

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI SICAKLIKLarda , DEMİR VE ALÜMİNİYUMUN ASİDİK  
KOROZYONUNA SODYUM DODESİL BENZENSÜLFONATIN (SDBS)  
İNHİBİSYON ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager Pınar DOĞAN**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : Mayıs 2004**

**Tezin Savunulduğu Tarih : Haziran 2004**

**(Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Müdürlüğü tarafından 2003-56  
nolu proje ile desteklenmiştir.)**

**Tez Danışmanı**

**Yrd. Doç. Dr. Sibel ZOR**



**Üye**

**Prof. Dr. Birgül YAZICI**



**Üye**

**Yrd. Doç. Dr. İbrahim Ünal**



**FARKLI SICAKLIKLARDA DEMİR VE ALÜMİNYUMUN ASİDİK  
KOROZYONUNA SODYUM DODESİL BENZENSÜLFONATIN (SDBS)  
İNHİBİSYON ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

**PINAR DOĞAN**

**Anahtar Kelimeler:** Demir, alüminyum, korozyon, inhibitör, yüzey aktif madde

**Özet:** Sodyumdodesilbenzensulfonatın (SDBS) alüminyum ve demir korozyonuna etkisi 0,1 M HCl çözeltisi içinde, potansiyostatik ve gravimetrik yöntem kullanılarak araştırıldı. Çalışmalar farklı sıcaklıklarda ( $30^{\circ}\text{C}$ ,  $45^{\circ}\text{C}$  ve  $60^{\circ}\text{C}$ ) ve farklı inhibitör derişimlerinde (15, 30, 45, 60 ve 75 ppm) gerçekleştirildi.

Gravimetrik yöntem ile elde edilen kütle kaybı değerlerinden korozyon hızları belirlenmiştir. Inhibitör derişimi arttıkça korozyon hızının azlığı görülmüştür. Deneyler sırasında belirlenen pH ve iletkenlik ölçümleri de bu sonucu desteklemektedir. Gravimetrik ölçümler, sıcaklığın inhibitör etkinliği üzerine etkisini belirlemek için farklı sıcaklıklarda da tekrarlanmıştır. Sıcaklık arttıkça inhibitör etkinliğinin azlığı görülmüştür.

Potansiyostatik yöntem ile demir ve alüminyumun polarizasyon eğrileri çizilmiş ve elde edilen eğrilerden elektrokimyasal parametreler ( $I_{corr}$ ,  $R_p$ ,  $E_{corr}$ ) hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan inhibitör derişimi arttıkça demir ve alüminyumun korozyon hızının azlığı belirlenmiştir. Inhibitörün alüminyumun korozyonunu önlemede daha etkili olduğu görülmüştür. .

Elde edilen korozyon akım yoğunluğu değerlerinden korozyon hızı için gerekli aktivasyon enerjileri ( $E_a$ ) hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, inhibitör derişimi arttıkça korozyon reaksiyonu için gereken  $E_a$  değeri artmaktadır.

Hem gravimetrik hem de potansiyostatik sonuçlar, SDBS'nin demir ve alüminyum korozyonunu inhibe ettiğini göstermektedir. SDBS'nin inhibitör etkinliği, alüminyumda demire oranla daha belirgindir. Hem demir hem alüminyum için inhibitör derişimi arttıkça korozyon hızı azalmaktadır. Sıcaklık artışı, inhibitör etkinliğini azaltmaktadır.

**INVESTIGATION OF INHIBITION EFFECT OF SODIUM  
DODECYLBENZENSULPHONATE ON ASIDIC CORROSION OF IRON  
AND ALUMINIUM AT DIFFERENT TEMPERATURES**

PINAR DOĞAN

**Keywords:** iron, aluminium, corrosion, inhibitor, surface active molecule

**Abstract:** The effect of sodiumdodecylbenzenesulfonate (SDBS) on corrosion of iron and aluminium, in 0,1 M HCl solution, has studied by gravimetric and potentiostatic methods. The experiments have done at different temperatures (30, 45 and 60°C) and at different concentrations of inhibitor (15, 30, 45, 60 and 75 ppm SDBS)

The corrosion rates have calculated from the weight loss measurements which obtained with gravimetric methods. These results are supported with the pH and conductivity parametres which were obtained during these experiments. The gravimetric measurements have repeated at different temperatures to obtain the effect of temperature on inhibitor efficiency. It is seen from these results that the polarization curves have drawn by potentiostatic methods and the electrochemical parametres ( $I_{corr}$ ,  $R_p$ ,  $E_{corr}$ ) have calculated from these curves. The corrosion rate of iron and aluminium decreases with increase of inhibitor concentration. The inhibitor is more effective in inhibiting of aluminium corrosion.

The activation energy ( $E_a$ ) that is need for corrosion rate has calculated from corrosion current density. According to these results, the  $E_a$  values increase with decrease of inhibitor concentration.

Either gravimetric or potentiostatic results show that SDBS inhibits the corrosion of iron and aluminium. The inhibitor efficiency of SDBS is more effective in aluminium. The corrosion rate decreases with increase of inhibitor concentration for either iron or aluminium. Increase in temperature causes a decrease in inhibitor efficiency .

## **ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜRLER**

Yüksek lisans tezimin oluşturulmasında ve deney ortamlarının sağlanmasımda bana yardımcı olan ve çalışmalarımda yardım ve desteğini esirgemeyen, tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Sibel ZOR 'a teşekkür ederim.

Elektro kimyasal ölçümeler sırasında ki yardımlarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Ümit KADİROĞLU 'na teşekkür ederim.

Yüksek Lisans Tezimin yazım aşamasında yardımcılarını esirgemeyen Sayın Aslı IŞIK ve Sayın Biltan SELÜLOZ 'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Monrol Nükleer Ürünler A.Ş. firması çalışanlarına ve bana hep destek olan aileme teşekkür ederim.

Mayıs , 2004

Pınar DOĞAN

## **İÇİNDEKİLER**

<b>ÖZET.....</b>	<b>ii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>iii</b>
<b>ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜRLER.....</b>	<b>iv</b>
<b>İÇİNDEKİLER.....</b>	<b>v</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>vi</b>
<b>TABLOLAR DİZİNİ.....</b>	<b>vii</b>
<b>BÖLÜM 1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>BÖLÜM .2 TEORİK KISIM.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Korozyonun Genel İlkeleri:.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.1 Korozyonun tanımı : .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.2 Korozyonun termodynamiği: .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1.3 Korozyonun elektrokimyası: .....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri:.....</b>	<b>7</b>
<b>2.2.1 Kütle azalması yöntemi : .....</b>	<b>7</b>
<b>2.2.2 Galvanostatik yöntem : .....</b>	<b>8</b>
<b>2.2.3 Elektrokimyasal yöntem : .....</b>	<b>8</b>
<b>2.3 Sulu Çözeltilerde Korozyon.....</b>	<b>10</b>
<b>2.4 Korozyondan Korunma Yöntemleri.....</b>	<b>12</b>
<b>2.4.1 Malzeme yapısını seçmek.....</b>	<b>13</b>
<b>2.4.2 Ortamın değiştirilmesi .....</b>	<b>13</b>
<b>2.4.3 Boya ve kaplamalar.....</b>	<b>14</b>
<b>2.4.4 Metalin şekli ve tasarımlı.....</b>	<b>14</b>
<b>2.4.5 Anodik koruma.....</b>	<b>14</b>
<b>2.4.6 Katodik koruma .....</b>	<b>15</b>
<b>2.4.7 İnhibitör kullanımı.....</b>	<b>16</b>
<b>2.4.7.1 Anodik inhibitörler.....</b>	<b>17</b>
<b>2.4.7.2 Katodik inhibitörler .....</b>	<b>18</b>
<b>2.4.7.3 Karma inhibitörler .....</b>	<b>19</b>
<b>2.5 Demir Korozyonu.....</b>	<b>20</b>

<b>2.6 Alüminyum Korozyonu .....</b>	<b>23</b>
<b>2.7 Yüzey Aktif Maddeler.....</b>	<b>26</b>
<b>2.7.1 Anyonik yüzey aktif maddeler .....</b>	<b>27</b>
<b>2.7.2 Katyonik yüzey aktif maddeler .....</b>	<b>28</b>
<b>2.7.3 İyonik olmayan yüzey aktif maddeler .....</b>	<b>28</b>
 <b>BÖLÜM 3. MATERİYAL VE METOD.....</b>	<b>30</b>
<b>3.1. Materyaller.....</b>	<b>30</b>
<b>3. 2 . Metod.....</b>	<b>31</b>
<b>3. 2. 1. Gravimetrik (kütte kaybı ) yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi .....</b>	<b>31</b>
<b>3.2. 2 Elektrokimyasal yöntem ile korozyon hızının belirlenmesi .....</b>	<b>32</b>
<b>3.2.3 Aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi .....</b>	<b>33</b>
 <b>BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>34</b>
<b>4.1. Gravimetrik (Kütte Kaybı ) Yöntemi ile Elde Edilen Korozyon Hızları ve İzlenen Ortam Parametreleri .....</b>	<b>34</b>
<b>4.1.1 . Oda koşullarında kütte kaybı sonuçları.....</b>	<b>34</b>
<b>4.1.2 Farklı sıcaklıklardaki kütte kaybı denemeleri.....</b>	<b>42</b>
<b>4.2 Elektrokimyasal Yöntem ile Elde Edilen Sonuçlar .....</b>	<b>44</b>
<b>4.3 Aktivasyon Enerjilerinin Belirlenmesi .....</b>	<b>56</b>
 <b>KAYNAKLAR: .....</b>	<b>61</b>
 <b>ÖZGEÇMIŞ .....</b>	<b>64</b>

## **Sekiller Dizini:**

<b>Şekil-2.1:</b> Metal korozyonun şematik gösterimi .....	6
<b>Şekil-2.2:</b> Potansiyel- akım yoğunluğu grafiği .....	9
<b>Şekil-2.3:</b> Akım –potansiyel eğrisi .....	10
<b>Şekil-2.4:</b> HCl ortamında metalin korozyonu sırasındaki elektro kimyasal olaylar..	11
<b>Şekil-2.5:</b> Anodik inhibitör kullanımı.....	18
<b>Şekil-2.6:</b> Katodik inhibitör kullanımı.....	19
<b>Şekil-2.7 :</b> Karma inhibitör kullanımı.....	19
<b>Şekil-2.8:</b> Demir korozyonun şematik gösterimi .....	21
<b>Şekil-2.10:</b> Alüminyum korozyonu sırasında gerçekleşen reaksiyonlar.....	25
<b>Şekil-2.11:</b> Alüminyum için potansiyel-pH diyagramı.....	26
<b>Şekil-4.1 :</b> 0,1 M HCl içersindeki demirin korozyon hızının zamanla değişimi .....	34
<b>Şekil-4.2:</b> 0,1 M HCl içersindeki alüminyumun korozyon hızının zamanla değişimi .....	35
<b>Şekil-4.5 :</b> Farklı sıcaklıklarda SDBS derisiyle demirin inhibisyon etkinliğindeki değişim .....	42
<b>Şekil-4.6:</b> Farklı sıcaklıklarda SDBS derisiyle alüminyumun inhibisyon etkinliğindeki değişim .....	43
<b>Şekil-4.7 :</b> 30°C de inhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltilerdeki demirin yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri.....	45
<b>Şekil-4.8:</b> 45°C de inhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltilerdeki demirin yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri.....	46
<b>Şekil-4.9 :</b> 60 °C de inhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltilerdeki demirin yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri.....	47
<b>Şekil-4.10:</b> 30°C de inhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltilerdeki alüminyumun yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri .....	48
<b>Şekil-4.11:</b> 45°C de inhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltilerdeki alüminyumun yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri .....	49
<b>Şekil-4.12:</b> 60°C da inhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltilerdeki alüminyumun yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri .....	50
<b>Şekil-4.13 :</b> Misel oluşturan yüzey aktif moleküllerinin çözelti içersindeki yönlenmesi.....	55
<b>Şekil-4.14:</b> Farklı derişimlerde demirin korozyon hızına bağlı Arrhenius eğrileri ....	57

**Tablolar Dizini:**

<b>Tablo-4.1 :</b> SDBS içeren ve içermeyen 0,1 M HCl içerisindeki demir levhaların....	<b>38</b>
bulunduğu çözeltilerin pH değerlerinin zamanla değişimi.....	38
<b>Tablo-4.2:</b> SDBS içeren ve içermeyen 0,1 M HCl içerisindeki alüminyum levhaların	
.....	<b>39</b>
bulunduğu çözeltilerin pH değerlerinin zamanla değişimi.....	39
<b>Tablo-4.3:</b> SDBS içeren ve içermeyen 0,1 M HCl içerisindeki demir levhaların ....	<b>40</b>
bulunduğu çözeltilerin iletkenlik değerlerinin zamanla değişimi .....	40
<b>Tablo-4.4:</b> SDBS içeren ve içermeyen 0,1 M HCl içerisindeki alüminyum levhaların	
.....	<b>41</b>
bulunduğu çözeltilerin iletkenlik değerlerinin zamanla değişimi .....	41
<b>Tablo-4.7:</b> Farklı sıcaklıklarda demire ait elektrokimyasal parametreler .....	52
<b>Tablo-4.8:</b> Farklı sıcaklıklarda alüminyuma ait elektrokimyasal parametreler.....	53
<b>Tablo-4.9 :</b> Farklı İnhibitor Derişimlerinde Demire Ait Aktivasyon Enerjileri .....	57
<b>Tablo-4.10:</b> Farklı İnhibitor Derişimlerinde Alüminyuma Ait Aktivasyon Enerjileri	
.....	<b>59</b>

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yer altı zenginliklerinin önemli bölümünü oluşturan metaller, elde edilişleri sırasında pek çok işlemden geçirilirler. Metaller ise, çevreleriyle etkileşim içine girerek eski hallerine dönme eğilimi gösterirler. Bu bozunma sürecine korozyon denir. (S. Güneri, 1987) Korozyon, metalin mekanik olmayan, daha çok elektro kimyasal yolla aşınmasıdır. Korozyon sonucu metalin mekanik direncini yitirmesi, özellikle işletmelerde büyük sorumlara yol açmakta ve ekonomik bakımından büyük zararlara sebep olmaktadır.

Metal korozyonları sulu ortamlarda (sulu korozyon, nemli korozyon v.b.) yada susuz ortamlarda (kuru korozyon veya yüksek sıcaklık korozyonu) yürüyebilir. Korozyon tepkimeleri metalin ve ortamın yapısına, sıcaklığa, zamana ve oluşan türlere bağlıdır. Korozyon metaller için kaçınılmazdır. Ancak korozyonun önlenmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemleri, malzeme yapısını seçmek, ortamın değiştirilmesi, boyalar ve kaplamalar, metalin şekli tasarımı, anodik ve katodik koruma ve inhibitör kullanımı olarak sıralayabiliriz. Her yöntemin avantajları ve dezavantajları vardır. Son zamanlarda inhibitör kullanımı bu yöntemler içinde en çok tercih edilenidir.

İnhibitör kullanımı hem oldukça kolay hem de diğer yöntemlere göre daha ucuzdur. İnhibitörler organik ve inorganik olarak iki kısımda incelenir. Son yıllarda organik inhibitör kullanımı önem kazanmıştır. Organik inhibitörler genellikle metal-çözelti ara yüzeyinde adsorplanarak metalin korozyonunu önlemede etkili olurlar. Şu ana kadar bir çok organik bileşik inhibitör amaçlı kullanılmıştır. Özellikle de yüzey aktif etkisi olan bileşikler inhibitör kullanımı için tercih edilmiştir. Çünkü bu maddeler çözeltide misel oluşturarak metal yüzeyini bloke etmede daha etkin olmaktadır.

Bu çalışmada anyonik yüzey aktif özellik gösteren sodyum dodesil benzen sülfonatının (SDBS) demir ve alüminyum korozyonuna etkisi asidik çözeltilerde ve farklı sıcaklıklarda araştırılmıştır. Bu amaçla elektrokimyasal ve elektrokimyasal olmayan yöntemlerden yararlanılmıştır.

## **BÖLÜM .2 TEORİK KISIM**

### **2.1 Korozyonun Genel İlkeleri:**

#### **2.1.1 Korozyonun tanımı :**

Korozyon, metalin içinde bulunduğu ortam ile kimyasal ve/veya elektrokimyasal reaksiyona girerek metalik özelliklerini kaybetmesidir. Metallerin büyük bir kısmı su ve atmosfer etkisine dayanıklı olmayıp, normal şartlar altında bile korozyona uğrayabilir. Bütün metaller doğada mineral olarak bulundukları hale dönüşme eğilimindedir. Doğada mineraller, söz konusu metalin en düşük enerji taşıyan bileşigi yani en kararlı halinde bulunurlar. Bu mineraller özel metalurjik yöntemlerle ve enerji harcanarak metal haline getirilir. Ancak metallerin çoğu, element halinde, termodinamik olarak kararlı değildir. Metaller uygun bir ortamın bulunması halinde üzerinde taşımış oldukları kimyasal enerjiyi geri vererek yeniden minimum enerji taşıyan kararlı bileşikler haline dönüşmek isterler. Bu sebeple korozyon olayı enerji açığa çıkararak kendiliğinden yürürl. Bazı soy metaller hariç teknolojik öneme sahip bütün metal ve alaşımlar korozyona uğrayabilir.

Metallerin çevresiyle etkileşerek oluşturdukları bileşiklere korozyon ürünleri denir. Bunlar ortam şartlarına bağlı olarak metal yüzeyinden hemen uzaklaşabilir (birçok sulu hareketli ortamda olduğu gibi) yada yüzeyde kalabilirler. Korozyon ürünlerinin yüzeyden hemen uzaklaşması korozyonun sürmesi demektir. Ancak, ürünlerin yüzeyde kalması halinde korozyonun zamanla azalması yada tamamen durması söz konusudur. Metal yüzeyinde kalan ve sıkı film oluşturan ürünler çoğunlukla oksitler korozyonun belirli bir aşamasından sonra korozyonu önlerler. Bu tür oksitler “koruyucu metal oksitler” olarak bilinirler.

### **2.1.2 Korozyonun termodinamigi:**

Korozyon reaksiyonunun yürütütüçü kuvveti, reaksiyon sırasında açığa çıkan enerji yani serbest entalpi azalıdır. Termodynamik olarak, bir reaksiyonun kendiliğinden yürümesi için, reaksiyonun serbest entalpi değişiminin mutlaka negatif olması gereklidir.

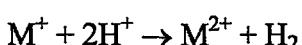
Buna göre herhangi bir metalin belli bir ortamda korozyona uğrayıp uğramayacağı, serbest entalpi değişiminin işaretine bakılarak kolayca anlaşılabilir. Eğer serbest entalpi değişiminin işaretti pozitif ise, metalin söz konusu ortamda korozyona uğramayacağı kesin olarak söylenebilir. Bunun tersi, yani serbest entalpi değişiminin negatif olması, korozyon olayın olabileceğini gösterir. Ancak bazı hallerde metalin termodynamik açıdan korozyona uğraması beklentiği halde, pratikte reaksiyonun yürümediği veya önemsiz derecede yavaş yürümekte olduğu görülür. Bu durum kabuk oluşumu ve pasifleşme gibi sebeplerle reaksiyon hızının azalmasından kaynaklanır.

Termodynamik veriler korozyonda hangi tepkimelerin yürüyeceklerini belirleyebilirler ancak korozyonun hızıyla ilgili bilgi vermezler.

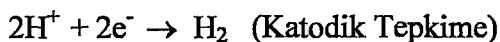
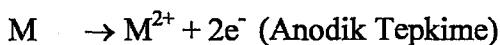
### **2.1.3 Korozyonun elektrokimyası:**

Korozyon tepkimelerinin elektrokimyasal etkileşimlerle gerçekleştiği belirtilmiştir. Tüm korozyon hücreleri pil gibi hareket ederler. Pil tepkimelerinde esas olan metal/elektrolit ara yüzeylerinde elektron aktarımı olayıdır. Yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri de bu aktarım sebebiyle oluşan elektrokimyasal tepkimelerdir.

