

**N-SUBSTİTUYE KARBAZOLLERİN ENDÜSTRİYEL METALLERİN
KOROZYONUNU ÖNLEMEDEKİ ETKİLERİ**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Sadık ÖZTÜRK
(Enstitü No: 509951011)**

101382

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11 Mayıs 2001
Tezin Savunulduğu Tarih: 31 Mayıs 2001**

Tez Danışmanı : Prof.Dr.A.Sezai SARAÇ

Y. Doç. Dr. Esma SEZER

Diğer Jüri Üyeleri

Prof.Dr.Nusret BULUTÇU (Kimya Metallurji Fak.)

Doç.Dr.Belkıs USTAMEHMETOĞLU

MAYIS 2001

ÖNSÖZ

Üniversite ve Yüksek Lisans öğrenimim süresince bana gereken desteği veren hocam Sayın Prof. Dr. A. Sezai SARAÇ 'a, tezin otaya çıkmasında büyük emeği geçen ve laboratuvar çalışmalarında özveriyle yardımcı olan hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Esma SEZER 'e, moral, motivasyon ve teknik yardımlarından dolayı Araş. Gör. Fevzi Çakmak CEBECİ' ye ve tüm çalışmalarında ilgi ve alakayı esirgemeyen İTÜ Fiziksel Kimya Anabilimdalında çalışan vefakar arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca yapmış olduğu katkılardan dolayı ve sağladığı imkanlardan ötürü DEREN Kimya Genel Müdürü Sayın Taşkın ÖZTÜRK'e, ve çalışmalarıyla tezimde katısı olan sevgili iş arkadaşlarımızdan özellikle Neslihan GEZİCİ ve M. Tarık DANIŞMAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca verdiği sonsuz destekle çalışmamı sonlandırmamdaki büyük rolünden dolayı taktir ve teşekkürlerimi kazanan sevgili eşim Dilek Coşkun ÖZTÜRK'e minnettarlığımı sunarım.

MAYIS 2001

Sadık ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİ	3
2.1. Korozyon Olayının Genel Tanımı	3
2.2. Polarizasyon	8
2.2.1. Derişim Polarizasyonu	8
2.2.2. Dirençsel Polarizasyon	8
2.2.3. Aktivasyon Polarizasyonu	9
2.2.4. Polarize Pil	9
2.3. Polarizasyon Ölçüm Düzeneği	10
2.4. Polarizasyonun Korozyon Üzerindeki Etkisi	12
2.5. Polarizasyonun Verileri Yardımıyla Korozyon Hızının Hesaplanması	15
2.5.1. Stern – Geary Eşitliğinin Türetilmesi	15
2.5.2. Stern – Geary Eşitliğindeki Sabitlerin Belirlenmesi	19
2.6. Korozyon İnhibitörleri	21
2.7. Endüstride Korozyonun İncelenmesi	28
2.7.1. Buhar Kazanlarında ve Kondens Hatlarında Korozyon	28
2.7.2. İşletme Esnasında Korozyon	28
2.7.2.1. Oksijenin Neden Olduğu Korozyon	30
2.7.2.2. Yüksek pH ve HCl derişim Korozyonu	30
2.7.2.3. Düşük pH Korozyonu	32
2.7.2.4. Hidrojen Kırılması Hasarı	32
2.7.3. Buhar ve Kondensat Korozyonu	33
2.7.4. Korozyon İnhibisyonu	34
2.7.5. Durma Sırasında Kazanlarda Korozyon	39
3. DENEYSEL BÖLÜM	44
3.1. Kullanılan Maddeler	44
3.2. Kullanılan Cihazlar	45
3.2.1. Potansiyostat	45
3.2.2. UV-vis Spektrofotometre	45
3.2.3. FT-IR Spektrofotometre	45
3.3. Deneysel Yöntem ve Çalışmaları	46
3.3.1. Korozyon Ortamı	46
3.3.2. İnhibitörler	46

3.3.2.1) Monomerlerin Etkisi	46
3.3.2.2) Monomer Karışımları	46
3.3.2.3) Polimer Etkisi	46
4. DENEY SONUÇLARI	48
4.1. Çelik Alaşımları	48
4.1.a) Paslanmaz Çelik (PC) Metali	48
4.1.1. Paslanmaz Çelik Çalışan Elektrot için Monomerlerin Korozyon Önlemedeki Etkileri	48
4.1.2. Paslanmaz Çeliğin Üzeri Polimer Kaplanması	51
4.1.3. Kopolimer Kaplı PC için Korozyon Davranışı	53
4.1.b) Karbon Çeliği (CS)	55
4.1.4. Polimer Kaplı CS Korozyon Davranışı	55
4.1.5. Kopolimer Kaplı CS Korozyon Davranışı	57
4.2. Cu-Ni Alaşımları	59
4.2.1. Monomerlerin Etkisi	59
4.2.2. Polimer Etkisi	61
4.2.3. Ticari İnhibitörün Cu-Ni Üzerinde Etkinliği	63
4.3. OTS-70 (A321) Metali	66
4.3.1. OTS Metali için Monomerlerin Etkisi	66
4.3.2. OTS Metali için Polimer Etkisi	70
4.3.3. OTS Metali için Kopolimer Etkisi	71
4.4. Döngülü Voltametri	72
5. GENEL DEĞERLENDİRME	73
KAYNAKLAR	78
EKLER	79
ÖZGEÇMİŞ	85

KISALTMALAR

NCz	: N-Karbazol
NVCz	: N-Vinilkarbazol
NECz	: N-Etilkarbazol
PCz	: Polikarbazol
PECz	: Polietilkarbazol
PVCz	: Polivinilkarbazol
In	: İndol
PIn	: Poliindol
ACN	: Asetonitril
CAN	: Serik Amonyum Nitrat
CS	: Karbon Çeliği (A161 metali)
MMA	: Metil metaakrilat
E_{cor}	: Açık Devre Potansiyeli
I_{cor}	: Korozyon Akımı
DMF	: Dimetilformamid
THF	: Tetrahidrofuran
FT-IR	: Frouier Transform Infrared
UV-Vis	: Ultra- Violet Visible Spectrophotometer
PC	: Paslanmaz çelik
Cz	: Karbazol monomeri
PCPCz	: Polikarbazol kaplı Paslanmaz Çelik kupon
PCPind	: Poliindol kaplı Paslanmaz Çelik kupon
PCACNSO4	: Standart korozyon çözeltisinde Paslanmaz Çelik kupon
Cu-Ni	: Bakır-Nikel (90/10) Alaşımından elektrot (M022 metali)
OTS-70	: A321 endüstriyel metal elektrot
ECz	: Etilkarbazol

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Su – buhar çevriminde korozyon etkenleri ve korunma ile ilgili tasfiye yöntemleri tablosu.....	41
Tablo 4.1.1. PC için 0,25M H ₂ SO ₄ (H ₂ O'da), 0,25M H ₂ SO ₄ (%10 ACN + %90 H ₂ O) ve 0,25M H ₂ SO ₄ (ACN) ortamlarında korozyon potansiyelleri, korozyon akımları ve inhibisyon değerleri.....	50
Tablo 4.1.2. Paslanmaz çelik elektrot üzeri ince polimer filmi oluşturulup kaplama yapılmıştır. Tabloda polimer kaplı metalin korozyon davranışlarını çeşitli polimerler için görmektedir.....	52
Tablo 4.1.3. Paslanmaz çeliğin kopolimer kaplı formlarının korozyon inhibisyonuna ilişkin değerler verilmiştir.....	54
Tablo 4.1.4. Polimer kaplanmamış ve kaplanmış CS metalinin korozyon çözeltisindeki korozyon potansiyelleri, korozyon akımları ve inhibisyon değerleri.....	55
Tablo 4.1.5. Kopolimer kaplanmamış ve kaplanmış CS metali için korozyon çözeltisindeki korozyon potansiyelleri, korozyon akımları ve inhibisyon tablosu.....	58
Tablo 4.2.1. Cu-Ni kuponu için elde edilen korozyon potansiyel, korozyon akımı ve inhibisyon değerleri.....	60
Tablo 4.2.2. Cu-Ni kuponu için korozyon potansiyeli, korozyon akımı ve inhibisyon değerleri.....	63
Tablo 4.2.3. Ticari inhibitörlerin inhibisyon değerleri.....	65
Tablo 4.3.1. OTS metali için elde edilen korozyon akımları.....	68
Tablo 4.3.2. Homopolimer kaplı A321 – OTS-70 metali korozyon akımları, korozyon potansiyelleri ve inhibisyon değerleri.....	70
Tablo 4.3.3. Kopolimer kaplı OTS metali korozyon akımları, korozyon potansiyelleri ve inhibisyon değerleri.....	71
Tablo 5.1. Cz monomerinin çalışılan metaller üzerinde ki inhibisyon etkisinin kıyası.....	75
Tablo 5.2. ECz monomerinin çalışılan metaller üzerinde ki inhibisyon etkisinin kıyası.....	75
Tablo 5.3. NVCz monomerinin çalışılan metaller üzerinde ki inhibisyon etkisinin kıyası.....	75
Tablo 5.4. İNDOL ve Cz türevlerinin karışımlarının çalışılan metaller üzerindeki inhibisyon etkisinin kıyası.....	76
Tablo 5.5. Polimer kaplanarak çalışılan metaller üzerinde ki inhibisyon etkisinin kıyası.....	76
Tablo 5.6. PNVCz kaplanarak çalışılan metaller üzerinde ki inhibisyon etkisinin kıyası.....	77
Tablo 5.7. NVCz- MMA kaplanmış metaller üzerinde ki inhibisyonu.....	77

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Elektrokimyasal Hücre.....	3
Şekil 2.2. Hidroklorik asit çözeltisindeki PC için şematik polarizasyon eğrisi...	11
Şekil 2.3. Nitrik veya sülfirik asit çözeltisindeki PC için polarizasyon eğrisi...	11
Şekil 2.4. Korozyon kontrol türleri.....	13
Şekil 2.5. E_{cor} değerinden E' değerine katodik olarak polarize edilen metal için polarizasyon diyagramı.....	17
Şekil 2.6. Oksijen depolarizasyonunun etkili olduğu durum için polarizasyon diyagramı.....	17
Şekil 2.7. Lineer polarizasyon eğrisi.....	19
Şekil 2.8. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri.....	20
Şekil 2.8. İki elektrot sistemi için Evans Diyagramı.....	27
Şekil 2.10. Ortamdaki oksijenle oluşan korozyon.....	42
Şekil 2.11. Ortamda fazla oksijen bulunması sonucu $Fe(OH)_2$ 'nin $Fe(OH)_3$ 'e dönüşmesi.....	42
Şekil 2.12. Karıncalanma türü korozyon oluşumu.....	43
Şekil 4.1.1.a) Paslanmaz çeliğin (PC) korozyon inhibitörü olarak polarizasyon eğrileri.....	48
Şekil 4.1.1.b) Paslanmaz çeliğin (PC) korozyon inhibitörü olarak sırasıyla indol ve etilkarbazol monomerleri için polarizasyon eğrileri.....	49
Şekil 4.1.1.c) Paslanmaz çeliğin (PC) korozyon inhibitörü olarak (Cz) karbazol.....	49
Şekil 4.1.1.d) Paslanmaz çeliğin (PC) korozyon inhibitörü olarak NVCz monomeri varlığında elde edilen polarizasyon eğrisi.....	50
Şekil 4.1.2.a) İletken PNVCz kaplı PC elektrot için polarizasyon eğrisi.....	51
Şekil 4.1.2.b) İletken PCz kaplı PC elektrot için polarizasyon eğrisi.....	51
Şekil 4.1.2.c) Poliindol kaplı PC polarizasyon eğrisi.....	52
Şekil 4.1.3.a) PC elektrot için indol- NVCz durumunda elde edilen eğrileri.....	53
Şekil 4.1.3.b) PC elektrot için indol- ECz durumunda elde edilen eğrileri.....	53
Şekil 4.1.3.c) PC elektrot için indol- Cz durumunda elde edilen eğrileri.....	54
Şekil 4.1.4.a) CS metalinin korozyon çözeltisindeki polarizasyon eğrileri.....	55
Şekil 4.1.4.b) PCz kaplı CS metalinin korozyon çözeltisindeki polarizasyon eğrileri.....	56
Şekil 4.1.4.c) PNVCz kaplı CS metalinin korozyon polarizasyon eğrisi.....	56
Şekil 4.1.5.a) NVCz- MMA (nötral) kaplı CS polarizasyon eğrileri.....	57
Şekil 4.1.5.b) NVCz- MMA (oksitlenmiş) kaplı CS polarizasyon eğrileri.....	57
Şekil 4.2.1.a) Cu-Ni metalinin korozyon çözeltisinde polarizasyon eğrileri.....	59
Şekil 4.2.1.b) Cu-Ni metalinin NVCz monomeri varlığında elde edilen polarizasyon eğrileri.....	59
Şekil 4.2.1.c) Cu-Ni metalinin ECz monomeri varlığında elde edilen polarizasyon eğrileri.....	60
Şekil 4.2.1.d) Cu-Ni metalinin indol monomeri varlığında elde edilen	

	polarizasyon eğrileri.....	60
Şekil 4.2.2.a)	PVCz kaplı Cu-Ni metali için elde edilen polarizasyon eğrileri.....	61
Şekil 4.2.2.b)	NVCz – MMA(nötral) kaplı Cu-Ni metali için elde edilen polarizasyon eğrileri.....	62
Şekil 4.2.2.c)	NVCz – MMA(oksitlenmiş) kaplı Cu-Ni metali için elde edilen polarizasyon eğrileri.....	62
Şekil 4.2.3.a)	Cu-Ni metalinin 0,1ml D9801 ticari inhibitör içeren korozyon çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri.....	63
Şekil 4.2.3.b)	Cu-Ni metalinin 0,5ml D9801 ticari inhibitör içeren korozyon çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri.....	64
Şekil 4.2.3.c)	Cu-Ni metalinin 0,5ml D9801+ 0,5ml D5350 ticari inhibitör içeren korozyon çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri.....	64
Şekil 4.2.3.d)	Cu-Ni metalinin 0,2ml D9801 ticari inhibitör içeren korozyon çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri.....	65
Şekil 4.3.1.a)	OTS-70 metalinin korozyon çözeltisindeki polarizasyon eğrileri.....	66
Şekil 4.3.1.b)	OTS-70 metali Cz varlığında polarizasyon eğrileri.....	66
Şekil 4.3.1.c)	OTS-70 metali ECz varlığında polarizasyon eğrileri.....	67
Şekil 4.3.1.d)	OTS-70 metali İNDOL varlığında polarizasyon eğrileri.....	67
Şekil 4.3.1.e)	OTS-70 metali NVCz varlığında polarizasyon eğrileri.....	68
Şekil 4.3.1.f)	OTS-70 metali NVCz için kıyaslama.....	69
Şekil 4.3.1.g)	OTS-70 metali ECz ve İndol varlığında inhibisyon.....	69
Şekil 4.3.2.	PVCz (nötral) kaplı OTS-70 metali için polarizasyon eğrileri.....	70
Şekil 4.3.3.	NVCz-MMA (nötral) kopolimer kaplı OTS-70 metali için polarizasyon eğrileri.....	79
Şekil Ek1.1.	0,005M NVCz için 0,1M NaClO ₄ içeren ACN ortamda PC elektrot ile elde edilen döngülü voltammogram. Tarama hızı 100mV/sn. Aralık (0,0-1,4V).....	80
Şekil Ek1.2.	0,005M NVCz için 0,1M NaClO ₄ içeren ACN ortamda Pt elektrot ile elde edilen döngülü voltammogram.....	81
Şekil Ek1.3.	0,005M İNDOL için 0,1M NaClO ₄ içeren ACN ortamda PC elektrot ile elde edilen döngülü voltammogram.	82
Şekil Ek1.4.	0,005M İNDOL için 0,1M NaClO ₄ içeren ACN ortamda Pt elektrot ile elde edilen döngülü voltammogram.	83
Şekil Ek A1.	Cz-İN ve MMA- NVCz FT-IR verileri.....	84
Şekil Ek A2.	Sırası ile NVCz- indol ve Cu-Ni üzerine(seryum katalizörlüğünde oligomer teşkili ile)PCz kaplaması FT-IR verileri.....	85
Şekil Ek B.	Sırası ile Cz, ECz, veD5350 UV-vis spektrumları(suda).....	86

SEMBOL LİSTESİ

η_c	: Değişim polarizasyonu
η_R	: Dirençsel polarizasyonu
η_A	: Aktivasyon polarizasyonu
$R(\Omega)$	: Bütün elektrot yüzeyi için film direnci
$I(A)$	: Akım
$r(\Omega.cm^2)$	: Birim yüzeydeki film direnci
R	: Direnç
V	: Voltametre
A	: Ampermetre
E_{cor}	: Korozyon potansiyeli
I_{cor}	: Korozyon akımı
I_o	: İnhibitörsüz koşullarda belirlenen korozyon hızı
I_{inh}	: İnhibitörlü koşullarda belirlenen korozyon hızı
E_A^o	: Anodik bölgelerin sahip olduğu potansiyel
E_c^o	: Katodik bölgelerin sahip olduğu potansiyel
B_a	: Stern-Geary eşitliğindeki anodik sabit, Tafel sabiti
B_c	: Stern-Geary eşitliğindeki katodik sabit, Tafel sabiti
I	: Yük değişimi akım yoğunluğundan sapma ($=\Delta I$)
P_c	: Katodik polarizasyon direnci
P_A	: Anodik polarizasyon direnci

N-SUBSTİTÜYE KARBAZOLLERİN ENDÜSTRİYEL METALLERİN KOROZYONUNU ÖNLEMEDEKİ ETKİLERİ

ÖZET

Bu araştırmada bakır ve demir gibi bazı endüstriyel metal ve alaşımlarının korozyona karşı korunmasında yeni yöntemler geliştirmektir. Korozyonun elektrokimyasal bir olay olduğu bilinegelmektedir. Elektrokimyasal reaksiyonlar elektronik ve iyonik iletkenler arasındaki etkileşimlerle oluşmaktadır. Buna göre ham çelik, paslanmaz çelik ve diğer metaller kimyasal olarak inert ama elektron geçirgen yapıdaki bir film ile kaplandığında, korozyon engellenmiş olacak, elektron akımı devam edecek ve herhangi bir kimyasal reaksiyon da olmayacaktır.

Elektropolimerizasyon tutunabilen ve düzgün iletken polimer filmi oluşturmak için bir yöntem olarak düşünülür. Organik monomer çözeltisinde yük transferile monomer yüklenerek polimerizasyon reaksiyonunu başlatır.

Bu konuyla ilgili olarak HCl ve H₂SO₄ ortamlarda yapılan çalışmalarda pirol ve pirol türevlerinin demir ve alüminyum metal ve alaşımları üzerinde korozyon inhibisyonu sağladığı bulunmuştur. Burada pirolun koruyucu mekanizmasının kimyasal adsorpsiyon yoluyla metal ve çözelti arasındaki yük transferi sonucunda gerçekleştiği düşünülmektedir. N – heteroatom ne kadar π - elektron yoğunluğuna sahip ise buna paralel adsorpsiyon ve korozyon inhibisyon özelliğide artmaktadır. Bunu karbon çeliğinin pirol içeren asit çözeltilerinde NaI veya NaCl ilavesi ile korozyon oranları belirlenerek korozyon inhibisyonları bulunmuştur.

Organik bir madde olan anilinde birçok çalışmada çeşitli elektrolitler içerisinde metallerin korozyonunu engellemedeki etkileri incelenmiştir. Anilin çeşitli HCl konsantrasyonlarında demir metali için iyi bir inhibitör olduğu bulunmuştur.

Organik maddelere paralel iletken polimerlerinde ilgi odağı olması kaçınılmazdı. MacDiarmid tarafından çelik ve diğer metallerin iletken polimerlerle anodik olarak korunmasının mümkün olduğunu göstermiştir. İlk bulgular potansiyostatik tekniklerle korozyona uğrayan demir yüzeylerinden elde edilen anodik akımların ölçümüyle alakalıdır. 1985’de DeBerry paslanmaz çeliğin sülfürik asit çözeltisinde polianilinle elektrokimyasal olarak kaplanarak anodik korumayla korozyon oranının büyük ölçüde düştüğünü bulmuştur.

Bazı endüstriyel metallerin (Cu, Fe ve alaşımları gibi) korozyon davranışı, inhibitör olarak N- sübstitüye karbazollerini monomer ve yüzeyde polimerleri oluşturduğu durumlar için incelenmiştir. Ayrıca indol gibi diğer heterohalkalı bir monomerle karşılaştırılmıştır. Buna ilave olarak oluşan polimerik filmlerin kararlılığı ve elektroaktivitesi, inert metal yüzeyine kaplamak suretiyle test edilmiştir. Karbazol (Cz), N- vinilkarbazol (NVCz), N- Etilkarbazol (Ec), indol (In) ve MMA ayrı ayrı

monomer olarak ve birbirleriyle farklı oranlarda kopolimerleri oluşturularak korozyon inhibisyonlarına bakılmıştır. Korozyon akımları Tafel ekstrapolasyonu ve lineer polarizasyon yöntemiyle belirlenmiştir, inhibisyon yüzdeleri her durum için hesaplanmıştır.

Tablo 1, 2 ve 3 bazı sonuçların özeti olarak verilmiştir.

Tablo 1. Polimer kaplanarak çalışılan metaller üzerinde ki inhibisyon etkisinin kıyası

ORTAM	Polimer kaplı METAL	E_{cor} (mV)	I_{cor} (mA/cm ²)	% İnhibisyon
0.25 M H ₂ SO ₄ (A)	PC-PCz	+250	0,003	93,3
(A)	CS-PCz	-630	0,010	66,6
(A)	PC -PIn	-200	0,005	88,8

Tablo 1’de PCz kaplı paslanmaz çelik (PC) diğer metallere göre çok yüksek bir korozyon inhibisyonuna sahiptir. Polimer kaplamanın iyi bir korozyon koruma yöntemi olduğu görülmektedir.

Tablo 2. PNVCz kaplanarak çalışılan metaller üzerinde ki inhibisyon etkisinin kıyası

ORTAM	PNVCz kaplı METAL	E_{cor} (mV)	I_{cor} (mA/cm ²)	% İnhibisyon
0.25 M H ₂ SO ₄ (A)	PC-PNVCz	+200	0,002	95,5
(A)	CS-PNVCz	-658	0,027	10,0
(A)	Cu-Ni -PNVCz	-360	0,020	44,4
(A)	OTS-70 -PNVCz	-400	0,049	04,0

Cu-Ni metali için yine yüzeyde kimyasal olarak iyi bir polimerik film oluşturulamadığından elektrokimyasal olarak kaplanan PVCZ filmi iyi bir inhibisyon sağlamıştır. OTS metali için nötr PVCz filmi için çok düşük bir inhibisyon gözlenirken, kopolimer filmi %82,4 oranında iyi bir inhibisyon sağlayabilmektedir. Genel olarak özetlenecek olursa metalin yapısına bağlı olarak değişik monomerler etkili olabilmektedir(PC için Cz, Cni için In, OTS metal için ECz).

Tablo 3. NVCz- MMA kaplanmış metaller üzerinde ki inhibisyon etkisinin kıyası

ORTAM	Kaplı METAL	E_{cor} (mV)	I_{cor} (mA/cm ²)	% İnhibisyon
0.25 M H ₂ SO ₄ (A)+NVCz-MMA (oksitlenmiş)	CS	-630	0,028	06,8
(A) + NVCz-MMA (nötral)	CS	-672	0,030	00,0
(A) + NVCz -MMA (nötral)	OTS-70	-430	0,009	82,4
(A) + NVCz -MMA (nötral)	Cu-Ni	-384	0,018	53,8
(A) + NVCz -MMA (oksitlenmiş)	Cu-Ni	-380	0,150	00,0

Bu çalışmada elde edilen sonuç yorumlar aşağıda genel olarak verilmiştir.

- Monomerin korozyon inhibisyon etkisi etkisi metalden metale farklılaşmaktadır. Örneğin Cz monomeri PC metali üzerinde etkiliyken, indol monomeri Cu-Ni alaşımının inhibisyon oranında daha etkindir.
- Kopolimerler tek başına monomere göre daha etkili olabilmektedir.
- Oksidasyon potansiyeli yüksek olan monomerlerin oligomerlerinin elde edilmesi ve bunların oksitlenmesiyle karbon çelik yüzeyinde daha önce eldesi mümkün olmayan polimerik filmler elde edilebilmiştir.
- Elektrokimyasal polimer kaplanması yüzeyde daha iyi filmler oluşturabildiğinden daha iyi inhibisyonlar sağlayabilmektedir. Kimyasal olarak (daldırma ya da spin) yüzeyde iyi bir film oluşturulması için daha detaylı çalışmalar gereklidir.

CORROSION INHIBITION EFFECT OF N-SUBSTITUTED CARBAZOLE ON THE CORROSION OF SOME INDUSTRIAL METALS

SUMMARY

The aim of this research was to develop a new process to protect some industrial copper and iron alloys against corrosion. It is well known that corrosion is largely an electrochemical phenomenon. Electrochemical reactions occur at interfaces between an electronic conductor and an ionic conductor. Accordingly, If it is possible to completely cover mild steel, stainless steel and other metals with a continuous film of a chemically inert but electron conducting substance, corrosion of the substrate will be avoided, because any electrochemical reaction will occur at the surface of this film without involving the substrate.

Electropolymerization is considered as a method to obtain adherent cohesive electron conducting films. It involves a solution of organic monomer, the transfer of an electron between the substrate a monomer and charged monomer leading to the polymerization reaction.

Pyrrole and substituted pyrroles were found to be effective corrosion inhibitors for iron and aluminum alloys in both HCl and sulfuric acid solutions. When halide salts were added to acids containing pyrrole, a synergistic effect resulted in regard to inhibition of iron dissolution. The protective mechanism is believed to be associated with chemical adsorption of the pyrrole molecule on the metal surface involving a variation in charge transfer between the two phases. The increase in the π -electron density at the *N*-heteroatom is attributed to the observed increase in the absorptivity and anticorrosion ability. The corrosion rate of low carbon steel (CS) in acids containing pyrrole with and without the addition of NaI or NaCl was determined.

Many reports have appeared on the use of aniline for corrosion protection of metals in different electrolytes. Aniline was found to be a good inhibiting additive for mild steel in various of HCl.

The possibility that steel and other metals could be anodically protected by conducting polymers was proposed over 10 years ago by MacDiarmid. The initial findings dealt with the measurements of anodic current from a corroding iron surface by potentiostatic techniques. In 1985 DeBerry found that polyaniline electrochemically deposited on ferritic stainless steel provided a form of anodic protection that significantly reduced corrosion rates in sulfuric acid solutions.

There are also reports of other corrosion resistance studies related to vinyl- and aryl-type polymers such as polythiophene, polyacrylamide, polyphenylene oxide, and their derivatives.

In this study, we investigate Carbazole (Cz), N-vinylcarbazole (NVCz), N-Ethylcarbazole (Ecz) and Indole (In) monomers, their mixtures and their homopolymers and copolymer. The corrosion behaviour of some industrial metals (Cu-Ni, CS, Stainless steel, OTS etc.), N-Substitue carbazoles that plays as a inhibitor, both monomer and making polymers on the surface were studied. Also it was tested the occurred polymeric films stability and electroactivity by covered on the inert metal surface. The corrosion current was determined with Tafel extrapolation and linear polarization methods and was calculated the inhibition percentage to every conditions.

Some results obtained are summarized in Table1, 2 ve 3.

Table 1. Corrosion potential, current and percentage inhibition values of polymer coated metals.

MEDIUM	Polymer coated METAL	E _{cor} (mV)	I _{cor} (mA/cm ²)	% Inhibition
0.25 M H ₂ SO ₄ (A)	PC-PCz	+250	0,003	93,3
(A)	CS-PCz	-630	0,010	66,6
(A)	PC -PIn	-200	0,005	88,8

According to table 1, percentage inhibition of polymer coated metals are very high values. Polycarbazole (PCz) was found to be a good inhibiting polymeric film for PC in 0.25 M H₂SO₄ (% 93,3).

Table 2. Corrosion potential, current and percentage inhibition values of PNVCz coated metals.

MEDIUM	PNVCz coated METAL	E _{cor} (mV)	I _{cor} (mA/cm ²)	% Inhibition
0.25 M H ₂ SO ₄ (A)	PC-PNVCz	+200	0,002	95,5
(A)	CS-PNVCz	-658	0,027	10,0
(A)	Cu-Ni -PNVCz	-360	0,020	44,4
(A)	OTS-70 -PNVCz	-400	0,049	04,0

Polimeric film (PNVCz) which is formed on the stainless steel (PC) were stable but the other metals not stable. PNVCz coating results better film on PC that has higher inhibition values than the others.

Table 3. Corrosion potential, current and percentage inhibition values of NVCz-MMA coated metals.

MEDIUM	Coated METAL	E _{cor} (mV)	I _{cor} (mA/cm ²)	% Inhibition
0.25 M H ₂ SO ₄ (A)+NVCz-MMA (oxsidized)	CS	-630	0,028	06,8
(A) + NVCz-MMA (neutral)	CS	-672	0,030	00,0
(A) + NVCz -MMA (neutral)	OTS-70	-430	0,009	82,4
(A) + NVCz -MMA (neutral)	Cu-Ni	-384	0,018	53,8
(A) + NVCz -MMA (oxidized)	Cu-Ni	-380	0,150	00,0

In accordance with the result obtained during this study we can make a general conclusion as follow;

- Effect of monomer depend on metal i.e. Cz seems effective for PC, and In has better effect for Cu-Ni alloy.
- Monomer mixture has better inhibition values than monomer alone.
- It is possible to obtain protektive conductive film on metals that easily corrode at low potential by applying a new coating method from a solution that contain oligamers.
- Electrochemical coating results better film that has higher inhibition values than chemical coating.

1. GİRİŞ

Korozyon, demir, bakır gibi endüstriyel kullanımı büyük olan metal ve alaşımları için hem ekonomik hem de teknik açıdan önemli bir konu olmaya devam etmektedir.

Gittikçe azalan hammadde kaynakları ve korozyonun yol açtığı kayıplar gözönüne alındığında konunun önemi daha iyi açığa çıkmaktadır.

Korozyonla uğranılan kayıpların geri kazanılmasında izlenecek temel ilke bu alandaki bilgi ve deneyimlerin en iyi şekilde değerlendirilmesi ve geliştirilmesidir.

Bu açıdan ele alındığında korozyonun önlenmesi için yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır. Bu konudaki çalışmalardan biri de korozyonun önlenmesi için inhibitör kullanılmasıdır. Korozyonun tamamen önlenmesi mümkün değildir. Ancak koroziif ortama ilave edilen bazı kimyasal maddeler yardımıyla metalik malzemeler korozyona karşı korunabilmektedir.

