TİYOÜRENİN DEĞİŞİK KOROZİF ORTAMLARDA DEMİRLİ MALZEMELERE İNHİBİTÖR ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Hatice ÖZDEMİR

Ç.Ü.
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Proje No : FBE - 93-53
Bu Tez (Proje)
Çukurova Üniversitesi
Araştırma Fonundan Desteklenmiştir.

ADANA
EYLÜL - 1993

Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı : Yrd.Doç.Dr. Birgül YAZICI

Jüri Üyesi : Prof.Dr.N.Gaye ERBATUR

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Mehmet ERBİL

Kod No : 747

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

T.C. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü

Prof.Dr.Ural DİNÇ
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÇİZELGE LİSTESİ	I
ŞEKİL LİSTESİ	III
ÖZ	IV
ABSTRACT	V
1. GİRİŞ	1
1.1. Korozyonun Tanımı ve önemi	1
1.2. İnhibitörler	3
1.3. Korozyon Hızı Belirleme Yöntemleri	4
1.3.1. Elektrokimyasal Olmayan Yöntemlerle Korozyon Hızı	4
Belirlemesi	4
1.3.2. Elektrokimyasal Yöntemlerle Korozyon Hızı Belirlemesi	5
1.3.2.1. Polarizasyon Direnci Yöntemi (Doğrusal Polarizasyon)	5
1.3.2.2. Korozyonun Akım-Potansiyel Eğrileri Yardımıyla	
İncelenmesi	7
1.4. Demirin Korozyonu	13
1.4.1. Demirin Sülfatlı Çözeltilerdeki Korozyonu	13
1.4.2. Demirin Klorürlü Çözeltilerdeki Korozyonu	16
1.5. önceki Çalışmalar	18
1.6. Çalışmanın Amacı	20
2. MATERYAL VE METOD	21
2.1. Elektrolit Ortamları	21
2.2. Deney Elektrotlarının ve Deney Hücrelerinin	
Hazırlanması	21
2.3. Korozyon Hızının Belirlenmesi	22
2.3.1. Kütle Kayıplarının Belirlenmesi	22
2.3.2. Korozyon Potansiyeli (E_{cor}) ve Polarizasyon Direnci	
(R_p-1)'nin ölçülmesi	22
2.3.3. Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi	23

3. ARAŞTIRMA BULGULARI 26
3.1. X mM Tiyoüre (X; 0,5, 15, 50 mM) İçeren 0.1 M Na_2SO_4 Çözeltilerinde Elde Edilen Deney Sonuçları 26
3.2. X mM Tiyoüre (X; 0,5, 15, 50 mM) İçeren 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit Çözeltisinde Elde Edilen Deney Sonuçları 31
3.3. X mM Tiyoüre (X; 0,5, 15, 50 mM) İçeren 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCI Çözeltilerinde Elde Edilen Deney Sonuçları 36
3.4. X mM Tiyoüre (X; 0,5, 15, 50 mM) İçeren 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCI Çezeltilerinde Elde Edilen Deney Sonuçları 41
3.5. X mM Tiyoüre (X; 0,5, 15, 50 mM) İçeren % 3,5 NaCI Çözeltilerinde Elde Edilen Deney Sonuçları 46
4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR 52
ÖZET 56
SUMMARY 58
KAYNAKLAR 60
ÖZGEÇMİŞ 63
TEŞEKKÜR 64

ÇİZELGE LİSTESİ

		Sayfa No
1	X mM Tiyoüre + 10^{-1} M Na_2SO_4 + İçeren Çözeltilerde (pH = 3) Demirin Korozyon Potansiyelleri (E_{corr}) nin Zamanla ve Polarizasyon Direnci Eğimlerinin (R_p-1) Zamanla Değişmeleri Verilmektedir (X = 0,5, 15 ve 50 mM) ..	28
2	10^{-1} M $SO_4^=$ + 10^2 M Ftalik Asit + X mM Tiyoüre İçeren Çözeltilerde (pH = 3) Demirin Korozyon Potansiyelleri (E_{corr}) Zamanla ve Polarizasyon Direnci Eğimlerinin Zamanla Değişmeleri Verilmektedir (X = 0,5, 15 ve 50 mM) ..	28
3	10^{-1} M Na_2SO_4 + 10^2 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl + X mM Tiyoüre İçeren Çözeltilerde (pH = 3) Demirin Korozyon Potansiyelleri (E_{corr}) nin Zamanla ve Polarizasyon Direnci Eğimlerinin (R_p-1) Zamanla Değişmeleri Verilmektedir (X = 0,5, 15 ve 50 mM).....	38
4	10^2 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl + X mM Tiyoüre İçeren Çözeltilerde (pH = 3) Demirin Korozyon Potansiyelleri (E_{corr}) nin Zamanla ve Polarizasyon Direnci Eğimlerinin Zamanla Değişmeleri Verilmektedir (X = 0,5, 15 ve 50 mM) ..	38
5	% 3,5 NaCl X mM Tiyoüre İçeren Çözeltilerde (pH = 3) Demirin Korozyon Potansiyelleri (E_{corr}) nin Zamanla ve Polarizasyon Direncinin (R_p-1) Zamanla Değişmeleri Verilmektedir (X = 0,5, 15 ve 50 mM)	45

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
1	Akım-Potansiyel Eğrileri	10
2	Pasifleşen Bir Metalin Anodik Polarizasyon Eğrisi	12
3	Demirin Anodik Akım-Potansiyel Eğrisi üzerinde Çeşitli Potansiyel Bölgelerinin Şematik Olarak Gösterilmesi	14
4	Corrovit ve Potansiyostat Aygıtı İle Deney Hücresi	24
5	X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren 0,1 M Na_2SO_4 Çözeltilerinde (pH = 3) Demirinin Korozyon Hızlarının (mdd) Zamanla (gün) Değişimleri	27
6	X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren 0,1 M Na_2SO_4 Çözeltilerinde (pH = 3) Demirin Potansiyel-Akım Değişimi a) -1,5 V ile +0.6 V, b) -0,8 V ile - 0,3 V	29-30
7	X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M Ftalik Asit Çözeltilerinde (pH=3) Demirin Korozyon Hızlarının (mdd) Zamanla (gün) Değişimi	32
8	X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M Ftalik Asit Çözeltilerinde (pH=3) Demirin Potansiyel-Akım Değişimi ..... a) -1,5 V ile +0,6 V b) - 0,8 V ile -0,3 V	33-43
9	0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl Çözeltilerinde (pH=3) Demirin Korozyon Hızlarının (mdd) Zamanla (gün) Değişimi	37
10	X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl Çözeltilerinde (pH=3) Demirin Potansiyel-Akım Değişimi a) -1,5 V ile +0,6 V b) -0,8 V ile -0,3 V	39-40
11	X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren 0,01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl Çözeltilerinde (pH=3) Demirin Korozyon Hızının (mdd) Zamanla (gün) Değişimi	42

12 X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren 0,01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl Çözeltilerinde (pH=3) Demirin Potansiyel-Akım Değişimi a)-1,5 V ile + 0,6 V b)- 0,8 ile -0,3 V 43-44

13 X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren % 3,5 NaCl Çözeltilerinde (pH=3) Demirin Korozyon Hızlarının (mdd) Zamanla Değişimi 47

14 X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren % 3,5 NaCl Çözeltilerinde (pH=3) Demirin Potansiyel-Akım Değişimi... 49-50

ÖZ

Saf demirin tiyoüre (5, 15, 50 mM) içeren ve içermeyen 0,1 M Na_2SO_4 , 0,1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik asit, 0,1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik asit + % 3,5 NaCl, 0.01 M Ftalik asit + % 3,5 NaCl ve % 3,5 NaCl çözeltilerinde korozyon davranışları; kütle kayıpları, korozyon potansiyelleri (E_{cor}), polarizasyon dirençleri (R_p-1) ve akım-potansiyel eğrileri yardımıyla araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 0,1 M $SO_4^=$ + 0.01 M ftalik asit ortamında 50 mM tiyoürenin oluşturduğu çözelti demirin korozyon hızını daha çok düşürmektedir. % 3,5 Cl^- + X mM tiyoüre (X; 0,5, 15, 50 mM) içeren çözeltilerde demirin korozyon hızı diğer ortamlara göre daha yüksek olmaktadır.

ABSTRACT

The corrosion behaviour of iron has been investigated in solutions of 0,1 M Na_2SO_4 , 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M phthalic acid, 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M phthalic acid + 3,5 % NaCl, 0,01 M phthalic acid + 3,5 % NaCl and 3,5 % NaCl which is contained thiourea (5, 15, 50 mM) and not contained. For this purpose weight loss, corrosion potential (E_{corr}), polarisation resistance (R_p-1) and current-potential curves has been measured. According to results obtained, the corrosion rate of iron is very decreased by the solution of 50 mM thioure in 0,1 M $SO_4^=$ + 0,01 M phthalic acid. The corrosion rate of iron in solution of 3,5 % NaCl + X mM thiourea (X ; 0,5, 15, 50 mM) is faster than other solutions.

