Korozyon

MİLLİ GELİRDEN ÖNEMLİ BİR KAYBIMIZ!

BU SAYIDA | IN THIS ISSUE

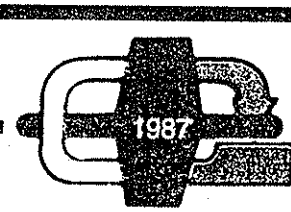
3 THE INHIBITON EFFECTS OF ACETYLENIC ALCOHOLS ON THE CORROSION OF IRON AND STEELS IN ACID MEDIA
ASIDIK ORTAMLARDA DEMİR VE ÇELİKLERİN KOROZYONUNA ASETİLENİK ALKOLLERİN İNHİBİSYON ETKİLERİ
Semra BİLGİÇ

11 BETON VE BETONARME ÇELİĞİNİN KOROZYONU
CORROSION OF STEEL REINFORCEMENT IN CONCRETE
Hülya KAHYAOĞLU, Birgül YAZICI, Mehmet ERBİL

19 BAZI TEKNİK METALLERİN SULU ÇÖZELTİLERDEKİ KOROZYON DAVRANIŞLARI ÜZERİNE FOSFAT İYONLARININ ETKİLERİ
THE EFFECTS OF PHOSPHATE IONS ON THE CORROSION BEHAVIOR OF SOME TECHNICAL METALS IN AQUA SOLUTIONS
Güray KILINÇÇEKER, Birgül YAZICI, Mehmet ERBİL

27 STUDY OF THE INHIBITION EFFECTS OF NATURAL HONEY AND MOLASSES ON THE COROSION OF IRON IN ACIDIC MEDIUM
DEMİRİN ACİDİK ORTAMLARDAKİ KOROZYONUNA DOĞAL BAL VE PEKMEZİN İNHİBİTÖR ETKİSİNİN İNCELENMESİ
Semra BİLGİÇ

CİLT : 11, Sayı : 1-3, 1999 *Vol : 10, No: 1-3,1999*



KOROZYON DERNEĞİ
THE CORROSION ASSOCIATION
ANKARA-TURKEY

Korozyon

MİLLİ GELİRDEN ÖNEMLİ BİR KAYBIMIZ!

"KOROZYON DERGİSİ"

Derginin amacı, korozyonu önlemenin bilimsel ve teknolojik altyapısına ilişkin gelişmelerin izlendiği ve bunların özümlenmesi ve uygulamaya aktarılması imkân ve mekanizmalarının tartışılarak değerlendirildiği bir forum olarak etkili olabilmektir.

"Korozyon" Dergisi'nde konu ile ilgili olmak üzere Türkçe ve İngilizce'de özgün makaleler, çeviri yazıları, öncelikle uygulama alanına hitap eden araştırma sonuçları, uygulama alanında edinilen bilgi ve deneyimlerin konu alındığı yazılar, tarama ve tanıma yazıları, konferans raporları ve kitap eleştirileri yayınlanır.

"Korozyon" Dergisi'ne gönderilecek yazılar 14 daktilo sayfasını geçmeyecek şekilde aşağıdaki düzende hazırlanmalıdır: (1) Makale başlığı (Türkçe ve İngilizce), (2) Yazar(lar)ın ad(lar)ı, (3) Yazar(lar)ın 50 kelimeyi geçmeyen kısa özgeçmiş(ler)i, (4) 100 kelimeyi geçmeyen Türkçe ve İngilizce özetler, (5) Makale, (6) Kaynakça. Yazarların makale yazım kuralları olarak "Korozyon" Dergisi'nde daha önce yayınlanmış yazıları örnek almaları önerilir.

JOURNAL OF CORROSION

The objective of the journal is to provide an effective forum for the investigation of developments related to the scientific and technological infrastructure of corrosion prevention, as also for the discussion and evalution of adaption and application possibilities and procedures for these developments.

The journal publishes original articles, translations, research results, especially related to practical applications, papers treating information from case-studies, survey and review articles, conference reports and book reviews in English and Turkish on the subject or corrosion.

Contributions to the journal should not excead 14 typed pages in length and be prepared in the manner given below: (1) Title of article (Turkish and English) (2) Name(s) of author(s) (3) Biographical data of author(s) not exceed 50 words (4) Turkish and English summaries not to exceed 100 words each (5) Text of the article and (6) References. Authors may consult articles published in back issues of the journal for guidance in the preparation of their manuscripts.

SAHİBİ / OWNER
KOROZYON DERNEĞİ
THE CORROSION ASSOCIATION

• • •

YAYIN YÖNETMENİ
PUBLISHING DIRECTOR
Mustafa Doruk
Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara

• • •

YAYIN KURULU
PUBLISHING BOARD
Mustafa Doruk
Orta Doğu Teknik Üniversitesi , Ankara
Saadet Üneri
Ankara Üniversitesi, Ankara
Ali Fuat Çakır
İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul
Semra Bilgiç
Ankara Üniversitesi, Ankara
Necil Kurtkaya
BOTAŞ Gen. Müd., A.Ş. Ankara
Oktay Akat
AKAT Mühendislik A.Ş. Ankara

• • •

YAYIN DANIŞMA KURULU
PUBLISHING ADVISORY BOARD
Hayri Yalçın
Gazi Üniversitesi, Ankara
Mehmet Erbil
Çukurova Üniversitesi, Adana
Ahmet Çakır
Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir
Mustafa Ürgen
İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul
Melike Kabasakaloğlu
Gazi Üniversitesi, Ankara
Gözen Bereket
Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir
Timur Koç
Gazi Üniversitesi, Ankara
Kadri Aydınol
Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara
Fatma Erdem
Türkiye Şeker Fab. A.Ş., Ankara
Vedat Fidan
İller Bankası, Ankara
Vedat Yalçın
Noksel Çelik Boru Sanayi A.Ş.
Yves M.Günaltun
TOTAL S.A, Paris, France
Kemal Nişancıoğlu
Norwegian Institute of Technology
NTH-Trondheim, Norway
M.Tettemanti
De Nora S.p.A., Milano, İtaly
H.M. Shalaby
Kuwait Institute for Scientific Research, Kuwait

"KOROZYON" DERGİSİ yılda iki defa olmak üzere Korozyon Derneği tarafından yayınlanır.
Yazışma adresi : Korozyon Derneği, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 06531 ANKARA

"JOURNAL OF CORROSION" is published two times a year by the Corrosion Association in Turkey, Department of Metalurgical and Materials Engineering, Middle East Technical University, 06531 ANKARA/TURKEY