Hangi maddelerin, ne tür metallerde ve hangi koşullarda etkili olacağının belirlenmesi deneysel çalışmaların yapılmasının gerektirmektedir. Bu amaçla demir ve bakır alaşımları üzerinde N-sübtitie karbazollerin, indol ve bunların homopolimerlerinin ve kopolimerlerinin inhibitör etkisi test edilmiştir.

Bu konuyla ilgili olarak HCl ve H₂SO₄ ortamlarda pirol ve pirol türevlerinin demir ve alüminyum metal ve alaşımları üzerinde korozyon inhibisyonu sağladığı bulunmuştur[1]. Burada pirolun koruyucu mekanizmasının kimyasal adsorpsiyon yoluyla metal ve çözelti arasındaki yük transferi sonucunda gerçekleştiği düşünülmektedir. N – heteroatom ne kadar π - elektron yoğunluğuna sahip ise buna paralel adsorpsiyon ve korozyon inhibisyon özelliğide artmaktadır. Bunu karbon çeliğinin pirol içeren asit çözeltilerinde NaI veya NaCl ilavesi ile korozyon oranları belirlenmiştir

Organik bir madde olan anilinde birçok çalışmada çeşitli elektrolitler içerisinde metallerin korozyonunu engellemedeki etkileri incelenmiştir. Anilinin çeşitli HCl konsatrasyonlarında demir metali için iyi bir inhibitör olduğu bulunmuştur[3].

Organik maddelere paralel iletken polimerlerinde ilgi odağı olması kaçınılmazdı. MacDiarmid tarafından çelik ve diğer metallerin iletken polimerlerle anodik olarak korunmasının mümkün olduğunu göstermiştir[4]. İlk bulgular potansiyostatik tekniklerle korozyona uğrayan demiryüzeylerinden elde edilen anodik akımların ölçümüyle alakalıdır. 1985'de DeBerry paslanmaz çeliğin sülfürik asit çözeltisinde polianilinle elektrokimyasal olarak kaplanarak anodik korumayla korozyon oranının büyük ölçüde düştüğünü bulmuştur[5].

Çalışmalarımızda daha önce çalışılmayan bazı endüstriyel metaller kullanılarak bugüne kadar yapılan araştırmaların devamı niteliğinde bir yaklaşımda bulunmaktayız. Fakat karbazol ve türevleri şu ana kadar bu konuda ele alınmamıştı. Endütride büyük maddi kayıplara sebep olan endüstriyel metal korozyonu bu çalışmanın odaklandığı noktadır. Bunun için çalışmalar sulu ortamlarda gerçekleştirilerek, korozyon önlemede monomer olarak ortama ilave edilen N-süstitüye karbazollerin inhibisyon etkinlikleri indol ile kıyaslamalı yapılmıştır. Bu ve bununla beraber ince film oluşturup metal üzerindeki inhibisyonlar kopolimerlerlede kıyaslama yapılmıştır.

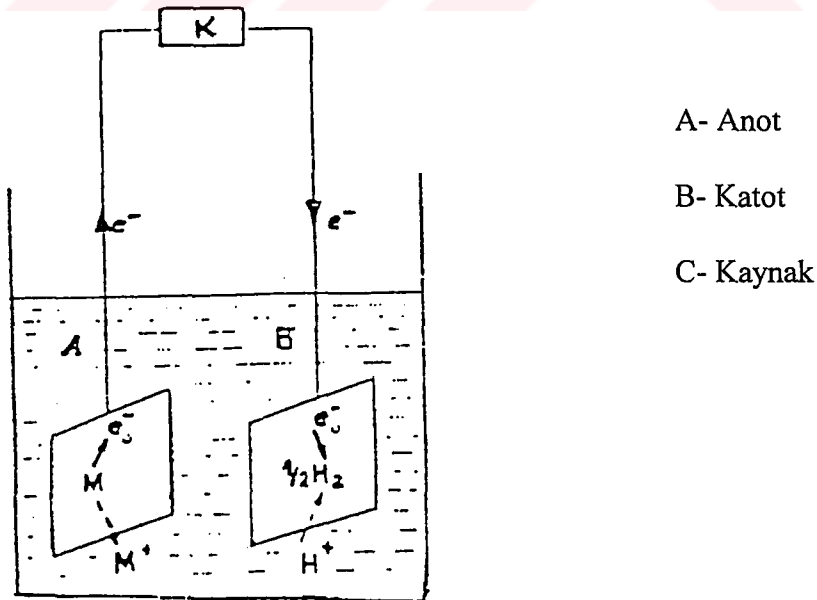
Daha önce çalışılmayan değişik bulgular elde edilmiştir. Özellikle farklı metal seçimi ki; burada oksidasuon potansiyeli düşük ve kolay okside olabilen metaller seçilmiştir. İnhibitör olarak alınan yapılar literatürde bu konuda benzer bir çalışmaya raslanamamıştır.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1. Korozyon Olayının Genel Tanımı

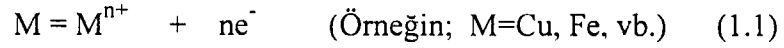
Korozyon, metal ve alaşımların çevreleriyle olan kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları sonucu bozulmalarıdır. Oksitleyiciler tarafından kimyasal korozyon; metal ve alaşımlarının gaz fazdaki oksitlenmeleridir. Nem içermeyen kuru ortamlarda gaz fazdaki oksijenin direkt atağı ile metal yüzeyinde bir oksit filmi oluşur. Özellikle çinko, alüminyum ve bakır gibi bazı metaller için bu film oldukça kararlıdır ve metalin daha fazla korozyona uğramasını önler.

Fakat korozyon prosesi çoğunlukla elektrokimyasal yapıdadır. Bu da bir anot, katot, elektrolit ve anot ile katot arasında bir bağlantı gerektirir [6].



Şekil : 2.1. Elektrokimyasal Hücre

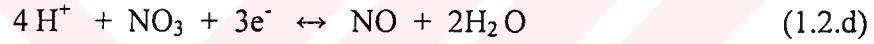
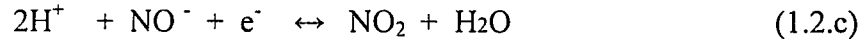
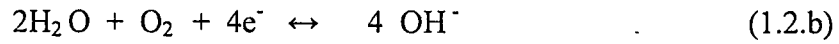
Burada metal ;



reaksiyonuna göre çözünmekte ve anot olarak davranmaktadır.

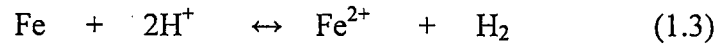
Diğer elektrot katot olarak davranır ve bu reaksiyona göre açığa çıkan elektronları tüketir. Elektrolitin yapısına bağlı olarak değişik katodik reaksiyonlar meydana gelebilir.

Örneğin;



Metalin korozyonu onun oksidasyonu ile ilgilidir. Başlangıç ve sonuç halleri tek başlarına reaksiyondaki enerji değişimini belirlediği için oksidasyonun olduğu birkaç farklı yol olabilir.

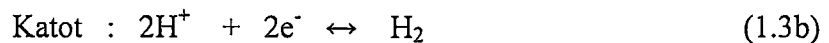
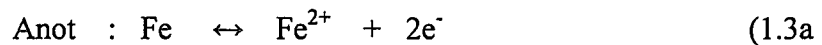
Örneğin bir demir örneği hidroklorik asit içine daldırılrsa demir oksitlenir hidrojen iyonları indirgenir ve hidrojen gazı olarak açığa çıkar;



Bu reaksiyon metalin az ya da çok üniform çözeltisi ile metal tamamen tükeninceye kadar sağa doğru kendiliğinden oluşur.

Eğer demir nötral sodyum klorür çözeltisine daldırılırsa benzer bir sonuç elde edilir.

Bu reaksiyon metal yüzeyindeki farklı alanlarda meydana gelen oksidasyon ve indirgenme reaksiyonlarına göre iki aşamaya bölünecek olursa;



(1.3a) ve (1.3b) reaksiyonlarının toplamı (1.3) reaksiyonuna eşittir.

Eğer anodik ve katodik reaksiyonlar 1 atomik çaptan daha az uzaklıktaki noktalarda aynı anda oluşuyorsa mekanizma kimyasal olarak nitelendirilir ve (1) eşitliği ile gösterilir. Eğer iki adım sonlu uzaklıkta ayrılmışsa mekanizma elektrokimyasal olarak düşünülür. Bu düşünce bir varsayımdan ibarettir. Çünkü elektron değişimi her iki durumda da olur ve anot - katot ayrımı tam değildir.

Fakat anlaşılması ve korozyon reaksiyonunun kontrol edilebilmesi açısından iki adımlı proses daha kullanışlıdır.

Metal-elektrolit ara yüzeyindeki koşullara bağlı olarak değişik ürünler meydana gelebilir. Yalnız su veya hava varlığında korozyon ürünleri az ya da çok hidratlanmış oksit ve hidroksitlerdir; hidroksil iyonundan farklı anyonların varlığında, korozyon ürünlerinden birisi metalin bu anyonlarla oluşturduğu normal veya bazik tuzlardır. Ortamda CO₂ veya, karbonat ve bikarbonat varsa katı korozyon ürünü olarak normal ya da bazik karbonatlar oluşabilir.

Korozyon ürünlerinin çözünürlüğü, oluşan çökeltinin tutunması ve yerleşmesi reaksiyonun devamlılığını belirler. Örneğin florür içeren ortamda magnezyum, sülfirik asit içinde kurşun ve klorür iyonları içeren elektrolit içinde gümüş korozyona uğramadan kalır. Bunun sebebi reaksiyonun kendiliğinden olmamasından değil başlangıçta çözünmeyen tutucu korozyon ürünlerinin oluşturduğu filmin metal ve koroziv ortam arasında magnezyum florür, çinko sülfat veya gümüş klorür oluşturarak daha fazla reaksiyonun oluşmasını engellemesidir.

Elektrokimyasal mekanizmadan da anlaşılacağı gibi metal ve metal-elektrolit arayüzeyi hidrojen iyonlarının elektron adsorplayabilmeleri için elektronik iletken olmalıdır.

Dış devrenin elektriksel direnci genellikle ihmal edilebilir. Ancak korozyon ürünlerinin oluşturduğu filmin ya da yeniden oluşan oksit filminin elektronik iletkenliği düşük olabilir ve bazı durumlarda bu sınırlayıcı faktör olabilir. Hidrojen gibi gaz ürünler devamlı olarak uzaklaştırılarak korozyon yönündeki denge bozulabilir. Diğer taraftan hidrojen iyonlarının indirgenmesi çeşitli adımlardan olabilir. Bu nedenle polarizasyon olayıyla birlikte ayrıntılı olarak incelenmelidir.

Magnezyum, alüminyum, krom, çinko ve demir gibi belirli metaller ise havasız ortamda su ile reaksiyon verebilirler.

Korozyon reaksiyonu genellikle başka bir metal iyonu yerine hidrojen iyonunun indirgenmesi ile ilgili olduğu için potansiyel hidrojen iyonu konsantrasyonu (pH) ile değişir. Alüminyum-çinko çiftinin pH = 9 iken potansiyeli sıfırdır. Daha alkali çözeltilerde alüminyum, nötral ve asidik çözeltilerde ise çinko anodiktir. Standart serinin direkt uygulamasında, galvanik çiftlerin polaritesi gözönüne alınmadığında tamamen hatalı sonuçlar elde edilebilir.

Bu nedenle, metalin bulunduğu ortamdaki fiziksel ve kimyasal mekanizmasının incelenmesi gerekecektir [7].

Belirli koşullarda çok az çözünebilen metal bileşiği yüzeyde koruyucu bir yüzey filmi oluşturabilir ve korozyon hızını çok küçük olmasına neden olur. Bu durumda metal "pasifleşti" denir. Pasifleşme, bu az çözünen bileşiğin (genelde oksit) metal yüzeyinde yoğun olmasını ve iyi tutunmasını gerektirir.

Okside edici olmayan ve kompleks oluşturmeyen asitlerin, tuzların veya alkalilerin havasız ortamdaki çözeltileri metalik bakıra etki etmektedir. Asit çözeltilerinde Cu^{2+} iyonları oluşur, kuvvetli alkali çözeltilerde CuO_2^{2-} iyonları bakır (II) hidroksitin atmosferik karakteri ile ilgilidir. pH = 6,7 -12,7 aralığında ise bakır yüzeyi çözünmeyen CuO_2 ile kaplanır. Eğer bu oksit yoğun ve tutunabilen bir film oluşturursa, atak hızlı bir şekilde önlenecektir. Bu durum kompleks yapıcı amonyum ve siyanür gibi bileşenlerin varlığında geçerli değildir. Çünkü NH_3 ve CN^- içinde çözüldüğü için bu ortamlardaki korozyon riski daha fazladır.

Demir durumunda, tüm pH değerlerinde demir, sulu çözeltilerde hidrojen açığa çıkarır ve çözünür. Buna rağmen pH 9.4'ten 12.5'e kadar olan aralıkta pasifleştirici bir tabaka olan Fe(OH)_2 oluşur. Düşük pH değerlerinde demir Fe^{2+} iyonlarına dönüşerek korozyona uğrar, daha yüksek pH değerlerinde demir hidroksit HFeO_2^- iyonları vererek çözünür. Daha sonraki korozyon bölgesi, stres çatlamasına bir örnek olan çeliğin aşındırıcı çatlaması olarak adlandırılan bölgeye düşer. Korozyon ortamında daha yüksek redoks potansiyellerinde, pasifleştirici tabaka Fe_3O veya

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ içerir. Kuvvetli oksitleyici alkali ortamda korozyon, ferrit iyonlarının, FeO_4^{2-} oluşması ile meydana gelir.

Karma potansiyel teorisi: Alman bilim adamı Carl WAGNER tarafından geliştirilmiştir.

1) Elektrot potansiyelini bağımlılık bölgesine kaydırmak. Bu, örneği elektrolitik ya da galvanik hücrede katot yapmakla olur. Buna da "katodik koruma" denir. Ayrıca potansiyeli FeO_4^{2-} bölgesinden pasif bölgeye indirmekte, katodik koruma için bir örnektir.

2) Elektrot potansiyelini pasiflik bölgesi içine yükseltmek. Bazı durumlarda bunu galvanik ya da elektrolitik hücrede metali anot yaparak sağlayabiliriz. Buna "anodik koruma" Bu alternatifte göre potansiyelde bir artış sağlamanın en yaygın yolu, anodik inhibitörlerin ilavesidir. (Genellikle metal yüzeyinde pasifleştirici bir film oluşturan oksitleyiciler kullanılır.)

3) pH ya da alkaliliği arttırmak. Böylece yine pasifleştirici bir film oluşturulur.

Pourbaix'e göre, kuramsal potansiyel pH diyagramları korozyon sistemi için termodinamik data elde edilmesinde etkili bir yoldur. Bu nedenle korozyon proseslerini teorik olarak incelemede iyi bir başlangıç noktasıdır. Bununla birlikte bazı limitleri vardır :

1) Pourbaix diyagramları, metal ve iyonları arasında çözeltideki iyonlar arasında, bu iyonları içeren korozyon ürünleri arasında denge olduğunu varsayar. Oysa pratikte, korozyon koşulları dengeden çok uzakta olabilir.

2) Pourbaix diyagramlarındaki pasiflik terimi kendi koruyucu özelliklerinden bağımsız olarak, oksitler, hidroksitler ve diğer az çözünür maddelerin bulunduğu alan için kullanılır. 3) Diyagramda sözü edilen pH değerleri, metal yüzeyindeki değerlerdir. Bu değerler noktadan noktaya değişir ve genelde toplam korozif çözeltiye göre anot yüzeyinde daha düşük, katot yüzeyinde ise daha yüksektir [8].

2.2. Polarizasyon

Akımın geçmesiyle bir pilin e.m.k.'nın veya bir elektrot potansiyelinin tersinir değerinden sapmasına ve bu sapma ile doğrudan ilgili olaylara "polarizasyon" elektrotlara ya da pile "polarize olmuş" denir. Polarizasyon genel bir terimdir. Hidrojen açığa çıkması gibi belirli reaksiyonlar için polarizasyon, aşırı gerilim olarak adlandırılır.

Üç tür elektrokimyasal polarizasyon vardır :

- 1) Derişim polarizasyonu, η_c
- 2) Dirençsel polarizasyon, η_R
- 3) Aktivasyon polarizasyonu, η_A

2.2.1. Derişim Polarizasyonu

Derişim polarizasyonu, elektrot yüzeyindeki ve toplam çözeltideki derişim farkından doğar. Örneğin $\text{AgNO}_3 / \text{Ag}$ elektroliz durumu gözönüne alınırsa, elektroliz başlamadan önce gümüş elektrotlarda aynı tersinir potansiyel farkı oluşacaktır. Eğer dışardan bir elektro motor kuvveti oluşturulursa katotta Ag^+ iyonları metalik Ag'e dönüşerek çözeltiden ayrılacak, buna karşı anotta Ag^+ iyonu konsantrasyonu artacaktır. Dolayısıyla elektrotların hemen yakınında bir derişim oluşacaktır. Anot yakınındaki Ag^+ iyonu derişimi toplam çözeltidekinden yüksek, katot yakınında ise düşüktür. Bu durum bir derişim pilinin oluşumudur.

Elektroliz ile oluşturulan derişim pilin e.m.k.'i anodik ve katodik aşırı gerilimlerin toplamı olur. Bu nedenle elektrolizin sürebilmesi için uygulanan gerilim farkının derişim farkından doğan e.m.k.'ten büyük olması gerekir.

2.2.2. Dirençsel Polarizasyon

Dirençsel polarizasyon, elektrot yüzeyinde yüksek dirençli bir katman oluşumu ile akımın geçmesine karşı direnç göstermesinden ileri gelir. Ohmik potansiyel düşüşüne

sebebi olur. Oksit filmi (Al, Ti, Cr, paslanmaz çelik durumunda olduğu gibi) tarafından oluşturulan metal yüzeyinin pasifliği anodik ohmik polarizasyonun özel bir durumu olarak düşünülebilir.

Ohmik polarizasyon şu şekilde yazılabilir : $nR = RI = r_i$

$R(\Omega)$: bütün elektrot yüzeyi için film direnci

$I(A)$: akım

$r(\Omega.cm^2)$: birim yüzeydeki film direnci

2.2.3 Aktivasyon Polarizasyonu

Aktivasyon polarizasyonu, reaksiyon gerçekleşmesi için aktivasyon enerji gerektiren elektrot prosesindeki yavaş adım dolayısıyla oluşur. Eğer metal kendi iyonlarını içeren bir çözeltiye daldırılırsa, dinamik bir denge oluşur. Ne kadar metal çözünürse o kadar kısmi aynı zamanda birikecektir.

2.2.4. Polarize Pil

$ZnSO_4$ çözeltisi içinde çinko, $CuSO_4$ çözeltisi içinde bakır bulunan pili (Daniell pili) düşünelim. Elektrotlar birbirine, değişebilir direnç R , voltmetre V , ampermetre A ile bağlanmıştır.

Çinko ve bakır elektrotlar için akım akışı olmaması durumunda potansiyel farkı (e.m.k.) yaklaşık 1 voltur. Eğer dış direnç boyunca küçük bir akım geçmesine izin verilerse, ölçülen polarizasyon farkı 1 voltun altına düşer, çünkü her iki pil polarize olur. Akım arttıkça voltaj düşmeye devam eder. Çok küçük dış dirençte, akım maksimum değere ulaşır ve Cu ile Zn elektrotları arasındaki potansiyel farkı heme hemen sıfır olur. Bunun için Cu ve Zn elektrotların ayrı potansiyelleri, E toplam akıma karşı çizilir.

Korozyona uğrayan metalin ölçülen potansiyeli "korozyon potansiyeli" E_{cor} olarak adlandırılır, polarize anot ve katotun potansiyellerinden oluşur. I_{max} değeri ise korozyon akımı, i_{cor} olarak alınır.

Faraday yasasına göre metal yüzeyindeki anodik alanların korozyon hızı i_{cor} ile orantılıdır. Birim alandaki korozyon hızı akım yoğunluğu olarak adlandırılır. Çinko için

1 mmd korozyon hızı $3,42 \times 10^{-7}$ amp/cm²'dir.

Fe⁺⁺ ya dönüşen Fe için bu değer $4,10 \times 10^{-7}$ amp/cm²'dir[9].

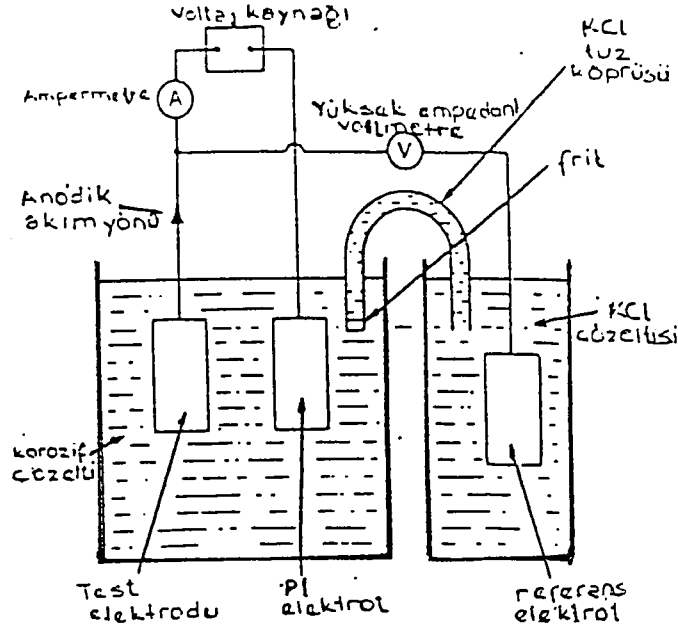
2.3. Polarizasyon Ölçüm Düzenegi

Şekil 2.2' deki elektrokimyasal hücrede herhangi bir akım uygulaması olmadığı durumda kendiliğinden korozyona uğrayan metal, test elektrodu olarak alınmıştır. Bu durumda referans elektroda karşı karakteristik bir potansiyele sahiptir, bu potansiyel "korozyon potansiyeli" olarak adlandırılır, E_{cor} ile gösterilir. Değişen voltaj değerleri uygulanarak test elektrodu, korozyon potansiyeline göre pozitif (anodik) ve negatif (katodik) yönde polarize edilir.

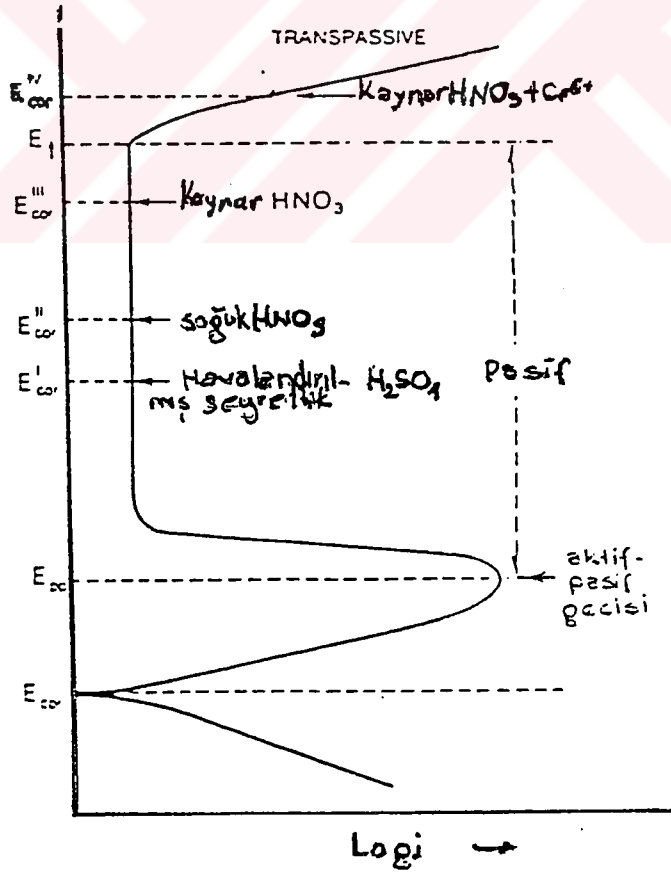
Devrede anodik yönde olan akım, metalin çözünme hızının (yani korozyon hızının) bir ölçüsüdür. Elektrot daha pozitif yapıldıkça akım yardımcı elektrod yardımıyla saptanabilecek maksimum bir değere yükselir. Negatif doğrultudaki polarizasyon ise, akımın ters yönde akmaya başladığı yeterince düşük bir potansiyele kadar anodik reaksiyonu engeller. Bu durumda elektrot, katot olarak davranır.

Test elektrodunun potansiyelinin, aktif korozyon koşulları altında test elektrodunun yüzeyindeki akım yoğunluğunun logaritmasıyla değişimi şekil 2.3.2.'da gösterilmiştir. Bu tür davranış, nitrik asitte korozyona uğrayan bakır ve çinko için ya da hidroklorik asitte korozyona uğrayan yumuşak ve paslanmaz çelik için gözlenir.

Şekil 2.2 'da kurulan düzenekte sülfirik asit içinde paslanmaz çeliğin polarizasyon davranışı incelenirse şekil 2.3'da gösterilen eğri elde edilir. Paslanmaz çelik korozyon potansiyelinden itibaren, anodik olarak polarize edilirse akım yoğunluğu, E_{pp} ile gösterilen potansiyele kadar şekil 2.3'daki gibi artar bundan sonra deney koşullarına bağlı olarak azalır. E_{cor} ve E_{pp} arasında paslanmaz çelik aktif olarak korozyona uğrar. E_{pp} noktasında aktif / pasif geçişi gerçekleşir ve çelik pasif olarak davranır. Pasif korozyon hızı, aktif korozyon hızından çok küçüktür ve bu özellik paslanmaz



Şekil 2.2 Hidroklorik asit çözeltisindeki PC için şematik polarizasyon eğrisi



Şekil 2.3 Nitrik veya sülfirik asit çözeltisindeki PC için polarizasyon eğrisi

Artan anodik polarizasyon. koroziyon bileşenin oksitleyici etkisinin artmasıyla olur. Buna O_2 veya Fe^{++} veya HNO_3 gibi oksitleyici içeren sülfirik asitle temasta bırakılan çeliği oldukça kullanışlı kılar. Anodik potansiyel artmaya devam ederse, Et potansiyeli varıldığında pasif / transpasif geçişi gerçekleşir. Bu durumda korozyon hızı aniden artar.

paslanmaz çeliğin korozyon potansiyeli değişir. Daha düşük korozyon hızına sahip pasif bir davranış gösterir (Şekil 2.3).

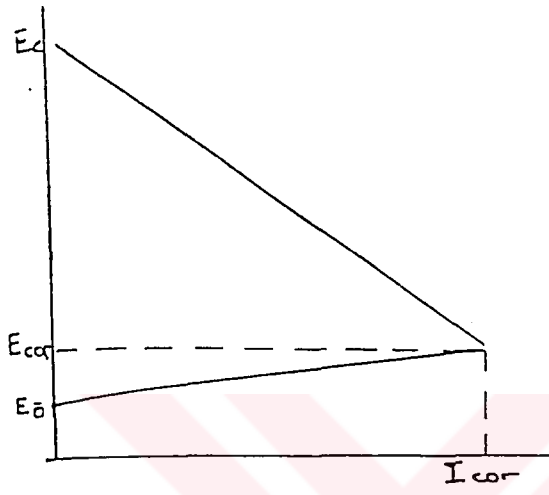
Cr^{6+} , Ce^{4+} veya kaynar HNO_3 gibi oksitleyici gücü daha fazla olan bileşenler ilave edildikçe korozyon potansiyeli daha da artar ve E_t değerini aşar. Bundan sonra yeniden korozyon gözlenir [10].

2.4. Polarizasyonun Korozyon Üzerindeki Etkisi

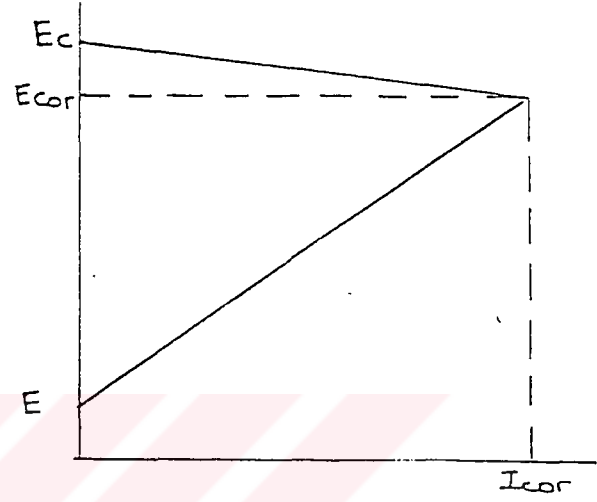
Elektrolitin direnci ve elektrodun polarizasyonu galvanik hücrede üretilen akımın büyüklüğünü sınırlar. Metal yüzeyindeki yerel-etkili hücreler için elektrotlar birbirine çok yakın olduğundan, elektrolitin direnci polarizasyona göre ikinci planda kalır. Polarizasyon çoğunlukla anotlarda meydana geliyorsa korozyon reaksiyonu "anodik olarak kontrol ediliyor" denir. Şekil 2.4.'de tipik polarizasyon eğrileri görülmektedir. Korozyon potansiyeli, katodun açık devre potansiyeline yakındır. Örneğin saf olmayan kurşun sülfirik aside daldırılırsa, anodik alanlar kurşun sülfat filmi ile kaplanır ve Cu gibi katodik safsızlıklar oluşturur. Diğer bir örneğe doğal suyla temasta bırakılan magnezyum veya kromat çözeltisine daldırılan demirdir.

Polarizasyon, çoğunlukla katotta oluşuyorsa korozyon hızı "katodik olarak kontrol ediliyor" denir. Bu durumda korozyon potansiyeli anodun açık devre potansiyeline yakındır. Örneğin, sülfirik asit içinde korozyona uğrayan çinko veya doğal sulardaki demirin durumu.

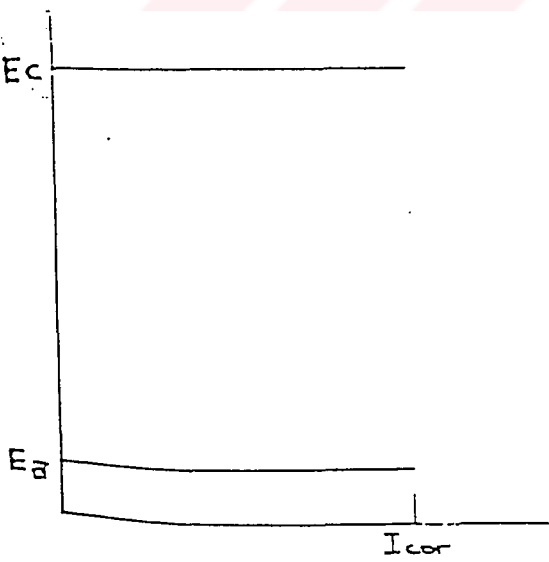
Elektrolit direnci çok yüksek ise direnç kontrolü meydana gelir ve oluşturulan akım anot veya katodu polarize etmek için yeterli değildir. Korozyonun hem anot hemde katotta meydana geldiği durum yaygındır, karma kontrol olarak adlandırılır.