1. GİRİŞ

1.1. Korozyonun Tanımı ve önemi

Metal ve alaşımların ortama kimyasal veya elektrokimyasal olarak etkileşerek aşınması olayına korozyon denir (BOCKRIS and REDDY, 1970). Metallerin çarpma, sürtünme, gerilme gibi fiziki nedenlerle bozulmaları korozyon olarak kabul edilmekte, erozyon veya aşınma olarak tarif edilmektedir. Kısaca ortam olarak adlandırılan metal çevresi çoğunlukla bir elektrolit çözeltisidir. Bu çözelti işletme koşullarına bağlı olarak farklı karakterlerde olabilir. Elektrolitler içinde yürüyen korozyon olayları elektrokimyasal doğalıdır. Doğal bir korozyon olayında her iki yarı reaksiyonun hızı birbirine eşittir. Korozyon reaksiyonun anodik kesimi metal iyonlarının metal örgüsünden çözeltiye geçişi ile ilgilidir. Korozyon hızı aslında anodik yarı reaksiyonun hızıdır. Katodik yarı reaksiyon ortamda bulunan elektronegatif bir iyon yada molekül tarafından yürütülür.

Korozyonun önemi üç ana başlık altında toplanabilir. Bunların en önemlisi ekonomik kayıplar veya ekonomik nedenlerdir.

I. Ekonomik Kayıplar

Endüstride üretilen demirin üçte birinin korozyonla yitirildiği ve A.B.D'de yıllık korozyon ve korozyona karşı koruma harcamalarının bazı kaynaklarda 15, bazılarında ise 30 milyar dolar olduğu belirtilmektedir. Metalik korozyon ve korozyona karşı savaş harcamalarının ileri derecede endüstrileşmiş ülkelerde yılda 50-100 milyon dolara mal olduğu da bir diğer tahmindir. Metaller ve diğer gereçlerin (malzemelerin) kullanıldığı her yerde değişen ölçülerde korozyon olduğu düşünülürse bu büyük sayılar şaşırtıcı olmamalıdır. Korozyon nedeniyle yapılan parasal harcamalar yanında, dünyamızın doğal kaynaklarının hızlı harcanmayla tüketilebileceği önemli sorunu ile karşı karşıyayız (ÜNERİ, 1981).

Korozyonun neden olduğu dolaylı kayıplar da vardır. Dolaylı kayıpları hesaplamak pek kolay değildir. Bunlar şu başlıklar altında toplanmaktadır.

a) Üretimde duraklama

Korozyona uğrayan bir kazanın veya birkaç metrelik bir borunun değiştirilmesi fazla bir kayıp değildir. Ancak bunun için bir fabrikanın veya bir rafinerinin üretime bir iki gün ara vermesi çok büyük parasal kayıplara yol açmaktadır.

b) Ürün Kaybı

Çürüyen, eskiyen parçanın değiştirilmesi fazla pahalı olmayabilir. Bu arada üretime ara verilmesi (belirli bir süre) de korozyon giderleri arasında düşünülmelidir. Ayrıca korozyon nedeniyle delinen veya çatlayan kazandan veya borudan değerli ürün kaybı olabilmektedir.

c) Verim Düşüklüğü

Korozyon ürünlerinin birikimi tesisin işletme verimini düşürebilir. Kuzey denizinden gaz taşıyan boruların iç yüzü boyanarak pompalama masrafının düşürüldüğü belirtilmektedir. Verim kaybının diğer örnekleri, ısı taşıyıcı boruların iç yüzeylerde biriken korozyon ürünleri nedeniyle ısı transferinin azalması, iç yanmalı motorlarda kritik boyutların yitirilmesidir. İç yanmalı motorlardaki korozyon hem yanma gazlarından hem de yanma ürünlerinden kaynaklanmaktadır.

d) Ürün Kirlenmesi

Kimya, ilaç, besin endüstrilerinde olduğu gibi bazı endüstri dalları ürün içinde en küçük safsızlığı tolere edemez. Az miktarda metal iyonu yada ürünleri işletmeden çıkan ürünü tamamen kalitesiz hatta işe yaramaz hale getirebilir. Gerek kirlilik nedeniyle ürünün kalitesi olsun ve gerekse kullanımda fark olmadığı halde çeşitli korozyon ürünlerinden kaynaklanan kötü renkli görünümün piyasa değeri üzerine etkisi de korozyonun neden olduğu ekstra giderlerdendir.

e) Gereğinden Fazla Dizayn Gideri

Normal mekanik dayanım için gerekli olandan daha kalın malzeme kullanılması gerekebilir. örneğin su ve petrol endüstrisi tesislerinde % 50'den % 100'e kadar aşırı kalınlık kullanılması gerekir.

II. Çalışma Güvenliği

Yüzeyde oluşan korozyon ürünlerinin neden olduğu elektrik kontakları çok değerli alet ve makinaların hasarına ve çok sayıda insan ölümüne neden olabilecek kazaların sebebi olabilir.

III. Kaynak Tasarrufu

Kaynak derken hem çeşitli metal kaynaklar hem de insan gücü kastedilmektedir. Korozyona uğrayan kısımların tamir edilmesi veya yenilerinin imal edilip yerine takılması değerli malzeme ve insan gücü kaybına neden olmaktadır. Halbuki başlıca yapı malzemesi olan çelik ve diğer metal alaşımları kıt kaynaklardan sağlanmaktadır ve tasarruf edilmelidirler.

Ne kadar önlem alınırsa yine bir miktar korozyon olacaktır. Asıl olan korozyonu en alt düzeye indirmek ve dolayısıyla korozyondan doğan kayıpları da mümkün olduğu kadar azaltmaktır.

1.2. İnhibitörler (ERBİL, 1984)

Metallerin korozyonunu önlemek yada yavaşlatmak için inhibitörlerden yararlanılır.

Metalin türü, ortamın bileşimi, çözeltinin pH'sı, çözeltinin havalandırılıp, havalandırılmaması, ortamda bulunması muhtemel mikroorganizmalar, çözelti sıcaklığı, dizayn vb. etkenler metal korozyonunda etkili etmenlerdir. Bu nedenle inhibitör uygulamalarında bu

çeşitli etmenleri dikkate almak gerekir. Ayrıca, az derişimde kullanılmaları da inhibitörü ekonomik kılar.

Asidik ortamlarda, metal yüzeyinde olası oksitler çözünmekte, böylece yüzey çıplak olmaktadır. Çıplak metal yüzeyine inhibisyon etkisi gösteren maddeler adsorbe olarak yüzeyi kapatırlar. Yüzeyde sadece aktif noktalarda inhibitörlerin adsorpsiyonu korozyon hızını oldukça düşürmektedir.

Metal korozyonunu, asitli ortamda önleyen organik maddeler yapılarındaki kükürt, azot, fosfor, arsenik, oksijen, selenyum elementlerinin metal ile etkileşmesiyle yüzeye adsorbe olmakta ve inhibisyon etkisi göstermektedirler. Ayrıca ikili yada üçlü bağlar, moleküler büyüklük de inhibitör etkinliğini arttırıcı faktörlerdir.

Asitli ortamlarda metal korozyonuna karşı kullanılan inhibitörler çok çeşitli olmakla birlikte genel olarak kullanılanlar organik bileşiklerdir. Bu çalışmada pH'ı 3 olan Na_2SO_4, ftalik asit, NaCl içeren çözeltilere eklenen değişik derişimlerdeki tiyoürenin demirin korozyonuna inhibisyon etkisi gösterip göstermediği elektrokimyasal ve elektrokimyasal olmayan yöntemlerle araştırılmıştır.

Bu nedenlerden dolayı korozyona uğrayan metalin korozyon hızını doğru olarak belirlemek, önlem almayı yada kullanılan maddenin inhibisyon etkisi gösterip göstermediğini belirlemeyi sağlar.

1.3. Korozyon Hızı Belirleme Yöntemleri

1.3.1. Elektrokimyasal Olmayan Yöntemlerle Korozyon Hızı Belirlenmesi (ERBİL, 1985)

Kütle kaybına dayalı olarak korozyon hızının hesaplanması elektrokimyasal olmayan bir yöntemdir. Korozyon hızı çoğunlukla, birim zamanda birim alan başına kütle azalması olarak ifade edilmekte veya tanımlanmaktadır. Bu ifade şöyle formüle edilebilir ;

$$\text{Korozyon Hızı} = \frac{\text{Kütle Azalması}}{\text{Metalin Yüzey Alanı x Zaman}}$$

Kütle kaybı olarak genellikle gram veya miligram, metalin yüzey alanı olarak cm^2, dm^2 veya m^2; zaman birimi olarak da korozyonun yavaş veya hızlı olmasına göre dakikadan, yıla kadar zaman birimleri kullanılmaktadır. Kütle kaybına dayalı korozyon hızı olarak en fazla mdd (günde dm^2 başına mg kütle kaybı) veya gmd (günde m^2 başına gram kütle kaybı) kullanılmaktadır.