Tel : (90-312) 210 25 29 Tele-Fax : (90-312) 210 25 18, E-mail : korozyon@korozyondernegi.org.tr
www.korozyondernegi.org.tr

Dizgi ve Baskı : Poyraz Ofset - ANKARA Tel : (312) 384 19 42 • Fax : (312) 384 18 77

KOROZYON BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
CORROSION SCIENCE AND ENGINEERING

BAZI TEKNİK METALLERİN SULU ÇÖZELTİLERDEKİ KOROZYON DAVRANIŞLARI ÜZERİNE FOSFAT İYONLARININ ETKİLERİ

Güray KILINÇÇEKER
Birgül YAZICI
Mehmet ERBİL

ÖZET

Demir, bakır, çinko ve pirincin (%33 Zn, %67 Cu) sülfatlı ortamlardaki korozyon davranışlarına fosfat iyonlarının etkileri farklı sıcaklık (293 K, 313 K, 333 K ve 353 K) ve sabit pH'da (pH=12,3) araştırılmıştır. Çalışmalarda elektrokimyasal üç elektrot tekniği uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlardan, pH=12,3'de SO_4^{-2} iyonlarına göre, SO_4^{-2} + PO_4^{-3} iyonlarının birlikte demir, bakır ve pirincin korozyon hızını azalttığı belirlenmiştir. Sıcaklık arttıkça demir, bakır, çinko ve pirincin korozyon hızı hem SO_4^{-2} hem de SO_4^{-2} + PO_4^{-3} iyonlarını içeren ortamlarda artmaktadır.

Anahtar Kelimeler : Korozyon, Polarizasyon, Pasifleşme, İnhibitör.

THE EFFECTS OF PHOSPHATE IONS ON THE CORROSION BEHAVIOUR OF SOME TECHNICAL METALS IN AQUA SOLUTIONS

The effects of phosphate ions on the corrosion behaviour of iron, copper, zinc and brass (33%Zn,67%Cu) in sulphate solutions have been investigated. The effects of these ions have been studied under different temperatures (293-353 K) and constant pH value (pH=12.3). The three-electrode technique has been employed as the electrochemical method. The results obtained indicate that at pH=12.3, SO_4^{-2} + PO_4^{-3} ions together reduce the corrosion rate of iron, copper, zinc and brass more than does SO_4^{-2} alone, and render it passive. It was found that as the temperature increases the corrosion rate of iron, copper, zinc and brass increases in SO_4^{-2} and SO_4^{-2} + PO_4^{-3} solutions.

Key Words: *Corrosion, Polarisation, Passivation, Inhibitor.*

1. GİRİŞ

Metal yüzeyinde adsorplanan iyon ya da moleküllerin genel etkileri korozyonda büyük önem taşır. Ortama az miktarda eklendiğinde korozyonu yavaşlatan ya da durduran iyon veya moleküller inhibitör olarak bilinir.[1]

Fosfat bileşikleri, ya pH ayarlayıcısı ya da inhibitör olarak metal veya alaşımlarının kullanıldığı bir çok sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu işlemlerde trisodyum fosfat, sodyum ortofosfat, sodyum hekzameta fosfat hatta fosforik asitten faydalanılmaktadır. Fosfat iyonları ortamın pH'ına bağlı olarak çözeltide H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{-2} ve PO_4^{-3} hallerinde bulunabilir. Bu nedenle metal yüzeyinde fosfat iyonlarının inhibisyon etkisini belirleyen ortamın pH'ı dır.[2]

Bir çözelti içinde termodinamik bakımdan kararsız olan bir metal veya alaşım uzun süre değişmeden kalıyor görünüyorsa metal pasiftir denir. Başka bir deyişle, bir çözelti içinde bir metalin potansiyeli kritik bir büyüklüğün üzerine çıkarıldığı zaman (dıştan bir gerilim uygulayarak veya çözeltiye oksitleyici ekleyerek) korozyon hızı önemli derecede azalıyor ise metal pasiftir. Pasiflik korozyon önlemleri içinde en üstün yer alır, çünkü korozyon ürünlerini yok etme, kaynak tamirleri, kaplama galvanik anoda bağlama veya dıştan akım uygulama gibi etkinliklere gerek kalmaz. Bu üstünlükleri yanında pasif haldeki metallerin korozyon hızları da küçük olduğundan endüstride uygun yerlerde kullanımları çok yayılmıştır. Pasiflik olayı ilk kez Faraday ve Schönbein tarafından not edilmiştir. O zamandan beri pasiflik olayının aydınlatılması için pek çok araştırma yapılmış ve yapılmakta ise de olay tam olarak açıklığa kavuşmuş değildir.[3]

Demir, bakır, çinko ve pirinç eldesi ve ekonomikliği nedeniyle teknikte geniş kullanım alanlarına sahiptir. Ancak en fazla korozyona uğrayan yapı malze-

melerinin de başında gelmektedir. Bu metallerle ilgili literatürde verilen korozyon çalışmaları, daha çok bu metallerin anodik davranışları üzerinde yoğunlaşmış olup, fosfatlı ortamlardaki elektrokimyasal davranışları 298 K'de farklı derişim (0,05-0,1) ve pH larda (pH=6-11,5) fosfat iyonu içeren çözeltilerle yapılmıştır. Bu çalışmalara göre :

a) Demir ,yüzeyinde, yüksek pH'larda (8<pH<12) , çözünmeyen demir-fosfat [$(Fe(OH)_2(H_2PO_4^-)$, $Fe(OH^-)(HPO_4^{-2})$] ve $Fe_3(PO_4^{-2})$ kompleksleri oluştuğu,[4-6]

b) Bakır yüzeyinde, nötür ortamlarda (6<pH<8) çözünmeyen bakır-fosfat [$(CU_3(PO_4^{-2})$] bileşiğinin oluştuğu,[7]

c) Çinko yüzeyi, yüksek pH'larda (pH>7) çözünmeyen camsı $Zn_3(PO_4).4H_20$. $NaZnPO_4.ZnO$ karışımını içeren korozyon ürünleri ile örtüldüğü,[8]

d) Pirinç yüzeyinin, pH'ın 11,5 olduğu koşullarda öncelikli olarak bileşiminde bulunan çinkonun seçimli olarak aşınması ile yüzeyinde oluşan ZnO, $Zn(OH)_2$ ve $Zn_3(PO_4)_2$ ve az da olsa CuO, $CU(OH)_2$ ve $CU_3(PO_4)_2$ bileşikleri ile örtülmesi sonucu pasifleştiği açıklanmıştır.[9-15]

Fosfatların inhibitör özellikleri üzerine yapılan çalışmalardan; bu maddelerin kapalı devre hareketli ısıtma-soğutma sistemlerinde oldukça etkin oldukları belirtilmektedir. Bu nedenle sulu ısıtma-soğutma sistemlerinde korozyona karşı çok kullanılmaktadır. PO_4^{-3} iyonlarının bazik ortamlardaki inhibitör özelliği sıcaklığa bağlı olup, sıcaklık bağımlılığı literatürde yeterince açık değildir.