Korozyon tepkimeleri de elektrokimyasal yarı tepkimeler şeklinde dir. Metalin ortamındaki yükseltgeyicilerle tepkimeye girerek yükseltgenmesi, yani korozyona uğraması elektrokimyasal reaksiyonlar sonucudur :



Metalin çözünerek  $M^{2+}$  iyonlarına dönüşmesini ve hidrojen çıkışını yarı pil tepkimeleri şeklinde yazacak olursak:



İlk tepkime, tipki elektro kimyasal tepkimelerde olduğu gibi anodik tepkimedir. Bilindiği gibi elektro kimyasal hücrelerde, anot kısmında yükseltgenme gerçekleşir. İkinci tepkime ise, hidrojen iyonunun indirgenerek  $H_2$  gazına dönüştüğü katodik tepkimedir. Katot bölgesinde indirgenme reaksiyonu olur. Elektron alış verisi sebebiyle bu tepkimeler, hücrede aynı anda ilerler. Çünkü hidrojen iyonları, metalin yükseltgenmesi sırasında açığa çıkan elektronları alarak indirgenir. Yani korozyon sırasında anodik tepkime ve katodik tepkime hızlarının aynı olması gereklidir.

Korozyon hücresinin katodunda daima indirgenme olacağından korozyon olmaz. Metalik korozyonda yürüyen çeşitli katodik tepkimeler vardır:

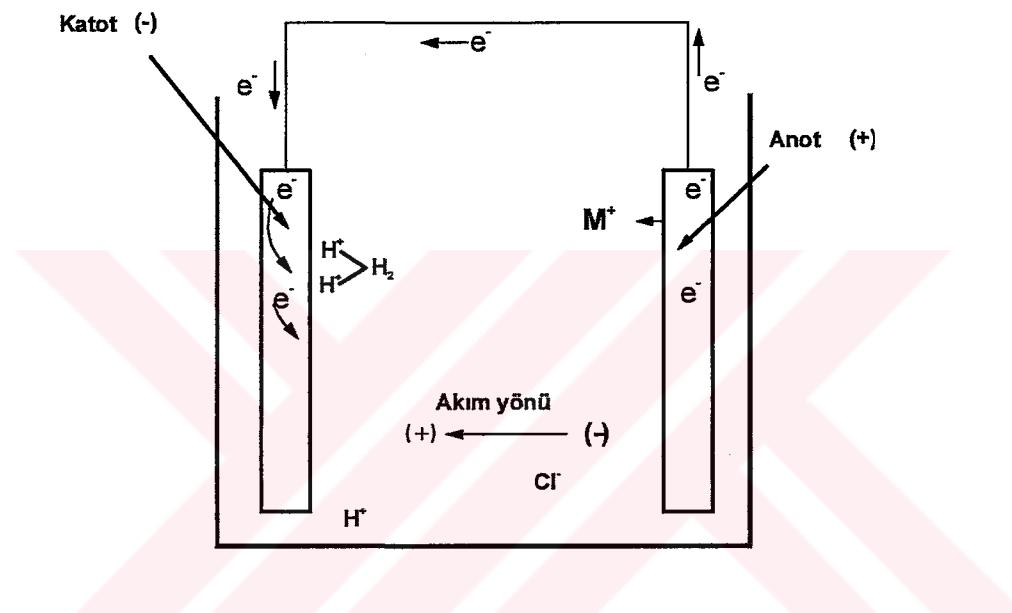


Korozyon hücresinde, anot ve katot bölgelerinin olması gereklidir. Katot bölgesinde herhangi bir madde indirgenirken anotta yükseltgenme olur. Anottaki yükseltgenme tepkimesi sonucu oluşan elektronlar katoda ancak metalik bağlantı ile gelebilirler. Bu nedenle katot ve anot her zaman için metalik bağlantılı bölgeler arasında olusur.

Korozyon hücresi, farklı potansiyele sahip metalik ve elektrolitik bölgeler arasında çok farklı nedenlerle oluşabilir. Birbirine degen farklı iki metal, bir metal içerisindeki değişik metal safsızlıklar, sulu ortamlarla metal etkileşimleri gibi durumların her biri korozyon hücresini oluşturabilir.

Farklı iki metal yada safsızlık içeren metallerde, daha soy olan metal anot , diğeri ise katot görevi görerek elektro kimyasal tepkimeleri gerçekleştirir. Sulu ortamda bulunan metal ise, elektrolit / metal ara yüzeyinde meydana gelen etkileşimler sonucu korozyon tepkimeleri oluşturabilir.

Elektrolit içerisinde daldırılmış iki farklı metal arasında doğan potansiyel fark sebebiyle elektronlar anottan katoda doğru akarlar.



**Şekil-2.1:** Metal korozyonun şematik gösterimi

Şekil-2.1 de görüldüğü gibi  $M^{2+}$  iyonları anotta oluşur ve çıkan  $e^-$  katoda doğru akar. Katot da ise  $H^+$  indirgenerek  $H_2$  gazi oluşur. Bu sırada anottaki metalin çözünerek korozyona uğradığı görülür. Katottaki metal ise çözünmez.

Korozyon olayının yürüyebilmesi için:

- Anot ve katot bölgeleri olmalıdır.
- Anot ve katot arasında potansiyel fark olmalıdır.
- Anot ve katot arasındaki geçiş sağılayacak metalik iletken bir yol olmalıdır.

Korozyon hücresindeki elektrokimyasal tepkimeler, korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır.

## **2.2 Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri:**

Korozyon olayı, metalin ve etkileştiği ortamın türüne göre şekillenir. Ancak korozyonun türünü ve hızını etkileyen pek çok faktör vardır. Korozyon hızını kontrol altına almak veya hızı belirlemek korozyon tepkimelerinin önlenmesinde hatta durdurulmasında çok faydalıdır. Korozyon hızını belirlemede kullanılan birkaç yöntem vardır. Bunları sıralayacak olursak :

### **2.2.1 Kütle azalması yöntemi :**

Yüzde kütle değişimi olarak da bilinen bu yöntem az tercih edilir bir yöntemdir. Uzun zaman alır ve ortalama bir değer verir. Bu yöntemin esası metalin birim zamandaki çözünme miktarını belirlemek ve buradan yola çıkarak korozyon hızını bulmaktadır. Metalin korozyon ortamına bırakılmadan ve bırakıldıktan sonraki kütleleri arasındaki farkın hesaplanması ve metalin yüzey alanı ve korozyona maruz kalma süresini de kullanarak korozyon hızına ulaşmak mümkündür.

$$\text{Korozyon hızı} = \frac{\text{kütle azalması}}{\text{metalin yüzey alanı * zaman}}$$

$$\text{Korozyon hızı} = \frac{W_0 - W}{A * t}$$

Bu formülde  $W_0$  metalin korozif ortama girmeden önceki kütlesi , W ise korozif ortama girdikten sonraki kütlesini tanımlamaktadır. A yüzey alanı ( $\text{cm}^2$ ), t ise zamanı (saat) gösterir.

Kütle azalması yönteminin az tercih edilmesinin sebebi, kimi zaman korozyonun metal yüzeyinde eşit gerçekleşmemesinden dolayıdır. Metalin bazı bölgelerinde derinlemesine ilerleyen korozyonlarda, kütle kaybı ölçümleri ile hesaplanan korozyon hızı pek sağlıklı olmaz. Bunun yanı sıra metalin biçimini de önemlidir. Aynı

kütledede, farklı biçimlerdeki metaller aynı korozyon ortamında, aynı sürede kalmalarına rağmen, ortam ile temas eden yüzey alanları farklı olacağından korozyonları da farklı olacaktır.

### **2.2.2 Galvanostatik yöntem :**

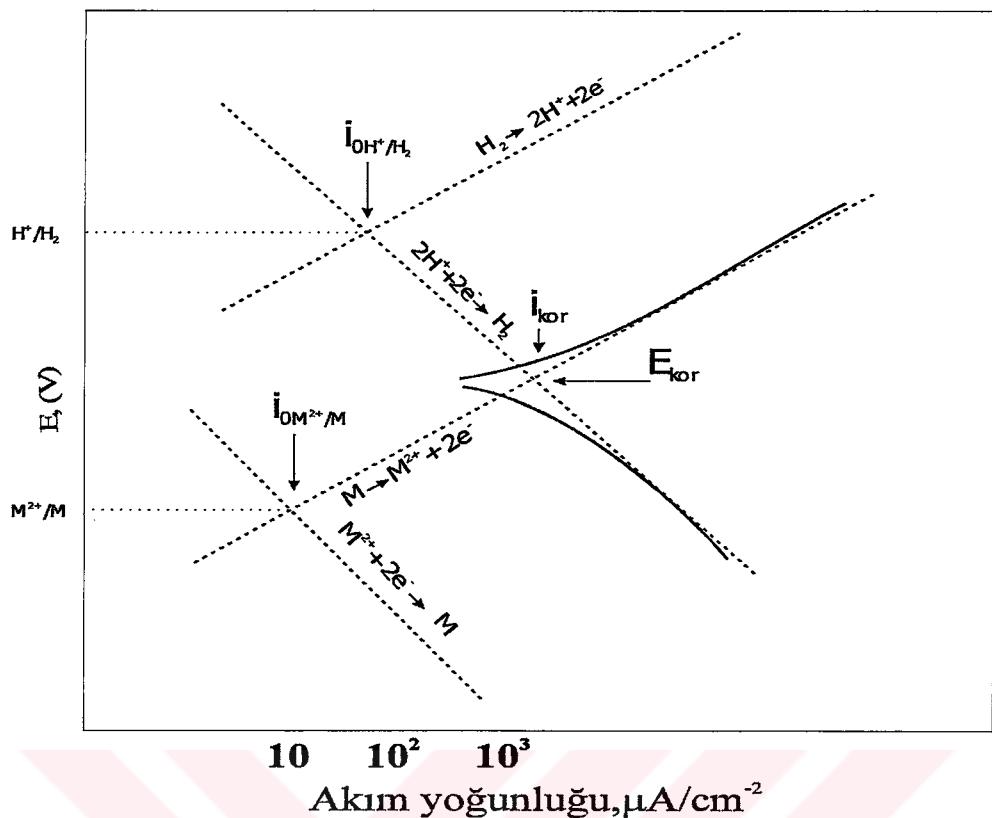
Sabit akım altında polarizasyon ölçümleri alınarak yapılan galvanostatik yöntem oldukça basit bir yolla yapılabilir. Bu yöntemde, korozyonu incelenecek metal anot olarak bağlanarak, belirli bir akım altında,  $R$  direnci değiştirilerek anodik veya katodik polarizasyon eğrileri elde edilir. Elektrotlara uygulanan ve karşılanan potansiyeller bir voltmetre ile ölçülür.

### **2.2.3 Elektrokimyasal yöntem :**

Bu yolla korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metalin anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımı ölçülerek yapılır. Anot ve katot arasındaki akımı galvanostatik yöntemle doğrudan ölçmekte mümkün değildir ancak gerçek korozyon olaylarında anot ve katot yüzeyleri birbirinden ayrılmadığından, iki kutup arasındaki akım dolaylı olarak ölçülür. Bu ölçüm korozyon hızı olarak kabul edilir.

Bu yöntemde de akım-potansiyel ölçümü vardır. Akım ya da potansiyelden biri denetimli olarak uygulanır ve diğerinin değişimi kayıt edilir. Sabit potansiyelde akım değerlerinin ölçülmesi potansiyostatik yöntem, değiştirilen potansiyellere karşılık gelen akım şiddetlerinin ölçülmesi ise potansiyodinamik yöntemdir.

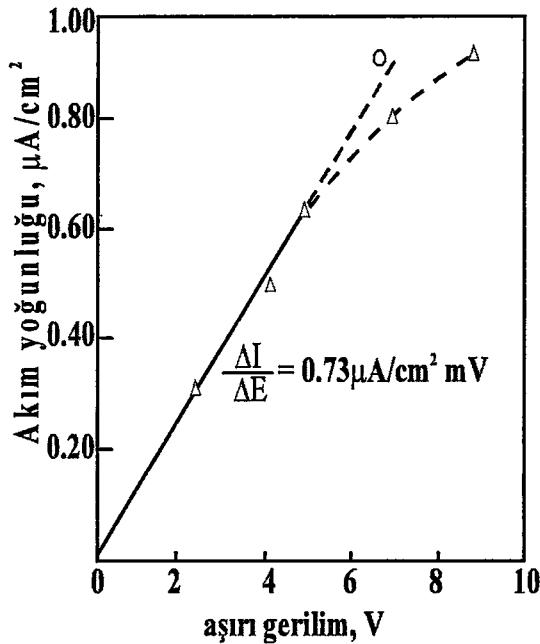
Korozyona uğrayan metal için elde edilen akım-potansiyel değerlerinden anodik ve katodik akım potansiyel eğrileri çizilir. Bu eğrileri çizebilmek için, yapılacak potansiyel aralığı korozyon hızının belirleneceği yönteme göre seçilir.



Şekil-2.2: Potansiyel- akım yoğunluğu grafiği

Şekil de görüldüğü gibi , korozyon potansiyelinden başlayarak katodik yada anodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğimleri olarak bilinir. Bu eğrilerin ekstrapolasyonu alındığında kesişen noktadaki potansiyel korozyon potansiyeli , buna karşılık gelen akım ise korozyon akımıdır. Korozyon akımından korozyon hızına geçiş yapılır.

Korozyon hızı belirlemenin bir diğer yolu da polarizasyon direnci yöntemidir. Bu yöntemde akım-potansiyel eğrisinden  $R_p = \Delta E / \Delta I$  değerinin hesaplanması ve anodik ve katodik Tafel sabitlerinin kullanılması ile korozyon hızı belirlenebilir. (Şekil-2.3)



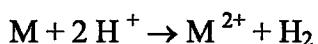
**Şekil-2.3:** Akım –potansiyel eğrisi

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c \Delta i}{2,3(\beta_a + \beta_c) \Delta E}$$

Anodik ve katodik Tafel sabitleri  $\beta_A$ ,  $\beta_C$  elde edilebilirse korozyon hızı doğrudan hesaplanır. Ancak literatür değerleri de kullanılabilir.

### 2.3 Sulu Çözeltilerde Korozyon

Sulu çözeltilerde korozyon, elektro kimyasal tepkimelerle yürürlü. Bu tepkimelerde metal yükseltgenir ve çözeltideki reaktif ise indirgenir.

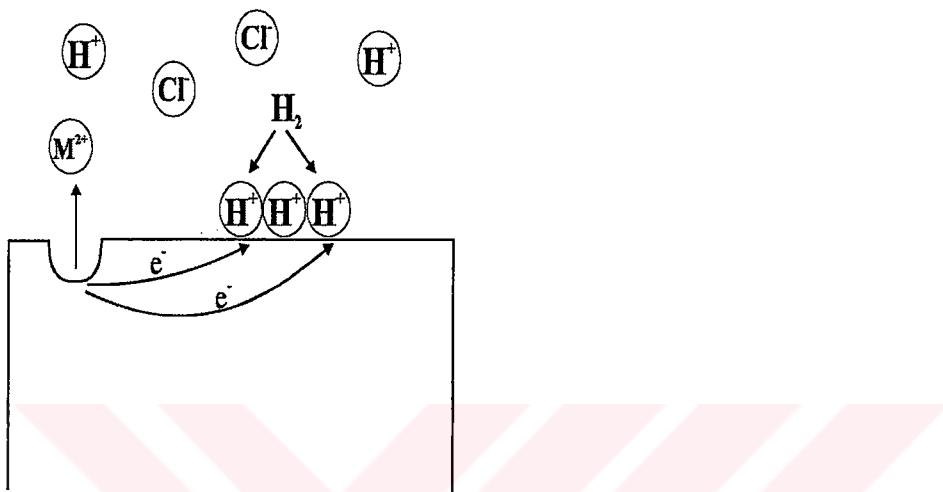


Bu tepkimeyi indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarına göre ayırsak :





Bu tepkimeler metal yüzeyinde aynı anda ve aynı hızda yürürlər. Yani korozyon sırasında yükseltgenme hızı indirgenme hızına eşittir.



**Şekil-2.4:** HCl ortamında metalin korozyonu sırasındaki elektro kimyasal olaylar.

Şekilde görüldüğü gibi, metal yüzeyinden ayrılan metal atomu, iyona dönüşürken, iki elektronunu metal üzerinde bırakır. Bu elektronlar hidrojen iyonlarının indirgenmesinde harcanır. Bazı korozyon tepkimelerinde yükseltgenme tepkimeleri yüzeyin her yanında aynı şekilde yürüken bazılarında yereldir ve tek bölgede ilerler.

Metal atomunun elektron vererek metal iyonuna dönüşmesi anodik tepkime olarak tanımlanır. Hidrojen oluşumu reaksiyonu ise katodik tepkimedir. Katodik tepkimelere bunun dışında da örnek reaksiyonlar verebiliriz.



Asitli ortamlarda yürüyen en genel tepkime hidrojen çıkışıdır. Oksijen indirgenmesi hava ile temasta dahi gerçekleşebilir. Metal çökmesi ve metal indirgenmesi ise çok seyrek olaylardır.

Bir alaşım korozyona uğradığında içindeki metaller kendi iyonlarını oluşturarak çözeltiye geçerler. Daha da önemlisi korozyon sırasında birden çok indirgenme tepkimesinin yürümesidir. HCl çözeltisi içinde hava var ise yani çözünmüş oksijen bulunuyorsa, metal yükseltgenirken, hem hidrojen çıkışı hem de oksijen indirgenmesi gerçekleşir. Yükseltgenme ve indirgenme hızları eşit olması gereğinden, yükseltgenme hızında artış olacaktır. Yani oksijen içeren HCl çözeltisi havasız olandan daha çok koroziftir.

Sulu ortamda korozyon hızını etkileyen faktörler:

- **Sıcaklık :** Sıcaklık, kimyasal tepkimelerin pek çoğu olduğu gibi korozyon tepkime hızını da etkiler ve bu etki çoğunlukla sıcaklık artışı ile korozyon hızının da artması şeklinde olur. Bu etki çözeltinin bileşimine, pH değişimlerine, kristal yapısına ve korozyon ürünleri ile oluşan kompleks oluşumu gibi kimyasal olaylara da bağlıdır.
- **Basınç :** Basınç etkisi hem elektro kimyasal hem de mekanik olabilir. Korozyonu artırıcı yada azaltıcı etki gösterebilir.
- **Metalin Şekli :** Metal şeklinin olabildiği kadar homojen olması gerekir. Çözelti ile temasta kör noktalar korozyon oluşumunu arttırır

## 2.4 Korozyondan Korunma Yöntemleri

Korozyon bir yüzey olayıdır. Yani metal ile ortamın temas noktası olan ara yüzeyde oluşur. Metal ile ortamın temas etmediği bölgelerde meydana gelen değişiklikler korozyon olarak nitelendirilemez, fakat metal-ortam ara yüzeyinde oluşan bazı korozyon ürünleri metalik yapıya yayılarak orada metal-ortam ara yüzeyinden uzak bir bölgede tahribata, örneğin kırılmaya neden olabilirler. Buna örnek olarak asitli bir çözeltiye daldırılmış çelik yüzeyinde hidrojen iyonunun indirgenmesi ile açığa çıkan

hidrojen atomunun metal içine yayılması ve metal içinde birleşip hidrojen gazı oluşturarak metali çatlatması gösterilebilir.

Çoğu zaman korozyon hızının ne büyüklükte olacağı başlangıçta tam olarak bilinemediği için, korozyonu önlemek amacı ile uygulanan çeşitli yöntemler kullanılmaktadır.

#### **2.4.1 Malzeme yapısını seçmek**

Kullanılacak malzemenin yapısını iyi seçmek, korozyona karşı alınacak ilk önlemidir. Ortamın türüne göre, korozyona en dirençli metal yada metal-alışımaları kullanılmalıdır.

Genellikle metallere çeşitli eklemeler yapılarak korozyona karşı direnci artırılabilir. Örnek olarak, düşük alışımı çeliğe %0.20 bakır eklenmesi korozyon direncini 1,5 ile 3 kat artırır. Tuzlu suda, %99,99 saf alüminyum, %1 Fe içeren alüminyumdan 20 kere daha dirençlidir.

Demir içine belli oranlarda krom ve nikel katılmak suretiyle elde edilen alışımaların korozyona dayanıklılığı artmaktadır. Metal ve ortamla ilgili olarak uygulanması gereken seçimlerden bazıları şöyle sıralanabilir :

Asit ve sulu çözeltiler gibi indirgeyici ortamlarda genelde nikel, bakır ve bunların alışımaları kullanılır. Yükseltilemeyecek koşullar için ise krom içeren alışımalar tercih edilmelidir. Çok güçlü yükseltilemeyecek koşullar için titan ve alışımaları en üstün dirence sahiptirler.

#### **2.4.2 Ortamın değiştirilmesi**

Ortam değiştirilmesi korozyon hızını genellikle azaltır. Bu değişimleri birkaç şekilde gerçekleştirebiliriz.

