyen reaksiyonlar :

1- İndirgenme reaksiyonu : Sulu ortamlarda bu reaksiyon, genellikle hidrojen iyonunun hidrojen gazına ( $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ ) ve oksijen gazının oksijen iyonuna ( $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ ) indirgenmesidir. Redüklenebilecek başka maddelerin varlığında, daha değişik reaksiyonlarda olabilir. Korozyon çalışmalarının karışıklığında burada kaynaklanır. Elektrot potansiyeli katodik yönde değiştirilince, yüzey potansiyeline bağlı olarak değişik reaksiyonlar olur. Bu reaksiyonlar kendilerini akım-potansiyel eğrilerinde basamaklar biçiminde gösterirler<sup>1,5</sup>.

2- Yükseltgenme reaksiyonu : Elektrotlarda yürüyen ikinci reaksiyon yükseltgenme reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlar genel olarak metal çözünmesidir ( $M \rightarrow M^{+n} + ne$ ). Elektrot potansiyeli artı yönde arttırılırsa, bu reaksiyon daha hızlı olarak yürür.

Uygulanan potansiyele bağılı olarak anodik veya katodik akım baskın olur. Doğtan gözelediğimiz akım, bu ikisi arasındaki farktır. Elektrot potansiyeli,  $E_{cor}$  da ise bu fark sıfırdır, ancak geçen bir akım söz konusu olup buna korozyon akımı,  $i_{cor}$  diyoruz. Metal bu akımın büyüklüğüne çözünür.

### 1.8. PASIFLIK, PASİFLİĞİN BOZULMASI ve ÇEKİR KOROZYONUNDAN KORUNMA:

Pasifleşebilen metal ve alaşımlar, titan hariç genel olarak Şekil.2a da gösterildiği biçimde pasiflik eğrisi gösterirler. Burada tüm karakteristikler belirtilmiştir. Pasifleşme eğrilerinin biçimi, çalışma koşulları, elektrot yapısı ve çevre koşullarına bağılı olarak değişir<sup>11,29,31,32,33</sup>. OA bölgesi metalin anodik çözünme bölgesidir. A noktasına gelindiğinde oluşan hidroksit yüzeyi kapatarak metalin çözünmesini önler ve pasifleştirir. Bu konuda tam bir anlaşma yoktur, kimilerine göre pasiflik bölgesinde yüksek değerlikli oksit<sup>34,35</sup>, kimilerine göre ise heriki -side söz konusudur<sup>36</sup>. Yüzeyin kapanması yavaş olduğundan, pasifleşme pik potansiyelinden biraz daha pozitif potansiyelde olur (B noktası). Bu noktadan itibaren metalin çözünmesi yavaşır, ancak bozulan pasif kısımların temiri kadar metal çözünür ( $i_{pas}$  kadar).

Şekil.2a da gösterilen A noktasındaki potansiyele pik potansiyeli ( $E_{max}$ ) veya birincil pasifleşme potansiyeli, akımda pik akım ( $i_{max}$ ) veya birincil pasifleşme akımı denir.

B noktasında tam olarak pasifleşme sağlanmıştır. Bu nedenle bu potansiyele pasifleşme potansiyeli ( $E_{pas}$ ) ve geçen akımda pasiflik akımı ( $i_{pas}$ ) denir.



Pasifleşebilen metaller, aktif anyon içeren ortamlarda (özellikle  $Cl^-$ ) belirli bir anodik potansiyelden sonra çukur korozyonuna uğrarlar<sup>5,22,37,38,39,40</sup>. Klorür anyonu hem deha etkindir, hemde sisteme daha fazla bulunma olasılığına sahiptir. Pasifleşebilen metallerde aktif anyon konsantrasyonuna bağlı olarak, pasifliğin bozulduğu potansiyelle çukur oluşma potansiyeli denir, ( $E_{ç.o}$  Şekil. 2a'da C noktası). Bu potansiyelden daha pozitif potansiyellerde, metal aktif olarak çözünebileceği gibi, suyun oksijene yükseltgenmesi de olasıdır. Bu potansiyelden itibaren etma hızla artar.

Çukur oluşma potansiyeli ( $E_{ç.o}$ ) potansiyel tarama hızına bağlıdır<sup>41,42,43</sup>. Potansiyel tarama hızı artınca daha pozitive,  $Cl^-$  gibi aktif anyon konsantrasyonu artınca da daha negatif potansiyelle kayar<sup>5,22,37,44</sup>. Potansiyel çok küçük bir hızla değiştiriliyorsa, CD eğrisini DC yönünde de elde etmek olanaklıdır. Eğer hız büyük ise bu elde edilemez ve dönüç eğrisi DF<sup>45</sup> veya DEF<sup>46</sup> biçiminde olabilir. Geri dönüç eğrisindeki bu sapma sistemin elektrokimyasal dengeden sapma derecesini belirler<sup>42</sup>. Geri dönüç eğrisinde, pasifliğin yeniden sağlandığı F noktasına kiritik çukur oluşma potansiyeli ( $E_{k.ç.o}$ ) denir.  $E_{k.ç.o}$  potansiyeli potansiyel tarama hızı ve aktif anyon konsantrasyonundan etkilenir<sup>42,44</sup>. Potansiyel değiştirme hızı arttıkça daha pozitive, aktif anyon konsantrasyonu arttıkça da daha negatif potansiyelle kayar.

Pasifleşme potansiyelinde,  $E_{pas}$  metal yüzeyi sık dokulu kapatacı katı bileşikle kaplanmıştır. Potansiyel anodik yönde artırılırken, metal çukur oluşma potansiyeline kadar pasif kalır.

Oysa geri dönüşte metal  $E_{\text{ç.o}}$  ile  $E_{\text{k.ç.o}}$  potansiyelleri arasında aktif olmakta, çözünmektedir. Bu nedenle metali anodik olarak korurken buna dikkat etmek gerekir, yoksa metal çukur korozyonuna uğruyabilir. Buna göre pasif bölgeyi iki kısma ayırabiliriz, tam pasiflik ( $E_{\text{pas}} - E_{\text{ç.o}}$  arası) ve tam olmayan pasiflik ( $E_{\text{k.ç.o}} - E_{\text{ç.o}}$  arası) diye.

Şekil. 2a'da şematik olarak gösterilen pasiflik eğrilerine benzer bir takım eğriler değişik araştırmacılar tarafından çeşitli çelikler<sup>44,45</sup> ve alüminyum<sup>5</sup> için elde edilmiştir. Akım-potansiyel eğrileri daha çok geri dönüşü olmaksızın yapılmıştır. Bu nedenle  $E_{\text{k.ç.o}}$  potansiyelleri belirlenmemiştir. Ancak potansiyel tarama hızı çok küçükse,  $E_{\text{ç.o}}$  potansiyeli  $E_{\text{k.ç.o}}$  potansiyeline çok yakın olduğundan eşit alınabilir. Eğer aktif anyon konsantrasyonu azsa  $E_{\text{ç.o}}$  ile  $E_{\text{k.ç.o}}$  potansiyelleri üst üste biner. Aktif anyon ( $\text{Cl}^-$ ) konsantrasyonu arttırılırsa hem  $E_{\text{ç.o}}$  hemde  $E_{\text{k.ç.o}}$  potansiyelleri daha negatif değerlere kayar. Aktif anyon daha da arttırılacak olursa  $E_{\text{ç.o}}$  ile  $E_{\text{k.ç.o}}$  aynı olur ve pasiflik bölgesi ortadan kalkar.

Bu nedenle yukarıda belirttiğimiz görülgelere uygun olarak metale uygulanacak olan potansiyelin,  $E$ , aldığı değerlere bağlı olarak değişik olaylar olur<sup>40,42</sup>. Bu olayları şöyle özetleyebiliriz :

1-  $E < E_{\text{pas}}$  ise metal genel korozyona uğrar. ( $E_{\text{max}} < E < E_{\text{pas}}$  arasında genel korozyon devam etmekte ancak yüzey kapanmağa başladığından çözünme hızı azalmaktadır).

2-  $E_{\text{pas}} < E < E_{\text{k.ç.o}}$  potansiyel koşullarında yüzey tamamen pasiftir. Bu koşullarda metal yüzeyinde yeni çukurlar oluşmadığı gibi, oluşan çukurlarda kısa sürede pasifleşir.

3-  $E_{k.ç.o} < E < E_{ç.o}$  potansiyel koşullarında yeni çukurlar oluşmaz, ancak daha önceden oluşmuş olan çukurlar varsa büyümelerine devam ederler.

4-  $E > E_{ç.o}$  potansiyel koşullarında pasiflik bozular ve çukurlar oluşmaya başlar, çukurların oluşmasıyla da korozyon artar.

Uygulananda  $E_{ç.o}$  ve  $E_{k.ç.o}$  potansiyellerinin her ikisinin de önemi büyüktür. Ne varki  $E_{ç.o}$  potansiyeli daha önemlidir. Çünkü bu koşullarda yüzeyde oluşmuş çukurlar varsa büyümelerine devam ederler ve bir süre sonunda parçayı kullanılmaz hale getirirler. Bu nedenle metal ve alaşımları anodik olarak korurken  $E_{ç.o}$  potansiyelinin altında değil,  $E_{k.ç.o}$  ile  $E_{pas}$  potansiyelleri arasında tutmak gerekir.  $E_{k.ç.o}$  potansiyelinin altında hiç çukur oluşmadığından bu potansiyele, çukur korozyonundan koruma potansiyeli de denir.

### 1.9. ÇUKUR KOROZYONUNUN MEKANİZMASI :

Metal yüzeyinin yerel olarak aktifleşmesi sonucu, bu kısım hızla çözünür ve çukur oluşur. Büyük katot küçük anot etkisiyle bu çözünme daha da hızlanır. Yine çukur oluşunca, çukur içi ile dışı arasındaki çözeltiler farklılaşacağından, çukur oluşma hızı artar.

Çukur oluşma mekanizması bugün tam olarak aydınlatılmış değildir. Bu konuda değişik görüşler vardır : Kolotyrıkine<sup>39</sup>, göre elektrot yüzeyinde yeterli miktarda oksijen adsorplanmazsa çukur korozyonu olur. Bu görüşe göre yüzeyde adsorplanan oksijen ile aktif anyon yer değiştirerek çukur oluşur.



Bir diğor görüŖte oksit bağlarının kuvvetine bağılı olarak çukur oluşması mekanizmasıdır. Buna göre yüzeyde oluşan oksitin oksijenleriyle aktif anyonlar yer değıştirilmelidir<sup>47,48</sup>. Bu görüğü doğrulayan denel sonuçlar mevcut, ancak uymayanlar da vardır.

Buğün en çok kabul edilen çukur oluşma mekanizması bağılı adsorpsiyon teorisidir. Buna göre aktif anyonlar tercihen yüzeyde adsorplenirler, adsorplenen miktar belirli bir değere ulaşınca, çukur oluşmaya başlar.

Eğer korozyon bu görüğe göre oluyorsa, deney sonuçları adsorpsiyon izotermine uymalıdır. Bu konuda yapılan kuramsal çalışmaları denel sonuçlarda doğrulamaktadır<sup>12,14,28,49</sup>. Çukur oluşmasına etkiyen birçok etken vardır. Bunları şöyle sıralayabiliriz:

- 1- Aktif anyonlar, ( $Cl^-$ ,  $Br^-$  v.b)
- 2- İnhibitif anyonlar, ( $NO_3^-$ ,  $CrO_4^{2-}$  v.b)
- 3- Çözeltinin pH ı,
- 4- Çözeltinin sıcaklığı,
- 5- Potansiyel tarama hızı,
- 6- Metalurjik yapı,
- 7- Katkı maddelerinin etkisidir.

Bu etkenler herbir metal ve alaşıma değışik biçimde etkir. Bazı malzemelere etkiyen etken diğorine etkinileyebilir veya ters etki yapabilir. Bu nedenle herbir metal veya alaşımlar için bu etkenlerin etki mekanizmaları ayrı ayrı araştırılmakalıdır.

Buğün en tehlikeli korozyon biçimi olan, çukur korozyonu üzerine yapılan araştırmalar şu konulara yönelmiştir :

- 1- Çeşitli elektrokimyasal yöntemlerle, pasiflik bozulma potansiyelinin tam olarak belirlenmesi,

- 2- Alogan elementlerinin çukur oluşmaya etkisi,
- 3- Elektrolit bileşiminin etkisi,
- 4- pH, soğuk çelasma ve asıl işlem gibi çeşitli etkenlerin etkisi,
- 5- Çukur korozyonunun bağlama süresinin belirlenmesi,
- 6- Optik ve elektronik aletler kullanılarak mikroskopik incelenmesi,
- 7- Çukur bileşimlerinin belirlenmesi,
- 8- Potansiyostatik ve galvanostatik koşullar altında çukur büyüme kinetiğinin aydınlatılması,
- 9- Oksit filminin yapısı, özellikleri, kalınlığı ve iletkenliğini belirleme çalışmaları olmaktadır.

Çukur oluştuktan sonra ıslanmazsa, metal delininceye kadar devam eder<sup>49</sup>. Çukur içerisindeki potansiyel dağ kassandakinden daha negatiftir. Eğer bu potansiyeli dağtan uygularsak, çukur içinde ve dışında aynı koşullar sağlanmaz olacağından çukur oluşması durur. Uyguladığımız bu potansiyel kritik çukur oluşma potansiyelidir,  $E_{k.c.o}$

#### 1.10. AKIM-POTANSİYEL EĞRİLERİNİ ELDE ETME YÖNTEMLERİ :

Akım-potansiyel eğrileri başlıca iki yöntemle elde edilir.

- 1- Potansiyostatik 2- Galvanostatik yöntem. Her iki yöntemle de akım-potansiyel eğrileri elde edilirken başlıca şu üç teknikten yararlanılır<sup>29</sup>. a-) Bir elektrodu klasik karşılaştarma elektrodu olan üç elektrot tekniği b-) Karşılaştarma elektrodu çalışılan elektrottan yapılmış olan üç elektrot tekniği c-) Karşılaştarma elektrodu kullanılmaksızın iki elektrot tekniği. Bu yöntemleri ayrı ayrı inceleyelim.

1- Potansiyokinetik yöntem : Potansiyokinetik yöntemle akım-potansiyel eğrileri elde edilirken, potansiyel zamanla belirli bir hızla değiştirilip, akımın değişimi gözlenir. Potansiyelin değişim hızına bağlı olarak bu yöntemi sınıflara ayırmak olanaklıdır<sup>5,42</sup>.

a-) Potansiyodinamik yöntem : Bu yöntemde potansiyel belirli bir hızla değiştirilip, akım değişimi gözlenir. Potansiyel tarama hızının büyüklüğü çok değişik olabilir, esas olan potansiyelin sürekli değişimidir. Örneğin 1000 mV/dk veya 1 mV/dk.

b-) Yarı kararlı potansiyodinamik yöntem : Bu yöntemle akım-potansiyel eğrileri elde edilirken, potansiyel adım, adım değiştirilip akımın değişimi gözlenir. Duruda da potansiyel değişim hızı değişik olabilir. Örneğin 100 mV/dk veya 10 mV/dk gibi.

c-) Kararlı potansiyodinamik yöntem (potansiyostatik) : Bu yöntemde potansiyel belirli miktarda değiştirilip, akım sabit kalıncaya dek beklenir. Akım sabit kalınca potansiyel yeniden artırılır. Bu yöntem yarı kararlı yöntemin yavaşlatılmış biçimi olarak kabul edilebilir.

Akım-potansiyel eğrileri en sağlıklı biçimde (c) yöntemiyle elde edilir. Çünkü bu yöntemde her adımda elektrokimyasal denge kurulmaktadır. Oysa (b) yönteminde kısmen, (a) yönteminde ise hemen hemen hiç sağlanmamaktadır. Ne varki kısa sürede sonuç vermesi nedeniyle bugün (a) ve (b) yöntemleri daha çok kullanılmaktadır. Her potansiyel tarama hızı biraz küçük tutulursa, (a) ve (b) yöntemleriyle oldukça sağlıklı sonuçlar elde etmek olanaklıdır.

2- Galvanostatik yöntem : Bu yöntemle akım kontrol edilerek, çalışma elektrodunun potansiyelinin değişimini gözlenir. Bu yolla akım-potansiyel eğrilerinin eldeesi başlıca iki yöntemle olur<sup>40</sup>.

a-) Yarı kararlı galvanostatik yöntem: Bu yöntemle akım potansiyel eğrisi elde edilirken, elektroda belirli bir akım uygulanıp, elektrodun potansiyeli belirli bir süre sonra okunur. Akım uygulanmasından belirli bir süre sonra okunan elektrot potansiyelleri, uygulanan akımlara karşı grafiğe alınarak akım-potansiyel eğrileri elde edilir.

b-) Kararlı galvanostatik yöntem : Bu yöntemde elektroda belirli büyüklükte bir akım uygulanıp, elektrot potansiyeli sabit kalıncaya dek beklenir. Potansiyel sabit kalınca akım yeniden artırılır. Bu yolla herbir akıma karşı okunan elektrot potansiyelleri grafiğe alınarak akım-potansiyel eğrileri çizilir. Bu iki yöntemde de uygulanan akımın büyüklüğü değişik olabilir.

## 1.11. ÇUKUR OLUŞMA POTANSİYELLERİNİN BELİRLENMESİNDE

### KULLANILAN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER

1- Potansiyostatik yöntemle anodik-polarizasyon eğrileri elde edilerek<sup>2,22,37,40,42</sup>, bu yöntem üç ayrı biçimde uygulanır.

a-) Potansiyostatik yöntem : Bu yöntemle anodik polarizasyon eğrisi elde edilirken, elektroda belirli edimlerle sabit potansiyeller uygulanıp sabit akımlar okunarak belirlenir. Uygulanan potansiyel adımları değişik büyüklükte olabilir. Anodik polarizasyon eğrisinde akımın artmaya başladığı potansiyel çukur



oluşma potansiyelidir. Geri döndür eğrilerinde pasifliğin yeniden sağladığı potansiyel ise, kritik çukur oluşma potansiyelidir (Şekil.2a'da  $E_{ç.o}$  ve  $E_{k.ç.o}$ ).

b-) Yarı kararlı potansiyostatik yöntemle : Burada da esas itibariyle potansiyostatik yöntemde olduğu gibi belirlenir. Ancak anodik polarizasyon eğrisinin elde edilmesi farklı biçimde olur. Çünkü burada elektroda belirli adımlarla potansiyel uygulanır. Fakat her potansiyel adımında belirli bir süre beklenir. Oysa potansiyostatik yöntemde, sabit akım elde edilemedek beklenir.

c-) Potansiyokinetik yöntemle : Burada anodik polarizasyon eğrisi elektrot potansiyeli sürekli değiştirilip, buna karşı ölçülen akımların okunmasıyla elde edilir. Burada da potansiyelin değişim hızı çok değişik olabilir.

2- Galvanostatik yöntemle anodik polarizasyon eğrileri elde edilerek<sup>2,22,37,40,42</sup>; burada anodik polarizasyon eğrileri, uygulanan akıma karşı elektrot potansiyellerinin ölçülmesiyle elde edilir. Bu yolla anodik polarizasyon eğrileri iki biçimde olur.

a-) kararlı galvanostatik yöntemle; burada elektroda sabit bir akım uygulanıp elektrot potansiyeli okunarak anodik polarizasyon eğrisi elde edilir. Okunan potansiyel, uygulanan akım için değişmeyen potansiyeldir. Uygulanan akımın büyüklüğü değişik olabilir. Bu yöntemle ancak kritik çukur oluşma potansiyeli elde edilebilir. Bu potansiyel ise polarizasyon eğrisinde, akımın hızla ortmaya başladığı potansiyel değeridir.

b-) yarı kararlı galvanostatik yöntemle; bu yöntemle hem kritik çukur oluşma potansiyeli hemde çukur oluşma potansiyeli belirlenebilir. Bu yöntemle polarizasyon eğrileri, elektroda be-

lırlı bir akım belirli süreler uygulanıp, buna karşılık elektrotun aldığı potansiyeller ölçülerek elde edilir. Bu yöntemde de her adımda uygulanan akım büyüklüğü değişik olabilir, ancak her adımda belirli bir süre tutulur. Bu yöntemde çukur oluşma potansiyeli, potansiyelin azalmağa başladığı noktadır. Kritik çukur oluşma potansiyeli ise potansiyelin tamamen sabit kaldığı değerdir.

3- Sabit potansiyelde akımın zamanla değişimini ölçülerek<sup>40</sup>: Bu yöntemle çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyellerini ayrı ayrı belirleme olanağı vardır.

a-) Çukur oluşma potansiyelinin belirlenmesi : Bunun için  $E_{c.o}$  potansiyelinden daha negatif potansiyellerden başlayarak, elektrotu değişik sabit potansiyellerde tutup akımın zamanla değişimini gözleriz. Uygulanan sabit potansiyel çukur oluşma potansiyelinden küçükse akım azalır, daha pozitif bir potansiyel ise akım zamanla artar. Bu yöntemle sağlıklı sonuçların elde edilebilmesi için her deneyde yeni bir elektrot kullanılmalı, tersi halde elektrot yüzeyi değişmiş olacağından duyarlı sonuçlar elde edilemez. Burada hiç bir ön işlem görmeden yeni elektrotlar kullanılır.

b-) Kritik çukur oluşma potansiyelinin belirlenmesi. Bu potansiyeli, bu yöntemle belirleyebilmek için, ilk önce elektrot, çukurların kolayca oluşabileceği bir potansiyelde tutularak aktif hale getirilir. Bu ön işlemden sonra, çukur oluşma potansiyelinin belirlenmesinde olduğu gibi, sabit potansiyeller uygulanıp, akımın zamanla değişimini gözleriz. Akımın zamanla azaldığı potansiyel değeri kritik çukur oluşma potansiyelini verir.

Çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyelleri en sağlıklı olarak bu yöntemle elde edilir. Ancak bu yolla belirlenmesi bazen çok uzun zaman alabilir. Ayrıca duyarlılığı artırmak için de sabit tutulan potansiyel aralıkları küçük olmalıdır.

4- Sabit akımda, potansiyelin zamanla değişimi gözlenerek :  
Bu yöntemle çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyelleri iki ayrı yolla elde edilir.

a-) Korozyon potansiyelinden başlayarak, sabit bir akım uygulanığında, anot potansiyelinin değişimi ölçülerek. Bu yolla hem çukur oluşma hem de kritik çukur oluşma potansiyelleri belirlenebilir.

b-) Yüksek potansiyellerde, sabit bir akım uygulanıp elektrot potansiyelinin zamanla değişimini gözleyerek. Bu yolla ancak kritik çukur oluşma potansiyelleri belirlenebilir.

Tüm bu yöntemlerle çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyelleri belirlenirken bazı noktalara dikkat etmek gerekir. Şöyleki, anodik polarizasyon eğrilerinden belirlenirken, akım ve potansiyelin zamanla değişim hızı küçük olmalı, yoksa büyük farklılıklar olur<sup>40,41,42</sup>. Potansiyel ve akım değişim hızları büyüdükçe çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyelleri daha artı potansiyellere kayar. Yine sabit akım altında potansiyel değişimleri gözlenirken, salınımlar mümkün olduğunca az olmalı. Ters halde potansiyeli duyarlı biçimde okunak olanaklı olmaz. Bu yöntemlerden en duyarlı olana ise, sabit potansiyelde akımı zamanla gözleme yoludur.

### 1.12. DEMİRİN ÇÖZÜNME VE PASİFLEŞME KİNETİĞİ:

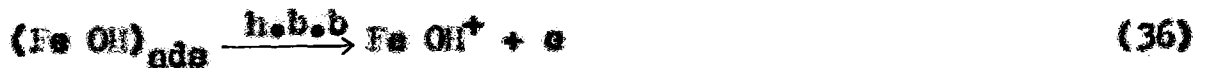
Sen zamanlarda demirin çözünmesi ve pasifleşmesiyle ilgili değişik mekanizmalar ileri sürülmektedir<sup>50,51,52</sup>. İleri sürülen mekanizmalar deney sonuçları ile doğrulanırsa mekanizmanın doğruluğu kanıtlanmaktadır. Mekanizma gelişme koşulları ve elektrode uygulanan ısı işlemlere bağlı olarak değişmektedir.

Bugün deney sonuçlarını en iyi aydınlatan Bockris ve Heusler mekanizmalarıdır. Bu nedenle burada bu iki mekanizma üzerinde kısaca durulacaktır. Bunlardan Bockris mekanizması<sup>52</sup> yüzeyin katalizleme etkisi söz konusu olmayan koşullarda geçerlidir. Bu nedenle elektrode belirli bir sıcaklıkta ısı işlem uygulanması ve yüzeyinin çok iyi parlatılması gerekir.

Bockris mekanizmasının tersine Heusler mekanizması<sup>52</sup> elektrot yüzeyinin katalizleme etkisi söz konusu olduğu koşullarda geçerlidir. Eğer yüzey pürüzlü, kristal bozuklukları çok ise (ısı işlem uygulanmaması veya düşük sıcaklıktaki ısı uygulanması) demirin çözünmesi bu mekanizmaya göre yürür.

Saf demirle yapılan gelişmelerde elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde (pH=3-6 arasında) iki akım mekanizması bulunmuştur<sup>15,16,53,54</sup>. Buna göre anodik akım-potansiyel eğrileri üzerinde dört ayrı bölge söz konusu olmaktadır: Aktif çözünme, geçiş, pasiflik öncesi ve pasif bölge. Bockris mekanizmasına göre her bir bölgede yürüten reaksiyonlar şöyle verilmektedir<sup>15,16,52,54</sup>:

Aktif çözünme bölgesinde

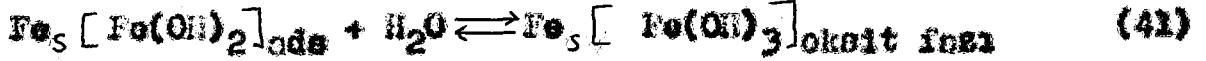
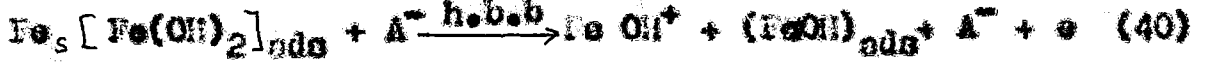




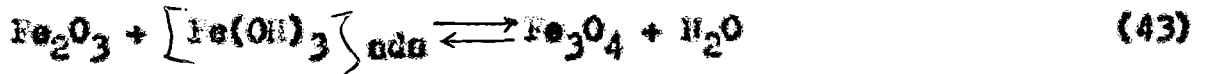
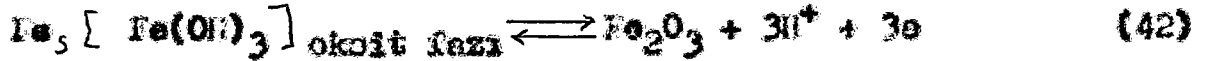
Geçiş bölgesinde



Pasiflik öncesi bölgede

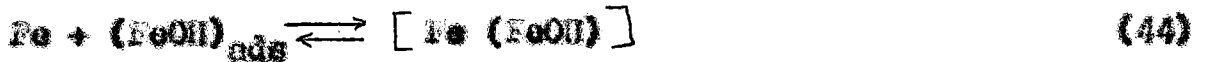


Pasif bölgede



Aktif çözünme bölgesi, korozyon potansiyeli ile I. maksimum akım potansiyeli arasındaki; geçiş bölgesi I. maksimum akım potansiyeli ile II. akım maksimumundan önceki bölgede akımın yeniden artma eğilimindedir; pasiflik öncesi bölgesi geçiş bölgesi ile II. akım maksimumuna kadar olan bölge ve pasiflik bölgesi ise II. maksimum akım potansiyelinde pasifliğin bozulduğunu kısım kadar olan bölgeyi göstermektedir. Eocckris mekanizmasına göre yüzey sırasıyla şu üç bileşikle örtünür,  $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ ,  $[\text{Fe(OH)}_2]_{\text{ads}}$  ve  $[\text{Fe(OH)}_3]_{\text{ads}}$ .

Eğer çözüme koşulları daha önce belirtilen Heusler mekanizmasına uyuyorsa, aktif çözünme bölgesinde şu reaksiyonlar yürür<sup>52</sup>.



Son yıllarda bu mekanizmalar göz önüne alınarak, kuramsal olarak bazı parametreler hesaplanmış ve doğruluğu denel olarak araştırılmıştır<sup>16,54</sup>. Biz burada yalnız anodik Tafel eğimleri üzerinde duracağız. Belirlenen I. anodik Tafel eğimleri potansiyel değişirme hızına bağlı olarak farklı değerler gösterir. Potansiyel statik veya galvanostatik yöntemlerle belirlenirse bu eğimler, Boekris mekanizması koşullarında 40 mV, Heusler mekanizması koşullarında ise 30 mV bulunmaktadır. Ancak bu değerler çözeltili pH'nın 5 den küçük olması halinde geçerlidir. Yine potansiyel değişirme hızı büyük olursa bu değer 60 mV bulunmaktadır.

Boekris mekanizması koşullarında kuramsal olarak belirlenen I. ve II. anodik Tafel eğimleri aşağıdaki gibi verilmektedir<sup>15,52,54</sup>.

Hızı belirleyen basamak (36) bağıntısı olmak üzere:

$$\beta_a^I = \left( \frac{\partial E}{\partial \log i} \right)_{a_1} = \frac{2,303 RT}{(1+\alpha) F} \quad (46)$$

Hızı belirleyen basamak (40) bağıntısı :

$$\beta_a^{II} = \left( \frac{\partial E}{\partial \log i} \right)_{a_1} = \frac{2,303 RT}{\alpha F} \quad (47)$$

Burada  $\alpha$  transfer katsayısı 0,5 alınrsa,  $\beta_a^I$  39,5 mV,  $\beta_a^{II}$  ise 118,4 mV olarak hesaplanmaktadır.

Heusler mekanizmasının geçerli olduğu koşullarda ise I. anodik Tafel bölgesindeki eğim aşağıdaki bağıntıyla verilmektedir<sup>52</sup>, hızı belirleyen basamak (45) bağıntısı :

$$\beta_a^I = \left( \frac{\partial E}{\partial \log i} \right)_{a_1} = \frac{2,303 RT}{(1+2\alpha) F} \quad (48)$$

Durada verilmiş olan (46,47,48) bağıntılara ancak kararlı hal koşullarında (potansiyostatik) geçerlidir. Eğer Tafel eğimleri daha hızlı potansiyel değiştirme yöntemiyle belirlenirse (yarı kararlı potansiyostatik yöntem), eğim karamsal olarak şu biçimde verilmektedir<sup>52</sup>:

$$\beta_a^I = \left( \frac{\partial E}{\partial \lg i} \right)_{a_1} = \frac{2,3030 RT}{2 \alpha F} \quad (49)$$

Durada  $\alpha$  transfer katsayısı 0,5 alınarak eğim ( $\beta_a^I$ ) 60 mV hesaplanmıştır.

Verilen bu çözümler mekanizmaları az asitli ortamlarda ( $\text{pH} < 5$ ) ve yüzey aktif iyon içermeyen çalısma koşullarında geçerli olmaktadır. Bu koşullar dışında, belirlenen parametreler karamsal olarak verilen değerlerden sapar. Hoar ve Farrer (bak. ref.56) çözümlü argon ve katyon içeren seyreltik çözeltilerde ( $\text{pH} > 5$ ) I. Tafel eğimini 60 mV olarak belirlemişlerdir. Nielsen<sup>55</sup> ise HCl ve HClO<sub>4</sub> içeren ortamlarda bunu 50-70 mV arası bulmuşlardır.

Lorenz ve arkadaşları<sup>16,54,55,56</sup> tarafından I. anodik Tafel eğimi  $40 \pm 3$  mV ve II. anodik Tafel eğimi  $120 \pm 20$  mV olarak verilmektedir.

Bu çalışmada da belirtilen kinetik parametreler belirlenerek 15 No 3 çeliğinin çözümlerinin hangi mekanizmaya göre yürüdüğü, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve Cl<sup>-</sup> den başka, nitrat ve pH'nın Tafel eğimlerine etkileri araştırıldı.

## II. DENEYLERİN YAPILIŞI

### II.1 Kullanılan madde ve aygıtlar

#### II.1.1 Kullanılan maddeler :

a-) Çelik elektrot : Akdeniz Gübre Sanayii A.Ş.  $\text{HNO}_3$  prosesi Le Conde fırını soğutma sisteminde kullanılan kare kesitli kullanılmamış boru briketleri. Bu borular 15 No 3 çeliğinden yapılmış olup, et kalınlığı 14 mm, iç çapı ise 68 mm dir. (yapılan kimyasal analizden bilindiği C %0,15; Mo %0,30; Si, Cr, V ve N bulunmamıştır).

b-) Sodyum nitrat :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$  , Merck, Art. 6431

c-) Sodyum nitrat :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  , Merck, Art. 6448

d-) Sodyum klorür :  $\text{NaCl}$  , Merck, Art. 6400

e-) Sodyum sülfat :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  , Merck, Art. 6643

f-) Sülfirik asit :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  , Merck, Art. 713, d=1,84 %95-98

g-) Sitrik asit :  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  , Merck, Art. 242

h-) Demir (II) sülfat :  $\text{FeSO}_4$  , Merck, Art. 3967

i-) Potasyum klorür :  $\text{KCl}$  , Merck, Art. 4935

k-) Sodyum hidroksit :  $\text{NaOH}$  , The British Drug houses Ltd.

B.O.H. Laboratory Chemicals, made (England)

l-)  $\text{O}_2$  tutucu katalizör: BASF Catalyst R3-11, made in Germany

m-) Azot gazı

#### II.1.2 Kullanılan aygıtlar

a-) Potansiyometre: Tacussel, type PRT 10-05, Serie C No=4331

b-) Kaydedici: Tacussel, type EPL2, Serie B1, No=36071

c-) Milivoltmetre: Tacussel, type SGN K3, Serie A, No=35026



- d-) Potansiyometre : Knick, Labor-pH-Meter, type pH 70  
No= 24587
- e-) Kondüktometre : Tacussel, type CD6N
- f-) İletkenlik hücresi : Tacussel, type CM.02/556
- g-) Manyetik karıştırıcı : type 256, No= 969-1958, made in  
Czechoslovakie
- h-) Mikroskop : Stereomikroskope SM-xx-Gebrauch anleitang  
VEB Zeiss jena
- i-) Varyak : Type PRT, No= 10322/8/1
- k-) Su zamparası : Made in Czechoslovakie, 60-120-280 ve 500  
incelikte
- l-) Deney hücresi : Altı boyunlu rödeşli balon
- m-) Cam elektrot
- n-) Platin elektrot
- o-) Teflon karıştırıcılar
- ü-) Oksijen tutucu sistem
- p-) Kalomel elektrot : Tacussel, type S09405

## II.2. DENEY ORTAMLARI ve DENEY ELEKTROTLARI :

II.2.1. Katot bölgesi cam filitreyle ayrılmış hücreyle,  
çelik elektrotlarla yapılan deney ortamları :

- a-) 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (havali veya  $\text{N}_2$  atmosferi)
- b-) x M sodyum sitrat;  $x = 10^{-3} - 10^{-2} - 10^{-1}$  (havali veya  
 $\text{N}_2$  atmosferi)
- c-)  $10^{-2}$  M  $\text{FeSO}_4$  + xM sodyum sitrat;  $x = 0 - 10^{-3} - 10^{-2} - 10^{-1}$   
(havali veya  $\text{N}_2$  atmosferi)

II.2.2. Katot bölgesi cam filitreyle ayrılmış olan hücreyle  
yapılan deney ortamları :

### II.2.2.1. Platin elektrotlarla çalışılan deney ortamları:

- a-) 0,0316 N  $H_2SO_4$  (havolu veya  $H_2$  atmosferi)
- b-) % 15 lik asitrit asit ( $H_2$  atmosferi)
- c-) % 15 lik sodyum sitrat ( $H_2$  atmosferi)

### II.2.2.2. Çelik elektrotlarla yapılan deney ortamları :

- a-) 0,0316 N  $H_2SO_4$
- b-) 1 N  $H_2SO_4$
- c-) 1 N  $H_2SO_4$  + xM sodyum sitrat; x=  $10^{-3}$ - $10^{-2}$ - $10^{-1}$ -0,46-  
0,5-1,0-1,5
- d-) 1 N  $Na_2SO_4$
- e-) 1 N  $Na_2SO_4$  + xM sodyum sitrat; x=0,1-0,46
- f-) xM sodyum sitrat; x= 0,1 - 0,46 (havolu veya  $H_2$  atmosferi)
- g-) 0,1 M sodyum sitrat + xM NaCl; x=  $10^{-4}$ -  $5 \cdot 10^{-4}$ -  $10^{-3}$ -  
 $10^{-2}$ -  $10^{-1}$ - 0,5 - 1,0 - 1,5
- h-) 0,2 M sodyum sitrat + xM NaCl ; x=  $2,5 \cdot 10^{-4}$ -  $10^{-3}$ -  $10^{-2}$ -  
 $10^{-1}$ - 1,0
- i-) 0,3 M sodyum sitrat + xM sodyum klorür; x=  $5 \cdot 10^{-4}$ -  $5 \cdot 10^{-3}$ -  
 $10^{-2}$ -  $10^{-1}$ - 0,5 - 1,0
- k-) 0,46 M sodyum sitrat + NaOH (pH= 10,7)
- l-) 0,46 M sodyum sitrat + 0,0316 N  $H_2SO_4$
- m-) 0,5 M sodyum sitrat + xM NaCl; x=  $10^{-3}$ -  $5 \cdot 10^{-3}$ -  $10^{-2}$ -  $10^{-1}$ -  
0,5 - 1,0
- n-) 1,0 M sodyum sitrat + xM NaCl; x=  $10^{-2}$ -  $10^{-1}$
- o-) % 15 lik sitrik asit

### II.3. DENEY ORTAMLARININ SAPTANMASINDA AMAÇ :

Korozyonun ülkemizde yaptığı ekonomik hasardan söz etmeye gerek yok. Gelişmekte olan yurdumuzda kurulan yeni fabrikalar,

beraberinde korozyon sorunlarını da getirmektedir. Yeterli sayıda yetmiş elemanın bulunmaması ve korozyonun önemini yeterince anlaşılmaması olması sorunun daha da büyük boyutlara ulaşmasına neden olmaktadır.

Bu nedenle çalışmalarımız ülkemiz sorunlarına çözüm getirecek konulara ayrılmıştır. Daha önceki çalışmalarımızda da bununla ilgili araştırmalar yaptık<sup>1,57,58</sup>. Önceki çalışmalar destile su ve havaya açık sistem kullanılarak yapıldı. Bu çalışmada çift destile su ve azot atmosferi kullanılarak, fabrika koşullarına daha çok yaklaşıldı.

Başlangıçta, kullandığımız 15 No 3 çeliğinin  $FeSO_4$  ve inhibitör özelliğini araştırdığımız sitrat ortamında akım-potansiyel eğrileri elde edildi. Bu ortamların büyük bir direnç polarizasyonu göstermesi nedeniyle, deneyler 1 N  $Na_2SO_4$  ve 1 N  $H_2SO_4$  ortamlarında yapıldı. Düşük konsantrasyondaki  $H_2SO_4$  ortamında da karakteristik pasiflik eğrisi elde edilemedi.  $Na_2SO_4$  ve  $H_2SO_4$  ortamları reaktifiyon veren iyonlar içermediklerinden, bu çelik için temel eğriler bu çözeltiler içinde elde edildi.

Çalışılan ortamlarda sodyum sitratın geniş bir potansiyel aralığında indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu verip vermediğini belirlemek amacıyla, sodyum sitrat ve ayrıca  $H_2SO_4$  çözeltisi içinde platin elektrotla da akım-potansiyel eğrileri elde edildi.

Kullandığımız 15 No 3 çeliğinin çukur korozyonuna karşı dayanıklılığı ve sitratın inhibitör etkisinin belirlemek amacıyla çeşitli sitrat + klorür ortamlarında, değişik potansiyel değiştirme hızı ve ön işlemlerle akım-potansiyel ve akım-zaman eğrileri elde edildi.

Sodyum sitratın  $H_2SO_4$  ve  $Na_2SO_4$  ortamında da etkini araştırıldı. Bu amaçla 1 N  $H_2SO_4$  ve 1 N  $Na_2SO_4$ 'a değişik miktarlarda sodyum sitrat eklenerek de akım-potansiyel eğrileri elde edildi. Ayrıca çalışılan ortamlarda elektrodun standart kalocel elektroda karşı korozyon potansiyeli, ortamların pH ve öz iletkenlikleri ölçüldü.

#### II.4. DENEY ELEKTROTLARININ HAZIRLANMASI :

Çalışmalarımızda kullanılan deney elektrotları, Akdeniz Gübre Sanayii A.Ş. den getirilmiş olduğumuz, kara kavitli 15 No3 çelik boru örneklerinde alındı. Alınan bu çelik numuneleri fakültemiz fizik bölümü atölyesinde kesiti  $1\text{ cm}^2$  olacak biçimde kareler haline getirildi. Çalışılan ortamların bazılarında çok büyük akım geçtiğinden, daha küçük yüzey alanına sahip silindirik biçiminde deney örnekleri hazırlandı. Daha sonra bu numuneler, kalıplar içersine konup polyester içersine gömüldü. Bu biçimde hazırlanmış olan deney örneklerine fakültemiz fizik bölümü atölyesinde belirli büyüklükte vidalar açılarak dış bağlantı sağlandı, (Şekil 3.a).

Elektrotları kullanmadan önce parlatılması, yani temiz ve düzgün bir yüzeyin sağlanması gerekir. Parlatma işi laboratuvarımızda, yaptığımız olduğumuz düzenekten yararlanarak yapıldı. Parlatma için cam üzerine serilen çeşitli incelikte zımpara kağıtları kullanıldı. Bu nedenle kabodan başlayarak çeşitli incelikte zımpara kağıtlarına sürterek yüzey parlatıldı. Bu yolla oldukça düzgün bir yüzey elde edildi. Bu durum çekilen fotoğrafta da görülmektedir, (F.1) .

Hazırlanan bu elektrotlar iletkenlik suyuyla yıkanıp, süzgeç kağıdıyla kurulandıktan sonra, hemen hücreye doldurularak kullanılır. Daha önceki çalışmalarımızda<sup>3</sup> kullandığımız elektrotlar TSK teki parlatma makineleriyle parlatılmıştır.