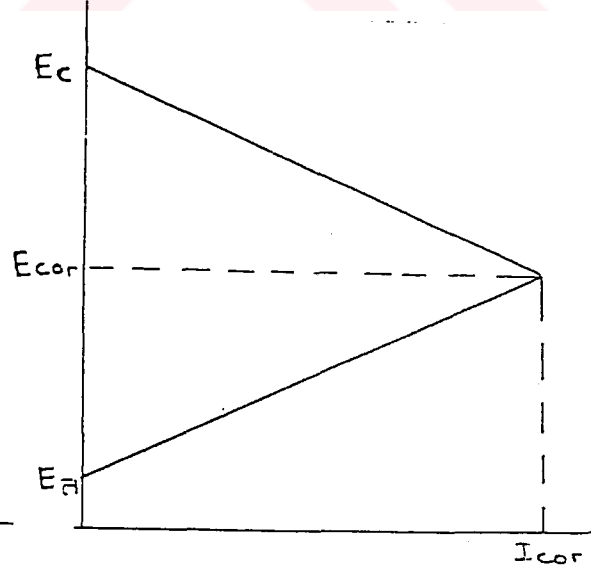
Katodik kontrol



Anodik kontrol



Dirençsel kontrol



Karma kontrol

Şekil 2.4 Korozyon kontrol türleri

Polarizasyonun sınırı yalnızca metalin ve elektrolitin doğasına değil, ayrıca elektrot yüzeyindeki gerçek korozyon alanlarına bağlıdır. Örneğin, gözenekli yüzey filmi nedeniyle metaldeki anodik alanlar çok küçük ise, ölçümler tek başına anodun birim alanının verilen akım yoğunluğunda çok az polarize olduğunu göstermesine rağmen, anodik polarizasyon korozyona eşlik eder. Sonuç olarak anot, katot oranları korozyon hızının saptanmasında önemli etkenlerdir [11].

Çoğu metaller, çevrelerindeki su ve havanın etkisiyle korozyona uğrama eğilimi gösterirler. Bu tür metaller çevreleriyle birlikte termodinamik olarak kararlı olmayan yapılar oluştururlar (oksit ve hidroksit gibi). Metal, doğal olarak oluşan bazı bileşenlerinden üretilir. Buna göre korozyon prosesi, metalin okside nötr haline dönmesi anlamına gelir. Bu durumda, korozyon prosesini incelemenin önemli bir yolu, metalin hangi koşullar altında uğramayacağını gösteren termodinamik incelemesidir.

Termodinamik verilen ve elektrod potansiyeli için Nerost eşitliğini kullanarak, metalin kendisinin ya da onun bileşiklerinin kararlı olduğu bölgelerin sınırlarını çizmek mümkün olmaktadır. Demir için bu tür termodinamik veriler tüm kararlı bölgelerin sınırlarının belirlenmesi için yeterli değildir. Diyagramlar, genellikle 25°C ve litredeki çözünmüş metal konsantrasyonu 10 mol için çizilmiştir. Eğer metal konsantrasyonu daha düşükse korozyonun olmadığı varsayılır.

Eğer metal kararlı fazda ise bu koşullarda "bağımlılık" sözkonusudur. Bu durumda korozyon oluşmaz. Metalin termodinamik olarak kararlı olduğu tüm durumlarda korozyon oluşur. Buna rağmen belirli koşullarda çok az çözünebilen metal bileşiği yüzeyde koruyucu bir yüzey filmi oluşturabilir ve korozyon hızının çok küçük olmasına neden olur. Bu durumda metal "pasifleşti" denir. Pasifleşme, bu az çözünen bileşiğin (genelde oksit) metal yüzeyinde yoğun olmasını ve iyi tutunmasını gerektirir. Bir korozyon ürünün pasifleştirici özelliklere sahip olup olmadığı termodinamik yardımı ile belirlenemez. Daha çok reaksiyon kinetiği ile ilgili olan deneysel sonuçlardan yararlanılır. Bununla birlikte potansiyel pH diyagramları pasifliği geciktiren deneylerde önem kazanmaktadır. Anodik ve katodik polarizasyon üzerinde pH bağlantısı korozyonu çözmede etkindir.

2.5. Polarizasyonun Verileri Yardımıyla Korozyon Hızının Hesaplanması

Anot ve katot polarizasyonuna ait eşitlik biliniyorsa, anot ve katot yüzey alanları tahmin edilebiliyorsa, korozyon potansiyeli ve açık devre potansiyelinden yararlanarak korozyon akımı hesaplanabilir. Örneğin havasız ortamlardaki aktif metallerin korozyonu için, metal yüzeyi adsorplanan hidrojen atomları ile kaplanır ve bunun sonucu metal, katot olarak davranır.

Açık devre potansiyeli - 0.059 pH'tır ve eğer i_{cor} ,



reaksiyonu için dengedeli akım yoğunluğu i_0 'dan yeterince büyükse Tafel eşitliği katodik davranışa aittir. i_{cor} ve eşdeğer korozyon hızı şu denklemden hesaplanabilir.

$$E_{cor} = - (0.059 \text{ pH} + B \log \frac{i_{cor}}{i_0}) \quad (2.2)$$

Stern, bu eşitliği kullanarak demir için hesaplanan korozyon hızının, gözlenen hızlarla mükemmel bir uyum içinde olduğunu göstermiştir.

2.5.1. Stern - Geary Eşitliğinin Türetilmesi

Korozyon akımı i_{cor} anodik ve katodik reaksiyonlar için Tafel bölgesi sınırları içinde bir değere sahip ise ve derişim polarizasyonu ve IR düşüşlerinin ihmal edilebildiği durum için korozyona uğrayan metal katot olarak akım yardımıyla E_{cor} değerinden çok az farklı olan E değerine polarize edilirse, polarizasyon E_{cOA} doğrusunu izler. Bu sırada katodik akım I_c , otomatik olarak anodik akım I_a değerine doğru azalır.

$$I_c = I_a + I_{uyg} \quad \text{dir.} \quad (2.3)$$

Benzer şekilde anodik polarizasyon için :

$$I_a = I_c - I_{uyg} \quad (2.4)$$

$$E_{cor} - E' = \Delta E = -B_c \log \frac{I_{cor}}{I_c} + B_c \log \frac{I_c}{I_c} = B_c \log I_c / I_{cor} \quad (2.5)$$

I_c : katodik reaksiyon için denge akımı
Benzer şekilde eğer metal anodik yönde aynı miktarda polarize edilirse :

$$\Delta E = B_a \log \frac{I_a}{I_{cor}} \quad (2.6)$$

veya :

$$I_c = I_{cor} 10^{E/B_c} \text{ ve } I_c = I_{cor} 10^{-(E/B_a)} \quad (2.7)$$

Bu durumda ;

$$I_{uyg} = I_{cor} \cdot (10^{\Delta E/B_c} - 10^{-(\Delta E/B_a)}) \quad (2.8)$$

Bir seri olarak ele alınırsa :

$$10^x = 1.2.3x + \frac{(2.3x)^2}{2} + ... 'dir. \quad (2.9)$$

E değerleri çok küçük olduğu için serinin diğer terimleri ihmal edilebilir hale gelir ve

$$10^{\Delta E/B_c} = 1 + \frac{\Delta E}{B_c} \quad (2.10a)$$

$$10^{-\Delta E/B_a} = 1 - \frac{\Delta E}{B_a} \quad (2.10b)$$

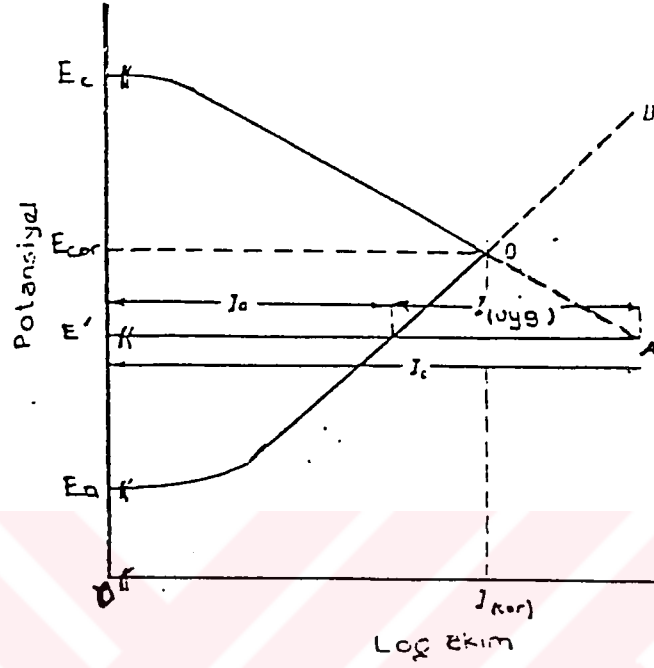
olarak alınabilir

Böylece :

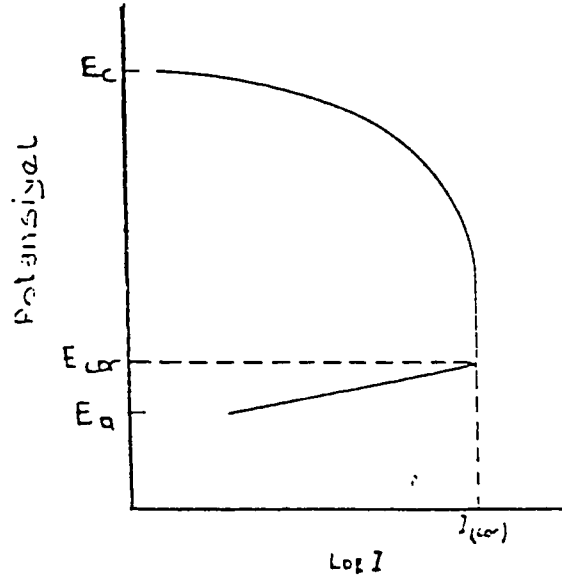
$$I_{uyg} = 2.3 I_{cor} \Delta E \left(\frac{1}{B_c} + \frac{1}{B_a} \right) \quad (2.11)$$

$$i_{cor} = \frac{1}{2.3} \cdot \frac{I_{uyg}}{\Delta E} \left(\frac{B_c}{B_a} + \frac{B_a}{B_c} \right) \quad (2.12)$$

(2.12) eşitliği Stern-Geary eşitliği olarak bilinir. ΔE değerleri çok küçük olduğunda geçerlidir. Başka bir deyişle ΔE ile uygulanan akım arasındaki lineer bağımlılık ΔE 10 mV'tan daha küçük ise geçerlidir. Oksijen depolarizasyon ile kontrol edilen durumda olduğu gibi, katodik reaksiyon için derişim polarizasyonu sözkonusu ise korozyon akımı, limit difüzyon akımına eşittir. (Şekil 2.11).



Şekil 2.5 E_{cor} değerinden E' değerine katodik olarak polarize edilen metal için polarizasyon diyagramı



Şekil 2.6 Oksijen depolarizasyonunun etkili olduğu durum için polarizasyon diyagramı

Bu durumda B_c değeri çok büyük olur ve eşitlik :

$$i_{cor} = \frac{B_a}{2.3} + \frac{i_{uyg}}{\Delta E} \quad (2.13)$$

haline gelir.

B_a, B_c : anodik ve katodik reaksiyonlar için Tafel sabitleri

$\frac{i_{uyg}}{\Delta E}$: korozyon potansiyeli yakınındaki lineer durum için polarizasyon eğilimi.

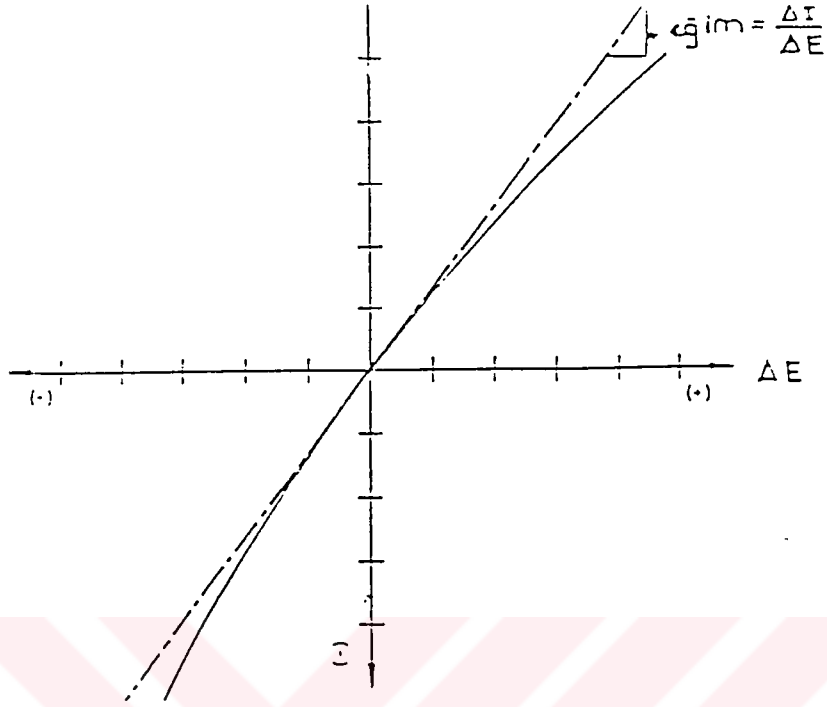
H^+ yük bırakma reaksiyonu için B değerleri bilinmesine rağmen, bu değerler diğer elektrot reaksiyonları için uygun değildir. Stern, B değerlerinin büyük çoğunluğunun 0.06 ve 0.12 volt arasında değiştiğini bulmuştur.

Stern-Geary Eşitliği şu şekilde de ifade edilebilir :

$$i_{cor} = B \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (2.14)$$

$$B = \frac{B_a \cdot B_c}{2.3 (B_a + B_c)} \quad (2.15)$$

görüldüğü gibi i_{cor} 'polarizasyon direncinin tersi $\Delta I / \Delta E$ ile orantılıdır. Eğer $I = f(E)$ grafiği çizilirse elde edilen doğrunun eğilimi $\Delta I / \Delta E$ olacaktır. ΔI ve ΔE arasındaki lineer bağımlılık $\Delta E < 10$ mV olduğu zaman geçerlidir. Böylece elde edilen $\Delta I / \Delta E$ yardımıyla i_{cor} kolayca hesaplanabilir.



Şekil 2.7 Lineer polarizasyon eğrisi.

2.5.2. Steren-Geary Eşitliğindeki Sabitlerin Belirlenmesi

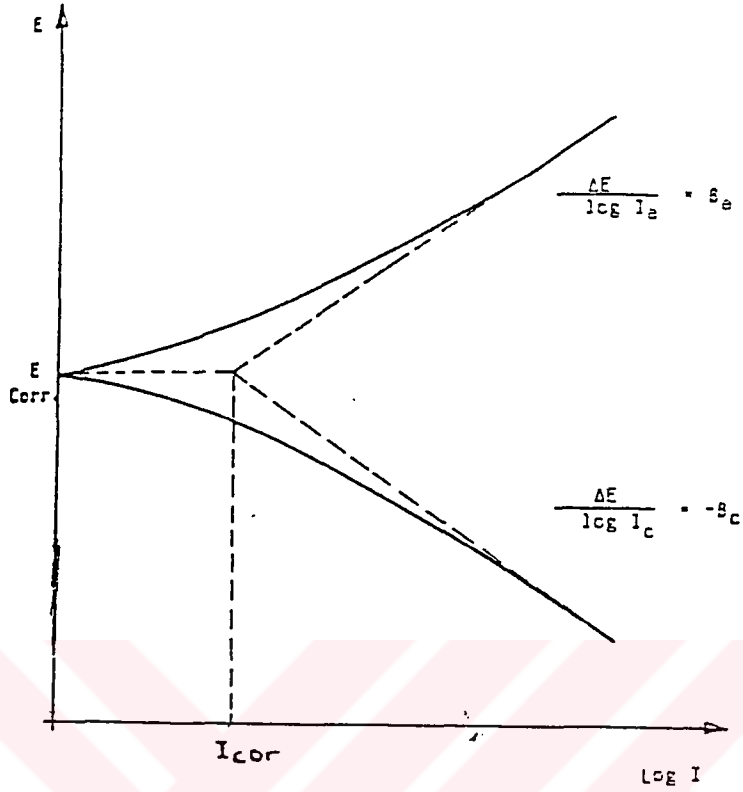
Ba ve Bc Tafel sabitleri $E = f(\log i)$ bağlantılarına göre anodik ve katodik eğrilerin çizgisel kısımlarının eğimlerinden hesaplanabilir. (Şekil 2.8).

Ancak birçok durumda polarizasyon eğrilerinin beklenen gerçek çizgiselliğine ulaşamaz ve sabitler belirlenemez. Bu nedenle B başka yollardan belirlenmeye çalışılır. Eğer Bc belirlenebilir veya bilinir ama Ba bilinmezse Ba ve Bc kabul edilerek ,

$$B = \frac{B_c}{4.6} \text{ alınır.} \quad (2.16)$$

Ayrıca korozyon potansiyelinin pH ile değişmesinden yararlanarak B belirlenebilir. (Katodik olay hidrojen çıkışı ise) :

$$B = - \frac{1}{2.3} \frac{dE_{cor}}{dpH} \quad (2.17)$$



Şekil 2.8 Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri

Endüstride kullanılan çeşitli metal ve alaşımlar için korozyon potansiyelinin pH ile değişimi incelenmiş ve 0.059 volt kullanılması uygun bulunmuştur. Buna göre :

$$B = - \frac{0.059}{2.3} = 0.026 \text{ V bulunur.} \quad (2.18)$$

ve, $i_{cor} = 0.026 \Delta I / \Delta E$ olarak elde edilir [12].

Uzun yıllardan beridir korozyon hızı, elektrokimyasal olarak elde edilen polarizasyon verileri yardımıyla hesaplanmaktadır. Elektrokimyasal polarizasyon tekniklerinden en yaygın olarak kullanılan Tafel ekstrapolasyonu ve polarizasyon direnci yöntemi bazı sınırlamalar ve bazı basitleştirici kabuller nedeniyle hatalar içermektedir.

Tafel ekstropolasyonu yönteminde; uygulanan yüksek gerilim nedeniyle elektrot yüzeyinin fizikokimyasal özelliklerinin deney sırasında değişmesi ve özellikle katodik polarizasyonda tepkimenin difüzyon kontrollü hale gelmesi, ayrıca IR düşmesi etkisiyle çoğunlukla yeterince uzun bir doğrusal bölge elde edilememektedir. Polarizasyon direnci yönteminde ise, korozyon potansiyeli

yakınında eğrinin doğrusal olması. Tafel sabitlerinin önceden bilinmesi veya ayrıca belirlenmesi gibi sınırlamalar içerir. Ancak, yüksek duyarlık, doğruluk, hızlılık test örneğine zarar vermeksizin uygulanabilirlik ve işletmelerde korozyonun sürekli izlenmesine yatkınlık gibi üstünlükleri nedeniyle tercih edilmektedir [13].

2.6. Korozyon İnhibitörleri

Korozyon inhibitörleri, korozif ortamda bulundukları sürece elektrot proseslerinde yer alarak korozyon reaksiyonunun hızını önemli ölçüde yavaşlatan kimyasal maddelerdir. İnhibitörün istenen etkiyi gösterebilmesi için yüzeyde belirli bir derişime sahip olması gerekir. Ekonomik olması için daima düşük derişimlerde etkin olmaları istenir. Bu derişim, inhibitörün ve metalin doğasına, yüzey koşullarına, sıcaklığına, ortamın hareketliliğine ve havalandırılmasına, ortamın iyonik bileşimine, biyolojik aktivitenin varlığına, ısı transferi etkilerine, diğer metallerle etkileşimine rağmen yorulma, kavitasyon gibi mekanik etkilere bağlıdır [14].

Ancak bir metalin korozyonunu önleyen bir inhibitör, başka bir metal için aynı etkiyi göstermeyebilir. Bu nedenle herhangi bir maddeyi ya da karışımı kullanma ile koşulların ayarlanması suretiyle inhibisyonun sağlanabilmesi için değişik iyonların farklı metaller üzerindeki etkilerinin bilinmesi gerekir. Bu açıdan ; CO_3^{2-} , NO_3 , Cl^- iyonlarının çelik, Pb ve Al üzerindeki etkileri oldukça çarpıcıdır.

Sulu bir ortamda 10^{-3} M CO_3^{2-} iyonunun bulunması halinde çeliğin korozyon hızı yaklaşık $0,6 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ iken bu değer kurşun için $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ g.m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (çeliğe göre yaklaşık 5.5 kat)'dır.

Ayrıca CO_3^{2-} iyonu derişimi arttıkça çeliğin korozyon hızı azalmaktadır. Bu azalma doğrusal yönlüdür ve kurşunun korozyon hızı üstel, alüminyumun korozyon hızı da doğrusal olarak artmaktadır. Bu örnek, CO_3^{2-} iyonunun çelik için inhibitör etkisi göstermesine karşılık, kurşun ve alüminyum için korozif etki gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Bir başka örnek olarak CO_3^{2-} , NO_3^- ve Cl^- iyonlarının çelik üzerine etkisi gözönüne alınırsa (daha önce de belirtildiği gibi ortamda CO_3^{2-} derişimi arttıkça çeliğin korozyon hızı azalır)

Yukarıda sözü edilen iyonların etkileri birbirinden farklıdır. CO_3^{2-} iyonunun metal yüzeyinde adsorplanip çözünmeyen metal karbonatları oluşturması (çelik örneğinde de olduğu gibi) metal yüzeyinin korozi ortamla ilişkisini keserek korozyonu önlemektedir. Aksi halde korozyonu hızlandırmaktadır.

NO_3^- iyonu ise yükseltgeyici karakteri nedeniyle metalin çözünmesini kolaylaştırarak, yüzeyde metal oksit oluşumunu kolaylaştırmakta ve karbonat çökelmelerindeki etkiye benzer biçimde, oksit fazının koruyucu etkisi korozyonu yavaşlatmaktadır.

Ancak bu etkinin sağlanması yeterli bir NO_3^- derişiminden sonra gerçekleştiğinden bu limit derişime ulaşılmadıkça korozyonun önlenmesi mümkün değildir. Klorür iyonu metal yüzeyinde seçimli olarak adsorplanabilmektedir. Bu özelliğinden dolayı metal yüzeyinde oksit fazı oluşumunu engellemekte ve çıplak kalan metal yüzeyi sürekli korozyona uğramakta, ayrıca yüzeyin durgun yerlerinde metal klorürler oluşturup hidroliz sonucu ortamın koroziğini arttırabilmektedir. Bunun sonucu olarak klorür iyonları çoğu metal ortam koşullarında korozyonu arttırıcıdır.

Klorür iyonunun bu özelliği yardımı ile bazı hallerde metal yüzeyinin elektriksel özellikleri değiştirilip inhibitör etkisi zayıf olan başka moleküllerin etkileri arttırılabilmektedir. Görüldüğü gibi inhibitör denilen maddelerin gerçekte neler olduğu açık değildir.

Metal korozyonun önlenmesi, metalin kendi yapısı ile ilgili koşullar dışında ortam ile ilişkisini kesmekle mümkündür. Bunun için makro düzeyde kaplama ya da boyamalar bir tarafa bırakılırsa, mikro düzeyde yüzey filminin oluşturulması ile inhibisyon sağlanabilir. Yüzey filmi bazı koşullarda inhibitör denilen kimyasal maddelerin yüzeyde adsorpsiyonu ile gerçekleşir ve bu filmin kalınlığı molekül büyüklükleri kadardır.

Metal yüzeyinde ince bir adsorpsiyon filmi oluşturarak yüzeyin ortamla ilişkisini kesen inhibitörler daha çok organik kökenlidir. Diğer taraftan film yapısına genel olarak koruyucu bir oksit oluşumunda yardımcı olan inhibitörler ise genelde inorganik maddelerdir. Yüzeyde oluşan oksit filmleri metal ortam koşullarına göre değişik kalınlıklarda olabilir ve ayırıcı koruyuculuklarında porozitlerine bağlı olarak farklıdır. Ayrıca yüzeyde çökelti oluşturarak (karbonat çökeltileri gibi) ya da ortamdan koroziif maddeleri uzaklaştırarakta (ortalama hidrozin ekleyerek oksijen bağlamak gibi) korozyonu önlemek yani korozyona karşı bir inhibisyon sağlamakta mümkündür.

İnhibitörlerin korozyonu önlemede kendi özelliklerine göre farklı etki göstermeleri nedeniyle, araştırmalarda inhibitörleri sınıflara ayırarak incelemek adet olmuştur.

Tüm korozyon olaylarında elektrokimyasal çözünme mekanizması açıklanırken anot ve katot olayları ayrı ayrı ele alınır. Anottaki çözünme hızı elektrokimyasal olarak katot reaksiyonuna eşittir. Katottaki indirgenme hızı da elektrokimyasal olarak anot reaksiyonu ile eşdeğerdir.

Anot ve katot potansiyeli ile her iki kutbun polarizasyon karakteristiklerini Şekil 2.10'da verilen Evans diyagramı ile gösterilirse : Diyagramda görülen AB ve CB doğruları, korozyon olayının aktivasyon denetimli olduğu koşullardaki sırası ile anodik ve katodik Tafel eğrileridir. Eğrilerin kesin noktası olan B noktasındaki maksimum akım (I_{max}) mevcut koşullardaki en yüksek korozyon hızıdır. Ancak eğrilerin eğimleri değiştirilerek I_{max} I değerine kaydırılabilir. CB ile işaretlenen katodik Tafel eğrisinin CH olarak değişmesi ya da AB ile işaretlenen anodik Tafel eğrisinin AH' olarak değişmesi korozyon akımını I değerine düşürür. Korozyon akımının I olduğu koşullarda katodik ve anodik potansiyeller sırası ile,

$$E_C = E_C^0 - P_C \cdot I \quad (2.19)$$

$$E_A = E_A^0 - P_A \cdot I \quad (2.20)$$

bağıntıları ile verilebilir.

Burada;

I : yük değişimi akım yoğunluğundan sapma ($=\Delta I$)

P_C , P_A : sırası ile katodik ve anodik polarizasyon dirençleridir.

$$P_C = \frac{E_C^0 - E_C}{I} \quad (2.21)$$

$$P_A = \frac{E_A - E_A^0}{I} \quad (2.22)$$

Korozyon akımının I_{max} olduğu koşullarda $E_C = E_A$ 'dır.

$$E_C^0 - P_C I_{max} = E_A^0 + P_A I_{max} \quad (2.23)$$

$$I_{max} = \frac{E_C^0 - E_A^0}{P_C + P_A} \quad (2.24)$$

Görüldüğü gibi aktivasyon denetimli bir korozyon sisteminde korozyonun yürütücü kuvveti anot ve katodun denge potansiyelleri arasındaki farkla orantılıdır. Sistemin etkin direnci ise anot ve katodun polarizasyon dirençleri toplamıdır. Doğal olarak korozyon sistemlerinin belirli bir miktarda ohmik dirençleri vardır ve korozyon sistemini oluşturan anot ve katodun B noktasına kadar polarizlenmesi genel olarak gerçekleşmez. Ortamın R direncinden dolayı anot ve katot potansiyellerinin sırası E_A ve E_C değerlerine kadar polarizlenebildiğini varsayarsak ,

$$E_C^0 - E_A = IR \quad (2.25)$$

bağıntısı yapılabilir. (2.19,20) ve (2.25) bağıntıları ile birleştirilirse,

$$(E_C^0 - P_C \cdot I) - (E_A^0 + P_A \cdot I) = IR \quad (2.26)$$

$$I = \frac{E_C^0 - E_A^0}{P_C + P_A + R} \quad (2.27)$$

bağıntısı elde edilir.

(2.27) görüldüğü gibi korozyonun yavaşlatılmasında yani inhibisyon olayında önemli olan metal / ortam ara yüzeyindeki direnci arttırmaktadır. Bu olayın gerçekleştirilmesi ya ara yüzeyde adsorplanarak polarizasyon direncini değiştiren maddeler kullanarak, ya da ara yüzeyde ürünler oluşturan ve polarizasyon üzerine etkileri olmaksızın direnç artışına neden olan maddeler kullanarak gerçekleştirilebilir. Sözü edilen etkilere sahip tüm maddelere genel olarak inhibitör denilmektedir. Şekil 2.16'da gösterilen Evans diyagramına göre ;

1. Anodik Tafel eğrisinin eğimini değiştirerek (AB konumundan AH¹ konumuna getirerek) korozyon hızını yavaşlatan maddelere "anodik inhibitörler" denilmektedir. Genelde korozyonu tamamen önlerler ve yüzey değişmeden kalır. Ancak, halojenürler, sülfatlar ve nitratlar gibi aşındırıcı iyonların varlığına karşı çok duyarlıdır ve bu durumda metal yüzeyinde ciddi yerel ataklara sebep olabilirler.
2. Katodik Tafel eğrisinin eğimini değiştirerek (CB konumundan AH konumuna getirerek) etkin olan maddelere "katodik inhibitörler" denilmektedir. Daha az etkilidirler ancak aşındırıcı iyonların varlığından çok fazla etkilenmezler.
3. Yukarıda belirtilen etkileri birlikte gösteren maddeler ise "karma inhibitörler" olarak adlandırılmaktadır. Bu sınıflandırma daha çok etki mekanizmalarına dayanmaktadır. Bilindiği gibi inhibitör olarak etkiyen maddelerin bazıları organik bazıları da inorganik kökenlerdir. Bu nedenle sınıflandırmayı "organik inhibitörler" ve "inorganik inhibitörler" olarak yapmakta mümkündür.

Inhibitörler hangi tür sınıflandırmaya tabi tutulursa tutulsun hepsinin ortak yanı, metal yüzeyinde adsorplandıklarında ya doğrudan kendileri katılarak ya da ortam koşullarını değiştirerek metal/ortam ara yüzeyindeki direnci arttırmaktadır.

Inhibitör etkinliği, inhibitörün korozyon hızını azaltma derecesidir. Inhibitörsüz ve inhibitörlü koşullarda belirlenen korozyon hızları yardımıyla aşağıdaki bağıntı kullanılarak yüzde inhibitör etkinliği elde edilir.