Bu çalışmada; farklı sıcaklıklarda (293 K, 313 K, 333 K ve 353 K) pH'ın 12,3 olduğu koşullardaki demir, bakır, çinko ve pirincin, sülfatlı ortamdaki korozyon davranışlarına fosfat iyonlarının etkileri araştırılmıştır. Böylece aynı bir pH'da sıcaklık ve ortam farklılığının etkisi belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

Demir, bakır, çinko ve pirincin elektrokimyasal davranışları, destek elektrolit olarak 0,1 M Na_2SO_4 içeren çözeltilerde ve bu çözeltilere 0,1 M Na_3PO_4 ilave edilerek hazırlanan ortamlarda; farklı sıcaklıklarda (293 K, 313 K, 333 K ve 353 K) pH'ın 12,3 olduğu koşullarda incelenmiştir. Çözeltilerin pH değerleri H_2SO_4 ve NaOH ile ayarlanmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıktadır (Merck). Çalışılan ortamların sıcaklık ayarı termostatla (NUVE BM 101) sağlanmıştır.

Çalışma elektrodu olarak etkin alanı sırası ile 2,00 cm^2 (%99,99 Fe), 1,15 cm^2 (%99,99Cu), 0,82 cm^2 (%99,99 Zn), 1,15 cm^2 (%33Zn,%67Cu) olan polyestere gömülü çubuk elektrotlar, karşı elektrot olarak alanı 1 cm^2 olan Pt levha ve karşılaştırma elektrodu olarak da standart kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Çalışmalarda, akım-potansiyel eğrileri potansiyokinetik olarak üç elektrot tekniği ile elde edilmiştir (Potansiyostat: Type Prt 10-0,5 Tacussel). Her ölçüm öncesi çalışma elektrodunun yüzeyi; mekanik olarak metal parlatıcıda sırası ile 400, 600, 800 ve 1 000 gritlik zımpara kağıdı ile parlatma işlemine tabi tutulmuş (Dap-8 Struers), saf su ile yıkanıp kurutulmuştur. Deney süresince çözelti bir manyetik karıştırıcı ile sabit bir hızda karıştırılmış ve pH denetimi pH metre ile yapılmıştır (Edt Gp 353 Act pH). Sistemin dengeye gelmesi için 2,5 saat beklenmiştir. Çalışma elektrotları, kalomel elektroda karşı ölçülen denge potansiyelinden itibaren 6 mV.dak-ı hızla önce katodik sonra da anodik yönde polarizlenerek akım-potansiyel eğrileri çizilmiştir (-1,8 V - + 1,8 V aralığında). Elde edilen akım değerleri, elektrodun yüzeyi dikkate alınarak Microsoft Excel proğramı ile akım yoğunluğuna dönüştürülmüş ve yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

3. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Demir, bakır, çinko ve pirincin, farklı ortam ve sıcaklıklarda pH'ın 12,3 koşullarda elde edilen deneysel bulguları Şekil 1-4 ve Çizelge 1 de verilmiştir. Şekil 1-4 sırası ile demir, bakır, çinko ve pirincin, akım-potansiyel eğrilerdir. Şekillerde a; 293 K, b; 313 K, c;333 K ve d; 353 K olduğu koşulları göstermektedir. Her şekil üzerinde ortamın SO_4^{2-} (◆) ya da SO_4^{2-} + PO_4^{3-} (■) iyonu içerdiği işaretlenmiştir.

Çalışma elektrotlarının; 0,1 M Na_2SO_4 ve içine 0,1 M Na_3PO_4 eklenerek hazırlanan çözeltilerdeki ölçülen korozyon potansiyellerinin ortam sıcaklığı ile değişimleri ve -1,000 V ve +0,500 V'da ölçülen

Çizelge 1. Demir, bakır, çinko ve pirincin, farklı ortam ve sıcaklıklarda pH'ın 12,3 olduğu koşullarda belirlenen; korozyon potansiyelleri (Ecor), korozyon potansiyelinden itibaren -1,000 V ve +0,500 V da ölçülen akım yoğunlukları.

***Table 1.** Corrosion Potentials (E_{cor}),and Current Density Values of Iron, Copper, Zinc and Brass Obtained at -1,000 V and +0,500 V from Measured Corrosion Potential at Different Mediums and Temperatures in Both Mediums with pH=12.3.*

Metal	Ortam	Sıcaklık (T/K)	Ecor (V/SCE)	-1.000 V ($mA.cm^{-2}$)	+.500 V ($mA.cm^{-2}$)
Fe	SO_4^{-2}	293	-0,534	-0,100	28,774
		313	-0,600	-0,351	36,474
		333	-0,676	-0,541	41,879
		353	-0, 704	-0,731	40,179
	$SO_4^{-2} + PO_4^{-3}$	293	-0,502	-0,380	0,361
		313	-0,544	-0,551	0,791
		333	-0,640	-0,351	1,199
		353	-0,671	-0,460	1,340
Cu	SO_4^{-2}	293	-0,144	-0,361	15,561
		313	-0,156	-0,695	30,612
		333	-0,168	-0,431	34,871
		353	-0,181	-0,512	38,700
	$SO_4^{-2} + PO_4^{-3}$	293	-0,138	-0,351	0,380
		313	-0,182	-0,380	0,421
		333	-0,218	-0,591	1,041
		353	-0,220	-0, 762	7,112
Zn	SO_4^{-2}	293	-0,951	-0,122	85,582
		313	-0,958	-0,232	111,932
		333	-0,991	-0,012	60,612
		353	-0,998	-1,444	60,613
	$SO_4^{-2} + PO_4^{-3}$	293	-0,677	-0,073	0,073
		313	-0,698	-0,048	0,135
		333	-1,218	-0,134	0,245
		353	-1,306	-0,893	2,008
Pirinç	SO_4^{-2}	293	-0,256	-0,347	10,000
		313	-0,271	-0,365	10,872
		333	-0,282	-0,478	17,301
		353	-0,297	-0,486	31,222
	$SO_4^{-2} + PO_4^{-3}$	293	-0,242	-0,173	0,213
		313	-0,252	-0,208	0,262
		333	-0,266	-0,539	0,412
		353	-0,271	-0,721	0,682

akım yoğunlukları da Çizelge 1 'de verilmiştir.