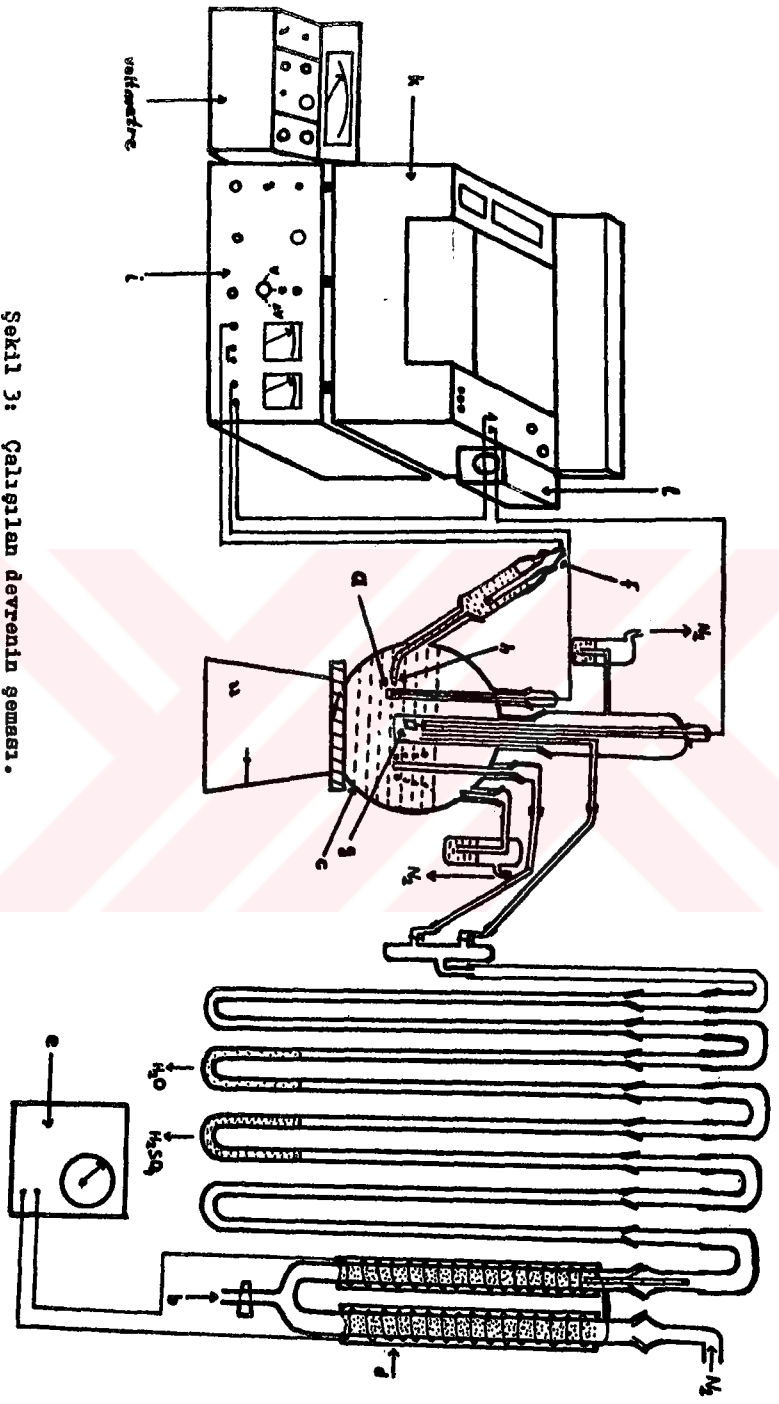
## II. 5. OKSİJENİ TUTAN KATALİZÖRÜN REJENERASYONU :

Çalışmalarımızda kullandığımız azot gazındaki oksijeni tutmak için BASF Catalyset R3-11 kullanıldı. Ancak bu katalizörü kullanmadan önce rejonere etmek gerekir. Bu ise belli bir sıcaklığa kadar (maksimum  $150^{\circ}\text{C}$ ) ısıtılmış olan madde üzerinden saf  $\text{H}_2$  gazı geçirilerek yapılır. Esas itibarı ile bakır(II) oksitten oluşan katalizör bu işlem sırasında bakıra indirgenir. Azot içerisindeki oksijen  $\text{O}^{-2}$  ye indirgenir. Bakır ise deney sırasında bakır oksite yükseltgenir. Saf bakırda oksijeni indirgemek için gerekli sıcaklık  $400^{\circ}\text{C}$  dolayındadır. Bu reaksiyonları daha düşük sıcaklıkta yapabilmek için içerisinde katkı maddeleri eklendiğiştir. Kullandığımız katalizörü  $110-120^{\circ}\text{C}$  da tutarak, deney sırasında azottaki oksijeni oksit olarak beğleriz.

Deney sırasında yeniden bakır (II) oksit haline düşüğü katalizörün rengi yeşil olur. Bu renge düşüğü katalizör yeniden rejonere edilmelidir. Rejenerasyondan sonra katalizör siyah renge düşüğüdür. Rejenerasyon sırasında oluşan su, şekil.3 sistemindeki b maddesinden dışarı çıkar.

## II.6. AKIM-POTANSİYEL EĞRİLERİNİN ELDE EDİLMESİ :

Akım-potansiyel eğrisi elde edilecek çözelti hazırlanıp şekil. 3'de gösterilen hücreye (c) doldurulur. Çalışmalarımızda deney çözeltileri çift destile su kullanılarak hazırlandı. Deneye bağlamadan önce, azot içerisindeki oksijeni tutacak katalizör (şekil.3'de d) voryokla (şekil.3'de e) ayarlanarak  $110$  ve  $120^{\circ}\text{C}$  kadar ısıtılır. Daha sonra şekil.3'de gösterilen biçimde deney düzenliği hazırlanır.



Sekil 3: Galvanislan devrenin geması.

Hücre içersine deney elektrodu (Şekil.3'de e), kalomel elektrot (Şekil.3'de f) ve platin elektrot (Şekil.3'de g) daldırılır. Platin elektrot, bazı deneylerde katot bölmesi cam filtreyle ayrılan bölgeye, bir kısım deneylerde ise doğrudan doğruya çözeltiye daldırıldı. Katot bölmesini ayırmadaki amaç, anodik polarizasyon sırasında oluşan yükseltgenme ürünlerinin katoda gelip indirgenmesini önlemektir.

Kalomel elektrodun daldırıldığı luğün kapileri (Şekil.3'de h) olanaklı olduğunca deney elektroduna yaklaştırıldı. Eğer bu yapılmazsa, özellikle çok büyük akım geçen ortamlarda büyük direnç polarizasyonuna neden olur. Ayrıca bu etkiyi azaltmak için luğün kapileri çok kılcal olmalı ( çapa 0,2 mm den küçük olmalı).

Çalışmalarımızda akım-potansiyel eğrileri elde edilirken üç değişik potansiyel tarama hızı kullanıldı. 600,60 ve 1,5 mV/ak. Değişik potansiyel tarama hızıyla çalışmada amaç belirlenmek istediğimiz korozyon karakteristiklerini daha duyarlı olarak belirlemekve bunların polarizasyon hızına bağlılığını araştırmaktır. Ortamlara bağlı olarak değişik potansiyel aralıklarında çalışıldı. Çalışılan potansiyel aralığı yaklaşık -850 mV ile 2500 mV'dur. Buradan anlaşılacağı üzere kullanılan yöntem potansiyokinetiktir.

Çözeltinin konsantrasyon polarizasyonunu önlemek için Teflon karıştırıcılarla, çözelti berrak bir hızla karıştırıldı. Bu karıştırıcıya ek olarak, çözeltiden geçirilen azotun da bu etkinin azaltmasına katkıda bulunmaktadır.

Akım-potansiyel eğrileri elde edilirken Şekil.3'deki biçimde hazırlanan düzenden yararlanılmıza belirtmiştik. Deneye bağlanmadan önce elektrede, potansiyostat (Şekil.3'de i) yardımıyla  $E_{cor}$  potansiyeli uygulanıp akım sıfır yapılır. Daha sonra, polarizasyon

sirasında geçen akım, kaydedici (Şekil.3 de k) yardımıyla otomatik olarak kaydedilir. Çalışmalarımızda kullandığımız sistemde motor (Şekil.3'de l), potansiyeli kaydedicinin hizasına paralel olarak değiştirir. Tüm grafiklerde ordinatın 1 cm'si 100 mV' ta göstermek - tedir. Çoğu ortamlarda kullanılan elektrodun yüzey alanı 1 cm<sup>2</sup> olduğundan elde edilen E-I eğrileri, akım yoğunluğu-potansiyel eğrileridir. Ancak tüm eğrileri akım-potansiyel eğrileri olarak alacağız. Eğrilerin çoğu gidigli dönüğü olarak yapıldı. Düşük potansiyel tarama hızlarında olanak olmadığından sadece gidig eğrileri elde edildi.

Deney sonuçlarının daha değerli olması ve bir önceki deneyde oluşan reaksiyon ürünlerinin etkisini yok etmek için her deney ortamında tek elektrot kullanıldı. Her deneyden sonra, hücre yeniden temizlenip kullanıldı.

## II.7. AKIM-POTANSİYEL EĞRİLERİNE POTANSİYEL TARAMA HIZININ ETKİSİ :

Başlangıçta Şekil.3'de gösterilen deney düzeneğiyle, 60 mV/dk potansiyel tarama hızı kullanılarak akım-potansiyel eğrileri elde edildi. Kullandığımız 15 No 3 çeliğinin korozyon karakteristiklerini daha sağlıklı biçimde belirleyebilmek için potansiyel değiştirme hızı olanak olduğu kadar değiştirildi. En sağlıklı sonuçlar Bölüm I.10 da belirtildiği üzere potansiyostatik yöntemle olur. Ne varki bu yolla akım-potansiyel eğrisi oldukça uzun zaman alır. Çalışma koşullarımızda bu olanaksız olduğundan olanakla en düşük potansiyel hızı alındı.

Potansiyel değiştirme hızı en düşük değer olarak 1,5 mV/dk alındı. Bu hızla belirlenen sonuçların, sabit potansiyelde akım-zaman eğrilerine uygun olması, bu hızın yeterli olduğunu gösterir.



Bu potansiyel değiştirme hızı değişik ön işlemler uygulan-  
maş olan elektrotlara da uygulandı (-350 mV ve -200 mV'ta 15 dk  
tutulan elektrotlara). Bylce hem polarizasyon hızının farklı-  
lığının hem de ön işlemin etkinini birlikte görmek olanaklı oldu.  
Bu hızla sadece nitrat+klorür ortamlarında deneyler yapıldı.

## II.8. N İşLEM GRM ELEKTROTLARLA YAPILAN DEğİşLER :

Çalışmalarımızda değişik ön işlemler uygulanarak, akım-po-  
tansiyel eğrileri de elde edildi. Bazı deneylerde elektrot özsel-  
tiye daldırılıp yarım saat azot gazı geçirip, elektrodun aldığı  
 $E_{cor}$  potansiyelinden bağlayarak akım-potansiyel eğrileri elde edil-  
di. Bazı deneylerde ise, yarım saat azot gazı geçirdikten sonra  
elektrot özsel-tiye daldırılıp, hemen akım-potansiyel eğrileri elde  
edildi. Bazı deneylerde ise azot gazı geçirmeksizin kapalı havalı  
zeltide yapıldı. Diğer bir kısım akım-potansiyel eğrilerinde,  
azot gazı geçirirken bekletilen elektrotları değişik pasif poten-  
siyollerde değişik süreler tutup, sonra anodik olarak polarizleyip  
akım-potansiyel eğrileri elde edildi. n işlem uygulananış ortam ve  
n işlemleri gyle sıralayabiliriz :

a-) 1 N  $H_2SO_4$  ortamında : Tekrarlanabilir eğrilerin elde  
edilemediği bu ortamda, bu işlemleri uygulayarak akım-potansiyel  
eğrilerini elde etmekte amaç, daha sağlıklı smmler elde etmek ve  
bazı olaylara çözüm getirmektir. Bu ortamda uygulanan ön işlemler  
şunlardır:

1- Havanı atılan ortama, elektrodu daldırıp doğrudan akım-  
potansiyel eğrisi eldeci.

2- 1000 mV'ta değişik süreler tutup, daha sonra akım kesildiğinde elektrodun aldığı potansiyelde bağlayarak E-I eğrisi elde edildi. Aynı deney ün işlem ayrı bir hücre de yapıldı, elektrot destile suyla yıkandıktan sonra da yapıldı. Bu yolla belirlenen deneyler daha iyi tekrarlanabilir olmaktadır.

3- 350 mV'ta metali pasifleğinceye dek tutup, sonra akım kesilmeksizin bu potansiyelden bağlayarak polarizasyonla E-I eğrileri elde edildi. Tüm bu değişik ün işlemlerle akım-potansiyel eğrileri elde edilirken 60 mV/dk potansiyel değiştirme hızı kullanıldı.

b-) 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında : Burada elektrot 1000 mV'ta tutulup sonra elektrodun aldığı potansiyelden bağlayarak anodik polarizasyonla akım-potansiyel eğrileri elde edildi. Bu eğriler ün işlem uygulanmamış elektrotlarla elde edilenlerin aynıdır. Burada da amaç ün işlemin etkisini görmektedir.

c-) 0,1 M sodyum sitrat + x. NaCl ortamında : Bu ortamlarda çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyellerini daha seğılıklı belirlemek ve ün işlemin etkisini görmek amacıyla, değişik ün işlemler uygulanmış olan elektrotlarla akım-potansiyel eğrileri elde edildi.

1-) -350 mV'ta 15 dk tutarak yapılan deneyler : Bu koşullarda iki tip deney yapıldı. Birincisi -350 mV'ta 15 dk tutup, akım kesilmeksizin değrudan bu potansiyelden bağlayıp polarizleyerek anodik akım-potansiyel eğrileri elde edildi. Bu deneylerde potansiyel tarama hızı 60 ve 1,5 mV/dk dir.

2-) -200 mV'ta 15 dk tutularak yapılan deneyler : Burada aynı potansiyel tarama hızıyla iki ayrı koşulda deney yapıldı. Birincisi elektrede -200 mV'ta 15 dk tutup, daha sonra akım kesilmeksizin bu potansiyelden bağlayarak elektrede polarizleyerek akım-

potansiyel eşrileri eldesi. Her iki halde de 60 mV/sk potansiyel tarama hızı kullanıldı. Bu potansiyelin seçilmesinde amaç, bu ortamlarda düşük potansiyel tarama hızıyla yapılan akım-potansiyel eşrilerinde ikinci bir akım maksimumu olmasındandır, (Şekil. 21). Bu yolla değişik ön işlem uygulanmış olan elektrotlarla belirlenen sonuçları, birbirleriyle de kıyaslama olanağı sağlanmış oldu.

d-) 0,1 M sodyum sitrat ortamında : Bu ortamda da değişik ön işlemler uygulanıp E-I eşrileri elde edildi. Burada elektrot 1000 mV ve 500 mV'ta tutulup, sonra akım kesilip elektrodun gütterdiği potansiyelden başlayıp polarizleyerek, akım-potansiyel eşrileri elde edildi. Aynı ortamda ön işlem uygulanmaksızın elde edilen eşrilerle kıyaslandı, benzerlik ve ayrıcalıkları anıttandı.

## II.9. SABİT POTANSİYELDE, AKIM-ZAMAN EŐRİLERİNİN ELDESİ :

Bunun için sistem, yine akım-potansiyel eşrilerinin elde edildiği koşullardaki gibi hazırlandı. Güzeltiye daldırılan elektrot, yarım saat azot gazı geçirme süresince kapalı hücredeki çözeltide bekletildi. Sabit bir  $E_{cor}$  potansiyelini alınca (ki bu süre içerisinde kararlı değerine gelmektedir), istediğimiz potansiyeli elektrode uyguloyup, akımın zamanla değişimini kaydedici yardımıyla çizildi. Bu deneylerde de her bir ortamda tek bir potansiyel uygulanarak akım-zaman eşrileri elde edildi. Bu değişim herbir potansiyel için yaklaşık 1,5 saat süreyle güzlendi. Bazı akım-zaman eşrilerinde, akım-potansiyel eşrileri elde edilirken, değişik ön işlemlerin uygulanması sırasında çizildi. Bu eşriler çukur olugma potansiyellerini belirlemek amacıyla yapıldı.

## II.10. DENEY ÖRNEKLERİNİN YÜZAYININ MİKROSKOPLA İNCELENMESİ :

Deneyde kullanılan elektrotların çeşitli ortam ve koşullardaki yüzey görüntüleri stereomikroskopa SM-XX'le fotoğrafları çekilerek aşılandı. Bu yolla kullanılmamış elektrot yüzeyi, çeşitli ortamlarda değişik potansiyel tarana hızıyla akım-potansiyel eğrileri, sabit potansiyelde akım-zaman eğrileri elde edilen ve bazı ortamlarda bekletilmiş olan elektrotların yüzey fotoğrafları çekildi. Bu yolla akım-potansiyel ve akım-zaman eğrileriyle belirlenen sonuçların desteklenmesi sağlandı. Çekilen bu fotoğraflarda elektrot yüzeyinde oluşan çukurları görmek olanaklıdır. 25 kat büyütülen bu yüzey görüntüleri 100 kat büyütülmüş olarak bastırılmaktadır. ( F.1-16).



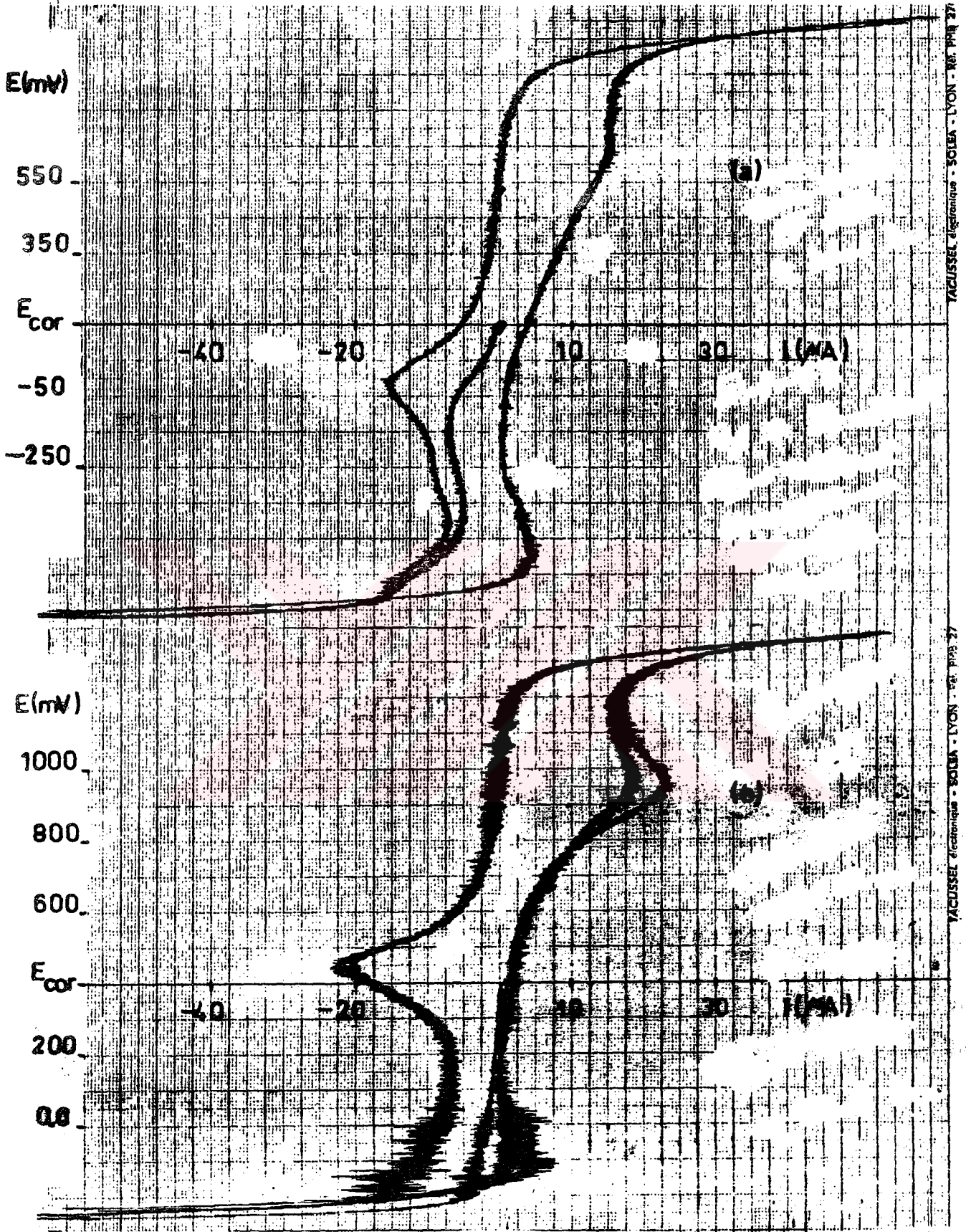
### III. DENEY SONUÇLARI

#### III.1. AKIM-POTANSİYEL EĞRİLERİ

##### III.1.1. PLATİN ELEKTROTLA YAPILAN DENEYLER:

Sitratın geniş bir potansiyel aralığında indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonu verip vermediğini saptamak amacı ile çeşitli ortamlarda platin elektrotla akım-potansiyel eğrileri elde edildi. Bunun için  $0,0316 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , % 15 lik sitrik asit,  $0,1 \text{ M}$  sodyum sitrat ve  $0,46 \text{ M}$  sodyum sitrat ortamları seçildi. Bu ortamlardan  $0,1 \text{ M}$  sodyum sitrat ve  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  içerisinde elde edilen eğri Şekil.4'de verilmiştir. Platin elektrotla yapılan deneyler, hem kütüğü arkadeplerimizin kinetik çalışmalarında kullandıkları üç bölmeli hücreyle, hem de kendi çalışmalarımızın yapıldığı hücrede yapıldı. Her iki hücreyle belirlenen sonuçlar birbirleriyle uyumludur.

Çözeltiiler teflon karıştırıcılar kullanılarak, belirli bir hızla sürekli karıştırıldı ve azot atmosferi kullanıldı. Bir kısım deneylerde oksijen ve hidrojen çıkma potansiyellerinden daha artı ve oksid potansiyellere kadar polarizleyerek de deneyler yapıldı. Bu deneylerde kaba skala kullanıldığından yüzeydeki olaylar gözlemlenmedi, sadece oksijen ve hidrojen çıkma potansiyelleri belirlendi. Bütün ortamlarda elde edilen eğriler birbirlerine benzerken, ancak pH'ya bağlı olarak potansiyeller kaymaktadır. Deney yapılan ortamlarda elde edilen korozyon karakteristikleri çizelge 1'de bir araya toplanmıştır.



Şekil 4: Platin elektrotla elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

- a) 0,1 M sodyum sitrat ortamında  $v = 600$  mV/dk,  $E_{cor} = 150$  mV,  $S = 0,9$  cm<sup>2</sup>,  
 b) 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde,  $v = 600$  mV/dk,  $E_{cor} = 400$  mV,  $S = 0,9$  cm<sup>2</sup>.

**Çizelge 1 : Çeşitli ortamlarda platin elektrotla yapılan akım-potansiyel eğrilerinde belirlenen veriler.**

Ortam	pH	$E_{O_2, çıkma}$ ( mV )	$E_{O_2, des}$ ( mV )	$E_{H_2, çıkma}$ ( mV )	$i_{max, O_2, des}$ A/cm <sup>2</sup>
0,1 M sodyum sitrat	7,5	850	-50	-600	20,0
0,46 M sodyum nitrat	7,5	900	0	-650	25,0
%15 sitrik asit	1,5	1200	250	-300	25,0
0,0316 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5	1200	250	-300	26,0
1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,15	1250	450	-200	22,0

### III.1.2. DEMİR (II) SÜLFAT ve DEMİR (II) SÜLFAT + SODYUM SİTRAT ORTAMINDA :

Çalışmalarımızın başlanmasında, önceki çalışmalarla kayna-  
lamak ve de kullandığımız çeliğin Fe<sup>+2</sup> iyonları içeren ortamdaki  
davranışlarını saptamak için enbasit sistem olarak bu ortam seçil-  
di. Demir (II) sülfat konsantrasyonunun maksimum olması düşünül-  
dü, ancak çözünürlüğünün az olması nedeniyle 10<sup>-2</sup> M alınabildi. Bu  
ortamda potansiyokinetik yöntemle elde edilen akım-potansiyel eğ-  
risi demirin karakteristik peniflik eğrisini göstermeyip, yalnız  
aktif çözünme bölgesi elde edilmektedir.

Yapılan öz iletkenlik ölçmelerinden, 10<sup>-2</sup> M demir (II) sülfat  
çözeltisinin büyük bir direnç, dolayısıyla da düşük öz iletkenlik  
gösterdiği saptanmıştır. Bunun üzerine öz iletkenliği arttırmak  
ve sitratın etkisini araştırmak üzere ortama sodyum sitrat eklendiği  
ve bu ortamlarda da akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Bu  
ortamlardan 10<sup>-2</sup> M demir (II) sülfat + 10<sup>-3</sup> M sodyum sitrat içeri-



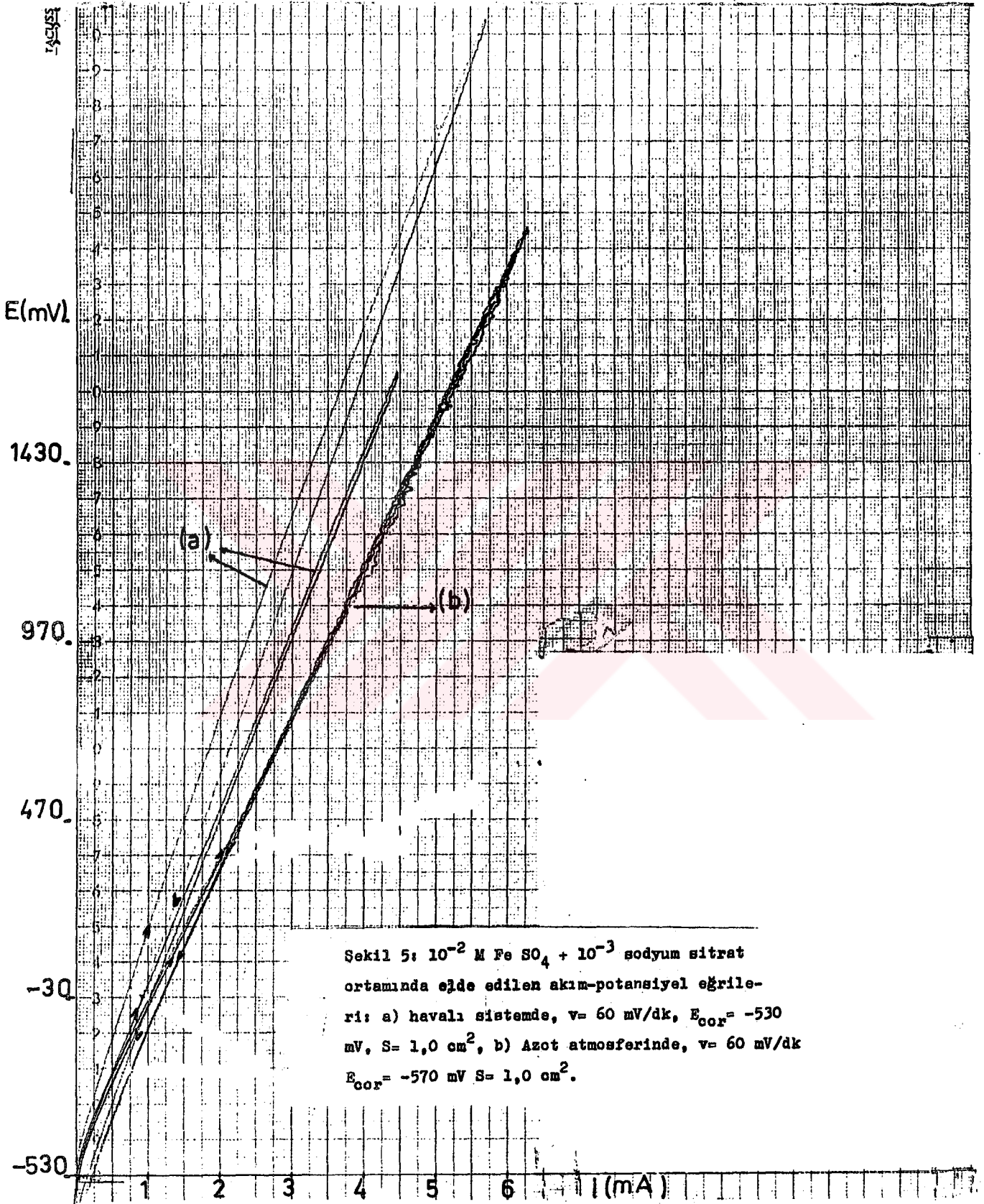
inde elde edilen akım-potansiyel eğrisi Şekil.5'de gösterilmiştir. Bu şekilde ordinatın 1 cm'si 100 mV'tu, absisin 1 cm'si de  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  yi göstermektedir. Bu eğriler 60 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla elde edilmiştir. Demir (II) sülfat ortamına  $10^{-2}$  ve  $10^{-3}$ M sodyum sitrat ekleyerek de akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir.  $10^{-2}$ M da kısmen,  $10^{-3}$ M da ise tam pasifleşme gözlenmiştir. Oysa Şekil.5'de gösterilen ve  $10^{-3}$ M sodyum sitrat içeren demir (II) sülfat ortamında pasiflik göz konusu değildir. Bu koşullarda belirlenen başlıca korozyon karakteristikleri çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2 :  $10^{-2}$  M Demir (II) sülfat + xM sodyum sitrat ortamında belirlenen korozyon karakteristikleri :

Koşul	Sodyum sitrat (mol/lit)	pH	$E_{cor}$ (mV)	$E_{pas}$ (mV)	$E_{T,pas}$ (mV)	$i_{max}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )
Azot atmosferi	0	4,0	-700	-	-	-
	$10^{-3}$	4,0	-570	-	-	-
	$10^{-2}$	5,8	-670	-200	-100	0,5
	$10^{-1}$	-	-770	-350	-150	3,0
Havali sistem	0	4,0	-570	-	-	-
	$10^{-3}$	4,0	-590	-	-	-
	$10^{-2}$	5,8	-650	-50	50	0,9
	$10^{-1}$	-	-740	-360	-100	2,0

Bu sonuçlar üzerine yapılan ortamların bazılarındaki öz iletkenlik ölçümleri yapıldı. Bununun sonuçları ve bazı literatür değerleri, çizelge 3 ve 4 de verilmiştir.





**Çizelge 3 : Çalışılan ortamların buuzularında belirlenen Öz iletkenlik ve pH değerleri :**

Ortam	Öz iletkenlik (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	pH
10 <sup>-2</sup> M FeSO <sub>4</sub>	0,0012	4,0
10 <sup>-2</sup> M FeSO <sub>4</sub> + 10 <sup>-3</sup> M sodyum sitrat	0,0017	4,0
10 <sup>-2</sup> M FeSO <sub>4</sub> + 10 <sup>-2</sup> M sodyum sitrat	0,0027	5,8
10 <sup>-2</sup> M FeSO <sub>4</sub> + 10 <sup>-1</sup> M sodyum sitrat	0,015	-
10 <sup>-3</sup> M sodyum sitrat	0,000313	7,5
10 <sup>-2</sup> M sodyum sitrat	0,00198	7,5
10 <sup>-1</sup> M sodyum sitrat	0,0143	7,5
0,46 M sodyum sitrat	0,0377	7,5
10 <sup>-2</sup> M sodyum sitrat + 10 <sup>-1</sup> M NaCl	0,011	7,5
10 <sup>-1</sup> M sodyum sitrat + 10 <sup>-4</sup> M NaCl	0,015	7,5
10 <sup>-1</sup> M sodyum sitrat + 10 <sup>-3</sup> M NaCl	0,015	7,5
10 <sup>-1</sup> M sodyum sitrat + 10 <sup>-2</sup> M NaCl	0,016	7,5
10 <sup>-1</sup> M sodyum sitrat + 0,5 M NaCl	0,044	7,5
10 <sup>-1</sup> M sodyum sitrat + 5,0 M NaCl	0,105	7,5
0,5 M sodyum sitrat + 10 <sup>-3</sup> M NaCl	0,038	7,5
0,5 M sodyum sitrat + 10 <sup>-1</sup> M NaCl	0,044	7,5
0,15 lik sitrik asit	0,0068	1,5
1 N Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0454	5,7
1 N Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,46 M sodyum sitrat	0,063	7,5
0,0316 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0103	1,5
1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,130	0,15
1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 10 <sup>-2</sup> M sodyum sitrat	0,126	0,25
1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 10 <sup>-1</sup> M sodyum sitrat	0,0967	0,5
1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,0 M sodyum sitrat	0,058	4,5
1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,5 M sodyum sitrat	0,048	4,8
Çift destile su	0,00000152	6,5

Çizelge 4 : Bazı ortamların literatürde verilen öz iletkenlikleri:

Ortam	Öz iletkenlik ( $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
0,771 M sitrik asit	0,0069
0,889 M sitrik asit	0,0071
0,067 M Potasyum klorür	0,0082
0,135 M potasyum klorür	0,0157
0,484 M sodyum sülfat	0,0525
0,523 M sodyum sülfat	0,0555
0,051 M sülfirik asit	0,0243
0,102 M sülfirik asit	0,0478

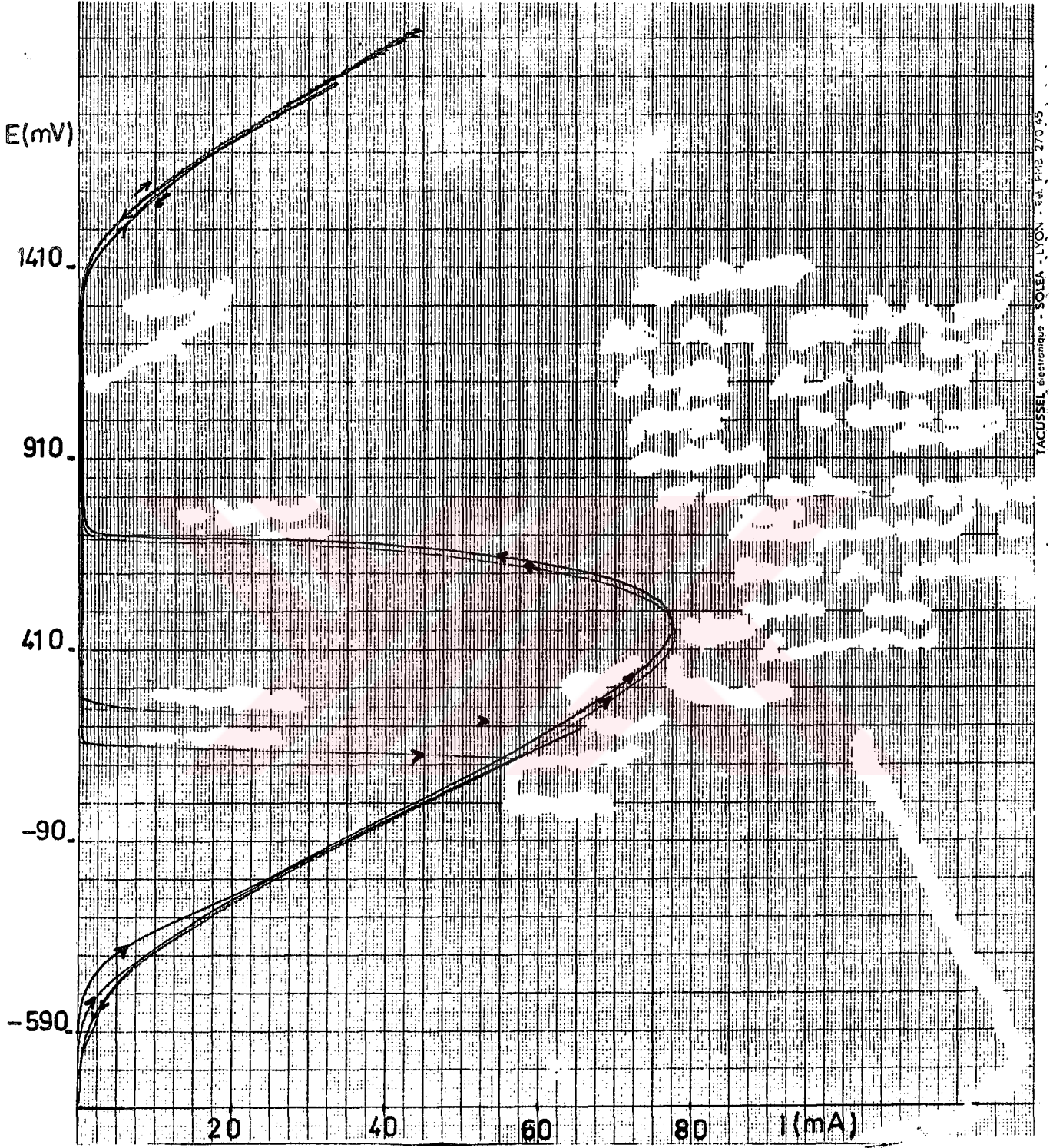
### III. 1.3. SODYUM SÜLFAT ORTAMINDA :

Burada 1 M sodyum sülfat çözeltisi kullanıldı. Ayrıca bu ortama sodyum sitrat ekleyerek de deneyler yapıldı. 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ortamında değişik ön işlemler uygulanarak akım-potansiyel eğrileri elde edildi:

III. 1.3.1. 1 M sodyum sülfat ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrileri :

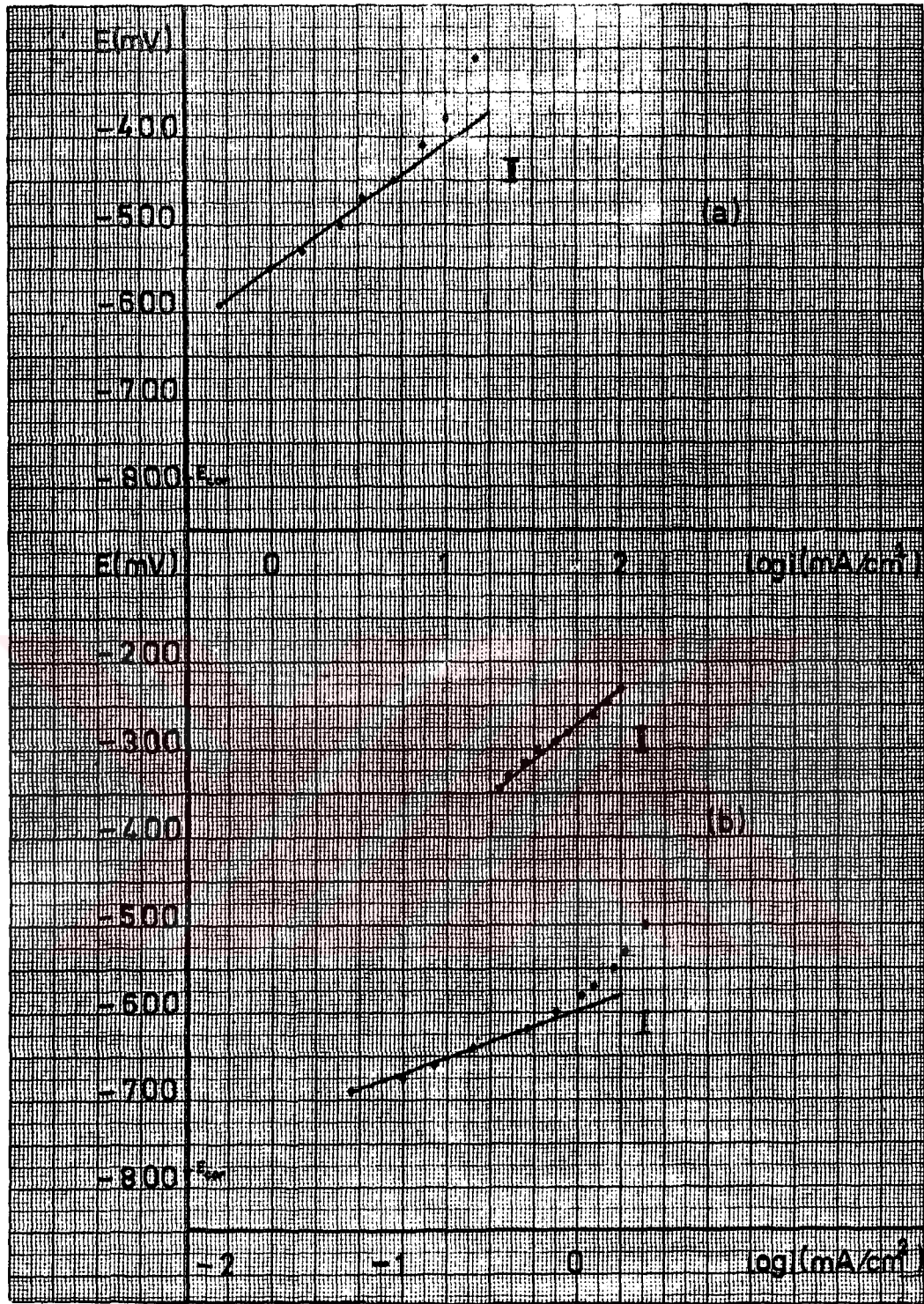
15 No 3 çeliği için  $10^{-2}$ M demir (II) sülfat ortamında pasifleşme eğrisi elde edilemeyeince, elektrot reaksiyonlarına katılmadığı ve reaksiyon vermediği kabul edilen sodyum sülfat ortamında akım-potansiyel eğrileri elde edildi. Yeterli öz iletkenliğe sahip olması, bu nedele de direnç polarizasyonu göstermemesi için 1 M sodyum sülfat konsantrasyonu seçildi (çizelge 3). Bu eğriden (şekil .6) yararlanarak E - log i eğrisi çizilmiştir (şekil. 7a), bu tür eğrilerden hesaplanan Tafel eğimleri çizelge 5 de gösterilmiştir.





Şekil 6: 1 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  
 $v = 60 \text{ mV/dk}$ ,  $E_{\text{cor}} = -790 \text{ mV}$ ,  $S = 1,0 \text{ cm}^2$ .





Şekil 7: a) 1 N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, b) 1 N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,46 M sodyum sitrat ortamında çizilen E-log i eğrisi.

Çizelge 5 : Çalığılan ortamlardan belirlenen Tafel eğilimleri, (60 mV/dk ve 1,5 mV/dk potansiyel değişimine hazırlanmış yapılan deneylerde).

Ortam	Aktif bölge için $\beta_a^I$ (mV)	Pasiflik öncesi bölge için $\beta_a^{II}$ (mV)
1- 1 N $\text{Na}_2\text{SO}_4$		140
2- 1 N $\text{Na}_2\text{SO}_4$		150
3- 1 N $\text{Na}_2\text{SO}_4$		120
4- 1 N $\text{Na}_2\text{SO}_4$ + 0,46 M Sodyum sitrat	70	155
5- 1 N $\text{Na}_2\text{SO}_4$ + 0,46 M sodyum sitrat	70	130
6- 0,0316 N $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,46 M Na. sitrat	135	180
7- 0,0316 N $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,46 M Na. sitrat	115	90
8- 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4$		85
9- 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4$		115
10- 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4$ + $10^{-3}$ M sodyum sitrat		100
11- 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4$ + $10^{-2}$ M sodyum sitrat		80
12- 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4$ + $10^{-2}$ M sodyum sitrat		90
13- 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4$ + $10^{-1}$ M sodyum sitrat		90
14- 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4$ + $10^{-1}$ M sodyum sitrat		100
15- 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,5 M sodyum sitrat		135
16- 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 1,0 M sodyum sitrat	80	95
17- 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 1,0 M sodyum sitrat	100	100
18- 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 1,5 M sodyum sitrat	125	110
19- 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 1,5 M sodyum sitrat	100	85
20- % 15 lik sitrik asit		115
21- % 15 lik sitrik asit		130
22- 0,1 M sodyum sitrat	70	
23- 0,46 M sodyum sitrat	90	
24- 0,1 M sodyum sitrat + $10^{-2}$ M NaCl	90	
25- 0,1 M sodyum sitrat + $10^{-1}$ M NaCl	90	

Ortam	Aktif bölge için $\beta_a^I$ (mV)	Pasiflik Üncesi bölge için $\beta_a^{II}$ (mV)
26- 0,1 M sodyum sitrat + 1,0 M NaCl	70	
27- 0,2 M sodyum sitrat + $10^{-3}$ M NaCl	90	
28- 0,2 M sodyum sitrat + $10^{-2}$ M NaCl	95	
29- 0,2 M sodyum sitrat + $10^{-1}$ M NaCl	55	
30- 0,2 M sodyum sitrat + 1,0 M NaCl	75	
31- 0,3 M sodyum sitrat + $10^{-3}$ M NaCl	50	
32- 0,3 M sodyum sitrat + $5 \cdot 10^{-3}$ M NaCl	45	
33- 0,3 M sodyum sitrat + $10^{-2}$ M NaCl	70	
34- 0,3 M sodyum sitrat + 1,0 M NaCl	75	
35- 0,5 M sodyum sitrat + $10^{-3}$ M NaCl	85	
36- 0,5 M sodyum sitrat + $10^{-2}$ M NaCl	80	
37- 0,5 M sodyum sitrat + $10^{-1}$ M NaCl	75	
38- 0,5 M sodyum sitrat + 1,0 M NaCl	60	
39- 0,01 M sodyum sitrat + $10^{-1}$ M NaCl	90	
40- 0,01 M sodyum sitrat + $10^{-2}$ M NaCl	60	
41- 0,1 M sodyum klorür	60	
42- 1,0 M NaCl	75	

1,5 mV/dk potansiyel değişim hızıyla yapılan deneylerde .