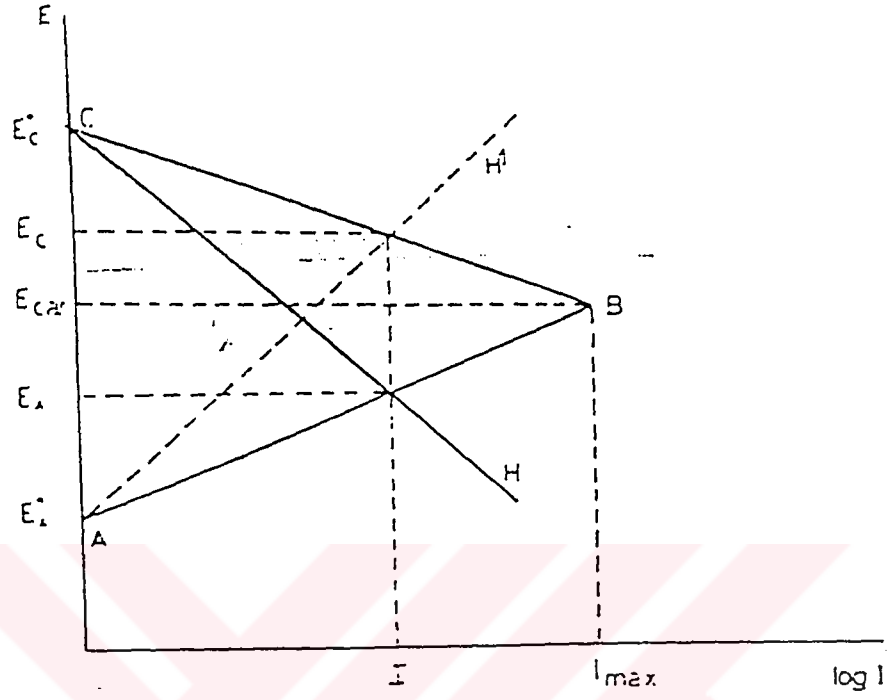
$$\% \text{ inhibitör etkinliği} = \frac{I_o - I_{inh}}{I_o} \times 100 \quad (2.28)$$

Korozyon hızı ifade edilirken, birim zaman ve birim alandaki kapıları ya da özellikle çukur korozyonu için metalin delinme hızı verilir. Ancak, elektrokimyasal ölçmelerde korozyon hızı akım yoğunluğu olarak ifade edilir. Faraday kanunlarına göre kütle kaybının akım yoğunluğu eşdeğeri hesaplanabildiğinden burada korozyon hızı olarak akım yoğunluğu esas alınmıştır. Korozyon hızı belirleme yöntemlerini başlıca iki sınıfta ayırmak olanaklıdır. Bunlar :

1. Elektrokimyasal olmayan yöntemlerdir. Bunlarda;
 - a. Kütle kaybının belirlenmesi,
 - b. Delinme hızının belirlenmesi,
 - c. Gerilim-kopma zamanının ve kuvvetinin belirlenmesi,
 - d. Direnç ölçülmesi,
 - e. Çeşitli analitik yöntemlerdir.
2. Elektrokimyasal olmayan yöntemlerdir. Bunlarda;
 - a. Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu,
 - b. Polarizasyon direncinin ölçülmesidir.

Bunların dışında mutlak korozyon hızını vermemesine karşın, inhibitör etkinliklerinin belirlenmesi amacıyla akım-potansiyel eğrileri üzerinde inhibitörsüz ve inhibitörlü koşullar için sabit potansiyellerdeki akımların kıyaslanması ve sıfır yük noktası potansiyellerinin kıyaslanması yöntemlerine de başvurulur.

Organik ve inorganik kökenli inhibitörlerin etki mekanizmaları birbirinden farklıdır. Organik kökenli inhibitörlerin molekül yapılarında bulunan fonksiyonel grupların etkisi tam olarak bilinmemekle birlikte, bilimsel sonuçlar bu grupların inhibitör etkinliğini arttırdığını göstermiştir. Organik moleküllerde, -OH, -CHO, -COOH, -CN, -SN, -CO, -NH₃, -SO₃ gibi gruplar ya da çiftler bağ ve çiftlenmemiş elektronlar varsa elektronların moleküler dağılımlarında meydana gelecek bir asimetri nedeniyle metal ile kolayca etkileşebileceği ve sıfır yük potansiyelini değiştirerek etkin inhibisyon sağlayabileceği ileri sürülmektedir [15].



Şekil 2.9 İki elektrot sistemi için Evans Diyagramı

2.7. ENDÜSTRİDE KOROZYONUN İNCELENMESİ

2.7.1.Buhar Kazanlarında ve Kondes Hatlarında Korozyon

Buhar kazanları pek çok işletmede kullanılmaktadır. Enerjinin pahalı hale geldiği günümüzde bu sistemlerin korunması çok daha önem kazanmıştır. Çalışma şartları gereği buhar kazanları yüksek sıcaklık ve basınç altında sudan kaynaklanan problemlere maruz kalmaktadır. Suyun bu sistemlerde neden olduğu en önemli problemlerden biri de korozyondur.

Korozyon genel olarak metalin incelmeler, delinmeler, çatlamlar vb. şekillerde deformasyona uğramasıdır. Suda çözünmüş olan gazlar ve tuzlar korozyonun en önemli sebepleridir. Dolayısıyla bu problemler sistemin amortisman ömrünü kısaltarak ek maliyet ve üretim kaybına neden olmaktadır.

Bu çalışmada korozyonun sebepleri ve çözümüne yönelik kimyasal şartlandırmalar ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2.7.2. İşletme Esnasında Korozyon

Su-buhar çevrimlerinde korozyonun büyük boyutlara ulaştığı ve sorun olduğu birim, en yüksek ısı aktarımının ve kaynamanın olduğu kazan borularıdır. Bununla beraber boruların da kıvrımlı, eğilimli oldukları bölgeler ve kaynak yerleri korozyonun en yoğun olduğu bölgelerdir.

Kazanlarda korozyona sebep olan fiziksel etmenler kazanın yapısı, kaynak türü, malzeme seçimi, mekanik gerilimler, ısı aktarım hızı, kazan basıncı, sıcaklığı vb.dir. Kimyasal etmenler ise pH, suda çözünmüş gazlar, tuzlar vb. olarak sıralanabilir.

Fiziksel etmenler; iyi bir tasarım ve periyodik bakımlarla, kimyasal etmenler ise iyi arıtılmış su (damıtma, demineralizasyon, degazörden geçirme vb.) kullanımı ve kimyasal şartlandırmayla korozyon en alt seviyeye indirilebilir.

Kazanlarda çeşitli görünümelerde korozyon türleri ile karşılaşılabilir. Hasara neden olan ve yaygın olarak karşılaşılan korozyon türlerini şöyle sıralayabiliriz.

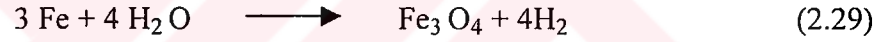
- Suda çözülmüş oksijenin neden olduğu korozyon
- Yüksek pH ve yüksek sodyum hidroksit derişiminin neden olduğu korozyon
- Düşük pH'ın neden olduğu korozyon
- Hidrojenin neden olduğu hidrojen kırılması, çatlaması şeklindeki korozyon
- Gerilim yarılma korozyonu
- Örgü sınırı korozyon

Ayrıca yukarıda sayılan korozyon türlerine neden olan ve hızlandıran en önemli kimyasal etkenlerden biri su safsızlıklarından ve metal oksitlerden oluşan birikintidir.

Birikinti oluşumu :

- a) Saflaştırılmış katma suyu kullanılarak
- b) Boru iç yüzeylerinde koruyucu magnetit oluşturularak önlenabilir

Çözülmüş oksijen içermeyen veya besleme suyunda 5-7 ppb'nin altında çözülmüş oksijen olan ortamlardan su ile demir arasında olan tepkime sonucu kararlı bir bileşik olan magnetit (Fe_3O_4) oluşur.



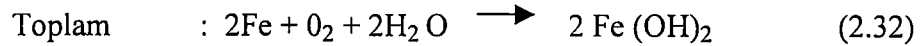
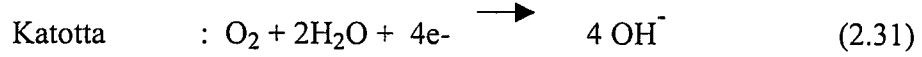
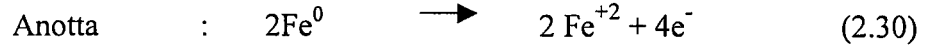
Metal yüzeylerinde oluşan bu ince, geçirgen olmayan ve metal yüzeyine sıkıca bağlı magnetit filmi tüm metal yüzeyini kaplar. Oluşan bu magnetit filmi suyun metal yüzeyi ile temasını kestiği için tepkime durur ve metal korunmuş olur.

Ancak ortamda oksijen kaçağı olursa koruyucu magnetit oksijenler tepkimeye girerek koruyucu niteliği olmayan demir üç okside dönüşür. Böyle bir durumda ise metal yüzeyi korunamadığı gibi korozyon türlerinden oluşan birikinti hızla artacak ve büyüyecek, metalin korozyonu hızlanacaktır. Birikintilerin türüne göre değişmelerle birlikte tüm birikinti türleri ısı aktarımını azalttıkları için yakıt israfına neden olur.

2.7.2.1. Oksijenin Neden Olduğu Korozyon

Oksijen derişiminin farklılığının neden olduğu karıncalanma türü korozyon başlangıçta küçük çukurcuklar şeklinde gözlenir. Zamanla büyüyen çukurlar sonunda borunun delinmesine neden olur. Kazanda en çok buharlaştırıcı ve eko borularında

gözlenir. Oksijen içeren sulu ortamlarda demir oksijen derişim pili oluşumu ile korozyona uğrar ve anot bölgelerinde demir iki iyonları oluşur. Katot bölgelerinde ise hidroksit iyonları oluşur.



Tepkimeleri ile demir hidroksit oluşarak çöker ve metalin korozyonuna neden olur. Bu tür korozyona karıncalanma türü korozyon denir.(Şekil 2.10)



Çözünmüş oksijen fazlalığı söz konusu olduğunda demir hidroksit oksitlenmeye devam eder ve demir III hidroksit oluşturur.(Şekil 2.11)

Çözünmüş oksijen katot tepkimelerinin depolarize edici özellik gösterdiğinden korozyonu oluşturan ve hızlandıran en önemli etmendir. Eğer demir üç iyonları oluşursa;



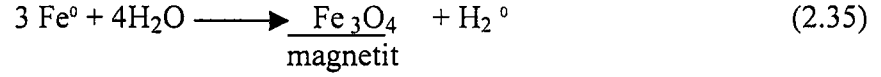
tepkimesi meydana gelir metalin korozyonuna neden olur.

2.7.2.2. Yüksek pH ve yüksek sodyum hidroksit derişimlerinin neden olduğu korozyon

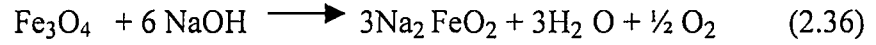
Genel olarak kazan borularının oksijen içermeyen kazan suyundaki pH denetimi ile önlenebileceği düşünülebilir. Fakat bu yanıltıcıdır. Çünkü kazanda homojen bir dağılım olmaması sebebiyle kazanın bazı bölümlerinde konsantrasyon farklılıkları oluşmakta ve bunun sonucunda kazanın bazı bölgelerinde yüksek alkali derişimlere ulaşılmaktadır. Yüksek alkali derişimler kazan borularında kostik çatlamasına (alkali korozyona) neden olmaktadır.Kostik çatlamasının gözleendiği bölgeler yüksek iç gerilimlerin bulunduğu ve sodyum hidroksit derişiminin yüksek değerlere ulaştığı kazan su kısımları ve özellikle buharlaştırıcı borularıdır.

Kostik çatlaması ile ilgili yapılan araştırmalar bu tür hasarların oluşmasında mekanik etmenlerin yanı sıra yüksek sodyum hidroksit derişiminin gerektiğini göstermiştir.

Kostik korozyonunun başka bir sebebi de birikinti altında birikim sodyum hidroksit ve koroziv tuzların yüksek derişimlere ulaşması sonucu kostik korozyonu ile birlikte karıncalanma, oyuk türü korozyon vb. korozyonların oluşmasıdır.



Başlangıçta metal üzerinde koruyucu bir magnetit tabaka bulunmaktadır.



Sodyum hidroksit koruyucu magnetiti parçalar ve sodyum demir II oksit oluşur.



Böylece koruyucu magnetit parçalanır ve demir korozyona uğrar. Yeni oluşan magnetit metale sıkı bağlı olmayıp gevşektir ve tabakalar halindedir. Bu nedenle tepkime ve korozyon sürer. Bu korozyon tepkimeleri boru patlayıncaya dek devam eder. Birikinti altındaki tuzların derişimleri çözünürlük sınırını aştığında çökelirler. Kazanda blöf yapılarak bu tuzlar seyreltilirse kostik korozyonu önlenmiş olur.

Günümüzde kazanlarda yapılan mekanik düzenlemeler ve kazan suyundaki yüksek sodyum hidroksit derişiminin oluşumunu önleyen koordine fosfat-pH yönteminin kazan suyu işlemlerinde başarılı olarak uygulanması ile kostik korozyonu denetim altına alınmıştır.

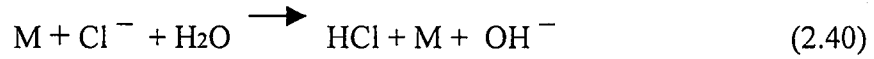
2.7.2.3. Düşük pH'ın Neden Olduğu Korozyon

Kazanlarda asit korozyonuna neden olan en önemli etmenlerden biri kazan suyunun içerdii çözünmüş karbondioksittir. Karbondioksit kazan suyuna besleme suyundan veya buhar hattındaki kaçaklardan karışır. Bunun yanında proses buharı üreten sistemlerden sisteme olacak organik madde kaçaklarını da saymak gerekir. Çünkü

su-buhar çevrimine karışan organik madde genellikle kazanda bozularak karbondioksit ve organik asitleri oluşturur. Suda çözülmüş halde bulunan karbondioksit su ile reaksiyona girerek karbonik aside dönüşür ve asit korozyonuna neden olur.



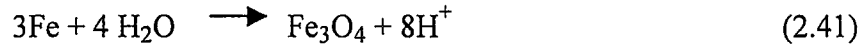
Asit korozyonuna neden olan önemli etkenlerden diğeri ise klorür iyonlarıdır. Klorür iyonları da diğersafsızlıklar gibi besleme suyundan kazana karışır. Kazanda hidroliz olan klorür bileşikleri asit oluşturur.



Oluşan asit pH'ı düşürerek korozyona neden olur. Bu tepkime genellikle metal sıcaklığının ve tuz derişimlerinin yüksek olduğu birikinti altlarında ve korozyon çukurlarında oluşur. Asit korozyonuna neden olan ortamlarda boru metali tekdüze incelir. pH'ın yükseltilmesi, safsızlıkların uzaklaştırılması ve boru yüzeylerinin temiz tutulması ile önlenir.

2.7.2.4. Hidrojen Kırılması veya Hasarı :

Genellikle kazan buharlaştırıcı ve zaman zamanda kırıdırıcı borularında gözlenen hidrojen kırılmasının neden olduğu boru patlamaları kalın kenarlı gevrek kırılma şeklindedir. Boru et kalınlığında bir incelme gözlenmez. Hidrojen kırılmasına genel olarak birikinti altında demir-su tepkimesi sonucu oluşan hidrojen atomları neden olur.



Birikinti altında korozyon sonucu açığa çıkan hidrojen, yüksek sıcaklıklarda metal içine yayılarak yapısındaki karbon ile tepkimeye girer.



Tepkime sonucu oluşan metan gazı moleküllerin iç basıncını artırır. Bu basınç metalde çatlaklar oluşturarak borunun patlamasına neden olur. Eğer önlem alınmazsa tuz kaçakları sonrası konularda hidrojen kırılması beklenebilir.

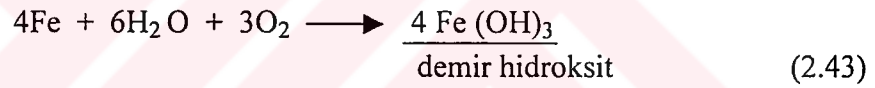
2.7.3. Buhar ve Kondensat Korozyonu

Buhar hatlarındaki korozyonun ana sebebi sistemde erimiş olarak bulunan oksijen ve karbondioksittir. Bu iki faktöre ilave olarak yoğunlaşma oranı, yoğunlaşan suyun kondens tankına dönüş süresi, hattın yapıldığı metallerin türleri korozyona etki eden diğer faktörlerdir.

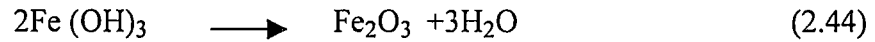
2.7.3.1 Oksijen ve karbondioksit Korozyonu

Sistemde bulunan oksijen ve karbondioksitin neden olduğu korozyonu aşağıdaki reaksiyonlarla açıklayabiliriz.

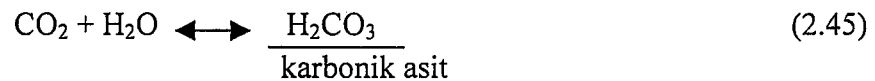
Suda erimiş olan oksijen demir ile tepkimeye girer.



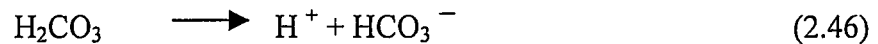
Oluşan demir hidroksit demir oksite dönüşür.



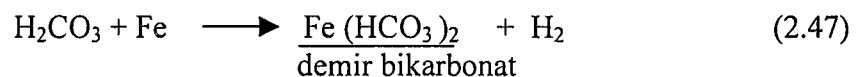
Suda çözünmüş halde bulunan karbondioksit ise karbonik aside dönüşür ve ortamın pH'ını düşürür. pH değerinin düşmesi korozyon hızını artırır.



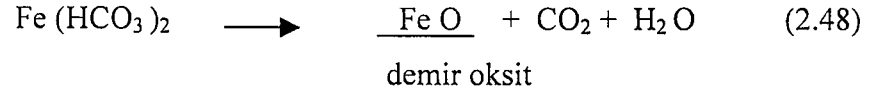
Karbonik asit kararsız bir asit olup ayrışabilir.



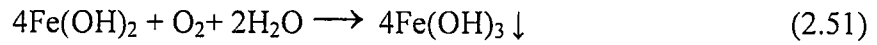
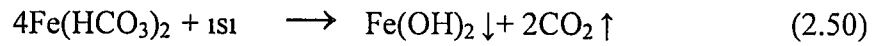
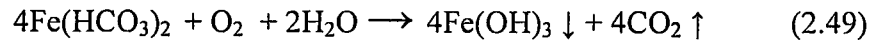
Karbonik asit demirle tepkimeye girer.



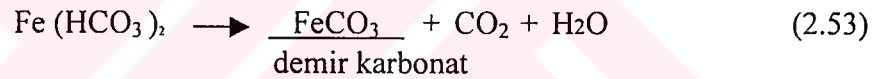
Oluşan demir bikarbonat eriyerek yoğunlaşan su ile birlikte taşınabildiği gibi, basıncın düştüğü ve karbondioksitin az olduğu durumlarda demir oksit tortusu şeklinde ayrılır.



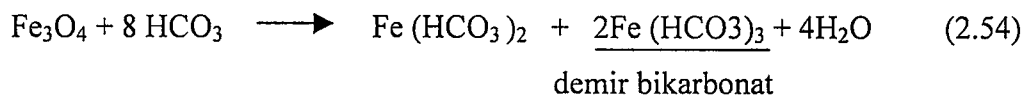
Ortamda oksijen de varsa demir bikarbonatla tepkimeye girer ve demir oksit oluşturur.



Bazı hallerde demir bikarbonat demir karbonata dönüşür.



Karbonik asit metal üzerindeki koruyucu mağnetit tabakayı bozarak korozyona neden olur.



Yukarıdaki reaksiyonlar neticesinde buhar hatlarında FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeCO₃, Fe(OH)₃, Fe(OH)₂, tortuları ve bunların karışımları oluşur. Oluşan bu tortular hatlarda tıkanmalar neden olabilir.

2.7.4 Korozyon İnhibisyon

Kazanlarda korozyon yukarıda açıklanmaya çalışıldığı gibi çok önemli olup önlenmesi için kazan ve besi sularına iç işlem uygulanmalıdır. Alınması gereken genel önlemleri şöyle sıralayabiliriz.

- 1- Kazan ve besleme suyu pH'ı yükseltilerek bazikleştirilmeli.

- 2- Çözünmüş gazlar (oksijen, karbondioksit v.b.) giderilmeli.
- 3- Serbest hidroksit, silis, klorür iyonları derişimi sınırlandırılarak denetlenmeli.
- 4- Metal yüzeyi koruyucu magnetit tabaka ile kaplanarak pasifleştirilmeli.
- 5- Buhar hatları ve besleme suyundan gelecek korozyon ürünleri, korozyon önlenerek giderilmeli.
- 6- Korozyonu hızlandırıcı etki gösteren birikintinin oluşması önlenmeli ve oluşan birikinti temizlenmelidir.

İstenilen nitelikte kazan suyu elde etmek için uygulanan iç işlemleri ;

- a) pH ayarlama
- b) Çözünmüş gazların giderilmesi
- c) İstenmeyen safsızlık derişimlerinin, istenen sınır değerlerinin altında blöf yapılarak düşürülmesi olarak sıralayabiliriz.

pH ayarlama işlemleri iki yöntemle yapılabilir. Bunlar ;

- Koordine organofosfonat uygulaması
- Uçucu yöntemdir.

2.7.4.1 Koordine Organofosfonat Yöntemi

Bu yöntem yalnız kazan suyu pH'nı ayarlamakla kalmayıp çok yönlü yararları vardır. Bu yöntemde kullanılan organofosfonat ;

Suda hidroliz olarak serbest hidroksit oluşturmaksızın suyun pH'ını istenen değere yükselterek, alkalileştirir.

Boru yüzeylerinde koruyucu film oluşturarak boru metalini korozyondan korur.

Kazan suyuna gelebilecek sert birikinti oluşturan kalsiyum ve magnezyum ile tepkimeye girerek sert birikinti oluşmasını önler.

2.7.4.2.Uçucu yöntem

Bu yöntemde pH'nın ayarlanmasında uçucu amin bileşikleri kullanılır. Bu aminlerin dışında pH ayarlamasında amonyak kullanıldığı takdirde bakır ve çinko metalleri içeren sistemlerde korozyona neden olduğundan kullanım alanı sınırlıdır. Amonyak özellikle oksijenle birlikte bakırın korozyonuna neden olduğundan çok sıkı denetlenmelidir.

Oksijen ve karbondioksit korozyonunun önlenmesi :

Çözünmüş gazlar hem kazanda hem de buhar hatlarında korozyona neden olmaktadır.Bu gazların giderilmesinde iki yöntem uygulanır.

1) Mekanik yöntem :

Suyun içinde çözünmüş olan gazların sistemden dışarı atılması amacıyla kurulan ünitelerdir. Kimyasal yöntemden önce uygulanır. Bu yöntemde en yaygın olarak kullanılan gaz alıcı degazördür. Kazana verilmeden önce degazöre gelen kondens suyu içindeki çözünmüş gazlar elimine edilir. İlk yatırım dışında fazlaca işletim gideri olmayan degazör önemi bakımından sistemin ayrılmaz bir parçası olarak görülmelidir. Ancak iyi dizayn edilmiş bir degazörle çözünmüş gazlar % 97-98 oranında elimine edilse bile kalan gazlar sistemde büyük zararlara neden olur. Bu nedenle kalan gazları elimine etmek için kimyasal yöntem uygulanır.

2) Kimyasal Yöntem :

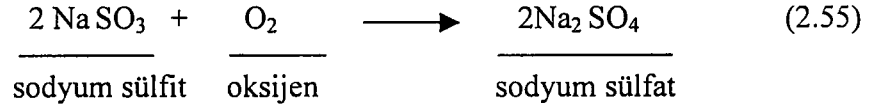
Yukarıda belirtilen mekanik yöntemlere ilaveten kimyasal kullanıldığı taktirde kazanda ve buhar hatlarında korozyonun önüne geçilmektedir.

- Çözünmüş gazların giderilmesinde kullanılan kimyasalları
- Oksijen tutucular
- Karbondioksit tutucular
- Film yapıcılar aminler şeklinde sınıflandırabiliriz.

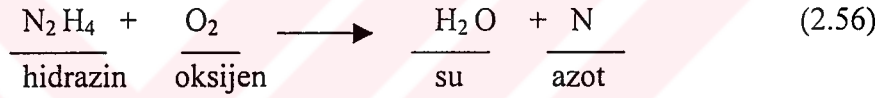
2.a) Oksijen Tutucu Kimyasal Maddeler

Kimyasal maddelerin etkisi 2 şekilde olabilir. Birincisi oksijenle tepkimeye girerek nötrale etmesi, ikinci olarak da metal yüzeylerde pasifizasyon sağlaması. En yaygın olarak kullanılan oksijen tutucular şunlardır :

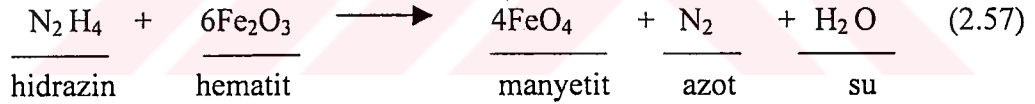
Sodyum sülfid : Oksijen tutucu olarak kullanılan ilk kimyasaldır. Avantajları ucuz olması ve çevre kirliliği yaratmamasıdır. Oksijen ile reaksiyonu şöyledir :



Hidrazin : Hem oksijen tutucu özelliği olan hem de metal yüzeyde koruyucu tabaka oluşturan bir kimyasaldır.



Reaksiyon sonucu oluşan azot ve su sisteme katı madde ilavesi yapmaz. Hidrazinin pasifleştirme etkisinin kimyasal reaksiyonu şöyledir :



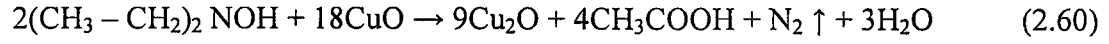
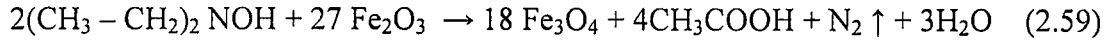
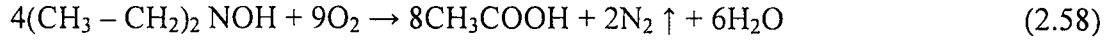
Hidrazin korozyon sonucu oluşan hematiti koruyucu tabaka olan manyetite çevirerek metali korur. Ancak hidrazin de çevre kirliliği ve sağlık açısından riskli olduğu için kullanım alanı sınırlıdır. Günümüzde konu ile ilgili denenmiş ve şartlandırmada kullanılan aminler mevcuttur. Bunlardan bazıları dietilhidroksilamin, hidrokinon, karbohidrazit ve metil etil ketoksim dir. Bu aminlerden dietilhidroksilamin ve metil etil ketoksim aşağıdaki reaksiyonlarında da görüleceği gibi;

Oksijeni nötrale ederek oksijen korozyonunu önlerler.

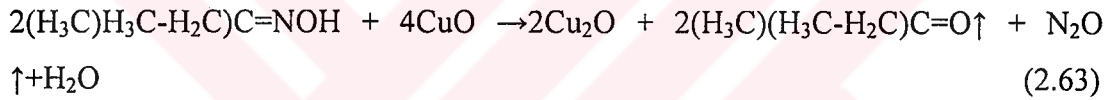
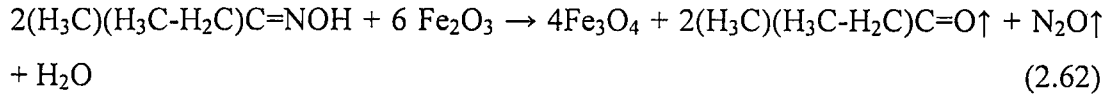
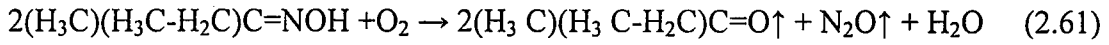
Sistemdeki demirle reaksiyona girerek koruyucu bir tabaka olan manyetiti oluştururlar.

Yine sistemde bakır varsa reaksiyona girerek koruyucu bakır I oksit tabakası oluştururlar.

3- Dietilhidroksilamin (DEHA)



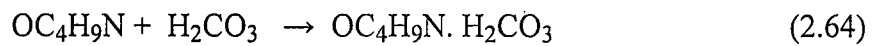
4- Metiletilketoksimin



2.b) Karbondioksit tutucu kimyasallar :

Karbondioksit sistem pH'ını düşürerek korozyona sebep olduğundan daha önce açıkladığımız gibi pH ayarlayıcı olarak organofosfonatlar ve aminler kullanılır. Organofosfonatlar koruyucu bir tabaka oluşturarak da korozyonu önlerler. Aminler ise suda çözündüklerinde hidroliz olarak OH^- iyonu açığa çıkarırlar ve alkali ortam oluştururlar. Bu şekilde pH değerini istenen seviyeye çıkararak korozyonu önlerler. Bu aminlerin en çok kullanılanları morfolin, siklohegzilamin ve dietilaminoetanol'dür.

Bu aminlerden morfolin karbondioksitin suyla reaksiyonu sonucu oluşan karbonik asidi nötralize ederek ortamın pH'ını ayarlar. Reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



2.c) Film yapıcı aminler

Korozyonu önlemede bir başka yöntemde film yapıcı aminler kullanılmaktadır. Bu aminler temas ettikleri yüzeyde ıslanmaz bir film tabakası oluşturdıklarından oksijen ve karbondioksit korozyonunu önlerler.

Sistem bir çeşit film yapıcı amin ile beslendiğinde koruma sağlansa da sistemin tamamının film ile kaplanması mümkün değildir. Film kaplanmamış yerlerde korozyon aşırı derecede ola-cağı için film yapıcı aminler tek başına kullanılmamaktadır. Mutlaka nötralize edici bir aminle birlikte kullanılmalı ve film amininin tüm yüzeye yayılması sağlanmalıdır. En verimli şartlandırma değişik aminlerin birlikte kullanılmasıyla sağlanır.

2.7.5. Durma Sırasında Kazanlarda Korozyon :

Hangi basınç ve türde olursa olsun tüm su-buhar çevrimleri devrelere akışı olduğundan, daha soğuma sırasında özellikle kazan su tarafında vakum oluşması nedeniyle bağlantılarda ve boşaltma sırasında su-buhar çevrimine oksijen girer. Oksijen özel olarak uzaklaştırılmadığı sürece çevrimde bulunan suda çözünür. Ayrıca soğuma sırasında suyun dolaşımı ve yayılması (difüzyonu) yardımıyla da çevrimin her tarafına dağılmasına katkıda bulunmuş olur. Böylece oksijen korozyonu için en uygun ortam yaratılmış olur.

Çevrimin hemen her yerinde gözlenen oksijen korozyonu

Yoğun birikintilerin olduğu kazan buharlaştırıcı boruları ile kazan öncesi boru sistemlerinde

Genellikle orta ve düşük basınçlı kazanlarda işletme sırasında sıcaklığında düşük olması sebebiyle kazan öncesi sistemde yavaş oluşan koruyucu magnetit film üzerinde

Su ceplerinin oluşabileceği yerlerde, yatay boruların ve ısı değiştirici borularının alt yarılarında, tam boşaltılamayan tanklarda ve kızdırıcı borularında daha etkili ve yoğun bir şekilde oluşur. Oluşan korozyon karıncalanma korozyonu olup birikinti altında olduğundan fark edilmesi de zor olur.