- **Akış Hızını Azaltmak** : Bu yöntem korozyonu azaltmada sıkça kullanılır. Ortamdaki akışın azalması, özellikle pasifleşebilen metaller için korozyonu önemli derecede azaltır.
- **Ortamda Türlerin Azalması** : Ortamdaki çözeltinin çeşitli işlemlerle oksijen yada yükseltgeyicilerden uzaklaştırılması korozyonun da azamasına yol açar. Bu işlemler günümüzde oldukça pratik yöntemlerle yapılabilmektedir. Ortamdaki çözeltinin derişimi ile yapılacak değişimelerle korozyon hızı azaltılabilir. Özellikle asitli ortamların derişimlerinin azaltılması korozyonu azaltır.

#### **2.4.3 Boya ve kaplamalar**

Korozyonu önlemeye en ucuz yöntemlerden biri boyamadır. Bu şekilde metal ile ortamın teması engellenir ve korozyon önlenir. Boya çeşitlerinde ve kalitesinde, son yıllarda büyük gelişmeler olmuştur, çok şiddetli korozif ortamlarda bile 15-20 yıl dayanabilen epoksi, poliüretan, kauçuk vb. polimer boyalar geliştirilmiştir.

Metal yüzeyinin, çeşitli kaplamalar ile kaplanması da metal-ortam ara yüzeyinin oluşumunu engeller. Bu işlemler için, elektrolizle kaplama, daha soy bir metal ile kaplama, alev püskürme, giydirmeye, difüzyon gibi yöntemler kullanılır.

#### **2.4.4 Metalin şekli ve tasarımlı**

Metalin kullanımına en uygun dizayna sahip olması önemlidir. Ancak ortamın (çözeltinin) metalle etkileşmesinde de metalin şekli çok önemlidir. Akış hızının farklılık gösterdiği noktalarda korozyon da farklılık gösterir. Ayrıca metalin kalınlığı da çok önemlidir. Korozyon ile malzeme kalınlığı zamanla azalacağı için, istenen kalınlıktan iki kat fazla kalınlık kullanılması tercih edilir.

#### **2.4.5 Anodik koruma**

Elektro kimyasal yöntemlerden biridir. Bir metale anodik akım uygulanırsa metalin çözenme hızı artar. Demir, nikel, krom, titan ve bunların alaşımı gibi pasifleşme

gösteren metallere anodik akım uygulanırsa belirli bir potansiyelden sonra metaller pasifleşir ve metalin çözünme hızı azalır. Anodik koruma pasifleşme gösteren metallere uygulanır.

Bir metali anodik olarak korumak ancak potansiyostat kullanılarak yapılabilir. Potansiyostatlar bir yandan elektroliz devresine akım veren bir elektrik kaynağı, diğer yandan elektroliz hücrende bir metalin potansiyelini önceden saptanın belirli değerlerde tutmak için gereken akım şiddetini ayarlayarak çalışır.

Anodik koruma için kimyasal oksitleyicilerden (kromat, nitrat gibi) yararlanılabilir. Bu oksitleyiciler korozyon sisteminin karma potansiyelini (korozyon potansiyelini) pasif bölgeye kaydırarak kararlı bir pasiflik sağlayabilirler. Bu durumda dış güç kaynağı gerekmez. Ancak çalışılacak potansiyel aralığının ve anodik akım-potansiyel eğrilerinin iyi bilinmesi gereklidir.

Anodik koruma uygulanacak metallerin özelliklerini şöyle sıralayabiliriz:

- Pasiflik akımının küçük olması
- Pasiflik potansiyel aralığının geniş olması
- Katodik tepkime ile ilgili akım-potansiyel eğrisinin durumu, dıştan uygulanacak anodik akımı azaltıcı yönde destek sağlamalıdır.
- Koruma uygulanacak metalin yapının şekli, uygulama akımının düzgün dağılmasını sağlayacak, yeni düzgün elektriksel alan oluşmasını sağlayacak şekilde sade olmalıdır.

#### 2.4.6 Katodik koruma

Metallerin, korozyon potansiyellerinden daha negatif potansiyellerde tutulması ile korozyona karşı koruma sağlanmış olur. Dış kaynaktan yapının tüm yüzeyine doğru akım uygulandığında, anodik bölgelerdeki korozyon akımını yenecek ve tüm yapıya net bir akım geçisi olacağından tüm yüzey katodik olacaktır. Daha negatif bir potansiyel metale uygulandığında, anodik ve katodik akımlarda fark oluşur. Anodik akımın en aza indirilmesi veya yok edilmesi, korozyonu önler. Korozyon potansiyelinden daha negatif potansiyellerde anodik akım, normal korozyon

akımından hep daha küçüktür. Korozyon potansiyeli katodik koruma potansiyeline eşit yada daha küçük olmalıdır.

Katodik koruma potansiyeli seçilirken bazı noktalara dikkat edilmelidir. Katodik koruma sırasında, anodik akımın düşürülmesi, korozyonu önlese de, katodik akımın hızının artması metal için sorun olabilir. Katodik tepkime sırasında hidrojen çıkışı metal içine difüzlenerek, “hidrojen kırılması” diye isimlendirilen hasarlar oluşur. Ayrıca koruma potansiyelinin daha negatif yapılması çok enerji harcanmasına sebep olur.

Katodik koruma iki yolla uygulanabilir :

- **Dıştan Akım Uygulanarak** : Bir elektroliz devresinde, korunacak metal katot, daha dayanıklı bir metal ise anot olarak seçilir. Bir miktar akım uygulanarak potansiyelin koruma potansiyeline gelmesi sağlanır.
- **Kurban Anot kullanımı** : Dış enerji kaynağı kullanılmadan, korunacak metalden daha aktif bir başka metal, metale bağlanır. Aktif metal, anot görevini üstlenecek ve diğer metal katot olarak davranışını korozyona karşı korunmuş olur.

#### **2.4.7 İnhibitor kullanımı**

Metal cinsinin değiştirilmesinin ekonomik olmadığı hallerde, ortamın korozif özelliğini azaltmak amacıyla inhibitör kullanılması yoluna gidilmektedir.

İnhibitor maddeler, ortama eklendiklerinde, metal ile ortamın etkileşmesini azaltan veya önleyen kimyasal maddelerdir. İnhibitorler, korozyon sırasında, anot yada katot tepkimelerinin hızlarını azaltarak, korozyon hızını yavaşlatırlar. Hem anot hem katot tepkimelerinin hızlarını azaltan inhibitörler de bulunmaktadır. İnhibitorlerin asitli ve nötr çözeltilerdeki davranışları farklıdır. Sulu asit çözeltilerinde metallerin korozyonunu azaltmak için klorür, bromür, iyodür gibi bazı maddeler ve azot, fosfor, kükürt gibi elementleri içeren organik bileşikler kullanılır. Özellikle çoklu bağ içeren organik bileşikler etkin inhibitörlerdir. Proteinler ve polisakkaritler gibi

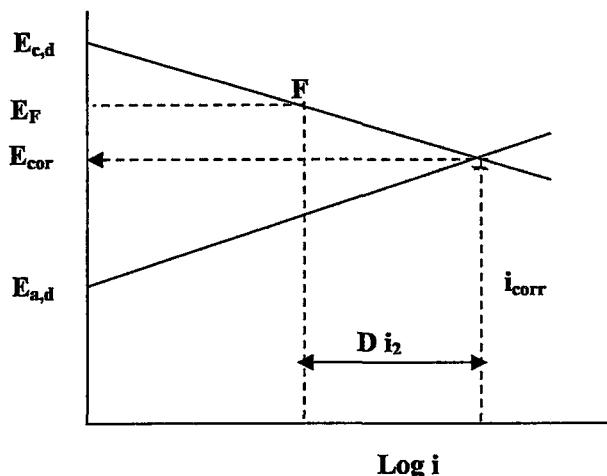
molekül ağırlığı büyük olan organik bileşikler de inhibitör özelliğine sahiptir. Asitli çözeltilerde inhibitörlerin etkisi genellikle oksit bulunmayan yüzeye inhibitoryün adsorpsiyonu olarak gözlenir. Adsorplanan inhibitör, korozyonun katodik ve/veya anodik tepkimelerini engeller veya yavaşlatır.

Metal yüzeyine inhibitörlerin adsorpsiyonu, radyoaktif izotoplar, çözeltinin etkin madde derişiminin azalması, elektriksel çift katman kapasitesinin ölçülmesi, kulometri, elipsometri, ve yansıtma yöntemleri gibi çeşitli yöntemlerle belirlenebilmektedir. Asitli çözeltiler içinde korozyonun anodik tepkimesi, metal yüzeyinde oksit bulunmayan bölgelerden metal iyonlarının çözeltiye geçmesi ve katodik tepkime olarak hidrojen gazı oluşturmak üzere hidrojen iyonlarının indirgenmesidir.

Bir inhibitör, katodik tepkimenin, anodik tepkimenin veya ikisinin birden hızını azaltabilir. Ortama inhibitör eklenince korozyon potansiyelinin değişmesi çoğu kez hangi tepkimenin yavaşladığını gösteren önemli bir göstergedir. Korozyon potansiyelinin eksi yönde kayması katodik tepkimenin yavaşladığını, artı yönde kayması ise anodik tepkimenin yavaşladığını belirtir. Korozyon potansiyelindeki küçük değişimler her iki tepkimenin de yavaşladığını gösterir. Etkidikleri tepkimelere göre üç tip inhibitör bulunmaktadır:

#### **2.4.7.1 Anodik inhibitörler**

Anyonlar, bu tipteki inhibitörlerdir. Anot bölgelerine doğru göç eder ve metalin pasifleşmesini sağlarlar. En çok, ortofosfat, silikat nitrit ve kromat gibi inorganik inhibitörler ve organik benzoatlar kullanılır.

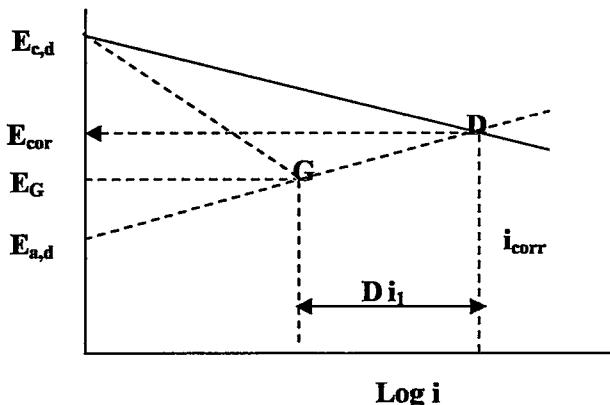


**Şekil-2.5:** Anodik inhibitör kullanımı

İnhibitör miktarının yeterli olmadığı durumlarda yada azaldığı durumlarda, tüm anot yüzeyi örtülemediği için, anot-katot çifti oluşur ve bu da yer yer korozyona sebep olur. Bu yüzden anodik inhibitör kullanımı çeşitli dezavantajlara sahiptir.

#### 2.4.7.2 Katodik inhibitörler

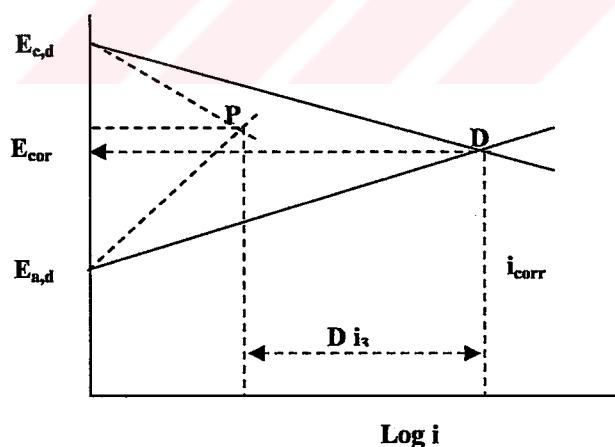
Asitli ortamlarda hidrojen indirgenmesi, nötr yada yaklaşık nötr ortamlarda oksijen indirgenmesi gibi katodik tepkime üzerine etkiyerek korozyon hızını yavaşlatan inhibitörlerdir. Genel olarak bunlar katyonlardır. Katot bölgelerine göç eder ve kimyasal yada elektrokimyasal olarak yüzeyi kaplarlar. Kireç ve polifosfatlar katodik inhibitör olarak davranışırlar.



**Şekil-2.6:** Katodik inhibitör kullanımı

#### 2.4.7.3 Karma inhibitörler

En geniş sınıfı oluştururlar. Bunlar genelde organik bileşiklerdir. Metal yüzeyinde adsorplanarak metalin çözünmesini ve metal yüzeyinde indirgenme tepkimelerini azaltırlar. Hem anodik hem katodik davranışları olabilirler ancak etkileri çoğunlukla birbirleri ile aynı değildir.



**Şekil-2.7 :** Karma inhibitör kullanımı

Karma inhibitörleri, organik nitrit ve aminler gibi azot içeren bileşikler,  $HS^-$  veya  $S^{2-}$  yada halkada kükürt içeren bileşikler, hem azot hem kükürt içeren bileşikler oluştururlar.

## 2.5 Demir Korozyonu

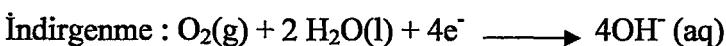
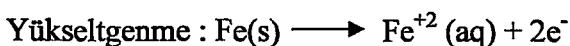
Demir kuru havada veya çözünmüştür oksijen bulunmayan suda çok aşınmaz. Fakat hem oksijen hem de su korozyon için gereklidir.

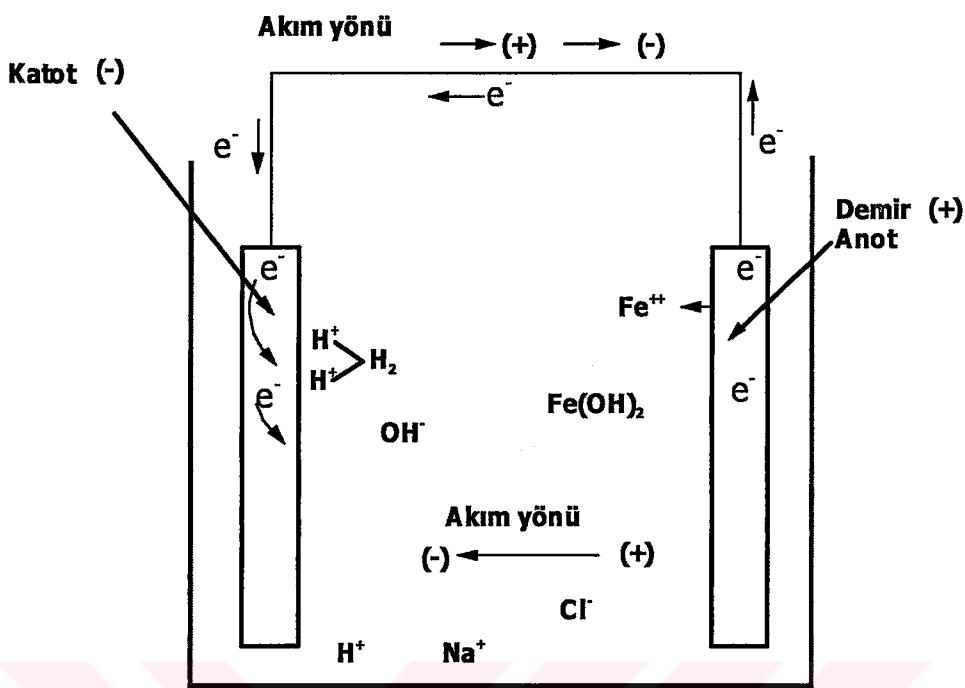
Demirin korozyon davranışları incelendiğinde:

- Suda, elektrolit olduğu zaman, daha çok asidik çözeltilerde, korozyonun hızlandığı,
- Baskılı (stressed) metallerin, baskısız (unstressed) metallere göre daha hızlı korozyona uğradığı,
- Demir korozyonunun,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  ve  $\text{OH}^-$  gibi pek çok anyon ile inhibe edilebildiği,
- Daha az aktif metal ile temasta olan metallerin izole edilmiş metallerden belirgin şekilde hızlı korozyona uğradığı, görülmüştür.

Demirin korozyon davranışını anlamak için en iyi yol elektrokimyasal mekanizmasını incelemektir.

Elektrokimyasal teoriye göre, anodik (oksitlenme) ve katodik (indirgenme) reaksiyonlar spontane gelişirler. Anodik reaksiyonda kaybedilen elektronlar katodik reaksiyonda kazanılır, bu yüzden bir reaksiyon diğeri olmadan yürümez. Demir korozyonunda mekanizma şöyledir.

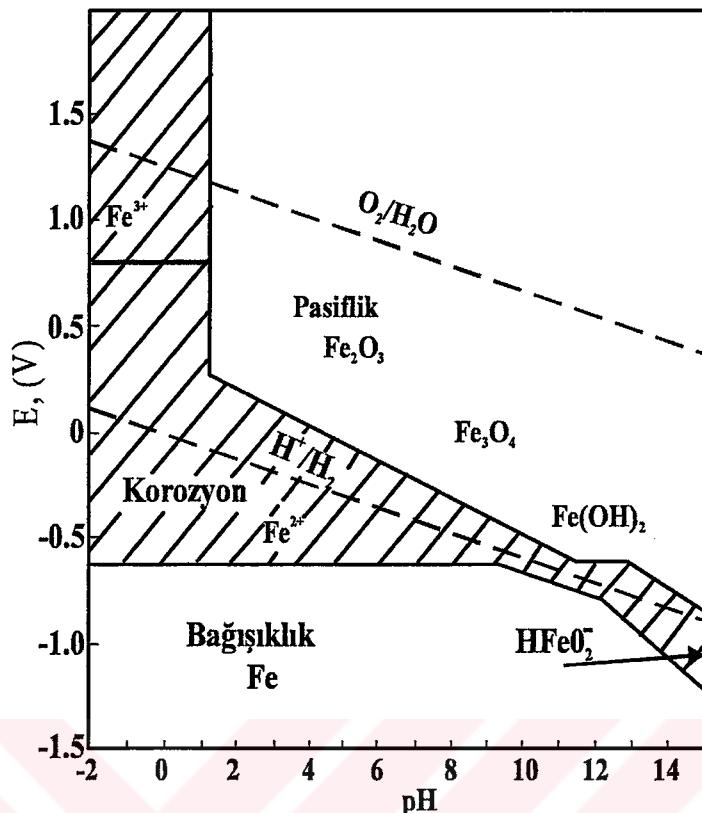




Şekil-2.8: Demir korozyonun şematik gösterimi

Şekil-2.8 de görüldüğü gibi anotta artı yüklü demir iyonları oluşurken , anot ve katot arasında doğan potansiyel farkı ile elektronlar katoda akarlar. Anotta oluşan  $\text{Fe}^{2+}$  iyonları genellikle ortamda bulunan  $\text{OH}^-$  iyonları ile  $\text{Fe(OH)}_2$  oluştururlar. Eğer ortamda oksijen varsa reaksiyona girerek pasın başlıca bileşeni olan  $\text{Fe(OH)}_3$  oluşur. Katoda anottan gelen eksi yüklü elektronlar katot çevresinde bulunan artı yüklü  $\text{H}^+$  iyonlarını  $\text{H}_2$  gazına indirgerler (S. Güneri ,1987).

Demirin korozyonu sırasında gerçekleşen tepkimeler aynı anda pek çok demir iyonun tepkimeye girmesi ile ilerler. Bu sırada çözelti ortamında incelen olaylardan biride pH değişimidir. Farklı pH ve potansiyel aralıklarında demir korozyon tepkimelerinde farklı davranışlar belirlenmiştir. Demir için çizilen potansiyel-pH diyagramından da demir korozyonu incelenbilir.



Şekil-2.9: Demir için potansiyel-pH çizelgesi

Potansiyelin  $-0,55$  Volt dan daha pozitif ve pH in  $9$  dan küçük olduğu bölgede demir  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  iyonları oluşturarak korozyona uğrar. Bölgenin alt kısımlarında demir-II , üst kısımlarında ise demir-III iyonları stabildir.

Demir,  $-0,55$  Volt dan daha negatif potansiyelde iken termodinamik olarak stabil haldedir. Bu bölgede demir korozyona uğramaz. Potansiyel bu bölgede tutulabilirse demir katodik olarak korunmuş olur.

Pasiflik bölgesinde demir yüzeyinde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  veya  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oksitleri oluşur. Bunlar metalin pasif halde kalmasına neden olur. Oluşan oksit tabakasının bileşimi ve yapısı ortam koşullarına bağlıdır.