43- 0,1 M sodyum sitrat	80	150
44- 0,1 M sodyum sitrat	70	140
45- 0,1 M sodyum sitrat + $10^{-4}$ M NaCl	90	140
46- 0,1 M sodyum sitrat + $10^{-4}$ M NaCl	85	170
47- 0,1 M sodyum sitrat + $2 \cdot 10^{-4}$ M NaCl	105	135
48- 0,1 M sodyum sitrat + $2 \cdot 10^{-4}$ M NaCl	80	105
49- 0,1 M sodyum sitrat + $10^{-3}$ M NaCl	70	145
50- 0,1 M sodyum sitrat + $10^{-3}$ M NaCl	75	120
51- 0,1 M sodyum sitrat + $10^{-2}$ M NaCl	75	115
52- 0,1 M sodyum sitrat + $5 \cdot 10^{-2}$ M NaCl	90	105
53- 0,1 M sodyum sitrat + $5 \cdot 10^{-2}$ M NaCl	60	110
54- 0,1 M sodyum sitrat + $10^{-1}$ M NaCl	60	100



Sodyum sülfat ortamında tekrar edilebilir deney sonuçlarının elde edilmesi oldukça zordur. Bu nedenle çeşitli koşullarda anam-potansiyel eğrileri elde edildi. Değişik koşullarda 1 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ortamında, çalışılan çelik için belirlenen karakteristikler çizelge 6'da topluca verilmiştir.

Çizelge 6: Sodyum sülfat ve sodyum sülfat + sodyum sitrat ortamında değişik koşullarda belirlenen veriler : A: Ön işlemsiz, azot atmosferindeki, B: Ön işlemsiz havalı sistemdeki, C: oksijeni giderilen ortama daldırılıp doğrudan polarizasyonla, D: 1000 mV'ta 15 dk, E: 1000 mV'ta 45 dk bekleterek, F: 350 mV'ta pasif-leştirip, doğrudan polarizasyonla 1 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içinde. G: 1 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,46 N sodyum nitrat ortamında azot atmosferinde çözelti içinde bekletilen elektrotlar.

Koşul	$E_{cor}$ (mV)	$E_{max}$ (mV)	$E_{pas}^{II}$ (mV)	$E_{T.pas}$ (mV)	$i_{max}^{II}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{max,dönüşte}$ (mV)
A	-780±10	450±120	750±100	1400	64± 7	170±40
B	-590±10	600±150	750±10	1400	76± 2	120
C	-630±30	600±50	610±10	1350	365±25	160±10
D	-650	500±30	570±30	1450	363±10	170±20
E	360±10	-	-	1500	-	-
F	350	-	-	1330	-	-
G	-690	280	310	1100	290±10	0

İlk önce normal çalışma koşullarında deney yapıldı. Bu yol-la deney yapılırken bölüm II.6'da belirtildiği gibi, çözeltiye elektrot daldırılır ve yarım saat, karıştırılan çözeltiden oksijeni giderilmiş azot geçirilir. Bu süre sonunda elektrot denge potansiyelini alır.



Bu potansiyelden başlayarak elektrot polarizlenerek akım-potansiyel eğrileri elde edilir, (A). Bazı koşullarda azot gazı geçir - moksizinde deney yapıldı (B).

Çizelge 6'da görüleceği üzere, belirlenen korozyon karakteristikleri on çok A ve B koşullarında tekrar edilir olmaktadır. Azot atmosferi (A) koşullarında korozyon potansiyeli,  $E_{cor} = -780$  mV, havalı sistemde (B) ise  $-500$  mV dolayında olmaktadır. Bu koşullarda belirlenen pasifleşme potansiyelleri azot atmosferinde çok değişmesine karşılık havalı sistemde hemen hemen sabit kalmaktadır. Pasifliğin bozulma potansiyeli (transpasiflik potansiyeli),  $E_{T.pas}$  ise her iki koşulda aynıdır,  $1400$  mV dolayında. Bu koşullarda geri dönüş eğrileri de elde edildi. Geri dönüş eğrilerinde pik potansiyeli,  $E_{max}$  dönüşte, (pasiflikten aktivliğe geçiş potansiyeli) azot atmosferinde biraz değişmekte ( $170 \pm 40$  mV), oysa havalı koşullarda sabit kalmaktadır ( $120$  mV).

Elektrodun çözelti içinde bekletilmesinin pasiflik eğrisi üzerine etkisini saptamak için A daki gibi havası giderilmiş ortam elektrot daldırıldı ve hemen akım uygulanarak akım-potansiyel eğrileri elde edildi (C). Çizelge 6'dan görüleceği üzere daha iyi tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmektedir. Pasifleşme için gerekli maksimum akım A ve B koşullarında sırasıyla  $84 \pm 7$  mA/cm<sup>2</sup> ve  $76 \pm 2$  mA/cm<sup>2</sup> iken, burada çok miktarda ortaktır,  $365 \pm 25$  mA/cm<sup>2</sup>.

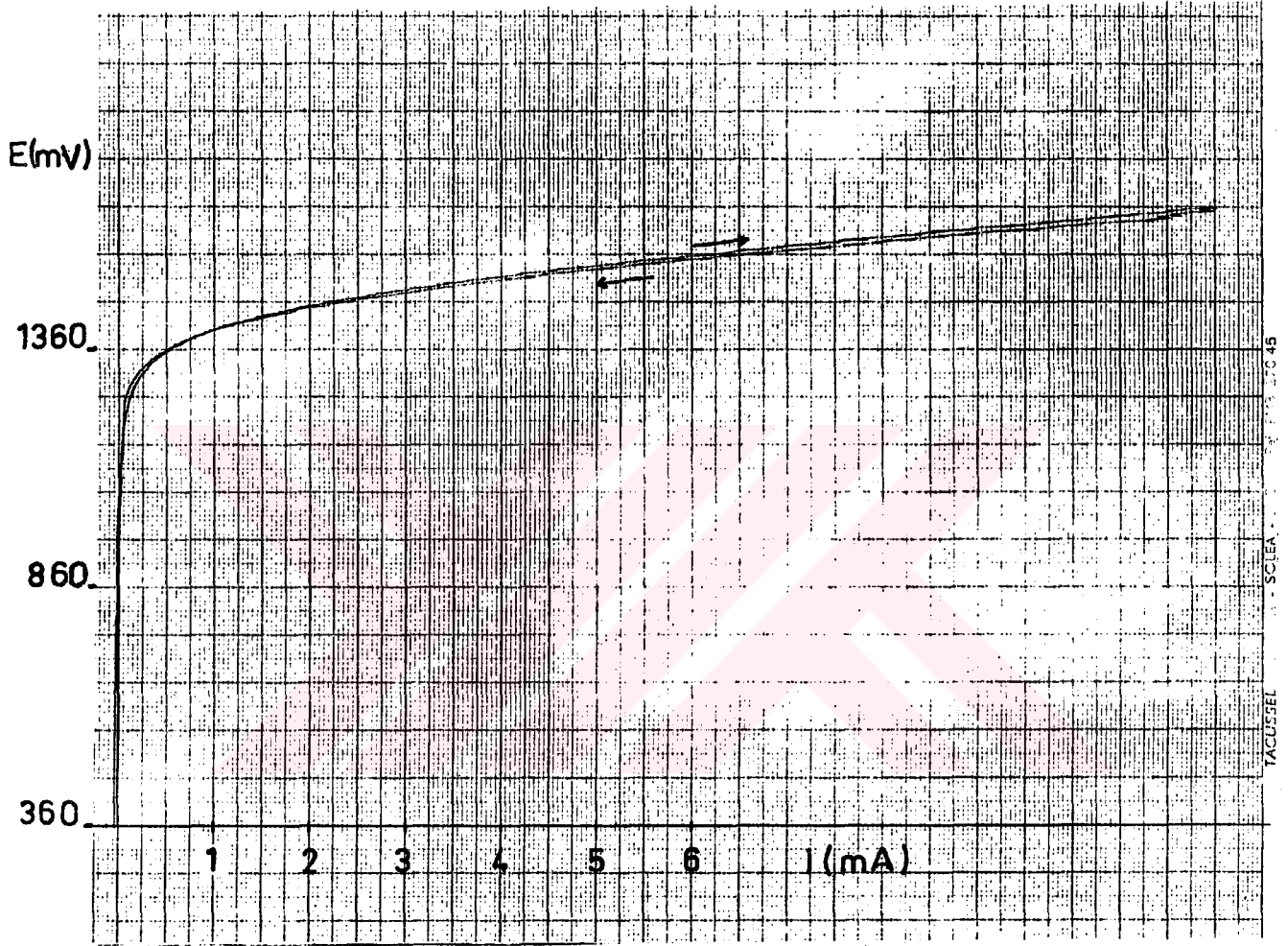
Çizelge'de D ve E ile gösterilen deneylerde elektrot pasiflik bölgesindeki potansiyelde ( $1000$  mV'ta), değişen süreler tutulup akım-potansiyel eğrileri elde edildi. Çizelgeden görüleceği üzere bu koşullarda belirlenen veriler daha iyi tekrar edilebilir olmaktadır. Elektrot pasiflik potansiyelinde yeterli bir süre tutulmakta, pasifleşen elektrodun pasifliği bozulmakta ( $E_{cor} = -650$  mV) ve pasiflik eğrisinin aktif çözünme bölgesi de elde edilmek-

tedir. (D). Yeterli bir süre bu potansiyelde tutulursa, metal pasifleşmekte ve elektrot potansiyeli pasif bölgeye düşmektedir, çizelge 6'da koşul E. Bu koşullarda pik akım söz konusu değildir, (Şekil.8). Bu koşullardaki korozyon potansiyeli 360 mV ve pasifliğin bozunma potansiyeli ise 1500 mV'ta yüklenmektedir.

350 mV'ta pasifleşinceye dek tutulup, sonra akımı kesmekle-  
zin bu potansiyelden bağlamak üzere elektrodu polarisleyerek elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden septenen veriler çizelge 6'da F koşulu olarak verilmiştir. Burada da pasif bölgeden bağlanıldığında pik akım yoktur. Pasiflik bozulma potansiyeli ise 1300 mV olmaktadır.

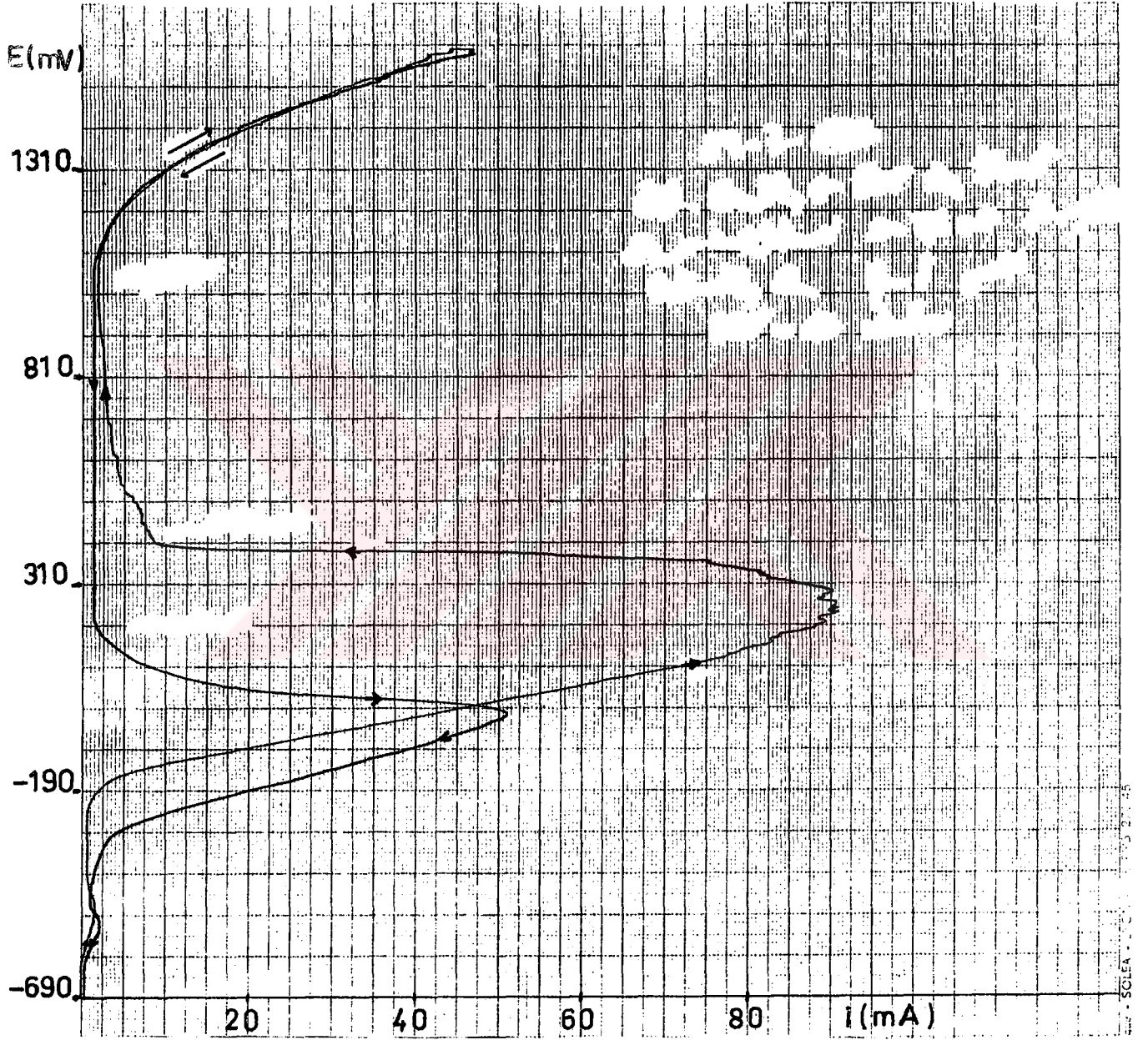
III.1.3.2. Sodyum sülfat + sodyum sitrat ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrileri :

Inhibitör özelliklerini araştırdığımız sitratın, sodyum sülfat içerisindeki durumunu gözlemek için, 1 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'a 0,46 M sodyum sitrat ekleyerek akım-potansiyel eğrileri elde edildi. 1 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,46 M sodyum sitrat ortamında elde edilen eğrilerden bir örnek Şekil.9'da gösterilmiştir. Belirlenen veriler çizelge 6'da koşul G ve çizelge 7'de verilmiştir. Çizelgeden görüleceği üzere, belirlenen bütün potansiyeller daha ekşi potansiyellere kaymaktadır. Sodyum sülfata, sodyum sitrat eklenince aynı koşullarda yapılan A'ya oranla pik akımları (maksimum akımları) büyümektedir. 1 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ortamında gözlenemeyen I. akım maksimumu,  $i_{\max}^I$  ortaya çıkmaktadır, (-500 mV'ta). Gözlenen I. akım maksimumunu tek başına 0,46 M sodyum sitrat ortamında belirlenen akımın birkaç katı büyüklüktedir. Bu ortamda elde edilen akım-potansiyel eğrisindeki II. pik akıma da  $i_{\max}^{II}$ , 1 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ortamında elde edilen (Şekil6) akım pikinin birkaç katı büyüklüktedir (çizelge 7).



Şekil 8: 1 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ortamında ön işlem görmüş elektrotla elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60$  mV/dk,  $E_{\text{cor}} = 360$  mV,  $S = 0,3$  cm<sup>2</sup>.





Şekil 9: 1 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,46 M sodyum sitrat ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60$  mV/dk,  $E_{\text{cor}} = -690$  mV,  $S = 0,3$  cm<sup>2</sup>.



Çizelge 7 : Değişik ortamlar ve kokuillarda elde edilen akım-potansiyel

çözümlerinde belirlenen veriler.

Ortam	Hız (mV/dk)	Öz iletkenlik (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	E <sub>cor</sub> (V)	E <sub>i</sub> (V)	E <sub>ii</sub> (V)	I <sub>max</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>i</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	II max	II max	II max	pH
1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	0,130	-0,48	-	0	-	600	0,15			
0,1 M sodyum sitrat	60	0,0443	-0,8	-0,47	-0,25	1,8	0,07	7,5			
0,1 M sodyum sitrat	1,5	0,0143	-0,8	-0,52	-0,21	1,5	20,8	7,5			
0,46 M sodyum sitrat	60	0,0377	-0,76	-0,48	-0,2	0,63	0,05	7,5			
1 N Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,46 M sodyum sitrat	60	0,063	-0,7	-0,5	0,3	7,0	280	7,5			
1 N Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	0,0454	-0,79	-	0,46	-	77,5	5,7			
0,0316 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,46 M sodyum sitrat	60	0,0103	-0,7	-0,35	0,5	24	200	6,4			
1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,0 M sodyum sitrat	60	0,058	-0,65	-0,15	0,1	100	240	4,5			
1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,5 M sodyum sitrat	60	0,048	-0,65	-0,2	0,06	50	96	4,9			
% 15 sitrik asit	60	0,0068	-0,53	-	0,7	-	20,7	1,5			

Bu ortamdan belirlenen B-log i eğrisi Şekil.7 b'de, anodik Tafel eğrileri ise çizelge 5'de verilmiştir. Şekil.7 b'den görüleceği üzere iki Tafel bölgesi vardır. Birincisi, I. akım maksimumundan önceki, ikincisi ise II. akım maksimumundan önceki Tafel bölgesini göstermektedir. 1 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ortamında tek akım maksimumu bulunduğundan tek Tafel bölgesi vardır, (Şekil.7 a). 1 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'ün pH'si 5,7 dir, sodyum sitrat eklenece pH daha fazla bölgeye kaymaktadır, yaklaşık 7,5.

### III.1.4. SÜLFİRİK ASİT ORTAMINDA ELDE EDİLEN AKIM-POTANSİYEL EĞRİLERİ :

Sülfirik asit ortamında iki ayrı konsantrasyon ve bileşimde akım-potansiyel eğrileri elde edildi. 1 N ve 0,0316 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konsantrasyonları ve bunlara sodyum sitrat ekleyerek deneyler yapıldı.

#### III.1.4.1. 0,0316 N $\text{H}_2\text{SO}_4$ ortamında :

Bu çözeltinin pH'si 1,5 olup, % 15 lik sitrik asit (pH= 1,9) ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrileriyle karşılaştırmak için bu konsantrasyon geçildi. Belirlenen korozyon karakteristikleri çözeltinin pH'ına giddetle bağlıdır. Çizelge 3 de görüleceği üzere yeterli iletkenliğe sahiptir.

0,0316 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ortamında hem azot hem de bevalı koğullarda akım-potansiyel eğrileri elde edildi. Ancak kullandığımız çelik için, her iki koğulda da karakteristik pasiflik eğrisi elde edilemedi. Yaklaşık 2,3 V'ta akım azalmaya başlamaktadır, ancak bu azalma sırasında bile akım çok büyüktür. Azalma arasındaki akım  $67 \text{ mA/cm}^2$  dolayındadır.

Bu ortamda elektrodun korozyon potansiyeli azot atmosferi ve havalı koşulların olmasına bağlı olarak değişmektedir. Azot atmosferinde korozyon potansiyeli -570 mV, havalı ortamda ise -500 mV olmaktadır.

III.1.4.2. 0,0316 N  $H_2SO_4$  + 0,46 M sodyum sitrettas

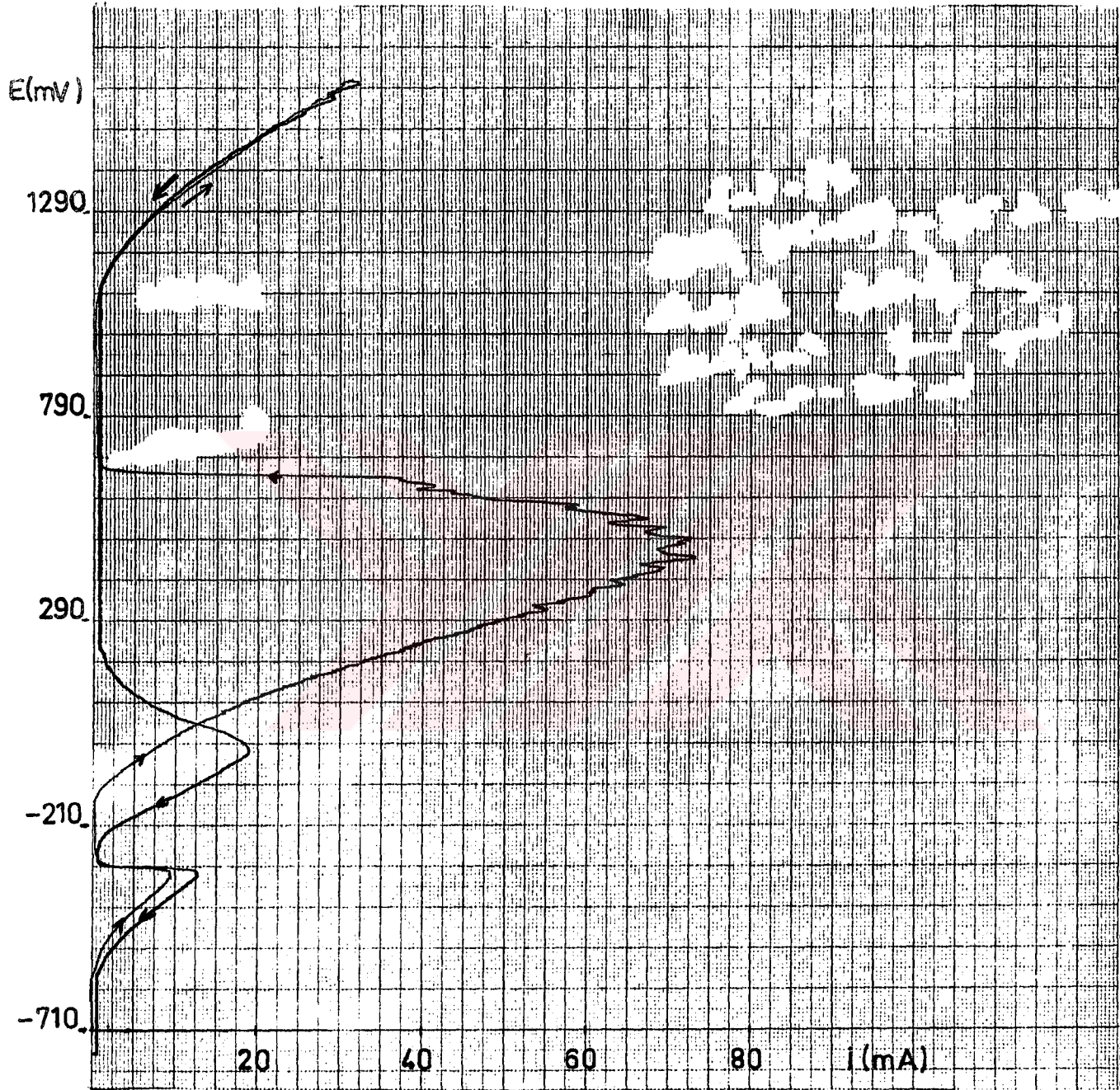
$H_2SO_4$  çözeltisi içinde sodyum sitratın etkisini araştırmak üzere çözelti içine 0,46 M sodyum sitrat eklendi. Bu ortamda elde edilen karakteristik pasifleşme eğrisi Şekil.10'da gösterilmiştir. Bu koşullarda yalnız azot atmosferinde deney yapıldı.

Bu ortamda da  $\log i$  eğrileri çizilerek anodik Tafel eğrileri belirlendi. Belirlenen Tafel eğrileri çizelge 5'de verilmiştir. Anodik akım-potansiyel eğrisi iki akım maksimumu vardır. Bu nedenle iki Tafel bölgesi bulunmaktadır. Bu ortamdaki akım-potansiyel eğrisi, sodyum sülfat + sodyum sitrat ortamaşına benzerdir. Bu eğrilerden belirlenen diğer karakteristikler çizelge 7'de verilmiştir.

III.1.4.3. 1 N  $H_2SO_4$  ortamında :

% 5 den daha düşük konsantrasyonda sülfirik asidin demir için daima aktif olması nedeniyle <sup>60</sup>, 1 N  $H_2SO_4$  içinde akım-potansiyel eğrileri elde edildi. Bu ortamdaki eğriler oldukça iyi tekrarlanabilir eğrilerdir. Eğrilerden bir örnek Şekil.11'de verilmiştir. Bu ortamda elektrot polarizlendiği zaman büyük bir pik akımı göstermektedir, (yaklaşık 600 mA/cm<sup>2</sup>). Bu eğrilerden belirlenen korozyon karakteristikleri çizelge 7 ve 8'de gösterilmiştir. Şekil.11 den de görüleceği üzere anodik polarizasyon eğrilerinden (giderken) yaklaşık 0 mV'te akım azalmaya başlamakta ve 400 ± 30 mV'te pasifleşmektedir. Çizelge 8 ve Şekil.11'de görüleceği üzere 1,6 V'ten sonra pasiflik gözlemlenmektedir.

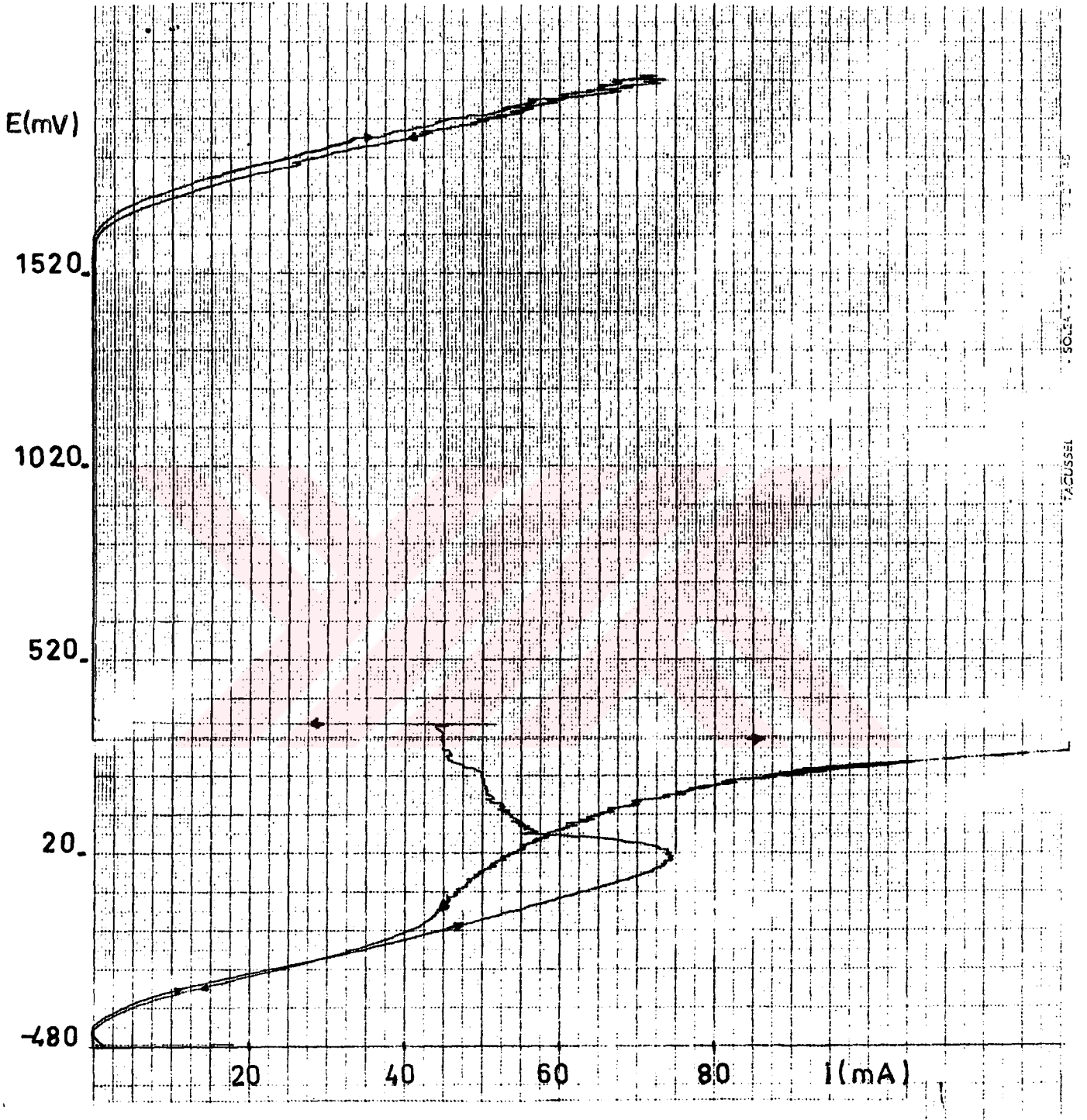




TAÇUSSEL électronique - SOLEA - L'Or - 187 - 713 - 27145

Şekil 10:  $0,0316 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,46 \text{ M sodyum sitrat}$  ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60 \text{ mV/dk}$ ,  $E_{\text{cor}} = -710 \text{ mV}$ ,  $S = 0,3 \text{ cm}^2$ .





Şekil 11: 1 N  $H_2SO_4$  ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  
 $v = 60$  mV/dk,  $E_{cor} = -480$  mV,  $S = 0,125$  cm<sup>2</sup>.

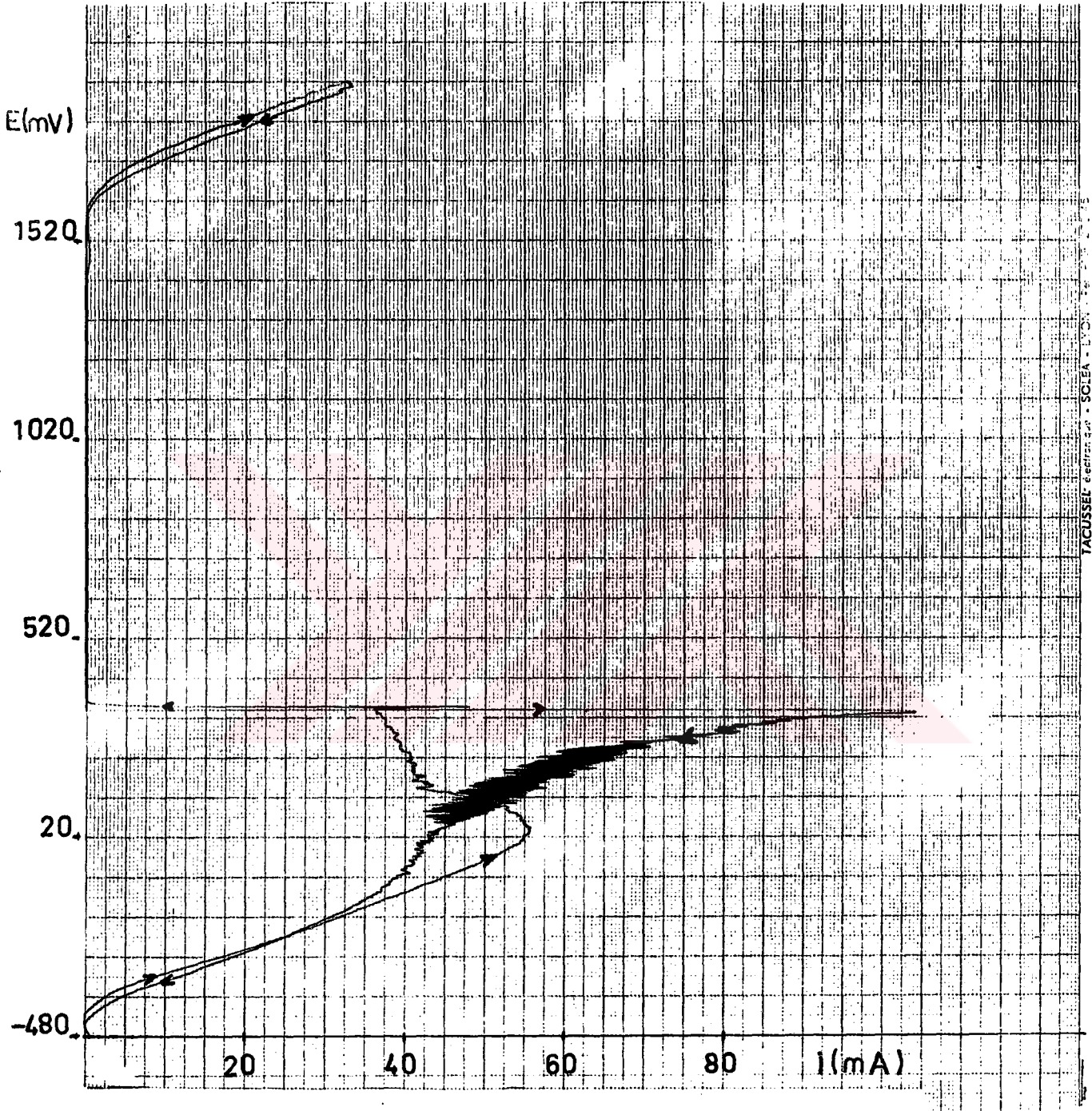
Geri dönüş eğrilerinde yeniden aktiflenme potansiyeli  $370 \pm 40$  mV'te imkedir. Bu potansiyelde yeniden aktiflenme ile çok büyük bir akım geçmektedir, ( $> 1000$  mA/cm<sup>2</sup>).

III.1.4.4. 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + xM sodyum sitrat ortamında :

Sodyum sitratın inhibitör etkisini belirlemek için, çeşitli miktarlarda sodyum sitrat 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'e eklenip, akım-potansiyel eğrileri elde edildi. Bu eğrilerden üç örnek Şekil.12,13 ve 14'de, artan sitrat konsantrasyonlarında verilmiştir.

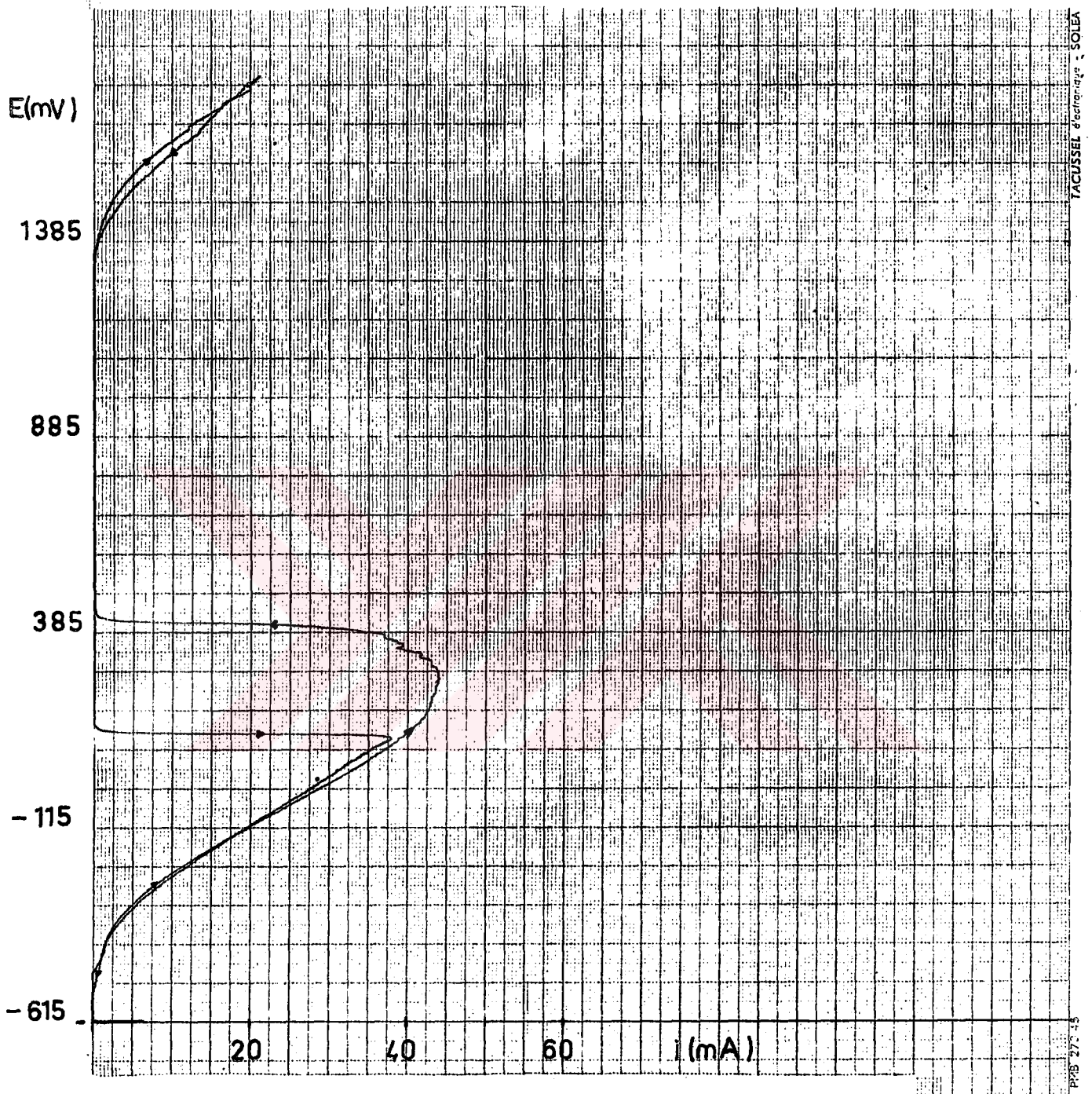
Çeşitli bileşimdeki ortamlarda belirlenen pik akımı (maksimum akım),  $i_{max}^{II}$ , korozyon potansiyeli,  $E_{cor}$ , maksimum akım potansiyeli,  $E_{max}$ , pasifleşme potansiyeli,  $E_{pas}$ , pasifliğin bozulma potansiyeli,  $E_{T,pas}$ , dönüşteki pik potansiyeli  $E_{pik}$ , dönüşte  $i_{max}^{II}$  maksimum akım azalması değerleri çizelge 8 de verilmiştir. 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de maksimum akım ( $i_{max}^{II}$ ) 600 mA/cm<sup>2</sup> iken, sitrat konsantrasyonu arttıkça bu değer giderek azalmakta ve 1,5 molar sodyum sitrat içeren ortamda 102 mA/cm<sup>2</sup> ye düşmektedir. 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içine eklenen sitrat konsantrasyonları arttıkça maksimum akımların azalması, sitratın inhibitör etkisinden ileri gelebilir. Ancak sitrat eklendikçe çözeltilerin pH'sı 0,15 den 4,8 e kadar yükseldiğinden, maksimum akımların azalmasında H<sup>+</sup> nin azalma payı da vardır. Bu nedenle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde sitratların inhibitör etkileri sabit pH'da ilerde ayrıca araştırılacaktır.

Maksimum akımların azalma miktarı sitrat konsantrasyonuna karşı grafiğe alındığında Şekil.15 a de gösterilen biçimde bir değişim gösterir. Akımların azalma yüzdesi hesaplanıp sitrat konsantrasyonuna karşı grafiğe alındığında Şekil.15 b de gösterilen eğri elde edilir. % akım azalmasını hesaplamak için 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında gözlenen akım maksimumundan (pik akımdan) belirli konsantrasyonda



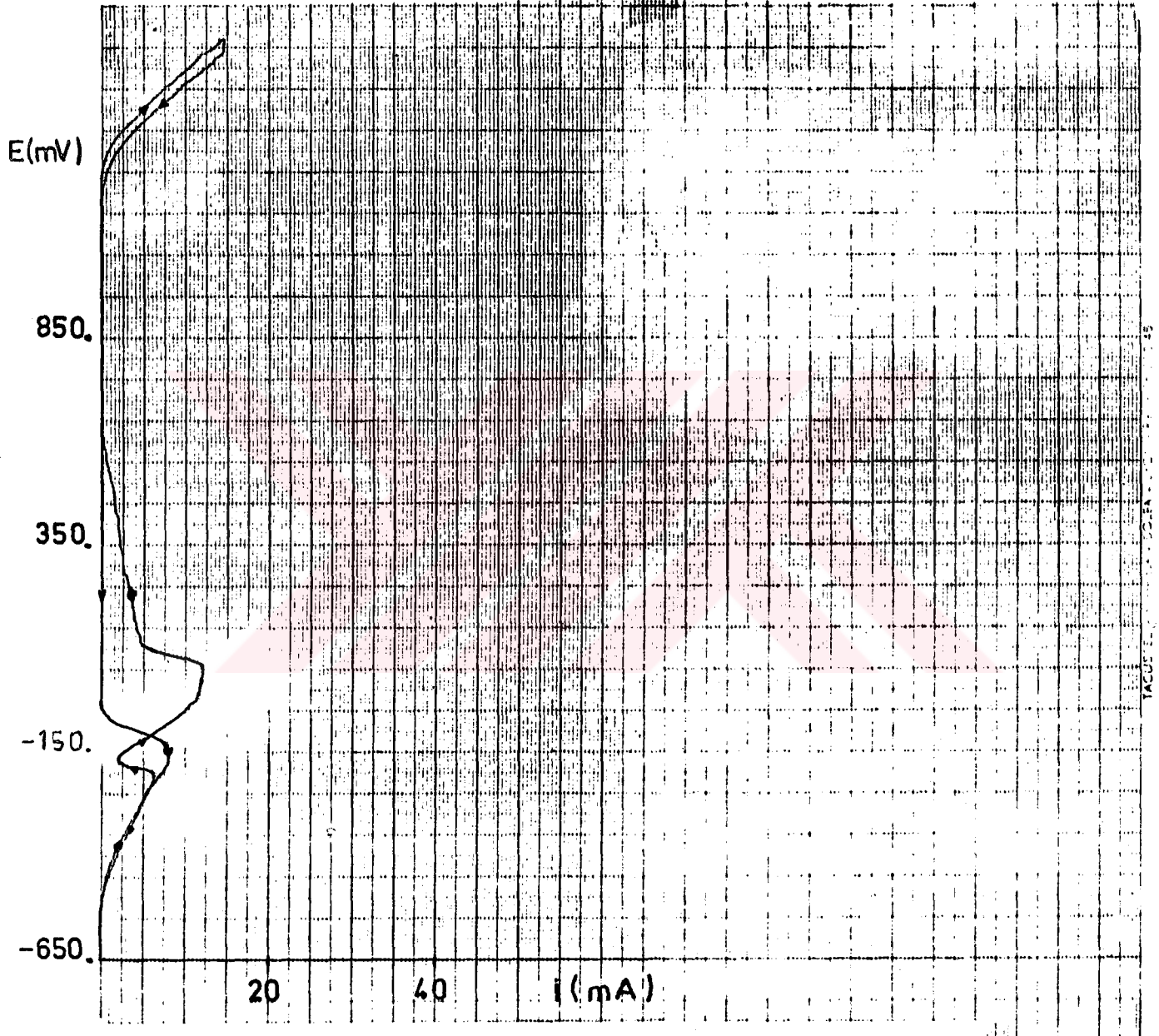
Şekil 12: 1 N  $H_2SO_4$  + 0,1 M sodyum sitrat ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v= 60$  mV/dk,  $E_{cor} = -480$  mV,  $S=0,125$  cm<sup>2</sup>.