Çizelge 1' de görüldüğü gibi; demir, bakır, çinko ve pirincin, aynı ortam ve pH' daki korozyon potansiyelleri sıcaklığın yükseltilmesiyle daha negatif değerlere kayarken, katodik ve anodik polarizasyon altındaki akım yoğunlukları da artmaktadır (Şekil 1-4). Çizelge 1 ve şekil 1-4' de verilen değerler kendi aralarında kıyaslandığında metalin türüne göre $(fE_{cor}/fT)_{pH,C}$ değişimleri şöyledir :

Metal	$(fE_{cor}/fT)_{pH,C}$ (V.K^{-1})
Fe	$-2{,}80 \times 10^{-3}$
Cu	$-0{,}66 \times 10^{-3}$
Zn	$-6{,}20 \times 10^{-3}$
Pirinç	$-0{,}80 \times 10^{-3}$

Potansiyeldeki bu kayma, sıcaklığın her 20 K artmasına karşılık sırası ile -56 mV, -13,2 mV, 124 mV ve -16 mV dur.

3.1. Katodik Polarizasyon Eğrileri

Demir, bakır ve çinkonun teorik denge potansiyelleri, aşağıdaki dengeler gereği aktiflikler (ai).10^{-6} M kabul edilirse;

$Fe_{(k)} \rightleftarrows Fe^{+2}_{(aq)} + 2e$; $E^o = -0{,}440 + 0{,}0295 \ln a_{Fe^{2+}}$, $E^o = -0{,}617$ V,

$Cu^{+1} \rightleftarrows Cu^{+2}_{(aq)} + 2e$; $E^o = 0{,}337 + 0{,}0295 \ln a_{Cu^{2+}}$, $E^o = 0{,}160$ V,

$Zn_{(k)} \rightleftarrows Zn^{+2}_{(aq)} + 2e$; $E^o = -0{,}763 + 0{,}0295 \ln a_{Zn^{2+}}$, $E^o = -0{,}940$V,

olarak hesaplanır. pH'ın 12,3 olduğu koşullarda,

$H_2 \rightleftarrows 2H^+ 2e$; $E^o = 0{,}000 + 0{,}0591$ pH, $E^o = -0{,}726$ V,

$2H_2O \rightleftarrows O_{2(g)} + 4H^+ + 4e$; $E^o = 1{,}228 + 0{,}0591$ pH, $E^o = 0{,}540$ V,

olmaktadır. Bu standart potansiyellere göre; demir, bakır, çinko ve pirincin yüzeyinde ilk önce oksijen indirgenmelidir.

Katodik akım başlıca oksijen indirgenmesi, yüzeyde çözünmeyen korozyon ürünlerinin indirgenmesi ve hidrojen indirgenmesi için geçer. Oksijen difizyon sınır akımı 293 K'de pH=12,3'de 0,32 mA/cm² düzeyindedir (log i = -0,5). Bu değer sıcaklık arttıkça artmakta ve 353 K'de 0,65 mA/cm2 dolayına yükselmektedir. Deniz suyu tuzluluğundaki bir sulu ortamda oksijenin çözünürlüğü 298 K'de 6,5 ppm dolayındadır. Bu koşullarda denel olarak ölçülen oksijen difizyon sınır akımı 1,1 mA/cm² olup (Erbil 1980), yapılan çalışmada 293 K ve pH=12,3'de sınır akımının küçük olması yüzeyde örtücü tabakanın olduğunu ortaya koyar. Bu tabaka sülfat ya da fosfat filmleri olmalıdır. Sıcaklık yükseldiği zaman oksijen çözünürlüğü azalacağına göre, sıcaklık yükselmesiyle sınır akımındaki artış filmin bozulmasıyla açıklanabilir. 353 K'de ulaşılan oksijen difizyon sınır akımı, bu koşullarda oksijenin çözünürlüğünden beklenen düzeydedir (Yazıcı, Erbil 1990). Bu değişim oksijen difizyonunda yüzeydeki örtünün etkin rol oynadığını ortaya koymaktadır.