Kütle kaybı yoluyla korozyon hızı belirlemek için önce deneyde kullanılacak metal parçalarının yüzey alanı belirlenir. Sonra iyice temizlenip kurutulur ve duyarlı terazide dikkatlice tartılır. Korozif ortama bırakıldıktan sonra belirli bir süre bekletilip çıkarılır. Metal parça üzerindeki korozyon ürünleri yine iyice temizlenip kurutulduktan sonra tekrar duyarlı terazide tartılır. İki tartım arasındaki fark korozif ortamda bekletilen süre içindeki kütle kaybını vermektedir. Bu rakam belirlendikten sonra parçanın yüzey alanı ve zamana bölünerek mdd veya gmd'ye çevrilir.

1.3.2. Elektrokimyasal Yöntemlerle Korozyon Hızı Belirlenmesi

1.3.2.1. Polarizasyon Direnci Yöntemi (Doğrusal Polarizasyon)

Doğrusal polarizasyon yöntemini kullanarak Tafel Ekstrapolasyonu yönteminin dezavantajlarından büyük oranda kurtulmak olanaklıdır. Korozyon potansiyelinden 10 mV pozitif veya daha negatif değerler arasında elektroda uygulanan potansiyelin akımla doğrusal bir fonksiyon olduğu gözlenmiştir. Bu doğal polarizasyon eğrisinin eğimi, sistemin diğer kinetik paremetreleri ile şöyle bir bağıntı ile verilmektedir (STEARN- GEARY, 1957).

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{uyg}} = \frac{b_a \times b_c}{2{,}3\, i_{cor}\,(b_a + b_c)}$$

Stearn-Geary denklemi olarak bilinen bu denklemde b_a ve b_c değerleri biliniyorsa bu eşitlikte yerine konularak korozyon akımı i_{cor} hesaplanabilir. Burada E/i ohm olarak polarizasyon direncidir (volt/amper veya mV/mA = ohm).

Korozyon akımını eşitliğin soluna alarak Stearn - Geary denklemi şöyle yazılabilir.

$$i_{cor} = B \cdot R_p - 1$$

$$R_p - 1 = \frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{\Delta i}{\Delta \eta}$$

$$B = \frac{b_a \times b_c}{2{,}33 \times (b_a + b_c)}$$

Burada, R_p - 1 polarizasyon eğimi (polarizasyon direncinin tersi), b_a anodik Tafel eğimi ve b_c katodik Tafel eğimidir. Polarizasyon eğimi, Tafel eğimiyle korozyon akımına bağlıdır. B sabitinin hesaplanması anodik ve katodik Tafel eğiminin duyarlı olarak saptanmasına bağlıdır. Anot ve katot tepkimeleri aktivasyon denetiminde olduğu zaman belirlemeler fazla zorluk yaratmadan yapılabilir. Katodik tepkimenin oksijen indirgenmesi olduğu koşullar gibi difüzyon denetimli olaylarda katodik akım ancak sınır akımı büyüklüğünde olacaktır. Sınır akımı potansiyelden bağımsızdır ve difüzyon denetimli katodik tepkimelerde, katodik Tafel eğimi b_c - ∞ değerinde olur.

Polarizasyon direnci yönteminin duyarlılığı B sbitinin ve ölçülen $\Delta i/\Delta E$ değerinin duyarlılığına bağlıdır. $\Delta i/\Delta E$ değerinin duyarlılığını ölçme tekniğinden çok korozyon koşulları belirler (ERBİL, 1984). Bu nedenle çoğunlukla elde olmadan çok hatalı ölçmeler yapılabilir. Yeterli duyarlıkta B sabiti elde edebilmek içinse, Tafel eğimlerinin yeterli duyarlılıkta elde edilemediği koşullarda başka yolları denemek gerekir. Saptanan B sabitinin doğruluk derecesi, ağırlık azalması ölçümlerinden yaklaşık olarak denetlenebilir.

$i_{cor} = B\ R_p - 1$ eşitliğinin logaritması alınarak, $\log R_p - 1 = \log i_{cor} - \log B$ bağıntısı yazılabilir. $\log R_p - 1$ $\log i_{cor}$ 'a karşı grafiğe geçirildiğinde, doğrunun eğimi (+1) kayması -log B'dir. b_a ve b_c değerlerinden B'ler kıyaslanabilir. Değişik B'ler için $\log R_p - 1 - \log i_{cor}$ doğruları birbirine paralel kayar.

Literatür bilgilerine göre, Tafel eğimleri 0,03 ile 0,18 Volt arasında değişmektedir (ERBİL, 1984). Bununla beraber teknik metallerin çoğu için bu değerler 0,06 - 0,12 Volt arasında kalmaktadır. b_a 'nın 0,06 - 0,12 Volt; b_c 'nin 0,6 - (- ∞) arasında değiştiği kabul edilebilir. Bu değerlere göre B sabitinin de 0,013 - 0,052 değerlerini aldığı bulunur. Bu değerlere göre hesaplanacak korozyon akımı 4 kat hatalı olabilir (ERBİL, 1984).

Görüldüğü gibi, polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlemek, B sabitinin değerini doğru tespit etmede karşılaşılan zorluklar nedeniyle hayli riskli olmaktadır. Bu nedenle korozyon akımı i_{cor} 'un kesin değerini belirlemek yerine, bir metalin, benzer ortamlardaki korozyonunu araştırırken, B sabitinin benzer ortamlarda fazla değişmeyeceğini kabul ederek korozyon hızları yerine polarizasyon eğimlerini ($R_p - 1$) kıyaslamak daha kolaylık sağlar. $i_{cor} = BR_p - 1$ bağıntısında, i_{cor} $R_p - 1$ ile direk orantılı olduğundan, $R_p - 1$ benzer ortamlar içinde, bir metalin korozyon hızını kıyaslama parametresi olarak kullanılabilir.

1.3.2.2. Korozyonun Akım-Potansiyel Eğrileri Yardımıyla İncelenmesi

Metallerin korozif ortamlardaki davranışları akım-potansiyel eğrileri yardımıyla aydınlatılabilir. Metalin korozif ortamda karşılaştırma elektroduna karşı ölçülen korozyon potansiyeli metal yüzeyinde cereyan eden elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgilidir. Korozyon potansiyelinin denge değeri, elektrokimyasal reaksiyonların dengede olduğunu belirtir. Potansiyelin dıştan bir etkiyle (akım uygulanarak) değiştirilmesi sonucunda dengedeki reaksiyonlar da uygulanan potansiyel yönünde değişir.

Korozyon koşullarını belirlemek için termodinamik yetersizdir. Elektrokimyasal termodinamikle de koşulları bir dereceye kadar belirlemek olanaklıdır. Elektrokimyasal termodinamikle korozyonun olma veya olmaması koşulları saptandıktan sonra korozyon hızını belirlemek için elektrokimyasal kinetikten yararlanılır. Genel olarak bir ortamda korozyon durumunun belirlenmesinde, akım-potansiyel eğrilerinin değerlendirilebilmesi için, eğrilerin anlamı iyi bilinmelidir.

Bir metalin korozyona uğraması, iletken bir ortamda çözünmesidir. Korozyon olaylarını bir tek çözünme reaksiyonu olarak düşünmek olanaksızdır. Metalin çözünmesini sağlayan oksidasyon reaksiyonuna karşılık en az bir de redüksiyon reaksiyonu olabileceği gibi aynı ortamda birden çok oksidasyon-redüksiyon sistemi olabilir. Her sistem için oksidasyon akımının redüksiyon akımına eşit olduğu potansiyel o sistemin denge potansiyelidir. Ortamdaki toplam oksidasyon akımının, toplam redüksiyon akımına eşit olduğu potansiyel ise korozyon potansiyeli veya karma potansiyel olarak tanımlanır. Korozyon potansiyelinde her reaksiyon için belirli bir akım vardır, ama toplam akım sıfırdır. Anodik akımlar toplamı katodik akımlar toplamına eşittir.

Korozyon potansiyelinde, oksidasyon veya redüksiyon reaksiyolarının hızını belirten, ama doğrudan ölçülemiyen i_{cor} akımına korozyon akımı (veya birim alan için korozyon akım yoğunluğu) denir. Korozyon akımı çeşitli yöntemlerle belirlenebilir.