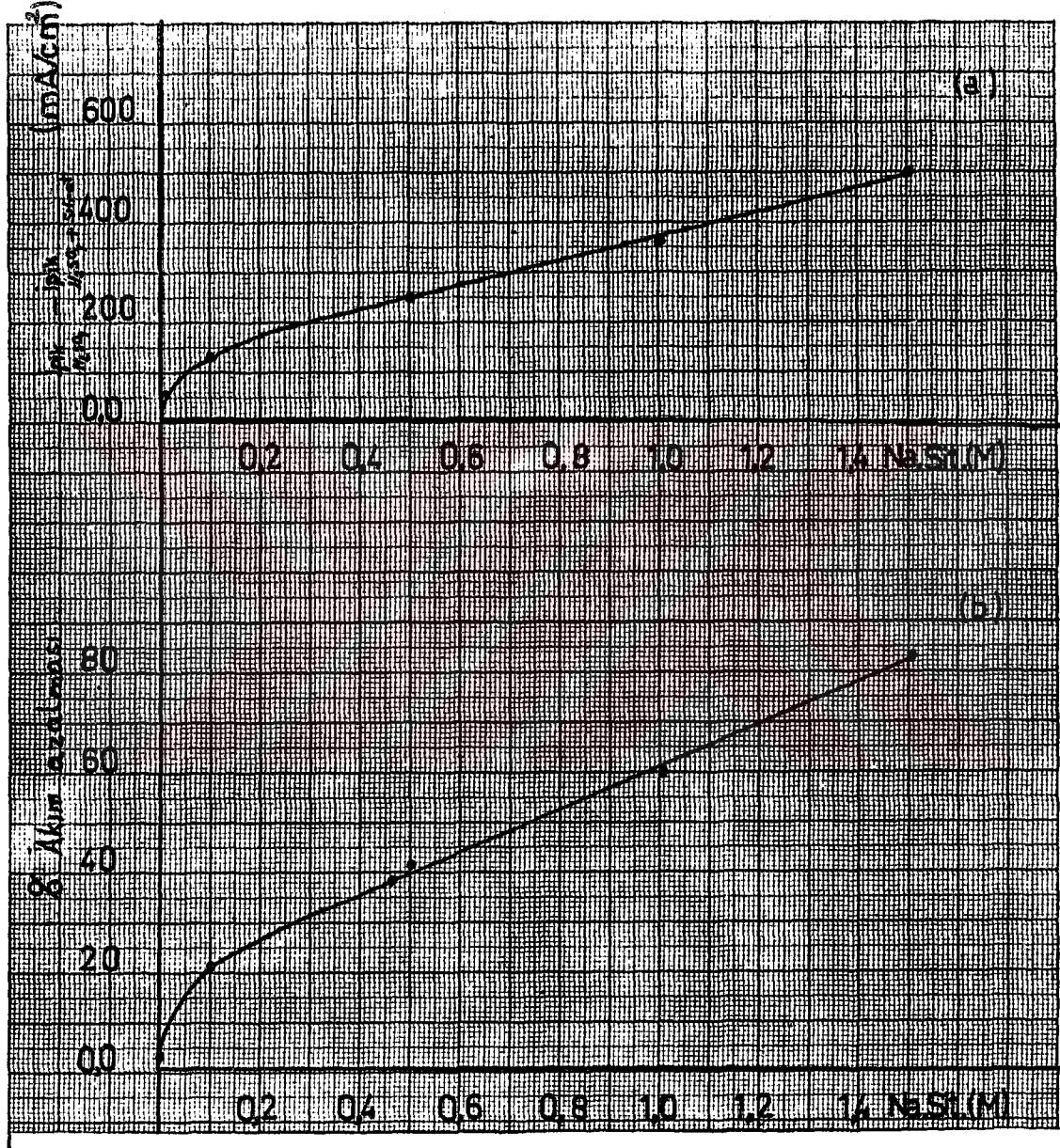


Şekil 13: 1 N  $H_2SO_4$  + 0,5 M sodyum sitrat ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60$  mV/dk,  $E_{cor} = -615$  mV,  $S = 0,125$  cm<sup>2</sup>.





Şekil 14: 1 N  $H_2SO_4$  + 1,5 M sodyum sitrat ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60$  mV/dk,  $E_{cor} = -650$  mV,  $S = 0,125$  cm<sup>2</sup>.



ŞEKİL 15:a) 1 N H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>+X M Soydam sitrat ortamında sitrat konsantrasyonu ile akım azalmasının ,b.) % akım azalmasının değişimi

sitrat ekleyerek elde edilen akım-potansiyel eğrisindeki maksimum akımı çıkarılmış, 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de belirlenen maksimum akımına bölünüp, 100 ile çarpılmıştır. Çizelge 8 de görüldüğü üzere sitrat konsantrasyonu 10<sup>-3</sup>M'den 1,5 M'lere değişmesiyle % akım azalması 2 den 82,9'a yükselmektedir.

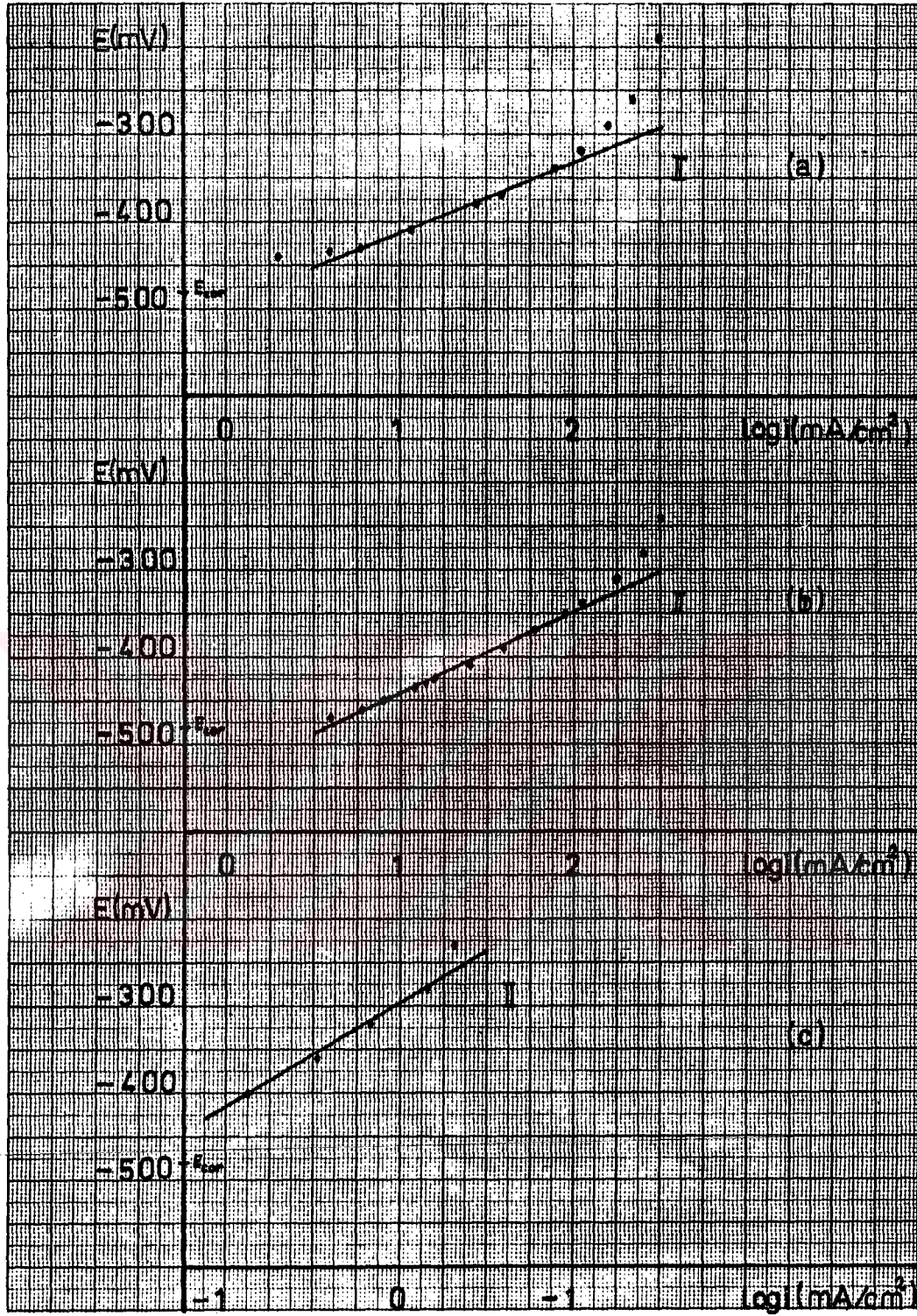
1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi için artan konsantrasyonlarda sodyum sitrat ekleyerek elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde 1 M sitrate kadar 1 akım maksimumu elde edilirken, bu konsantrasyondan sonra pasifleşme potansiyelinden önce ikinci daha küçük bir akım maksimumu meydana gelmektedir. Sitrat miktarı arttıkça her iki akım maksimumunda küçülmektedir. Maksimum akımlar ve bunların potansiyelleri çizelge 7 ve 8 de gösterilmiştir. Bu çizelgelerde  $E_{max}^I$  ve  $i_{max}^I$  değerleri birinci maksimumu ait,  $E_{max}^{II}$  ve  $i_{max}^{II}$  değerleri ise ikinci maksimumu ait değerleri göstermektedir.

Çalışılan ortamlarda  $E$ -log  $i$  eğrileri de çizildi. Çizilen bu eğrilerden iki örnek Şekil.16 a ve b de verilmiştir. 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + xM sodyum sitrat ortamında belirlenen Tafel eğimleri ise çizelge 5 de bir arada gösterilmiştir. 1,0 M sodyum sitrattan sonra iki akım maksimumu oluştuğundan, iki Tafel bölgesi vardır.

### III.1.5. % 15 sitrik asit ortamında :

Kıyasal yakama çözeltisi olarak yaygın biçimde kullanılan sitrik asit içerisinde de akım-potansiyel eğrileri elde edildi. Daha önceki çalışmalarımızda<sup>1</sup> değişik konsantrasyonlarda, destile su ve havaya açık sistemde akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Bu çalışmada ise çift destile su ile azot ve havalı koşullarda akım-potansiyel eğrileri elde edildi. Daha önceki çalışmadan farklı olan bir diğer tarafta, burada potansiyel değişim hızı 60 mV/dk dir. Şöz kenar çalışmada potansiyel değişim hızı 500 mV/dk idi.





Sekil 16: a) 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , b) 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1 M sodyum sitrat,  
c) % 15 lik sitrik asit ortamında çizilen  $E$ - $\log i$  eğrisi.



Çizelge 8 : 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + xM sodyum sitrat ortamında belirlenen başlıca korosyon karakteristikleri .

Ortam	pH	S <sub>cor</sub> (mV)	E <sub>max</sub> (mV)	E <sub>min</sub> (mV)	I <sub>max</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>min</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>pen</sub> (mV)	E <sub>1. pas</sub> (mV)	E <sub>1/2</sub> (mV)	% maks. akım az.
1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,15	-480	-	0	-	598	400±30	1600	350±50	-
1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 10 <sup>-3</sup> M Na.sitrat	0,15	-480	-	-50±10	-	586	320±10	1600	300±20	2,0
1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 10 <sup>-2</sup> M Na.sitrat	0,25	-480	-	0±10	-	554	330±10	1600	300±10	6,8
1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 10 <sup>-1</sup> M Na.sitrat	0,5	-480	-	60±10	-	472	360±10	1600	290±40	21,1
1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,46M Na.sitrat	2,8	-600	-	350±10	-	368	530±10	1350	235±35	39,0
1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M Na.sitrat	3,2	-615	-	300	-	352	430	1350	115	41,1
1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,0 M sodyum sitrat	4,5	-640	-150	100±50	100	242	260±10	1250	0	59,5
1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,5 M Na.sitrat	4,8	-650	-200	-30	50	102	0±50	1200	-75±25	82,9

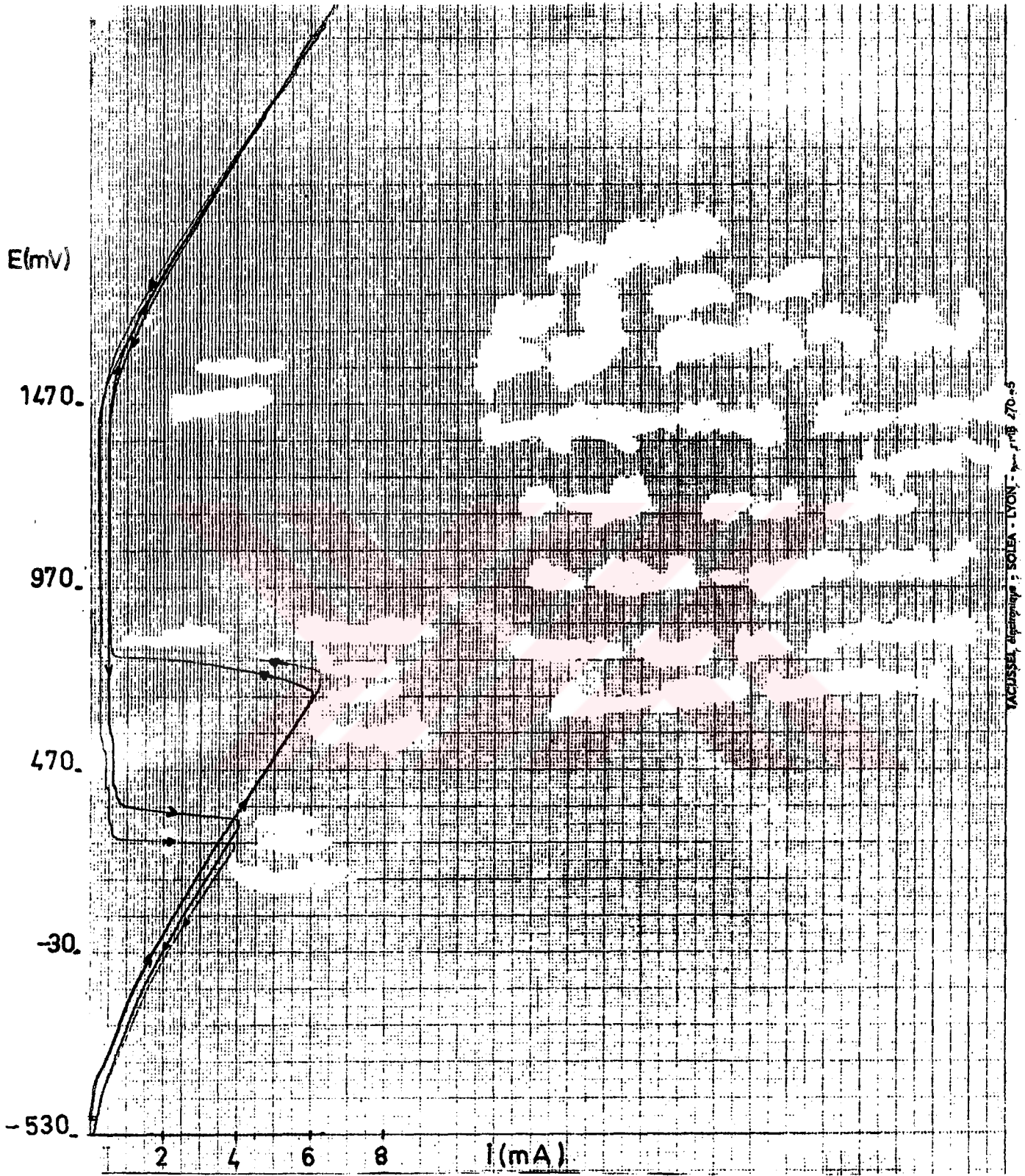
% 15 lik sitrik asit çözeltisinin öz iletkenliği oldukça küçüktür, (çizelge 3 ve 4). Pasifleşme potansiyeli de oldukça orta potansiyelere kaymaktadır (Şekil.17). Korozyon karakteristikleri de çizelge 7 de verilmiştir.

% 15 lik sitrik asit ortamında  $\beta$ -log  $i$  eğrileride çizildi. Bunlardan bir örnek Şekil.16 c'de gösterilmiştir. Bu ortamda da bir akım maksimumu bulunduğundan tek Tafel bölgesi söz konusudur.

### III.1.6. SODYUM SİTRAT ORTAMINDA :

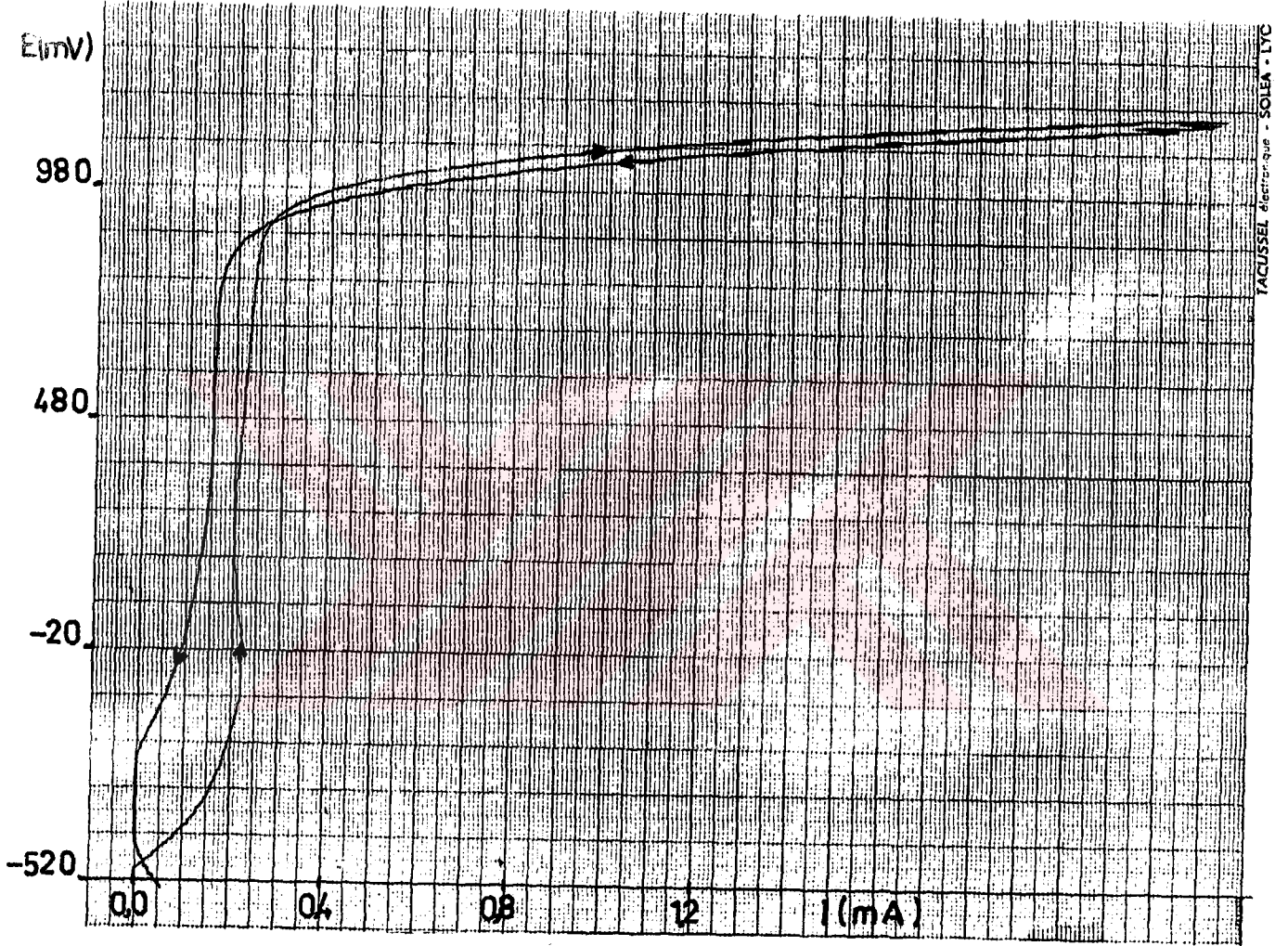
Akım-potansiyel eğrileri  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$  ve 0,46 M sodyum sitrat ortamlarında azot atmosferinde ve bazı ortamlarda ise havaya açık sistemde elde edildi. Değişik konsantrasyondaki sodyum sitrat ortamlarının pH'si yaklaşık 7,3 - 7,5 arasındadır, yani hafif bazlıdır.  $10^{-3}$  ve  $10^{-2}$ M sodyum sitrat ortamlarında karakteristik pasiflik eğrileri elde edilemedi. Azot atmosferinde pasifleşme oldukça yüksek potansiyelerde olmaktadır.  $10^{-3}$ M sodyum sitrat ortamında  $\sim 2,2$  V'ta,  $10^{-2}$ M sodyum sitratte ise bu değer  $\sim 50$  mV'tur, (genellikle geçen akımlar küçük). 0,1 ve 0,46 M sodyum sitratte ise pasifleşme potansiyeli -400 mV dolayına inmektedir. 0,1 ve 0,46 M sodyum sitratte maksimum akım potansiyeli -500 mV dolayındadır.  $10^{-3}$ M sodyum sitrat konsantrasyonu dışında, azot atmosferinde yapılan deneylerde pasiflik bozulma potansiyeli 1000 mV dolayındadır.

$10^{-3}$ M sodyum sitrat ortama dışında, diğer konsantrasyondaki ortamlarda, havaya açık sistemde korozyon potansiyelleri pasif bölgeye düşmekte (-0,5 V dolayında) ve anodik polarizasyon sırasında tamamen pasif kalmaktadır, (Şekil.18).



Şekil 17: % 15 lik sitrik asit ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60$  mV/dk,  $E_{cor} = -530$  mV,  $S = 0,29$  cm<sup>2</sup>.





Şekil 18: Havalı 0,1 M sodyum sitrat ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60$  mV/dk,  $E_{\text{cor}} = -520$  mV,  $S = 1,0$  cm<sup>2</sup>.



Bu koşullarda belirlenen pasiflik bozunma potansiyeli yine 1000 V dolayındadır.

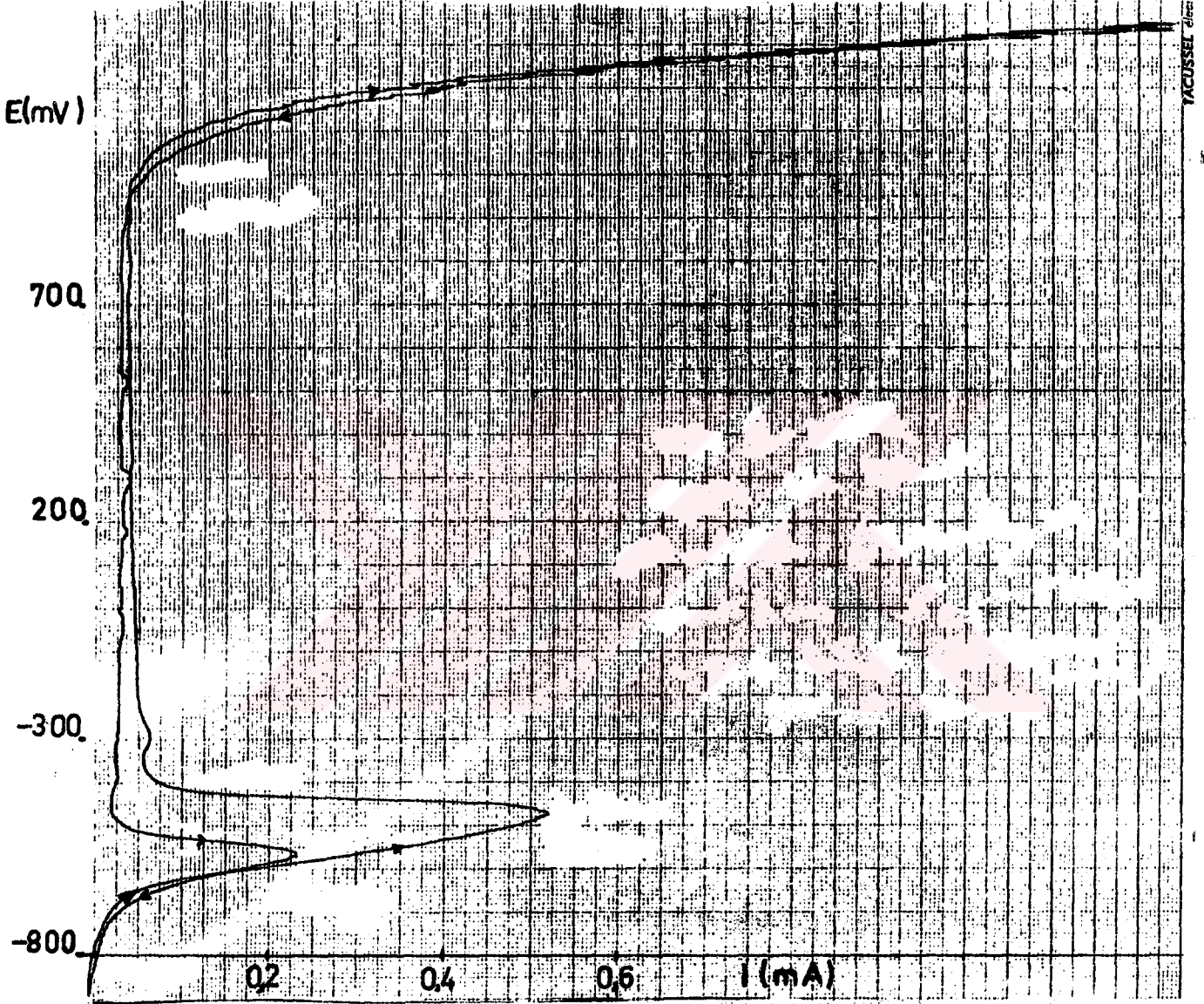
0,1 M sodyum sitrat ortamında 60 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla azot atmosferinde elde edilmiş olan akım-potansiyel eğrisi Şekil.19'de verilmiştir. 0,46 M sodyum sitrat ortama ile 0,1 M sodyum sitrat ortamının aynı sonuçları vermesi nedeniyle, 0,1 M sodyum sitrat ortama temel alınmıştır.

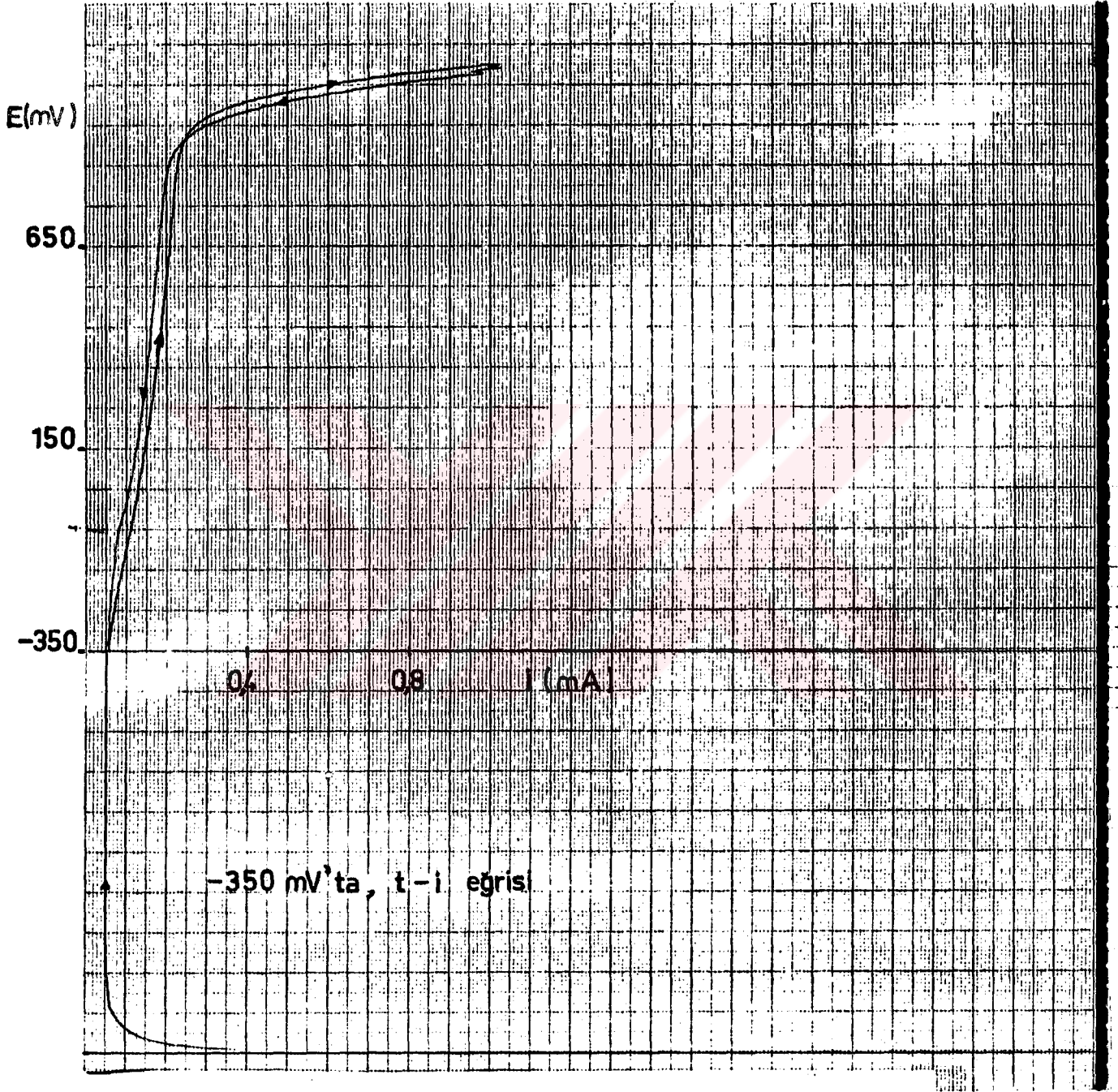
0,1 M sodyum sitrat ortamındaki korozyon karakteristiklerini daha duyarlı olarak belirlemek ve değişik ön işlemlerin etkisini gözlemek amacıyla çeşitli ön işlem uygulanarak akım-potansiyel eğrileri elde edildi. Bunlar da -350 veya -200 mV'ta 15 dk elektrot tutulup pasifleştirdikten sonra akımı kesmeksiz bu potansiyelden başlayarak polarizasyonla akım-potansiyel eğrisi elde ve 500 mV'ta 15 dk tutup, sonra akımı kesip elektrodun oldığı potansiyelden başlayarak akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

-350 mV'ta 15 dk tuttuktan sonra, doğrudan polarizasyonla elde edilen akım-potansiyel eğrisi Şekil.20 de verilmiştir. Burada da havala ortamdaki eğriler gibi akım maksimumu yoktur, çünkü polarizasyona pasif bölgeden başlanmıştır. Bu koşullarda belirlenen veriler çizelge 9'da gösterilmiştir. Bu çizelgede potansiyel değiştirme hızı belirtilmeyen koşullarda hız 60 mV/dk dir.

Bu ortamlarda  $10^{-3}$  ve  $10^{-2}$ M sodyum sitratla yapılan deneyler katot bölmesi cam filtreyle ayrılmış hücreyle, diğerleri ise katot bölmesi ayrılmış olan hücreyle yapıldı.

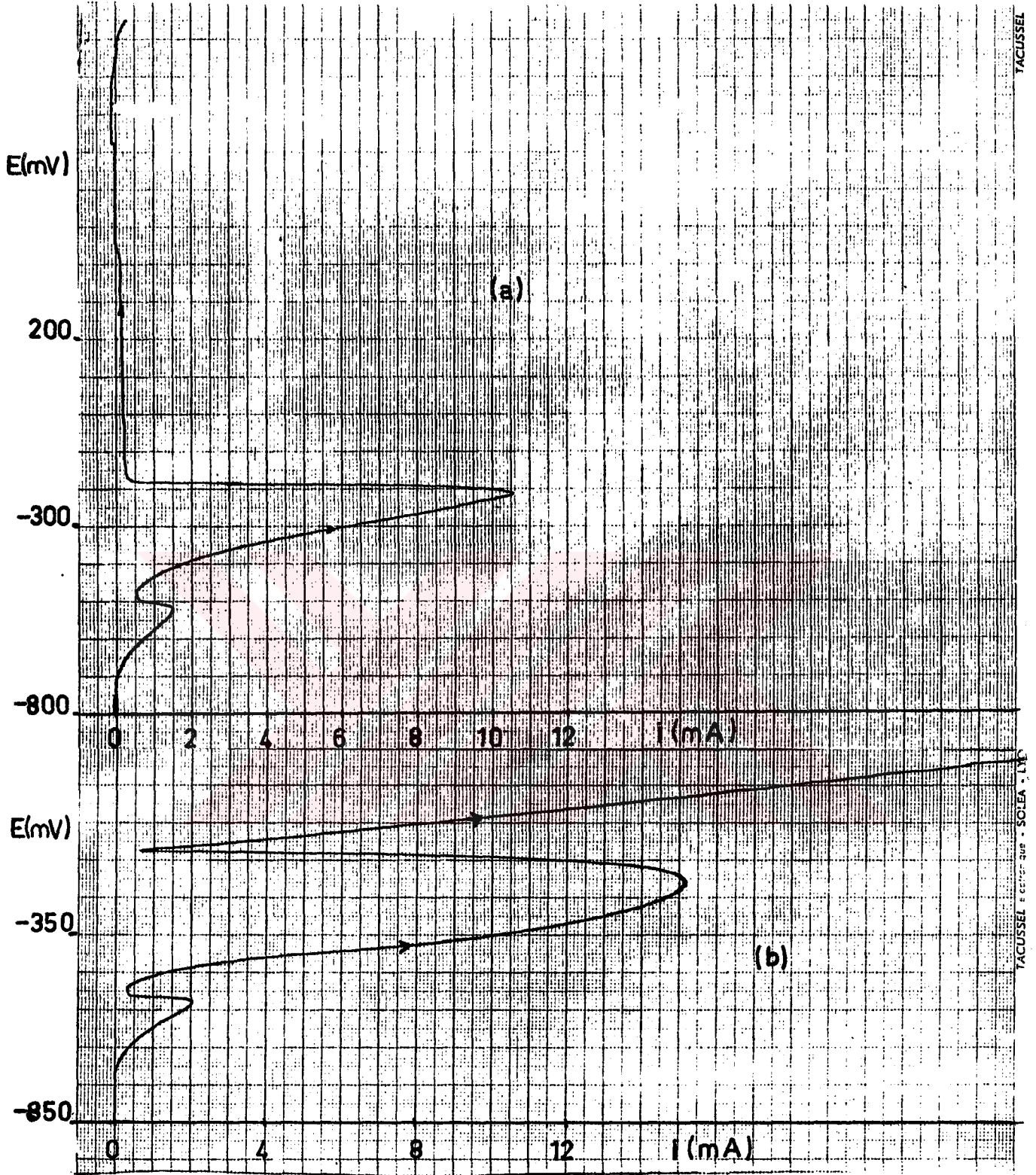
0,1 M sodyum sitrat ortamında çeşitli potansiyel değiştirme hızlarında akım-potansiyel eğrileri elde edildi : 60 mV/dk, 15 mV/dk ve 1,5 mV/dk. Şekil 19'da verilen eğri 60 mV/dk hızla, Şekil.21 a' da verilen eğri ise 1,5 mV/dk hızla elde edilmiştir. Şimdiye kadar verilen eğrilerde hız 60 mV/dk idi.





Şekil 20: -350 mV'ta 15 dk tutup, doğrudan polarizasyonla 0,1 M sodyum sitrat ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60$  mV/dk,  $S = 1,0$  cm<sup>2</sup>.





Şekil 21: a) 0,1 M sodyum sitrat ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 1,5$  mV/dk,  $E_{cor} = -800$  mV,  $S = 1,0$  cm<sup>2</sup>. b) 0,1 M sodyum sitrat +  $10^{-2}$  M NaCl ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 1,5$  mV/dk,  $E_{cor} = -850$  mV,  $S = 1,0$  cm<sup>2</sup>.

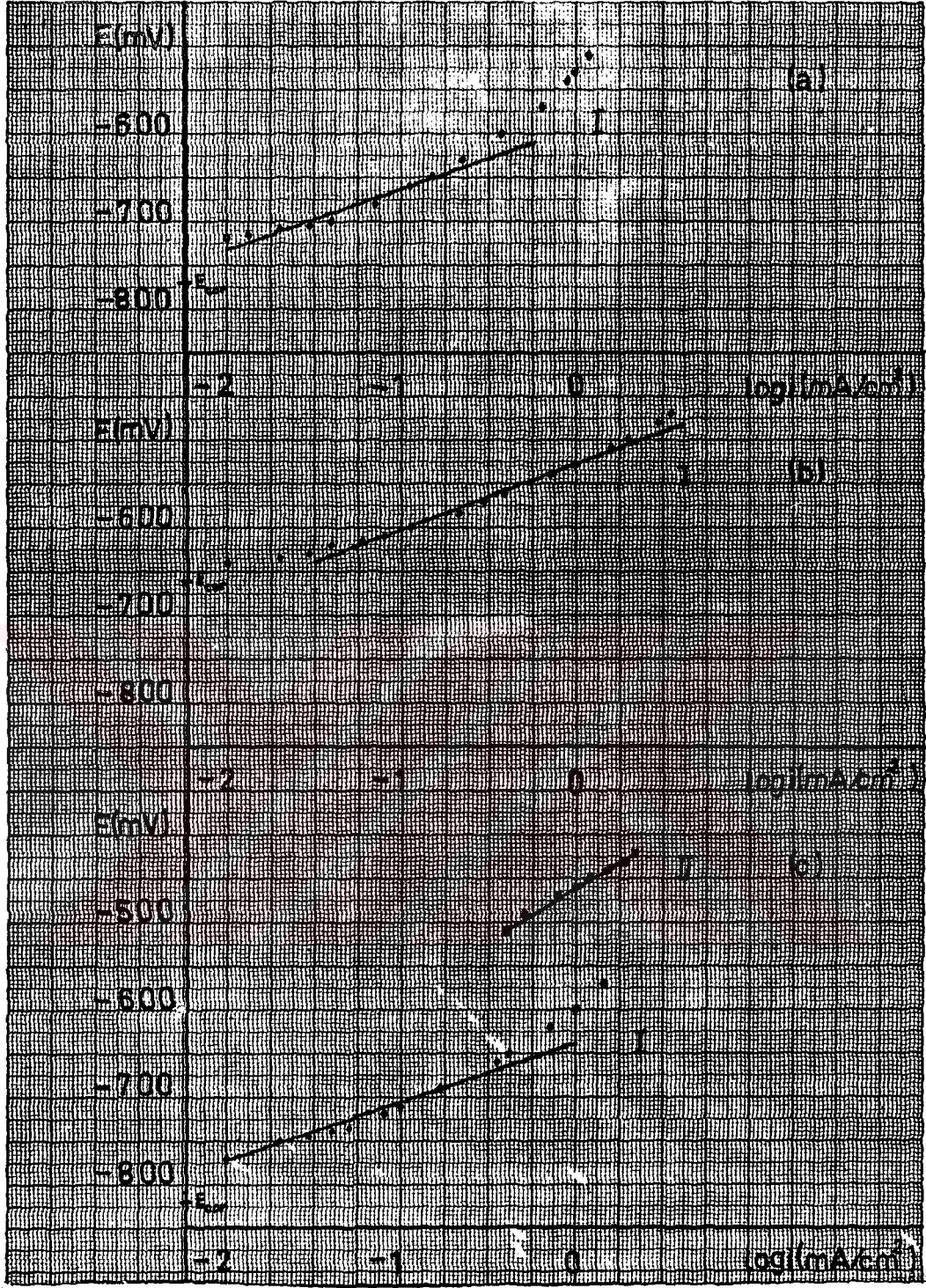


Çizelge 9 : 0,1 M sodyum nitrat ortamında, değişik koşullarda elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen karakteristikler.

Ön işlem	$E_{cor}$ (mV)	$E_{max}^I$ (mV)	$E_{pas}$ (mV)	$E_{T.pas}$ GİÖ. (mV)	$E_{T.pas}$ Dön. (mV)
$E_{cor}$ 'dan itibaren, 60 mV/dk	-790 $\pm$ 20	-480 $\pm$ 10	-400 $\pm$ 20	1010	970
$E_{cor}$ 'dan itibaren, 15 mV/dk	-770	-480	-420	1020	990
$E_{cor}$ 'dan itibaren, 1,5 mV/dk	-800	-520	-480	1000	-
-350 mV'ta 15 dk tutup	-	-	-	1000	970
-200 mV'ta 15 dk tutup	-	-	-	1020	970
500 mV'ta 15 dk tutup, akım kesildikten sonra, $E_{cor}$ 'dan itibaren	-160	-	-	1010	980
Havali ortamda	-490 $\pm$ 20	-	-	1000	960

Her iki hızla elde edilen eğrilerden -0,5 V dolayında,  $E_{max}^I$  \* I. pik akımı veya I. akım maksimumu,  $i_{max}^I$  \* görülmektedir. 60 mV/dk hızla elde edilen eğride yaklaşık -0,25 V dolayında,  $E_{max}^{II}$  \* küçük bir II. pik akımı veya II. akım maksimumu  $i_{max}^{II}$  \* belirlemektedir, (Şekil.19). Bu sonuncu akım maksimumunun pasiflik piki olup olmadığını araştırmak üzere daha yavaş hızla (1,5 mV/dk) akım-potansiyel eğrisi elde edildi, (Şekil.21.a). Bu eğride -0,2 V dolayındaki akım maksimumunun büyüyerek 10,5 mA/cm<sup>2</sup> ye ulaştığı görülmektedir, ( $i_{max}^{II}$ ).

0,1 M sodyum nitrat ortamında  $\beta$ -log i eğrileri de çizildi. Bunlardan bir örnek Şekil.22 a'da gösterilmiştir. Bu eğrilerden belirlenen anodik Tafel eğimleri ise çizelge 5'de verilmektedir.



Şekil 22: a) 0,1 M sodyum sitrat ( $v = 60 \text{ mV/dk}$ ), b) 1 M NaCl ( $v = 60 \text{ mV/dk}$ ), c) 0,1 M sodyum sitrat +  $10^{-2}$  M NaCl ortamında ( $v = 1,5 \text{ mV/dk}$ ) çizilen  $E$ - $\log i$  eğrisi.



Düşük potansiyel tarafa hızı kullanıldığında iki akım maksimumu (Şekil.21 a) gözlemlendiğinden iki Tafel bölgesi bulunmaktadır.

0,1 M sodyum sitrat ortamında elektrot yüzeyinde çukur korozyonu gözlemlenmedi. Bu durum gözlemlerden başka, çekilen fotoğraflarla da kanıtlandı (F.2). Potansiyelin pasiflik bozunma potansiyelini aşması halinde yüzey homojen olarak aşınmaktadır. Bu ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrilerindeki akım maksimumları  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içeren ortamlara oranla çok küçüktür.

### III.1.7. SODYUM SİTRAT + SODYUM KLORÜR ORTAMLARINDA :

15 No 3 çeliğinin çukur oluşma karakteristikleri çeşitli sitrat ve klorür ortamlarında değişik potansiyel değiştirme hızı ve ön işlemleri ile akım-potansiyel eğrileri elde edilerek belirlendi.