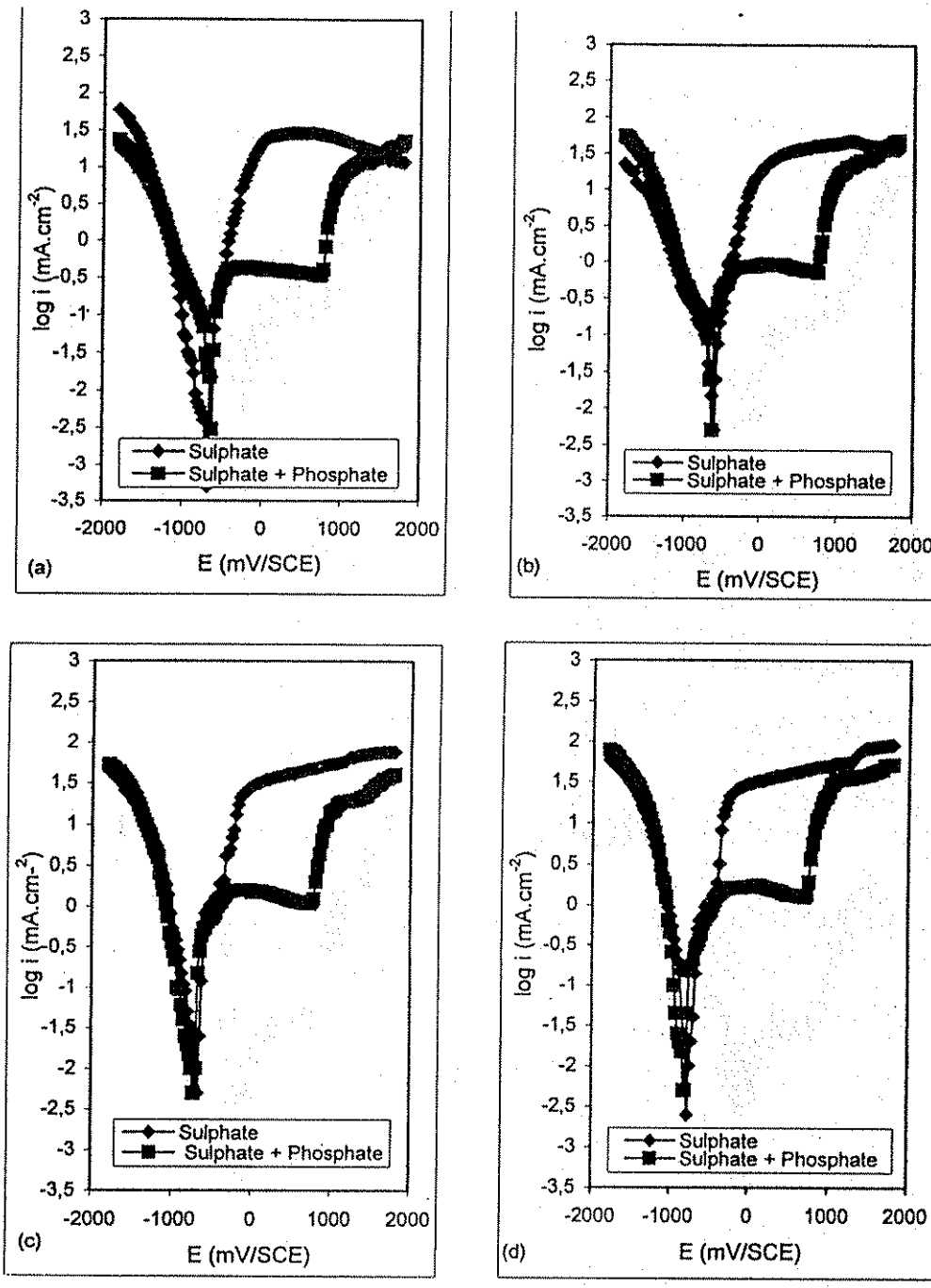
3.2. Anodik Polarizasyon Eğrileri

Şekil 1-4'de görüldüğü gibi; sırası ile demir, bakır, çinko ve pirinç, SO_4^{-2} iyonlarını içeren ortamlara göre fosfatlı çözeltilerde pasifleşmektedir. Pasiflik koşulları metalin türüne ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir.

pH=12,3'de elde edilen sonuçlara göre; demir, bakır, çinko ve pirinç yüzeyinde, OH^- iyonları tarafından olasılıkla $Fe(OH)_3$, CU_2O, $CU(OH)_2$, ZnO bileşiği oluşmaktadır (Şekil 1-4). Bu bileşikler metal yüzeyinde bir oksit fazı meydana getirmekte olup metali pasifleştirmektedir.[15-22] PO_4^{-3} iyonlarını içeren ortamlarda yüzey metal-oksitleri yanı sıra bu oksit fazının porları da $Fe_3(PO_4)_2$, $CU_3(PO_4)_2$ ve $Zn_3(PO_4)_2$ bileşikleri ile iyice örtülmektedir. Bu örtü metali pasif hale getirmektedir. [22-33] Her bir metalin pasifleşme potansiyel bölgesi 293 K'de metal türüne göre şöyledir (Şeki1-4) :

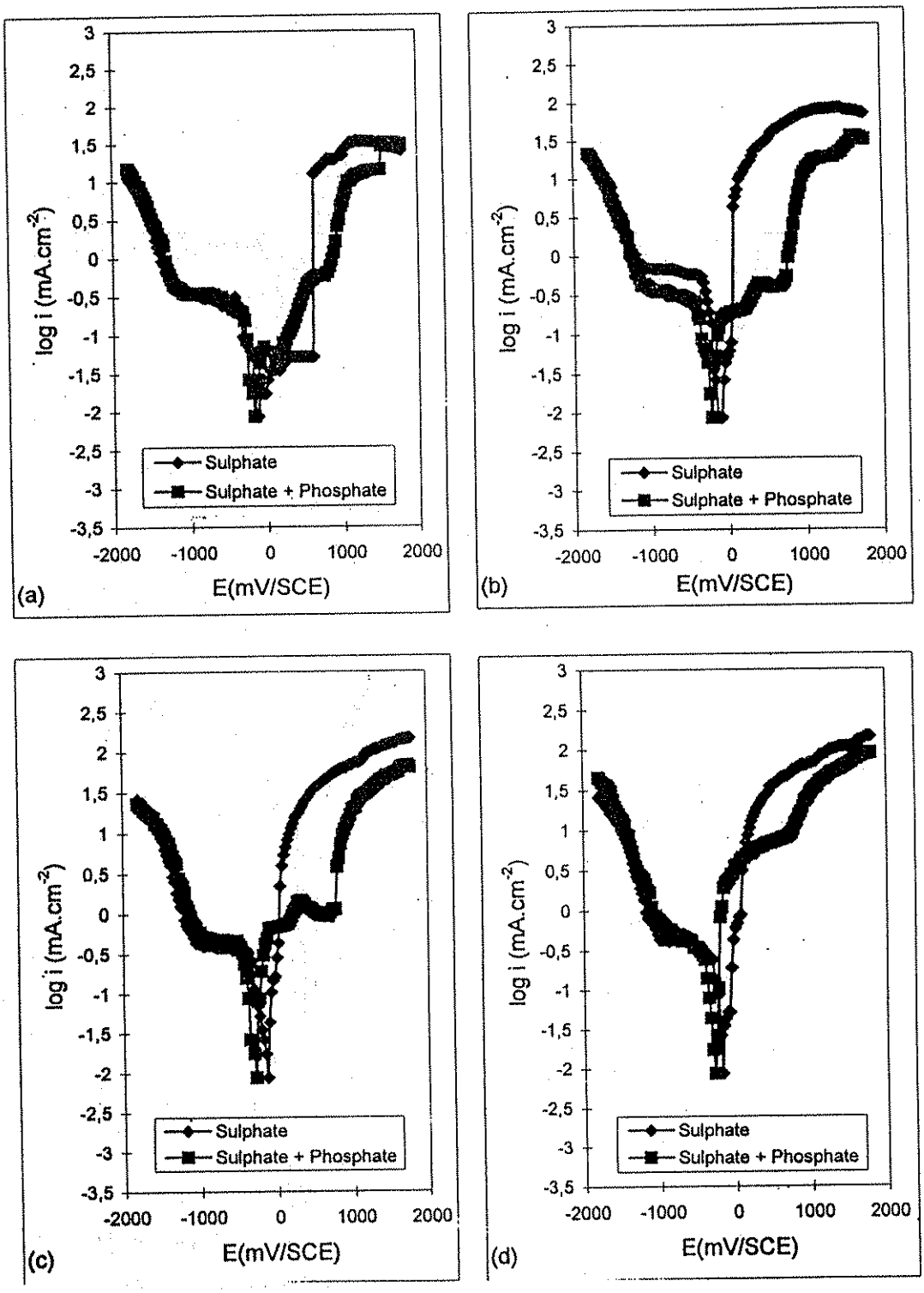
Metal	Pasifleşme potansiyel bölgesi (V/SCE)		
Fe	~-0 500	-	+0 750
Cu	~-0 000	-	+0 650
Zn	~-0 550	-	+ 1 000
Pirinç	~-+0,500	-	+0, 750