Korozyon hızının belirlenmesi için bu faz diyagramlarından yararlanılacağı gibi reaksiyon kinetiği hakkında da bilgi sahibi olunması gereklidir.

## 2.6 Alüminyum Korozyonu

Alüminyum hafif olması sebebiyle endüstride çok kullanılan bir metaldir. Alüminyum, sahip olduğu oksit tabakası nedeniyle doğal olarak korozyona karşı dirençlidir ancak aşındırıcı ortamlarda (asidik gibi..) korozyona uğrayabilir.

Alüminyumun korozyon direnci, alaşımına, ortamına, dizaynına ve koruma ölçütüne bağlı olarak değişir. Temiz bir alüminyum yüzeyi reaktiftir, su yada hava ile kendiliğinden reaksiyona girer ve alüminyum oksit oluşturur. Bu oksit tabakası kararlıdır. Bu tabaka alüminyumu korozyondan yada oksidasyondan korur.

Korozyon sırasında ortamda oluşan korozyon ürünleri, metal yüzeyinden hemen uzaklaşırsa korozyon devam eder. Eğer yüzeyde kalırsa korozyon zamanla azalır yada tamamen durur. Bu durum da yüzeyde kalan türlerin film oluşturması sonucu yüzey yeterince kapanırsa korozyon tamamen durur. Bu türler çoğunlukla oksitlerdir ve koruyucu metal oksitler olarak bilinirler.

Oluşan film ile çözelti ve metal ara yüzeyindeki ilişki kesilir ve metal tepkimeye gitmez. Alüminyum üzerinde,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film tabaka oluşumu buna örnek gösterilebilir. Bu tabakanın kalınlığı sıcaklık, çevre ve alaşım elementlerine bağlı olarak değişir. Saf alüminyumda oluşan oksit tabakasının kalınlığı oda sıcaklığında ve havada 2-3 nm dir.  $425^{\circ}\text{C}$  ısıtıldığında film 20 nm çıkabilir. Eğer oksit film zarar görürse, metalde yeni bir film oluşur. Buda alüminyuma mükemmel bir korozyon koruması sağlar (Schimizu, et., al., 1991).

Alüminyum oksit tabakasının kararlığını etkileyen ve korozyona sebep olan koşulları söyle sıralayabiliriz:

- $\text{pH} < 4$  veya bazik  $\text{pH} > 9$  iken oksit tabaka kararlı değildir (Pourbaix,M, 1974).
- Oksit tabakası  $\text{pH}$  4-8,5 arasında kararlıdır ve alüminyumu korur. Bu şartlarda sadece lokal korozyon oluşabilir. Asidik yada bazik şartlarda oksit

tabakası çözünür ve alüminyum yüzeyinde genel bir incelme görülür. Bu incelme alüminyumun kuvvetli asit yada bazlarla temasında görülür.

- Aktif iyonlar (klorür, florür...) oksit tabakasına saldırabilir.

Klorür iyonu gibi aşındırıcı iyonların varlığında en çok görülen korozyon türü pitting (çukurlaşma) şeklidir. Çukur korozyonunda yüzeyde çok sayıda küçük delikçikler oluşur (Nisancioğlu, et, al.1992). Bu küçük delikçikler, oksit tabakasının zayıf kısımlarında klorür iyonlarının saldıruları ile oluşur (Scamans, .Metal 1987).

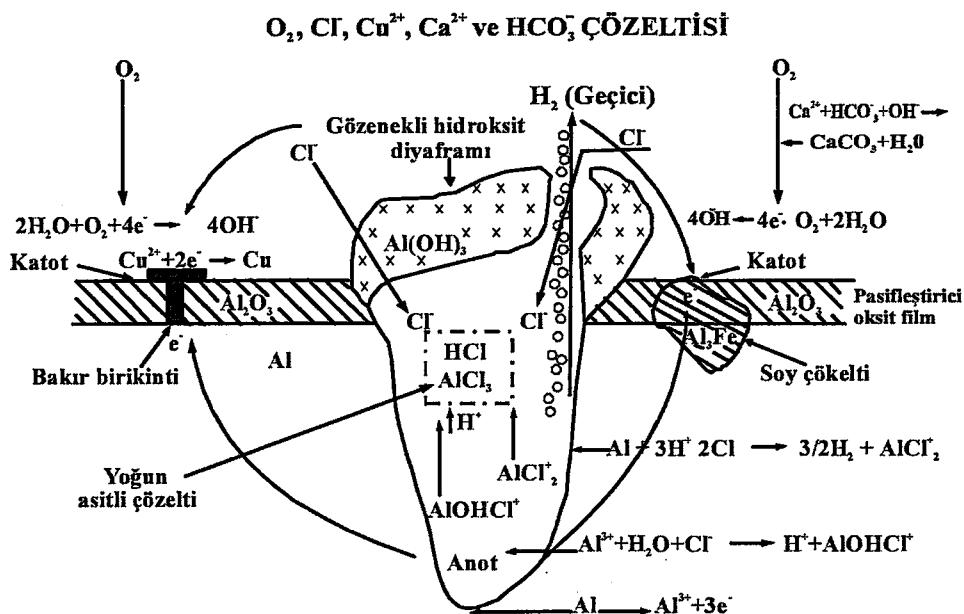
Reaksiyon şöyledir:



Metalik katotlarda olan en önemli indirgenme olayı hidrojen çıkışı ve oksijenin indirgenmesidir.



(2) reaksiyonuna göre pH azalır. (1) ve (2) reaksiyonları ile oluşan pozitif yükü dengelemek için klorid iyonları çukurun içine yayılır. Çukur içersinde HCl oluşumu çukurun yayılmasının hızlanması sebep olur.



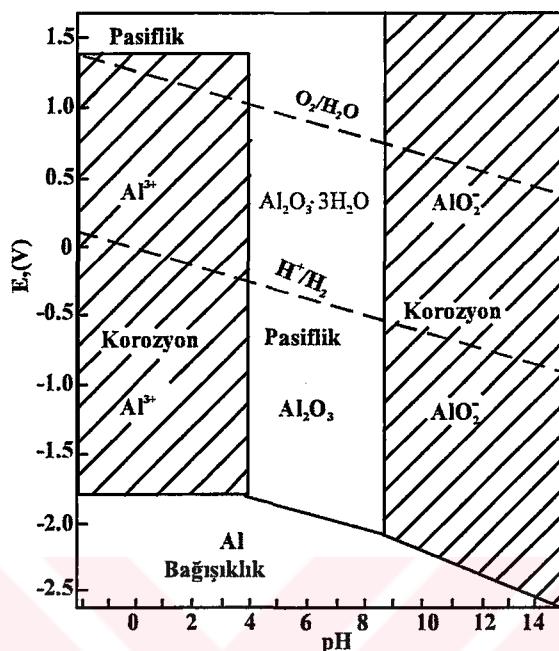
**Şekil-2.10:** Alüminyum korozyonu sırasında gerçekleşen reaksiyonlar

En yaygın alüminyum合金ları çeşitli metalik katmanlar içerirler. Alüminyum合金ları üzerindeki korozyon ise bu katmanlar ve matriks yapı arasındaki mikro galvanik olaylardır. Bu katmanlar demir içerikli olduklarından daha çok lokal katot gibi davranışlar da çevreleyen alüminyum matriks bölgesel saldırılara maruz kalır. Bu durumda:

- Aktif faz korozyona daha meyillidir.
- Koroze olmuş faz anot gibi davranış, çevresindeki metale katodik koruma sağlayabilir.
- Korozyon olan kısımların ve katodun elektrokimyasal reaksiyonlarına göre, reaksiyona giren elektrolitin pH'sı ve yapısı bulk elektrolitinden farklı hale gelir.
- Matriksin aktif bileşenleri ve metalik fazlar seçimi olarak korozyona uğrayabilir ve bu korozyon yapısında değişimlerle sonuçlanır.

Metallerin kuramsal pasiflik, korozyon ve bağılıkılık bölgelerinin belirlemenin bir yolu da metaller için çizilen potansiyel-pH diyagramlarıdır. Çözeltilerin pH'sını ölçülürken indirgenme-yükseltgenme potansiyeli platin elektrotla ölçülebilir. Metalin

korozyon potansiyeli bir referans elektropta karşı ölçülebilir. Bu değerlerin potansiyel-pH çizgilerindeki yerlerine göre korozyonun olup olmadığına karar verilir.



**Şekil-2.11:** Alüminyum için potansiyel-pH diyagramı

Korozyon ortamı pH 4 den küçük olduğu ve potansiyel yaklaşık -1,5 ile +1,5 V aralığında olduğunda korozyon gerçekleşir. Bu aralıklarda  $\text{Al}^{+3}$  iyonları ortamda bulunur. Aynı potansiyel aralığında ve pH 10 dan büyük olduğu durumlarda ise  $\text{AlO}_4^-$  oluşumu söz konusudur. Bu durumda korozyon reaksiyonu yürürlür. PH 4-8,5 aralığında ise alüminyum için pasiflik durumu söz konusudur. Metal yüzeyde alüminyum oksit ile film tabakası oluşur. Potansiyel -1,8 V dan düşük olduğunda bağışıklık, +1,4 V dan fazla olduğu zaman ise pasiflik görülür.

## 2.7 Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey aktif madde (surfaktan) suda çözündükleri zaman çoğunlukla yüzey gerilimini azaltan sabun, deterjan, emülsiyon oluşturan maddeler, ıslatici maddeler için kullanılan genel bir isimdir. Bütün bunlar, birbirleriyle temasta olan iki faz arasındaki yüzey tabakasının özelliklerini değiştirerek, aktifliklerini sürdürürler. Yüzey aktif maddelerin pek çoğu, molekülün bir ucunda suyu çeken (hidrofilik) ve diğer ucunda suyu iten (hidrofobik) bir grup bulundururlar. Yüzey aktif maddelerin

hidrofobik kısımları metalik malzeme üzerine yönelerek bir tabaka oluştururlar . Özellikle paslanmaz çelik ve alüminyum gibi metallerde oluşan bu film tabaka oldukça kuvvetlidir. Bu film, çözelti ile metal ara yüzeyinde oluştuğu için çözeltideki bir takım iyonların metal yüzeyine geçişlerini engeller. Bu özellikleri sebebiyle yüzey aktif maddelerin metalleri korozyondan koruma da inhibitör olarak kullanılmasına yol açar. Yüzey aktif maddelerin inhibisyonunda moleküler yapının ve fonksiyonel grupların etkinliğinin film tabakası oluşmasında önemli olduğu belirtilmektedir ( De Berry, Viehbeck, 1988 ).

### **Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması**

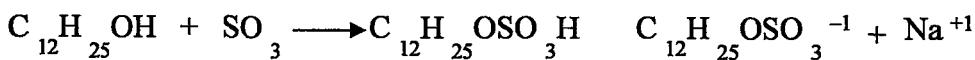
Yüzey aktif maddelerinin hidrofobik kısmı genelde 8-18 karbon içeren düz veya az dallanmış zincirdir, bazı hallerde zincirdeki bazı karbon atomlarının yerine benzen halkası geçmiştir. Örnek olarak  $C_{12}H_{25}$  (dodesil) ve  $C_{12}H_{25}C_6H_4$  (dodesil) benzen verilebilir. Yüzey aktif maddenin içerdiği hidrofilik grup çok farklı olabilir. Yüzey aktif maddeler yapılarına göre üçe ayrılır:

#### **2.7.1 Anyonik yüzey aktif maddeler**

Suda çözündükleri zaman anyon oluştururlar. Hidrofob kısımları hidrokarbon, hidrofil kısımları ise sulfat veya sulfonat yapısındadır.

Anyonik :  $-OSO_3^{2-}$  veya  $-SO_3^{-2}$

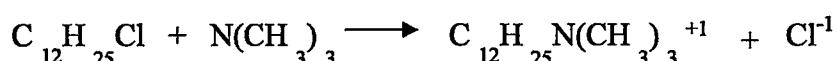
Anyonik yüzey aktif maddeler sulu çözeltide ( - ) iyon içeren yüzey aktif maddeleridir:



## 2.7.2 Katyonik yüzey aktif maddeler

Katyonik yüzey aktif maddeler, çözeltide pozitif yüklü iyon veren yüzey aktif maddeleridir

Katyonik :  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^{+3}$  veya  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{+1}$



## 2.7.3 İyonik olmayan yüzey aktif maddeler

Sulu çözeltilerinde iyon oluşturmazlar. Ancak molekül yapısında hidrofil ve hidrofob gruplarını bulundururlar.

İyonik olmayan :  $-\text{(OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$

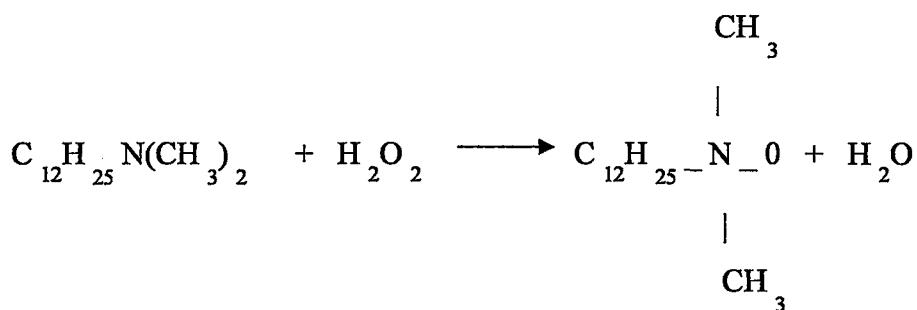
İyonik olmayan yüzey aktiflerin yapısı :



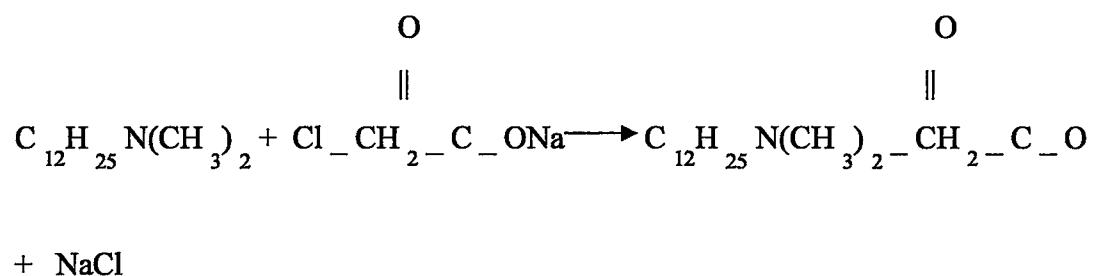
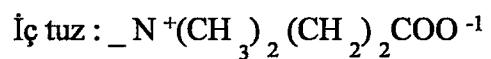
Bunun dışında da farklı yapılar vardır:

Yarı polar :  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}$

Yarı polar yüzey aktiflerin yapısı:



İç tuz yapısındaki yüzey aktiflerin yapısı :



## **BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOD**

### **3.1. Materyaller**

Kütle kaybı yöntemi için:

- Ebatları  $5 \times 2 \times 0,1$  cm olan demir ve alüminyum plakalar kullanılmıştır.
- Plaka temizliği için der.  $\text{HNO}_3$  , %98 lik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve aseton kullanılmıştır.
- Plakaların sabit tartıma getirilmesinde etüv kullanılmıştır.
- Korozyon ortamı olarak der. HCl (Merck , %37 ) ‘den hazırlanan 0,1 M HCl kullanılmıştır.
- Plakalarda oluşan pasın giderilmesi için % 5’lik Sitrik asit çözeltisi kullanılmıştır.
- Çözeltilerin pH ölçümleri için Orion 720A marka pH metre kullanılmıştır.
- Çözeltilerin iletkenlik ölçümleri kondüktometre ile belirlenmiştir.
- Sıcak su banyosu olarak nüve marka cihaz kullanılmıştır.
- İnhibitor olarak, (SDBS) sodyumdodesil benzen sülfonat (Fluka) kullanılmıştır.

Potansiyostatik ölçümler için :

- Çalışma elektrodu olarak %99,5 saflikta demir elektrot ve % 99 saflikta alüminyum elektrot kullanılmıştır.
- Referans elektrot olarak Doygun Kalomel Elektrot [SCE (Saturated Calomel Elektrot) ]ve karşı elektrot olarak Platin elektrot kullanılmıştır.
- Elektrot yüzeylerinin temizlenmesinde parlatma cihazı kullanılmıştır.
- Ölçümler için Princeton Applied Institute (PAR 263 A model) marka potansiyostat cihazı kullanılmıştır.

### **3. 2 . Metod**

#### **3. 2. 1. Gravimetrik (kütle kaybı ) yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi**

Kütle kaybı metoduyla korozyon hızının belirlenmesinde demir ve alüminyum plakalar kullanılmıştır. Bu amaçla  $5 \times 2 \times 0,1$  cm boyutlarında hazırlanan demir ve alüminyum plakaların yüzeyleri kimyasal işlemlerle temizlenmiştir. Demir levhalar önce  $3\text{HN}0_3 : 1\text{H}_2\text{SO}_4 : 1\text{H}_2\text{O}$  oranında hazırlanan karışım ile temizlendikten sonra, sırası ile çeşme suyu, saf su, aseton ve saf sudan geçirilip temizlenmiştir. Al plakalar aseton ile temizlenmiştir. Temizlenmiş plakalar etüvde  $110^\circ\text{C}$  de sabit tartıma getirilinceye kadar bekletilmiştir. Sabit tartıma getirilmiş plakaların kütlesi belirlenmiştir. 15 , 30 , 45 , 60 ve 75 ppm sodyumdodesil benzen sülfonat (SDBS) içeren ve içermeyen 0,1 M HCl çözeltisine bu plakalar (Fe, Al) daldırılmıştır. Belirli zamanlarda ( 2,4,6 saat, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 gün ) çözeltiden çıkarılan demir plakalar, pH'ı 4,5 a ayarlı (der.  $\text{NH}_3$  ile) %5 lik sitrik asit çözeltisinde 2 saat bekletildikten sonra saf sudan geçirilerek etüvde  $110^\circ\text{C}$  de tekrar kurutulup tartım alınmıştır. Alüminyum plakalar da benzer şekilde çözeltiden çıkarılarak aseton içerisinde bir süre (~ 2 saat ) bekletilerek saf sudan geçirilip  $110^\circ\text{C}$  etüvde kurutulup tartımı alınmıştır. Bu şekilde demir ve alüminyumun kütle kayipları belirlenerek korozyon hızları (mdd) hesaplanmıştır. Korozyon hızını belirlenmek için :

$$\text{Korozyon hızı (mdd)} = \frac{\text{kütle kaybı}}{\text{zaman * alan}}$$

Formülünden yararlanılmıştır.

Ayrıca kütle kaybına bağlı olarak % etkinlik (%E) değerleri de aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

$$\% \text{ etkinlik} = \frac{(W_o - W_{inh})}{W_o} \times 100$$

$W_o$ ,  $W_{inh}$  sırasıyla inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamındaki metallerin kütle kaybı değerleridir.

Kütle kaybı denemeleri oda koşullarında 2, 4, 6 saat, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 gün zaman aralığında belirlenmiştir. Belirlenen bu zaman aralığında çözeltilerin pH değişimleri, pH metre, iletkenlik değişimleri kondüktometri ile belirlenmiştir.

İnhibitorun demir ve alüminyum korozyonuna etkisinde sıcaklık değişimini incelemek için, oda koşulları dışında 30,45 ve 60 °C sıcaklıklarda 6 saat sonunda demir ve alüminyum kütle kaybı değerleri aynı şekilde belirlenmiştir. Deneyler sıcak su banyosunda yapılmıştır.

### **3.2. 2 Elektrokimyasal yöntem ile korozyon hızının belirlenmesi**

Farklı derişimlerde (0, 15, 30, 45, 60, 75 ppm) SDBS içeren ve içermeyen 0,1 M HCl asit çözeltisindeki demir ve alüminyumun korozyon davranışları potansiyostatik yöntemle farklı sıcaklıklarda (30, 45 ve 60°C) belirlenmiştir.

Elektrokimyasal ölçümler için potansiyostat da üç elektrot sistem kullanılmıştır. Referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE), karşı elektrot olarak platin elektrot ve çalışma elektrotu olarak da (%99,5) demir ve alüminyum (%9,9) elektrot kullanılmıştır. Kullanılan çalışma elektrotlarının çözelti ile temas eden yüzeyi dışındaki yüzeyler polyester ile kaplanmıştır.