Halofen iyonları, özellikle klorür çukur korozyonu için önemlidir. İleri sürülen çukur oluşma mekanizmalarına göre<sup>39,47,48</sup> çukur oluşabilmesi için aktif anyonların metal yüzeyine taşınması gerekir. Aktif anyonlarla birlikte, inhibitör olarak etkiyen maddeler de yüzeyde adsorplanır<sup>14,22,23,24</sup>. Bunların basıl adsorpsiyonuna göre çukur oluşur veya oluşmaz.

Sodyum sitrat + sodyum klorür ortamında yapılan deneyleri üç bölümde toplayabiliriz. Birinci bölümde ön işlem uygulanmadan korozyon potansiyelinden başlayıp polarizleyerek yapılan deneylerdir. İkinci bölümde belli bir potansiyelden belirli bir süre tutularak yapılan deneyler (-350 mV ve -200 mV'ta 15 dk). Üçüncü bölümde ise sabit potansiyelde, akımın zamanla değişiminin gözlemlendiği deneyler-

dir. Bu çeşitli yöntemler, belirlenen sonuçların değişik yöntem ve ön işlemlerle doğruluğunu pekiştirmek amacı için uygulandı. Tüm bu deneyler oda sıcaklığında ve azot atmosferinde Teflon karıştırıcılarla karıştırılan çözeltilerde yapıldı.

**III.1.7.1. Ön işlem uygulanmayan koşullarda yapılan deneyler :**

Bu deneyler yapılırken bölüm II.6 da belirtildiği biçimde hazırlanan çözeltilere elektrot daldırılıp, katodikör üzerinden geçirilen azot gazıyla yarım saat süreyle karıştırılıp, çözünmüş bulunan oksijenden karterıldı. Daha sonra korozyon potansiyelinden başlayarak anodik olarak polarizlenip akım-potansiyel eğrileri elde edildi. Bu deneyler de iki ayrı potansiyel değiştirme hızı uygulandı : 60 mV/dk ve 1,5 mV/dk.

**III.1.7.1.1. 0,1 M sodyum sitrat + xM NaCl ortamlarında 60 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla elde edilen eğriler :**

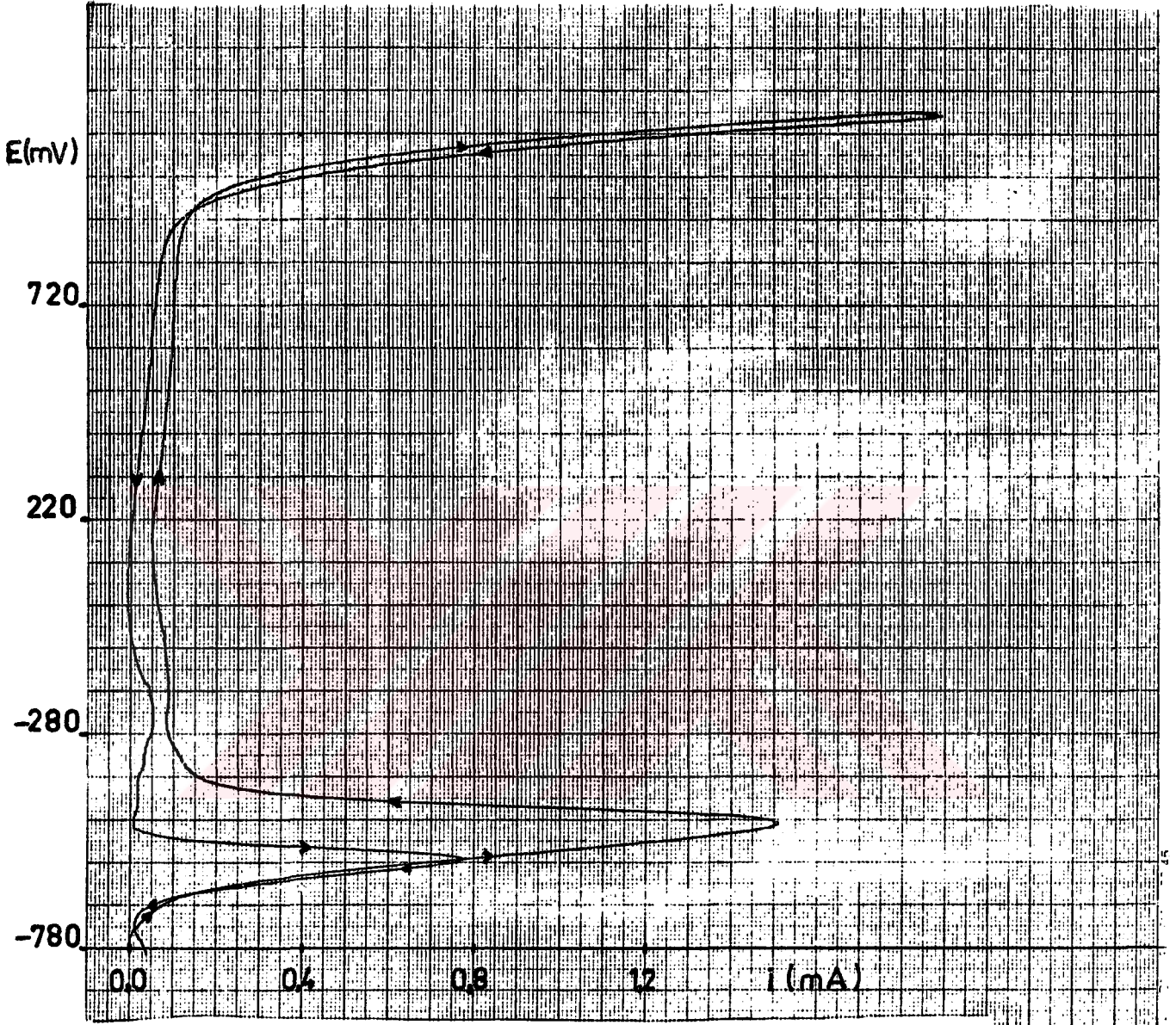
0,1 M sodyum sitrat çözeltilerine  $10^{-4}$ -5,0 M arasında değişen miktarlarda sodyum klorür ekleyerek elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden bazı örnekler Şekil.23,24 ve 25 de verilmiştir.

Çukur korozyonunda önemli olan karakteristik değerler, bölüm I.6 da belirtildiği üzere, çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyelleridir. Sazı edilen ortamlarda bu potansiyeller ve diğer karakteristik değerler belirlenerek çizelge 10'da verilmiştir.

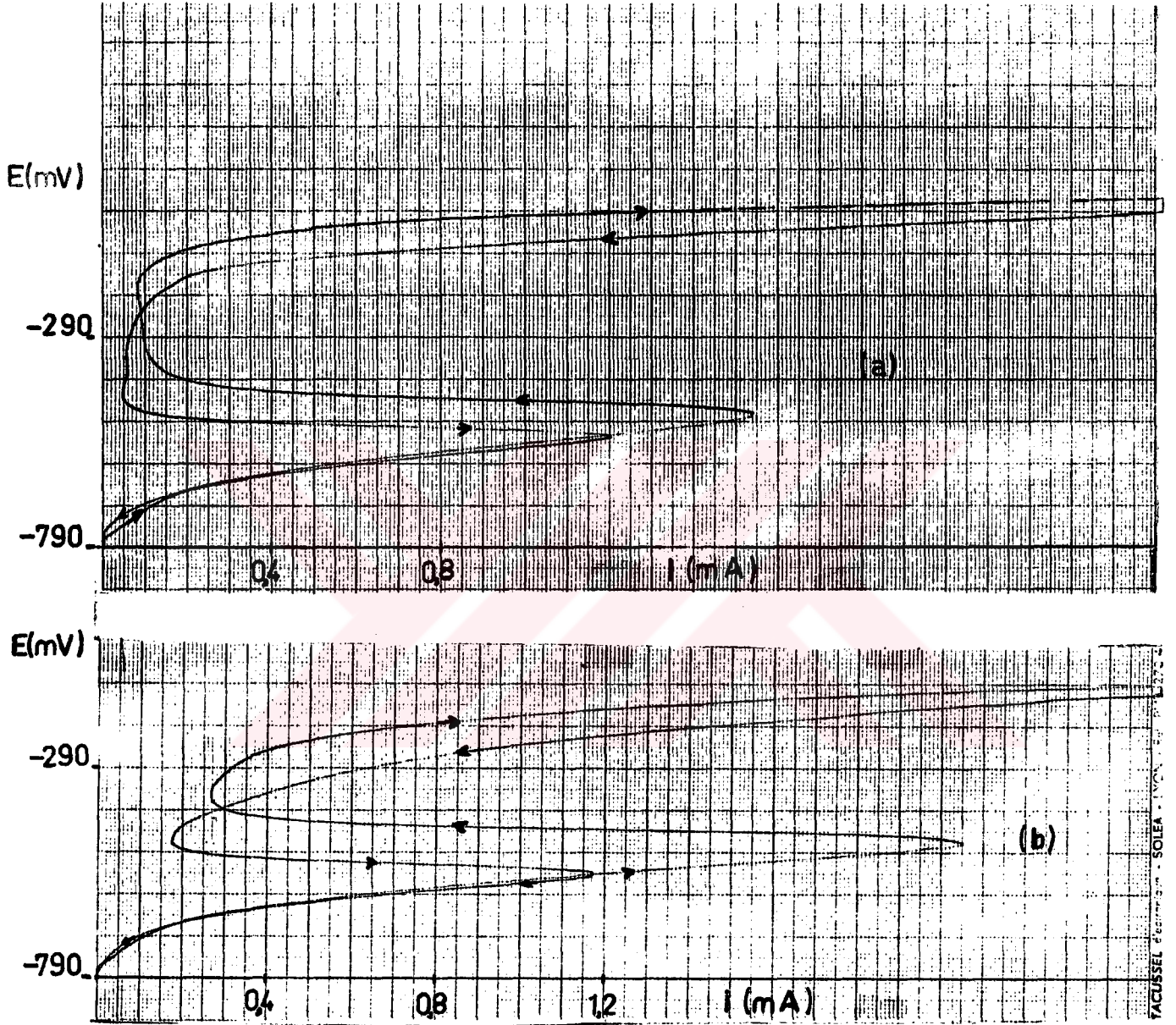
Bu çizelgede, ikinci sütunda verilen korozyon potansiyelleri  $E_{kor}$ , yarım saatlik azot gazı geçirilişinden sonra, elektrodun standart kalemel elektroduna karşı ölçülen potansiyelleridir.

Üçüncü sütunda gösterilen pasifleşme potansiyelleri,  $E_{pas}$  klorür konsantrasyonundan etkilenmemekte, -400 ile -420 mV arasında değişmektedir.

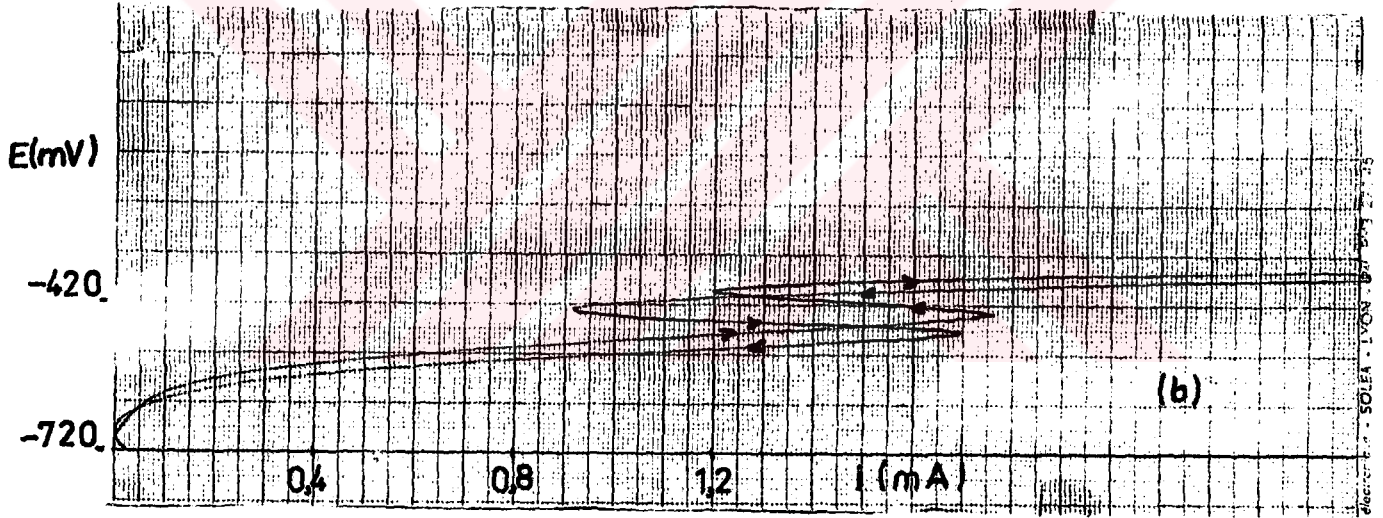
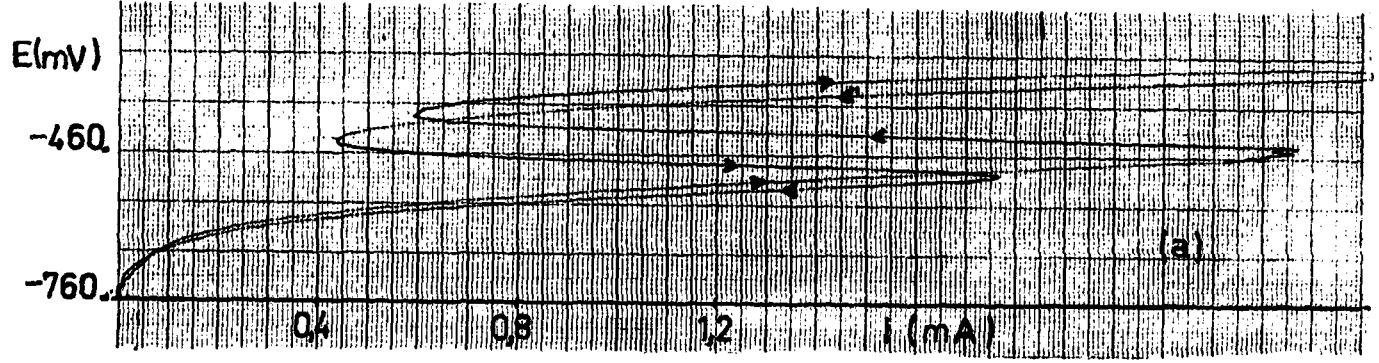




Şekil 23: 0,1 M sodyum sitrat +  $10^{-4}$  M NaCl ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60$  mV/dk,  $E_{cor} = -780$  mV,  $S = 1,0$  cm<sup>2</sup>.



Şekil 24: a) 0,1 M sodyum sitrat +  $10^{-2}$  M NaCl ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60$  mV/dk,  $E_{cor} = -790$  mV,  $S = 1,0$  cm<sup>2</sup>.  
b) 0,1 M sodyum sitrat + 1,0 M NaCl ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60$  mV/dk,  $E_{cor} = -790$  mV,  $S = 1,0$  cm<sup>2</sup>.



Şekil 25: a) 0,1 M sodyum sitrat + 1,0 M NaCl ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60$  mV/dk,  $E_{cor} = -760$  mV,  $S = 1,0$  cm<sup>2</sup>. b) 0,1 M sodyum sitrat + 5,0 M NaCl ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60$  mV/dk,  $E_{cor} = -720$  mV,  $S = 1,0$  cm<sup>2</sup>.



Bu değerler gidig eğrilerinde azalanan pik akımlarının ekstrapolasyonundan elde edilmiştir.

Çizelge 10 : 0,1 M sodyum sitrat + xM NaCl ortamlarında ün iglem uygulanmamış elektrotlarla elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde belirlenen karakteristik veriler.

Klorür kons. (M)	$E_{cor}$ (mV)	$E_{pas}$ (mV)	$E_{ç.o}$ (mV)	$E_{k.ç.o}$ (mV)
$10^{-4}$	-790	-410	1010	980
$10^{-4}$	-780	-400	1010	980
$5 \cdot 10^{-4}$	-780	-410	780	-160
$5 \cdot 10^{-4}$	-790	-420	460	-170
$10^{-3}$	-790	-410	440	-130
$10^{-3}$	-790	-420	480	-120
$10^{-2}$	-790	-420	-40	-160
$10^{-2}$	-790	-410	-30	-120
$10^{-1}$	-790	-420	-220	-300
$10^{-1}$	-790	-420	-200	-320
0,5	-780	-420	-290	-360
0,5	-780	-420	-300	-350
1,0	-740	-410	-260	-340
1,0	-770	-410	-300	-330
5,0	-720	-400	-380	-410
5,0	-725	-800	-380	-410

Çizelge 10'da, dördüncü sütunda verilen çukur oluşma potansiyelleri,  $E_{ç.o}$  klorür konsantrasyonu artırıldıkça 780 mV'tan -380 mV'ta kadar düşmektedir. Çizelgenin son sütununda geri dönüş eğrilerinde belirlenen kritik çukur oluşma potansiyellerini göstermektedir. Görüleceği gibi bu değerler -160 mV'tan -410 mV'ta kadar değişmektedir.

$10^{-4}$  M sodyum klorür içeren ortamlardaki 980 mV değeri alınmamıştır, çünkü bu değer pasiflik bozunma potansiyeline düşmektedir. Çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyelleri de, pasifleşme potansiyellerinin de olduğu gibi ekatropolasyonla belirlenmiştir.

Belirlenen çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyelleri  $\log (Cl^-)$  na karşı grafiye alındığında Şekil.26 a, 27 a ve 28 a da gösterilen değişimler bulunur. Çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyellerinin klorür konsantrasyonunun logaritmasıyla değişimi bir doğru vermektedir. Bu doğruların denklemleri bölüm I.5 de belirtildiği üzere,  $E_{ç.o} = a + b \log (Cl^-)$  ve  $E_{k.ç.o} = a+b \log(Cl^-)$  biçiminde verilmektedir.

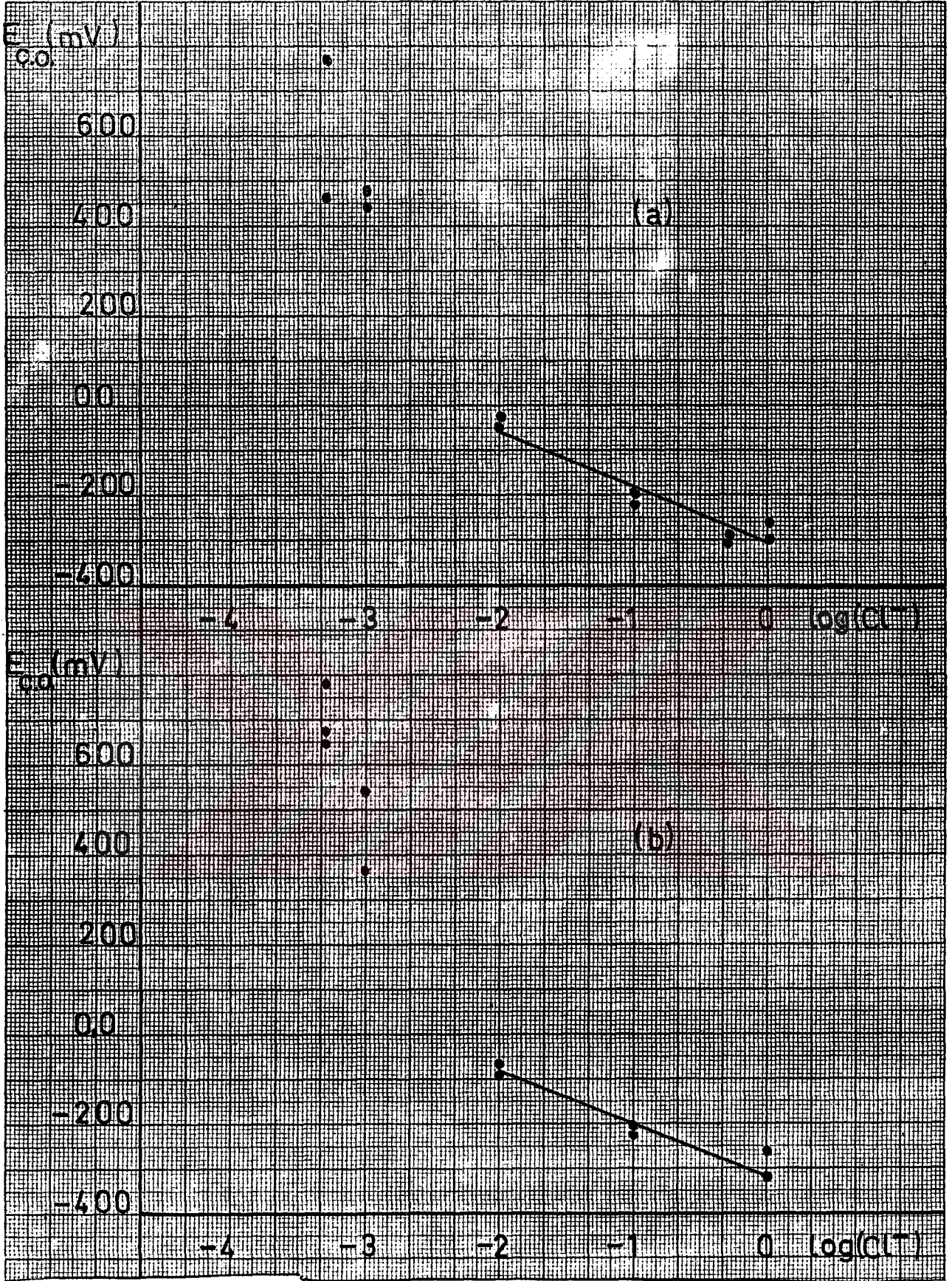
0,1 M sodyum sitrat + xM NaCl içinde akım-potansiyel eğrilerinden yararlanarak  $\beta$ -log i eğrileri çizilmiştir. Bu eğrilerden belirlenen anodik Tafel eğimleri çizelge 5'de verilmiştir. Bu koşullarda elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde bir akım maksimumu bulunmadığından, tek Tafel bölgesi söz konusudur.

Bu ortamların bazılarında bir süre bekletilen elektrotların yüzey görünümlerinin fotoğrafları çekildi (F.15-16). Fotoğraflardan görüleceği üzere bu süre içerisinde görülebilen bir değişim yoktur.

III.1.7.1.2. 0,1 M sodyum sitrat + xM NaCl ortamında 1,5 mV/dk hızla yapılan deneyler :

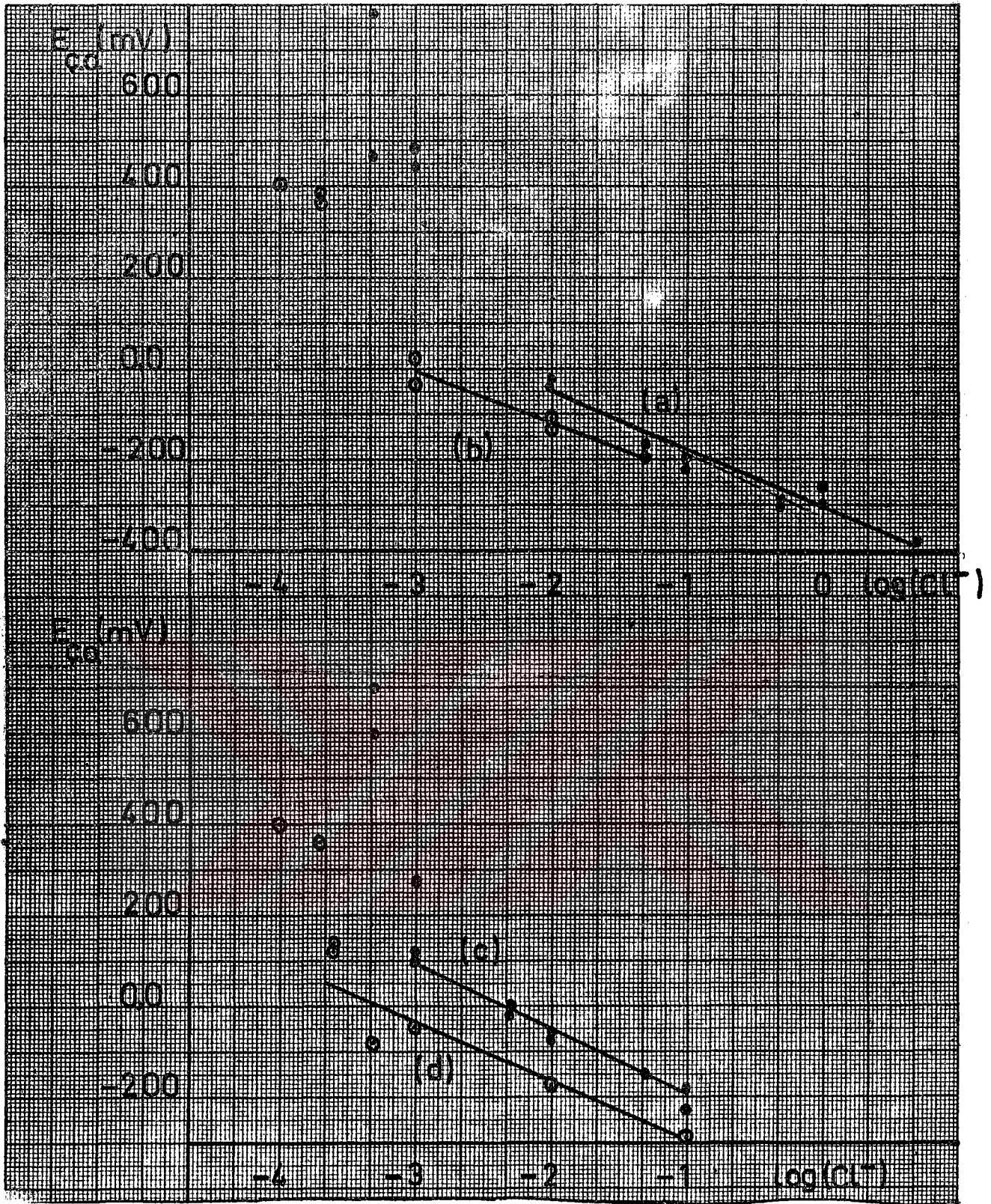
Deha önce bölüm I.11 de belirtildiği üzere, belirlenen korozyon karakteristiklerine potansiyel değiştirme hızının etkisi büyüktür. Bu nedenle, potansiyel değiştirme hızının çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyellerine etkisini saptamak için 1,5 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla da akım-potansiyel eğrileri elde edildi.





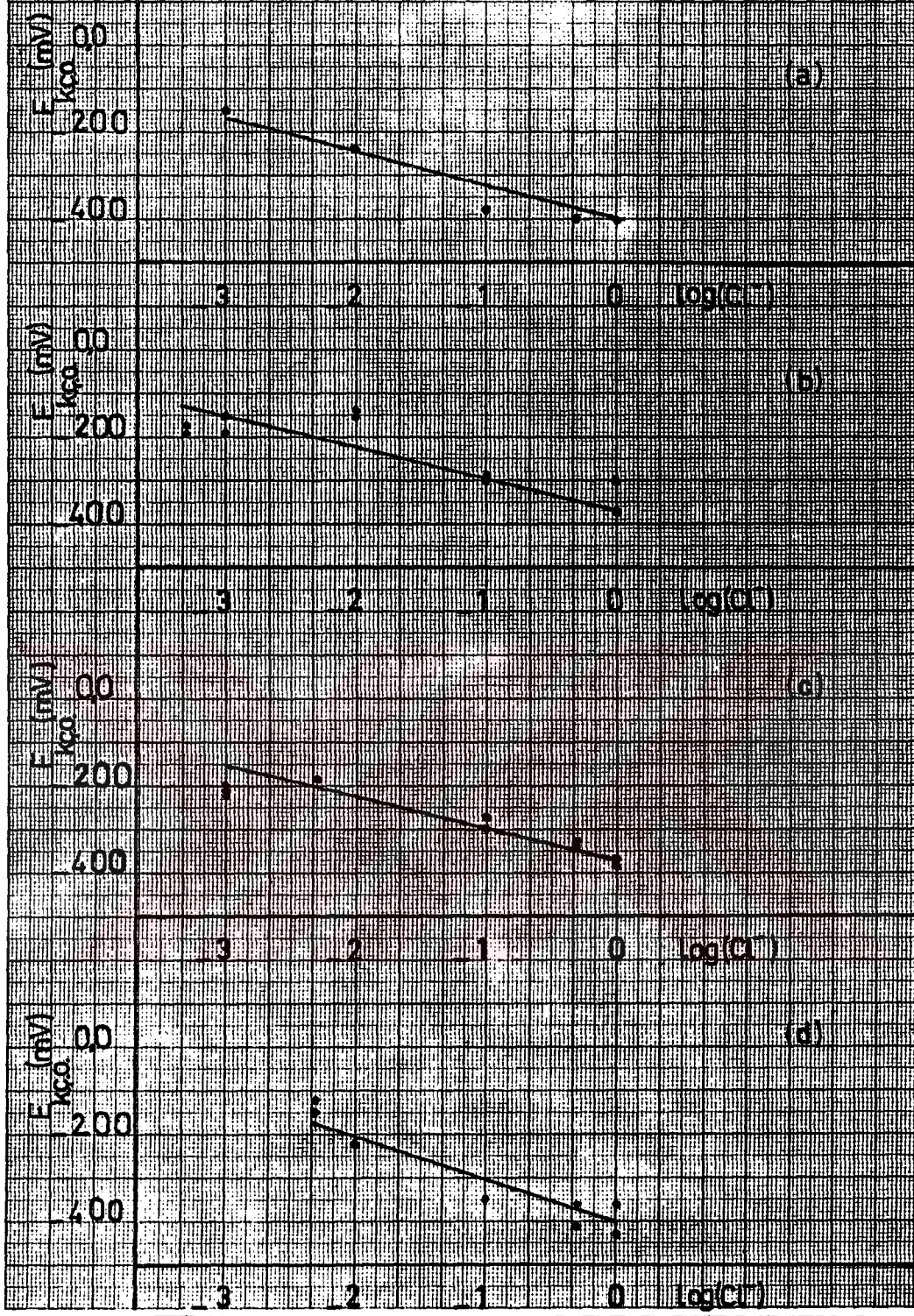
Şekil 26: a) 0,1 M sodyum sitrat + x M NaCl, b) 0,2 M sodyum sitrat + x M NaCl ortamında belirlenen çukur oluşma potansiyelinin klorür konsantrasyonunun logaritmasıyla değişimi.





Şekil 27: a) 0,1 M sodyum sitrat +x M NaCl ortamında 60 mV/dk hızla belirlenen, b) 1,5 mV/dk hızla belirlenen çukur oluşma potansiyellerinin klorür konsantrasyonunun logaritmasıyla değişimi. c) 0,1 M sodyum sitrat + x M NaCl ortamında elektrodu -350 mV ta 15 dk tutarak 60 mV/dk hızla belirlenen, d) 1,5 mV/dk hızla belirlenen çukur oluşma potansiyellerinin klorür konsantrasyonunun logaritmasıyla değişimi.





Şekil 28: a) 0,1 M sodyum sitrat + x M NaCl, b) 0,2 M sodyum sitrat + x M NaCl, c) 0,3 M sodyum sitrat + x M NaCl, d) 0,5 M sodyum sitrat + x M NaCl ortamında 60 mV/dk hızla belirlenen kritik çukur oluşma potansiyellerinin klorür konsantrasyonunun logaritmasıyla değişimi.

Bu koşullarda yapılan deneylerde elektroda herhangi bir ön işlem uygulanmadı. Elde edilen eğrilerden iki örnek Şekil.21 de verilmiştir. Şekil.21 a ve b 0,1 M sodyum sitrat ve 0,1 M sodyum sitrat +  $10^{-2}$  M NaCl ortamında elde edilmiştir.

0,1 M sodyum sitrat + xM NaCl ortamlarında 1,5 mV/dk hızla belirlenen çukur oluşma potansiyelleri çizelge 11'de verilmiştir. Ayrıca klorür konsantrasyonunun logaritmasına karşı çukur oluşma potansiyelleri grafiğe alınırca Şekil.27 b de gösterilen değişim elde edilir. Bu şeklin incelenmesinden görüleceği üzere, bu hızla belirlenen çukur oluşma potansiyeli bağıntıları, 60 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla belirlenen bağıntılara paralellik göstermektedir. (Şekil.26 a ve 27. a).

Çizelge 11 : 0,1 M sodyum sitrat + xM NaCl ortamlarında 1,5 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde belirlenen çukur oluşma potansiyelleri.

Klorür konsantrasyonu (M)	$E_{c+0}$ (mV)
$10^{-4}$	400
$2 \cdot 10^{-4}$	360 ; 330
$2,5 \cdot 10^{-4}$	200
$10^{-3}$	20 ; -40
$10^{-2}$	-120 ; -130
$5 \cdot 10^{-2}$	-180 ; -190 ; -200

Çalışma koşullarımızda en yavaş bu potansiyel değiştirme hızı ile çalışabildiğimiz en sağlıklı sonuçlar potansiyostatik yöntemle elde edilirse de bu yöntem çok uzun zaman alır<sup>22</sup>.



Bu potansiyel değiştirme hızının yeterli olduğu, daha sonra anla-  
tacağız, sabit potansiyelden akım-zaman eğrileriyle belirlenen  
sonuçlarla uygunlukta olmasıyla da gösterilecektir.

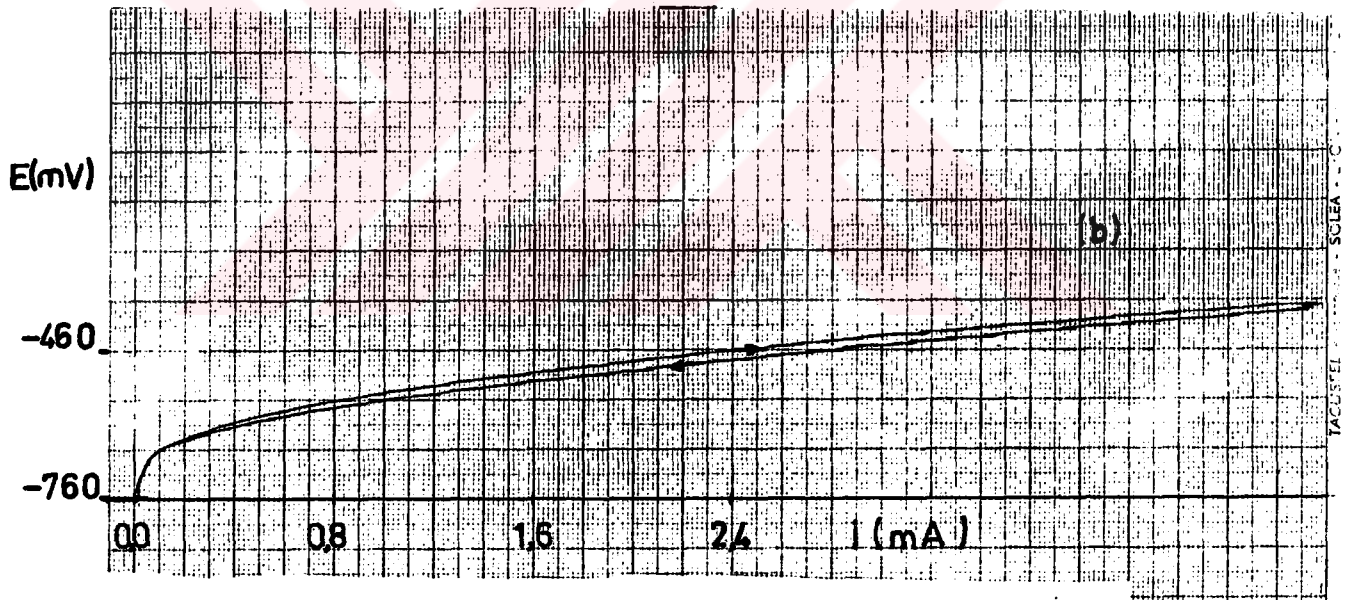
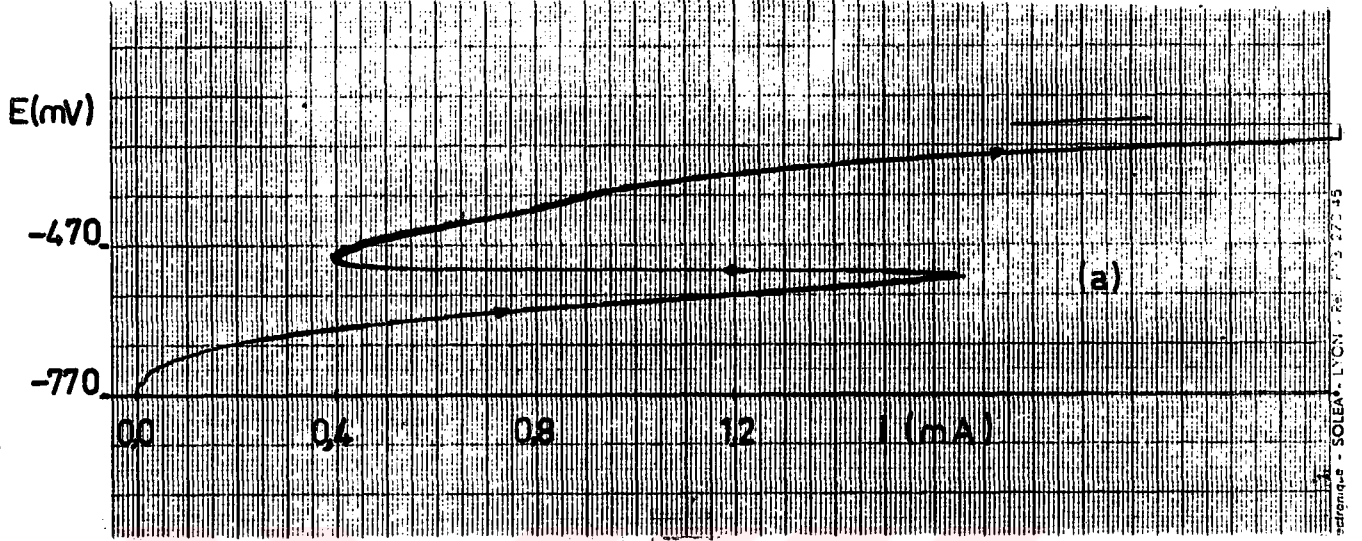
Bu potansiyel değişim hızıyla, ancak ęukur oluğma potansi-  
yelleri belirlenebildi. Deneyin çok uzun süre alması nedeniyle  
gri dnğ eğrileri elde edilemedi. Belirlenen ęukur oluğma po-  
tansiyelleri, klorür konsantrasyonu  $10^{-4}$  M'dan  $5 \cdot 10^{-2}$  M'ya değişme-  
siyle 400 mV'tan -200 mV'ta kadar düşmektedir. Klorür konsantras-  
yonu arttıke (0,1 M NaCl) yanlış I. akım maksimumu belirlemek,  
II. akım maksimumuyla ilgili akım artığı, maksimum oluğturulmak-  
zın süreklilik kazanmaktadır (şekil.29 a). Seyreltik klorür ie -  
ren ( $10^{-4} + 5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl) 0,1 M sodyum sitrat ortamlarında saf sod-  
yum sitrat ortamında olduğu gibi (bölüm III.1.7.1.1) I. akım mak-  
simumu ve II. akım maksimumu da belirlemektedir (şekil.21 b).

eğitli ortamlarda, bu hızla yapılan deneylerden sonra elekti-  
rot yüzeylerinin fotoğrafları çekildi (ř.6-11).

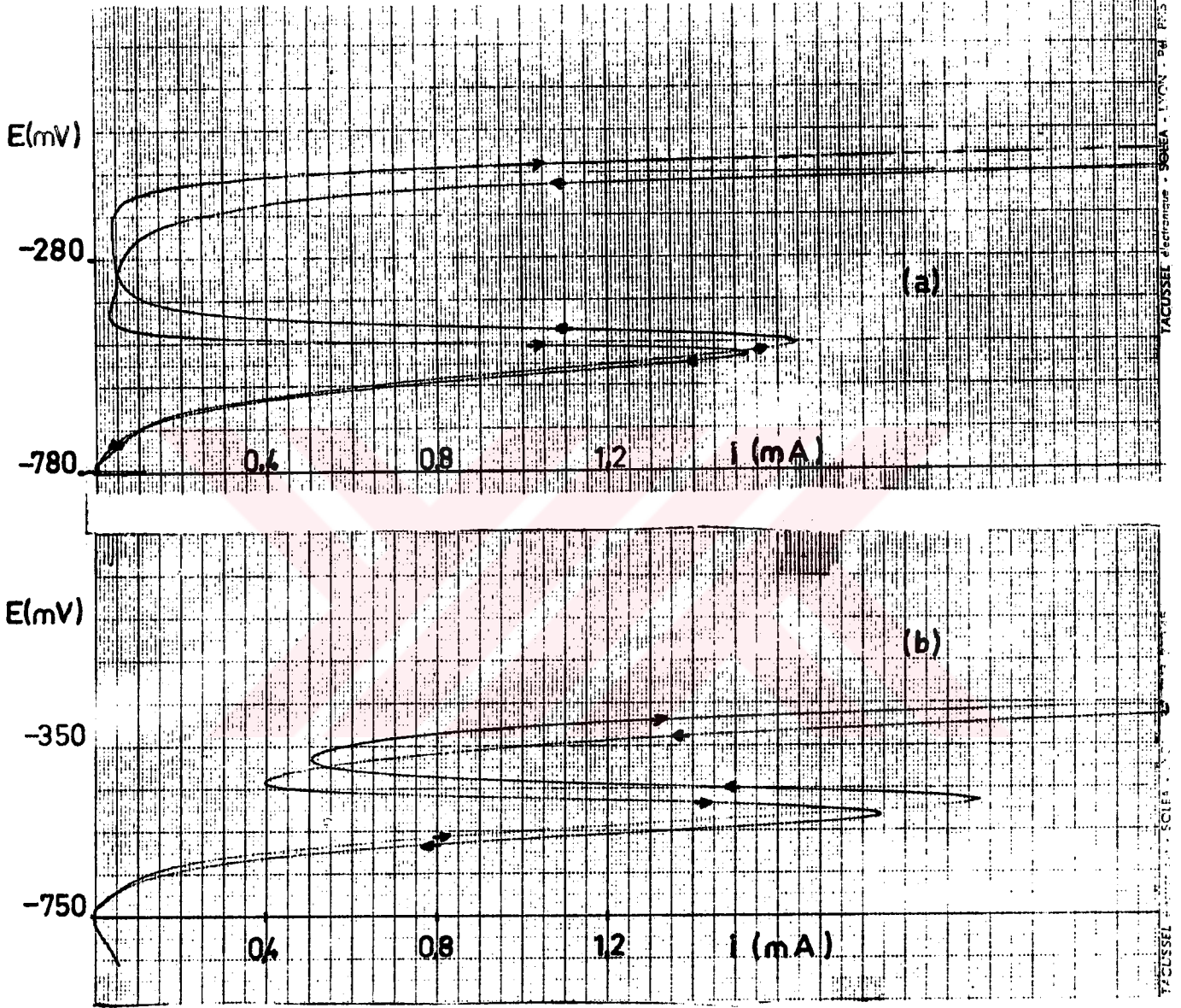
Bu koğullarda elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden yarar-  
lanarak,  $E - \log i$  eğrileri çizildi. Bunlardan bir örnek şekil.22 c  
de gösterilmiştir. Bu tip eğrilerden belirlenen Tafel eğimleri i-  
zelge 5 de verilmiştir. İki akım maksimumu bulunduğundan iki Tafel  
bölgesi söz komşudur.