Bu metallerin pasifleşme potansiyel bölgesi sıcaklığın her 20 K artmasına karşılık, daha yüksek



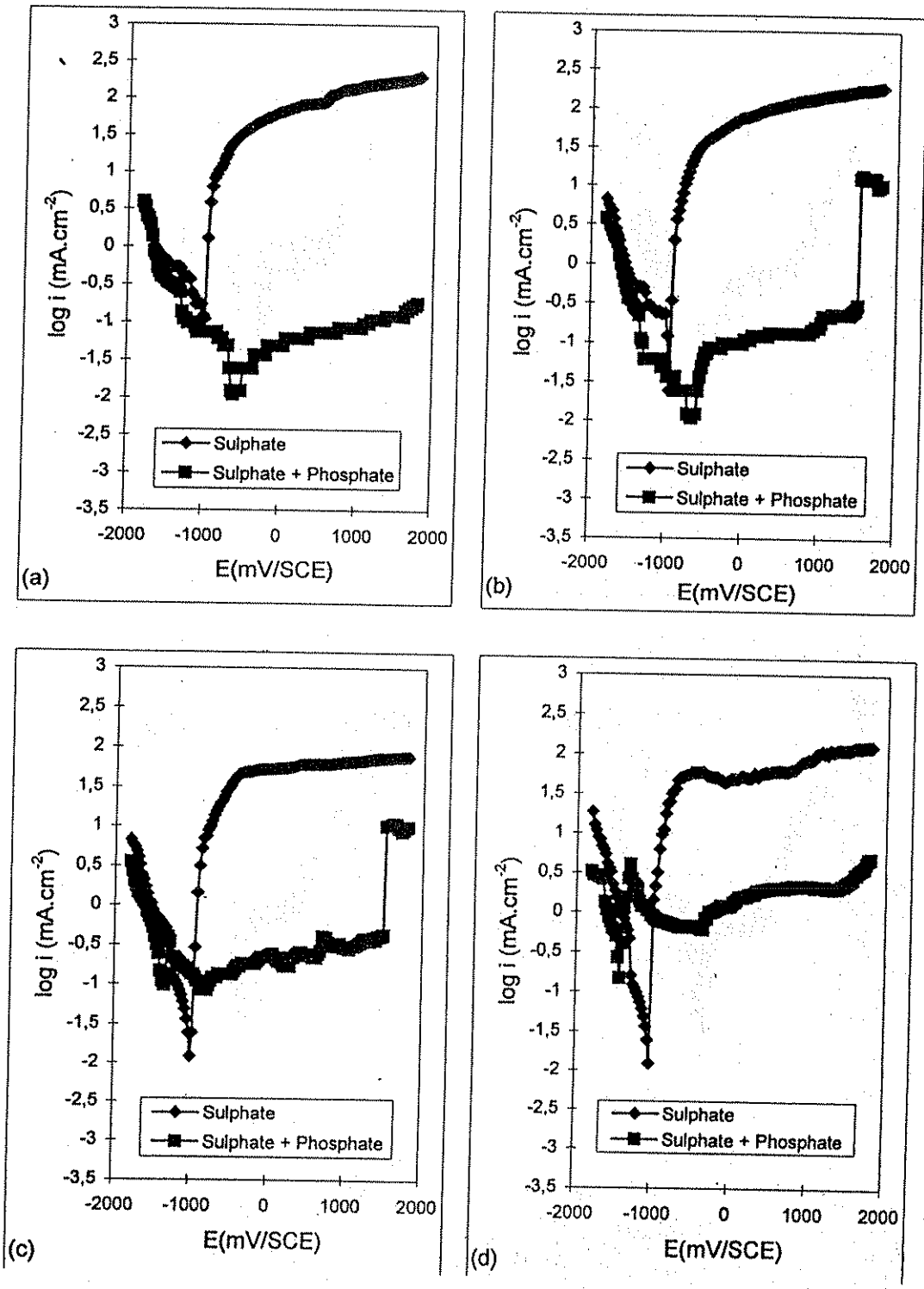
Şekil 1 : Demir'in 0.1 M Na_2SO_4 ve 0.1 M Na_2SO_4 + 0.1 M Na_3PO_4 içeren Ortamlarda pH=12.3'de elde edilen Akım-Potansiyel eğrileri (a: T=293 K, b; T=313 K, c; T=333 K, d; T=353 K).

Figure 1 : *The current density-potential curves of iron in 0.1 M Na_2SO_4 and 0.1 M N_2SO_4 + 0.1 M Na_3PO_4 solutions at pH= 12.3 (a: T=293 K, b; T=313 K, c; T=333 K, d; T=353 K).*