Ölçüm öncesinde çalışma elektrotları 800 ve 1500 mesh'lik zımpara kağıtlarının kullanıldığı parlatma cihazı ile yüzeyi ayna parlaklığında parlatıldıktan sonra, farklı derişimlerde hazırlanan çözeltiler, manyetik karıştırıcı da karıştırılarak potansiyostat ile ölçüm alınır. (SCE)'nin çözelti ile teması luggin kapiler ile sağlanmıştır. Böylece hücrenin ohmik direnci azaltılmaya çalışılmıştır. Ölçümler sırasında çözelti ısısı termometre ile kontrol edilmiştir.

Potansiyostat da çalışma elektrotunun referans elektrota karşı denge potansiyeli ölçüldükten sonra demir için -0,835 V ile -0,350 V, alüminyum için ise -0,770 ile -0,560 V arasında akım-potansiyel değerleri belirlenmiştir. Elde edilen akım potansiyel değerlerinden yarı-logaritmik akım potansiyel eğrileri çizilerek Icorr değerleri belirlenmiştir.

Elde edilen  $I_{corr}$  değerlerinden SDBS içeren ve içermeyen ortamlardaki yüzde etkinlik (%E) değerleri şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\%E = \frac{(I_{corr})_o - I_{corr}}{(I_{corr})_o} \times 100$$

Burada  $(I_{corr})_o$  SDBS içermeyen,  $I_{corr}$  ise SDBS içeren ortamlardaki korozyon akım yoğunluklarıdır.

### 3.2.3 Aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi

Sıcaklığın demir ve alüminyumun korozyon hızı üzerindeki etkisini belirlemek için aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Bu nedenle elde edilen  $I_{corr}$  değerlerinden demir ve alüminyum korozyonu için aktivasyon enerjileri Arrhenius Denklemi ile就这样被翻译成了土耳其语。

$$\ln(I_{corr}) = \frac{-E_a}{RT} + A$$

Burada  $E_a$  aktivasyon enerjisi,  $R$  evrensel gaz sabiti,  $T$  mutlak sıcaklık,  $A$  sabit,  $I_{corr}$  korozyon akım yoğunluğunu gösterir.

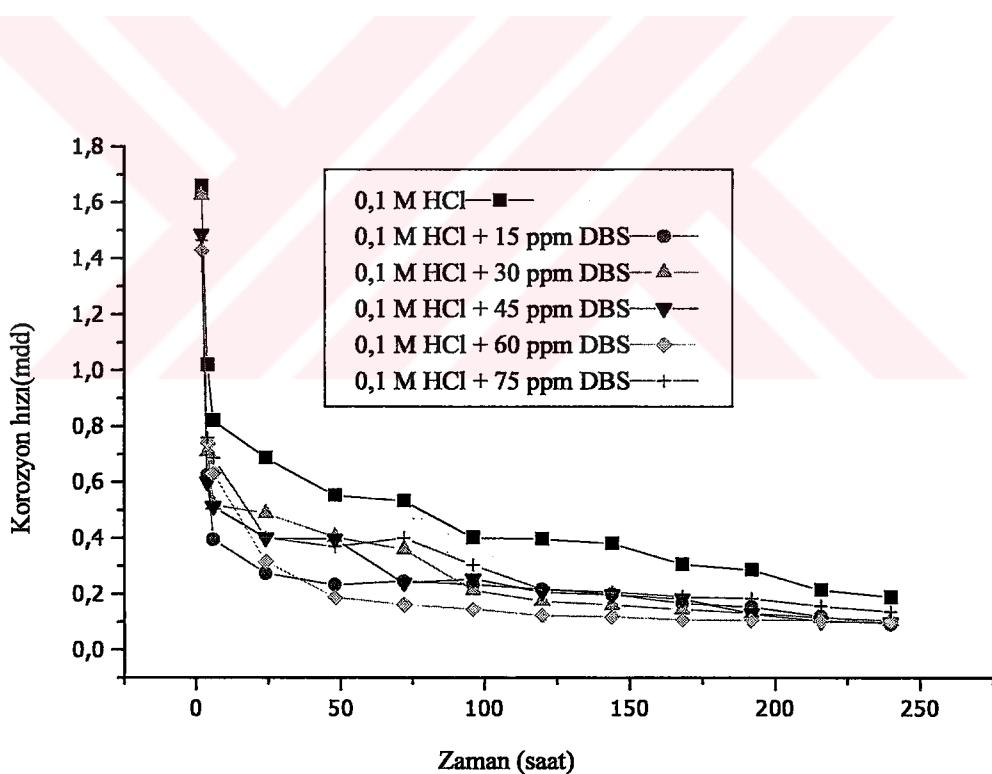
Her inhibitör derişimi için,  $I_{corr}$  değerinin logaritmasının  $1/T$  'ye karşılık grafiği çizildiğinde elde edilen eğrilerin eğimlerinden  $E_a$  değeri hesaplanır.

## BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Gravimetrik (Kütle Kaybı ) Yöntemi ile Elde Edilen Korozyon Hızları ve İzlenen Ortam Parametreleri

#### 4.1.1 . Oda koşullarında kütle kaybı sonuçları

Demir plakalar için kütle kaybı denemeleri 0,1 M HCl çözeltisi içerisinde 6 farklı inhibitör derişimi (0, 15, 30, 45, 60 ve 75 ppm SDBS) kullanılarak yapılmıştır. Şekil-4.1 de farklı derişimler için elde edilen kütle kaybı sonuçlarından hesaplanan korozyon hızlarına karşılık zaman grafiği görülmektedir.

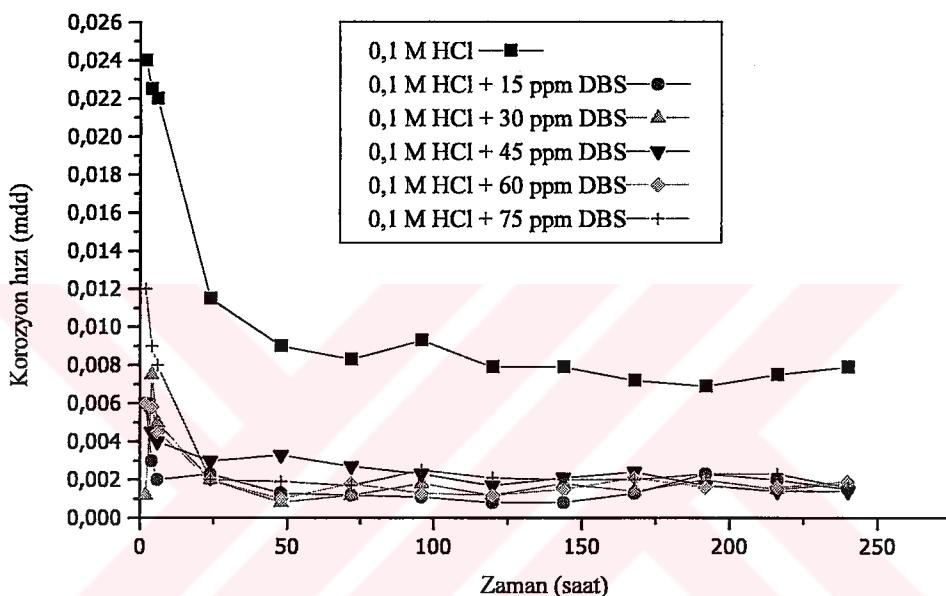


Şekil-4.1 : 0,1 M HCl içersindeki demirin korozyon hızının zamanla değişimi

Şekil-4.1 de görüldüğü gibi inhibitör içermeyen 0,1 M HCl ortamındaki korozyon hızı, inhibitör içeren ortamlardaki korozyon hızlarından daha yüksektir. İnhibitörün demirin korozyon hızını azaltıcı yöndeki etkisi görülmektedir. SDBS'nin tüm

derişimlerinde demirin korozyon hızında ilk 24 saat sonunda yaklaşık 1,986 kat azalma olmuştur. Bu azalma yaklaşık aynı oranda 240 saat sonuna kadar devam etmiştir.

Şekil-4.2 de SDBS (0, 15, 30, 45, 60, 75 ppm) içeren 0,1 M HCl içerisindeki alüminyumun korozyon hızının zamanla değişimi verilmiştir.

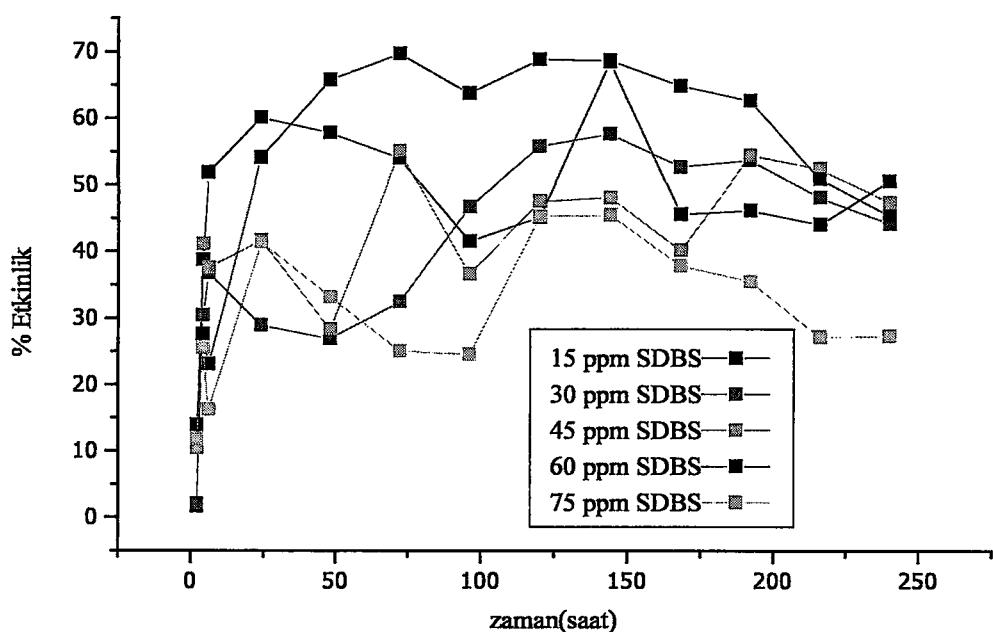


Şekil-4.2: 0,1 M HCl içerisindeki alüminyumun korozyon hızının zamanla değişimi

SDBS içeren çözeltilerdeki alüminyumun korozyon hızında ilk saatlerden itibaren SDBS içermeyen ortama göre belirgin bir azalma olmuştur (Şekil-4.2). Tüm derişimlerde bu azalma sabit ve benzer değerlerdedir. Alüminyumun korozyon hızında inhibitör derişimine bağlı bir değişim görülmemektedir.

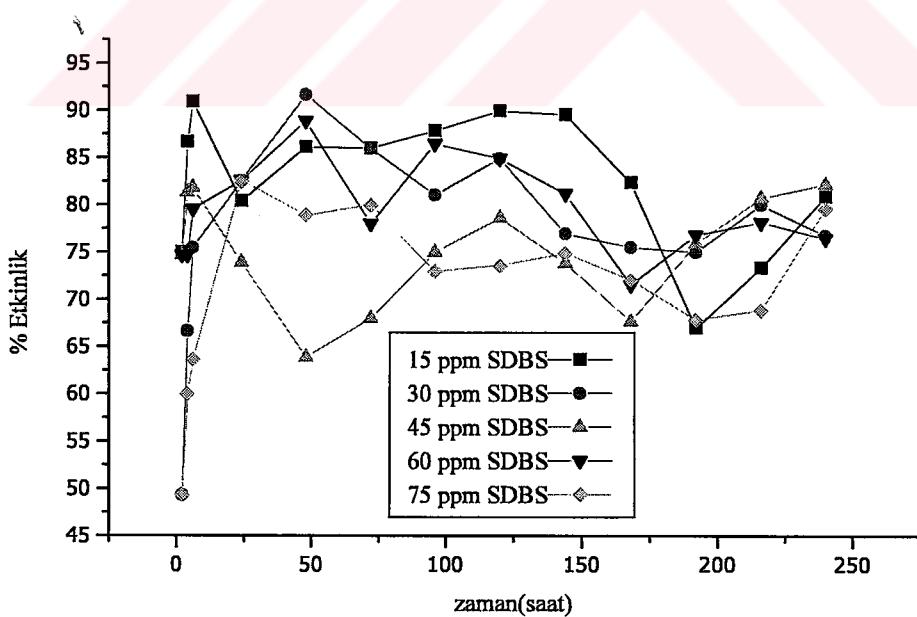
Demir ve alüminyuma ait korozyon hız grafiklerine bakıldığından SDBS 'nin her iki metalin korozyon hızlarını azalttığı görülmektedir. Ancak bu azalış alüminyumda demire oranla daha fazladır.

Demirin inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlardaki korozyon hızlarından hesaplanan % etkinlik değerlerinin zamanla değişimi Şekil-4.3 de görülmektedir.



Şekil-4.3: Demir için SDBS'nin %Etkinlik değerlerinin zamana bağlı değişimi

Alüminyumun korozyonunda SDBS'in inhibitör etkinliği, korozyon hızlarından hesaplanmıştır. Hesaplanan değerlerin zamana karşı grafiği çizilmiştir.



Şekil-4.4: Alüminyum için SDBS'nin %Etkinlik değerlerinin zamana bağlı değişimi

Alüminyum inhibisyonunda tüm derişimlerde SDBS'nin % etkinlik değeri, 70-90 değerlerinde değişim göstermektedir (Şekil-4.4). Demir korozyonunun inhibisyonunda ise SDBS'nin, etkinliğinin % 20-70 değerlerinde değiştiği görülmektedir (Şekil-4.3). Alüminyum ve demire ait hız ve etkinlik değerlerinden de görüldüğü gibi, SDBS, alüminyum korozyonunu önlemede daha etkili bir inhibitördür. Buna neden olan en önemli etkenlerden biri, alüminyum yüzeyinde oluşan oksit tabakasının demir yüzeyinde oluşan oksit tabakasına göre daha kararlı ve koruyucu olmasıdır. Böylece alüminyum yüzeyinde oluşan kararlı oksit tabakası,  $\text{Cl}^-$  iyonlarının metal yüzeyine geçişini engelleyerek korozyon hızını azaltırken, demir yüzeyinde oluşan poröz oksit tabakası  $\text{Cl}^-$  iyonlarının geçişine müsait olduğundan korozyon hızını artırmıştır. Alüminyumun korozyon hızının azalmasındaki bir diğer etken oksit tabakasının yanı sıra SDBS moleküllerinin de metal yüzeyine adsorplanmasıdır.

Kütle kaybı deneyleri sırasında, çözeltilerin pH ve iletkenlik ölçümleride alınmıştır. Farklı derişimlerde SDBS içeren ve içermeyen 0,1M HCl içerisindeki demir ve alüminyum levhaların bulunduğu çözeltilerin pH değişimleri sırasıyla demir için Tablo-4.1 de ve alüminyum için Tablo-4.2 de verilmiştir.

Tablo-4.1 e göre demir plaka içeren 0,1 M HCl asit çözeltilerinde SDBS derişimine bağlı olmaksızın pH değerinin 1,826 dan 4,074 e yükseldiği görülmektedir. Bu, demir yüzeyinde olduğu düşünülen poröz oksit tabakası nedeniyle katodik reaksiyonu üstlenen ( $2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ) hidrojen indirgenmesi sonucudur. Böylece çözeltideki  $\text{H}^+$  iyonları harcanarak pH değerinde yükselme olduğu düşünülmektedir. Tablo-4.2'e baktığımızda alüminyum plaka içeren çözeltilerdeki pH değerinin SDBS derişimine bağlı olmaksızın 1,811-1,733 aralığında değiştiği görülmektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi alüminyum yüzeyindeki koruyucu oksit tabakası nedeniyle katodik reaksiyonda harcanan  $\text{H}^+$  iyonlarının fazla olmadığı görülmektedir. Dolayısıyla alüminyum yüzeyindeki katodik reaksiyon oluşumunun oksit tabakası ile engellenmesi bu metalin korozyon hızının azalmasında etkili olduğu düşünülmektedir.

**Tablo-4.1 : SDBS içeren ve içermeyen 0,1 M HCl içerisindeki demir levhaların bulunduğu çözeltilerin pH değerlerinin zamanla değişimi**

Zaman (saat)	0,1M HCl	0,1M HCl 15ppm SDBS	0,1M HCl 30ppm SDBS	0,1M HCl 45ppm SDBS	0,1M HCl 60ppm SDBS	0,1M HCl 75ppm SDBS
2	1,826	1,82	1,823	1,828	1,823	1,814
4	1,811	1,87	1,878	1,97	1,831	1,843
6	1,81	1,87	1,878	1,97	1,83	1,842
24	1,802	1,863	1,85	1,855	1,804	1,801
48	2,005	1,87	1,878	1,97	1,77	1,812
72	2,766	1,878	1,94	2,081	1,836	1,983
96	3,349	1,917	2,167	2,411	1,86	2,419
120	3,629	2,276	2,37	2,609	1,924	3,281
144	4,204	2,603	2,649	2,84	2,003	3,626
168	4,246	2,933	2,943	3,013	2,061	4,135
192	4,167	3,1	3,295	3,315	2,11	4,018
216	4,081	3,188	3,528	3,489	2,188	4,13
240	4,042	3,396	4,013	3,903	2,269	4,074

**Tablo-4.2:** SDBS içeren ve içermeyen 0,1 M HCl içerisindeki alüminyum levhaların bulunduğu çözeltilerin pH değerlerinin zamanla değişimi

Zaman (saat)	0,1M HCl	0,1M HCl 15ppm SDBS	0,1M HCl 30ppm SDBS	0,1M HCl 45ppm SDBS	0,1M HCl 60ppm SDBS	0,1M HCl 75ppm SDBS
2	1,811	1,801	1,795	1,801	1,807	1,57
4	1,807	1,802	1,801	1,797	1,804	1,574
6	1,813	1,807	1,803	1,8	1,801	1,678
24	1,841	1,816	1,809	1,806	1,796	1,792
48	1,846	1,823	1,826	1,816	1,816	1,811
72	1,817	1,814	1,812	1,811	1,816	1,812
96	1,839	1,814	1,809	1,794	1,806	1,784
120	1,836	1,802	1,8	1,787	1,789	1,782
144	1,889	1,868	1,85	1,834	1,838	1,833
168	1,866	1,833	1,826	1,817	1,819	1,811
192	1,853	1,826	1,821	1,811	1,79	1,795
216	1,767	1,733	1,743	1,75	1,758	1,767
240	1,78	1,794	1,79	1,785	1,795	1,78

**Tablo-4.3:** SDBS içeren ve içermeyen 0,1 M HCl içerisindeki demir levhaların bulunduğu çözeltilerin iletkenlik değerlerinin zamanla değişimi

Zaman (saat)	0,1 M HCl (mS)	0,1 M HCl 15ppm SDBS (mS)	0,1 M HCl 30ppm SDBS (mS)	0,1 M HCl 45ppm SDBS (mS)	0,1 M HCl 60ppm SDBS (mS)	0,1 M HCl 75ppm SDBS (mS)
2	27,6	28,6	28,3	28,1	27,6	28,5
4	27	26,2	22,6	19,9	27,3	27,9
6	27,2	26,2	22,6	19,9	27,3	27,9
24	27,9	27,7	27,3	24,3	27,4	28,4
48	14,4	26,2	22,6	19,9	23,8	20,7
72	7,9	23,9	20,7	15,3	22,3	14,8
96	6,5	22,6	11,9	10,1	18,7	8,8
120	6,1	10,5	10	8,7	16,6	7,4
144	6	8,5	8,3	8	14,6	7,3
168	5,7	7,9	7,9	7,9	13,1	6,8
192	5,2	7,7	7,8	7,4	11,5	6,7
216	5,5	7,4	7,3	7,2	11	6,7
240	5,8	6,8	6,8	6,8	9,6	7,1