### III.1.7.2. 0,2 M Sodyum sitrat + xM NaCl ortamlarında :

Değişen sitrat miktarına bağlı olarak, kritik ęukur oluğma,  
ęukur oluğma ve diğer karakteristik potansiyellerin nasıl değişti-  
ęini grnek amacıyla, eğitli sitrat konsantrasyonlarında akım-po-  
tansiyel eğrileri elde edildi. Bu ortamlarda elde edilen eğrilerden  
Örnekler şekil.30 da verilmiştir.



Şekil 29: a) 0,1 M sodyum sitrat + x 0,1 M NaCl ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60 \text{ mV/dk}$ ,  $E_{\text{cor}} = -780 \text{ mV}$ ,  $S = 1,0 \text{ cm}^2$   
 b) 0,01 M sodyum sitrat + 1,0 M NaCl ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60 \text{ mV/dk}$ ,  $E_{\text{cor}} = -750 \text{ mV}$ ,  $S = 1,0 \text{ cm}^2$ .



Şekil 30: a) 0,2 M sodyum sitrat +  $10^{-2}$  M NaCl ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60$  mV/dk,  $E_{cor} = -780$  mV,  $S = 1,0$  cm<sup>2</sup>.  
b) 0,2 M sodyum sitrat + 1,0 M NaCl ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60$  mV/dk,  $E_{cor} = -750$  mV,  $S = 1,0$  cm<sup>2</sup>.



Bu eğrilerden Şekil.30 a  $0,2 \text{ M}$  sodyum sitrat +  $10^{-2} \text{ M}$  NaCl, Şekil 30 b ise  $0,2 \text{ M}$  sodyum sitrat +  $1,0 \text{ M}$  NaCl ortamında elde edilen eğriyi göstermektedir. Bu koşullarda elde edilen eğrilerde potansiyel değiştirme hızı  $60 \text{ mV/dk}$  dir.

Bu ortamlarda belirlenen çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyelleri, klorür konsantrasyonunun logaritmasına karşı grafiğe alındığında Şekil.26 b ve Şekil.28 b de gösterilen değişimler elde edilir.

$0,2 \text{ M}$  sodyum sitrata değişen miktarlarda klorür ekleyerek belirlenen veriler çizelge 12 de verilmiştir.

Çizelge 12 :  $0,2 \text{ M}$  sodyum sitrat +  $x \text{ M}$  NaCl ortamında  $60 \text{ mV/dk}$  potansiyel değişim hızıyla elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen korozyon karakteristikleri.

Klorür kons (M)	$E_{cor}$ (mV)	$E_{pas}$ (mV)	$E_{c.o}$ (mV)	$E_{k.c.o}$ (mV)
$2,5 \cdot 10^{-4}$	-770	-400	1020	990
$2,5 \cdot 10^{-4}$	-780	-410	1060	1030
$2,5 \cdot 10^{-4}$	-780	-430	1070	1040
$2,5 \cdot 10^{-4}$	-760	-365	1040	1010
$5 \cdot 10^{-4}$	-785	-380	650	-
$5 \cdot 10^{-4}$	-790	-400	780	-170
$5 \cdot 10^{-4}$	-790	-410	670	-190
$10^{-3}$	-780	-435	370	-150
$10^{-3}$	-785	-420	545	-185
$10^{-2}$	-780	-435	90	-140
$10^{-2}$	-770	-460	-70	-150
$10^{-1}$	-780	-450	-210	-290
$10^{-1}$	-790	-420	-230	-300
1,0	-750	-410	-320	-370
1,0	-710	-410	-260	-300

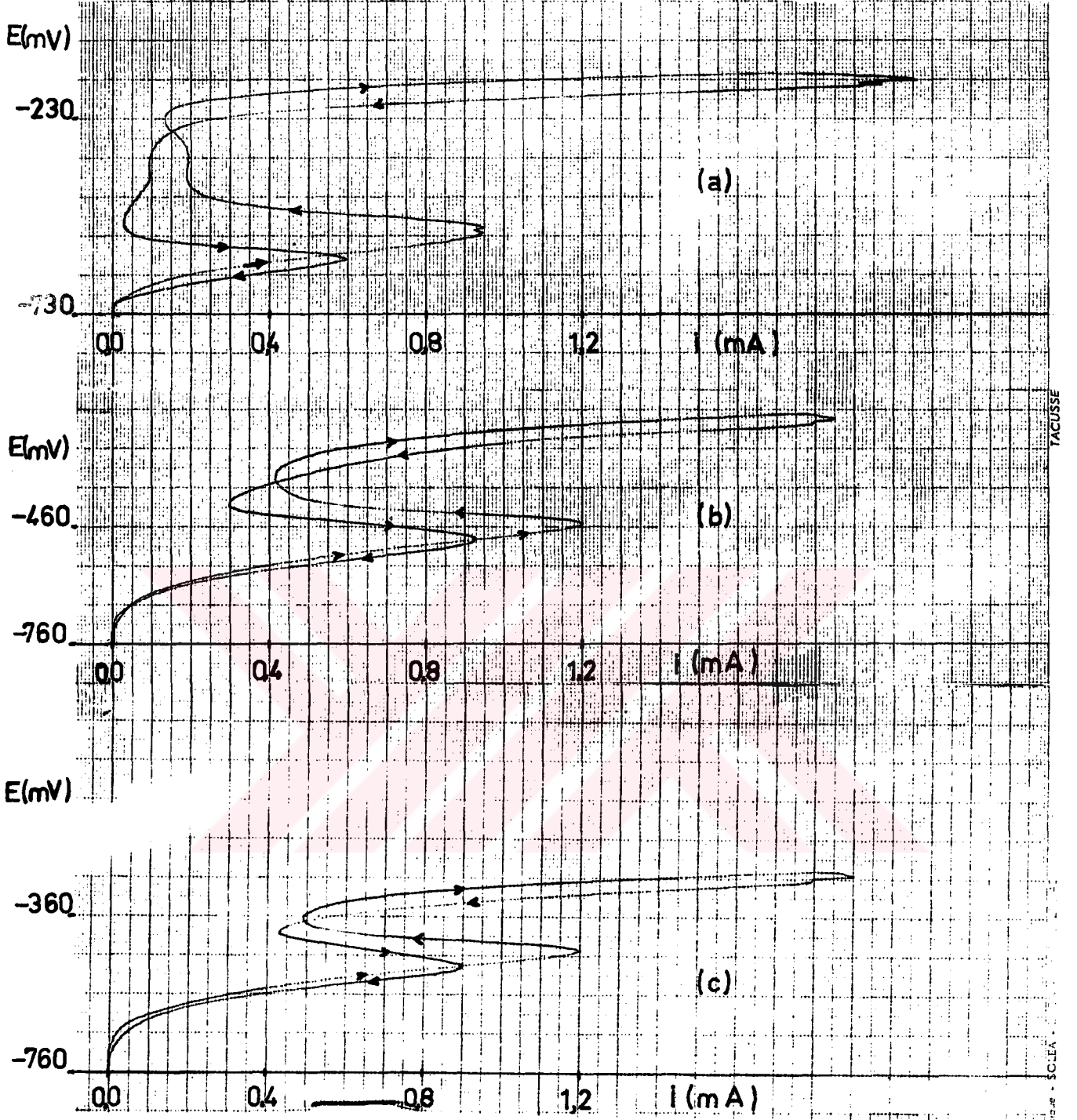
### III.1.7.3. 0,3 M sodyum nitrat + xM NaCl ortamlarında :

Burada da sabit sodyum nitrate değigen miktarlarda sodyum klorür ekleyerek deneyler yapıldı. Bu koğullarda 60 mV/dk hızla elde edilen eğrilerden örnekler Şekil.31 de verilmiştir. Bu eğrilerden belirlenen korozyon karakteristikleri çizelge 13 de verilmiştir. Bu ortamlarda belirlenen çukur oluşma potansiyellerinin klorür konsantrasyonunun logaritmasına karşı grafiğe (Şekil 32 a), kritik çukur oluşma potansiyellerinin klorür konsantrasyonunun logaritmasına karşı grafiği Şekil.28 c de gösterilmiştir.

Çizelge 13 : 0,3 M sodyum nitrat + xM NaCl ortamında 60 mV/dk hızla elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen veriler.

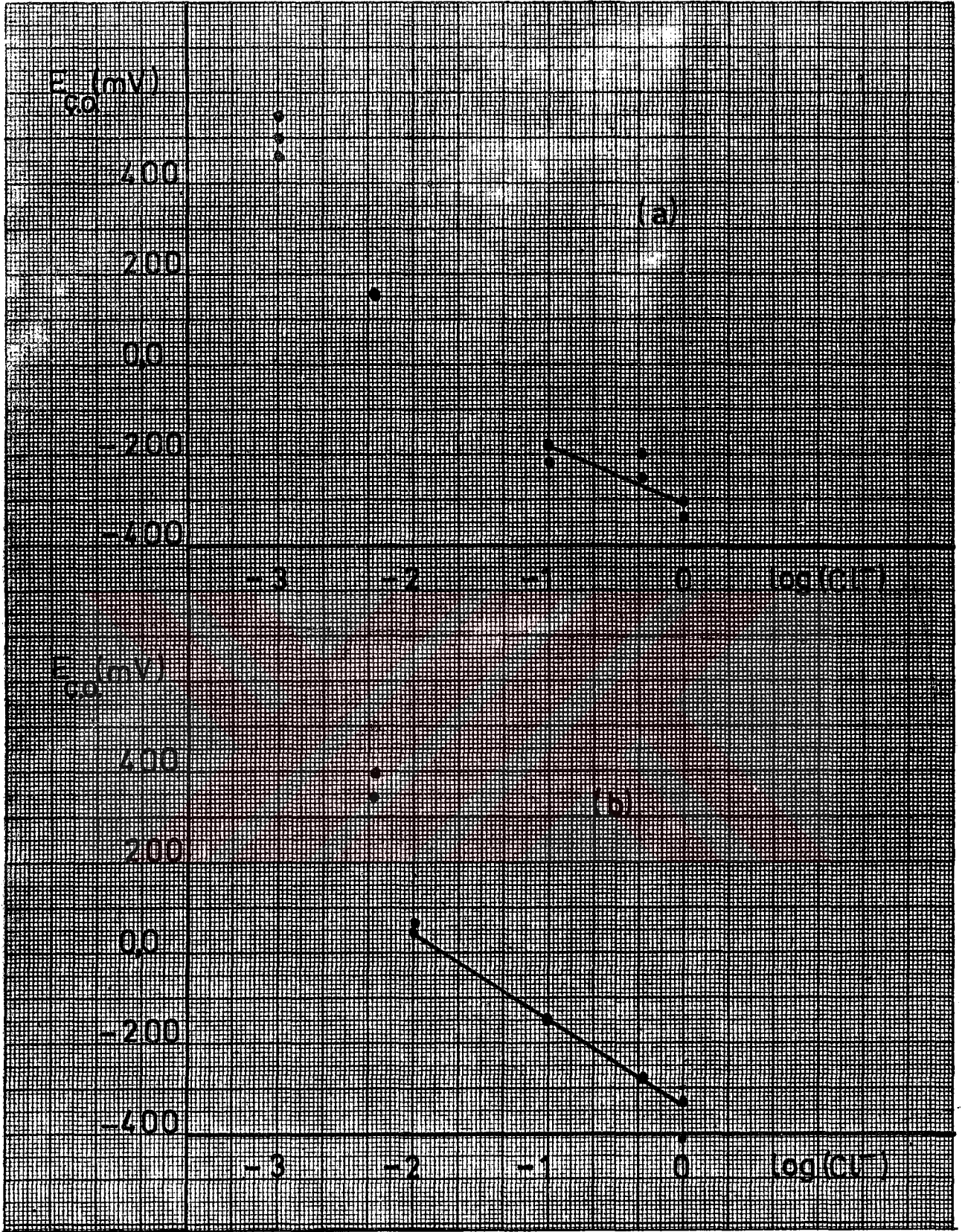
Klorür kons. (M)	$E_{cor}$ (mV)	$E_{pss}$ (mV)	$E_{ç.o}$ (mV)	$E_{k.ç.o}$ (mV)
$5 \cdot 10^{-4}$	-710	-440	1000	980
$5 \cdot 10^{-4}$	-720	-400	1000	970
$10^{-3}$	-830	-410	460	-220
$10^{-3}$	-840	-500	960	-210
$10^{-3}$	-770	-490	500	-200
$10^{-3}$	-770	-510	550	-210
$5 \cdot 10^{-3}$	-780	-500	160	-180
$10^{-2}$	-780	-500	-180	-300
$10^{-2}$	-785	-480	-220	-270
0,5	-755	-400	-200	-340
0,5	-760	-400	-250	-325
1,0	-745	-400	-310	-380
1,0	-760	-400	-340	-370

Bu ortamlarda da Tafel eğimleri belirlendi ve bulunan değerler çizelge 5'de verilmiştir. Çalığılan ortamlardan 0,3 M sodyum nitrat +  $10^{-3}$  M NaCl ortamında akım-potansiyel eğrisi elde edildik-



Şekil 31: a) 0,3 M sodyum sitrat + 0,1 M NaCl ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60 \text{ mV/dk}$ ,  $E_{\text{COR}} = -780 \text{ mV}$ ,  $S = 1,0 \text{ cm}^2$ . b) 0,3 M sodyum sitrat + 0,5 M NaCl ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60 \text{ mV/dk}$ ,  $E_{\text{COR}} = -760 \text{ mV}$ ,  $S = 1,0 \text{ cm}^2$ . c) 0,3 M sodyum sitrat + 1,0 M NaCl ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60 \text{ mV/dk}$ ,  $E_{\text{COR}} = -760 \text{ mV}$ ,  $S = 1,0 \text{ cm}^2$ .





Şekil 32: a) 0,3 M sodyum sitrat + x M NaCl, b) 0,5 M sodyum sitrat + x M NaCl ortamında 60 mV/dk hızla belirlenen çukur oluşma potansiyellerinin klorür konsantrasyonunun logaritmasıyla değişimi.

ten sonraki elektrot yüzeyinin fotoğrafı çekildi (Ş.3). Bu fotoğraftan görüleceği üzere yüzeyde yerel, ancak şiddetli çukurlar söz konusudur.

#### III.1.7.4. 0,5 M sodyum sitrat + xM NaCl ortamlarında :

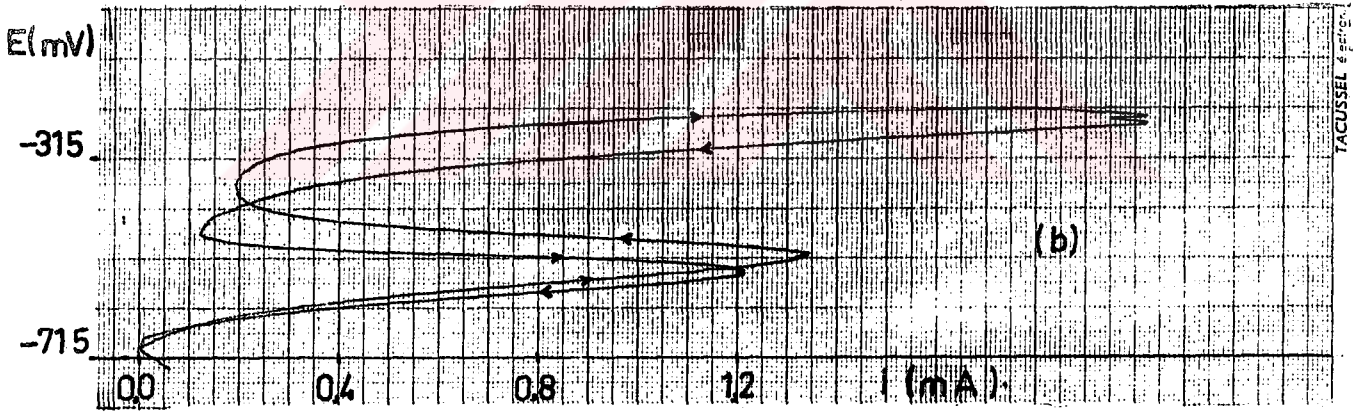
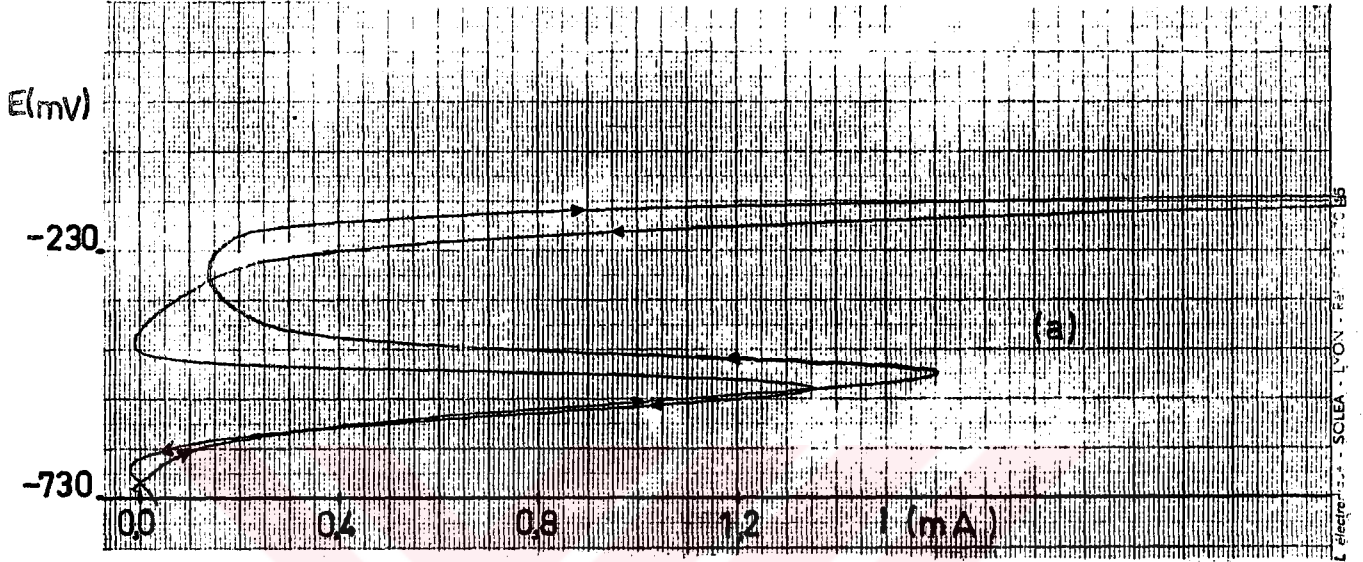
Burada da 0,5 M sodyum sitrate klorür eklenerek deneyler yapıldı. Bunlardan bazı örnekler Şekil.33 de verilmiştir. Bu ortamlarda belirlenen tüm veriler çizelge 14'de verilmiştir. Belirlenen çukur oluşma potansiyellerini klorür konsantrasyonunun logaritmasına karşı grafiğe aldığımızda Şekil.32 b'deki, kritik çukur oluşma potansiyellerinin klorür konsantrasyonunun logaritmasıyla değişimi ise Şekil.28 d'deki gibidir.

0,5 M sodyum sitrat + xM NaCl ortamında da anodik Tafel eğimleri belirlendi. Belirlenen bu değerler çizelge 5'de verilmiştir.

Çizelge 14 : 0,5 M sodyum sitrat + xM NaCl ortamında 60 mV/dk hızla elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen korozyon karakteristikleri.

Klorür kons. (M)	$E_{cor}$ (mV)	$E_{pas}$ (mV)	$E_{c.o}$ (mV)	$E_{k.c.o}$ (mV)
$10^{-3}$	-740	-400	1040	1030
$10^{-3}$	-730	-410	1050	1030
$5 \cdot 10^{-3}$	-740	-400	390	-120
$5 \cdot 10^{-3}$	-760	-390	340	-150
$10^{-2}$	-720	-400	60	-190
$10^{-2}$	-720	-380	50	-180
$10^{-1}$	-730	-410	-150	-220
$10^{-1}$	-730	-420	-150	-290
0,5	-710	-470	-280	-360
0,5	-720	-490	-290	-410
1,0	-715	-435	-275	-360
1,0	-765	-435	-300	-440





Şekil 33: a) 0,5 M sodyum sitrat + 0,1 M NaCl ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60$  mV/dk,  $E_{cor} = -730$  mV,  $S = 1,0$  cm<sup>2</sup> b) 0,5 M sodyum sitrat + 1,0 M NaCl ortamında elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 60$  mV/dk,  $E_{cor} = -715$  mV,  $S = 1,0$  cm<sup>2</sup>



### III.1.7.5. 1,0 M sodyum sitrat + xM NaCl ortamlarında :

1,0 M sodyum sitrata değişen miktarlarda klorür ekleyerek de deneyler yapıldı. Bu ortamlarda belirlenen veriler izelge 15 de verilmiştir. Burada  $10^{-2}$  ve  $10^{-1}$  M sodyum klorür konsantrasyonlarıyla çalışıldı. Çözünürlüğü güçleştiğinden daha yüksek sitrat konsantrasyonu ile alışılmadı.

1,0 M sodyum sitrat +  $10^{-2}$  M NaCl ortamında akım-potansiyel eğrisi elde edildikten sonraki elektrot yüzeyinin fotoğrafı çekildi, (F.4). Bu fotoğraftan da görüleceğii gibi yüzey yerel aşınmış olarak çukurlar içermektedir. Bu ortamlarda çözeltinin pH'si 7,3 - 7,5 arasındadır.

Çizelge 15 : 1,0 M sodyum sitrat + xM NaCl ortamında 60 mV/dk hızla elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen korozyon karakteristikleri .

Klorür kons. (M)	$E_{cor}$ (mV)	$E_{pas}$ (mV)	$E_{c.p.o}$ (mV)	$E_{k.c.o}$ (mV)
$10^{-2}$	-820	-500	-40	-250
$10^{-2}$	-820	-470	-90	-270
$10^{-2}$	-820	-470	-50	-230
$10^{-2}$	-770	-470	-50	-250
$10^{-2}$	-740	-470	70	-260
$10^{-2}$	-790	-470	100	-270
$10^{-1}$	-710	-410	-150	-260
$10^{-1}$	-710	-410	-150	-210

### III.1.7.6. xM sodyum sitrat + yM NaCl ortamlarında :

Burada sitrat konsantrasyonu 0 ile  $10^{-2}$  M dir. Klorür konsantrasyonu ise 0,1 ve 1,0 M dir.

Sodyum sitrat konsantrasyonu düşük olduğu zaman pasifleşme olmamakta ve akım  $I_c$  maksimumdan itibaren artmaktadır. (Şekil.29 b). Saf 0,1 ve 1,0 M sodyum klorür ortamlarında da pasifleşme olmaktadır. Bu ortamlardaki korozyon potansiyelleri, ortamın bileşimine bağlı olarak -600 mV ile -760 mV arasında değişmektedir.

Diğer ortamlarda olduğu gibi burada da  $E - \log i$  eğri çizilerek anodik Tafel eğimleri belirlendi. Bunlardan 1,0 M sodyum klorür ortamında çizilen eğri Şekil.22 b de gösterilmiştir. Belirlenen diğer Tafel eğimleri çizelge 5'de verilmiştir.

### III.1.3. 0,46 M sodyum sitrat + sodyum hidroksit ortamında

Sodyum sitrat çözeltisine sodyum hidroksit eklenerek  $pH$ 'ı 10,7 e getirilip akım-potansiyel eğrileri elde edildi. Böylece sodyum sitrat ortamında  $pH$ 'ın değişimiyle kullandığımız çeliğin korozyon özelliklerinin nasıl değiştiği belirlemek olanağı oldu. Bu ortamda belirlenen korozyon potansiyeli -650 mV dolayında olup, Şekil.1 de gösterilen potansiyel -  $pH$  diyagramında pasif bölgeye düşmektedir. Pasifliğin bozulma potansiyeli ise 830 mV dolayındadır. Bu ortamda metal pasif olup, anodik polarizasyon sırasında akım maksimumu görülmeyişi. Pasif bölgede geçen akım çok küçüktür, (yaklaşık  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> dolayında).

### III.2. ÜN İŞLEM GÖRÜŞÜ ELEKTROTLARLA YAPILAN DENEYLER :

Çalışmalarımızda kullandığımız 15 No 3 çeliğinin korozyon karakteristikleri, değişik ün işlemler uygulanarakta belirlendi. Akım-potansiyel eğrileri elde edilirken çok çözümlü ün işlemler uygulanmaktadır.<sup>12,22,31</sup>

Bu ün işlemlerden bazıları çalışma ortamında, bazılara ise başka çözültü ve değişik koşullarda yapılmaktadır. Bunlarda amaç, her deneye aynı koşullarda bağlayıp, daha iyi tekrarlanabilir veriler elde etmektir. Hataya azaltmak için yapılan diğer bir işlem de elektrodta uygulanan ısıl işlemlerdir<sup>11,34,35</sup>. Isıl işlemin korozyon karakteristiklerine etkisi ayrı bir konu olarak araştırılabilir.

Ön işlem uygulanarak elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde 60 ve 1,5 mV/dk potansiyel tarama hızları kullanıldı.

III.2.1. -350 mV'ta 15 dk tutarak :

III.2.1.1. 60 mV/dk potansiyel tarama hızıyla :

Bu koşullarda deney yapılırken ilk önce çalışma ortamında yarım saat azot gazı geçirerek çözeltide çözülmüş olan oksijen atıldı, sonra potansiyostat yardımıyla -350 mV uygulandı, bu potansiyelde 15 dk beklendi, akım kesilmeye kadar polarizasyonla akım-potansiyel eğrileri elde edildi, (Şekil.20). Bu koşullardaki deneyler 0,1 M sodyum sitrat + xM NaCl ortamlarında yapıldı. Bu potansiyeli seçmemizin nedeni, 60 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde pasif bölgeye düşme olmasıdır. 15 dk tutma nedeni ise başka çalışmalarda yeterli belirlenmiş olmasıdır<sup>22</sup>. Akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen sonuçlar çizelge 16'da topluca verilmiştir.

Çizelge 16 dan görüleceği üzere klorür konsantrasyonu  $10^{-4}$ M dan  $10^{-3}$ M e kadar değişince, çukur oluşma potansiyeli 1010 mV'tan -230 mV'ta, kritik çukur oluşma potansiyeli ise -160 mV'tan -370 mV'ta kadar değişmektedir.



Çizelge 16 : 0,1 M sodyum sitrat + xM NaCl ortamında -350 mV'ta 15 dk tutarak elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde belirlenen korozyon karakteristikleri ( $E_{\phi.o}$  ve  $E_{k.\phi.o}$  değerleri).

Klorür kons. (M)	60 mV/dk hızla		1,5 mV/dk hızla
	$E_{\phi.o}$ (mV)	$E_{k.\phi.o}$ (mV)	$E_{\phi.o}$ (mV)
$10^{-4}$	1000	970	400
$10^{-4}$	1010	980	400
$2 \cdot 10^{-4}$	-	-	330
$2,5 \cdot 10^{-4}$	-	-	120
$2,5 \cdot 10^{-4}$	-	-	140
$5 \cdot 10^{-4}$	700	-160	-80
$5 \cdot 10^{-4}$	600	-170	-90
$10^{-3}$	270	-130	-40
$10^{-3}$	120	-120	-50
$10^{-3}$	100	-120	-
$5 \cdot 10^{-3}$	-20	-140	-
$5 \cdot 10^{-3}$	0	-140	-
$10^{-2}$	-70	-110	-170
$10^{-2}$	-60	-130	-180
$5 \cdot 10^{-2}$	-150	-200	-
$10^{-1}$	-230	-370	-280
$10^{-1}$	-180	-300	-300

Belirlenen çukur oluşma potansiyelleri klorür konsantrasyonunun logaritmasına karşı grafiğe alınarak Şekil.27 c'de verilen doğru elde edildi.

III.2.1.2. 1,5 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla :

Bölüm III.2.1.1. de anlatılan biçimde -350 mV'ta 15 dk tutulan elektrodun, akım kesilmeksizin 1,5 mV/dk potansiyel değiştir-

me hızıyla polarizasyonuyla da akım-potansiyel eğrileri elde edildi. Bu koşullarda elde edilmiş akım-potansiyel eğrilerinden bir örnek Şekil.34 de verilmiştir. Bu eğri 0,1 M sodyum sitrat +  $10^{-3}$  M NaCl ortamında elde edilmiştir.

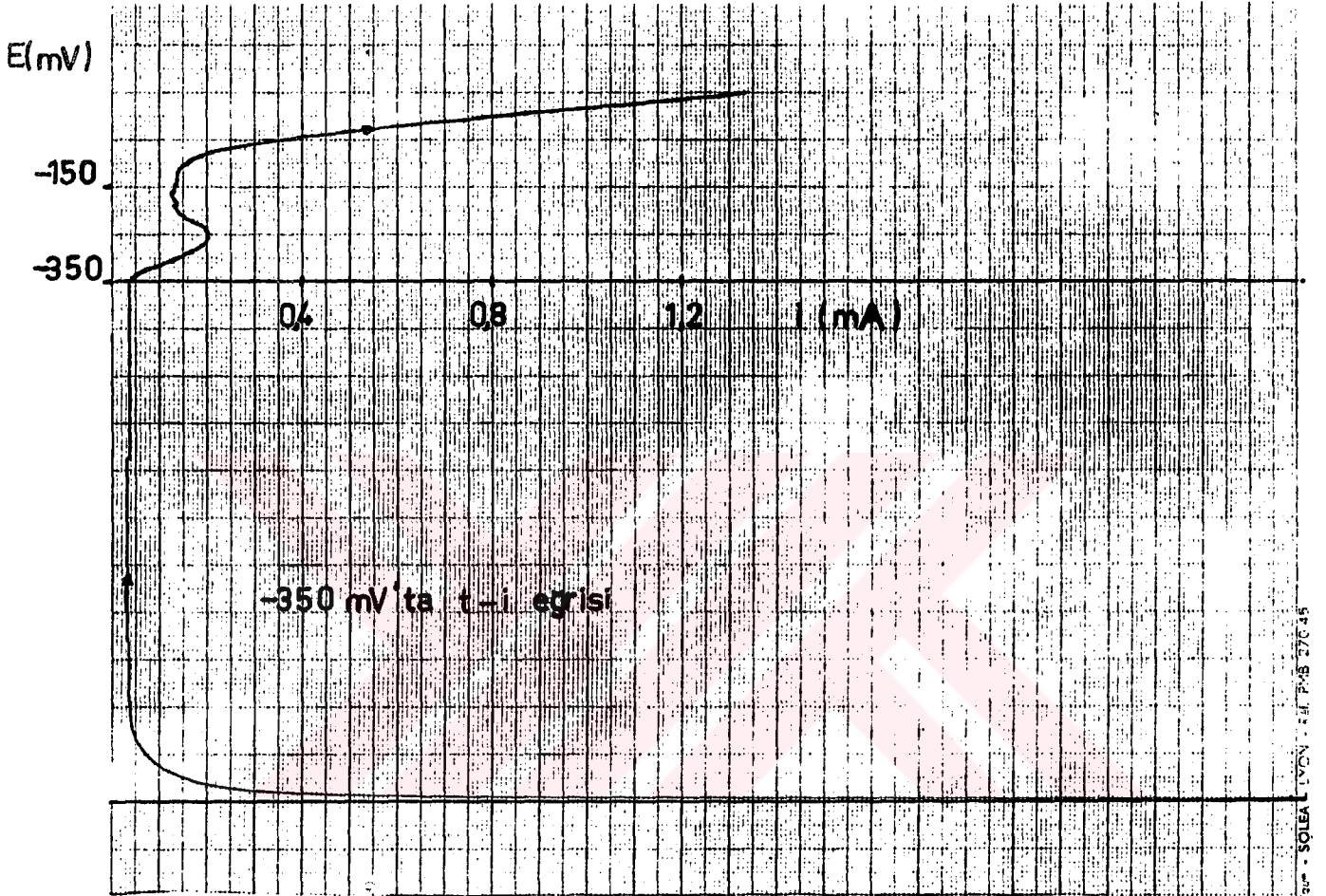
Belirlenen sonuçlar çizelge 16'da son sütünde verilmiştir. Bu koşullarda belirlenen çukur oluşma potansiyellerini, klorür konsantrasyonunun logaritmasına karşı grafiğe aldığımızda Şekil 27'de verilen doğru elde edildi.

III.2.2. -200 mV'te tutarak elde edilen akım-potansiyel eğrileri :

Bundan önceki bölümlerde belirtildiği biçimde hazırlanan elektrot, -200 mV'te 15 dk tutulup, akım kesilmeksizin ve akım kesildikten sonra elektrodun aldığı potansiyelden başlayarak akım-potansiyel eğrileri elde edildi. Bu koşullarda elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde potansiyel değiştirme hızı 60 mV/dk dir. Belirlenen değerler çizelge 17 de verilmiştir. Bu potansiyelin kullanılmasına neden, Şekil.21 de görüleceği üzere düşük potansiyel değiştirme hızıyla yapılan deneylerde bu potansiyelde ikinci bir akım maksimumu oluşmaktadır.

Çizelge 17 : 0,1 M sodyum sitrat + mM NaCl ortamında -200 mV'te tutulan elektrotlarla elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde belirlenen değerler.

Klorür kons. (M)	$E_{cor}$ (mV)	$E_{Cl_2O}$ (mV)	$E_{K_2C_2O_4}$ (mV)
$10^{-3}$	-380	370	-130
$10^{-2}$	-400	-80	-150
$10^{-2}$	-	-30	-150(-200 mV ta Doğ.)
$10^{-1}$	-430	-210	-400
$10^{-1}$	-	-150	-400(-200mV ta doğ.)



Şekil 34: 0,1 M sodyum sitrat +  $10^{-3}$  M NaCl ortamında, -350 mV'ta 15 dk tutulan elektrotla doğrudan polarizasyonla elde edilen akım-potansiyel eğrisi,  $v = 1,5$  mV/dk,  $S = 1,0$  cm<sup>2</sup> .



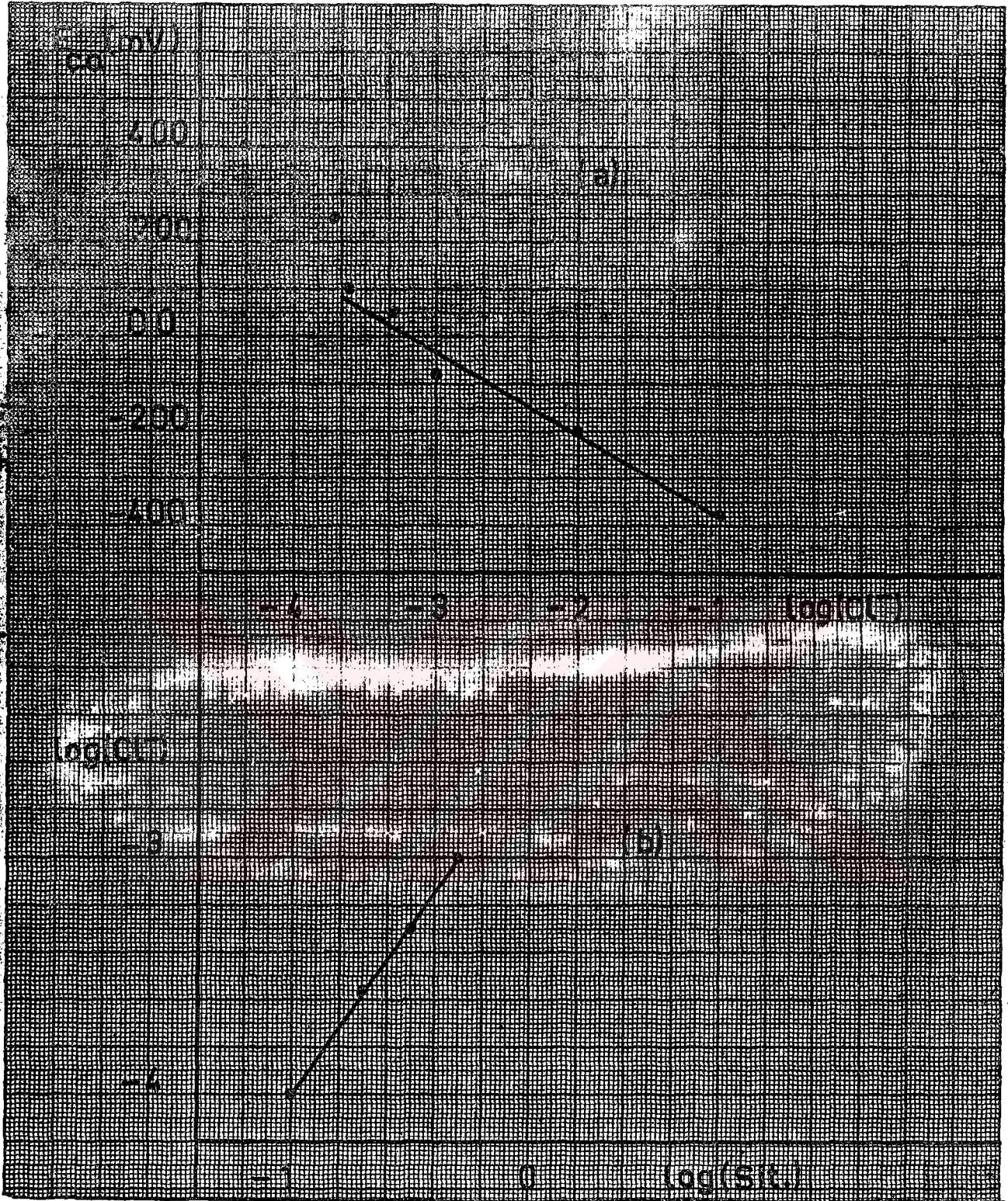
### III.3. SABİT POTANSİYELDE, AKIM-ZAMAN EĞRİLERİ :

15 No 3 çeliğinin çalığılan koğıullardeki çukur oluşma potansiyellerini daha duyarlı olarak belirlemek ve değişik hazlar, En işlemlerde belirlenenlerle kıyaslamak için bu yöntem kullanıldı. Bu yöntemin daha sağlıklı sonuçlar verdiği belirtilmektedir.<sup>4061</sup> Bu nedenle daha önce 1,5 mV/ak potansiyel değiştirme hızıyla belirlenen çukur oluşma potansiyelleri (bölüm III.1.7.1.2) değerinde ki çeşitli potansiyellerde elektroda tutup, akımın zamanla arttığı potansiyeller belirlendi. Sabit potansiyellerde yaklaşık 1,5 saat tutuldu. Bulunan bu potansiyeller çukur oluşma potansiyelleridir (bölüm I.11).

Belirlenen çukur oluşma potansiyelleri çizelge 18 ve çukur oluşma potansiyellerinin klorür konsantrasyonunun logaritmasına karşı değişimi şekil.35 a'da verilmiştir. Bu koğıullarda da  $[E_{G.O.} - \log (Cl^-)]$  bağantısı bir doğru vermektedir. Bu ve daha önceki bölümlerde belirtilen bu tip doğruların a ve b sabitleri çizelge 19, 20 ve 21 de toplu olarak verilmiştir.

Daha önce verilen denel çalışmalar yüksek klorür konsantrasyonunda yapılmıştır, bu çalışma da ise çok küçük klorür konsantrasyonu ile de deneyler yapıldı.

Çizelge 18 : 0,1 M sodyum sitrat + x1 sodyum klorür ortamında sabit potansiyelde akım-zaman eğrileriyle belirlenen çukur oluşma potansiyelleri.



Şekil 35: a) 0,1 M sodyum sitrat + x M NaCl ortamında sabit potansiyelde akım-zaman eğrileriyle belirlenen çukur oluşma potansiyellerinin klorür konsantrasyonunun logaritmasıyla değişimi. b) Klorür konsantrasyonunun fonksiyonu olarak çukur korozyonunun önlemek için gerekli sitrat konsantrasyonu.

Elektrot Kons. (M)	$E_{g.o}$ (mV)
$10^{-4}$	400
$2 \cdot 10^{-4}$	250
$2,5 \cdot 10^{-4}$	100
$5 \cdot 10^{-4}$	50
$10^{-3}$	-75
$10^{-2}$	-200
$10^{-1}$	-375

Çizelge 19 : Çoğitli sitrat konsantrasyonlarında, 60 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla belirlenen,  $E_{g.o} = a + b \log (Cl^-)$  bağıntısındaki a ve b katsayılarının değerleri.

Ortam	a (V)	b (V)
0,1 M sodyum sitrat	-0,31	-0,13
0,2 M sodyum sitrat	-0,31	-0,12
0,3 M sodyum sitrat	-0,31	-0,12
0,5 M sodyum sitrat	-0,34	-0,19

Çizelge 20 : 0,1 M sodyum sitrat + xM KCl ortamında, değişik hızlarda belirlenen,  $E_{g.o} = a + b \log (Cl^-)$  bağıntısındaki a ve b sabitlerinin değerleri .

Koşul	Hız (mV/dk)	a (V)	b (V)
$E_{cor}$ dan başlayan s-I eğrilerinden	60	-0,31	-0,13
-350 mV'ye tutularak	60	-0,33	-0,14
I-t eğrilerinden	-	-0,56	-0,17
$E_{cor}$ dan başlayan s-I eğrilerinden	1,5	-0,34	-0,12
-350 mV'ye tutularak	1,5	-0,42	-0,13



Çizelge 21 : Çeşitli sodyum sitrat ortamlarında, 60 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla belirlenen,  $E_{k.ç.o} = a + b \log(Cl^-)$  bağıntılarındaki a ve b katsayılarının değerleri.