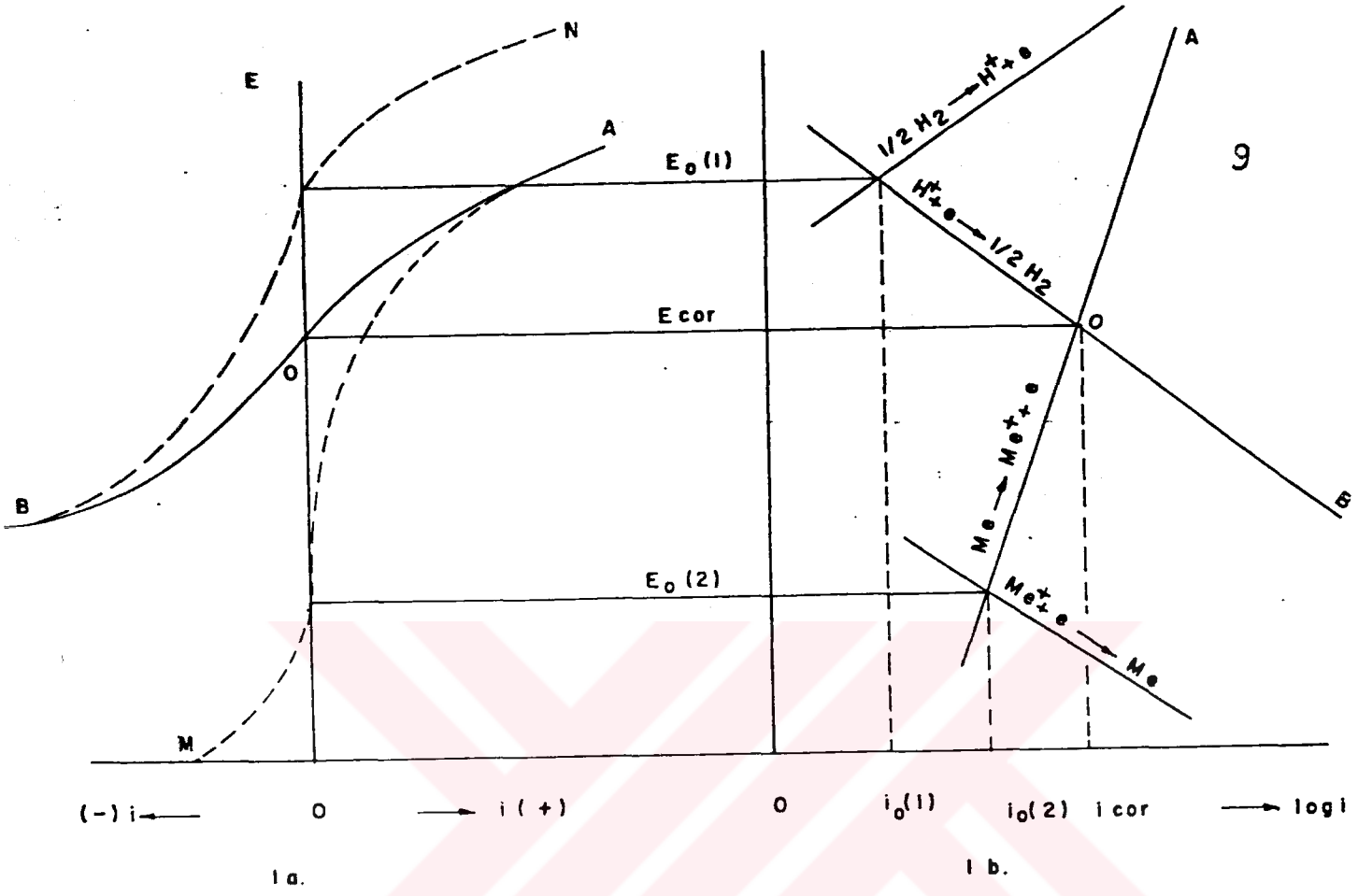
Korozyon potansiyelinden başlayarak akım veya potansiyelden birini kontrollü olarak değiştirip diğerinin değişimini ona bağlı olarak saptamak sonucu elde edilen η - İ eğrilerine akım-potansiyel (veya polarizasyon) eğrileri denir. Şematik bir akım-potansiyel eğrisi Şekil 1.a'da gösterilmiştir (BA). Akım-potansiyel eğrileri yarı logaritmik eşelde de çizilebilir ve Tafel eğriler denir. Tafel denklemine göre, ($\eta = a \pm b \log i$) aşırı gerilimin akımını logaritmasına göre değişimi çizgisel olmalıdır. Yarı logaritmik eşeldeki, akım-potansiyel eğrilerinin çizgisel kısımlarına Tafel bölgesi denir. Şekil : 1.b'de iki ayrı sistem için Tafel eğrileri gösterilmiştir.

Sulu ortamlarda metaller korozyona uğrarken katotda hidrojenin redüksiyonu çok görülen bir olay olduğu için birinci sistem olarak hidrojenin oksidasyon-redüksiyon dengesi alınmıştır. E_0 (1) birinci sistem için denge potansiyelidir. E_0 (1) potansiyelinden başlayarak artı yönde aşırı gerilim uygulanırsa birinci sistemin dengesi bozulacak ve oksidasyon reaksiyonu ($1/2\ H_2 \longrightarrow H^+ + e$) hızlanacaktır. Denge potansiyeline göre eksi yönde aşırı gerilimin uygulanması halinde de redüksiyon reaksiyonun ($H^+ + e \longrightarrow 1/2\ H_2$) hızlanacağı doğaldır. E_0 (1) denge potansiyelindeki i_0 (1) akımı sistemin denge akımıdır. Oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları aynı hızda i_0 (1) cereyan eder dıştan ölçülemez.

E_0 (2) denge potansiyelinde bulunan ikinci sistem için de, artı aşırı gerilimlerde metalin oksidasyonu ($M_e \longrightarrow M_e^+ + e$), eksi aşırı gerilimlerde metal iyonunun redüksiyonu $M_e^+ + e \longrightarrow M_e$) reaksiyonları yürür. Bu iki ayrı sistem aynı bir ortamda bulunduğu zaman yine bir denge kurulur. Ama denge iki sistem için ortaktır. E_{cor} ortak denge potansiyeli, i_{cor} da ortak denge akımıdır. E_{cor} , karma veya korozyon potansiyeli olarak adlandırılır. i_{cor} da korozyon akımıdır. Böyle bir sistem için dıştan ölçülen potansiyel korozyon potansiyelidir. Her bir sistem için denge potansiyelini ölçmek oldukça zordur. Çünkü sistemi ortamda tek başına bırakmak güçtür. Oysa birçok sistemin birlikte oluşturduğu karma potansiyel (korozyon potansiyeli) dıştan kolaylıkla ölçülebilir.

Korozyon akımı da (i_{cor}) ayrı ayrı sistemlerin denge akımlarında olduğu gibi ölçülemez. Oysa burada aynı bir sistemin oksidasyon-redüksiyon dengesi söz konusu değildir. Birinci sistemin redüksiyon hızı ikinci sistemin oksidasyon hızına eşittir. ölçülemeyen i_{cor} akımıyla metal sürekli olarak çözünür.

Şekil 1. a da BN, 1.b'de sözü edilen hidrojenin oksitlenme ve redüklenme eğrilerini göstermektedir. İki sistem bir arada olduğunda oluşturdukları korozyon potansiyelinden başlayarak elde edilen akım-potansiyel eğrisi ise, anodik yönde OA, katodik yönde OB'dir. Korozyon reaksiyonlarının durumu, aritmetik eşelde verilen akım-potansiyel eğrileriyle (Şekil 1a) yarı logaritmik eşelde verilen akım-potansiyel eğrileri (Tafel eğrileri, Şekil: 1.b) karşılaştırılarak daha iyi anlaşılabilir.



Şekil 1. Akım-Potansiyel eğrileri
[1a (E-i), 1b (E-logi)]

Şekil 2'de pasifleşebilen bir metal için anodik polarizasyon eğrisi verilmiştir. Eğrinin OA bölgesinde, oksidasyon reaksiyonu (metalin çözünmesi) ile metal iyonu konsantrasyonu artar. A noktasına gelindiğinde ortamda yeterli metal iyonu oluştuğundan çözelti içindeki OH iyonlarıyla metal hidroksidin çözünürlük çarpımına ulaşılır ve hidroksit çökmeye başlar. Hidroksit zamanla suyunu kaybederek okside dönüşebilir. Bu oksit veya hidroksit yüzeyi kapatırsa metalin daha çok çözünmesi önlenir. Oksidin yüzeyi iyi kapatması halinde oksidasyon akımı küçülür (Şekil 2; AB). Daha sonra oksidin bozulması ve yerine yenisinin oluşması (metalin çözünmesiyle) reaksiyonlarının hızları birbirine eşit olur. Akım yoğunluğu

daha çok artmaz. Bu koşulların sağlandığı potansiyellerde metal daha az çözündüğünden dolayı pasifleşmiştir denir.