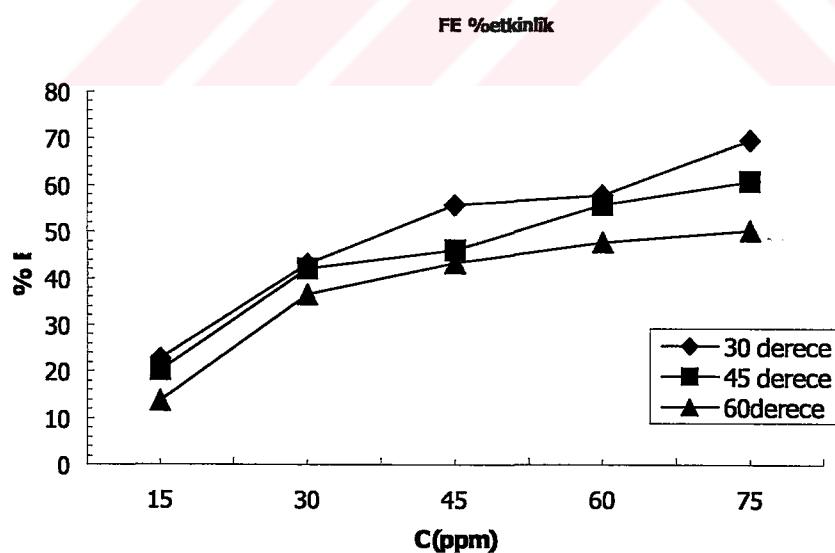
**Tablo-4.4:** SDBS içeren ve içermeyen 0,1 M HCl içerisindeki alüminyum levhaların bulunduğu çözeltilerin iletkenlik değerlerinin zamanla değişimi

Zaman (saat)	0,1 M HCl (mS)	0,1 M HCl 15ppm SDBS (mS)	0,1 M HCl 30ppm SDBS (mS)	0,1 M HCl 45ppm SDBS (mS)	0,1 M HCl 60ppm SDBS (mS)	0,1 M HCl 75ppm SDBS (mS)
2	27,3	27,3	27,9	27,6	29,1	43,5
4	27,6	28,8	27,8	27,6	28,1	43,6
6	27,8	28,1	27,5	27,3	28,2	40,3
24	27,9	28	28,3	28,1	28,3	28,2
48	28	28,7	28,8	28,9	28,5	28,7
72	28	28,8	28,8	28,3	26,8	28
96	28	28,5	28,7	27,7	27,8	27,3
120	28,1	29,7	28,7	28,5	28	28,2
144	28,4	29	29,2	29,6	29,9	29,4
168	26,7	29,5	29,4	28,8	29,4	28,6
192	28,5	29,2	29,2	29,9	29,3	29
216	29,7	29,5	29,1	29,6	28,9	29,7
240	29,1	29,1	29,9	29,8	29,1	29,1

Farklı derişimlerde SDBS içeren ve içermeyen 0,1M HCl içersindeki demir ve alüminyum levhaların bulunduğu çözeltilerin iletkenlik değişimleri sırasıyla demir için Tablo-4.3 de ve alüminyum için Tablo-4.4 de verilmiştir. Elde edilen pH değerlerindeki değişim, Tablo-4.3 ve 4.4 de verilen iletkenlik değerleriyle de desteklenmektedir. Şöyle ki, Tablo-4.3 e göre demir plaka içeren 0,1 M HCl asit çözeltisinde SDBS derişime bağlı olmaksızın iletkenlik değerlerinin zamanla 28,5 mS den 6,8 mS e düşmektedir. Bu sonuç, demir plaka içeren çözeltilerdeki  $H^+$  iyonlarının katodik tepkime sırasında harcanarak azalmasıyla açıklanabilir. Tablo-4.4 de ise alüminyum plaka içeren çözeltilerin iletkenlik değerleri fazla değişmemiştir. Bu da katodik tepkimede  $H^+$  iyonlarının fazla harcanmadığını gösterir.

#### 4.1.2 Farklı sıcaklıklardaki kütle kaybı denemeleri

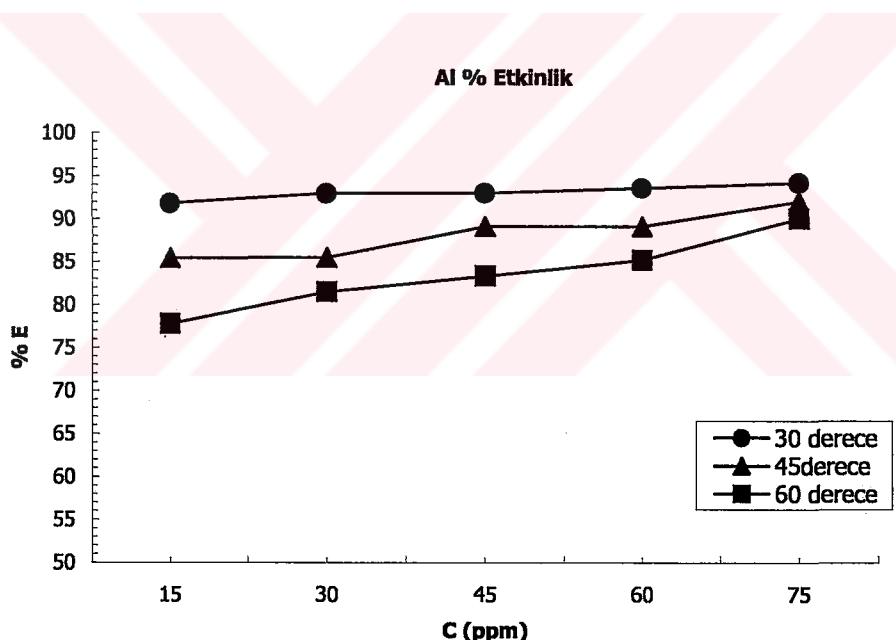
İnhibitör derişiminin sıcaklığa bağlı değişimini, demirin korozyonuna etkisini belirlemek için kütle kaybı denemeleri farklı sıcaklıklarda da yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan % etkinlik değerleri hesaplanmıştır. 30, 45, 60 °C de elde edilen korozyon hız sonuçlarından demir için hesaplanan % etkinlik değerlerinin derişimle olan değişimi Şekil-4.5 de verilmiştir.



**Şekil-4.5 :** Farklı sıcaklıklarda SDBS derisiyle demirin inhibisyon etkinliğindeki değişim

İnhibitör derişimi arttıkça SDBS'nin % etkinlik değeri artmıştır. Sıcaklığın artmasıyla SDBS'nin % etkinlik değeri azalmıştır. Bu azalma yüksek derişimde (75 ppm) daha belirgin olarak görülmektedir.  $30^{\circ}\text{C}$  de demirin %E değeri 75 ppm için 70 iken,  $60^{\circ}\text{C}$  da bu değer %42'ye düşmektedir (Şekil-4.5).

Şekil-4.6 de alüminyum için farklı sıcaklıklarda elde edilen kütle kaybı sonuçlarından hesaplanan etkinlik değerlerinin inhibitör derişimiyle değişimi verilmiştir. Tüm sıcaklıklarda inhibitör derişimi arttıkça % E değerleri de artmıştır (Şekil-4.6). Demirde olduğu gibi alüminyumda da sıcaklığın artmasıyla tüm derişimlerde %E değerleri azalmıştır. Alüminyumda %E değeri en yüksek derişim olan 75 ppm için  $30^{\circ}\text{C}$  de %95 iken bu değer  $60^{\circ}\text{C}$  de %85 e düşmektedir.



Şekil-4.6: Farklı sıcaklıklarda SDBS derişimiyle alüminyumun inhibisyon etkinliğindeki değişim

Şekil-4.5 ve 4.6 da görüldüğü gibi inhibitör derişimi arttıkça tüm sıcaklıklarda etkinlik değerleri de artmıştır. Çünkü SDBS yüzey aktif özellik gösterip, sulu çözeltide  $\text{DBS}^-$  anyonu oluşturur. Düşük konsantrasyon bölgesinde hidrofilik olan  $\text{DBS}^-$  anyonuyla pozitif yüklü metal yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvveti

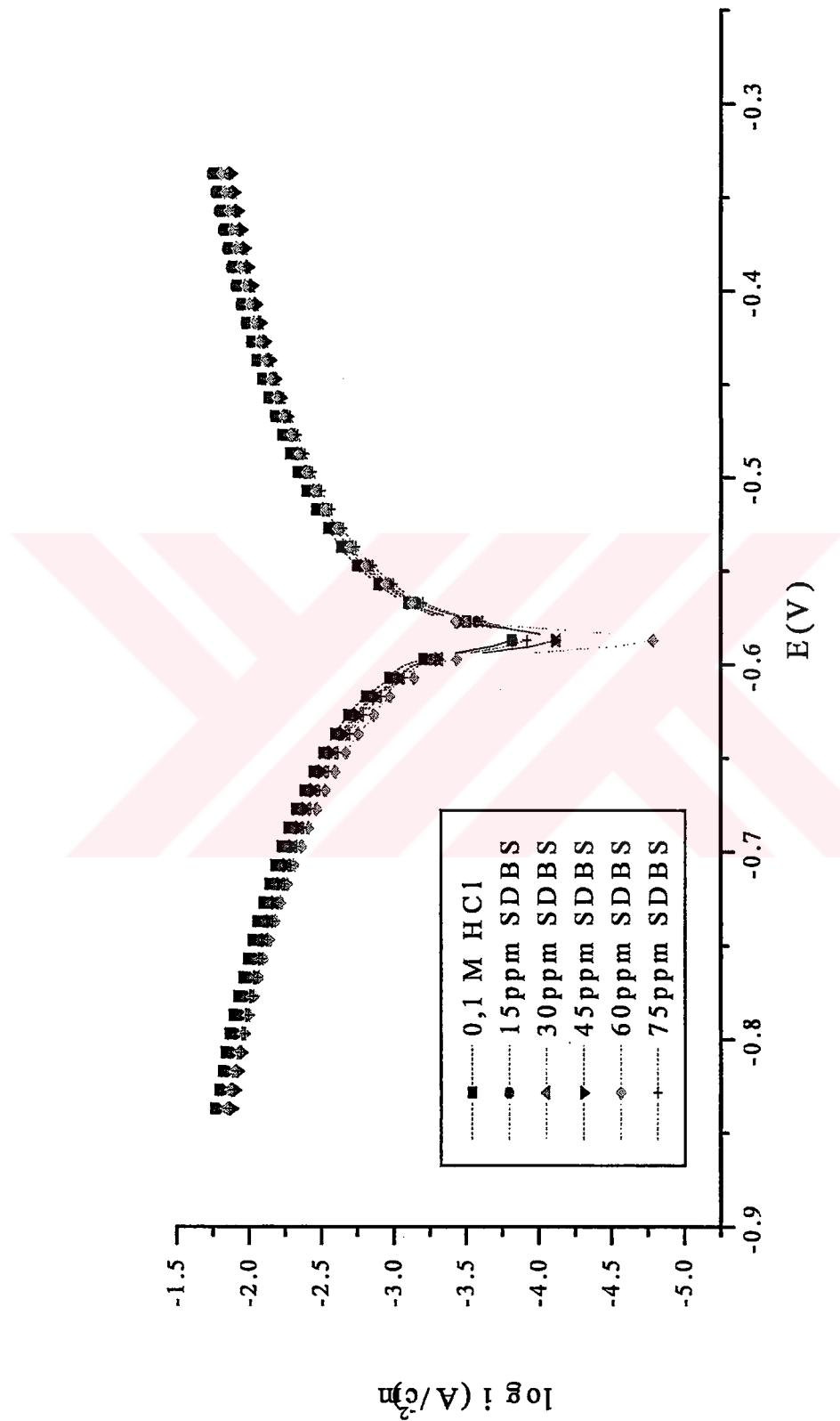
sonucu DBS<sup>-</sup> anyonu metal yüzeyine adsorplanmıştır. SDBS konsantrasyonunun artmasıyla metal yüzeyini örten DBS<sup>-</sup> miktarının arttığı düşünülmektedir. (Nmu Et Al.,1996)

#### **4.2 Elektrokimyasal Yöntem ile Elde Edilen Sonuçlar**

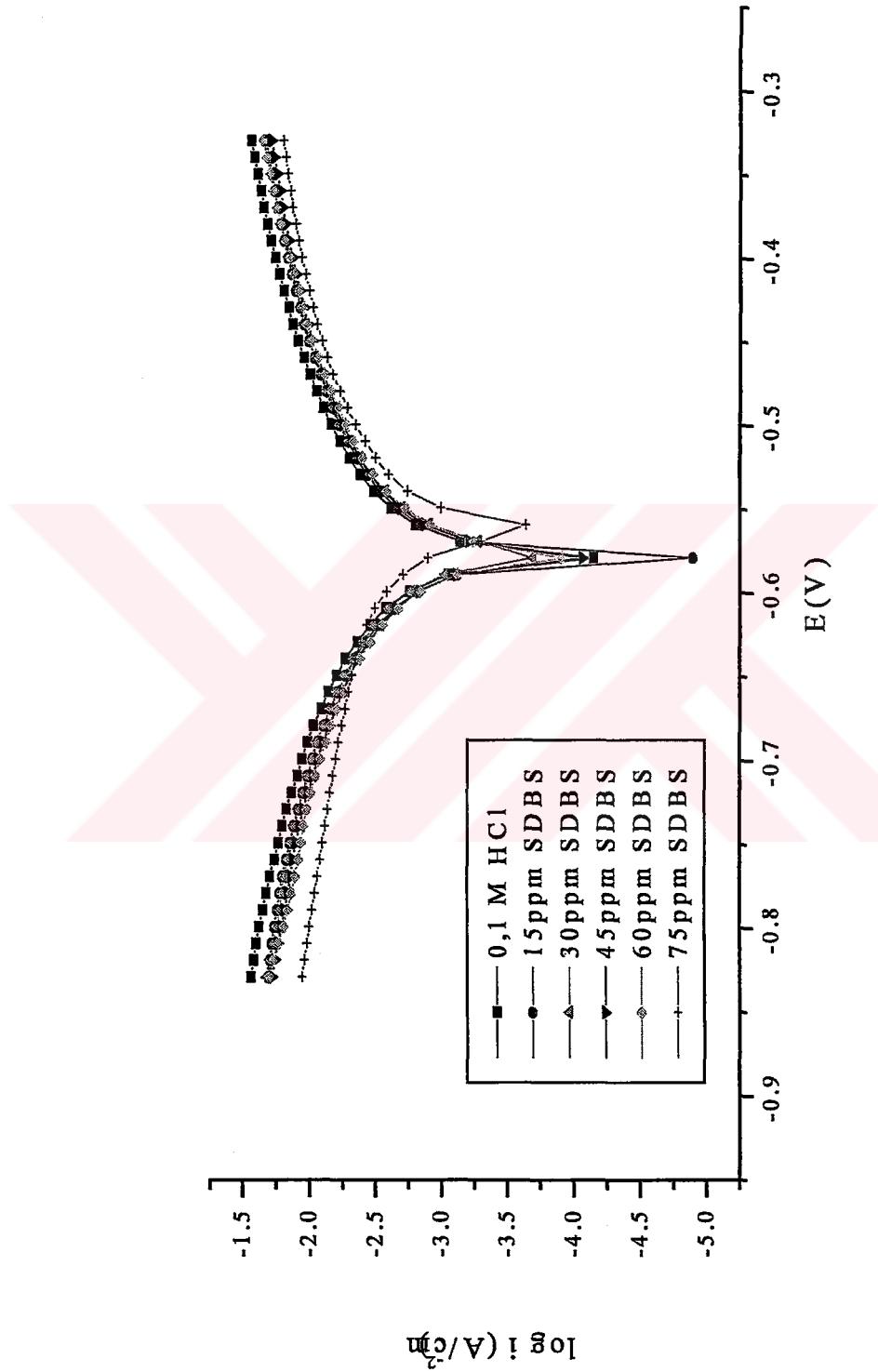
30, 45 ve 60°C deki 0,15,30,45,60 ve 75 ppm SDBS içeren 0,1 M HCl asit çözeltisindeki demir için elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri sırasıyla Şekil-4.7 - 4.9 da verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi tüm eğrilerde akım yoğunluğu katodik bölgeden (-0,8 V) başlayarak korozyon potansiyeline (0,59V-0,58V) kadar azalmaktadır. Korozyon potansiyelinden itibaren de anodik bölgede akım yoğunluğu tekrar artmıştır. SDBS ilavesiyle tüm sıcaklıklarda anodik ve katodik bölgelerdeki akım yoğunluğu azalmıştır (Şekil-4.7 - 4.9 ). Bu azalma 30 ve 45°C de fazla olmayıp 60°C de biraz daha belirgin olarak görülmektedir. İnhibitör derişimi arttıkça akım yoğunluğunundaki azalma daha da fazladır. Tüm eğriler incelendiğinde SDBS ilavesiyle ve sıcaklık değişimiyle korozyon potansiyeli fazla değişmemiştir. Korozyon potansiyeli demir için (-0,59 V) ile (-0,57 V) aralığında değişmiştir.

0,15,30,45,60 ve 75 ppm SDBS içeren 0,1 M HCl asit çözeltisindeki alüminyum için elde edilen yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri 30, 45 ve 60°C deki sıcaklıklarda sırasıyla Şekil-4.10, 4.11 ve 4.12 de verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi akım yoğunluğu -0,775 V katodik bölgeden korozyon potansiyeline kadar azalmıştır. Korozyon potansiyelinden itibaren anodik bölgede akım yoğunluğu -0,535 V'a kadar artmıştır. SDBS ilavesiyle tüm sıcaklıklarda anodik ve katodik bölgedeki akım yoğunluğu azalmıştır. Her sıcaklıkta SDBS derişiminin artmasıyla akım yoğunluğunundaki azalma artmıştır.

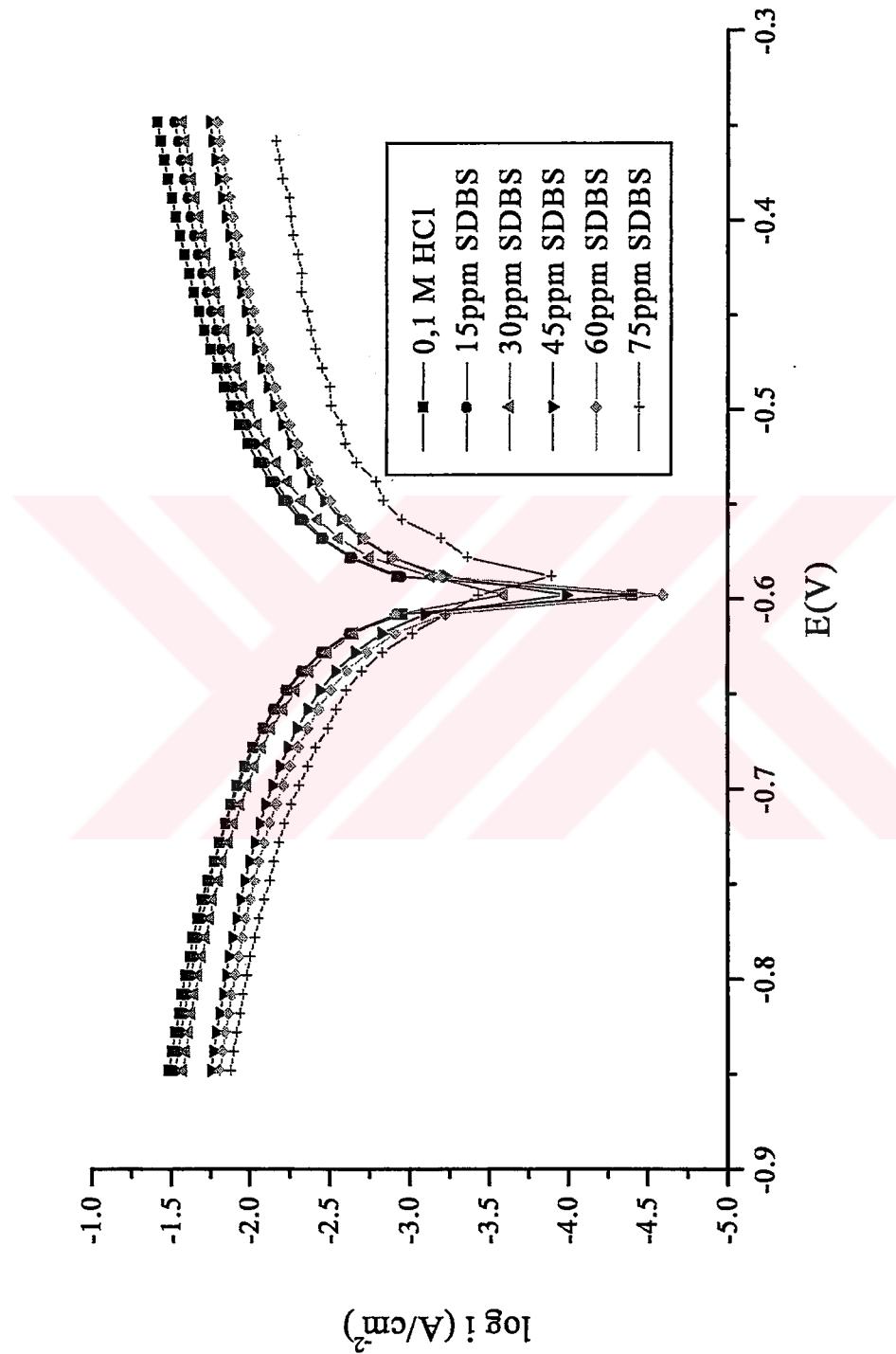
Özellikle 60°C de 60 ve 75 ppm SDBS ilavesiyle akım yoğunlığında belirgin bir azalma olmuştur (Şekil-4.12) . Korozyon potansiyeli SDBS ilavesiyle daha pozitif değerlere kaymıştır.