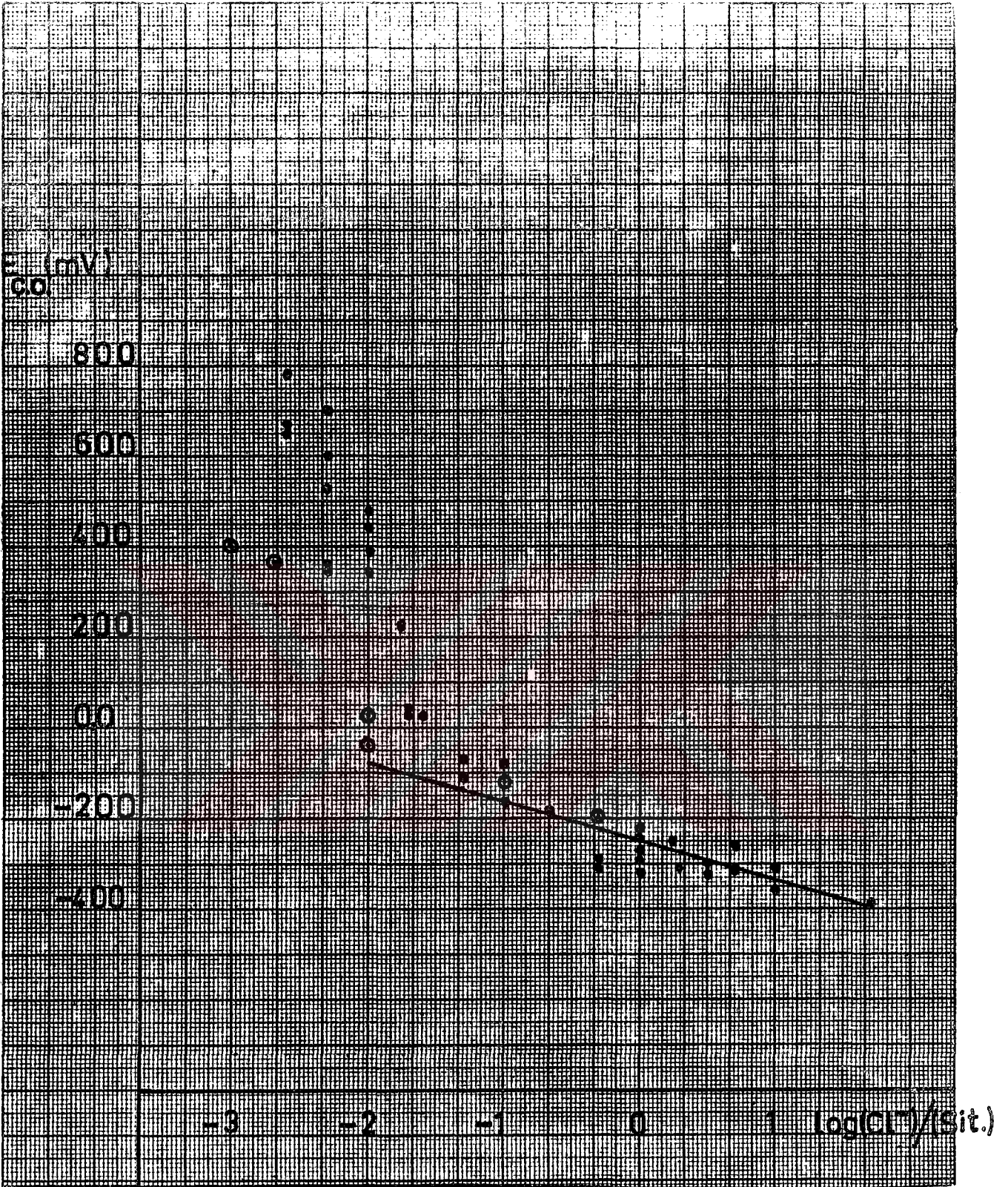
Ortam	a (V)	b (V)
0,1 M sodyum sitrat	-0,40	-0,073
0,2 M sodyum sitrat	-0,37	-0,073
0,3 M sodyum sitrat	-0,37	-0,073
0,5 M sodyum sitrat	-0,40	-0,077

#### III.4. ÇUKUR OLUŞMA POTANSİYELİYLE $(Cl^-) / (sit^{-3})$ ORANI ARASINDAKİ İLGİ :

Genel olarak çukur korozyonun aktif anyonların etkileri onların yüzeyde adsorpsiyonlarıyla açıklanmaktadır<sup>39,47,48</sup>. Yüzeyde aktif anyonlarla birlikte inhibitif anyonlar da adsorplanır,<sup>14,22,23</sup> (bölüm I.5 ve I.9). Bu nedenle çukur oluşma potansiyeli, klorür konsantrasyonuna olduğu gibi,  $(Cl^-) / (sit^{-3})$  oranına da bağlı olacaktır. Değişik konsantrasyonlardaki sitrat çözeltilerine çeşitli miktarlarda sodyum klorür ekleyerek elde edilen skiz-potansiyel eğrilerinden belirlenen çukur oluşma potansiyelleri çizelge 22'de bir araya toplanmıştır, (60 mV/dk hızla). Bu çizelgenin düzenlenmesinde çizelge 10,12,13,14 ve 15 deki verilerden yararlanılmıştır.

Belirlenen çukur oluşma potansiyelleri  $\log (Cl^-) / (sit^{-3})$  karşı grafiğe alındığında bir doğru elde edilmektedir, (Şekil.36). Bu grafikten belirlenen a ve b katsayıları ile aşağıdaki doğru denklemi verilebilir :

$$E_{ç.o} = -0,25 - 0,085 \log (Cl^-) / (sit^{-3}) \quad (50)$$



Şekil 36: x M sodyum sitrat + y M NaCl ortamında 60 mV/dk (●) ve 1,5 mV/dk hızla (○) belirlenen çukur oluşma potansiyellerinin  $\log [Cl^-] / [sit^{-3}]$  ile değişimi.

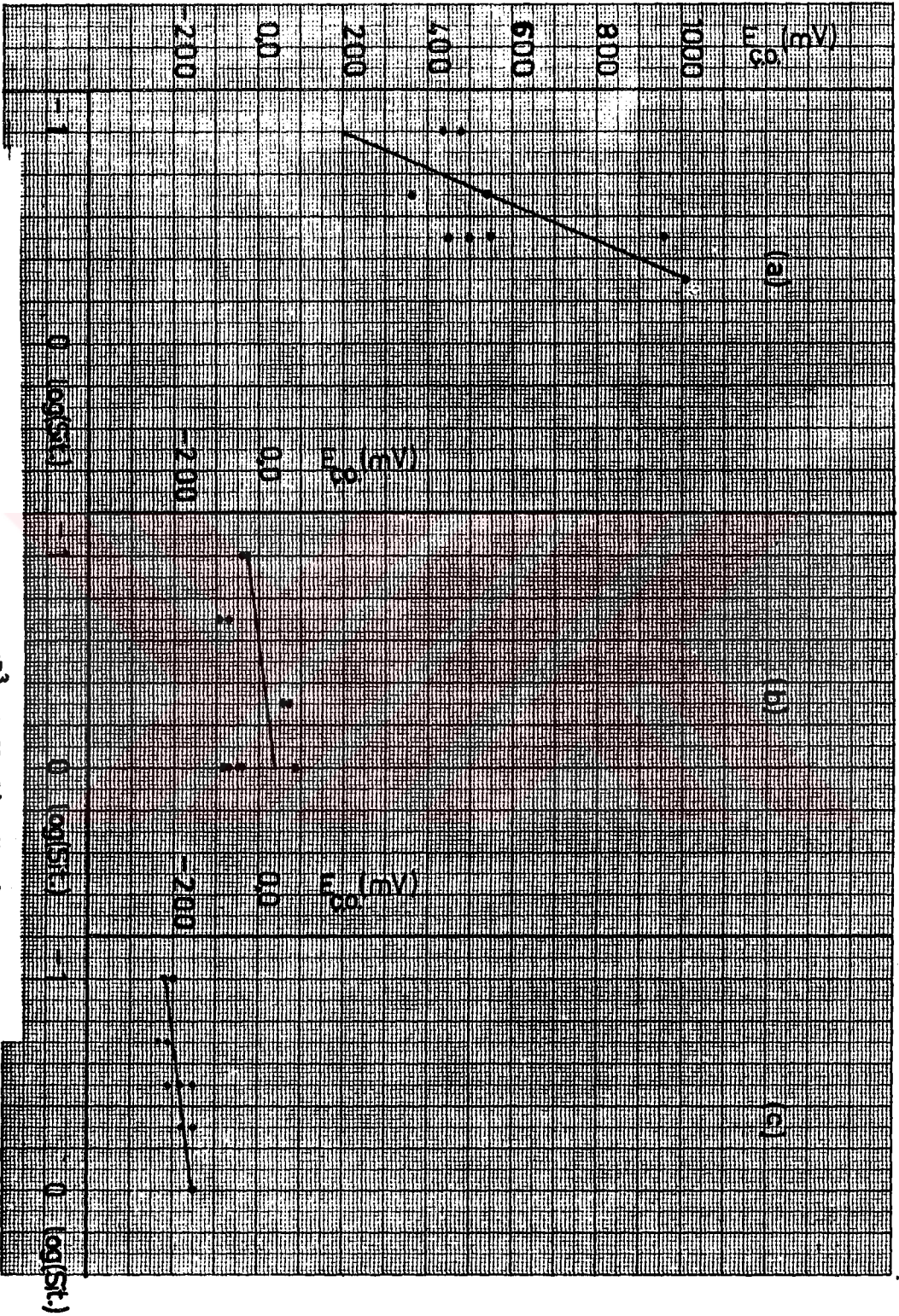
Çizelge 22 :  $(Cl^-) / (sit^{-3})$  oranına bağlı olarak, çukur oluşma potansiyelinin değişimi.

$(Cl^-) / (sit^{-3})$ oranı	$E_{ç.o}$ (mV)
0,001	1010 ; 1020
0,0017	1010 ; 1020
0,002	1010 ; 1020
0,0033	500 ; 550 ; 960
0,005	350 ; 360 ; 525
0,01	440 ; 480
0,017	120
0,02	20 ; 40
0,025	30
0,05	-170 ; -110
0,1	-80 ; -160 ; -170
0,2	-170 ; -190
0,33	-180 ; -220
1,0	-270 ; -320
5,0	-260 ; -310 ; -320
10,0	-310 ; -360
50,0	-390

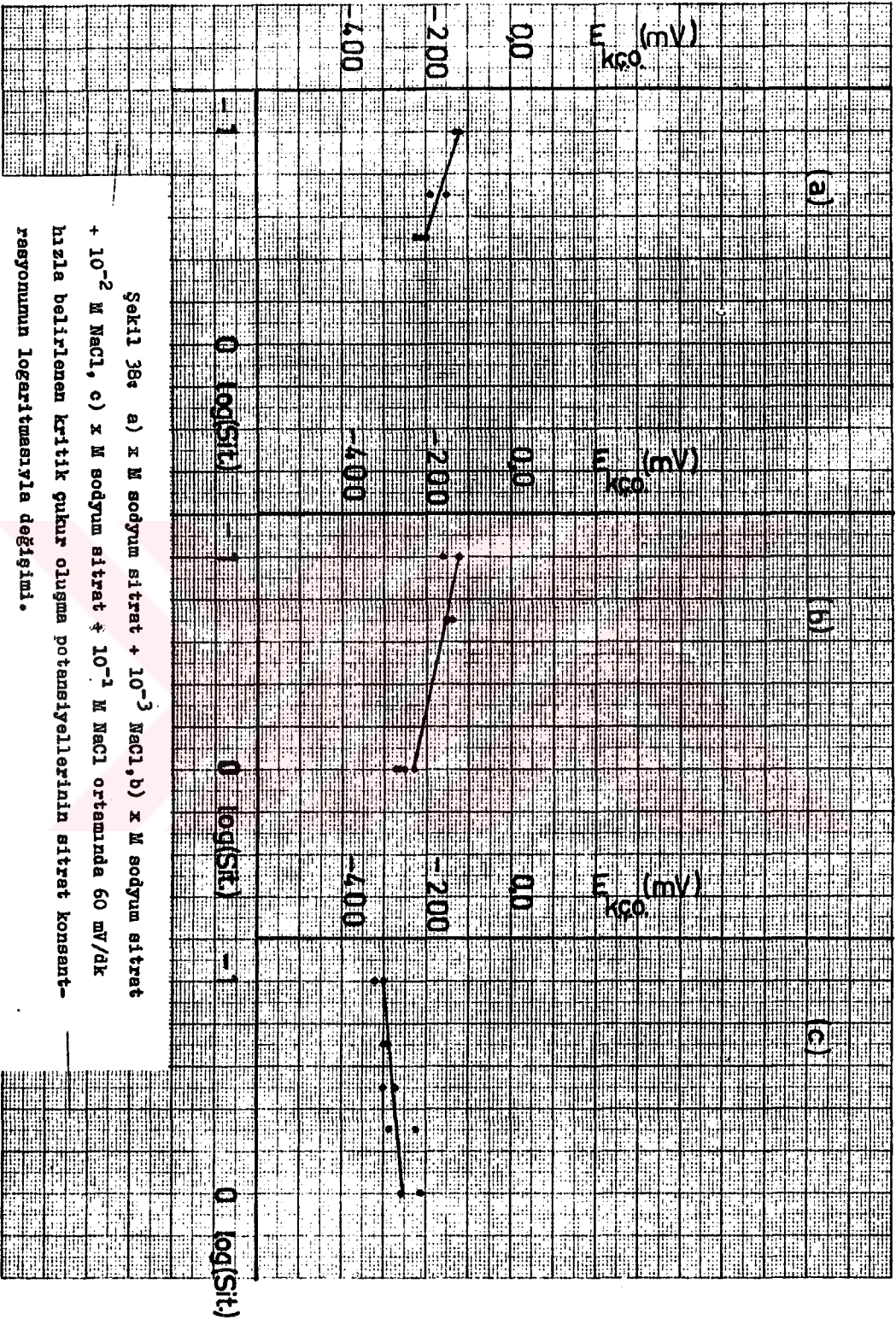
### III.5. SABİT KLORÜR ORTAMINDA, SİTRAT KONSANTRASYONUNUN ÇUKUR OLUŞMA VE KRİTİK ÇUKUR OLUŞMA POTANSİYELLERİNE ETKİLERİ:

Sabit klorür çözeltilisine, değişen miktarlarda sodyum sitrat ekleyerek çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyellerinin değişimi incelendi. Bu amaçla çeşitli bileşimdeki ortamlarda deneyler yapıldı. Bu deneylerde, sabit klorür ortamında belirlenen çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyellerini, sodyum sitratın konsantrasyonunun logaritmasına karşı grafiğe aldığımızda Şekil.37 ve 38 daki doğrular elde edildi.





Şekil 37: a)  $\times$  M sodyum sitrat +  $10^{-2}$  M NaCl, b)  $\times$  M sodyum sitrat +  $10^{-3}$  M NaCl, c)  $\times$  M sodyum sitrat +  $10^{-1}$  M NaCl ortamında 60 mV/dk hızla belirlenen gükür olusma potansiyellerinin sitrat konsantrasyonunun logaritmasıyla değişimi.



Şekil 36: a)  $10^{-3}$  M NaCl, b)  $10^{-2}$  M NaCl, c)  $10^{-1}$  M NaCl ortamlarında 60 mV/dk hızla belirlenen kritik güçlük oluşturma potansiyellerinin sifrat konsantrasyonunun logaritmasıyla değişimi.



Bu doğruların denklemleri de ağağıdaki gibi verilebilir :

$$E_{\text{ç.o}} = a + b \log (\text{sit}^{-3}) \quad (51)$$

ve

$$E_{\text{k.ç.o}} = a + b \log (\text{sit}^{-3}) \quad (52)$$

Burada a ve b sabitleri her denklem ve ortamlar için değiğen sabitlerdir. Bu sabitler çizelge 23'de verilmiğtir.

Çizelge 23 : Sabit klorür ortamına, sodyum sitrat eklennesiy-  
le yapılan deneylerde belirlenen,  $E_{\text{ç.o}} = a + b \log (\text{sit}^{-3})$  ve  
 $E_{\text{k.ç.o}} = a + b \log (\text{sit}^{-3})$  bağantılarındaki a ve b katsayılarının  
değerleri.

Klorür kons. (M)	$E_{\text{ç.o}}$ için		$E_{\text{k.ç.o}}$ için	
	a (V)	b (V)	a (V)	b (V)
$10^{-3}$	1,35	1,16	-0,27	-0,14
$10^{-2}$	0,04	0,07	-0,22	-0,10
$10^{-1}$	0,07	0,07	-0,26	0,05

Düğük klorür içeren ortamlarda ( $10^{-3}$  ve  $10^{-2}$ M) belirlenen çukur oluğma potansiyelleri az tekrar edilebilir değerler ise de (Şekil.37 a ve b), 0,1 M NaCl içeren ortamlarda belirlenen değerler oldukça iyi tekrar edilebilir değerlerdir, (Şekil.37 c). Her üç klorür konsantrasyonunda belirlenen kritik çukur oluğma potansiyelleri ise oldukça iyi tekrar edilebilir değerlerdir, (Şekil. 38).

Elektrot yüzeyinden hem aktif hem de inhibitif anyonlar adsorplanır. Yüzeyde adsorplanan madde miktarı anyonun çözültideki konsantrasyonuna bağlıdır. Eğer biri diğerinden çok adsorplanacak olursa, diğerinin etkisini yok eder.



Bu nedenle aktif klorür anyonu elektrot yüzeyinde yeterli konsantrasyonda adsorplansağına çukur oluşturmada etkin olamaz. Bu ise yeterli bir konsantrasyondaki sitrattle sağlanır.

Bu amaçla belirli konsantrasyondaki klorür çözeltilisine değişen miktarlarda sitrat eklenerek akım-potansiyel eğrileri elde edildi. Bu yolla saf sodyum sitrat çözeltilisiyle aynı biçimde akım-potansiyel eğrisi veren (yani çukur oluşturacak etkinliğe erişememiş) klorür konsantrasyonu belirlendi. Örneğin Şekil.23 de verilen 0,1 M sodyum sitrat +  $10^{-4}$ M NaCl çözeltilisi, 0,1 M sodyum sitrat çözeltilisiyle aynı biçimde akım-potansiyel eğrisi vermektedir. (Şekil 35 b'de solda en alttaki nokta). Klorür miktarı  $10^{-4}$ M'ın üstüne çıkınca çukur oluşmaktadır.

Değişik klorür konsantrasyonlara için belirlenen bu sitrat konsantrasyonlarının logaritmaları, klorür konsantrasyonlarının logaritmasına karşı grafiğe alınarak Şekil.35 b'de verilen doğrusal değişim elde edilmiştir. Doğrunun denklemi, bu şekilden elde edilen katsayılarla, aşağıdaki gibi verilebilir :

$$\log (Cl^-) = 1,43 \log (sit^{-3}) - 2,55 \quad (53)$$

Bu bağıntılar, çeşitli araştırmacılar tarafından , değişik inhibitör anyon ve klorür anyonu için çıkarılmıştır<sup>11,14,22,25</sup>.

### III.6. SABİT KLORÜR ÇÖZELTİSİNE SİTRATIN EKLENMESİYLE KOROZYON POTANSİYELİNİN DEĞİŞİMİ :

Sitratın elektrodun korozyon potansiyeline,  $E_{cor}$  etkisini gözlemek için yapılan deneylerden çıkarılan veriler çizelge 24'de verilmiştir. Bu çizelgede hem klorür konsantrasyonu ( $10^{-3}$ M den  $10^{-1}$ M'a kadar) hem de sitratın konsantrasyonu değişmektedir.

Çizelgeden görüleceği üzere, sabit sitratta klorür miktarı artınca korozyon potansiyelleri hemen hemen sabit kalmaktadır. Aynı sabit klorürde sitrat konsantrasyonuna değiştirilirse, sitratin artmasıyla korozyon potansiyeli daha pozitif olmaktadır. Bu değişim yaklaşık  $-790$  mV'tan  $-710$  mV'ta olmaktadır.

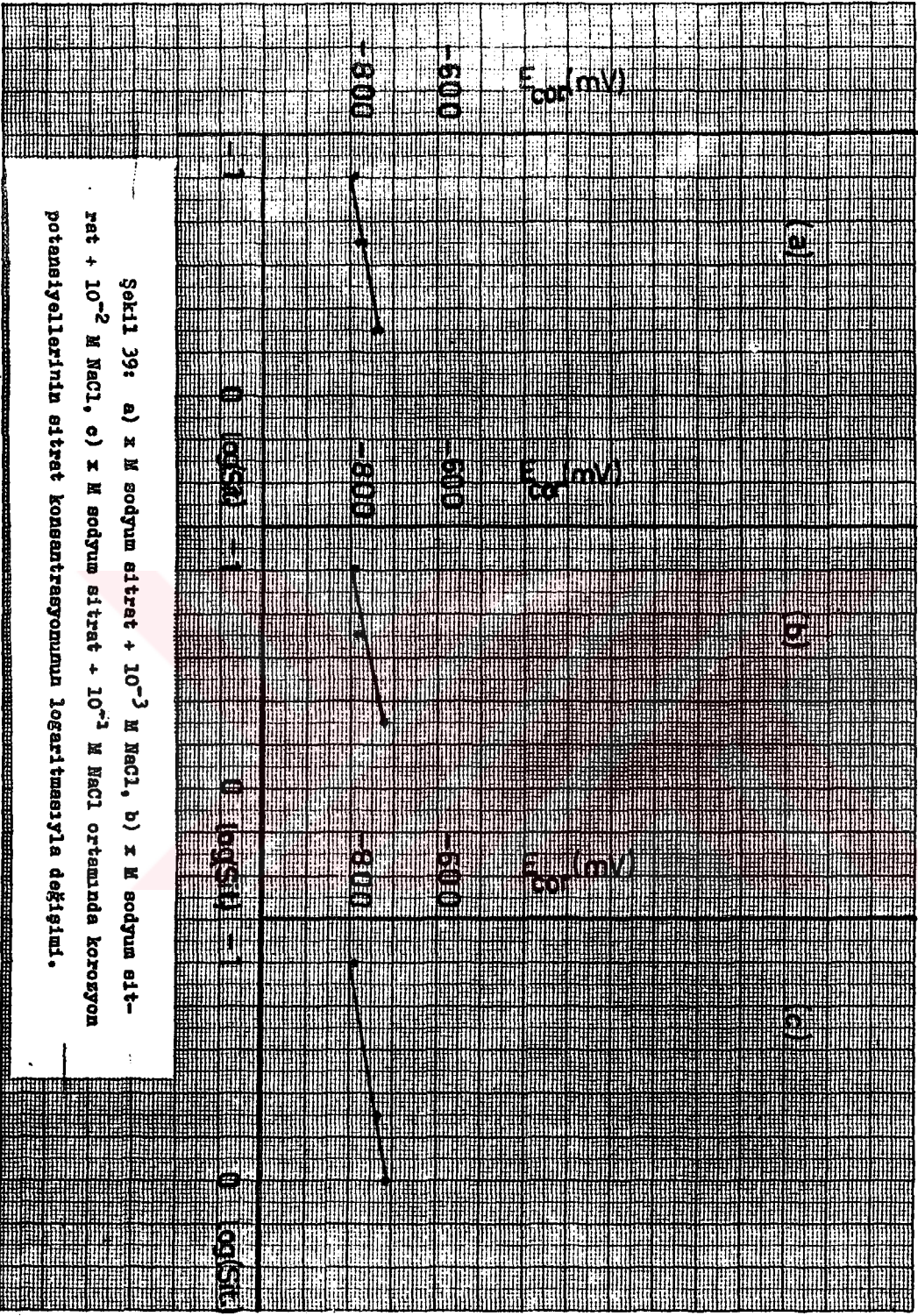
Çizelge 24 : Sabit klorür konsantrasyonunda, çeşitli miktarlarda sitrat eklenmesiyle korozyon potansiyelinin değişimi.

Klorür kons. (M) →	0,1	0,01	0,001
Sitrat kons. (M) ↓	$E_{cor}$ (mV)	$E_{cor}$ (mV)	$E_{cor}$ (mV)
0,1	-790	-790	-790
0,1	-790	-790	-790
0,2	-	-780	-780
0,2	-	-770	-785
0,5	-730	-720	-740
0,5	-730	-720	-730
1,0	-710	-	-
1,0	-710	-	-

Her bir klorür konsantrasyonu için, sitrat konsantrasyonunun logaritmasına karşı korozyon potansiyelleri grafiğe alınırsa, Şekil 39'da gösterilen doğrusal değişimler elde edilir. Bu doğruların denklemlerini şu biçimde verebiliriz :

$$E_{cor} = a + b \log (\text{sit}^{-3}) \quad (54)$$

Bu denklemdaki a sabiti, sitrat konsantrasyonu  $1,0$  M olduğu zaman ki korozyon potansiyelini b sabiti ise doğruların eğimini göstermektedir. Bu sabitler pek fazla değişmemektedir.  $0,1$  M NaCl ortamında a ve b sabitleri  $-0,710$  ve  $-0,09$  V'dur. Aynı değerler  $10^{-2}$  M NaCl'de  $-0,70$  ve  $-0,10$  V;  $10^{-3}$  M NaCl ortamında ise  $-0,69$  ve  $0,11$  V'dur.



Şekil 39: a)  $\times$  M sodyum sitrat +  $10^{-3}$  M NaCl, b)  $\times$  M sodyum sitrat +  $10^{-2}$  M NaCl, c)  $\times$  M sodyum sitrat +  $10^{-1}$  M NaCl ortamında korozyon potansiyellerinin sitrat konsantrasyonunun logaritmasıyla değişimi.



### III.7. KULLANILAN ÇELİĞİN KOROZYON POTANSİYELİNİN pH'a

#### BAĞLILIĞI:

Korozyon potansiyelleri metal yüzeyinde yürüyen reaksiyona bağlı olarak her malzeme için farklı değerler gösterir.<sup>3,26,29</sup> Bu potansiyeller karma potansiyellerdir. Çeşitli salfot ortamlarında belirlenen pH ve  $E_{cor}$  değerleri çizelge 25'de verilmiştir. Bu çizelgedeki korozyon potansiyelleri pH ları karşı grafiğe alınarak Şekil.40'deki doğru elde edilmiştir. Bu doğrunun denklemi şu biçimde verilebilir :

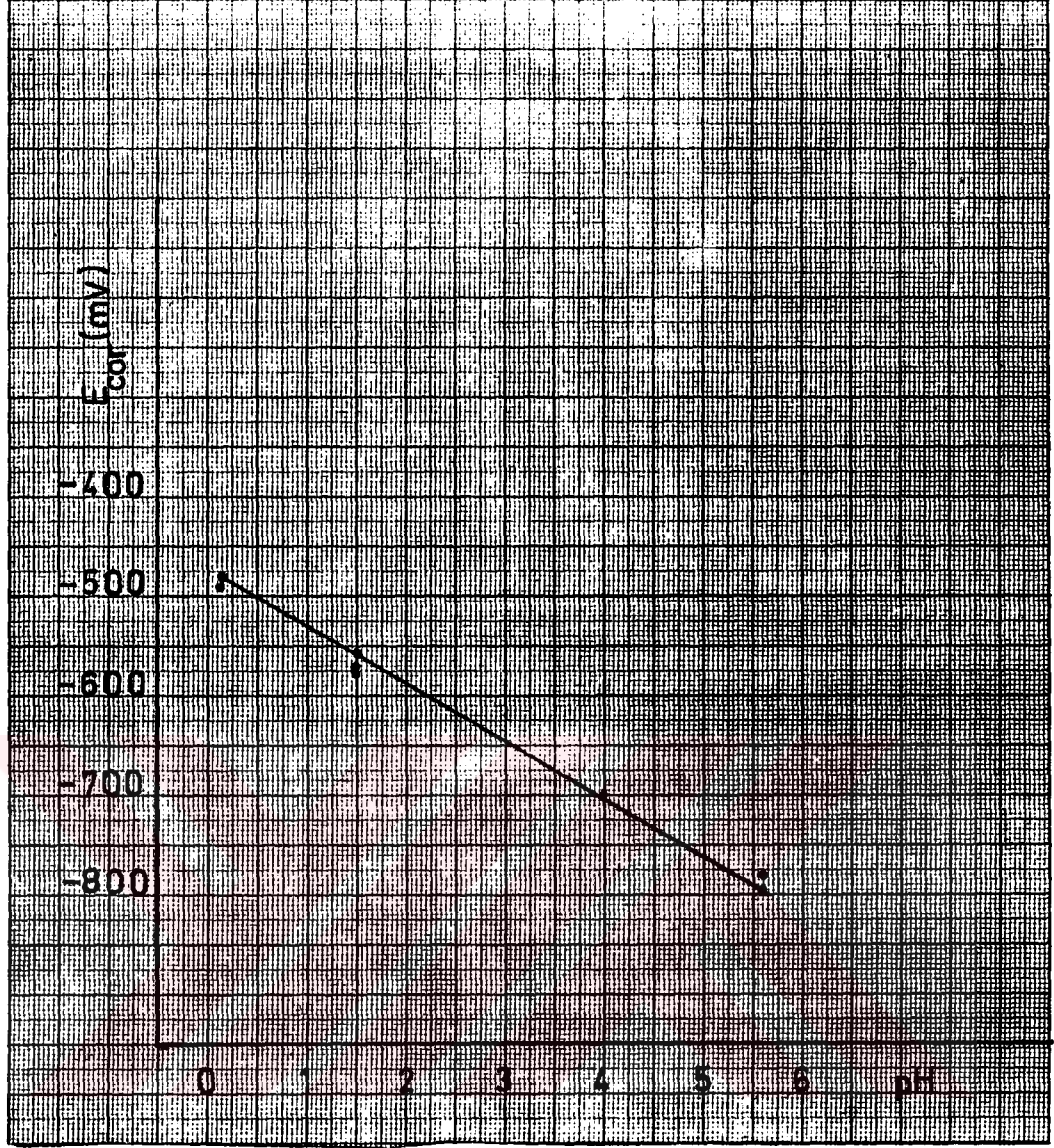
$$E_{cor} = -0,472 - 0,057 \text{ pH} \quad (55)$$

Çizelge 25 : 15 Mo 3 çeliğinin çeşitli ortamlarda azot atmosferinde ölçülen korozyon potansiyelleri.

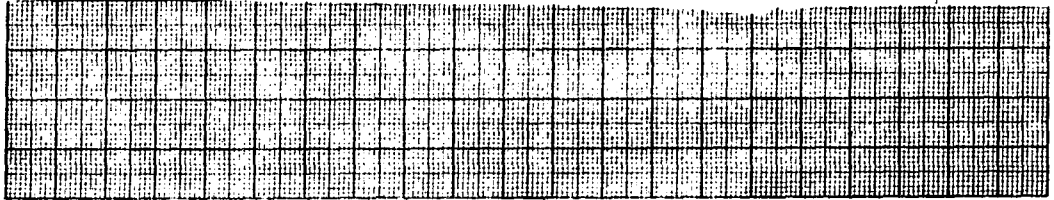
Ortam	pH	$E_{cor}$ (mV)
1 N $H_2SO_4$	0,15	-480 ; -490
0,0316 N $H_2SO_4$	1,5	-555 ; -570 ; -575
$10^{-2}$ M $FeSO_4$	4,0	-700
1 N $Na_2SO_4$	5,6	-780 ; -790

### III.8. ELEKTROT YÜZ YERİNİN FOTOĞRAFİK OLARAK İNCELENMESİ:

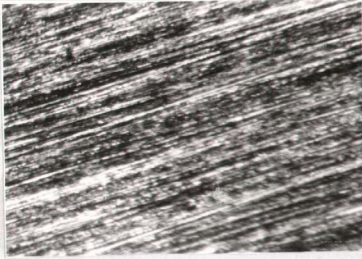
Elektrotların çeşitli koşullardaki fotoğrafları stereomikroskopla SX-XX kullanılarak çekildi : Bunun için elektrotlara çeşitli potansiyol değiştirme hızı uygulanarak akım-potansiyol eğrisi elde edildikten sonra veya belirli potansiyellerde yaklaşık 1,5 saat tutarak, bazı ortamlarda da bekletilmiş olan elektrotların fotoğrafları çekildi, (F.1-16). Çekilen fotoğraflarda büyütme 100 dir.



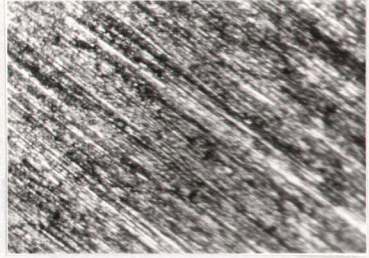
Şekil 40: 15 Mo 3 çeliğinin kompleks oluşturan iyon içermeyen ortamlardaki korozyon potansiyellerinin pH la değişimi.



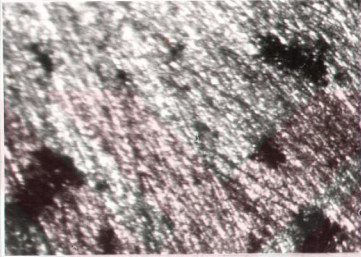




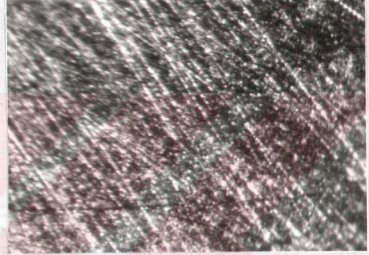
F.1



F.2



F.3



F.4

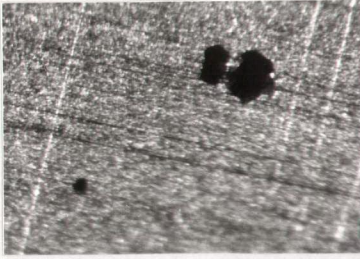
F.1 : Mekanik olarak hazırlanmış ve kullanılmış olan elektrot yüzeyinin görünümü.

F.2 : 0,1 M sodyum sitrat ortamında 60 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla akım-potansiyel eğrisi elde edilmiş olan elektrodun görünümü.

F.3 : 0,3 M sodyum sitrat +  $10^{-3}$  M NaCl ortamında 60 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla akım-potansiyel eğrisi elde edilmiş olan elektrodun görünümü.

F.4 : 1,0 M sodyum sitrat +  $10^{-2}$  M NaCl ortamında 60 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla akım-potansiyel eğrisi elde edilmiş olan elektrodun yüzey görünümü.

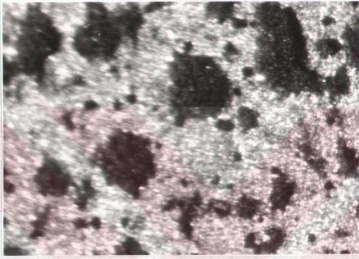




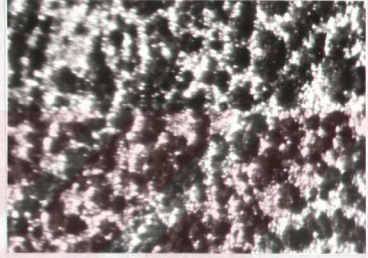
F.5



F.6



F.7



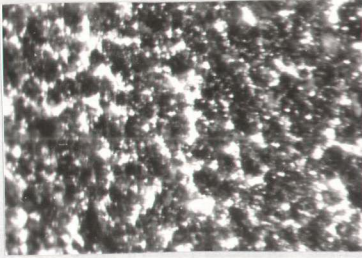
F.8

F.5 : 0,1 M sodyum sitrat +  $10^{-3}$ M NaCl ortamında 3,0 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla akım-potansiyel eğrisi elde edilmiş olan elektrodun yüzey görünümü.

F.6 : 0,1 M sodyum sitrat ortamında 1,5 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla akım-potansiyel eğrisi elde edilmiş olan elektrodun yüzey görünümü.

F.7 : 0,1 M sodyum sitrat +  $2 \cdot 10^{-4}$ M NaCl ortamında 1,5 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla akım-potansiyel eğrisi elde edilmiş olan elektrodun yüzey görünümü.

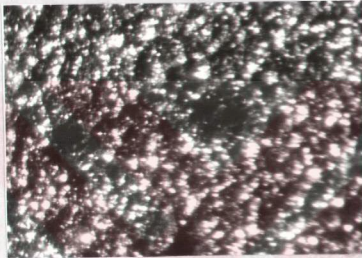
F.8 : 0,1 M sodyum sitrat +  $2,5 \cdot 10^{-4}$ M NaCl ortamında 1,5 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla akım-potansiyel eğrisi elde edilmiş olan elektrodun yüzey görünümü.



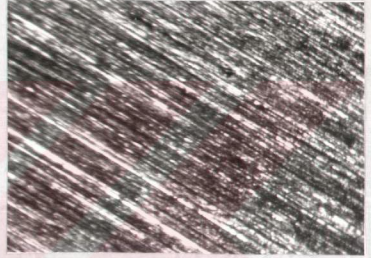
F.9



F.10



F.11



F.12

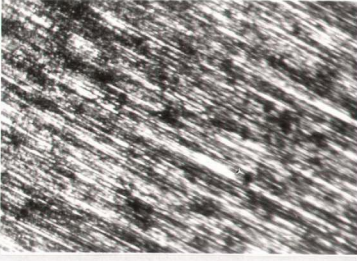
F.9 : 0,1 M sodyum sitrat +  $10^{-2}$  M NaCl ortamında 1,5 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla akım-potansiyel eğrisi elde edilmiş olan elektrodun yzey gbrnümü.

F.10 : 0,1 M sodyum sitrat +  $5 \cdot 10^{-2}$  M NaCl ortamında 1,5 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla akım-potansiyel eğrisi elde edilmiş olan elektrodun yzey gbrnümü.

F.11 : 0,1 M sodyum sitrat + 0,1 M NaCl ortamında 1,5 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla akım-potansiyel eğrisi elde edilmiş olan elektrodun yzey gbrnümü.

F.12 : 0,1 M sodyum sitrat ortamında 0,45 V'ta 1,5 saat tutulan elektrodun yzey gbrnümü.





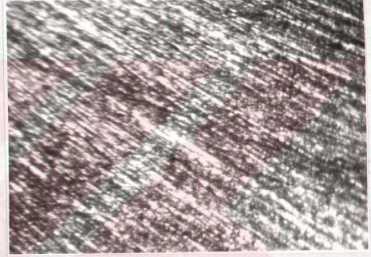
F.13



F.14



F.15



F.16

F.13 : 0,1 M sodyum sitrat +  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M NaCl ortamında 0,15 V ta 1,5 saat tutulan elektrodun yüzey görünümü.

F.14 : 0,1 M sodyum sitrat +  $5 \cdot 10^{-4}$  M NaCl ortamında 0,1 V'ta 1,5 saat tutulan elektrodun yüzey görünümü.

F.15 : 0,1 M sodyum sitrat +  $10^{-2}$  M NaCl ortamında 15 saat bekletilen elektrodun yüzey görünümü.

F.16 : 0,1 M sodyum sitrat + 0,1 M NaCl ortamında 24 saat bekletilen elektrodun yüzey görünümü.



#### IV. YORUM

15 No 3 çeliği bölüm II.1.1. de belirtildiği üzere başlıca demirden oluşmaktadır, çok az miktarda molibden, karbon ve biraz da kükürt içermektedir. Bu nedenle çalışma koşullarımızda, elektrodun anodik polarizasyonu sırasında başlıca demir çözünme reaksiyonları verilmeli. Demirin olanaklı reaksiyon ürünleri, değişik yükseltgenme basamaklarındaki iyonları, hidroksitleri ve oksitleridir. Saf demir olmaması nedeniyle, katkı maddelerinin etkisi de söz konusudur. Çeliklere eklenen katkı maddelerinin etkileri her bir katkı maddeleri için farklı olmaktadır.

Demirin kuramsal olarak çizilen potansiyel - pH diyagramı Şekil.2 de verilmiştir<sup>2,4</sup>. Bu diyagram ancak sulu çözeltilerde ve kompleks oluşturmaya ortamlarda geçerlidir. Bu nedenle çalıştığımız sitratlı ortamlarda, oluşan metal iyonlarının, sitratla kompleks vermeleri nedeniyle tam olarak kullanılamaz. Ancak yaklaşık bilgi edinmek amacıyla bu diyagramlardan yararlanılabilir.

Demirin +2 ve +3 değerlikli iyonları çözeltinin pH'ına ve bileşimine bağlı olarak sitrat iyonlarıyla çegitli kompleks oluştururlar<sup>7,8</sup>. Sitratın -3 ve -4 değerlikli kompleksler yapabileceği ileri sürülmektedir<sup>5,6</sup>, ama bugün için -4 değerlikli kompleks oluşturduğu kesin olarak kanıtlanamamıştır. Bununla birlikte sitratın bir çok metal iyonlarıyla çegitli kompleksler oluşturduğu kesindir.

Çalışılan ortamlarda belirlenen korozyon potansiyelleri Şekil.2'deki potansiyel - pH diyagramına geçirilmiştir. Buradan görüleceği üzere bütün değerler korozyon bölgesine düşmektedir, yalnız 0,46 M sodyum sitrat + sodyum hidroksit (pH=10,7) ortama pasif bölgeye düşmektedir.

Belirlenen akım-potansiyel eğrilerinde de bu durum septenmiştir, (bölüm III.1.8). Demirin pasiflik bölgesine en yakın olan nokteler ise sodyum sitrat ortamlarıdır. Sodyum sitrat + sodyum klorür ortamlarının  $E_{cor}$  değerleri ise bağıçıklık bölgesine daha uzak kalmaktadır. Bir normal  $H_2SO_4$  çözeltilisinin en korozif ortam olduğu korozyon potansiyelinde şiddetli hidrojen gazının çıkmasıyla da gözlenmektedir.

#### IV. 1.1. Akım-potansiyel eğrileri

##### IV.1.1. Platin elektrotla yapılan deneyler :

Bu deneylerin yapılmasındaki amaç, bölüm III.1.1. de belirtildiği üzere, sodyum sitratın çalışma koşullarımızda reaksiyon verip vermediğini belirlemektir. Platin elektrotla yaptığımız deney ortamlarında ( $H_2SO_4$ , sitrik asit ve sodyum sitrat) hemen hemen aynı biçimde akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesi, reaksiyon vermediğini gösterir. Yalnız çözeltilerin pH'ına bağlı olarak, elektrotta yürüyen reaksiyonların potansiyelleri değişmektedir. Bu değişim Nernst bağıntısına uymaktadır : Şöyleki 0,46 M sodyum sitratın pH= 7,4 , hidrojen çıkma potansiyeli -650 mV olup, % 15 lik sitrik asit ve 0,0316 N  $H_2SO_4$ 'te pH= 1,5 olup hidrojen çıkma potansiyeli ise -300 mV tur, (çizelge 1). Aynı pH da olan sitrik asit ve sülfirik asitte hidrojen aynı potansiyelde çıkmaktadır. Ayrıca (7,4 - 1,5) pH farkı için Nernst bağıntısına göre potansiyel kayması hesaplanırsa : % 15 lik sitrik asitte belirlenen hidrojen çıkma potansiyeli -300 mV bulunur.  $E = -0,059 \text{ pH} = -0,059 (7,4 - 1,5) = -350 \text{ mV}$  ;  $-650 - (-350) = -300 \text{ mV}$  . O halde pH farkı göz önüne alınırse her iki olayda aynı potansiyelde yürümektedir.

Anodik yönde polarizasyon sırasında yürüyen olaylar için de aynı biçimde düşünebiliriz. Oksijen çıkma potansiyeli  $0,0316 \text{ N H}_2\text{SO}_4$  ve % 15 lik sitrik asit ortamında 1200 mV,  $0,46 \text{ M}$  sodyum sitrat ortamında ise 850 mV delayındadır, (çizelge 1). Nernst bağıntısına göre pH farkından dolayı potansiyel kayması hesaplanırsa yine 350 mV bulunur. Aynı yoldan oksijen desorpsiyon potansiyelleri arasındaki potansiyel kayması da 350 mV olmalıdır :  $0,0316 \text{ N H}_2\text{SO}_4$  ve % 15 lik sitrit asitte 350 mV,  $0,46 \text{ M}$  sodyum sitratta ise 0 mV dur. Aradaki fark yine 350 mV olup, çizelge 1 de verilen değerlerle uygunluktur.

Bu ortamlarda platin elektrotla yapılan deneylerde gözlenen oksijen desorpsiyon maksimum akımlarının hemen hemen aynı büyüklükte olması da elektrotta aynı olayların yürüdüğünü göstermektedir.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ortamında platin elektrotla yapılan deneylerde başka araştırmacılarinki ile uygunluktur<sup>62</sup>.

#### IV. 1.2. $\text{FeSO}_4$ ve $\text{FeSO}_4 + \text{sodyum sitrat}$ ortamlarında :

Denirin kendi iyonlarının bulunduğu ortamda anodik polarizasyon durumunu incelemek üzere  $10^{-2} \text{ M FeSO}_4$  içinde akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir, (bölüm III.1.2.). Bu ortamda pasifleşme olmamakta ve aktif çözünme yüksek potansiyellere kadar sürmekte ise de çözünme akımı çok küçüktür. Transpasif bölgenin üzerinde bile ancak  $6,5 \text{ mA/cm}^2$  ye (2,4 V/a) erişmektedir. Öz iletkenlik belirlenmeleri (çizelge 3), iletkenliğin çok küçük olduğunu göstermiştir. Direnç polarizasyonunun akım-potansiyel eğrilerini etkilediği başka araştırmacılar tarafından da belirtilmektedir<sup>63</sup>.

Ortam sitrat eklencesiyle akım-potansiyel eğrilerinin durumu seyreltik nitrat çözeltilerinde değişmemektedir (şekil 5). Sit-



rot konsantrasyonu artırıldıkça akım-potansiyel eğrileri sitratlar içinde elde edilen eğrilere benzemektedir.