Şekil 2'de A noktasında yüzey pasifleşmeye başladığından dolayı akım yoğunluğu daha çok artmaz. Bu noktadaki akım ve potansiyel değerlerine pik akımı (i_{pik}) ve pik potansiyeli (E_{pik}) denildiği gibi, birincil pasifleşme akımı ve potansiyeli de denir.

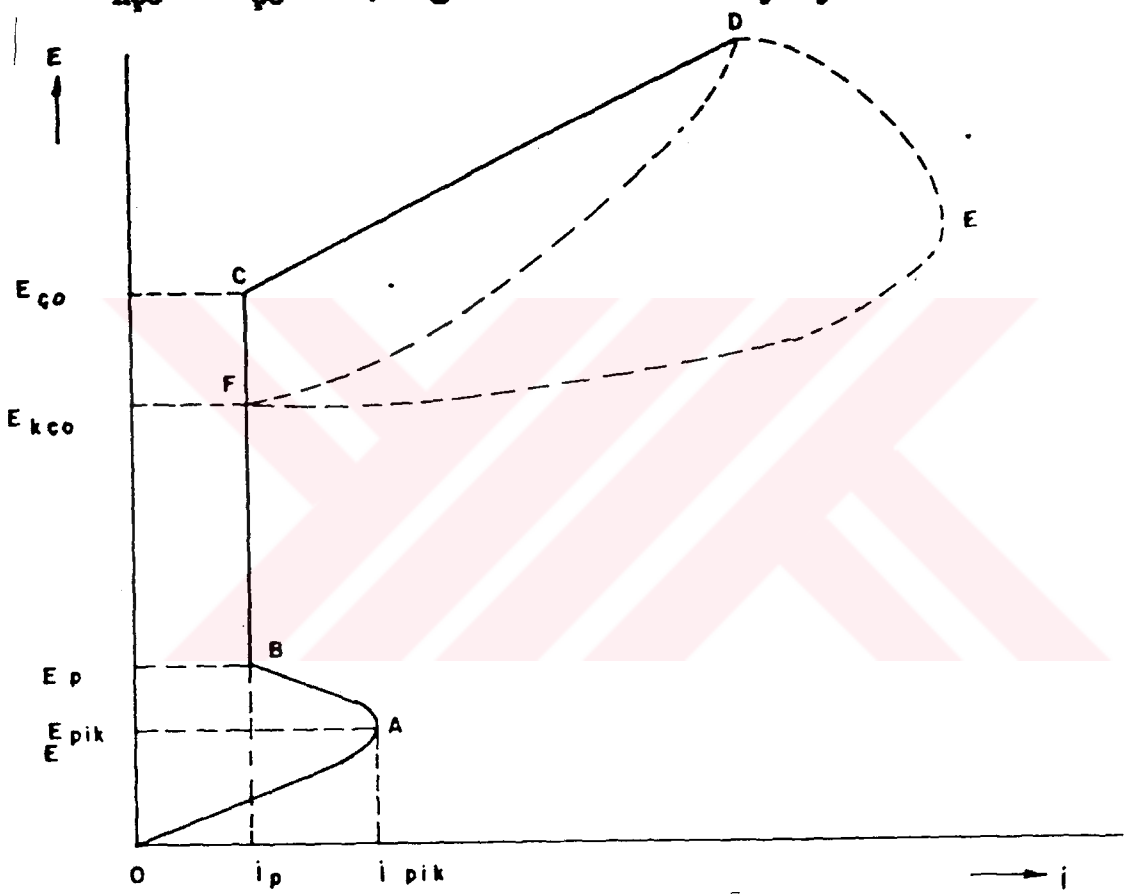
B noktasında pasiflik tam olarak sağlanmıştır ve bu noktadaki potansiyel pasifleşme potansiyeli (E_p), akım da pasiflik akımı (i_p) dir.

Pasifleşen metaller belirli kritik bir soy potansiyelden sonra çukur korozyonuna uğrarlar. Pasif metallerde yüksek potansiyellere çıkıldığı zaman, yüzeyi kapatan oksidin dayanıklığı azalır ve aktif iyonlar tarafından (Cl^-) azaltılır ve koşullara göre belirli bir potansiyele çıkıldığında yüzeyde çukurlar oluşmaya başlar, metalin pasifliği bozulur (Şeki : 2'de C noktası). Pasifliğin bozulduğu bu potansiyel "Pasiflik bozunma potansiyeli" veya "Çukur oluşma potansiyeli" ($E_{ço}$) dir. Çukur oluşma potansiyelinden sonra gerek çukur oluşma şeklinde metalin tekrar çözünmeye başlaması ve gerekse metal yüzeyinde veya oksit yüzeyinde oksijen gazının (0_2) çıkması sonucu akım yoğunluğu artar.

Çukur oluşma potansiyeli ($E_{ço}$), potansiyel değiştirme hızının artmasıyla daha soy bölgeye, aktif iyon (Cl^- gibi) konsantrasyonun artmasıyla da daha aktif bölgeye kayar. Potansiyel çok küçük bir hızla değiştiriliyorsa, D noktasından geri dönüldüğü zaman, CD eğrisini DC yönünde aynen elde etmek olanaklıdır. Potansiyel değiştirilme hızı artırıldığı zaman, geri dönüş eğrisi DF veya DEF tipinde olabilir. Geri dönüş eğrisindeki bu sapmanın büyüklüğü, sistemin elektrokimyasal dengeden sapma derecesini belirler. Geri dönüş eğrisinde pasifliğin tekrar sağlandığı F noktası "Kritik çukur oluşma potansiyeli" ($E_{kço}$) dir. $E_{kço}$, potansiyel değiştirme hızı ve aktif iyon konsantrasyonundan etkilenir.

E_p , pasifleşme potansiyelinde metal yüzeyi pasif oksit tabakasıyla kaplanmıştır. Potansiyel artırılırken, $E_{ço}$, çukur oluşma potansiyeline

kadar pasif kalan metal, geri dönüş eğrisinde $E_{kço}$ potansiyeline kadar ($E_{ço}$ ile $E_{kço}$ arasında) aktif olmaktadır. Yani çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyelleri arasındaki bölgelerin pasifliği tam değildir. Bu durumda, çukur korozyonu için, çukur oluşma (pitting nucleation) ve kritik çukur oluşma (critic pitting) potansiyelleri olarak iki ayrı potansiyel düşünüldüğü gibi, pasiflik bölgesi de tam olmayan pasiflik (imperfect pasivation; $E_{kço}$ ile $E_{ço}$ arası) bölgeleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.



Şekil 2. Pasifleşen Bir Metalin Anodik Polarizasyon Eğrisi

Metale uygulanacak bir potansiyelin, karekteristik potansiyellere göre büyüklüğü, metalin o ortamdaki davranışını belirler. Metale uygulanacak potansiyel E ise, E'nin olacağı çeşitli değerlere olanaklı olayla şöyle özetlenibilir :

1) $E < E_p$ olduğunda metal yüzeyi genel korozyona uğrar. ($E_{pik} < E < E_p$ değerlerinde genel korozyon sürmektedir. Ama yüzey kapanmağa başladığı için korozyon hızı gittikçe azalmaktadır).

2) $E_p < E < E_{kço}$ potansiyellerinde yüzey tamamen pasiftir. Yeni bir çukur oluşmaz, oluşmuş çukurlar da hemen pasifleşir.

3) $E_{kço} < E < E_{ço}$ potansiyellerinde yeni bir çukur oluşmaz, ama önceden oluşan çukurlar aktifliklerini korur ve büyümeyi sürdürürler.

4) $E \nearrow E_{ço}$ olduğu zaman metal pasifliğini koruyamaz Yeni yeni çukurlar oluşarak metal çözünür.

Teorik olarak $E_{kço}$ ve $E_{ço}$ potansiyellerinin ikisi de önemlidir. Uygulamada ise $E_{kço}$ 'nun önemi daha büyüktür. Çünkü; $E_{kço}$ 'dan daha küçük potansiyellerde çukur oluşmaz (E_p 'nin üzerinde).

Metali çukur oluşmasına karşı korumak için $E_{kço}$ 'ya eşit veya onun altında bir potansiyel uygulamak gerekir. Bu nedenle $E_{kço}$ potansiyeline, aynı zamanda "Çukur korozyonundan korunma potansiyeli" de denir.

Anodik koruma uygulamalarında seçilecek potansiyel tam pasifik bölgesinde (E_p ile $E_{kço}$ arası) olmalıdır.