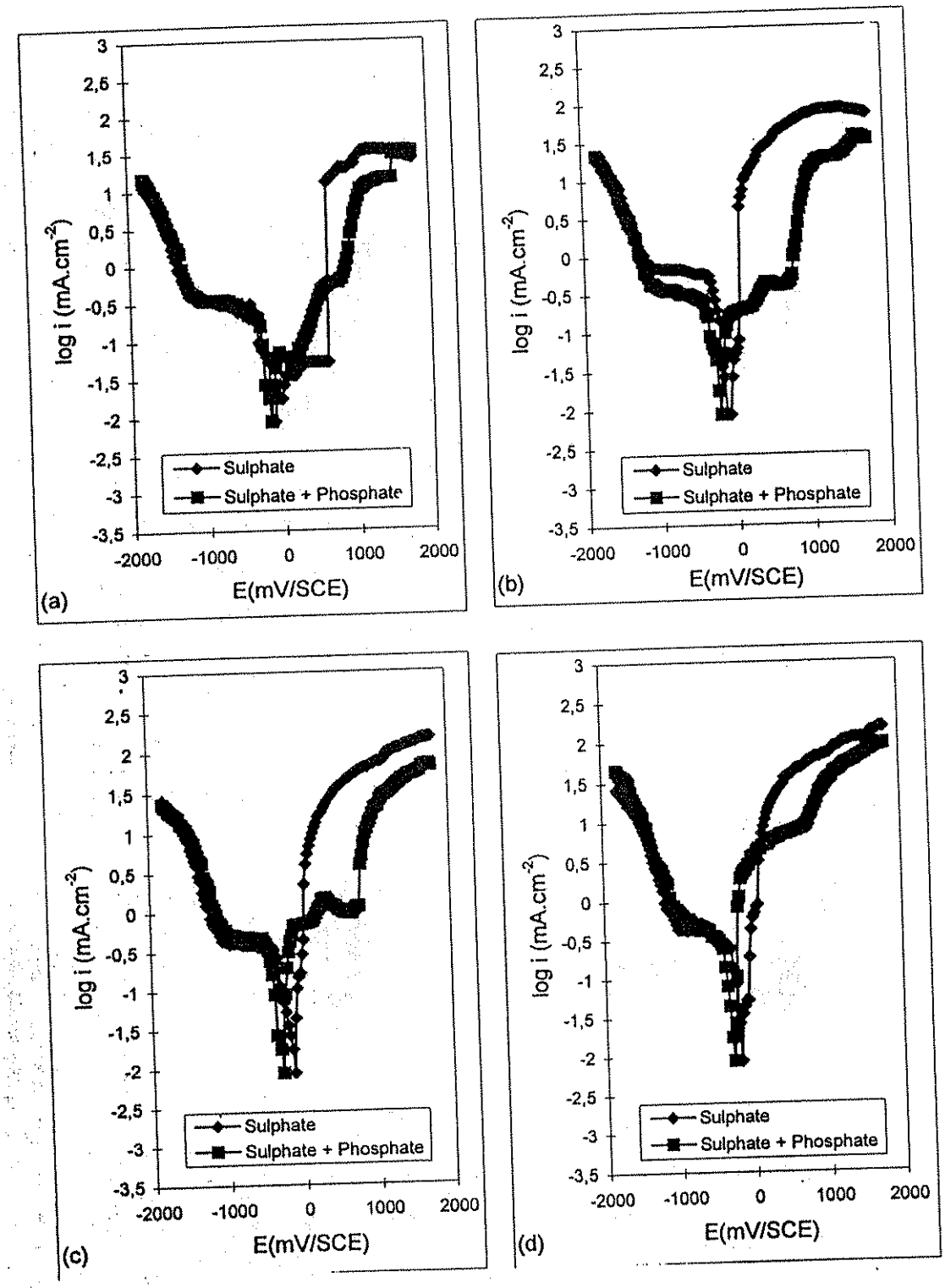
Şekil 2 : Bakır'ın 0.1 M Na_2SO_4 ve 0.1 M Na_2SO_4 + 0.1 M Na_3PO_4 içeren Ortamlarda pH=12.3'de elde edilen Akım-Potansiyel eğrileri (a; T=293 K, b; T=313 K, c; T=333 K, d; T=353 K).

Figure 2 : *The current density-potential curves of copper in 0.1 M Na_2SO_4 and 0.1 M N_2SO_4 + 0.1 M Na_3PO_4 solutions at pH= 12.3 (a; T=293 K, b; T=313 K, c; T=333 K, d; T=353 K).*



Şekil 3 : Çinko'nun 0.1 M Na_2SO_4 ve 0.1 M Na_2SO_4 + 0.1 M Na_3PO_4 içeren Ortamlarda pH=12.3'de elde edilen Akım-Potansiyel eğrileri (a; T=293 K, b; T=313 K, c; T=333 K, d; T=353 K).

Figure 3 : *The current density-potential curves of zinc in 0.1 M Na_2SO_4 and 0.1 M N_2SO_4 + 0.1 M Na_3PO_4 solutions at pH= 12.3 (a; T=293 K, b; T=313 K, c; T=333 K, d; T=353 K).*



Şekil 4 ; Pirincin 0.1 M Na_2SO_4 ve 0.1 M Na_2SO_4 + 0.1 M Na_3PO_4 içeren Ortamlarda pH=12.3'de elde edilen Akım-Potansiyel eğrileri (a; T=293 K, b; T=313 K, c; T=333 K, d; T=353 K).

Figure 4 : *The current density-potential curves of brass in 0.1 M Na_2SO_4 and 0.1 M N_2SO_4 + 0.1 M Na_3PO_4 solutions at pH= 12.3 (a; T=293 K, b; T=313 K, c; T=333 K, d; T=353 K).*

potansiyellere kaymaktadır. Bu durum; metalin çözünme eğilimini artırmakta ve metal-fosfat bileşiklerinin çözünürlüğünü etkileyerek yüzeydeki pasif tabakanın zayıflamasına neden olmaktadır. Bundan dolayı da pasiflik akım yoğunluğu artmaktadır. (Çizelge 1).

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Demir, bakır, çinko ve pirincin, SO_4^{-2} ve SO_4^{-2} + PO_4^{-3} iyonlarını içeren ortamlardaki korozyonu ile ilgili olarak yapılan araştırmalardan; anodik ve katodik polarizasyon karakteristiklerinin, malzemenin türüne ve sıcaklığına bağlı olarak değiştiği saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1. Fosfatlar; demir, bakır, çinko ve pirinç yüzeyinde film oluşturarak koruma sağlamakta ve etkileri ortamın sıcaklığına ve metalin türüne son derece bağlıdır. Koruma etkisi; pH=12,3'de, metal-oksit porlarının PO_4^{-3} iyonları tarafından tıkanması ve bir oksit fazı inhibitörü rolü oynaması ile açıklanabilir. Diğer taraftan sıcaklığın yükseltilmesi; kinetik hareketliliği artırırken, PO_4^{-3} iyonlarının metal yüzeyine adsorpsiyonunu zayıflatmaktadır.

2. Katodik akım, başlıca oksijenin, yüzeyde çözünmeyen korozyon ürünlerinin ve hidrojen iyonunun indirgenmesini karşılamaktadır. Metal ve ortamın bileşiminden dolayı, normal olarak beklenenin aksine yüksek pH'larda H^+ iyonunun katodik tepkimede etkin olabileceği de düşünülmelidir. Sıcaklık yükselmesi ile gözlenen sınır akımındaki artış, olasılıkla metal-oksit ve metal-fosfat bileşiklerinin bozunması sonucu yüzey filmi içerisindeki metal iyonlarının indirgenmesinden kaynaklanmaktadır.

3. Katodik polarizasyon altındaki demirin; pH'ın 12,3 olduğu tüm sıcaklıklarda öncelikli olarak oksijenin indirgenme tepkimesi H^+ iyonlarının indirgenme tepkimesi ile perdelenmektedir. Bu nedenle, 02 ve H^+ indirgendiği potansiyel bölgeleri açık olarak ayırt edilemediğinden, oksijen difizyon sınır akımı bölgesi saptanamamıştır.