#### IV. 1.3. $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ve $\text{Na}_2\text{SO}_4$ + sodyum sitrat ortamlarında :

Çalışma koşullarımızda reaksiyon vermediğini kabul ettiğimiz sodyum sülfatın yeterli miktarda öz iletkenliğe sahip olabilmesi ve bu nedenle direnç polarizasyonu göstermemesi için 1 N konsantrasyonunda alındı. Değişik koşullarda ( bölüm III. 1.3.1.) 1 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içinde elde edilen anodik polarizasyon eğrilerinden transpasiflik potansiyelinin çok az değiştiği (çizelge 6 sütun 6), pasiflik potansiyelinin ise oldukça değiştiği saptanmıştır, (aynı çizelge sütun 5).

Geri dönüş eğrilerinde belirlenen yeniden aktifleşme potansiyeli, uygulanan değişik ön işlemlerle değişmemekte hemen hemen aynı kalmaktadır, 160-170 mV (sütun 8). Pasiflik potansiyeli olarak bu potansiyel alınabilir, çünkü 350 mV gidip eğriinde pasif bölgeye düşmediği halde, bu potansiyelde I-t eğrisi elde edilirse metal pasifleşmektedir.

Çizelge 6 da azot atmosferinde (A), havası uzaklaştırılmış ortamda (B) elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde elektrot çözelti içinde sabit potansiyel değeri alınca kadar bekletilmişlerdir. C de ise havası azot gazı ile uzaklaştırılmış ortama elektrot daldırılıp hemen akım-potansiyel eğrisi elde edilmiştir. Bu sonuncu halde pasifleşme için gerekli akım maksimumu artmaktadır, (çizelge 6 sütun 7). Bu da yüzeyin açık olduğunu gösterir. Sistemde geçen akım, yüzeyin çiplak kısmı ile orantılıdır. Bu yöntemlerle belirlenen korozyon karakteristikleri literatürde verilen değerlerle uygunluktadır<sup>32</sup>.

1 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içine 0,46 M sodyum sitrat eklenerek elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde (bölüm III.1.3.2.) I. akım maksimumu ve II. akım maksimumu ortaya çıkmaktadır, (şekil 9). I. akım maksimumu 0,46 M sodyum sitrat içindekinden, II. akım maksimumu da 1 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içindekinden bir kaç kat daha büyüktür. Çizelge 6 de A daki gibi  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + sitrat ortamında (C) elektrot deneyden önce sabit potansiyelle kadar bekletildiği halde II. akım maksimumu  $290 \text{ mA/cm}^2$  ye erişmiştir, (A da  $84 \text{ mA/cm}^2$ ). Aynı çizelgede C ile belirtilen eğri, ortamda hiç bekletilmeden elde edilmiştir, (II. akım maksimumu  $365 \text{ mA/cm}^2$ ). C koagülünde elde edilen eğrilerdeki II. maksimum akımı C koagülünde elde edilen eğrideki II. maksimum akımına yakın olduğuna göre pasifleşme için A ya oranla daha büyük akım gerekmektedir.

Olasılıkla sitrat + sülfat ortamında deneyden önce bekletilen elektrot yüzeyinde oksit veya hidroksit oluşmaz veya daha ince oluşur. Akım verilince bir taraftan demir hidroksitler elektrot yüzeyinde oluşurlar da sitratlar bunları kompleksler halinde çözebileceklerinden II. akım maksimumu A ya oranla büyür.

#### IV. 1.4. Sodyum sitrat ve sodyum sitrat + NaCl ortamlarında:

Çalışılan sodyum sitrat ortamlarında, düşük sitrat konsantrasyonlarında ( $10^{-2} >$ ) pasifleşme olmaktadır (bölüm III.1.6.). Bunun nedeni  $10^{-2}$  M  $\text{FeSO}_4$  çözeltisinde olduğu gibi iletkenliğin düşük olmasıdır (çizelge 3). Belirli bir iletkenliğe sahip sodyum sitrat çözeltisinde (şekil 19) karakteristik pasiflik eğrisi elde edilebilmekte ve akım-potansiyel eğrisinin biçimi sitrat konsantrasyonundan bağımsız olmaktadır, ( $> 0,1 \text{ M}$ ).

Sodyum sitrat ortamında elde edilen anam-potansiyel eğrisinin biçimi hem çözeltiden hava bulunması (şekil 18) veya azotla oksijenin uzaklaştırılmasına (şekil 19) hem de potansiyel değiştirme hızına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir, (bölüm III.1.6.). Havalı 0,1 M sodyum sitrat ortamında metal pasifleşir, ( $E_{cor} = -500 \pm 30$  mV), bu nedenle anam-potansiyel eğrisi elde edildiğinde anam maksimumu gözlenmemektedir (şekil 18). Bu ise bize oksijenin sitratın inhibitör etkinliğini artırdığını göstermektedir. Buna göre havalı 0,1 M sodyum sitrat ortamında anodik anam uygulanmaksızın metal korunabilir. Aynı biçim davranışı sodyum benzoatın da gösterdiği başka araştırmacılar tarafından belirlenmiştir<sup>64,65</sup>. Demir yeterli miktarda oksijen içeren sodyum benzoat ortamında anam maksimumu vermemekte, oksijen yeterli değilse anam maksimumu göstermektedir. Oksijenli koşullarda korozyon potansiyeli maksimum anam potansiyelinden daha erta olduğundan metale anam uygulanmadan korumak olanaklıdır<sup>29,60</sup>.

60 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla 0,1 M sodyum sitrat çözeltisi içinde elde edilen anodik polarizasyon eğrisinde (şekil 19) I. anam maksimumu yanında sülfiatlı ortamlarda belirlenen II. anam maksimumu küçülmüştür. Bu küçük maksimumun anod pasiflik maksimumu olup olmadığını araştırmak üzere 1,5 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla elde edilen pasiflik eğrisinde (şekil 21 a) I. anam maksimumu yanında II. anam maksimumu büyümüştür. O halde pasifleşmeden sorumlu olan anod pasiflik piki bu II. yavaş hızla elde edilen eğride, II. büyük anam maksimumu olmalıdır.

Pasiflikten sorumlu olan pikin bu II. anam maksimumu olduğu sitratlı ortamlara klorür eklenmesiyle elde edilen eğrilerden de çıkarılabilir : Sitratlı ortamlara artan miktarlarda klorür eklen-



diği zaman ( Şekil.21 b ve 29. a) akım artışı II. akım maksimumu potansiyeline yaklaşmakta ve yetkince klorür konursa II. akım maksimumu potansiyelinden sonra akım geri gitmeyip sürekli olarak artmaktadır (aktif çözünme).

60 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla II. akım maksimumunun kaybolması şöyle açıklanabilir : Bilindiği üzere pasiflik elektrot yüzeyinin  $Fe(OH)_3$  ve çeşitli demir oksitlerinin elektrot yüzeyini örtmesi nedeniyle akım geçişinin engellenmesiyle açıklanmaktadır. Oluşan oksit ortamda ne kadar hızlı çözülürse bu kapetıcı oksidin elektrot yüzeyini örtmesi için o kadar çok elektrik akımı geçer ve dolayısıyla akım maksimumu büyüktür. Akım maksimumunun büyüklüğü ayrıca potansiyel değiştirme hızı arttıkça artmaktadır. Burada ise tersine azalmaktadır, (60 mV/dk hızla elde edilen ekranda II. akım maksimumu  $0,07 \text{ mA/cm}^2$ , 1,5 mV/dk hızla elde edilen ekrandaki II. akım maksimumu  $10,5 \text{ mA/cm}^2$  dir).

Ancak burada kullanılan sodyum sitrat ortamında sitrat iyonları elektrot yüzeyine çökelmiş olan  $Fe(OH)_3$  ile bazı kompleksler oluşturarak <sup>7,8,66</sup> elektrot yüzeyini kısmen açmakta ve II. akım maksimumunu büyütmektedir. Çözünme olayı zamana gerek gösterdiğinden hızla potansiyel değiştirmede güçlükle belirlenen II. akım maksimumu yavaş çalışmada artmaktadır. Pasiflikte elektrot yüzeyinin örtünmesine az çözünen Fe-III-sitratın da etkisi olabilir. Hız düşürülünce bu az çözünen Fe-III-sitrat da elektrot yüzeyindeki  $Fe(OH)_3$  gibi bazı sitrat kompleksleri oluşturarak çözünebilir.

I. akım maksimumunun sitratlı ortamlarda meydana çıkması da (Şekil.9 , pH= 7,5 ; Şekil.10, pH= 6,4 ; Şekil.19 ve 21 e, pH= 7,5)

$\text{Fe}(\text{OH})_2$  in elektrot yüzeyini kapatması yanında, az çözünen  $\text{Fe}(\text{II})$  sitratın elektrot yüzeyinde çökelmesiyle örtünmeyi artırmasıyla açıklanabilir. 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içinde I. akım maksimumunun skimpotansiyel eğrilerinde görülmemesi de bu görüşü güçlendirmektedir.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  ortamlarında (Şekil.11 , 12 ve 13) I. akım maksimumunun çıkması  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  in asitte çözünmesinden ileri gelmelidir.

% 15 lik sitrik asit çözeltisinde I. akım maksimumu meydana çıkması ise bu ortamda korozyon potansiyelinin -500 mV olmasındandır, ( I. maksimum skimpotansiyeli de yaklaşık bu potansiyeldir).

$\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$  iyonlarının sitrat iyonlarıyla oluşturduğu kompleksler ve bunların denge sabitleri aşağıda gösterilmiştir<sup>7</sup> :



Denge sabitlerinin büyüklükleri demir sitrat kompleksleri yönünde olduğundan elektrot yüzeyinde oluşan az çözünen demir hidroksitleri ve sitratları kiemen çözücü yönde etkilemelidir.

Benzer durum klorür içeren sitrat ortamları içinde söz konusudur. Bu ortamlarda da 60 mV/dk hızla elde edilen skimpotansiyel eğrilerinde I. akım maksimumu büyük, II. akım maksimumu ise küçük olmaktadır. 1,5 mV/dk hızla elde edilen eğrilerde ise I. akım maksimumu aynı kalmakta, II. akım maksimumu çok büyümektedir, (Şekil. 21.b). Buna göre bu koşullarda yürüyen reaksiyon mekanizması değişmemektedir. Bu sitrat + klorür ortamlarında belirlenen Tafel eğimleri ile de doğrulanmaktadır, (bölüm IV.5).

Değişik sodyum sitrat ortamına değişen miktarlarda klorür eklendiğinde pasiflik aralığı daralmaktadır, yani çukur oluşma potansiyelleri daha eksi değerlere kaymakta (çizelge 10 - 15) ve belirli bir klorür sitrat oranından sonra ise pasiflik tamamen ortadan kalkmaktadır, (Şekil.29). Bu durum hem 60 mV/dk (Şekil.23,24, 25,30,31 ve 33) hem de 1,5 mV/dk hızla elde edilen eğrilerde (Şekil.21,29) gözlemlendi.

IV.2. Çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyellerinin klorür ve inhibitif sitrat anyonu konsantrasyonuna bağıllıkları:

Uygulamada çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyelleri çok önemli olduğundan literatürde çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyellerinin  $Cl^-$  gibi çukur oluşturmada etkin olan anyonların konsantrasyonlarına bağıllıklarına ile, çukur oluşmasını etkileyen inhibitif anyonların konsantrasyonlarına bağıllıkları birçok araştırmacılar tarafından çeşitli metaller için incelenmiştir<sup>22,23,24</sup>. Bu bağıntılar aşağıdaki gibi verilmektedir :

$$E_{\text{ç.o}} = a + b \log (C_{\text{ok}}) \quad (28)$$

$$E_{\text{k.ç.o}} = a + b \log (C_{\text{ok}}) \quad (62)$$

ve

$$E_{\text{ç.o}} = a + b \log (C_{\text{inh.}}) \quad (29)$$

Çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyelleri genellikle anodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilmektedir ve bu büyüklükler potansiyel değiştirme hızı ile değişmektedir.

Literatürde potansiyel değiştirme hızları çok değişiktir ve her araştırmacı verilen (28,29 ve 62) çizgisel bağıntılarını elde etmektedir. Bu bağıntılardan verilen a ve b katsayılarının çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyellerini belirleme yöntemlerine göre nasıl değiştiğini bulmak için bu çalışmada değişik yöntemler



uygulanmıştır. Aşağıda açıklanacağı üzere bu katsayılar uygulanan yöntemlere göre değişmektedir.

60 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen çukur oluşma potansiyellerinin, (0,1 - 0,5 M sitrat ortamlarına  $10^{-4}$  -  $10^0$  M  $Cl^-$  ekleneceği)  $\log(Cl^-)$  e göre değişimleri doğru vermektedir, (Şekil.26 ve 32). Bu doğruların her biri için grafiklerde belirlenen a ve b sabitleri (çizelge 19) karşılaştırırsa doğruların a sabitlerinin hemen hemen değişmediği, b nin biraz değiştiği görülür.

Potansiyel değiştirme hızı 1,5 mV/dk ya düşürüldüğünde (Şekil 27 b),  $E_{c.o} - \log(Cl^-)$  doğrusunun doğrusallık sınırı  $10^{-3}$  M  $Cl^-$  e kadar genişlemektedir. Oysa 60 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla elde edilen eğrilerden yararlanılarak çizilen  $E_{c.o} - \log(Cl^-)$  bağıntısında (Şekil.27 a) doğrusallık sınırı  $10^{-2}$  M  $Cl^-$  konsantrasyonuna kadardır. -350 mV'ta 15 dk anodik ön işlem yapılan elektrotla da 1,5 mV/dk tarama hızıyla elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden belirlenmiş olan  $E_{c.o} - \log(Cl^-)$  bağıntısında (Şekil.27 d) 60 mV/dk ile elde edilene göre (Şekil.27 c) doğrusallık sınırı  $5 \cdot 10^{-4}$  M e kadar genişlemektedir. En güvenilir yöntem olan sabit potansiyelde akım-zaman eğrilerinden belirlenen çukur oluşma potansiyellerinden yararlanarak çizilen  $E_{c.o} - \log(Cl^-)$  bağıntısında ise doğrusallık sınırı  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M e kadar uzamaktadır.

Yavaş potansiyel değiştirme hızı ve akım-zaman eğrilerinden belirlenen çukur oluşma potansiyellerinin  $\log(Cl^-)$  na bağıntısında bağıntının doğrusallık sınırı daha geniş konsantrasyon bölgesine yayıldığına göre yavaş yöntem üstün tutulmalı veya akım-zaman eğrilerinden çukur oluşma potansiyelleri belirlenmelidir.

Kritik çukur oluşma potansiyellerini belirleyebilmek için anam-potansiyel eğrilerinin geri dönüş eğrilerini de çizmek gerekir. Bu nedenle kritik çukur oluşma potansiyelleri ancak 60 mV/dk potansiyel değiştirme hızıyla elde edilebildi, yavaş hızlarda bir günlük süre geri dönüş eğrilerinin elde etmeye yetmemektedir. Kritik çukur oluşma potansiyeli potansiyel değiştirme hızına giddetle bağlıdır. Çeşitli sitrat konsantrasyonlarına (0,1 - 0,5M), aynı aralıkta klorür eklendiği zaman ( $10^{-3}$  -  $10^0$ M) kritik çukur oluşma potansiyellerinin  $\log(\text{Cl}^-)$  e karşı çizilen doğrusal grafiklerden (Şekil.28) aynı doğru denklemi elde edilebilmektedir:

$$E_{k.\text{ç.o}^-} = -0,38 - 0,074 \log(\text{Cl}^-) \quad (63)$$

Klorür konsantrasyonu arttıkça, kritik çukur oluşma potansiyelleri daha negatife kaymaktadır.

Kritik çukur oluşma potansiyelleki, korozyona karşı metalleri korumada çukur oluşma potansiyellerinden daha önemli olmaktadır. Bu nedenle belirlenmesi gerekli. Çünkü bu potansiyelin altındaki potansiyellerde çukur korozyonu kesinlikle söz konusu değildir. Laglamış olan çukurlar bile, kısa sürede pasifleşir. Oysa çukur oluşma potansiyeli ile kritik çukur oluşma potansiyeli arasında, bağlamış olan çukurlar büyümelerini sürdürürler.

Çeşitli sitrat konsantrasyonları için belirlenen,  $[ E_{k.\text{ç.o}^-} - \log(\text{Cl}^-) ]$  bağıntısı, 1,5 mV/dk hızla belirlenen,  $[ E_{\text{ç.o}^-} - \log(\text{Cl}^-) ]$  bağıntılarına daha yakın değerler göstermektedir, (çizelge 20).

**IV.3. Sabit klorür konsantrasyonunda kritik çukur oluşma ve çukur oluşma potansiyellerinin sitrat konsantrasyonuna bağıllığı :**

Sabit klorür konsantrasyonundaki çözeltiye, değişen miktarlarda sodyum sitrat eklendiğinde çukur oluşma ve kritik çukur oluşma

potansiyellerinin değişimleri (bölüm III.5) Şekil.37 ve 38 de görüleceği üzere çizgisel bağıntılardır. Burada görüleceği üzere sabit klorür konsantrasyonunda sitrat miktarı arttıkça çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyelleri daha soy değerlere kaymaktadır. (Şekil.37 c ve 38 c). Oysa klorür konsantrasyonu küçük olursa bu değişimler farklı olmaktadır, bunun nedeni potansiyellerin tem olarak belirlenmesindedir. (Şekil.37 a ,b ve 38 a,b).

Sabit klorür konsantrasyonunda değişik malzeme, yöntem ve inhibitör çözeltileriyle bazı araştıracılar tarafından da buna benzer bağıntılar elde edilmiştir<sup>24</sup>. Bu tip bağıntılar elde edilirken 0,1 M Cl<sup>-</sup> ortamı alınmıştır.

Inhibitörlerin yüzeyde adsorplanarak etkidini daha önce değinilmişti, (bölüm I.9 ve III.5). Bir çok araştırmacı inhibitörlerle yaptıkları çalışmalarda inhibitör konsantrasyonunun logaritmasıyla, aktif anyon konsantrasyonunun logaritmasının doğrusal olarak değiştiğini bulmuşlardır<sup>3,11,14,15,22</sup>. Bu çalışmada da log(Cl<sup>-</sup>) ile log(Sit<sup>-3</sup>) in değişiminin bir doğru denklemiyle verilebileceği gösterilmiştir. (Şekil.35 b).

Eğer yüzeydeki reaksiyon Freundlich adsorpsiyon izotermine göre oluyorsa, bölüm I.3 de belirtildiği üzere (log C<sub>inh</sub> - log C<sub>ak</sub>) bağıntısı doğrusal olur.

Bu bağıntılardan yararlanarak malzemenin çalışma koşullarında çukur korozyonuna uğrayıp uğramadığına önceden karar vermek olanaklı olur. Çünkü çalışma koşullarını kendimiz ayarlayabildiğimizden yeterli miktarda inhibitör ekleyerek veya aktif anyon konsantrasyonunu azaltarak çukur korozyonunu önleyebiliriz.



IV.4. Çukur oluşma potansiyeli ile  $\log(\text{Cl}^-) / (\text{Sit}^{-3})$  oranı arasındaki ilişki :

Reaksiyon ve inhibisyon mekanizmalarının bağıl adsorpsiyona dayandığına kanıtlayan bir diğer bağıntıda  $(\text{Cl}^-) / (\text{Sit}^{-3})$  oranıyla, çukur oluşma potansiyelinin değişimidir. Metal yüzeyinde bu oran kritik bir değeri aşarsa metal çukur korozyonuyla sınırlanır<sup>67</sup>. Bu oranla çukur oluşma potansiyelinin değişimini veren bağıntı bazı araştırmacılar tarafından Langmuir adsorpsiyon izotermi göz önüne alınarak kuramsel olarak çıkarılmıştır<sup>24</sup>. Şekil.36 da görüleceği üzere, çalışma koşullarımızda da bu değişim doğrusel olmaktadır. Küçük  $(\text{Cl}^-) / (\text{Sit}^{-3})$  oranında çukur oluşma potansiyelleri tam olarak belirlenemediğinden doğrudan sapsular vardır.

IV.5. Demirin çözünme ve pasifleşme kinetiği :

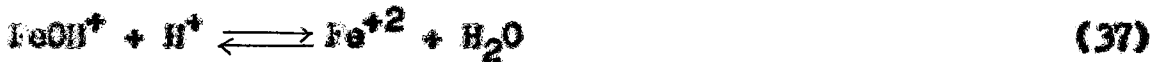
Çeşitli pH'larda  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  ve sitrat iyonları içeren ortamlarda (bölüm III.1.2 - III.2.2) elde edilen anodik polarizasyon eğrilerinden yararlanarak çizilen Tafel doğrularının (Şekil.7, 16 ve 22) anodik eğimlerinden 15 No 3 çeliğinin çözünme mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu ortamlarda hesaplanarak çizelge 5 de verilmiş olan anodik Tafel eğimlerinin ortalama değerleri çizelge 26 da verilmiştir. Bu ortamlar alınırken 7,8 ve 16-19 numara ile belirtilen deneylerde akım eğelinin yeterince doyurucu olmaması nedeniyle ve 45-49 numara ile belirtilen deneylerde ise klorür iyonlarının az olması halinde tekrar edilebilirlik az olduğundan ortalamaya katılmamıştır.

Çizelge 26 da deneysel olarak belirlenen I. anodik Tafel eğimi  $\beta_a^I$ , 65 ile 80 mV arasında, II. anodik Tafel eğimi  $\beta_a^{II}$  ise 90 ile 145 mV arasında değişmektedir.

Çizelge 26 : Çalışılan ortamlarda belirlenen ortalama anodik Tafel eğimleri :

Ortam	Hız (mV/dk)	pH	Aktif bölge için $\beta_a^I$ (mV)	Pasiflik Ün. için $\beta_a^{II}$ (mV)
1 N $H_2SO_4$	60	0,15		100 $\pm$ 15
1 N $H_2SO_4$ + Na.sit. ( $10^{-3}$ - $10^{-2}$ M)	60	0,15-0,5		90 $\pm$ 10
Sitrik asit	60	1,5		120 $\pm$ 10
1 N $Na_2SO_4$	60	5,7		130 $\pm$ 15
1 N $Na_2SO_4$ + 0,46M Na.sit.	60	7,5	70	140 $\pm$ 15
0,1 M sodyum sitrat	60	7,5	80 $\pm$ 10	-
0,1 M sodyum sitrat	1,5	7,5	75 $\pm$ 5	145 $\pm$ 5
xM Na.sit. + yM NaCl	1,5	7,5	65 $\pm$ 10	110 $\pm$ 10
xM Na.sit. + yM NaCl	60	7,5	70 $\pm$ 20	-
( $10^{-2}$ -1,0) M NaCl	60	7,0	65 $\pm$ 10	-

Aktif çözüme bölgesinde yürütülen ileri sürülen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir. (bölüm I.12) :

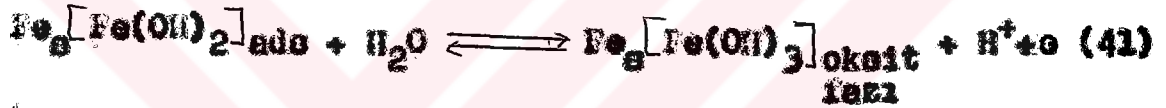
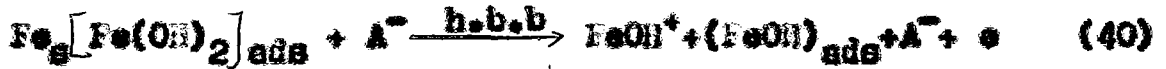


Hızı belirleyen basamak (36) reaksiyonu olarak üzere yarı kararlı hal için I. Tafel eğimi,  $\beta_a^I = 59,2$  mV olarak hesaplanmaktadır.<sup>52,56</sup> Çizelgede verilen eğim değerleri kuramsal olarak hesaplanan bu değerlere yakındır. Diğer araştırmacılar tarafından da pH 5 in üstünde saf demir ve bazı çelikler için  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $Cl^-$  ve  $Br^-$  içeren ortamlarda anodik Tafel eğimi için bulunan değerler 50-70 mV arasında değişmektedir.<sup>52,55,56,68</sup>

Belirlenen anodik eğimler (çizelge 26 sütun 4) hesaplanan değere yakın olduğuna göre 15 No 3 çeliğinin anodik çözünmesi (35-37) denklemlerine göre yürümelidir, yani bu I. bölgede demir(II) iyonu olmalıdır.

I. ve II. akım maksimumları arasında geçiş bölgesindeki akımın azalması demir yüzeyinde gözenekli  $Fe(OH)_2$  in oluşması ve bunun akım geçişini kısmen engellemesiyle açıklanmaktadır<sup>15,16,54</sup>.

Pasiflik öncesi bölgede akım geçişi bu gözenekli  $Fe(OH)_2$  ile kaplı demir yüzeyinde aşağıdaki gibi yürüdüğü ileri sürülmektedir (bölüm I.12) :



Hızı belirleyen basamak (40) reaksiyonu olmak üzere yarı kararlı hal için II. Tafel eğimi  $\beta_a^{\text{II}} = 118,4$  mV olarak hesaplanmaktadır<sup>52,56</sup>.

Diğer araştırmacılar tarafından (pH= 2-5)  $SO_4^{2-}$  li ortamlarda  $\beta_a^{\text{II}}$  için  $120 \pm 20$  mV değeri verilmektedir. 1 N  $Na_2SO_4$  ortamında belirlenen  $130 \pm 15$  değeri (çizelge 26) verilenlerle uygunluktur.

Asitli ortamlarda belirlenen değerler, çizelge 26 den görüleceği üzere bu değerden daha düşüktür. Asitli ortamlarda  $Fe(OH)_2$  gözününe göre bu mekanizmadan sapsiz beklenmelidir, gerçekten 1N  $H_2SO_4$  çözeltisi içindeki akım maksimumu 1 N  $Na_2SO_4$  içindekinden çok büyüktür.

Nielsen<sup>55</sup> tarafından değişik pH larda  $HClO_4$  veya  $HCl$  ortamlarında belirlenen  $\beta_a^{\text{II}}$  değerleri de pH düştükçe küçülmektedir.

0,1 N sodyum sitrat veya 0,46 M sodyum sitrat + 1 N  $Na_2SO_4$  içinde (pH=7,5) belirlenen II. anodik Tafel eğimleri 140 mV dolayındadır, (çizelge 20). Anodik Tafel eğiminin bu pH da, hesaplanandan



deha büyük olması, pH'nin yükselmesiyle  $Fe(OH)_2$  in elektrot yüzeyini örtmesi kolaylaşacağından (40 ve 41) reaksiyonlarının hızları artar yani elektrot kolayca pasifleşir, gerçekten bu ortamlardaki anodik polarizasyon eğrilerinde akım maksimumu deha küçüktür. Sodyum sitrat + NaCl ortamlarında belirlenen  $\beta_a$  nin hesaplanan değerden biraz küçük olması (110±10) da ortama yeterince  $Cl^-$  iyonları eklenince pasifliğin büyük ölçüde bozulerek aktif metal çözünmesiyle açıklanabilir, bu halde de demir çözünme mekanizmasının (40 ve 41) reaksiyonlarından sapması beklenir.

#### IV.6. Korozyon potansiyelinin pH'la değişimi :

Çeşitli sülfat ortamlarında belirlenen korozyon potansiyellerinin pH'a göre değişimi bir doğru (Şekil.40) verdiği ve bu doğrunun eğimi  $-0,057$  V olduğuna göre bu ortamlarda çelik bir oksit elektrodu gibi davranmalıdır. Literatürde çeşitli çelik ve saf demir için bu değer  $-0,040$  ile  $-0,070$  V arasında verilmektedir<sup>56,69,70,71</sup>. Korozyon potansiyeli, elektrot yüzeyinde yürüten anodik ve katodik reaksiyonların potansiyellerine bağlı olarak ölçülen bir karma potansiyeldir, (bölüm III.7).

#### IV.7. Fotoğraflarla elektrot yüzeyinin incelenmesi :

Çeşitli koşullarda anodik olarak polarize edilmiş olan elektrotlar (F.2-14) ve bazı ortamlarda bekletilmiş olan (F.15-16) elektrotların yüzeylerinin fotoğraflarından şu sonuçlar çıkarılabilir: Sitrat tuzları içinde anodik akım-potansiyel eğrileri elde edildikten sonra elektrot yüzeyinde çukur oluşmadığı gözlemlendi, (F.2 ve F.6). Sodyum sitrat ortamına az miktarda  $Cl^-$  eklenirse yerel büyük çukurlar oluşmaktadır, (F.3 ve F.5).

Aktif  $Cl^-$  anyonuna oranla sitrat konsantrasyonu çok büyük ise çukurlar oluşmamaktadır, (F.4). Elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin geri dönüş kısmının gidip eğrisiyle aynı olması da çukur oluşmadığını gösterir, (Şekil.23).

Bir diğer önemli nokta da potansiyel tarama hızının etkisidir. Buna göre, hızlı taramada (60 mV/dk ) az miktarda  $Cl^-$  içeren ortamlarda yüzeysel çukur oluşmadığı halde, düşük tarama hızında çok miktarda çukur oluşabilmektedir, (F.7-11).

## V. SONUÇ

Bu çalışmada kullanılan 15 No 3 çeliği (bölüm II.1.1) başlıca demirden oluşmaktadır. Çok az miktarda karbon ve molibden içermektedir.

Bu çelik ile sodyum sitrat sitrik asit ve sülfirik asit çözeltilerinde platin elektrottan elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin biçimlerinin aynı olması (Şekil.4), çalışılan potansiyel aralığında sitratın indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu vermediğini kanıtlamıştır.

Reaksiyon vermediği kabul edilen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde de azot veya hava atmosferinde değişik ün işlem koşullarında akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Azot atmosferinde deney çözeltisinde bekletilmeksizin elde edilen anodik polarizasyon eğrisindeki pik akımı, bekletilene oranla büyük bulunmuştur (IV.1.3).

Sodyum sitrat ortamında karakteristik pasiflik eğrisi, ancak çözelti belirli bir konsantrasyona eriştikten sonra elde edilebilmekte ve bunun biçimi sitrat konsantrasyonundan bağımsız olmaktadır. Ancak eğrinin biçimi potansiyel değiştirme hızı ve çalışma koşullarına bağlı olmaktadır. Yüksek potansiyel değiştirme hızında birinci akım maksimumu büyük, düşük hızlarda ise ikinci akım maksimumu daha büyük olmaktadır, (Şekil.19 ve 21 a). Haveli sistende akım maksimumu görülmektedir (Şekil.18), çünkü bu koşullarda metal pasiftir. Bu bize oksijenin sitratın inhibitör etkisini güçlendirdiğini gösterir. Bu halde metal akım uygulanmaksızın anodik olarak korunabilir, (bölüm III.1.6).

Belirlenen II. akım maksimumunun pasiflikten sorumlu olan pik olduğu, çözeltiye yeterli miktarda  $\text{Cl}^-$  eklendiği zaman pasifleşme



olmaması ve II. ekim maksimumundan başlayarak ekimin artmasıyla gösterilmiştir. (Şekil.29). Küçük potansiyel değiştirme hızında II. ekim maksimumunun belirgin olarak çıkmasının nedeni, yüzeyde oluşan  $Fe(OH)_3$  un baslı sitrat kompleksler halinde çözünmesinden ileri gelmelidir. Oysa yüksek potansiyel değiştirme hızında çözünmesi için zaman bulunmamaktadır. Bu nedenle sağlıklı sonuçlar elde edebilmek için, düşük potansiyel değiştirme hızlarıyla ekim-potansiyel eğrileri elde edilmelidir.

15 No 3 çeliğinin  $Cl^-$  içeren ortamlardaki çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyellerinin  $\log(Cl^-)$  ile doğrusal olarak değiştikleri bulunmuştur. (Şekil.26-28 ve 32). Bu değişim  $Cl^-$  konsantrasyonu arttıkça daha eksoye kaymaktadır. Potansiyel değiştirme hızı küçüldükçe doğrusalılık sınırı genişlemektedir. (Şekil.28). Bu doğrusal değişimler Freundlich veya Langmuir adsorpsiyon izotermi düğümlerine kuramsel olarak çıkarılmıştır. (bölüm I.5). Buna göre  $Cl^-$  ve sitratın yüzeydeki adsorpsiyonu bu izotermilere göre olmalıdır.  $E_{c.o} - \log(Cl^-) / (Sit^{-3})$  doğrusal değişimi de bunu doğrulamaktadır. (Şekil.36).

Sabit klorür içeren ortamlarda belirlenen çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyellerinin  $\log(Sit^{-3})$  ile değişimlerinin de doğrusal oldukları bulunmuştur. (Şekil.37 c ve 38 c). Ancak burada sitrat konsantrasyonu arttıkça çukur oluşma potansiyeli daha artıya kaymaktadır.

Çalışılan ortamlarda belirlenen I. ve II. Tafel eğimlerinden bu çeliğin  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  ve sitratlı ortamlarda Bockris mekanizmasına (bölüm I.12) göre çözüldüğü kanıtlanmıştır. Literatürde bu mekaniz-

maya göre, yarı kararlı potansiyostatik yöntemlerle elde edilen kuramsel I. Tafel eğimi 59,2 mV ( $\text{pH} > 5$ ), II. Tafel eğimi ise 118,4 mV ( $\text{pH} = 3-6$  arasında) olarak verilmektedir. Sözü edilen ortamlarda belirlenen I. Tafel eğimi 65-80 mV arasında değişmektedir.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ortamında belirlenen II. Tafel eğimi ise  $(130 \pm 15)$  mV'dur. Belirlenen bu eğimler hesaplanan değerlerle uygunluktur. Ancak çalışma koşulları değiştiğinde bu değerlerden sapmalar görülmektedir, (çizelge 26). Buna göre I. akım maksimumundan önce  $\text{Fe}^{+2}$  ve II. akım maksimumundan önce de  $\text{Fe}^{+3}$  oluşmaktadır.

15 No 3 çeliğinin  $\text{SO}_4^{--}$  içeren ortamlardaki korozyon potansiyellerinin pH ile değişimlerinin doğrusal olduğu bulunmuştur. Bu doğrunun eğimi  $-0,057$  V olması bu koşullarda çeliğin bir oksit elektrodu gibi davrandığını kanıtlamaktadır.

Çalışılan ortamlardaki elektrotların değişik koşullardaki yüzey görünümlerinin fotoğraflarının akım-potansiyel eğrilerinden çıkarılan sonuçlarla uygunlukta oldukları bulundu.

## VI. ÖZET

Bu çalışmada Akdeniz Gübre Sanayii A.Ş nitrik asit tesisi-  
rinin La Monda fırını soğutma sisteminde kullanılan, kare kesitli  
15 Mo 3 çeliğinin (C % 0,15, Mn % 0,30, Si, Cr, V ve N yok), sulu  
ortam koşullarındaki korozyon karakteristikleriyle çözünme ve pas-  
sifleme kinetiği araştırıldı.

Çalışmada oda sıcaklığında değişik çalışma koşullarında çe-  
şitli elektrokimyasal yöntemler uygulandı. Bunlar çeşitli potansi-  
yel değiştirme hızlarındaki (600,60,1,5 mV/dk) potansiyokinetik  
akım-potansiyel ve sabit potansiyelden akım-zaman eğrileridir. Bu  
çeliğin anodik polarizasyon eğrilerinin hangi etkenlerle değiştiği-  
ni araştırmak üzere, çeşitli potansiyel değiştirme hızı, değişik  
tutma işlem (belirli bir potansiyelde tutarak) ve farklı çalışma ko-  
şullarında (azot veya havalı sistemlerde)akım-potansiyel eğrileri  
elde edildi. Ayrıca kullanılan çeliğin çalışılan ortamlardaki ko-  
rozyon potansiyeli, çözeltilerin öz iletkenlikleri, ölçüldü ve de-  
ğişik koşullardaki elektrotların yüzey fotoğrafları da stereo mik-  
roskopla SM-XX ile çekilerek korozyon durumları araştırıldı.

Bu çalışmada  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Fe^{+2}$ , sitrat ve bunların karışımından  
oluşan çeşitli bileşimdeki sulu ortamlarda deneyler yapıldı. Bu  
yolla 15 Mo 3 çeliğinin aktif  $Cl^-$  ve inhibitif sitrat anyonu içeren  
ortamlardaki çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyellerinin,  
 $Cl^-$  ve sitrat konsantrasyonuna veya bunların konsantrasyonlarının  
oranına bağlılığı araştırıldı. Sitrat konsantrasyonu ve pH'nın ko-  
rozyon potansiyeline etkisi belirlendi. Belirlenen bu verilerden  
15 Mo 3 çeliğinin yüzeyinde  $Cl^-$  ve sitrat anyonlarının hangi adsorp-



siyon izotermine göre adsorplandığı sepetandı.

Bu ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden yararlanılarak çizilen Tafel doğrularından belirlenen I. ve II. anodik Tafel eğimlerinden de bu çeliğin çözünme ve pasifleşme kinetiği aydınlatılmaya çalışıldı.

## KAYNAKLAR

- 1- A.Abbas Aksüt , Yüksek lisans tezi, Haziran 1975.
- 2- M.Pourbeix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions, Printed in the USA by NACE, Chapter IV, 307,(1974).
- 3- L.L.Sheir, Corrosion I, Chapter 1.4 (1977).
- 4- Ulick R.Evens, An introduction to metallic corrosion, 200,1963
- 5- M.Erbil, Doktora tezi, Şubat 1975.
- 6- M.Ketch, Corrosion science, B, 423 (1968).
- 7- Ranhall E.horn, Charles M.Shull Jr. and David W. Grant, J.Am. Chem. soc. 76,2111 (1954).
- 8- S.Alfeno, Houston Lighting and power comp. Houston, Texas, W.B.Dell,Chas. Pfizer and Co. Inc. Brooklyn, New York.
- 9- G.C. Nathan, Corrosion inhibitors, third printing, 67 (1977).
- 10- J.F.Bosich, Corrosion prevention, 11 (1970).
- 11- Z.Szkierska-Smiolowska, Corrosion, 27,223 (1971).
- 12- Von K.J. Vetter and H.H. Strehlow, Ber.Bunsenges, physik. chem. 74,449 (1970).
- 13- Z.Szkierska-Smiolowska, Corrosion science 18,97 (1978).
- 14- Seigo Matsuda and R.H.Uhlig, J.Electrochemical soc. 111.156(1974)
- 15- Dora M.Bracher and A.D. Mercer, Br.Corrosion J.3,119, (1968).
- 16- B.N. Starrup, N.A. Hampson, I.S. Midgley, J.Applied Elec. 5,229 (1975).
- 17- M.Kaminski and Z.Szkierska-Smiolowska, Corrosion science, 13 557, (1973).
- 18- Z.Szkierska-Smiolowska and G.Wieczorek, Corrosion science, 11,843. (1971).
- 19- L.L. Shear, Corrosion I, Chapter 2.1, (1977).

- 20- A.R. Berken ve S. Daykat, Fizikokimya, 787 (1976).
- 21- L.L. Sherr, Corrosion I, Chapter 9.1 (1977).
- 22- Leckie, H and H.H. Uhlig, J. Electrochemical Soc. 113,1262 (1966)
- 23- H. Ethni and H.H. Uhlig, J. Electrochemical Soc. 116,906 (1969).
- 24- H.H. Strohlow and B. Titze, Corrosion science, 17-461 (1977).
- 25- V.K. Gouda and S.M. Sayed, Corrosion science, 13,841 (1973).
- 26- M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions, Printed in the USA by NACE, Chapter II (1974).
- 27- M. Pourbaix, Corrosion, 26, 431 (1970).
- 28- M. Pourbaix, Corrosion science, 14,25, (1974).
- 29- S. Üneri, Korozyon ders notları 1974.
- 30- H.H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, fourth printing, Chapter 4 (1967).
- 31- J.E. Reinohel, F.H. Beck and M.F. Fontana, Corrosion 26,141,1970.
- 32- K. Zagorska and A. Poraczyńska, Corrosion science, 16,405 (1976).
- 33- L.L. Sherr, Corrosion I, Chapter 1.5 (1977).
- 34- A.A. El Miligy, D. Genoa and W.J. Lorenz, Elect Acta, 20,273 (1975).
- 35- J. Bassano, L. Karakaya, F. Lorbeer and W.J. Lorenz Elect Acta, 22,1147 (1977).
- 36- A. Rauscher, H. Konno, and M. Nagayama, Electr. Acta 22,823 (1977).
- 37- G.H. Awad and T.P. Hoar, Corrosion science, 15,581 (1975).
- 38- Ja. M. Kolotyrkin, J. Electrochemical soc. 209 (1961).
- 39- Ja.M. Kolotyrkin, Corrosion, 261 t (1963).
- 40- Z. Szklarska-Szalowska and M. Janik-Gzacher, Corrosion science, 11,901, (1971).
- 41- P. Leckie, J. Electrochemical soc. 117,1152 (1970).
- 42- A. Asmund Broli and H. Holten, Corrosion science, 13,273 (1973)



- 43- A.Asmund, H.Holtan and K.L. Prentrud, Corrosion, 30,427 (1974).
- 44- M.Pourbaix, Corrosion science 3,217 (1963).
- 45- M.Pourbaix, Corrosion,26,431, (1970).
- 46- B.S.Wilde and E.Williams, Electr. Acta, 16,1971 (1971).
- 47- A.K. Vijh, Corrosion science, 11,167, (1971).
- 48-A.K. Vijy, Corrosion science 12,935 (1972).
- 49- Hugh P. Coderd, The corrosion of Light Metals, John wiley and sons. Inc. New York London (1967).
- 50- M.Kabaakaloğlu, K 634 ders notları.
- 51- J.O.M.Bockris, A.R.R.Reddy. Modern Electrochemistry 2,1091 (1977)
- 52- F.Hilbert, Y.Miyoshi, G.Zickhorn, and W.J.Lorenz, J. Electrochemical soc. 118, 1919 (1971).
- 53- D.Ceana, A.A.El Kiligy und W.J. Lorenz, corrosion science, 13,505 (1973).
- 54- H.Erbil und W.J.Lorenz, Werkstoffe und Korrosion, 29,505 (1978).
- 55-G.Bech-Nielsen, Electrochimica Acta, 18,821 (1974).
- 56- H.J.Lorenz and J.R.Vilde, Corrosion science, 12,785,(1972).
- 57- A.Abbas Aksüt, S.Üneri, TBTAK Bilim Kongresi (1975).
- 58- A.Abbas Aksüt, S.Üneri, Akdeniz Gübre Sanayi Raporu (1976).
- 59- R.C.Weast, Handbook of chem. and Phys., 53<sup>R.D</sup> edition 1972-73.
- 60- Fontana and Greene, Corrosion Engineering (1967).
- 61- C.J.Semino and J.R. Galvele, Corrosion science 16,297,(1976)
- 62--Melike Kabaakaloğlu, S.Üneri, Communications, fac.Sci.Univ.D. Ankara, 14 B, 60 (1967).
- 63- H.Erbil, Yüksek lisans tezi (1971).

- 64- O.J.M.Sleiman and D.E.Davies, Corrosion science, 11,683 (1971)
- 65- D.E.Davies and O.J.M.Sleiman, Corrosion science, 13,891 /1973/
- 66- L.Meites, J.Am.Chemical soc. 73,3727 (1951).
- 67- U.R.Evans, An introduction metallic corrosion, 141 (1963).
- 68- H.J.Lorenz, U.Eichkorn und C.Mayer, corrosion science 7,357 (1967)
- 69- C.M.Chen, F.H.Beck und M.C.Fontano corrosion 26,135 (1971).
- 70- R.Myers and J.Wieffreys, corrosion, 28,77 (1972).
- 71- I.A. Ammar and S.Darvish, corrosion science 7,579 (1967).