Durmalar sırasında korunmayan sistemler devreye alınırken oluşan korozyon ürünlerinden bir kısmının parçalanması nedeniyle suyun içerdiği katı asıltı derişimi artacak, kazan öncesi sistemden kazana taşınan korozyon ürünleri ile birlikte özellikle kazan buharlaştırıcı borularında sert birikinti oluşumu ve korozyon sonucu boru hasarlarına neden olacaktır. Bu nedenlerle durmalar sırasında su-buhar çevriminin korozyondan korunması zorunludur. Korozyonda korunma yöntemleri kuru koruma yöntemleri ve yaş koruma yöntemleri olarakikiye ayrılır.

2.7.5.1.Kuru Koruma Yöntemi

Havanın içerdiği nemin ve suyun sistemden uzaklaştırılması esas alınır. Böylece elektrokimya- sal korozyon oluşması olasılığı ortadan kaldırılmaya çalışılır. Kuru koruma uygulanırken sistem durur durmaz sıcak iken tamamen boşaltılır ve sıcak, basınçlı hava ile tamamen kurutulur. Sistemde kalan havanın içerdiği nemin sürekli % 40'ın altında kalması gerekir. Ayrıca sistemin uygun bir yerine (örneğin kazana uygulanıyorsa boru içine) nem çekici (silikajel, kalsiyum klorür vb.) maddelerden konur. Bu yöntemin uygulanacağı sistemin bağlantılarının iyi olması ve sızdırmazlığı sağlaması gerekir. Bu amaçla sistemde artı basınç sağlanmalıdır.

2.7.5.2.Yaş Koruma Yöntemi

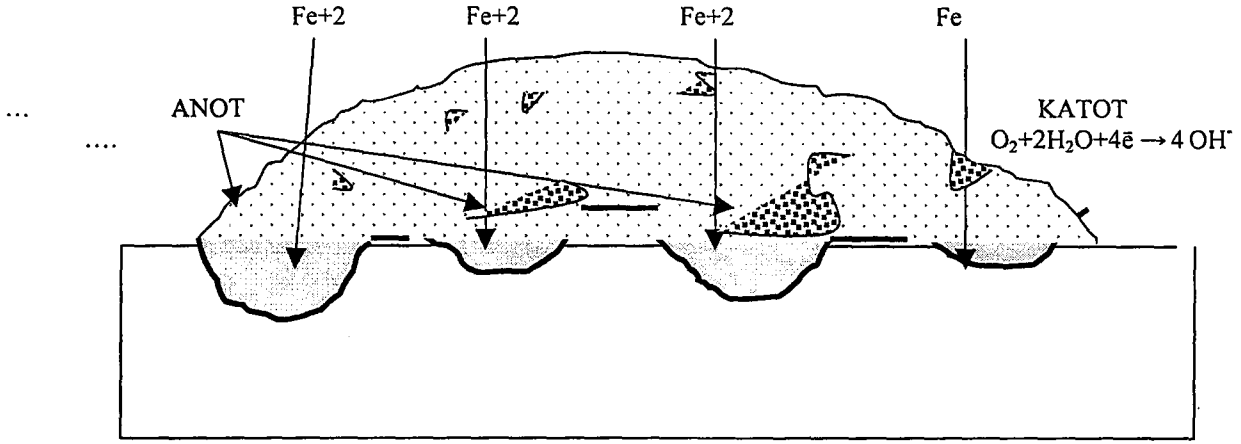
Bu yöntemle koruma yapıldığında, sistem oksijeni uzaklaştırılmış su ile tamamen doldurulur ve suyun içine içereceği oksijenin korozif etkisinin önlenmesi için ;

Oksijeni kimyasal olarak bağlayan kimyasal tutucular

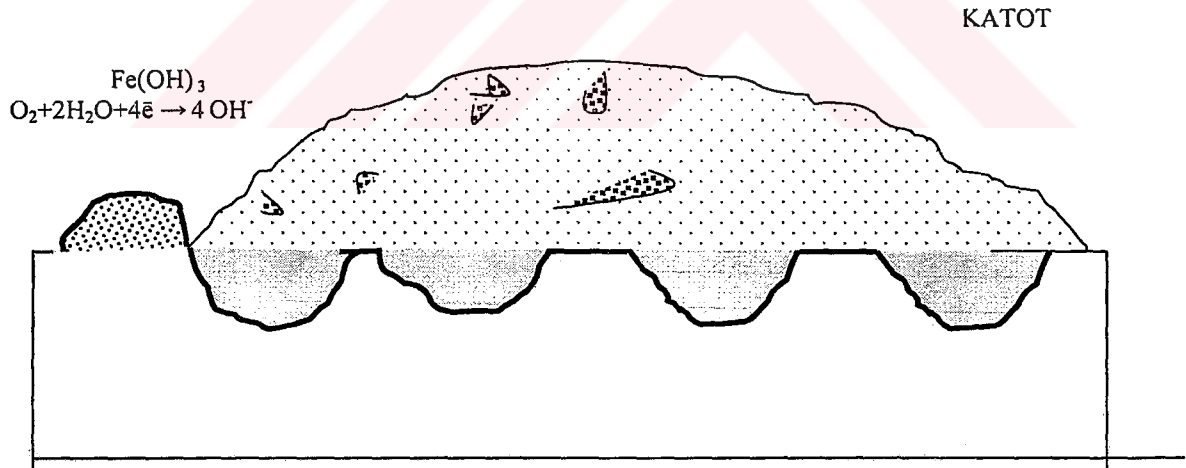
Oksijen korozyonunu anodik ve katodik olarak önleyen film yapıcı amin grupları kullanılır. Sisteme oksijen girişinin önlenmesi için yalıtım iyi olmalı ve düşük bir artı basınç sağlanmalıdır. Sistemden periyodik olarak alınan su örnekleri analiz edilerek kontroller yapılır ve gerektiğinde kimyasal madde katılır. Ayrıca sistem malzemesinin korunmasını sağlayacak en uygun alkali pH sağlanır.

Tablo 2.1 Su-buhar çevriminde korozyon etkenleri ve korunma ile ilgili tasfiye yöntemleri tablosu.

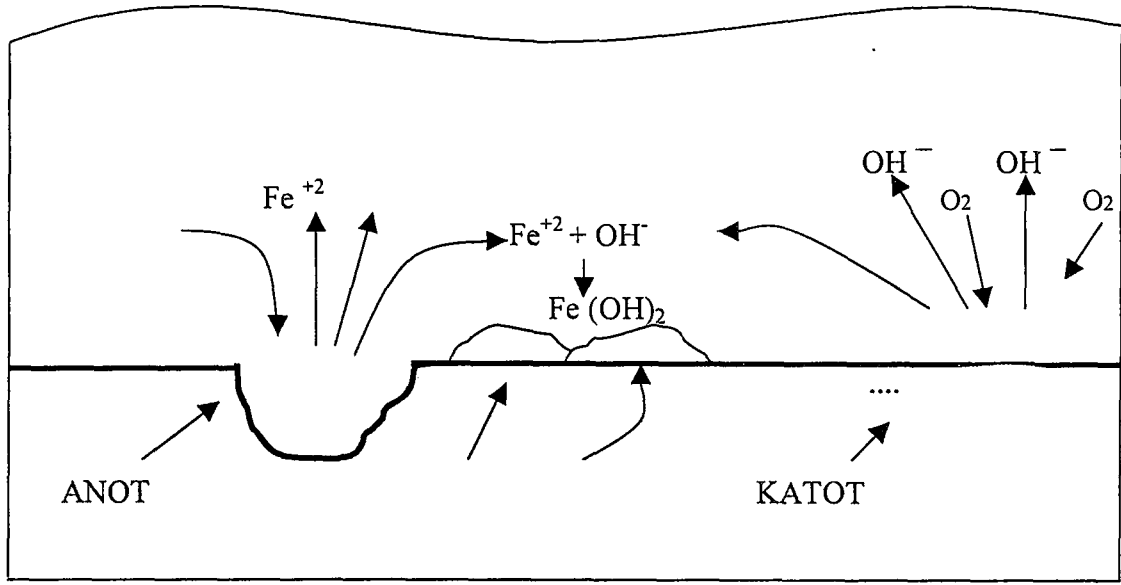
SU – BUHAR ÇEVİRİMİNDE KOROZYONA NEDEN OLAN FAKTÖRLER VE TASFİYE YÖNTEMLERİ		
BİLEŞEN	ZARARLARI	TASFİYE YÖNTEMİ
ALKALİNİTE	Kazan çeliğinde çatlama. Karbondioksitin ana kaynağı olmasından kaynaklanan karbondioksit korozyonu.	Kireç veya kireç/soda ile yumuşatma. Hidrojen değiştirici ile yumuşatma. Demineralizasyon. Anyon değiştiricilerle alkalinite giderme.
SERBEST TUZ ASİTLERİ	Asit korozyonu	Alkali ile nötrleştirme
KLORÜR	Suyun korozif karakterini yükseltir.	Demineralizasyon
OKSİJEN	Kazanda ısı değiştiricilerde vebuhar hatlarında korozyon	Degazörden geçirme korozyon inhibitörleri
KARBONDİOKSİT	Su devrelerinde, özellikle buhar hatlarında korozyon	Degazörden geçirme alkali maddelerle nötrleştirme film yapıcı ve nötralize edici aminler
PH	Sudaki alkali ve asidik maddelere bağlı olarak değişir.	Alkali ile artırılıp asit ile azaltılır.
AMONYAK	Bakır ve çinko alaşımların korozyonu.	Degazörden geçirme, klorlama, hidrojen değiştirici ile kasyon değişimi.
İLETKENLİK	Yüksek iletkenlik suyun korozif karakterini artırır.	Su içinde çözünmüş madde miktarını azaltacak her yöntem.
HİDROJEN SÜLFÜR	Korozyon	Havalandırma, klorlama, kuvvetli bazik anyon değişimi.



Şekil 2.10. Ortamdaki oksijenle oluşan korozyon



Şekil 2.11 Ortamda fazla oksijen bulunması sonucu $Fe(OH)_2$ 'nin $Fe(OH)_3$ 'e dönüşmesi.



Şekil 2.12 Karıncalanma türü korozyon oluşumu.

3.DENEYSEL BÖLÜM

3.1. KULLANILAN MADDELER

Asetonitril (ACN: CH_3CN), etilkarbazol (ECz), karbazol (Cz), N-Vinilkarbazol (NVCz), İndol (In), Sülfürik asit (H_2SO_4 , Merck % 95-98, $d=1.84 \text{ kg/lt}$ extra pure), Seryum (III) nitrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck), metilmetakrilat (MMA), THF ve diklormetan (DCM) hepsi yüksek saflıkta olup herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır. MMA- NVCz karbazol kopolimerleri serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilmiş ve %20 NVCz -%80 MMA içermektedir. Karakterizasyon ve polimerizasyonu ile ilgili ayrıntılar başka bir çalışmada verilmiştir [16].



R= -H (Cz), R= - C_2H_5 (ECz), R= - $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ (NVCz) ve İNDOL

Ayrıca Deren Kimya firmasının ticari olarak ürettiği ve bu firmadan temin edilen endüstriyel inhibitörlerle karşılaştırma amacı ile çalışılmıştır. Bunlar çeşitli nötralizan ve film yapıcı aminler (AMP, Morfolin, vb), oksijen inhibitörü (DEHA, Hidrokinon vb.), poliakrilat bazlı dispersant ve fosfonat (kışır inhibitörü) içerikli D9801 ve D5350 kazan ve kondensat koruyucu ticari ürünlerdir. Derkompleks9801 (D9801) düşük ve yüksek basınçlı kazanlarda korozyon, kazan taşı (scale), çökelti ve kazan suyu taşınımı olan sürüklenmeye karşı kullanılmaktadır. Deroks5350 buhar kazanları, buhar devreleri ve buhar dönüş hatlarının oksijen, CO_2 ve asit korozyonuna karşı kullanılmaktadır.

3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

3.2.1. Potansiyostat

Wenking POS 73 model potansiyostat ve Kipp and Zonen marka X-Y kaydedici kullanılmıştır. Gümüş- gümüşklorür referans elektrot , platin yardımcı elektrot ve paslanmaz, bakır ve nikel alaşımlı çalışan elektrotların kullanıldığı standart 3-elektrotlu elektrokimyasal hücreden oluşmaktadır. Çalışan elektrot olarak kullanılan metaller; Paslanmaz çelik (PC), karbon çeliği (CS-A161), bakır alaşımı olarak OTS-70 (A321) ve bakır-nikel alaşımı (Cu-Ni 90/10 , M022) İtalyan Atel firması tarafından üretilen korozyon kuponlarıdır.

Korozyon akımları anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinden Tafel ekstrapolarizasyonu yöntemiyle elde edildi. Yüzde inhibisyonlar aşağıdaki şekilde hesaplandı;

$$\% \text{ İnhibisyon} = (i_{\text{cor1}} - i_{\text{cor2}}) / i_{\text{cor1}}$$

i_{cor1} ; inhibitör olmadığı durumdaki korozyon akımı, i_{cor2} ; inhibitör olduğu durumdaki korozyon akımıdır.

3.2.2. Ultraviyole- Visible Spektrofotometresi (UV-vis Spektrofotometre)

Shimadzu UV-160 A model dijital çift ışınlı UV/VİS spektrofotometresi kullanıldı. Alet 200-400 nm ve 400-1000 nm dalga boylarında çalışmaktadır.

3.2.3. Infrared Spektrofotometresi (FT-IR Spektrofotometre)

Çalışmalarda Mattson 1000 FT-IR Spektrofotometresi kullanılmıştır. Spektrofotometre 4000 ile 400 cm^{-1} dalga sayıları arasında örneklerin spektrumunu verebilmektedir. Spektrumlar Polimer / KBr = 1/200 oranında kantitatif olarak hazırlanan peletler ile alındı.

3.3. DENEY YÖNTEM VE ÇALIŞMALARI

3.3.1. Korozyon Ortamı

Korozyon ortamı olarak monomerlerinde çözünmesini sağlamak amacıyla %10ACN (asetonitril) + %90 H₂O içeren 0,25 M H₂SO₄ seçilmiştir. Monomerlerin bu ortamdaki çözünürlüğü UV-Visible ölçümleri ile test edilip maksimum çözünebildikleri miktarlar kullanılmıştır. (0,001gr/6ml – 0,001M) şekil eklerde verilmiştir.

3.3.2 İnhibitörler

Korozyonun önlenmesinde aşağıdaki ortamlar incelendi:

3.3.2.1) Monomerlerin etkisi (Cz, Ecz, NVCz, In) Monomerler korozyon ortamına maksimum çözündükleri oranda ilave edilerek inhibisyon etkileri incelendi.

3.3.2.2) Monomer karışımları (Cz, Ecz, NVCz'ün In ile) Monomerlerin karışım halinde etkileri test edildi.

3.3.2.3) Polimerin etkisi

Metod 1: NVCz-MMA kopolimerlerinin kaplanması:

NVCz-MMA kopolimerleri ağırlıkça %3 'lük (%70 THF + %30 DCM 20/100 oranda) çözeltisinden daldırma yöntemiyle elektrot yüzeyine kaplandı. Bu elektrotlar daha sonra 0,1 M NaClO₄ içeren ACN ortamında 1,2 V anodik potansiyel uygulanarak oksitlendi ve iletken (yeşil) formları elde edildi. Bu elektrotların korozyon davranışları hem nötral formları (daldırma yöntemiyle elde edilen) hem de oksitlenmiş iletken formları için test edildi.

Metod 2: Elektrokimyasal polimerizasyon ile kaplama;

0,01 M monomer ve 0,1M NaClO₄ içeren ACN çözeltisinde çalışan elektrot yüzeyi 0- 1,4 V aralığında döngülü voltametri (CV) yöntemi ile polimer kaplandı . CV ile homojen bir tabaka oluşumu sağlandıktan sonra yüzeyde kaplanmamış her hangi bir bölge kalmasını önlemek amacıyla 60 saniye süreyle aynı ortamda 1,2 V anodik

potansiyel uygulanarak polimer tabakasının kalınlığı bir miktar daha arttırıldı. Daha sonra bu elektrotların korozyon davranışı test edildi.

Metod 3: Kopolimer kaplama

0,01M monomer 1 (NVCz, Cz, Ecz) ve 0,01M monomer 2 (indol) 0,2M NaClO₄ içeren ACN ortamında 1,2V anodik potansiyel 10 dakika süreyle uygulanarak elektrot yüzeyinde kopolimerlerin oluşması sağlanmaktadır. Kopolimerin karakterizasyonu çözünür olmadıkları için FT-IR ölçümleri ile gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.

Metod 4: Seryum(IV) katalizörlüğünde Oligomer oluşumuyla kaplama

Çelik elektrot kullanılması durumunda monomerlerin oksidasyon potansiyelinde (~1,2V) demir çözüldüğünden homojen bir kaplama elde edilmesi mümkün olmamaktadır. Bu nedenle çözeltide önce oksidasyonu düşük olan oligomerler oluşturularak daha iyi polimerik filmler elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu düşünceyle amonyum serik nitrat , seryum katalizörlüğünde oligomerleri oluşturulup 500mV gerilim altında kaplama gerçekleştirilir. 0,2 M NaClO₄ asetonitril (ACN) çözücünden 10 ml sine 0,01M monomer (Cz) ilave edilerek karışımın rengi koyu yeşil oluncaya kadar seryum ilave edilip 500 mV altında metal üzerinde polimer filmi oluşturulmuştur.

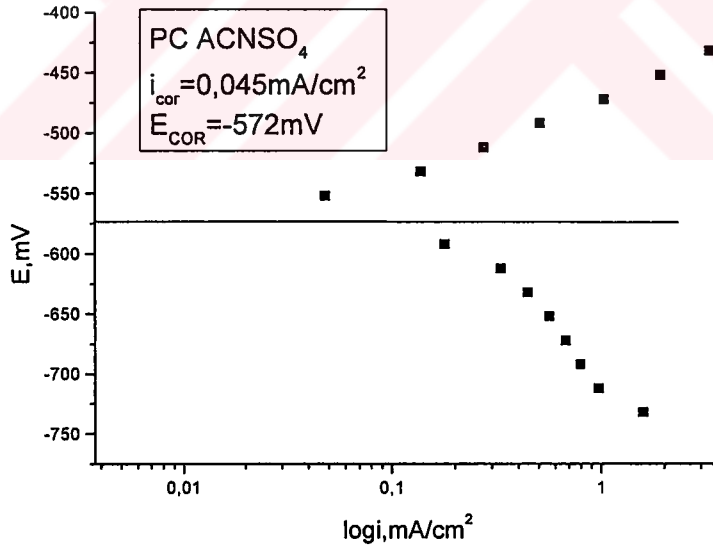
4. DENEY SONUÇLARI

4.1. ÇELİK ALAŞIMLARI

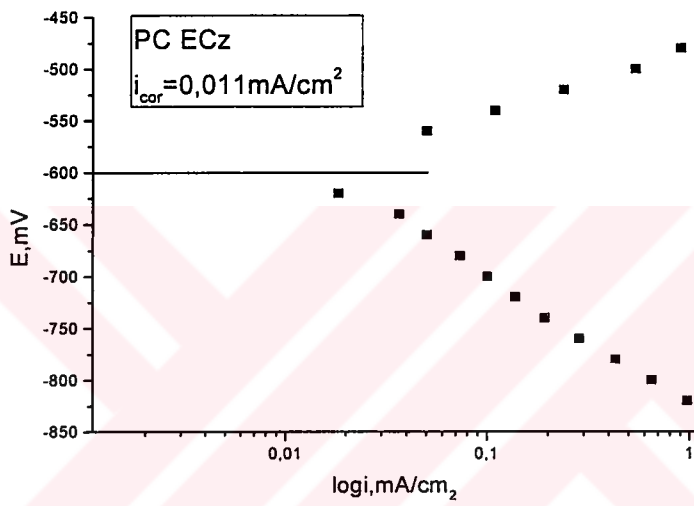
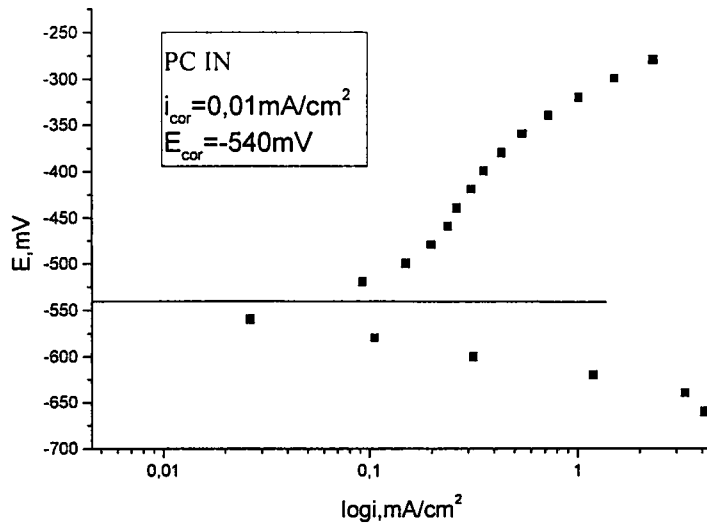
4.1.a) Paslanmaz Çelik (Pc) Metali

4.1.1.Paslanmaz Çelik Çalışan Elektrot İçin Monomerlerin Korozyon Önlemedeki Etkileri

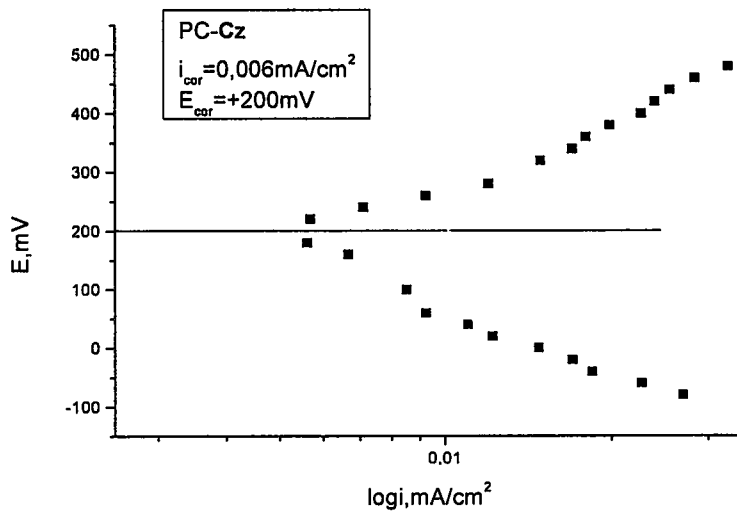
Paslanmaz çelik elektrot için elde edilen polarizasyon eğrileri ve bu eğrilerden elde edilen korozyon değerleri aşağıda verilmiştir.



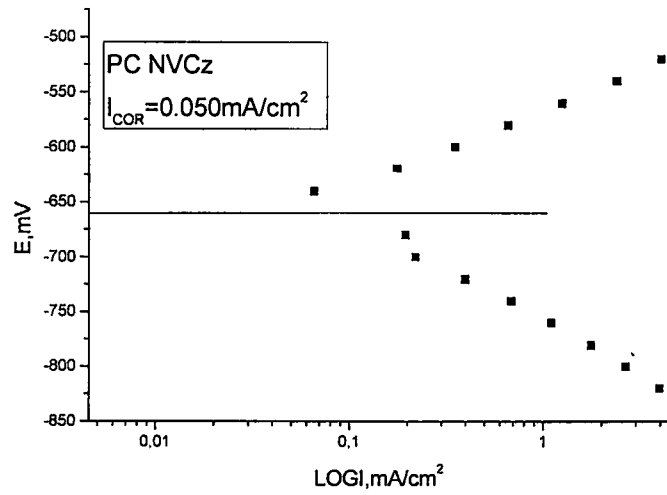
Şekil 4.1.1.a) Paslanmaz çeliğin (PC) korozyon çözeltisindeki polarizasyon eğrileri (PC ACNSO₄; %10 ACN (asetonitril)+%90 H₂O içeren 0.25M H₂SO₄)



Şekil 4.1.1.b) Paslanmaz çelik çalışan elektrot ve korozyon inhibitörü olarak sırasıyla indol ve etilkabazol monomerleri için polarizasyon eğrileri



Şekil 4.1.1.c) Paslanmaz çelik ve korozyon inhibitörü olarak Cz (karbazol)



Şekil 4.1.1.d) Paslanmaz çelik elektrot için NVCz monomeri varlığında elde edilen polarizasyon eğrileri

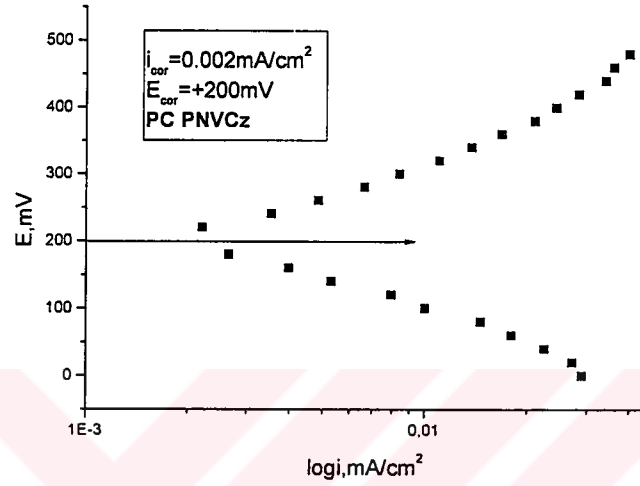
Tablo 4.1.1. PC için 0,25M H₂SO₄ (H₂O'da), 0,25M H₂SO₄ (%10 ACN + %90 H₂O) ve 0,25M H₂SO₄ (ACN) ortamlarında korozyon potansiyelleri, korozyon akımları ve inhibisyon değerleri

Ortam	İNHİBİTÖR	E _{cor} (mV)	İ _{cor} (mA/cm ²)	% inhibisyon
0,25M H ₂ SO ₄ (H ₂ O)	—	-540	0.243	—
0.25MH ₂ SO ₄ (ACN)	—	-210	0.005	—
0.25M H ₂ SO ₄	—	-570	0.045	—
0.25M H ₂ SO ₄	ECZ	-600	0.011	80.6
0.25M H ₂ SO ₄	İNDOL	-540	0.012	53.0
0.25M H ₂ SO ₄	NVCZ	-660	0.050	38.2
0.25M H ₂ SO ₄	Cz	+200	0.006	90.1

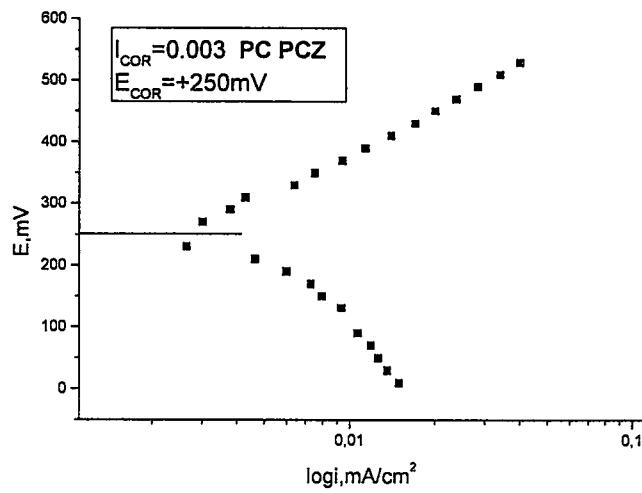
Görüldüğü gibi suyun iletkenliğinin fazla olması nedeniyle su oranı arttıkça daha yüksek korozyon akımları gözlenmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur. Sadece korozyon değerleri arasındaki farkı görebilmek üzere yapılmıştır. Tüm monomerlerin paslanmaz çeliğin korozyonunu önlemede etkili oldukları görülmektedir. Monomerin elektrot yüzeyinde ince film tabakası oluşturarak metalin korozyonunu önlediği düşünülmektedir.

4.1.2. Polimer Kaplı Paslanmaz Çeliğin (PC) Korozyon Davranışı

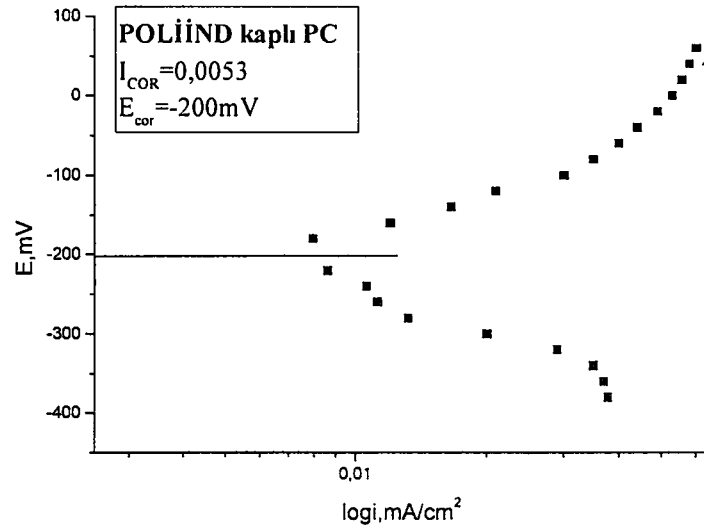
Elektrokimyasal yolla polimer kaplanmış elektrotların polarizasyon eğrileri ve bu eğrilerden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.1.2.a) İletken poliN-vinilkarbazol (PNVCz) kaplı PC elektrot için polarizasyon eğrileri



Şekil 4.1.2.b) İletken Polikarbazol (PCz) kaplı PC elektrot için polarizasyon eğrileri



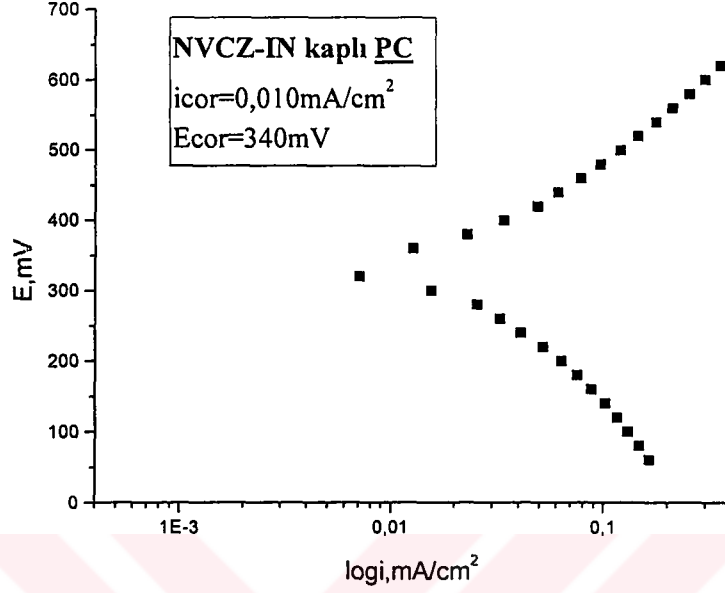
Şekil 4.1.2.c) Poliindol kaplı PC polarizasyon eğrileri

Tablo 4.1.2. Paslanmaz çelik elektrot üzeri ince polimer filmi oluşturulup kaplama yapılmıştır. Tabloda polimer kaplı metalin korozyon davranışlarını çeşitli polimerler için görülmektedir.