1.4. Demirin Korozyonu

Yapı malzemeleri arasında demir çok önemli bir yer tutmaktadır. Yalın halde kullanılan demir çubuk ve saca ilaveten esas malzemesi demir olan çok çeşitli çelik ve demirli alaşımlar vardır. Bu demirli malzemeler köprü inşasından gemi yapımına, fabrika üretim araçlarından çeşitli ev eşyasına her çeşit otomobilden her çeşit metal boru hattına kadar çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu nedenlerden dolayı demirin korozyonu oldukça önemlidir. Demirli malzemelerin korozyon davranışlarını iyi saptayabilmek için saf demirin davranışlarını iyi bilmek gerekir.

1.4.1. Demirin Sülfatlı Çözeltilerdeki Korozyonu (ERBİL-LORENZ, 1978; ERBİL, 1980)

Saf demirin zayıf asidik ortamda ($4 < pH < 6$) sülfatlı çözelti içindeki anodik çözünme eğrisi şematik olarak Şekil 3'de gösterilmiştir. Şekil 3'de görüldüğü gibi aktif iyonlar içermeyen çözeltiler içinde demirin akım-potansiyel eğrisi altı bölgeden oluşmaktadır. Bunları şöyle sıralayabiliriz.

1- Aktif Çözünme Bölgesi : Korozyon potansiyelinden başlayıp I. akım maksimumuna kadar sürmektedir.

2- Geçiş Bölgesi : I. akım maksimumundan akımın tekrar artmaya başlamasına kadar olan bölgedir.

3- Pasiflik öncesi Bölge : Geçiş bölgesi bitiminden metalin pasifleşmeye başladığı II. akım maksimumuna kadar olan bölgedir.

Şematik olarak Şekil 3'de verilen akım-potansiyel eğrisinin her bölgesinde yürüyen tepkimeler şöyle sıralanabilir :

1. Aktif Çözünme Bölgesi

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons Fe\,(H_2O)\,ads$$

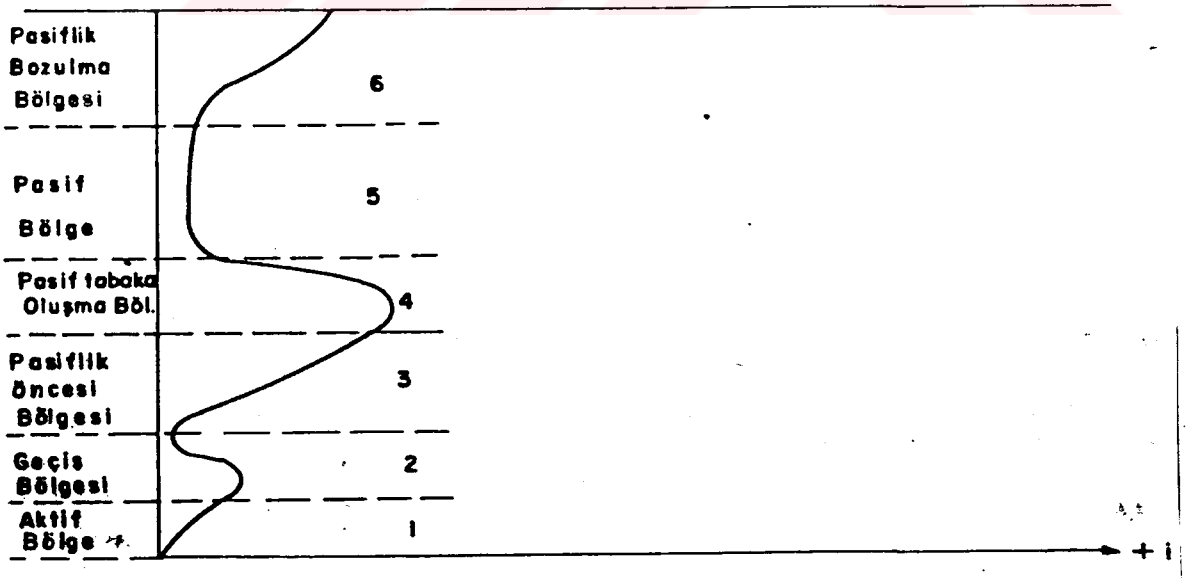
$$Fe\,(H_2O)\,ads \rightleftharpoons Fe\,(OH^-)\,ads + H^+$$

$$Fe\,(OH^-)\,ads \rightleftharpoons Fe\,(OH)\,ads + e$$

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons Fe\,(OH)\,ads + H\ e \qquad (1.4.1.)$$

Bu aşamadan sonra tepkime katalizlenmemiş bir mekanizma üzerinden yürürse :

$$Fe\,(OH)\,ads \rightarrow Fe\,(OH)^+\,ads + e \qquad (1.4.2.)$$



Şekil 3. Demirin anodik akım-potansiyel eğrisi üzerinde çeşitli potansiyel bölgelerinin şematik olarak gösterilişi

1.4.1.tepkimesinden sonra olay katalizlenmiş mekanizma üzerinden yürürse ;

$$Fe + Fe(OH)_{ads} \rightleftharpoons Fe(Fe\,OH) \qquad (1.4.3)$$

$$Fe(Fe\,OH) + OH^- \rightleftharpoons Fe\,OH^+ + (Fe\,OH)_{ads} + 2e \qquad (1.4.4)$$

1.4.2 ve 1.4.4 tepkimeleri yavaştır ve hızı bunlar belirler. $Fe\,OH^+$ iyonu oluştuktan sonra asitli bir ortamda aşağıdaki tepkimeye göre Fe^{+2} iyonları oluşur ve demir çözeltiye geçer.

$$Fe\,OH^+ + H^+ \rightleftharpoons Fe^{+2}(aq) + H_2O \qquad (1.4.5)$$

2. Geçiş Bölgesi

$$(Fe\,OH)_{ads} + H_2O \rightleftharpoons |Fe(OH)_2|_{ads} + H^+ + e \qquad (1.4.6)$$

$$|Fe(OH)_2|_{ads} + A^- \rightleftharpoons Fe\,OH^+ + A^- + OH^- \qquad (1.4.7)$$

1.4.6 ve 1.4.7 tepkimelerine göre oluşan $Fe\,OH^+$ yine asitli ortamda Fe^{+2} iyonlarına dönüşebilir. 1.4.7 tepkimesi yavaş olup hız belirleyen basamaktır. Bu tepkimede yer alan A^- elektrolit içinde mevcut bir anyonu temsil etmektedir ve tüm potansiyel boyunca mekanizmayı değiştirmeksizin adsorplanmaktadır.

3. Pasiflik öncesi Bölge

$$Fe_k|Fe(OH)_2|_{ads} + A^- \rightleftharpoons Fe\,OH^+ + (Fe\,OH)_{ads} + A^- + e \qquad (1.4.8)$$

$$Fe_k|Fe(OH)_2|_{ads} + H_2O \rightleftharpoons Fe_k|Fe(OH)_3|_{oks.\,fazı} + H^+ + e \qquad (1.4.9)$$

Geçiş bölgesinde yüzeyde adsorplanan $Fe(OH)_2$ pasilik öncesi bölgede yavaş bir hızla $Fe\,OH^+$'ya dönüşürken daha hızlı bir tepkime ile $Fe(OH)_3$ halinde metale bitişik bir oksit fazı oluşturmaktadır. Oksit fazını oluşturan $Fe_k|Fe(OH)_3|$ 'ünde Langmuir adsopsiyon koşullarında adsorplandığı ve yüzeyi kapatma kesrinin $\theta Fe_k|Fe(OH)_3| \rightarrow 1$ dolayında olduğu varsayılmaktadır. Metal yüzeyinde $Fe(OH)_3$ 'ün oksit fazını

oluşturması yüzeyin pasifleşmeye başladığını gösterir. $\theta F_{ek} \mid Fe\ (OH)_3 \mid$ 1'e yaklaştıkça akım küçülmeye başlar.

4. Pasiflik Oluşma Bölgesi

1.4.9 tepkimesiyle oluşan oksit fazı yüzeyi kapatıcı bir yapı kazanır. Düzgün bir örgü oluşturmamış oksitler bozularak yeniden bir örgü oluşturmaya çalışır. Oksitlerin böyle bozulup yeniden oluşması sırasında akım büyüklüğünde değişimler gözlenir. Aynı bir potansiyelde akım salınımları olabilir.

5. Pasif Bölge

$$F_{ek} \mid Fe\ (OH)_3 \mid \text{oks. fazı} \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 3H^+ + 3e \qquad (1.4.10)$$

$$Fe_2O_3 + \mid Fe\ (OH)_2 \mid \text{ads} \rightleftharpoons Fe_3O_4 + H_2O \qquad (1.4.11)$$

tepkimeleri olur. Kaplanma kesri 1'e eşit olan metal yüzeyinde oksit fazındaki $Fe\ (OH)_3$ 1.4.10 ve 1.4.11 tepkimeleriyle suyunu vererek, pasif bölgede bilinen γ-$Fe_2\ O_3$ ve $Fe_3\ O_4$ oluşmaktadır.