4. Isıtma-soğutma sistemlerinde kullanılan metal ve alaşımlarını ortofosfatlarla (Na_3PO_4 halinde) pH=12,3'de yapılacak koruma uygulamalarının düşük sıcaklıklarda 293 yapılması önerilir. Yüksek sıcaklıklarda (313 K, 333 K ve 353 K) ise ortofosfatların koruma etkisi zayıflamaktadır. Isıtma-soğutma sistemlerinde yüksek sıcak1ıkta koruma yapmak için fosfatlarla birlikte ve belki de fosfat kullanmaksızın başka inhibitörlere ağırlık verilmesi gerekmektedir.

KAYNAKÇA

1. Erbil, M., Korozyon inhibitörleri, SEGEM Yayınları, ANKARA, (1984).
2. Soneyik, V.L., and Jenkins, D., Water Chemistry, John Wiley and Sons, New York (1980).
3. Üneri, S., Korozyon, Vol : 1, 3-8, (1989).
4. Erbil, M., Korozyon. Vol : 3, 13 (1991).
5. Kılınççeker, G., Yazıcı, B., Erbil, M., Galip, H., Türk J. Chem. Vol : 23, 41-50 (1999).
6. Hakkanson, B., Augustss, P.E.,and Vannerberg, G.G., Electrochim. Acta. Vol : 28, 791-799, (1983).
7. Marahusin, L., Kokot, S., and Schweinsberg, D.P., Corros. Sci., Vol : 34, 1007-1016 (1993).
8. Rozenfeld, I.L., and, Hardin, R., Corrosion Inhibitors, Mc Graw-Hill, New Y ork (1981).
9. Fonseca,I.T.E., Marin, A.C.S., and A.C.SA, Electrochim. Acta. Vol : 37, 2541 (1992).
10. Hoar, T.P., and Rothwell, G.P., Electrochim. Acta. Vol : 9, 135-150 (1964).
11. Morsi, M.A., Elewedy, Y.A., Lorbeer, P., and Lorenz, W.J., Werkstoffe und Korrosion, Vol : 31, 108-114, (1980).
12. Moreira, A.H., Benedetti, A.V., Cabo, P.L., and Sumodjo, P.T.A., Electrochim. Acta., Vol : 38, 981 (1993).
13. Gomez Becerra, J., Salvarezza R.C., and Arvia, A.J., Electrochim. Acta., Vol : 33, 613 (1988).
14. Pourbaix, M.,"Atlas ofElectrochemical Aqueous Solutions" Pergamon Press. (1966).
15. Erbil, M., Demirin Korozyonu Üzerine Bazı Yeni İnhibitörlerin Etkinliklerinin Araştırılması, A.Ü. Doçentlik Tezi, 117 sayfa, ANKARA, (1980).
16. Rebak, R.B., and J.R. Galvele, Corros. Sci., Vol : 29, 1003-1018 (1991).
17. Yazıcı,B., ve Erbil, M., Korozyon. Vol : 2, 53-58 (1990).
18. Bockris, J.O.M., and Reddy, A.K.N., Modern Electrochemistry. Vol : 2, Plenum Press, New York, (1977).
19. Leckie, H.P., and Uhling, H.H., J. Electrochem. Soc., Vol : 3, 1262 (1966).
20. Kabasakaloğlu, M., Korozyon, Vol : 3, 43 (1991).
21. Kabasakaloğlu, M., Korozyon., Vol : 3, 23 (1991).
22. Kabasakaloğlu, M., Korozyon, Vol : 3, 93 (1991).
23. Zucchi, F., and Trabenelli, G., Corros. Sci., Vol : 11, 141-151(1971).
24. Sayed, S.M., and El Shayeb, H.A., Corros. Sci., Vol : 28, 153-161(1988).
25. Sankarapapavinasam, S., and Ahmed, M.F., J. Appl. Electrochem.Vol : 22, 390 (1992).
26. Carrnel, B.B.,and Digby, D.M., Electrochim. Acta., Vol : 44, 643 (1998).

27. Crousier, J., Pardessus, L., and Crousier, J.P., Electrochim. Acta., Vol : 33, 1039 (1988).
28. Crundwell, F.K., Electrochim. Acta., Vol :36, 2135 (1991).
29. Crundwell, F.K., Electrochim. Acta., Vol : 37, 2707 (1992).
30. Danny, K.Y.W., Bruce, A.W.C., and Douglas, R.M., Electrochim. Acta. Vol : 38, 2121 (1993).
31. Cordeiro, G.G.O, Barcia, O.E., and Mattos, O.R., Electrochim. Acta., Vol : 38, 319 (1993).
32. Denis, J., Filliaudeau, F., and Gerard, S.P., Electrochim. Acta., Vol : 38, 1951 (1993).
33. Desai, M., and Punjani, B.K., Corrosion Inhibitors, p.248 (1981).

YAZAR HAKKINDA

Prof. Dr. Mehmet ERBİL, 1969 yılında Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi'nden mezun oldu.1969-1981 yılları arasında aynı fakültede görev yaptı. 1971 ' de yüksek lisansını tamamlayıp 1975'de Fen Doktoru, 1980'de Üniversite doçenti oldu. 1981'den bu yana Çukurova Üniversitesi 'nde görev yapmaktadır. 1988 yılında profesörlüğe yükseltildi. Korozyon ve korozyon inhibitörleri üzerine araştırmaları vardır. Korozyon Derneği'nin kurucu üyesidir.

YAZAR HAKKINDA

Prof.Dr. Birgül YAZICI, 1975 yılında Ege Üniversitesi Kimya Bölümünden mezun oldu. Ç.Ü. Çevre Mühendisliğinde "İskenderun Körfezinde Kirleticilerin Yapı Malzemelerinin Korozyonuna Etkisini" ile ilgili çalışmalarıyla Yüksek Lisansını (1984) tamamladı. Ç.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde "Demirli Malzemelerin Korozyonu" üzerindeki araştırmalarıyla Doktora (1989) derecesini aldı. Halen, Ç.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde çalışan Dr. Yazıcı, Korozyon Derneği üyesidir.

YAZAR HAKKINDA

Dr. Güray KILINÇÇEKER, Lisans çalışmasını Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi'nin Kimya Bölümünde tamamladı. Master ve doktora çalışmalarını Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi'nin Kimya Bölümünde tamamlayarak doktor ünvanını almıştır. Elektrokimyasal kinetik ve korozyon üzerine çalışmaları vardır. Halen Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi'nin Kimya Bölümünde öğretim görevlisi olarak görev yapmakta olup Korozyon Derneği üyesidir.