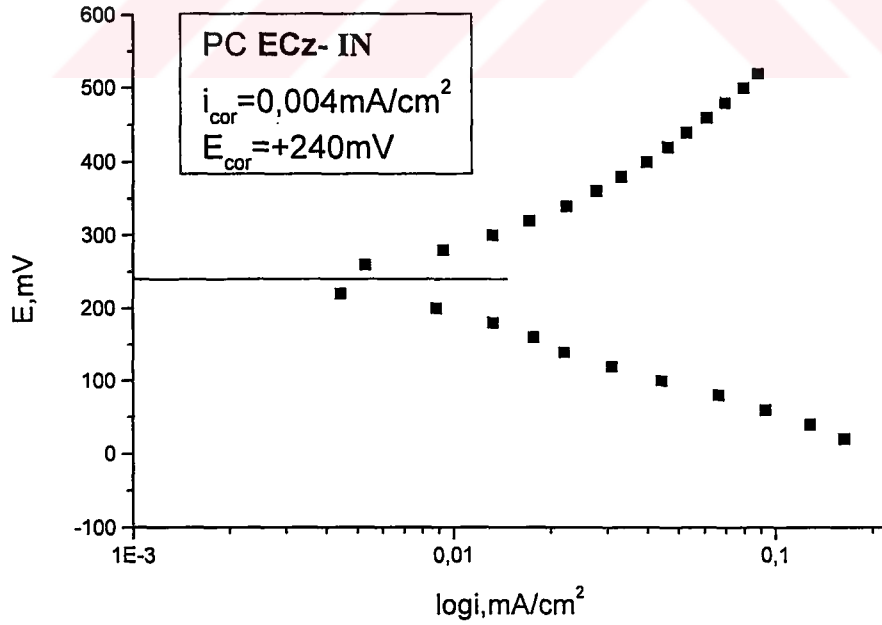
ORTAM	E_{cor} (mV)	I_{cor} mA/cm ²	% inhibisyon
%10ACN + 0,25M H ₂ SO ₄ (A)	-572	0,045	
PC PCZ- polikarbazol kaplı PC+ (A)	+250	0,003	93,3
PC PNVCZ –poli N- vinilkarbazol kaplı PC + (A)	+200	0,002	95,5
PC PİND-Poliindol kaplı PC + (A)	-200	0,005	88,8

Tablo 4.1.2. Görüldüğü gibi paslanmaz çelik için yüzeyde oluşturulan koruyucu polimer filmleri korozyon akımlarını önemli oranda düşürmektedir. Sonuç olarak paslanmaz çelik için iletken polimer filmleri iyi birer inhibitördür.

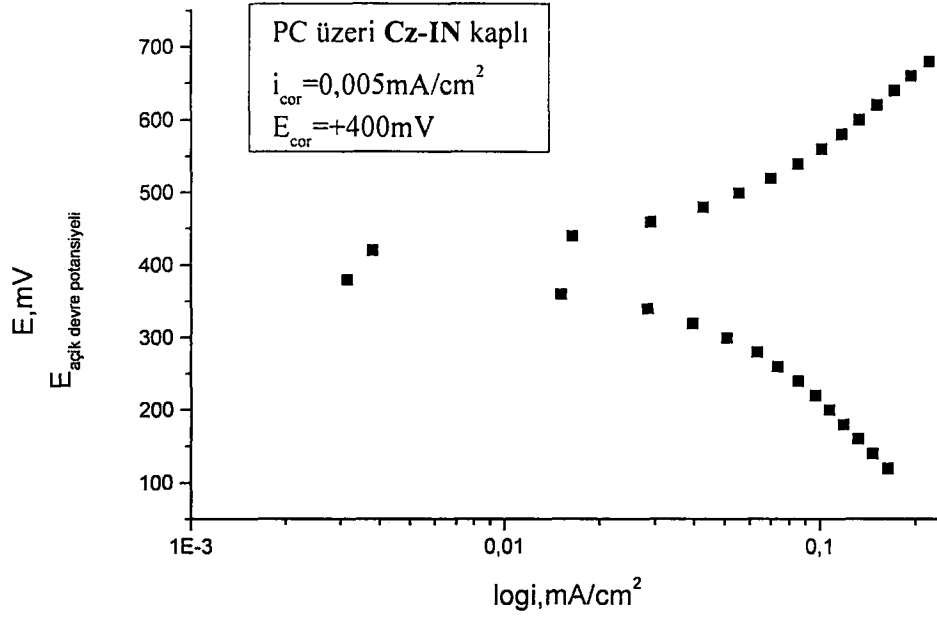
4.1.3. Kopolimer Kaplı Paslanmaz Çelik İçin Monomer Karışımlarının Etkileri



Şekil 4.1.3.a) PC elektrot için indol – NVCZ durumunda elde edilen polarizasyon eğrileri



Şekil 4.1.3.b) PC elektrot için ECz- indol durumunda elde edilen polarizasyon eğrileri



Şekil 4.1.3.c) Cz – indol kopolimeri kaplanmış paslanmaz çelik için korozyon eğrileridir.

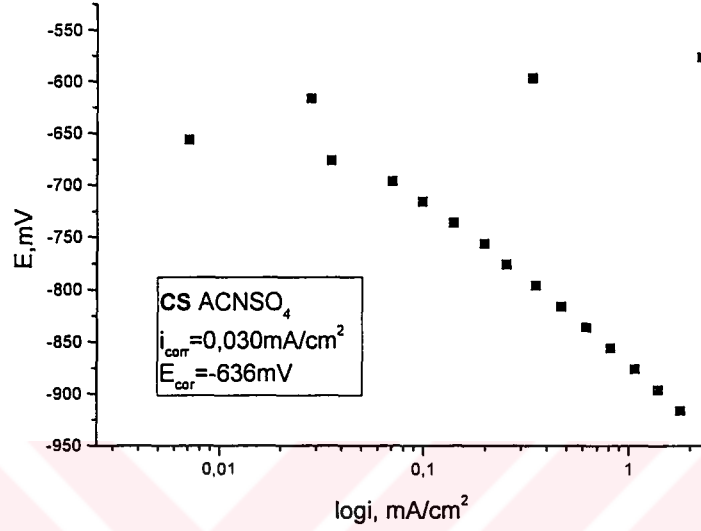
Tablo 4.1.3. Paslanmaz çeliğin kopolimer kaplı formlarının korozyon inhibisyonuna ilişkin değerler verilmiştir.

ORTAM	E_{cor} (mV)	I_{cor} (mA/cm ²)	% inhibisyon
(A) 0,25MH ₂ SO ₄ +%10ACN	-570	0,045	–
A+ NVCz – indol kopolimeri	+340	0,010	77,7
A+ ECz - indol Kopolimeri	+240	0,004	91,1
A+ Cz - indol kopolimeri	+400	0,005	88,8

Yüzeyde oluşturulan PCz ve Cz-IN, NVCz-IN, NVCz-MMA(oksitlenmiş) kopolimerlerin FT-IR spektrumları EK.A' da verilmiştir. Spektrumlarda genel olarak 1093, 631 cm⁻¹ ClO₄⁻ e, 1632, 1452, 1401 cm⁻¹ aromatik C-H ve 759 cm⁻¹ de aromatik C-H düzlem dışı piklerinin gözlenmesi elektrot yüzeyinde iletken filmler oluştuğunu göstermektedir. Cz-IN, NVCz-IN kopolimerleri durumunda ise Cz halkasına ait karakteristik piklere ek olarak (1632, 1452, 1401 ve 759 cm⁻¹) İndol deki pirol halkasına ait olan 1349, 913 ve 836 cm⁻¹ de ilave bandlar gözlenmesi yapıya IN girdiğini göstermektedir. Kullanılan metalin değişmesi oluşan filmin yapısında değişiklik yaratmamaktadır. FT-IR 'de yapıları karakterize edilen bu kopolimerlerin tümü iyi birer korozyon inhibitörü görevi yapmakta olduğu tablodan görülmektedir.

4.1.b) Karbon Çeliği (CS)

4.1.4. Polimer Kaplı Karbon Çeliğin (Cs) Korozyon Davranışı

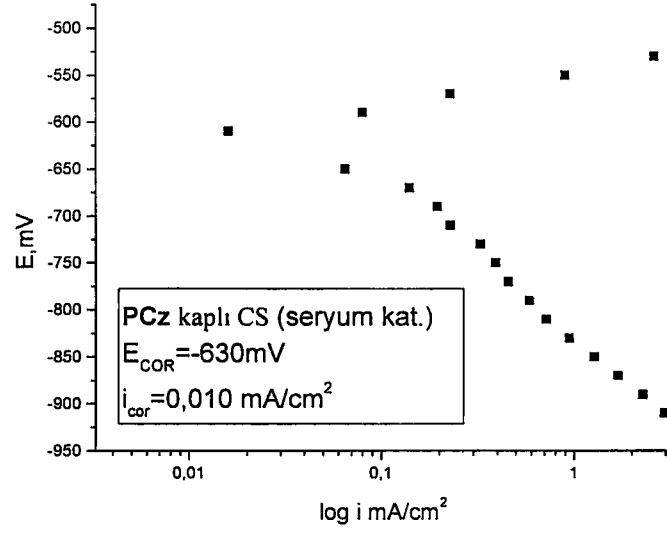


Şekil 4.1.4.a) CS metalinin 0,25 M H₂SO₄ da ki polarizasyon eğrileri

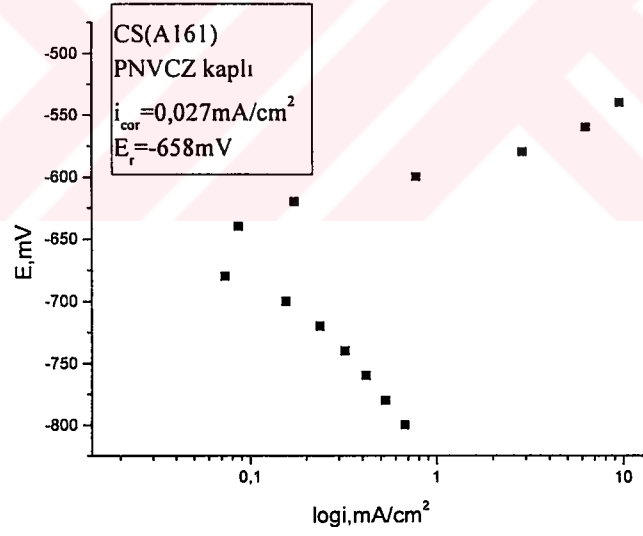
Tablo 4.1.4. Polimer kaplanmamış ve kaplanmış CS metalinin korozyon çözeltisindeki korozyon potansiyelleri, korozyon akımları ve inhibisyon değerleri

ORTAM	E_{cor} (mV)	I_{cor} (mA/cm ²)	% inhibisyon
0,25M H2SO4 (A)	-636	0,030	—
(A) + PCz kaplı CS (SERYUM KAT.)	-630	0,010	66,6
(A) + PNVCz kaplı CS	-658	0,027	10,0

Tablodan PCz kaplı CS metali için korozyon inhibisyonu görülmektedir. Bu da CS metali için PCz kaplamanın korozyonu önlemede iyi bir yöntem olduğunu göstermektedir..

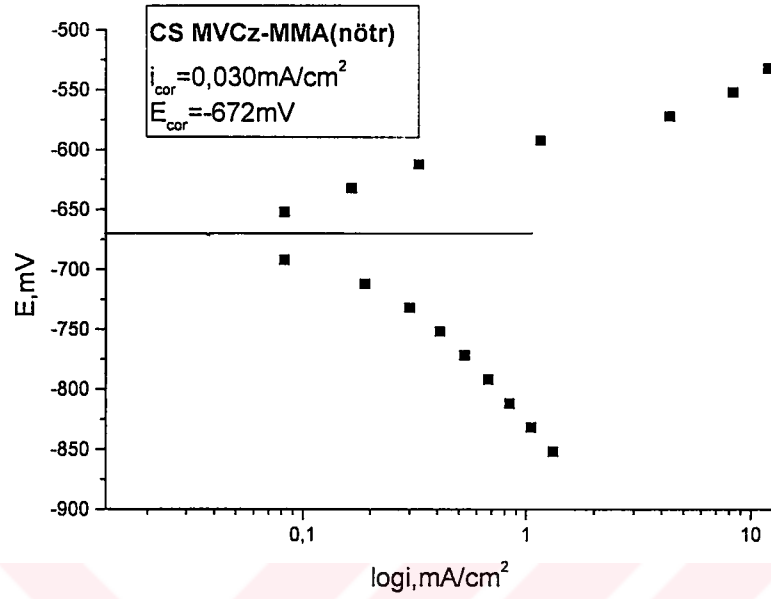


Şekil 4.1.4.b) PCz kaplı CS metalinin 0,25 M H_2SO_4 da ki polarizasyon eğrileri

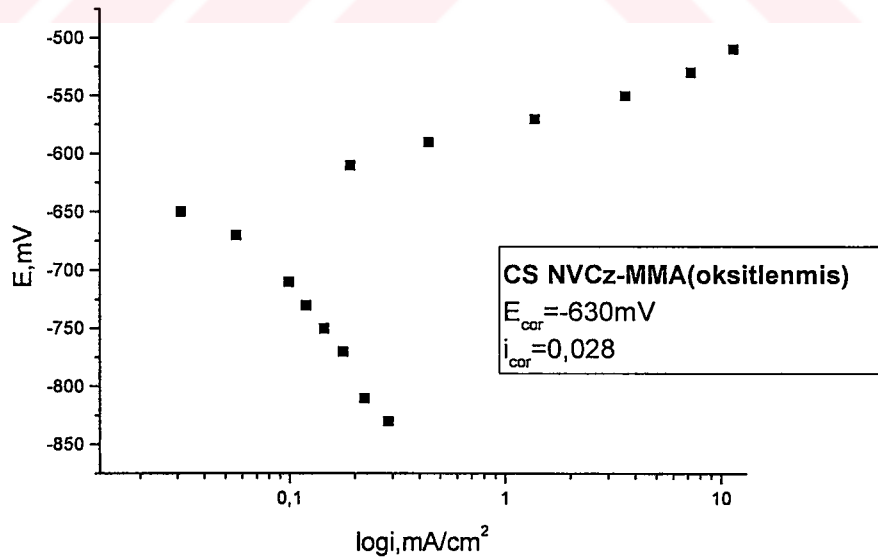


Şekil 4.1.4. c) PNVCz kaplı CS metalinin 0,25 M H_2SO_4 da ki polarizasyon eğrileri

4.1.5. Kopolimer Kaplı Karbon Çeliğin (Cs) Korozyon Davranışı



Şekil 4.1.5.a) NVCz- MMA (nötral) kaplı CS metalinin 0,25 M H_2SO_4 daki polarizasyon eğrileri



Şekil 4.1.5.b) NVCz- MMA (oksitlenmiş) kaplı CS metalinin 0,25 M H_2SO_4 daki polarizasyon eğrileri

Tablo 4.1.5. Kopolimer kaplanmamış ve kaplanmış CS metali için korozyon çözeltisindeki korozyon potansiyelleri, korozyon akımları ve inhibisyon tablosu

ORTAM	E_{cor} (mV)	I_{cor} (mA/cm ²)	% inhibisyon
%10ACN+0,25MH ₂ SO ₄ (A)	-636	0,030	—
(A) + NVCz-MMA kaplı (oksitlenmiş)	-630	0,028	6,6
(A) + NVCz-MMA kaplı (nötral)	-672	0,030	0,0

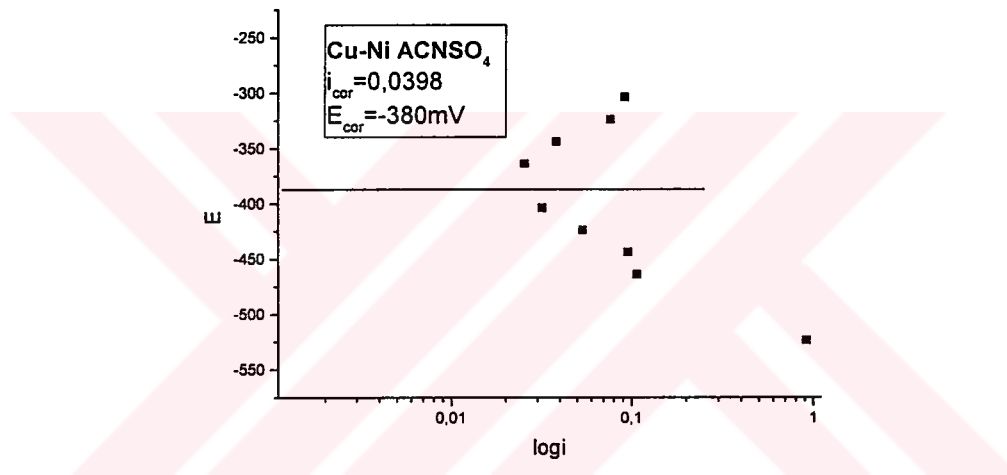
Tabloda çalışılan kopolimerler CS inhibisyonu için inhibitör işlevi açısından etkisiz olduğu görülmektedir. Bu kopolimer kaplamanın korozyon açısından uygun olmadığı tespit edilmiştir.

4.2. BAKIR ALAŞIMLARI

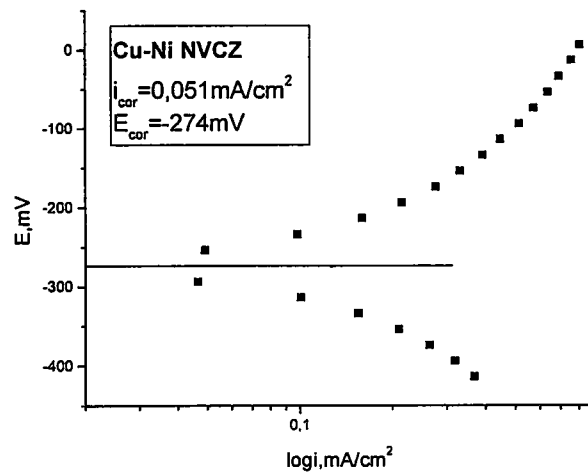
4.2.a) Cu-Ni Metali

4.2.1. Monomer Etkisi

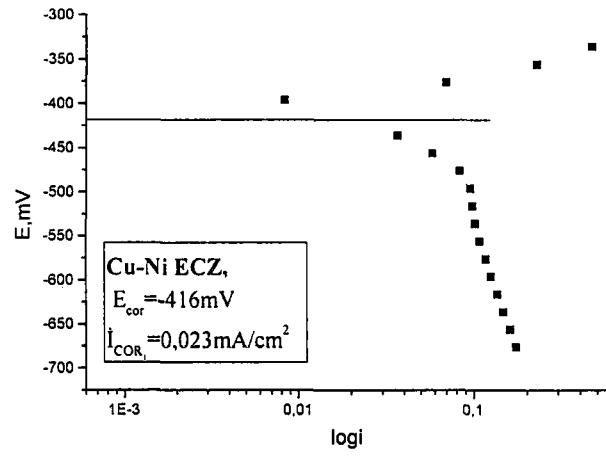
Cu-Ni kuponu için inhibitör içermeyen ve içeren ortamlarda elde edilen polarizasyon eğrileri aşağıda ki şekillerde toplu olarak verilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen korozyon değerleri tablo 4.2.1. de özetlenmiştir.



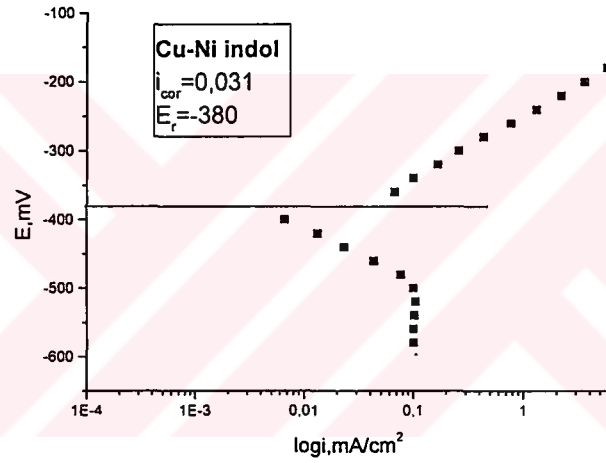
Şekil4.2.1.a) Cu-Ni metalinin inhibitörsüz korozyon çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri



Şekil 4.2.1.b) Cu-Ni metalinin NVCz monomeri varlığında elde edilen polarizasyon eğrileri.



Şekil 4.2.1.c) Cu-Ni metalinin ECZ monomeri varlığında elde edilen polarizasyon eğrileri



Şekil 4.2.1.d) Cu-Ni metalinin indol monomeri varlığında elde edilen polarizasyon eğrileri

Tablo 4.2.1. Cu-Ni kuponu için elde edilen korozyon potansiyel, korozyon akımı ve inhibisyon değerleri

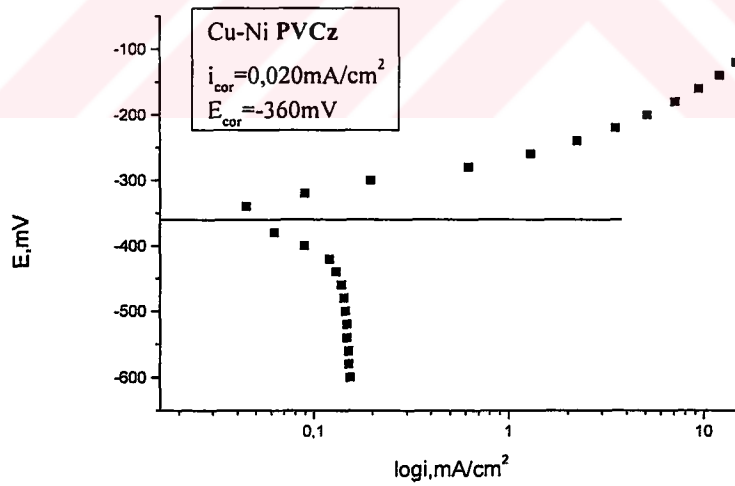
ORTAM	E_{cor} (mV)	i_{cor} (mA/cm ²)	% İnhibisyon
0,25M H ₂ SO ₄	-380	0,039	—
0,25M H ₂ SO ₄ + ECZ	-416	0,023	41,0
0,25M H ₂ SO ₄ + NVCZ	-274	0,051	0,00
0,25M H ₂ SO ₄ + İNDOL	-380	0,031	20,5

Monomer ve komonomer varlığında yapılan çalışmalarda elde edilen inhibisyonun metal – monomer etkileşimi veya çok ince polimerik film oluşumu ile de karşılaştırmak amacıyla inhibisyon etkileri incelenmiştir.

Tablo 4.2.1. den görüldüğü gibi ECz ve indol varlığında korozyon inhibisyonu gözlenirken, NVCz varlığında korozyon potansiyelinde pozitif potansiyele doğru bir kayma olmasına rağmen korozyon akımında azalma olmamıştır. ECz ve NVCz ‘ün yapılarındaki tek fark $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ grupları olduğuna göre alkil gruplarının Cu-Ni metalleri ile yüzeydeki etkileşiminin inhibisyonda etkili olduğu düşünülmektedir. Cz halkasındaki indole göre bir fazla olan benzen halkasının da inhibisyona pozitif etkisi gözlenmektedir.

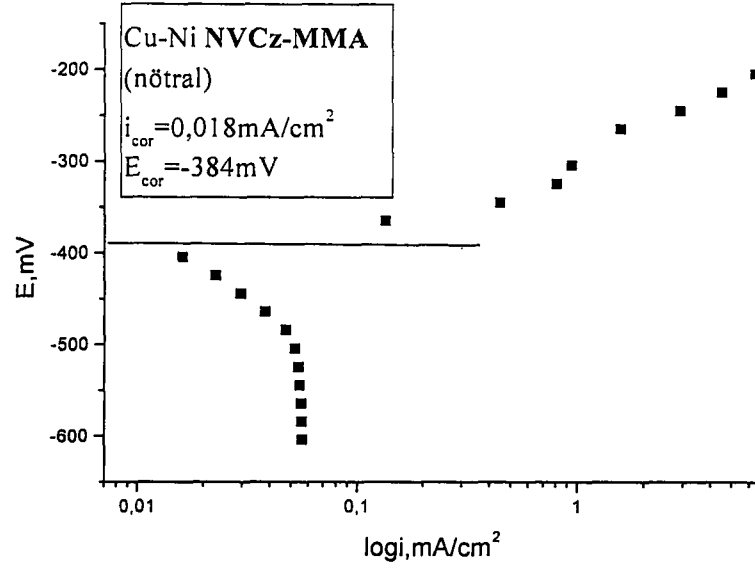
4.2.2. Polimerlerin Etkisi

Cu-Ni metali için polimer kaplanmış durumda elde edilen polarizasyon eğrileri ve bu eğrilerden elde edilen korozyon değerleri aşağıda verilmiştir. (şekil 4.2.2. a ve b, tablo 4.2.2.)

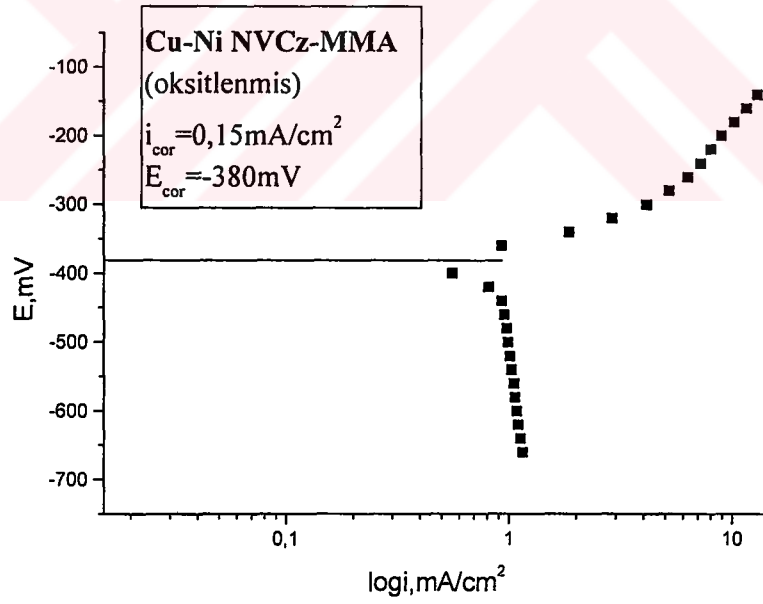


Şekil 4.2.2.a) PVCz kaplı Cu-Ni metali için polarizasyon eğrileridir.

NVCz-MMA kopolimerleri Cu-Ni metali üzerinde kaplanıp korozyon davranışı benzer şekilde incelendi. Bununla ilgili çalışmalar aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.2.2.b) Cu-Ni elektrot NVCZ-MMA (nötral) kaplı halinde elde edilen polarizasyon eğrileri .



Şekil 4.2.2.c) NVCZ - MMA (oksitlenmiş) kaplı Cu-Ni elektrot polarizasyon eğrileri.

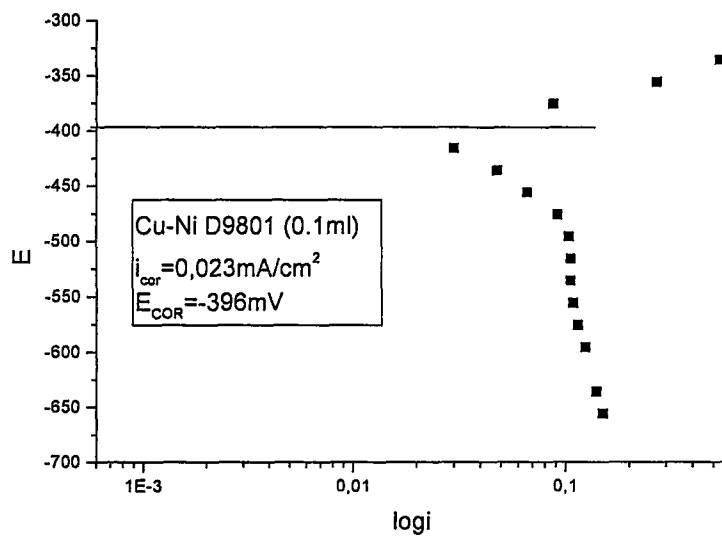
Tablo 4.2.2. Cu-Ni kuponu için korozyon potansiyeli, korozyon akımı ve inhibisyon değerleri

ORTAM	E_{cor} (mV)	i_{cor} (mA/cm ²)	% İnhibisyon
0,25M H ₂ SO ₄	-380	0,039	—
0,25M H ₂ SO ₄ +PVCz	-360	0,020	44,4
0,25M H ₂ SO ₄ +NVCz+ MMA (nötral)	-384	0,018	53,8
0,25M H ₂ SO ₄ + NVCz+ MMA (oksitlenmiş)	-380	0,150	00,0

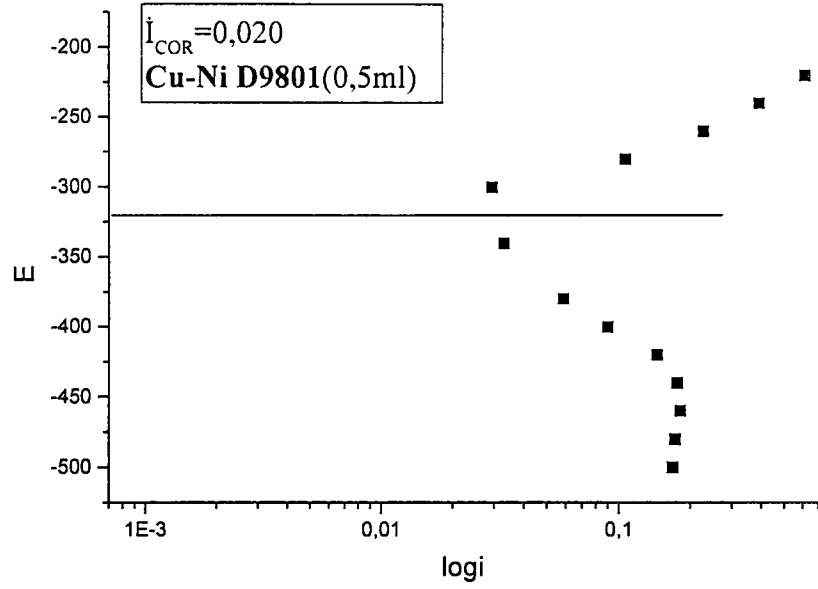
Görüldüğü gibi polimer kaplanarak Cu-Ni korozyonu önemli ölçüde önlenmesi mümkün olmaktadır. Oksitlenmiş formda ise iletken yapının oluşması nedeniyle daha yüksek akımlar çıkması beklenen bir sonuçtur.