6. Pasiflik Bozulma Bölgesi

Yüzeydeki pasif tabaka bozulmaya başlar ve oksijen çıkışı gözlenir. Pasif tabakanın bozulmaya başladığı potansiyelde, oksit katmanının tüm yüzeyde birden parçalanması düşünülemez. Bozulmalar belirli noktalardan başlayacaktır. Bozulmaların başladığı noktalarda çukur oluşması gözlenir. Bu nedenle, bozulmaların başladığı potansiyele çukur oluşma potansiyeli de denmektedir.

1.4.2. Demirin Klorürlü Çözeltilerdeki Korozyonu (LEMLEIN, 1973; ERBİL, 1988)

Metal yüzeyinde seçimli olarak adsorplanabilen iyonlar tepkime kinetiğini çoğunlukla değiştirmektedir. özellikle Cl^- ve Fl^- gibi halojen iyonları metal yüzeyindeki koruyucu oksit tabakasını parçalayarak çözünmeyi hızlandırmaktadır. Cl^- iyonları çoğu metal ortam koşullarında

korozyonu artırıcıdır. Asitli ortamda ve yüksek Cl^- derişimlerinde (C_{Cl^-}= 5 M) demirin çözünmesinin aşağıda verilen iki ayrı mekanizmaya göre olabileceği ileri sürülmektedir.

1. Ara ürünlerin Langmuir koşullarında adsorplandığı ve adsorpsiyon enerjisine gerek olmadığı varsayımına dayanan çözünme mekanizması :

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_{ads} \quad (1.4.12)$$
$$Fe(H_2O)_{ads} + Cl^- \rightleftharpoons Fe Cl^-_{ads} + H_2O \quad (1.4.13)$$
$$Fe Cl^-_{ads} + H^+ \rightleftharpoons Fe Cl^- . H^+ \quad (1.4.14)$$
$$Fe Cl^- . H^+ + H^+ \rightarrow Fe Cl^+ + 2H^+ + 2e \quad (1.4.15)$$
$$Fe Cl^+ + H_2O \rightarrow Fe^{+2}_{aq.} + Cl^- \quad (1.4.16)$$

1.4.14 denkleminde oluşan $Fe\ Cl^-.\ H^+$ ara ürün Langmuir izotermine göre adsorplandığı kabul edilmektedir.

2. Ara ürünlerin Temkin koşullarında adsorplandığı, yeni adsopsiyon enerjisine gereksinim olduğu varsayımına dayanan çözünme mekanizması :

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons Fe(H_2O)_{ads} \quad (1.4.12)$$
$$Fe(H_2O)_{ads} + Cl^- \rightleftharpoons Fe Cl_{ads} + H_2O + e \quad (1.4.17)$$
$$Fe Cl_{ads} + H^+ \rightleftharpoons Fe(ClH^+)_{ads} \quad (1.4.18)$$
$$Fe(ClH^+)_{ads} \rightleftharpoons Fe Cl^+ + H^+ + e \quad (1.4.19)$$
$$Fe Cl^+ + H_2O \rightleftharpoons Fe^{+2}_{(aq)} + Cl^- \quad (1.4.16)$$

Burada 1.4.17 denkleminde oluşan $Fe Cl_{ads}$ ara ürününün Temkin izotermine uyarak adsorplandığı kabul edilmektedir.

3. Cl^- derişiminin yeterince yüksek olmadığı ortamlarda demirin çüzünme mekanizması biraz daha farklı olarak aşağıdaki gibi olacağı öngörülmektedir (LORENZ, 1965; DARWISH, 1973).

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons Fe\,(OH^-)\,ads + H^+$$

$$Fe + Cl^- \rightleftharpoons Fe\,(Cl^-)\,ads \qquad (1.4.20)$$

$$Fe\,(OH^-)\,ads + Fe\,(Cl^-)\,ads \rightarrow Fe + Fe\,OH^+ + Cl^- + 2e \qquad (1.4.21)$$

$$Fe\,OH^+ + H^+ \rightleftharpoons Fe^{+2}_{(aq)} + H_2O \qquad (1.4.5)$$

Görüldüğü gibi şekil 3'ün bölgelerini açıklarken, pasif bölgede oluştuğu kabul edilen Fe_2O_3 , F_3O_4 gibi ürünlerle klorürlü ortamlarda demirin pasifleşmesi çok zordur. özellikle yüksek klorür derişimlerinde pasifleşme olanaksız olduğu için mekanizma verilirken daha çok aktif çözünme bölgesi dikkate alınmaktadır.

1.5. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

CAVALLARO (1946-1947) ve MAKRİDES (1955), tiyoüre ve türevlerinin, asit içinde demirin korozyonunu hızlandırdığını ileri sürmüşlerdir.

HOAR (1948-1953) ve ANTROPOV (1970), tiyoüre ve türevlerini asit içinde demirin, korozyonuna inhibitör olarak etkidiğini saptamışlardır.

DONNELLY ve ark., (1974), tiyoürenin düşük derişimlerde (2-4 mM) demirli malzemelerde maksimum inhibisyon verdiğini ve adsorpsiyonunun arttığını belirlemişlerdir.

Yüksek derişimlerde inhibisyonun azaldığına dair değişik görüşler vardır. Makrides (1955), Rose ve Jones (1961), Iofa ve Tomashov (1960), tiyoürenin katodik redüksiyonu ile oluşan H_2S'in demirin ilerleyen korozyonunu hızlandırdığını göstermişlerdir.

AMMAR ve DARWISH (1967), demirli malzemelerde H_2S'in tiyoürenin inhibisyonu azalttığını ileri sürmüşlerdir.

Tiyoürenin katodik redüksiyonu ile oluşan H_2S'in korozyonu hızlandırıcı davranışlarının değişik oluşumlara neden olduğu ileri

sürülmektedir. Kartnitskii ve Golubev (1953) göre F_eS oluşumu yerel galvanik pile sebep olmaktadır; Makrides ve Hackerman (1955) ile Donnelly ve arkadaşları (1974) oluşan F_eS'in asit içinde çözündüğünü; Kuznetzov ve Iofa (1947) ile Iofa ve Tomashov (1960) HS^{-1}'in adsorbe edildiğini ve demirin anodik çözünmesi ile H^+'nin katodik redüksiyonunu hızlandırıcı negatif bir ψ - potansiyeli ürettiğini belirlemişlerdir.

ANTROPOV ve ark., (1970), bazı tiyoüre türevlerinin H_2S ile doymuş çözeltisinde yüksek inhibisyon verdiğini ve yüksek derişimlerde inhibisyonu azaltmadan sorumlu olmadığını ileri sürmüşlerdir.

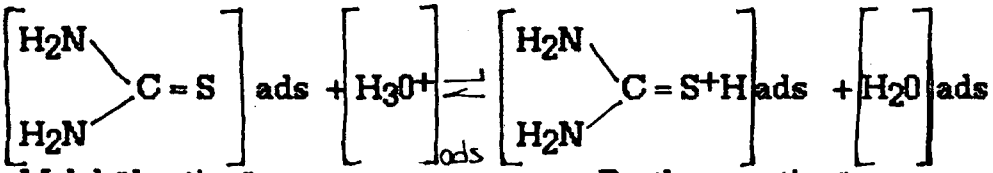
MAUREE ve GIERST (1971), hidrojenin redüksiyonu hariç çoğu katyonların bir Hg elektrotda redüksiyonunda, tiyoürenin bir ψ - potansiyel etkisi oluşturduğunu göstermişlerdir.

PILLAI ve NARAYAN (1972) ve CHANDRASEKARA, NARAYAN (1978), tiyoürenin çeliğin korozyonundaki inhibisyonunda pH ve N-, S- sübstitüsyonlarının etkisini araştırmışlardır. Tiyoürenin düşük derişimlerinde yüzeyin moleküler tiyoüre formu ile kaplanmasıyla inhibisyon artarken, tiyoürenin yüksek derişimlerinde protanlanmış tiyoüre formunun artmasıyla inhibisyon ve katodik polarizasyon azalmaktadır. Asit çözeltilerinde tiyoüre ve protonlanmış tiyoüre bulunabilir. Her iki molekül de metal yüzeyine adsorbe olabilir. Walter ve Vass (1970) göre protonlanmış tiyoüre, S-atomuna bir proton bağlanmasıyla oluşur. Tiyoüre adsorplanırken metal -S etkileşmesi olmaktadır (Rose, 1961; Parsons, 1961). Yine Pillai ve Narayan (1972-1978) göre arayüzeyde H^+ derişiminin artmasıyla protonlanmış tiyoürenin H^+ redüksiyonunu katalizlediği ileri sürülmüştür.