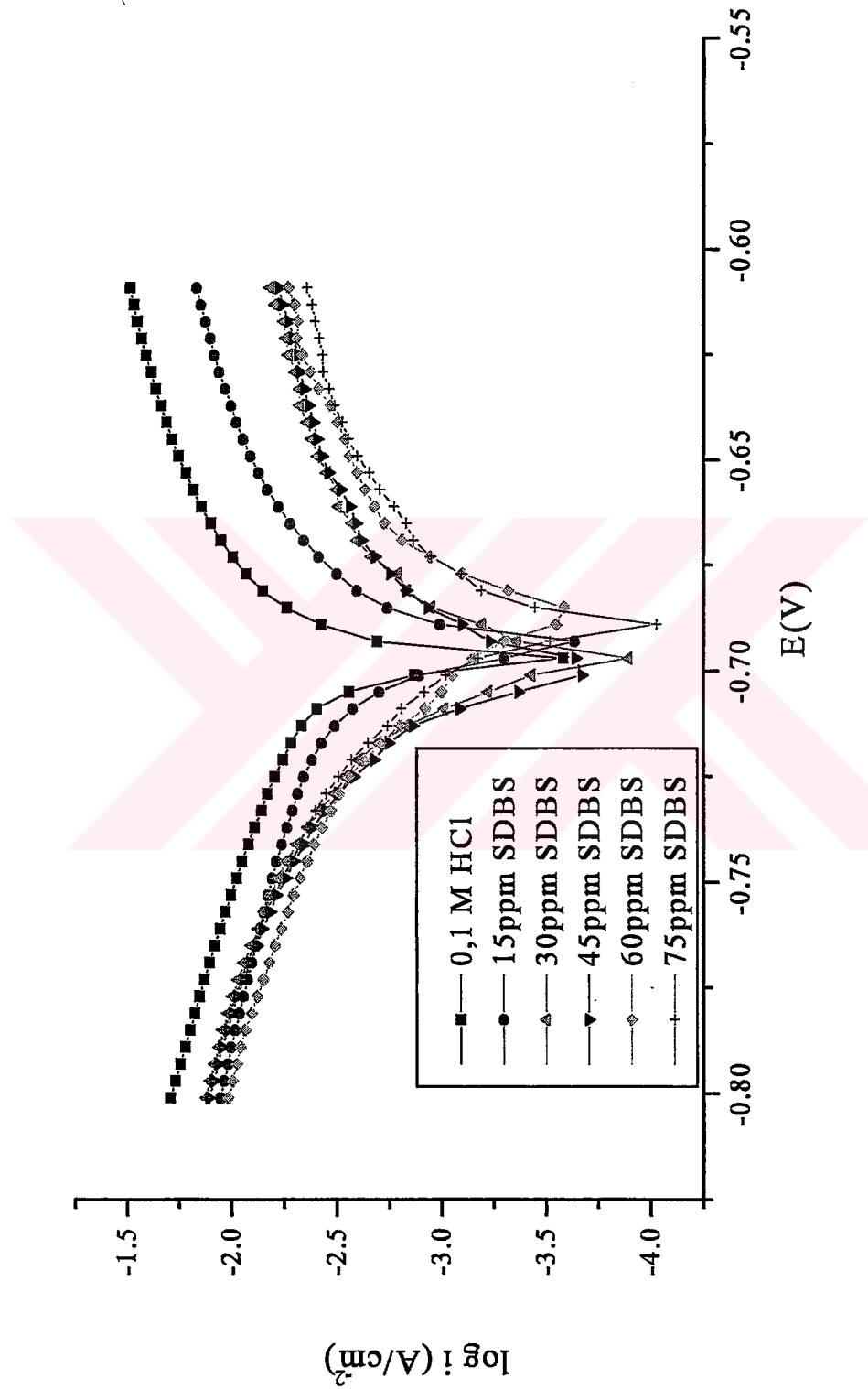
Şekil-4.7 : 30°C de inhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltilerdeki demirin yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri



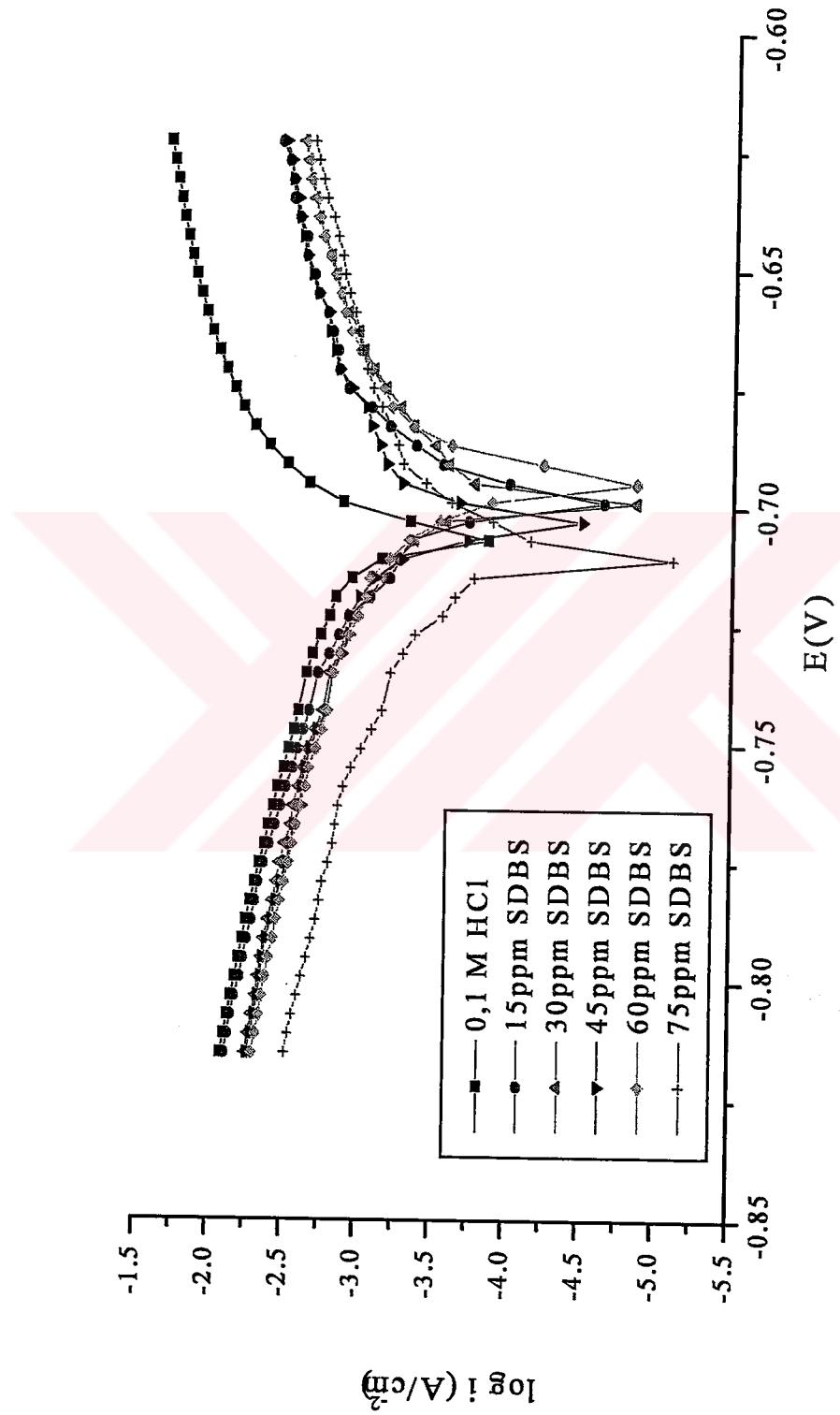
**Şekil-4.8:** 45°C de inhibitory ve inhibitörlerdeki gözeltillerdeki demirin yarı logaritmik akım-potansiyel eğileri



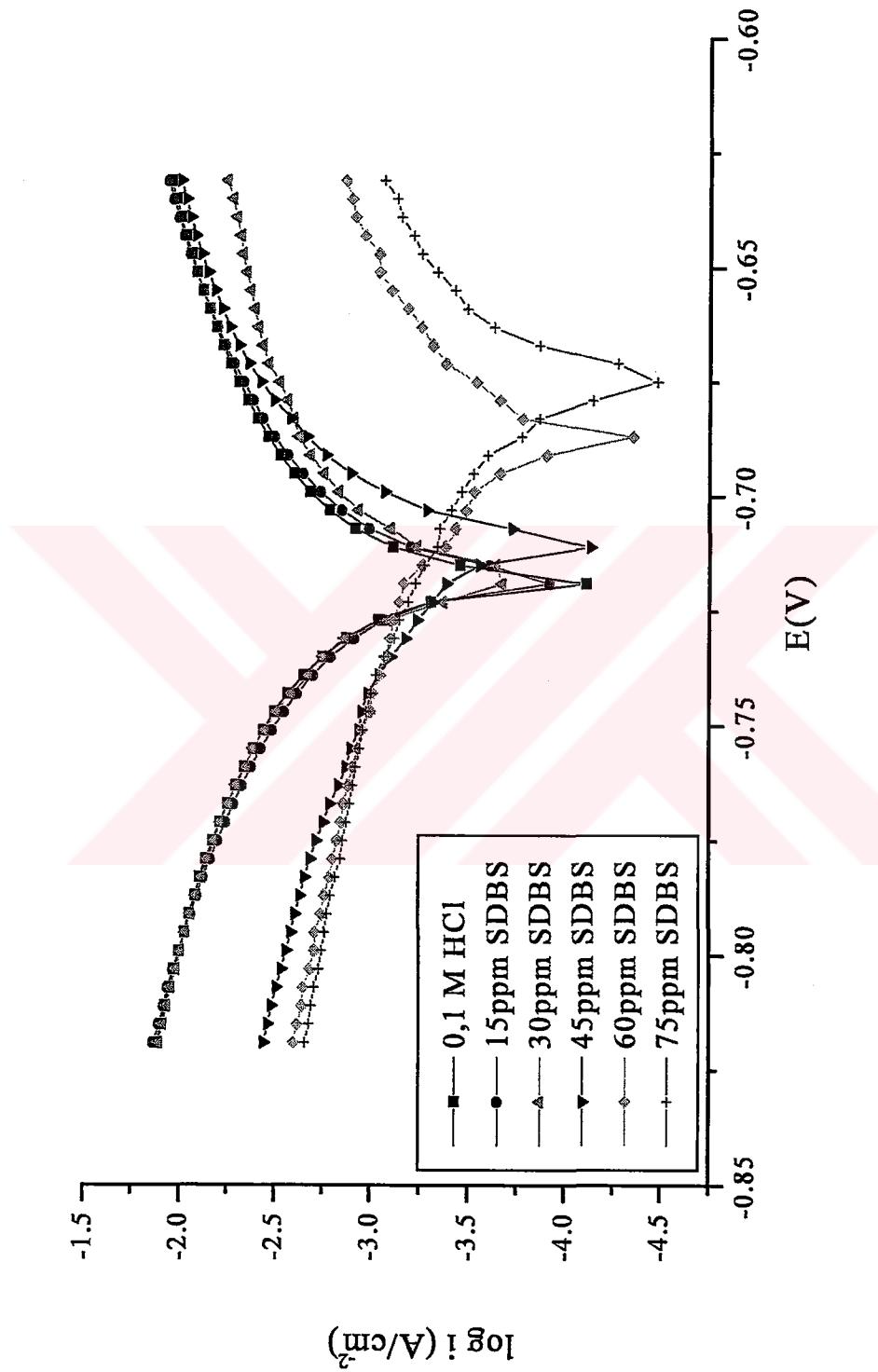
Sekil-4.9 : 60 °C de inhibitörlü ve inhibitörlerdeki çözeltilerdeki demirin yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri



Sekil 4.10: 30°C de inhibitörlü ve inhibitörstüz çözeltilerdeki alüminyumun yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri



**Sekil-4.11:** 45°C de inhibitörlü ve inhibitörsüz çözeltilerdeki alüminyumun yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri



Sekil-4.12:60°C da inhibitörlü ve inhibitörsüz gözeltilerdeki alüminyumun yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri

Demir için elde edilen polarizasyon eğrileri ile kıyaslandığında SDBS'nin tüm sıcaklıklarda alüminyum korozyonunu önlemede daha etkin olduğu görülmektedir. (Şekil-4.10, 4.11, 4.12 ile Şekil-4.8, 4.9, 4.10 'nun kıyaslanması)

Demir için farklı sıcaklıklarda 0,1 M HCl asit çözeltisindeki 0, 15, 30, 45, 60 ve 75 ppm SDBS içeren çözeltilerde elde edilen polarizasyon eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler; korozyon akım yoğunluğu ( $I_{corr}$ ), korozyon potansiyeli ( $E_{corr}$ ), polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ve % etkinlik değerleri Tablo-4.7 de verilmiştir.

Tüm sıcaklıklarda SDBS derişiminin artmasıyla korozyon akım yoğunluğu yani demirin korozyon hızının azaldığı görülmektedir. 30°C de demir için elde edilen korozyon akım yoğunluğu diğer sıcaklıklarda (45 ve 60 °C ) elde edilen akım yoğunluklarına göre daha düşüktür. Sıcaklık arttıkça korozyon akım yoğunluğu tüm inhibitör derişimlerinde artmıştır.

Demir için, korozyon potansiyeli  $-0,57$  V ile  $-0,59$  V arasında değişmiştir. Demir için elde edilen polarizasyon direnci, tüm sıcaklıklarda SDBS derişiminin artmasıyla artmıştır. Bu sonuç inhibitör artışının polarizasyon direncini artırdığını gösterir. Sıcaklık arttıkça inhibitör içeren ve içermeyen 0,1 M HCl asit çözeltilerindeki demirin polarizasyon direnci azalmıştır. Demir için belirlenen  $I_{corr}$  değerlerinden hesaplanan % etkinlik değerleri tüm sıcaklıklarda SDBS derişimi arttıkça artmıştır. Ayrıca % Etkinlik değerleri sıcaklık arttıkça azalmıştır. (Tablo 4.7). 30 °C da en yüksek inhibitör derişiminde etkinlik değeri % 77,6 iken 60 °C da bu değer %72,4'e düşmüştür.

**Tablo-4.7:** Farklı sıcaklıklarda demire ait elektrokimyasal parametreler

30 °C Demir için	Icorr( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Ecorr(V)	Rp(ohm)	% etkinlik
0,1 M HCl	947,9	-0,58	19,669	
15ppm SDBS+0,1 M HCl	409,8	-0,58	20,127	56,76
30ppm SDBS+0,1 M HCl	368,6	-0,59	20,201	61,11
45ppm SDBS+0,1 M HCl	261,2	-0,59	20,894	72,44
60ppm SDBS+0,1 M HCl	222,6	-0,59	24,322	76,51
75ppm SDBS+0,1 M HCl	212	-0,59	24,529	77,63
<hr/>				
45 °C Demir için	Icorr( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Ecorr(V)	Rp(ohm)	% etkinlik
0,1 M HCl	1070	-0,57	12,374	
15ppm SDBS+0,1 M HCl	575,5	-0,58	15,575	46,21
30ppm SDBS+0,1 M HCl	549	-0,58	15,623	48,69
45ppm SDBS+0,1 M HCl	443,7	-0,58	16,648	58,53
60ppm SDBS+0,1 M HCl	356,3	-0,58	17,139	66,70
75ppm SDBS+0,1 M HCl	232,9	-0,58	21,144	78,23
<hr/>				
60 °C Demir için	Icorr( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Ecorr(V)	Rp(ohm)	% etkinlik
0,1 M HCl	1228	-0,58	9,299	
15ppm SDBS+0,1 M HCl	792,6	-0,59	10,711	35,45
30ppm SDBS+0,1 M HCl	783	-0,59	12,083	36,23
45ppm SDBS+0,1 M HCl	718	-0,59	15,98	41,53
60ppm SDBS+0,1 M HCl	605	-0,59	17,95	50,73
75ppm SDBS+0,1 M HCl	338,1	-0,59	20,204	72,46

**Tablo-4.8:**Farklı sıcaklıklarda alüminyum ait elektrokimyasal parametreler

30 °C Alüminyum için	Icorr( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Ecorr(V)	Rp(ohm)	% etkinlik
0,1 M HCl	379	-0,7	18,073	-
15ppm SDBS+0,1 M HCl	154,7	-0,67	32,31	63,71
30ppm SDBS+0,1 M HCl	149,7	-0,67	34,626	64,75
45ppm SDBS+0,1 M HCl	122,3	-0,64	68,779	66,67
60ppm SDBS+0,1 M HCl	100	-0,64	72,005	74,27
75ppm SDBS+0,1 M HCl	88,7	-0,64	82,786	85,02
45 °C Alüminyum için	Icorr( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Ecorr(V)	Rp(ohm)	% etkinlik
0,1 M HCl	662	-0,71	8,734	-
15ppm SDBS+0,1 M HCl	240,2	-0,67	23,389	60,65
30ppm SDBS+0,1 M HCl	233,3	-0,64	32,875	67,73
45ppm SDBS+0,1 M HCl	220,6	-0,64	30,693	59,18
60ppm SDBS+0,1 M HCl	170,3	-0,64	30,471	73,61
75ppm SDBS+0,1 M HCl	99,14	-0,63	51,369	76,59
60 °C Alüminyum için	Icorr( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Ecorr(V)	Rp(ohm)	% etkinlik
0,1 M HCl	1575	-0,72	4,796	-
15ppm SDBS+0,1 M HCl	779,3	-0,72	9,198	50,52
30ppm SDBS+0,1 M HCl	732,6	-0,67	12,958	53,48
45ppm SDBS+0,1 M HCl	721,8	-0,67	13,571	54,17
60ppm SDBS+0,1 M HCl	731,8	-0,67	14,566	53,53
75ppm SDBS+0,1 M HCl	592,2	-0,67	16,825	62,4

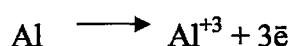
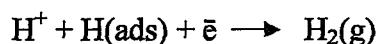
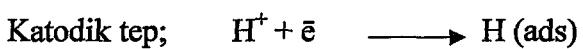
Farklı sıcaklıklarda ve 0,1 M HCl asit çözeltisindeki 15, 30, 45, 60 ve 75 ppm SDBS içeren çözeltilerde alüminyum için elde edilen polarizasyon eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreleri korozyon akım yoğunluğu ( $I_{corr}$ ), korozyon potansiyeli ( $E_{corr}$ ), polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ve % etkinlik değerleri Tablo-4.8 de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi SDBS derişiminin artmasıyla tüm sıcaklıklarda alüminyumun korozyon akım yoğunluğu, ( $I_{corr}$ ) azalmıştır.

30°C de alüminyumun korozyon akım yoğunluğu en düşük olup, sıcaklık artışıyla artmıştır. Örneğin 30°C de 15 ppm SDBS'in ilavesiyle  $I_{corr}$  değeri 154,7  $\mu$ A iken bu değer 60°C de 779,3  $\mu$ A'e yükselmiştir. Yani sıcaklık arttıkça demirde olduğu gibi, alüminyumda da korozyon hızı artmıştır. (Tablo-4.7 ve 4.8 ). Tüm sıcaklıklarda 0,1 M HCl asit çözeltisine SDBS ilavesiyle alüminyum korozyon potansiyeli daha pozitif değerlere (-0,71 V ile – 0,63 V aralığında ) kaymıştır.