4.2.3. Ticari İnhibitörlerin Cu-Ni Üzerindeki Etkinliği

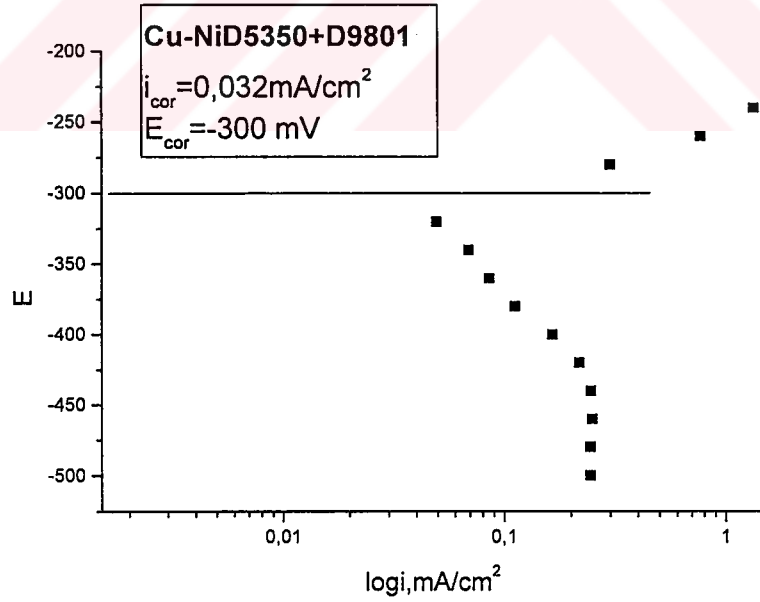
Kullnılan monomer ve polimerlerin inhibisyon etkilerini ticari ürünlerle kıyaslamak amacıyla aynı ortamda bazı ticari inhibitörlerin korozyon davranışı incelenmiştir. Cu-Ni metalinin ticari inhibitörler kullanılması ile elde edilen polarizasyon eğrileri ve bu eğrilerden elde edilen değerler tablo 4.2.3. te verilmiştir.



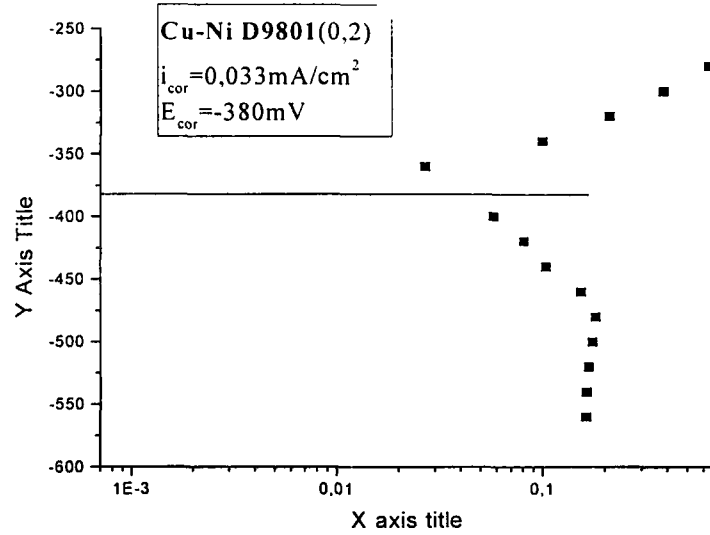
Şekil 4.2.3.a) Cu-Ni kuponun 0,1ml D9801 ticari inhibitör içeren korozyon çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri



Şekil 4.2.3.b) Cu-Ni kuponunun 0,5ml D9801 ticari inhibitör içeren korozyon çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri



Şekil4.2.3.c) Cu-Ni kuponunun 0,5ml D9801+0,5ml D5350 ticari inhibitör içeren korozyon çözeltisinde elde edilen polarizasyon eğrileri



Şekil 4.2.3.d) Cu-Ni kuponunun 0,2ml D9801 ticari inhibitör içeren korozyonçözültisinde elde edilen polarizasyon eğrileri

Tablo 4.2.3. Ticari inhibitörlerin inhibisyon değerleri

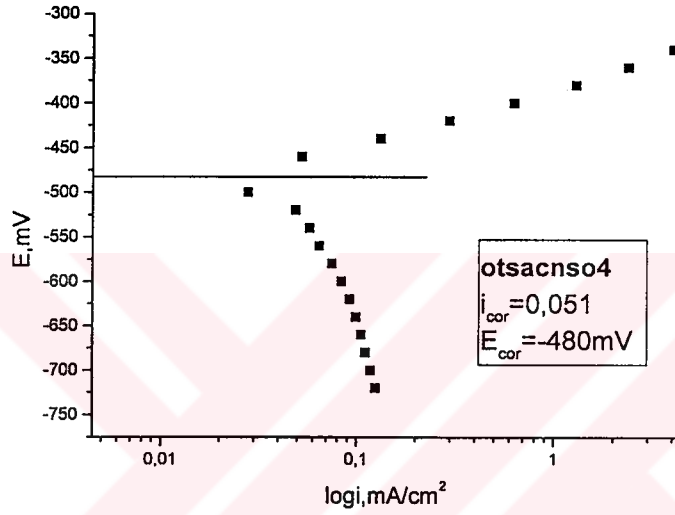
ORTAM	ml	ml	E_{cor} mV	i_{cor} mA/cm ²	% İnhibisyon
0,25MH ₂ SO ₄	D9801	D5350			
0,25MH ₂ SO ₄	-	-	-380	0,039	-
0,25MH ₂ SO ₄	0,1	0,0	-396	0,023	41,1
0,25MH ₂ SO ₄	0,2	0,0	-380	0,033	15,4
0,25MH ₂ SO ₄	0,5	0,0	-320	0,020	48,7
0,25MH ₂ SO ₄	0,5	0,5	-300	0,034	12,8

Tablodan da görüldüğü gibi ticari ürünlerin korozyonu engellemede etkili olmaktadır. İki inhibitörün herhangi bir sinerjetik etkisi olup olmadığını test etmek amacıyla inhibitör karışımının etkisi test edilmiştir. Ancak D5350 inhibitörü amin grubu (AMP, DEHA vb) içerdiğinden bakırla çözünür kompleksler oluşturması nedeniyle inhibisyonda azalma gözlenmiştir. D9801 inhibitörü için 0,2ml durumunda inhibisyonda azalma olması oluşan koruyucu filmin bozulması ve yüzeyin aktif hale gelmesinden kaynaklanmış olabilir. Ancak konsantrasyon daha fazla arttırıldığında inhibisyonda yine artma sağlanabilmektedir.

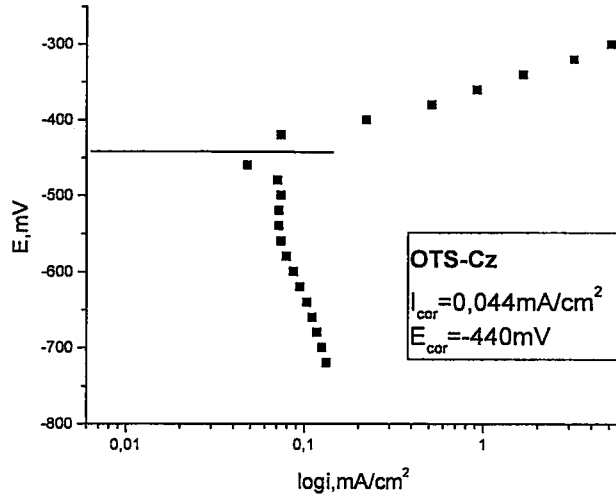
4.3. OTS-70 (A321) METALİ

4.3.1. OTS Metalı İçin Monomer Etkisi

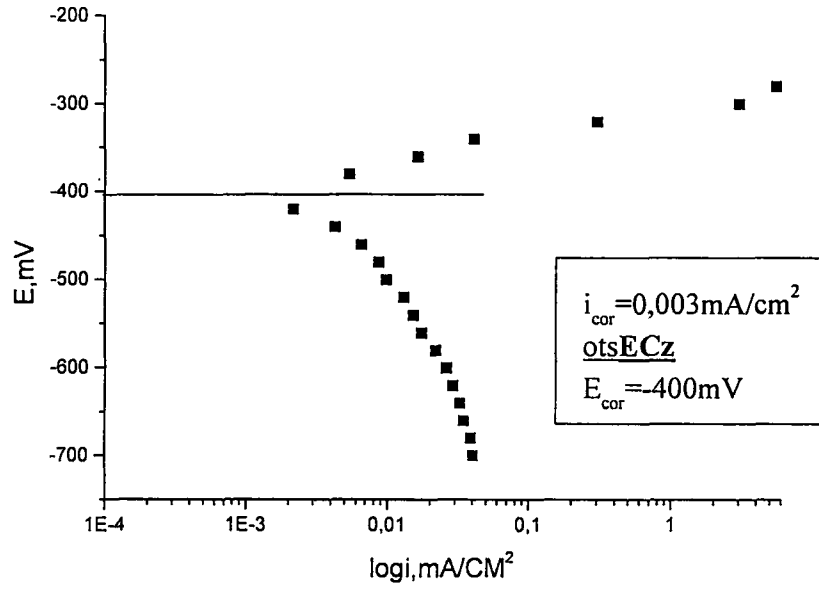
OTS-70 – A321 metali için monomer içeren ve içermeyen ortamlarda elde edilen polarizasyon eğrileri ve bu eğrilerden elde edilen değerler aşağıda verilmiştir. (Şekil 4.3.1.a,b,c,d ve tablo 4.3.1.)



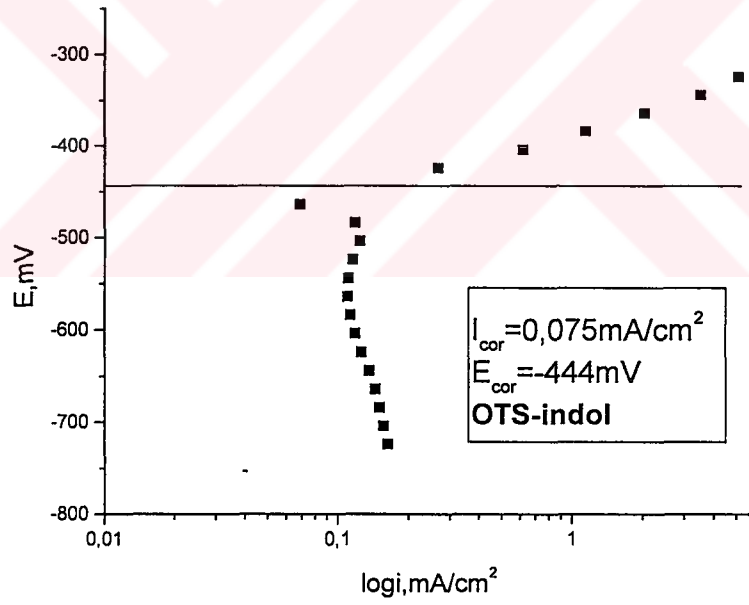
Şekil 4.3.1.a) OTS-70 (A321) metali için monomer içermeyen ortamda polarizasyon eğrileri



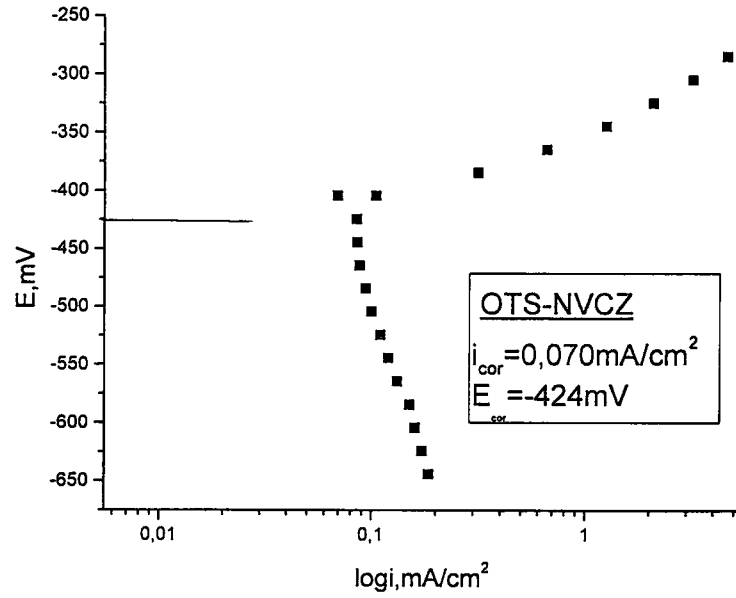
Şekil 4.3.1.b) OTS-70 – A321 metali Cz varlığında polarizasyon eğrileridir



Şekil 4.3.1.c) OTS-70 (A321) metali için ECz varlığında polarizasyon eğrileri



Şekil 4.3.1.d) OTS-70 – A321 metali için indol varlığında polarizasyon eğrileri

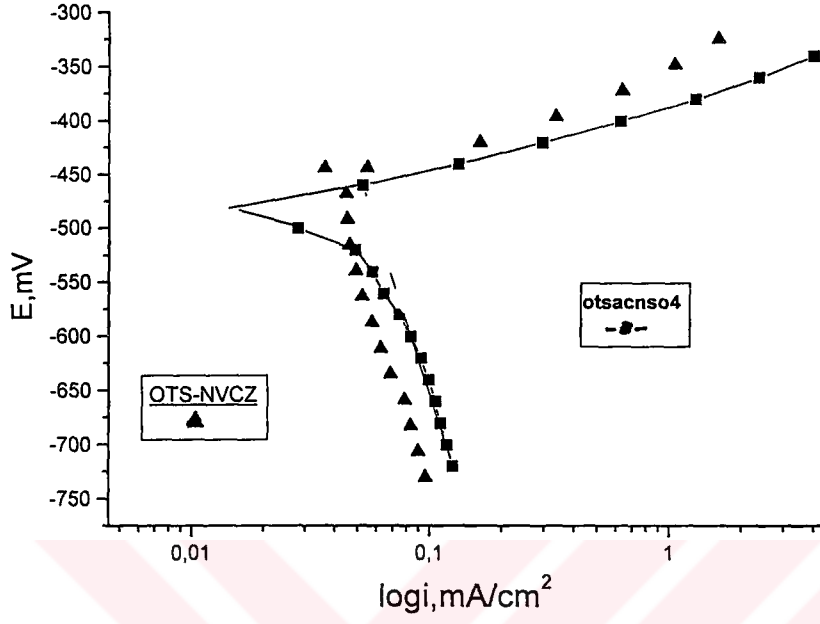


Şekil 4.3.1.e) OTS-70 – A321 metali için NVCz varlığında polarizasyon eğrileri

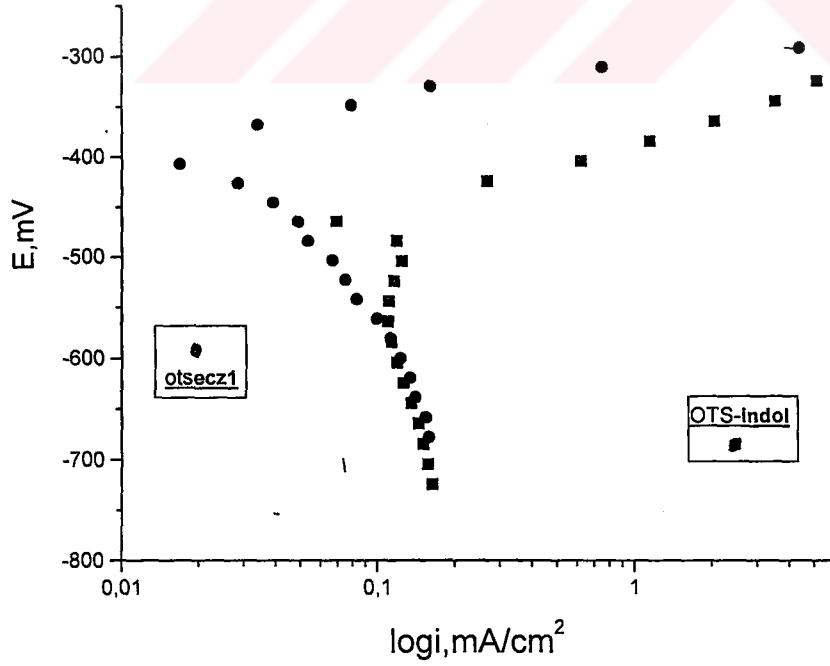
Tablo4.3.1. OTS metali için elde edilen korozyon değerleri.

ORTAM	E _{cor} mV	İ _{cor} mA/cm ²	% inhibisyon
0,25M H ₂ SO ₄	-480	0,051	—
0,25M H ₂ SO ₄ + CZ	-440	0,044	14,0
0,25M H ₂ SO ₄ + ECZ	-400	0,003	94,2
0,25M H ₂ SO ₄ + İNDOL	-444	0,075	0,0
0,25M H ₂ SO ₄ + NVCZ	-424	0,070	0,0

OTS metali için etilkarbazol (ECz) ve Cz monomerleri korozyonu önlemede etkili görünürken NVCz ve indol monomerlerinin ortamda çözüldükleri ölçüde önemli bir inhibisyon etkisi gözlenmemiştir. ECz durumunda H yerine gelen alkil gurupları da korozyonu önlemede, daha etkili görünmektedir.



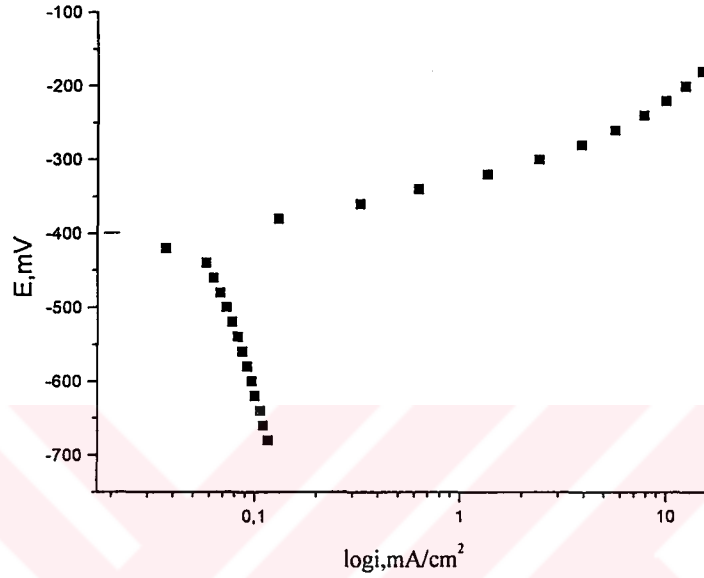
Şekil 4.2.1.f) OTS metali NVCz için kıyaslama



Şekil 4.3.1.g) OTS metali ECz ve indol varlığında inhibisyonu

4.3.2. Polimer Kaplı OTS- Metalinin Korozyon Davranışı:

A321 OTS-70 kuponu için ve PNVCz kaplı ortamlarda elde edilen polarizasyon eğrileri tablo aşağıda verilmiştir.



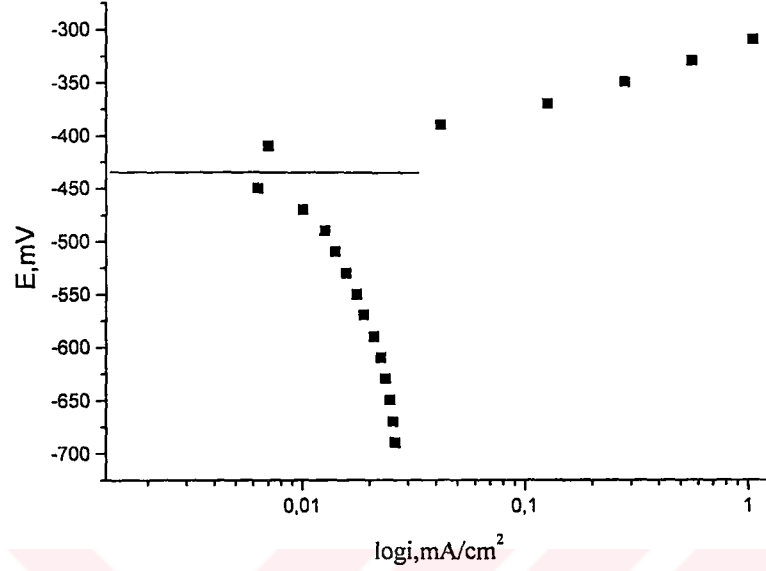
Şekil 4.3.2. Nötral Polivinil karbazol (PVCz) kaplı A321 – OTS-70 metali için polarizasyon eğrileri

Tablo 4.3.2. Homopolimer kaplı A321 – OTS-70 metali korozyon akımları, korozyon potansiyelleri ve inhibisyon değerleri

ORTAM	E_{cor} (mV)	i_{cor} (mA/cm^2)	% inhibisyon
0,25M H_2SO_4	-480	0,051	–
0,25M H_2SO_4 + Nötral PVCz kaplı	-400	0,049	4,0

Nötral polivinilkarbazol (PNVCz) kaplı OTS – metali için düşük bir inhibisyon gözlenmiştir. Bu sonuç yüzeyde oluşan polimerik filmin homojen ve düzgün olmamasından kaynaklanmış olabilir. Inhibisyon düşük olması nedeniyle bu konuda daha detaylı çalışılmamıştır.

4.3.3.Kopolimer Etkisi



Şekil 4.3.3. NVCz-MMA kopolimeri kaplı (nötral) A321 OTS-70 metali için polarizasyon eğrileri

A321 METAL %20 NVCZ + %80 MMA içeren kopolimer ile kaplandıktan sonra korozyon çözeltisinde nötral ve oksitlenmiş halleri için korozyon davranışı incelenmiş ve sonuçlar aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4.3.3. Kopolimer kaplı OTS metali korozyon akımları, korozyon potansiyelleri ve inhibison değerleri

ORTAM	E _{cor} (mV)	İ _{cor} (mA/cm ²)	% inhibisyon
0,25M H ₂ SO ₄	-480	0,051	—
0,25M H ₂ SO ₄ + NVCz-MMA kaplı (nötral)	-430	0,009	82,4

OTS metali için NVCz + MMA içeren kopolimerin korozyon inhibisyonu gözlenmiştir. Kopolimer ve homopolimer kaplı OTS metalinin korozyonu önemli ölçüde engellenmektedir.

4.4. DÖNGÜLÜ VOLTAMETRİ

Polimer kaplama sırasında elde edilen döngülü voltamogramlar.şekil Ek1.1, 2, 3, 4 te sunulmuştur.

PC için elde edilen CV demirin çözünmesi nedeniyle platin (Pt) elektrot yüzeyinde elde edilene göre farklı olmaktadır. Ancak tarama sayısı ile Pt de olduğu gibi akımlarda artma ların olması polimer filminin oluşumunu göstermektedir. (Şekil Ek1.1.,1.2.)

CV sırasında Pt elektrot ve PC elektrot için akım değerleri hesaplandığında Pt elektrot için bu değerlerin daha yüksek olduğu gözlenmektedir. PC elektrodun anodik olarak polarize edildiğinde çözüneceğinden daha yüksek akımlar göstermesi beklenir. Bu da paslanmaz çelik yüzeyinde koruyucu bir polimer filmi oluşmasıyla ilgilidir.

PVCz 'nin PC için korozyon inhibisyonuna bakıldığında (Tablo Ek 6) çok iyi bir inhibisyon sağladığı görülmektedir.

Bu sonuçlar, CV sonuçlarından da korozyon ölçümlerinde kalitatif olarak yararlanabileceğimizi göstermektedir.

Benzer sonuçlar indol kaplanması sırasında gözlenmiştir. (Şekil Ek1.3.,1.4.)

5. GENEL DEĞERLENDİRME

Metaller için inhibitörler ve inhibitörlerin ayrı metallerdeki etkilerine bakılırsa aşağıdaki sonuçlar özetlenebilir:

- PC için en yüksek inhibisyon Cz (%90) ve ECz (%80) gözlenmiştir.
- Elektrokimyasal olarak polimer kaplandığında ise PVCz kaplı elektrodun inhibisyonu en yüksek olmaktadır. (%95,5 , PCz %93,3 , PCIn % 88,8)
- Kopolimer durumunda en iyi inhibisyon ECZ-İndol için gözlenmiştir (% 91,1).
- PC için tüm inhibisyonlar içinde polimer kaplama en yüksek değere sahiptir.
- Karbon çeliği(CS) polimer kaplandığında PCZ kaplı çeliğin %66,6 oranında korozyonu önlenabilmektedir. CS çeliği PC'ye daha aktif bir metal olduğundan; inhibisyon yüzdesi de daha düşük olmaktadır.
- Karbon çeliği kimyasal olarak NVCZ-MMA kopolimer filmi ile kaplandığında ise çok düşük bir inhibisyon gözlenmiştir(%6). Buna göre yüzeyde homojen bir film oluşmadığını, elektrokimyasal kaplamanın daha avantajlı olduğunu söyleyebiliriz.
- Cu-Ni metali için inhibisyonda en etkili monomer In olarak bulunmuştur.
- Cu-Ni metali için yine yüzeyde kimyasal olarak iyi bir polimerik film oluşturulamadığından elektrokimyasal olarak kaplanan PVCZ filmi iyi bir inhibisyon sağlamıştır. Nötral haldeki NVCZ-MMA kopolimer filmi yalıtkan olduğu için yarattığı dirençten dolayı daha düşük korozyon akımları elde edilmesi ve inhibisyonun artması beklenen bir sonuçtur.
- Cu-Ni alaşımı için test edilen ticari inhibitörler için en yüksek inhibisyon %48,7 olarak bulunmuştur. Bu da polimer kaplanmasıyla yaklaşık aynı derecede

inhibisyon etkisine sahiptir(Maliyet hesabı yapılırsa kaplama yapabilmek üzere ortalama 1lt'ye yaklaşık ~5 milyon TL'lik (~5 milyonTL / lt) monomer kullanmak gerekmektedir). Ticari inhibitörün aynı miktardaki inhibisyonu için ise maliyet 1lt için ~3,6 milyon TL'dir (~3,6 milyonTL / lt).

- OTS metali için en yüksek yüzde inhibisyon sağlayan monomer ECz'dir (%94,2).
- OTS metali için nötral PVCz filmi için çok düşük bir inhibisyon gözlenirken, kopolimer filmi %82,4 oranında iyi bir inhibisyon sağlayabilmektedir. Bunun nedeni yüzeydeki film kalitesiyle ve kopolimerin yapısındaki MMA ile ilgili olabilir.
- Genel olarak özetlenecek olursa metalin yapısına bağlı olarak değişik monomerler etkili olabilmektedir(PC için Cz, Cni için In, OTS metal için ECz).
- Kopolimerler tek başına monomerlere göre daha etkili olabilmektedir.
- Oksidasyon potansiyeli yüksek olan monomerlerin oligomerlerinin elde edilmesi ve bunların oksitlenmesiyle karbon çelik yüzeyinde daha önce eldesi mümkün olmayan polimerik filmler elde edilebilmiştir.
- Elektrokimyasal polimer kaplanması yüzeyde daha iyi filmler oluşturabildiğinden daha iyi inhibisyonlar sağlayabilmektedir. Kimyasal olarak(daldırma ya da spin) yüzeyde iyi bir film oluşturulması için daha detaylı çalışmalar gereklidir.
- VCz genel olarak PC ve Cu-Ni hariç düşük inhibisyon göstermektedir.Bunun nedeni VCz'ün diğer metallerle çözünen bileşik vermesi ve / veya vinil grubunun sterik etkisi olabilir.
- PC üzerinde ECz' de inhibisyon değeri %80.6' dır($E_{cor}=-600$ mV). OTS içinde benzer durum söz konusudur.(Tablo 5.2.)

Tablo 5 1. Cz monomerinin çalışılan metaller üzerinde ki inhibisyon etkisinin kıyası

ORTAM	METAL	E_{cor} (mV)	I_{cor} (mA/cm ²)	% İnhibisyon
0.25 M H ₂ SO ₄ (A)+Cz	PC	+200	0,006	90,1
(A) + Cz	CS	–	–	–
(A) + Cz	Cu-Ni	–	–	–
(A) + Cz	OTS-70	-440	0,044	14,0

Tablo 5 2. ECz monomerinin çalışılan metaller üzerinde ki inhibisyon etkisinin kıyası

ORTAM	METAL	E_{cor} (mV)	I_{cor} (mA/cm ²)	% İnhibisyon
0.25 M H ₂ SO ₄ (A)+ECz	PC	-600	0,011	80,6
(A) + Ecz	CS	-	-	-
(A) + ECz	Cu-Ni	-460	0,023	41,0
(A) + ECz	OTS-70	-400	0,003	94,2

Tablo 5 3. NVCz monomerinin çalışılan metaller üzerinde ki inhibisyon etkisinin kıyası

ORTAM	METAL	E_{cor} (mV)	I_{cor} (mA/cm ²)	% İnhibisyon
0.25 M H ₂ SO ₄ (A)+NVCz	PC	-660	0,050	38,2
(A) + NVCz	CS	–	–	–
(A) + NVCz	Cu-Ni	-274	0,051	0,0
(A) + NVCz	OTS-70	-424	0,070	0,0

Tablo 5 4 İndol ve Cz türevlerinin karışımlarının çalışılan metaller üzerinde ki inhibisyon etkisinin kıyası

ORTAM	METAL	E_{cor} (mV)	I_{cor} (mA/cm ²)	% İnhibisyon
0.25 M H ₂ SO ₄ (A)+İndol	PC	-540	0,012	53,0
(A) + İndol	Cu-Ni	-380	0,031	20,5
(A) + İndol	OTS-70	-444	0,075	0,0
(A) + İndol+Cz	PC	+400	0,005	88,8
(A) + İndol+ECz	PC	+240	0,004	91,1
(A) + İndol+NVCz	PC	+340	0,010	77,7

PC' üzerinde -540 mV' da %53 inhibisyon gösteren indol (0,25M H₂SO₄ içinde), ECz eklenmesi durumunda (Tablo 5.4) potansiyel +240 mV' a kayarken, verim %91.1' e kadar çıkmaktadır. Yaklaşık %40' lık bir inhibisyon artışı kopolimer oluşumunu göstermektedir. (Benzer bulgular Pt üzerinde yapılan grup içindeki çalışmalarda da gözlenmiştir.)

Tablo 5 5. Polimer kaplanarak çalışılan metaller üzerindeki inhibisyon etkisinin kıyası

ORTAM	Polimer kaplı METAL	E_{cor} (mV)	I_{cor} (mA/cm ²)	% İnhibisyon
0.25 M H ₂ SO ₄ (A)	PC-PCz	+250	0,003	93,3
(A)	CS-PCz	-630	0,010	66,6
(A)	PC -Pindol	-200	0,005	88,8

İndol, %0,0 (-444mV) inhibisyon (Tablo 5.4) gösterirken, In + ECz %94.2 inhibisyon (E_{cor} = -400mV) göstermektedir. Tablo 5 4' de In ile olan kopolimerlerin tümünde (PC üzerinde) % inhibisyon değerleri yüksek ve E_{cor} değerleri pozitifdir. Bu da kopolimerizasyonun homopolimer oluşumuna göre daha avantajlı bir kaplama sağladığını göstermektedir.

Tablo 5.6. PNVCz kaplanarak çalışılan metaller üzerinde ki inhibisyon etkisinin kıyası

ORTAM	PNVCz kaplı METAL	E _{cor} (mV)	I _{cor} (mA/cm ²)	% İnhibisyon
0.25 M H ₂ SO ₄ (A)	PC-PNVCz	+200	0,002	95,5
(A)	CS-PNVCz	-658	0,027	10,0
(A)	Cu-Ni -PNVCz	-360	0,020	44,4
(A)	OTS-70 -PNVCz	-400	0,049	04,0

Tablo 5 7. NVCz- MMA kaplanmış metaller üzerinde ki inhibisyon etkisinin kıyası

ORTAM	Kaplı METAL	E _{cor} (mV)	I _{cor} (mA/cm ²)	% İnhibisyon
0.25 M H ₂ SO ₄ (A)+NVCz- MMA (oksitlenmiş)	CS	-630	0,028	06,8
(A) + NVCz-MMA (nötral)	CS	-672	0,030	00,0
(A) + NVCz -MMA (nötral)	OTS-70	-430	0,009	82,4
(A) + NVCz -MMA (nötral)	Cu-Ni	-384	0,018	53,8
(A) + NVCz -MMA (oksitlenmiş)	Cu-Ni	-380	0,150	00,0

Sonuç olarak bu çalışmada çözeltideki monomer ve komonomerlerin değişik metaller üzerindeki korozyon önleme (inhibisyon) etkilerinin araştırılması ki bu aynı zamanda ince film oluşumu veya metal monomer arasında oluşan bir bileşik nedeniyle gerçekleşmektedir. Aynı monomer ve komonomerlerle önceden değişik koşullarda gerçekleştirilen polimerik, kopolimerik ve komonomerik kaplamanın monomer varlığında (bu durumda konsantrasyon yüksek düzeydedir) elde edilen inhibisyona (ince film polimerik ve kopolimerik oluşumu yoluyla) bir karşılaştırmasına olanak tanımıştır.

REFERANSLAR

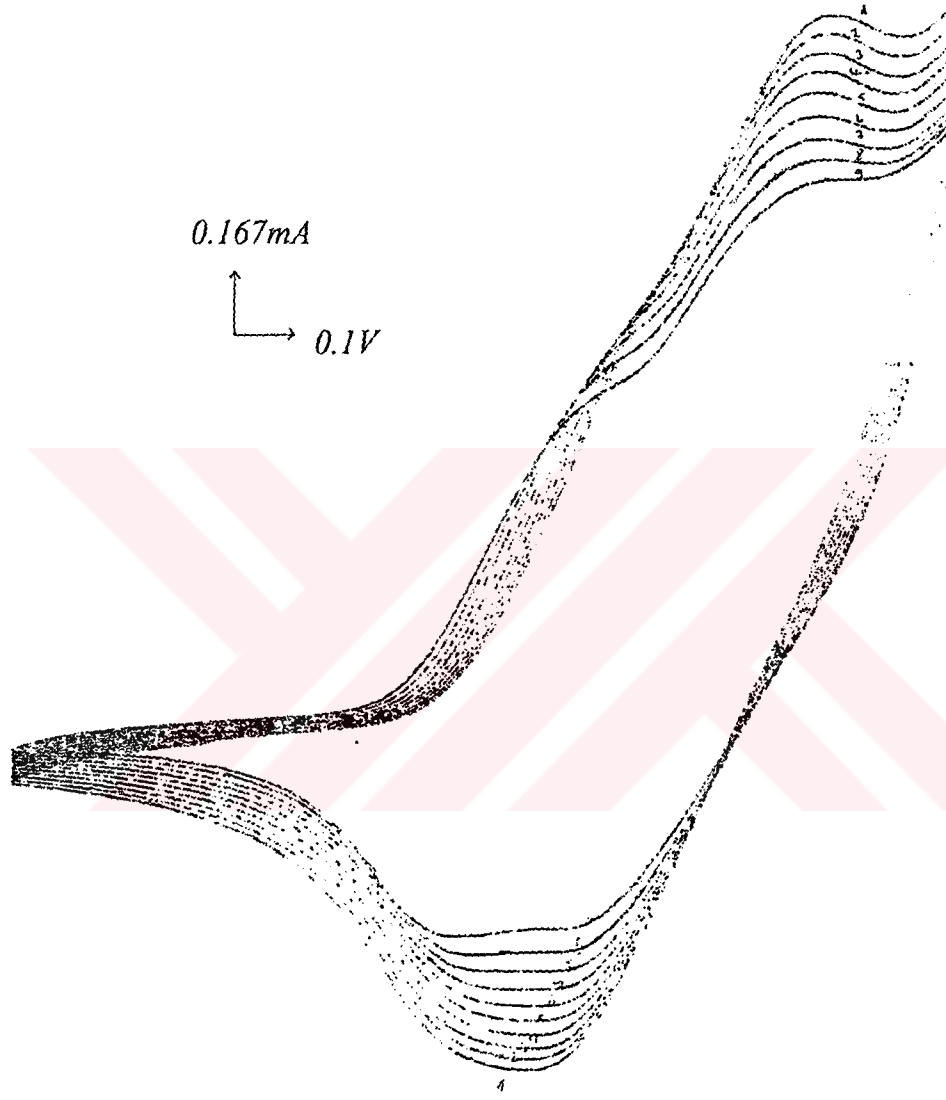
- [1] **R.M. Hudson ve C.J.Warning**, Metal Finish. 64:63 (1966).
- [2] **R.M. Hudson ve C.J. Warning**, Corros. Sci. 10:121 (1970).
- [3] **C. C. Nathan**, Corrosion 9:199 (1953).
- [4] **A.G.Macdiarmid**, Short Course on Conductive Polimers, SUNY, New Paltz, NY, 1985
- [5] **D. W. DeBerry**, J. Electrochem. Soc. 132: 1022 (1985).
- [6] **Robbins, J.**, Ions in solution (2), Oxford University Press. (1972)
- [7] **R. Baskai, A. H. Schroeder, ve D. C. Young**, J. Appl. Polym. Sci. 42:2435 (1991).
- [8] **Z. Szklarska-Smialowska ve M. Kaminski**, Corros. Sci.13:1 (1973).
- [9] **J. Vosta , J. Eliasek, ve P. Knizek**, Corrosion 32:183 (1976).
- [10] **Uhling, H.H.**, Corrosion and corrosion Contral John Wiley, New York, 1985
- [11] **G. Troch-Nagels, R. Winand, A. Weymeersch, ve L. Renard**, J. Appl. Electrochem. 22:756 (1992).
- [12] **I. Sekine, K. Kohara, T. Sugiyama, ve M. Yuasa**, J. Electrochem. Soc. 139:3090 (1992).
- [13] **Türkdemir, M.H.**, Korozyon, Şubat 1989
- [14] **S. Ren ve D. Barkey**, J. Electrochem. Soc. 139:1021 (1992).
- [15] **Erbil M.**, 1. Korozyon Simp., Ankara, 1988

- [16] 'An Electrochemical Study of N-Vinyl Carbazole Methyl-Methacrylate Copolymer Electrode' **F.C.CEBECİ, E. SEZER & A.S. SARAÇ** 23. Australasian Polymer Symposium Nov. 28-Dec 2 1999 Australia.

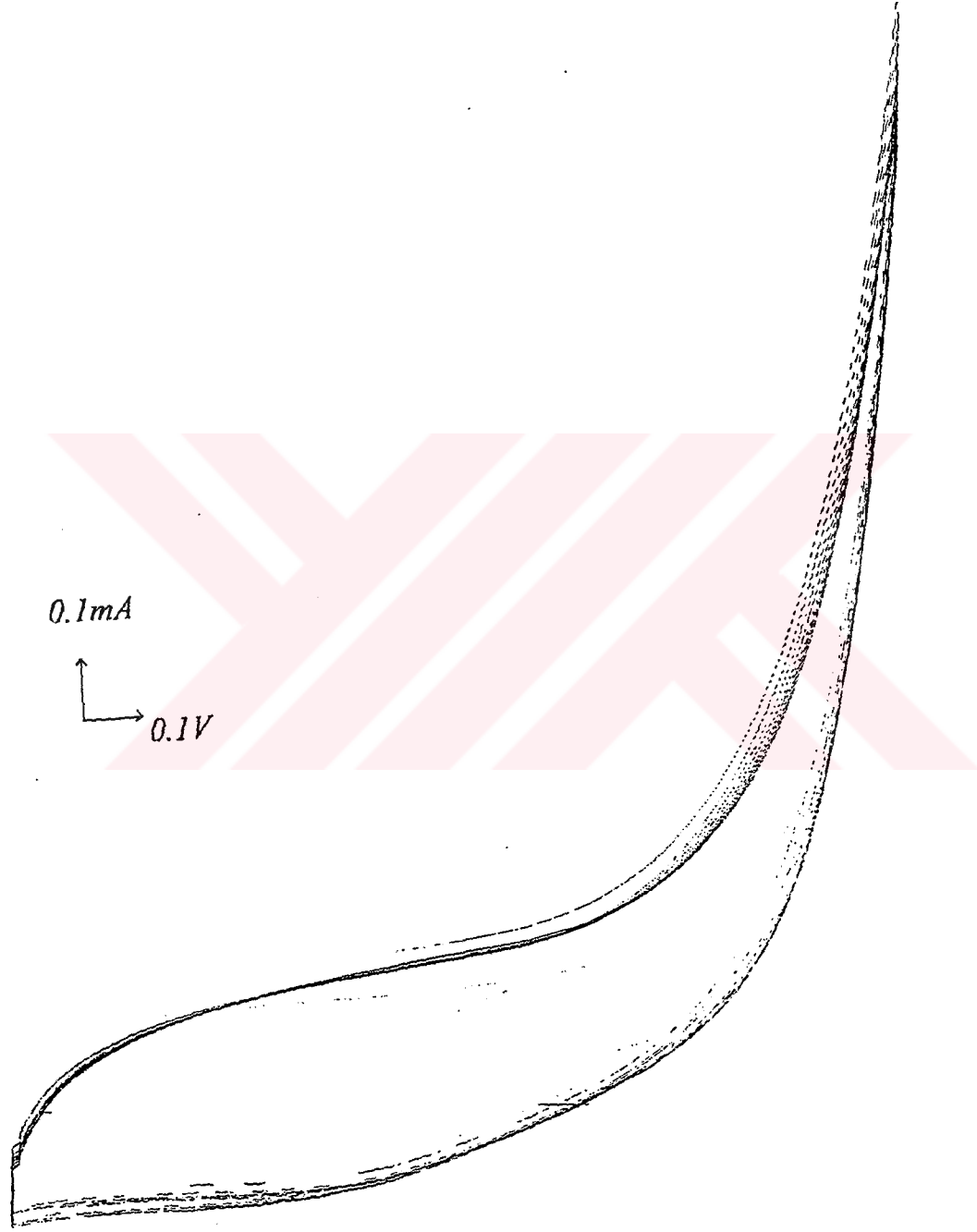




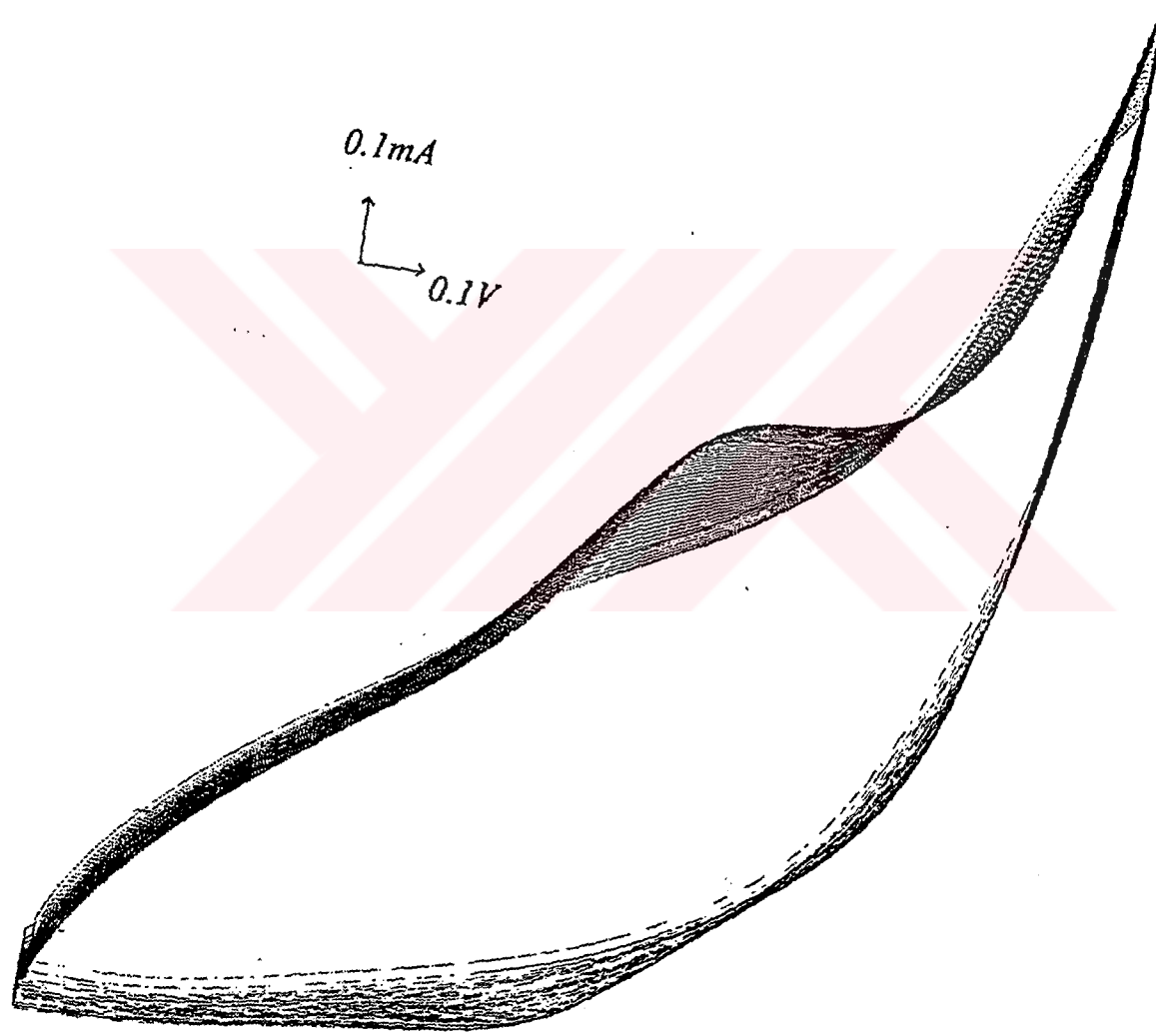
Şekil Ek1.1. 0,005 M NVCz için 0,1 M NaClO₄ içeren ACN ortamda PC elektrot ile elde edilen döngülü voltammogram. T arama hızı 100 mV/sn., aralık (0,0- 1,4V)



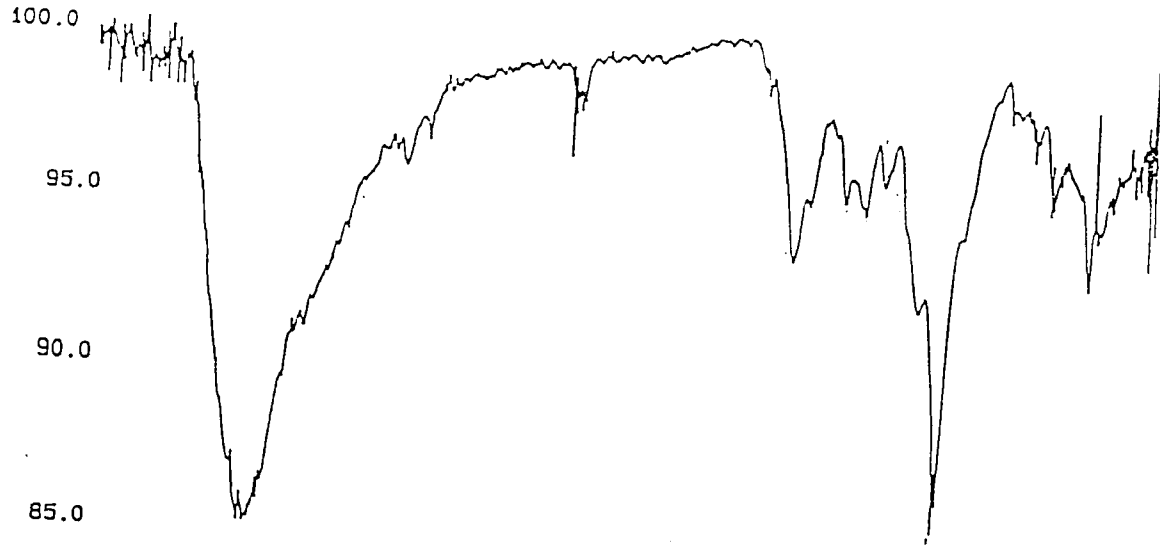
Şekil Ek1.2. 0,005 M NVCz için 0,1 M NaClO₄ içeren ACN ortamda Pt elektrot ile elde edilen döngülü voltammogram.



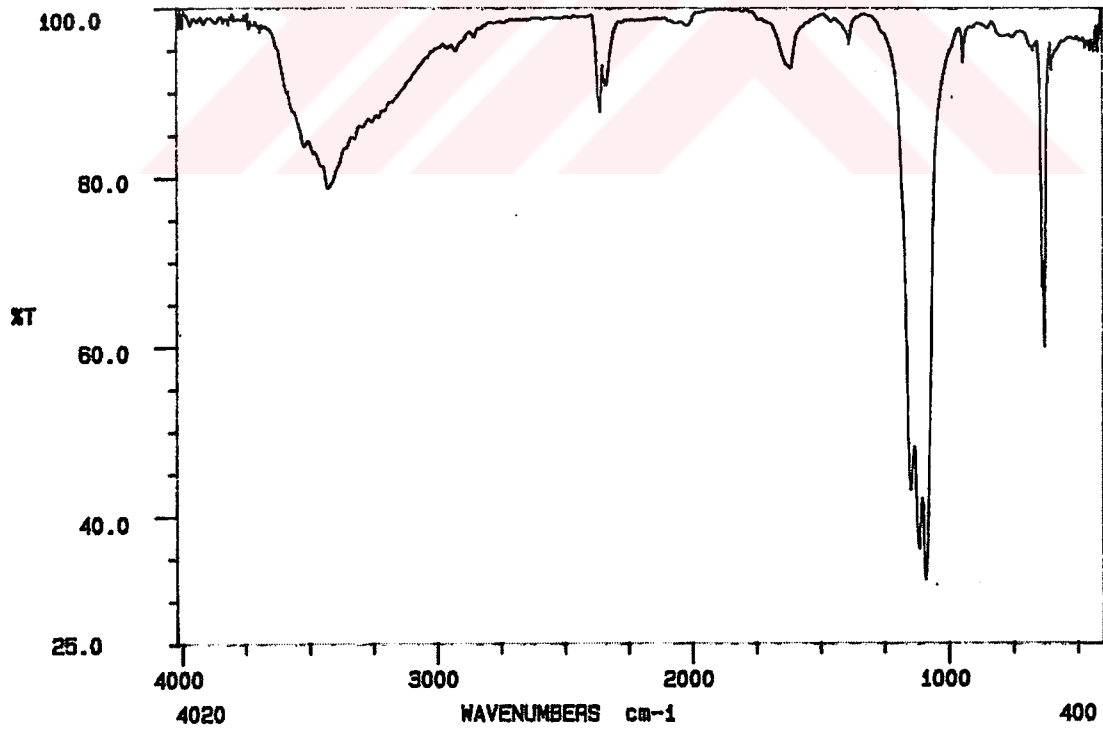
Şekil Ek1.3. 0,005M İNDOL için 0,1M NaClO₄ içeren ACN ortamda PC elektrot ile elde edilen döngülü voltammogram.



Şekil Ek1.4. 0,005M İNDOL için 0,1M NaClO₄ içeren ACN ortamda Pt elektrot ile elde edilen döngülü voltammogram.

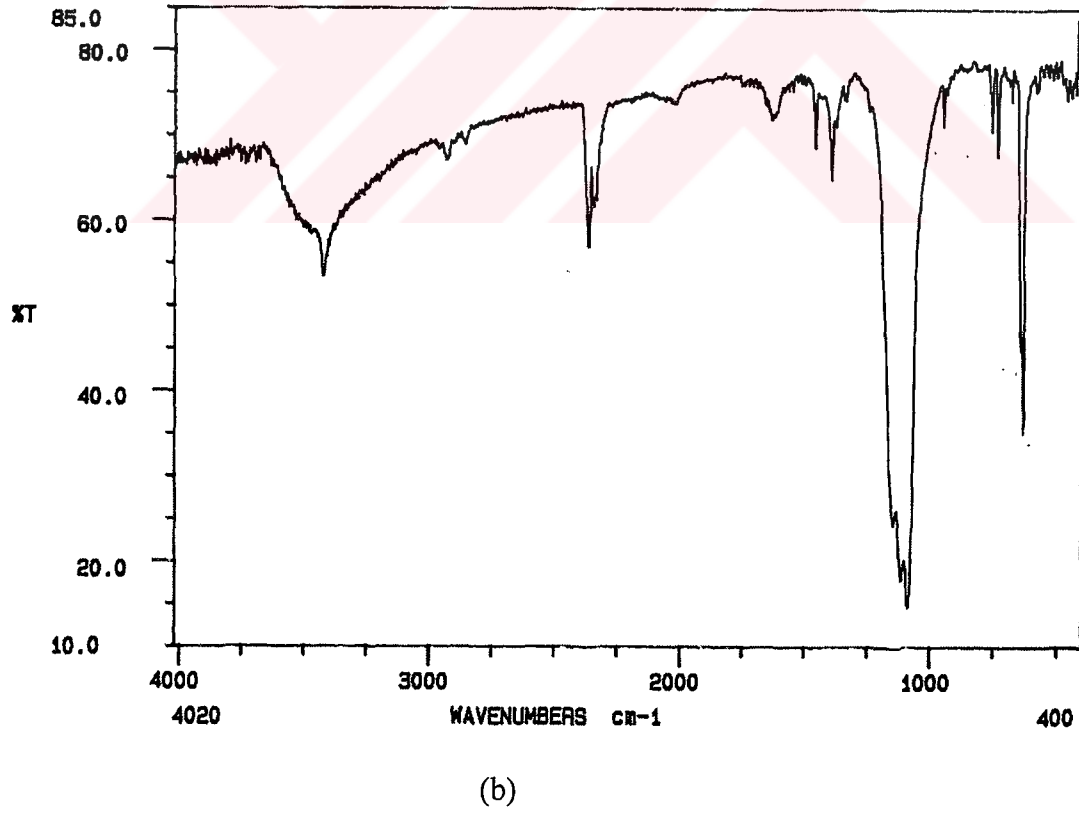
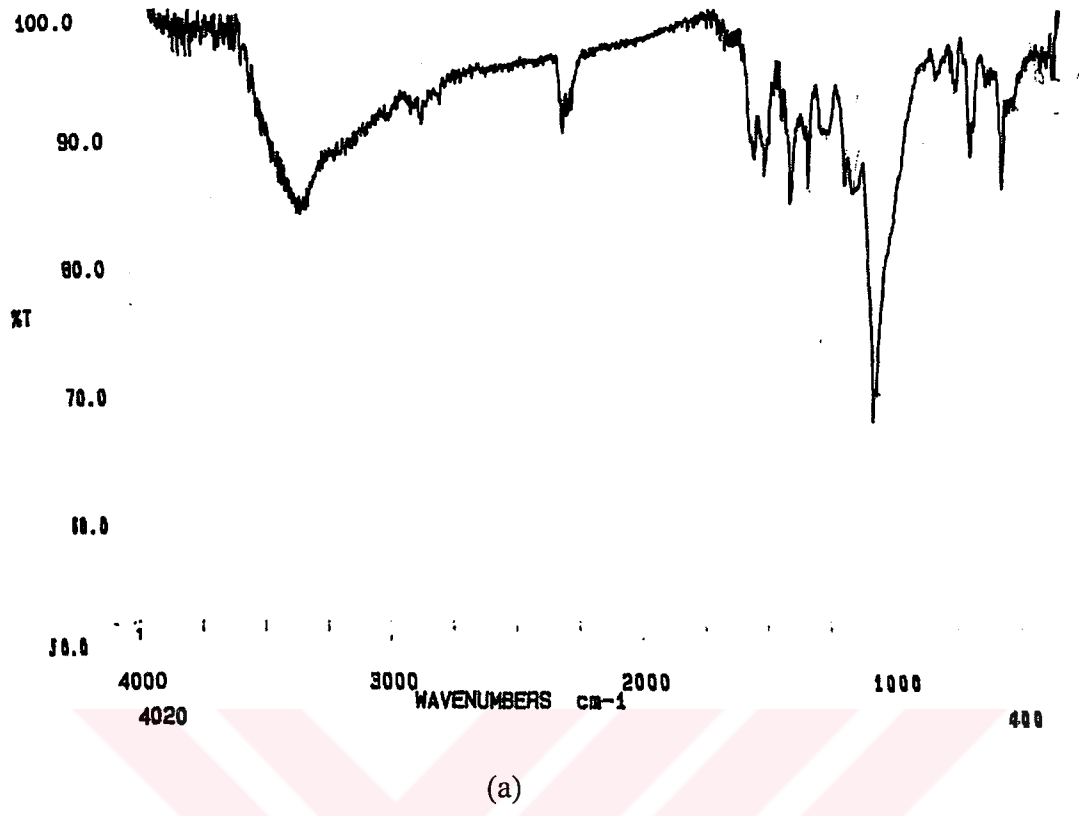


(a)

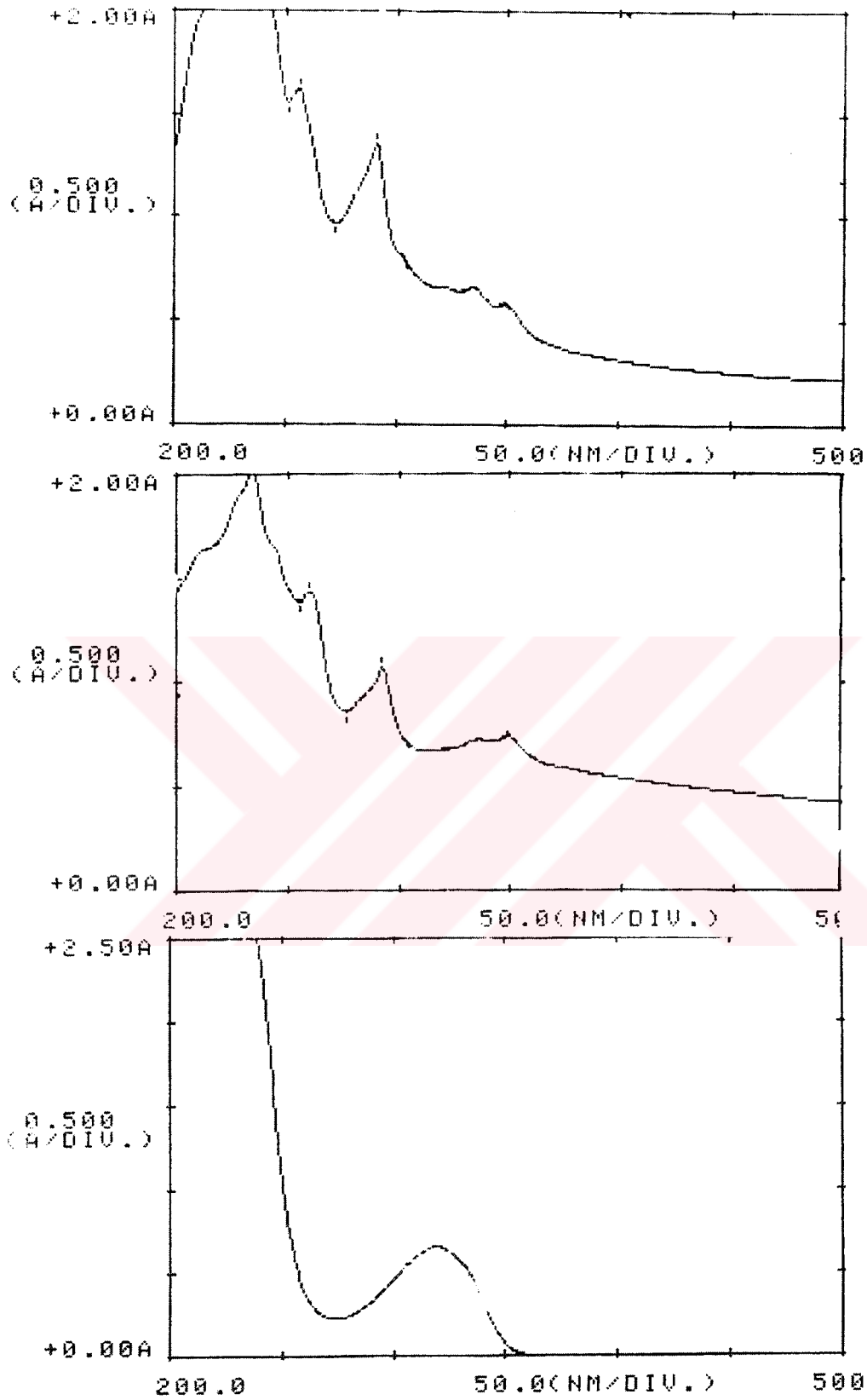


(b)

Şekil Ek A1. Sırasıyla Cz-İndol (a) ve MMA-NVCz'un (b) Cu-Ni elektrot üzerine kaplanmasıyla elde edilen polimerlerin FT-IR spektrumları



Şekil Ek A2. Sırasıyla NVCz-Indol (a) ve Cz'un (b) Cu-Ni elektrot üzerine (seryum katalizörlüğünde) kaplanmasıyla elde edilen polimerlerin FT-IR spektrumları



Şekil Ek B. Sırasıyla Cz, ECz, ve D5350 UV- vis spektrumları (suda).

ÖZGEÇMİŞ

1970 Yılında Ordu-Mesudiye’de doğdu. Haydarpaşa Lisesi’nden 1988 yılında mezun oldu. 1988-1995 yılları arasında İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi / Kimya Bölümünde lisans eğitimini tamamladı.

1995-1996 öğretim yılında İ.T.Ü. Master Prep. Programını tamamladı. 1996-1997 öğrenim yılları arasında İ.T.Ü. Yüksek Lisans Programına başladı.

Halen Kimya Anabilimdalı Kimyagerlik Programı tez çalışmaları devam etmektedir.