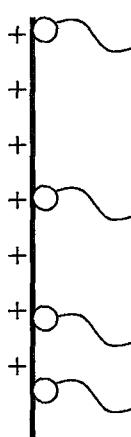
Alüminyum polarizasyon direnci her sıcaklıkta SDBS derişiminin artmasıyla artmıştır. Sıcaklık arttıkça polarizasyon direnci tüm derişimlerde azalmıştır. Her sıcaklıkta SDBS'in % etkinlik değeri inhibitör derişiminin artmasıyla artmıştır. Sıcaklık arttıkça tüm derişimlerde % etkinlik değerleri azalmıştır (Tablo-4.8) . 30°C da en yüksek inhibitör derişiminde etkinlik değeri %85 iken 60°C da bu değer % 62 'lere düşmüştür.

Demir için elde edilen elektrokimyasal parametrelerle alüminyum için elde edilen elektrokimyasal parametreleri kıyasladığında, demir için belirlenen korozyon akım yoğunluğu değerlerinin tüm sıcaklıklarda alüminyum için elde edilen korozyon akım yoğunluğu değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca demir için belirlenen polarizasyon direnci alüminyum için belirlenen polarizasyon direncinden daha düşüktür. Demir için her sıcaklıkta belirlenen % etkinlik değerleri alüminyuma göre daha düşüktür. Demirin korozyon potansiyeli SDBS ilavesiyle fazla değişmezken, alüminyumun korozyon potansiyeli daha soy değerlere kaymıştır. (Tablo-4.7 ve 4.8 in kıyaslamasından) Bütün bu sonuçlar SDBS'in asidik çözeltilerde alüminyum korozyonunu önlemede demire göre daha etkili olduğunu gösterir.

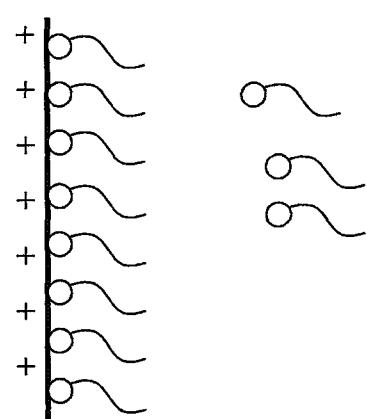
Gravimetrik ve elektrokimyasal sonuçlardan SDBS'in demir ve alüminyum korozyonunu önlemede etkili olduğu görülmektedir. Polarizasyon eğrilerinden SDBS'in hem anodik hem de katodik bölgedeki akım yoğunluğunu azaltarak karma inhibitör etkisi gösterdiği belirlenmiştir. Bu etki alüminyumda daha belirgindir. Demir ve alüminyumun asidik çözeltilerdeki korozyon reaksiyon mekanizması aşağıda verilmiştir.



SDBS elektrot yüzeyini bloke ederek katodik reaksiyonu kontrol altına alırken, anodik bölgede de  $\text{Me}^{+n}$  –SDBS kompleks oluşumuyla anodik reaksiyonu kontrol altına almıştır. Böylece her iki bölgede akım yoğunluğunun azaltıldığı düşünülmektedir. (M.M Osman Et-al.,2003).İnhibitör derisimi arttıkça demir ve alüminyum için elektrokimyasal olarak belirlenen %E değerleri artmıştır (Tablo-4.7 ve 4.8 ). Bu sonuç gravimetrik sonuçlarla uyum sağlamaktadır. Metal korozyonunda yüzey aktif moleküllerinin derişim etkisini bu moleküllerin çözeltideki misel oluşumu sonucu metal yüzeyine yönelmeleri ile de açıklayabiliriz. Yüzey aktiflerin metal yüzeyine yönlenme şeması Şekil-4.13 de görülmektedir.



a-) Düşük konsantrasyon



b-) Yüksek konsantrasyon

**Şekil-4.13 :** Misel oluşturan yüzey aktif moleküllerinin çözelti içersindeki yönlenmesi

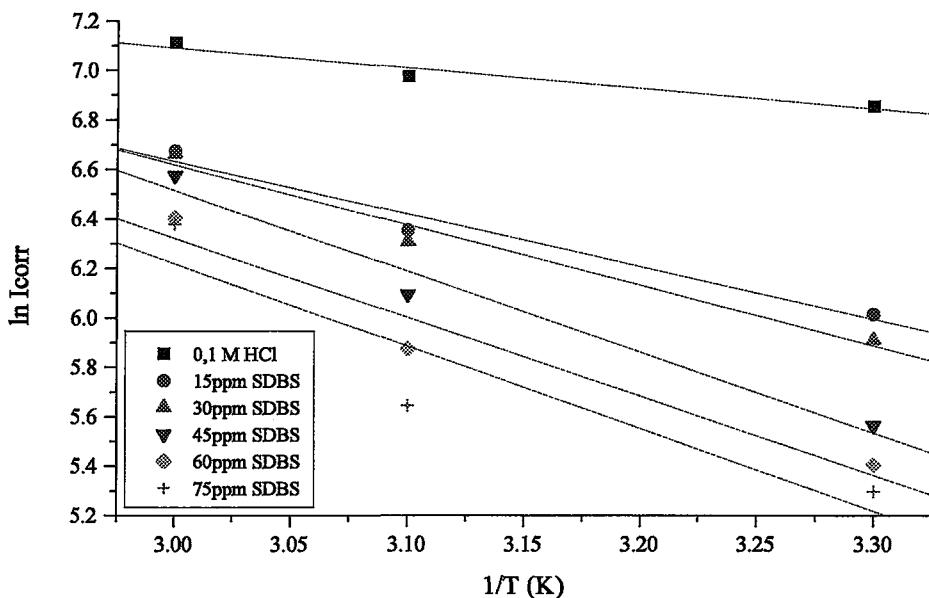
Şekil-4.13 de düşük yüzey aktif madde konsantrasyonunda yüzey aktif moleküllerinin hidrofilik baş gruplarla metal yüzeyine adsorplanarak demir ve alüminyum korozyonunu inhibe ettiği hidrofobik zincir ise sulu ortama doğru yönlenderek agresif iyonların ( $\text{Cl}^-$  gibi) metal yüzeyine geçişini engellediği düşünülmektedir. Yüzey aktif madde derişiminin artmasıyla yüzey aktif moleküllerinin hemimisel oluşumu nedeniyle inhibisyon etkinliğini artttırduğu düşünülmektedir. (Şekil-4.13b)

Sıcaklık arttıkça demir ve alüminyumun korozyon hızı artarken inhibisyon etkinliği azalmıştır (Tablo-4.7 ve 4.8) Sıcaklık artışıyla demir ve alüminyumun korozyon reaksiyon hızı yani çözünürlüğü artmıştır. Ayrıca, metal yüzeyine adsorplanmış olan yüzey aktif moleküllerinin sıcaklık artışıyla desorpsiyon hızının da arttığı düşünülmektedir (G.A El-Mahdy, 1988).

SDBS moleküllerinin alüminyum korozyonunu azaltmada demire göre daha etkili olduğu potansiyostatik ve gravimetrik ölçüm sonuçlarından görülmektedir. Buradan demir yüzeyine klorür iyonlarının seçimi olaraq adsorplandığı ve böylece demirin korozyon hızının arttığı düşünülmektedir. Bununla beraber alüminyum yüzeyinde oluşan koruyucu oksit tabakasının demirdekine göre daha kararlı ve sıkı bir film tabası olması nedeniyle,  $\text{Cl}^-$  iyonlarının metal yüzeyine geçisi azalmaktadır. Ancak sıcaklık arttıkça bu koruyucu oksit tabakasının parçalanarak koruyuculuk etkisinin azaldığı  $I_{corr}$  değerindeki artıştan anlaşılmaktadır (Tablo-4.8).

#### **4.3 Aktivasyon Enerjilerinin Belirlenmesi**

Farklı inhibitör derişimleri göz önüne alınarak , demirin korozyon reaksiyonu için gerekli aktivasyon enerjilerini ( $E_a$ ) hesaplamak için çizilen  $\ln I_{corr} - 1/T$  grafiği Şekil-4.14 de verilmektedir.



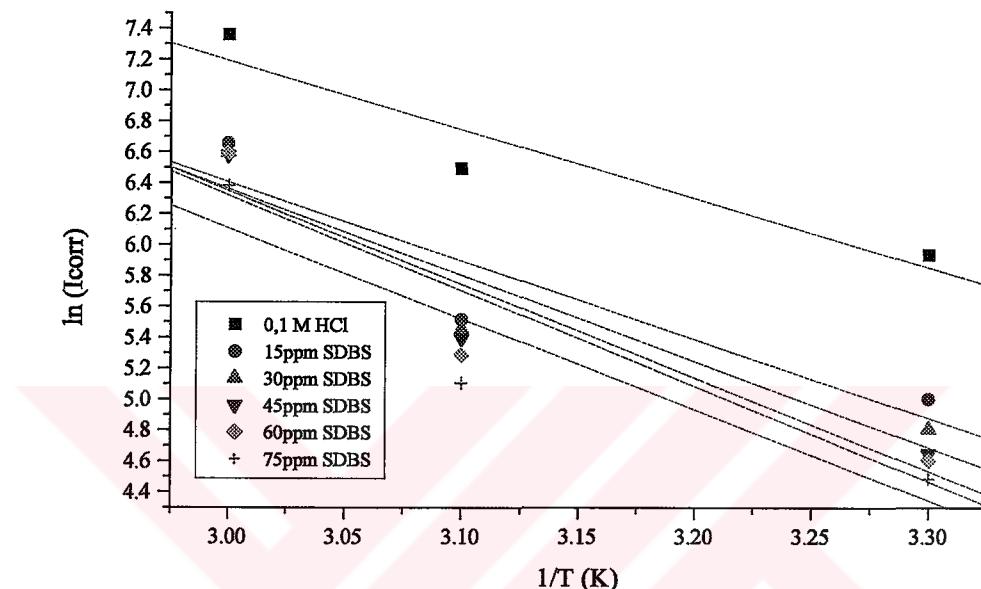
**Şekil-4.14:**Farklı derişimlerde demirin korozyon hızına bağlı Arrhenius eğrileri

Elde edilen eğrilerin eğimleri ile Arrhenius denklemi de kullanılarak her bir inhibitör derişimi için gereken  $E_a$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan aktivasyon enerjileri Tablo-4.9 da verilmektedir. Görüldüğü gibi inhibitör derişimi arttıkça korozyon reaksiyonu için gerekli Aktivasyon Enerjisi de artmaktadır. İnhibitorsuz ortam için gerekli enerji ile en yüksek inhibitör derişimi için gerekli enerji arasındaki fark, inhibitörün korozyon reaksiyonunu ne derecede etkilediğini göstermektedir.

**Tablo-4.9 :**Farklı İnhibitor Derişimlerinde Demire Ait Aktivasyon Enerjileri

İnhibitor Derişimi	$E_a$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
0,1 M HCl	6,86
15ppm SDBS+0,1 M HCl	17,68
30ppm SDBS+0,1 M HCl	20,26
45ppm SDBS+0,1 M HCl	26,54
60ppm SDBS+0,1 M HCl	27,16
75ppm SDBS+0,1 M HCl	27,72

Farklı sıcaklıklarda, alüminyum için yapılan elektrokimyasal ölçümlerle elde edilen korozyon akım yoğunlarından yararlanarak her bir derişim ve her bir sıcaklık için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Elde edilen  $I_{corr}$  değerlerinden  $1/T$  ye karşılık çizilen grafik Şekil-4.15 de verilmiştir.



Şekil-4.15: Farklı derişimlerde alüminyumun korozyon hızına bağlı Arrhenius eğrileri

Grafikten elde edilen eğrilerin eğimleri hesaplanıp, aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. (Tablo-4.10) Tablodan görüldüğü gibi inhibitör derişimi arttıkça alüminyum korozyon tepkimesi için gereken aktivasyon enerjisi de artmaktadır. Bunun sebebi, inhibitör derişimi arttıkça korozyon hızının azalması ve dolayısı ile korozyon tepkimesinin gerçekleşmesi için daha fazla enerjiye gereksinim olmasıdır.

**Tablo-4.10:** Farklı İnhibitor Derişimlerinde Alüminyuma Ait Aktivasyon Enerjileri

İnhibitor Derişimi	Ea ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
0,1 M HCl	37,14
15ppm SDBS+0,1 M HCl	42,33
30ppm SDBS+0,1 M HCl	46,35
45ppm SDBS+0,1 M HCl	50,28
60ppm SDBS+0,1 M HCl	51,34
75ppm SDBS+0,1 M HCl	58,79

Tablo-4.10 de görüldüğü gibi alüminyum korozyonunda inhibitör derişimi arttıkça korozyon tepkimesi için gerekli aktivasyon enerjisi de artmaktadır.

Demir için gereken aktivasyon enerjisi ile kıyaslandığında alüminyum için daha fazla enerji ihtiyacı söz konusudur. Bunun sebebi inhibitörün alüminyum korozyonunda demir korozyonuna göre daha etkili olması ile açıklanabilir. İnhibitorün metal yüzeyine adsorpsiyonu her iki metal için de farklıdır. İnhibitor demir yüzeyine direkt tutunurken, alüminyum da ise alüminyum yüzeyindeki film tabakasına adsorplanır. Bu nedenle, korozyona sebep olan agresif iyonların metal yüzeyine geçişi önlenmiş olur. Ayrıca inhibitörsüz ortamda ki alüminyum ve demir için gerekli aktivasyon enerjileri kıyaslandığında alüminyum için daha yüksek enerji gerekmektedir. Buda oksit tabakasının kendi başına dahi korozyonu önlediğini gösterir.

## **SONUÇLAR ve ÖNERİLER**

Farklı sıcaklıklarda asidik çözeltilerde demir ve alüminyum korozyonuna sodyumdodesilbenzensülfonat (SDBS)'nin inhibitör etkisi, gravimetrik ve elektrokimyasal yöntemler kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre:

- SDBS 0,1 M HCl içersinde demir ve alüminyum korozyonunu önlemede hem anodik hem de katodik bölgede etkili olmuştur.
- İnhibitör derişimi arttıkça, tüm sıcaklıklar da korozyon hızı azalmaktadır.
- Hem gravimetrik ve hem potansiyostatik sonuçlara göre sıcaklık arttıkça inhibitör etkinliği azalmıştır.
- Demir ve alüminyum korozyonu için gerekli aktivasyon enerjisi inhibitör derişimi arttıkça artmıştır.
- SDBS Alüminyum korozyonunu önlemede demire oranla daha etkili olmuştur.

SDBS, asidik çözeltilerde özellikle alüminyum korozyonunu önlemek amacıyla inhibitör olarak kullanılabilir.

## KAYNAKLAR:

1. G.N.Mu, T.P.zhao, M.Lim, T.Gu, Corrosion Vol.52 No.11,1996 (853-856) Effect of Metallic Cations on Corrosion Inhibition of an Anionic Surfactant for Mild Steel.
2. M.M. Osman, R.A.El-Ghazawy, A.M. Al-Sabagh, Materials Chemistry and physics, Vol.80, (2003) 55-62 Corrosion inhibitor of some surfactants derived from maleic-oleic acid adduct on mild steel in 1 M  $H_2SO_4$
3. G. Schmitt, Application of Inhibitors for Acid Media, Br. Corros.J. 19 (1984) 165.
4. M.Elachouri, M.S.Hajji, M.Salem, S.Kertit, J.Aride, R.Coudert, E.Essassi, Corrosion (Hustan)52 (1996)103. Some Nonionic Surfactants as Inhibitors of the Corrosion of Iron in Acid Chloride Solutions
5. V.Branzoi, F.Branzoi, M.Babarac, The inhibition of the corrosion of Armco iron in HCl solutions in the presence of surfactants of the type of N-alkyl quaternary ammonium. Materials Chemistry and Physics, 65 (2000) 288-297
6. M.El Achour; M.R.Infante, F.Izquierdo, S.Kertit, H.M.Gouttaya, B.Neiri, Synthesis of some cationic gemini surfactants and their inhibitive effect on iron corrosion in hydrochloric acid Medium. Corrosion Science, 43 (2001) 19-35
7. H.Luo, Y.C.Guan and K.N.Han, The Effect of Nicotonomide on Iron Corrosion in Chloride Solution , Corrosion Sci. 54 (1998) 619-627
8. M.N. Shalaby, M.M.Osman, A.A. El Felcy, Effect of some organic surfactants on corrosion inhibition of steel in sea water. Anti-Corrosion Methods and Materials, 46 (1999) 254-260
9. Sayed S. Abd El Rehim , Hamdi H. Hassan , Mohammed A. Amin . The Corrosion Inhibition of SodiumDodecylBenzene Sulphonate to aluminium and its Alloys in 1,0 M HCl Solution , Materials Chemistry and Physics 78 (2002)337-348
10. D.Gopi, N.Bhuvaneswaran, S.Rajeswarai, K.Ramadan, Synergistic effect of thiourea derivatives and non-ionic surfactants on the inhibition of corrosion of carbon steel in acid environments. Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol.47, 332-338
11. N.Hajjaji, I.Rico, A.Srhiri, A.Lattes, M.Soufioi, A.Ben Bachir, Effect of N-Alkylbetaines on the corrosion of Iron in 1 M HCl Solution , Corrosion, Vol.49,p.326-334

12. Tamilselvi, S; Rajeswari, S, The effect of triazoles and surfactants on the corrosion inhibition of carbon steel in acid solution, Anti-corrosion Methods and Materials, Vol.50 No:3, 2003
13. S.Zor, P.Doğan, Investigation of Effect of SDBS on Metal Corrosion Corros Rev. Baskıda.(2004)
14. S.Zor, B.Yazıcı, M.Erbil, The Effects of Detergent Pollution on the Corrosion of Iron and Aluminium, Turk J. Chemistry 23,(1999),393-400
15. Susai Rajendran, S.Mary Reenkala, Noreen Anthiany, R.Ramaraj, Synergistic corrosion inhibition by the sodium dodecylsulphate -Zn<sup>2+</sup> system, Corrosion Science, 44 (2002) 2243-2252
16. S.Zor, The Effects of Benzoic Acid in Chloride Solutions on the Corrosion of Iron and Aluminum, Turk. J. Chem.,26,(2002),403-408
17. B.Müller and I.Förster, Corrosion Inhibition of Zinc Pigments in Aqueous Alkaline Media by Aromatic Hydroxy Compounds. Corrosion Sci., Vol.52, 1996,p. 786-789
18. M.El Achour; M.S. Hajji, S.Kertit, E.M. ESSASSİ, M.SALEM, R.Coudert, Some Surfactants in the series of 2- (Alkyldimethylammonio) Alkanol bromides as inhibitors of the corrosion of iron in acid chloride solution. Corrosion Science Vol37 (1995)
19. G. Svenningsen, Corrosion of Aluminum Alloys
20. Pourbaix, M.,Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions, NACE Cebelcor, Huston, 1974
21. Shimizu, K.; Furneaux, R.C.; Thompson, G.E.; Wood, G.C.; Gotoh, A. And Kobayashi, K., On the nature of “easy paths” for the diffusion of oxygen in thermal oxide films on aluminum, Oxidation of aluminum, 35(5/6):427-439, 1991.
22. Davis, J.R. et. Al, editor, Metals Handbook, volume 13, pages 104-122 and 583-609 ninth edition, ASM International, Ohio, 1987
23. Nisancioglu, K., Corrosion of aluminum alloys. Proceedings of ICAA3, volume 3, pages 239-259. Trondheim, 1992. NTH and SINTEF.
24. Scamans, G.M.;Hunter J.A.;Holroyd, N.J.H.. Corrosion of Aluminum-a New Approach, Proceedings of 8th International Light Metals Congress, pages 699-705. Leoben-Wien, 1987.

25. Shreir, L.L., editor, Corrosion, volume1, pages 1:1-1:51,1:131-1:191 and 4:1-4:32 Newnes-Butterworths, London, 1979
26. Hatch, J.E., editor. Aluminum-Properties and physical metallurgy, pages 242-264. ASM, Ohio, 1984
27. S.Zor, Y.Lisans Tezi, Çukurova Univ. 1991
28. P.Hoşhan, S.Tanrısınibilir, Evaluation of Corrosion inhibitors using potensiostat/galvanostat system with electrochemical measurement techniques. Connobioh Abbociakioh Voy:11 No: 2000-2001
29. S.Güneri. Korozyon ve önlenmesi, 1997
30. M.Erbil, Korozyon , 1985

## **ÖZGEÇMİŞ**

12.04.1979 yılında Elazığ' da doğdu. İlk , orta ve lise eğitimini Şanlıurfa'da tamamladıktan sonra, 1997 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi. 2001 yılında mezun oldu. Aynı yıl yüksek lisansa başladı.

2003 yılında Monrol Nükleer Ürünler Tic. Ve San. A.Ş. 'de kimyager olarak göreveye başladı. Halen bu görevini sürdürmektedir.