PERRIN (1965) göre, protonlanmış tiyoüre ile moleküler tiyoüre formu çözeltide denge halinde bulunur. Moleküler tiyoüre, protonlanmış tiyoüreden daha geniş bir yüzeye adsorbe olur. Moleküler tiyoürenin, protonlanmış tiyoüreden önce yüzeye ulaştığı ileri sürülmektedir (1 M HCl içinde yaklaşık 4 mM tiyoüre çözeltisinde). Moleküler tiyoürenin adsorpsiyonundaki artış, tiyoüre derişiminin artmasından dolayı değildir.

Protonlanmış tiyoüre H^+ redüksiyonunu arttırır ve böylece tiyoürenin yüksek derişimlerinde inhibisyon düşer.

MAIRANOVSKII (1964) ve ANTROPOV (1967) yüzeydeki protonlanma olayının aşağıdaki gibi olduğunu ileri sürmüşlerdir



Molekül tiyoüre Protlanmış tiyoüre

Bulk çözeltisinde tiyoüre derişiminin artmasıyla arayüzeyde protonlanmış taneciklerin derişiminin arttığını önermişlerdir.

PILLAI ve NARAYAN (1982), 1 M ve 3M HCl içinde tiyoüre ve N-sübstitüsyonlarının maksimum anodik polarizasyon gösterdiğini belirlemişlerdir.

ATEYA va ark., (1984), 1N H_2SO_4 içinde çeliğin korozyonuna tiyoürenin etkilerini değişik sıcaklıklarda belirlemişlerdir. Sıcaklığın artışı ile yüzey kaplama kesri (θ) nin arttığını saptamışlardır.

AGRAWAL ve NAMBOODRIHI (1988) 1N H_2SO_4 içinde tiyoüre ve türevlerinin 0,66 mM ve 0,86 mM derişimlerdeki çözeltilerinin paslanmaz çelik üzerindeki korrozif etkisini incelemişlerdir.

1.6. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada 0,1 M Na_2SO_4, 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M ftalik asit; 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M ftalik asit + % 3,5 NaCl, 0,01 M ftalik asit + 3,5 NaCl ve % 3,5 NaCl madelerini içeren elektrolit ortamlarında tiyoüresiz ve 5, 15, 50 mM tiyoürenin bulunduğu ve pH = 3'de demirli malzemelerin atmosfere açık, oda sıcaklığı koşullarında korozyonu üzerinde tiyoürenin inhibisyon etkisinin olup olmadığı elektrokimyasal ve elektrokimyasal olmayan yöntemlerle araştırılması amaçlanmıştır.

2. MATERYAL ve METOD

2.1. Elektrolit Ortamları

Kütle kaybı, polarazisyon direnci ve akım-potansiyel ölçümleri, pH'ı 3 olan 5 değişik elektrolit ortamında tiyoürenin değişik derişimlerinde (OmM, 5 mM, 15mM ve 50mM) gerçekleştirilmiştir. Bu elektrolit ortamları şunlardır.

1. Ortam: 10^{-1}M Na_2SO_4
   (0,5, 15 ve 50 mM tiyoüre)
2. Ortam: 10^{-1}M Na_2SO_4 + 10^{-2} M Ftalik Asit
   (0,5, 15 ve 50 mM tiyoüre)
3. Ortam : 10^{-1}M Na_2SO_4 + 10^{-2} M Ftalik Asit + % 3,5 NaCı
   (0,5, 15 ve 50 mM tiyoüre)
4. Ortam : 10^{-2} M Flatik Asit + % 3,5 NaCI
   (0,5, 15 ve 50 mM tiyoüre)
5. Ortam : % 3,5 NaCI (0,5, 15 ve 50 mM tiyoüre)

Bu çözeltilerin pH'ları 3'e NaOH , H_2SO_4 ve HCI kullanarak ayarlanmıştır. Ftalik asit tampon madde olarak kullanılmıştır.

2.2. Deney Elektrotlarının ve Deney Hücrelerinin Hazırlanması

Kütle kaybı yöntemiyle korozyon hızını belirlemede deney elektrodu olarak 0,1 x2 x5 cm boyutunda demir plakalar kullanılmıştır. Bu plakaların yüzeylerindeki kirlilikler, temizleme çözeltileri yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Temizleme işlemi şu sırayla yapılmıştır. Plakalar önce % 5'lik Sitrik asit (pH = 4,5) çözeltisinde yarım saat bekletilmiştir. Daha sonra, (3 hacim HNO_3 + 1 hacim H_2SO_4 + 1 hacim H_2O) çözeltisine daldırılıp, saf sudan ve organik çözücülerden geçirilip etüvde 110°C 'de sabit tartıma getirilmiştir. Sabit tartıma getirilen plakaların kütleleri saptanmıştır.

Kütle kayıplarını belirlemek için bu çözeltilerden 500 ml alınıp plakalar daldırılmıştır.

Polarizasyon direnci ve akım-potansiyel ölçümlerinde çalışma elektrodu olarak 1 cm çapında 4,5 cm boyunda, demir kullanılmıştır. Demir elektrodun elektrolit etkisine bırakılacak alan dışındaki yüzey Polyester Resin ve Hardener ile 100°C de kalıba alınmıştır. Elektrottan açık kalan yüzeyi her deneyden önce 1000 numaralı zımpara kağıdı ile metal parlatıcıda parlatılmıştır.

Deneyler atmosfere açık ortamda yapılmıştır. Her çözeltiden 400 ml alınıp deney hücresine konulmuştur. Bu deney hücrelerine çalışma elektrodu olan demir, yardımcı elektrod platin ve lugin kapileri yerleştirilmiştir. Lugin kapilerine çalışma elektrodu yakınına getirilmiştir ve kapilere karşılaştırma elektrodu olan doygun kalomel elektrod yerleştirilmiştir.

2.3. Korozyon Hızının Belirlenmesi

2.3.1. Kütle Kayıplarının Belirlenmesi

Kütle kayıpları ölçülerek korozyon hızı belirlenmiştir. Gerekli temizleme işlemlerinden sonra tartımları belirlenmiş demir plakalar, hazırlanan deney hücrelerine birbirleriyle temas etmeyecek şekilde yerleştirilmişlerdir. Plakalar 1, 2, 3, 4 ve 5 günlük aralarla ikişer tane çıkarılmıştır. Bu plakalar, ağırlıkça % 5'lik sitrik asit (pH = 4,5'a NH_3 ile ayarlanmış) çözeltisinde temizlenip, kurutulmuş ve ağırlık azalmaları saptanmıştır. Ağırlık azalması sonuçları mdd birimi cinsinden hesaplanmıştır.

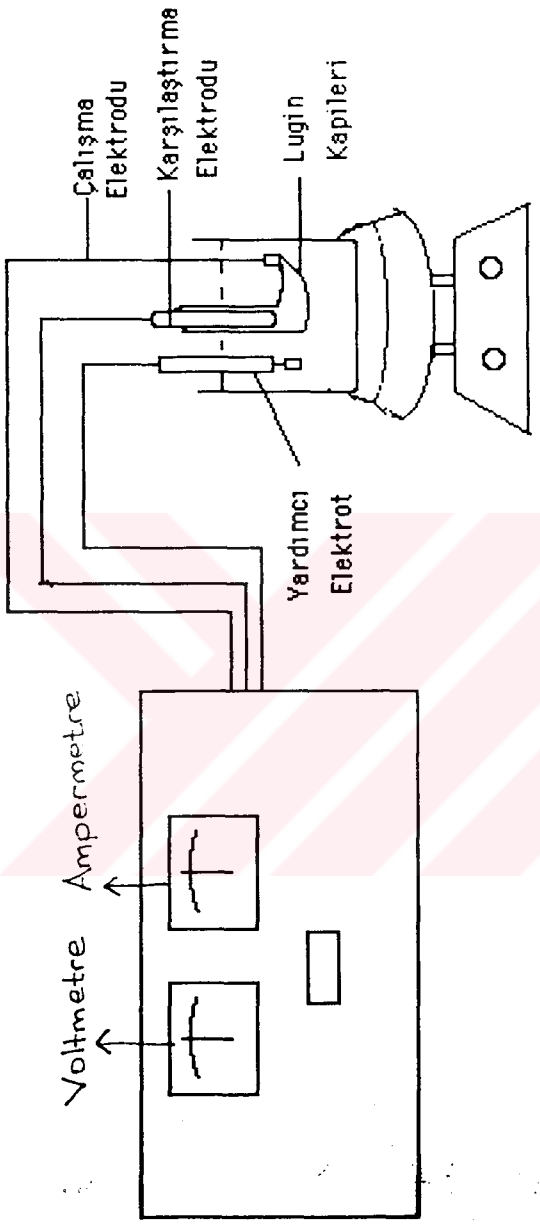
2.3.2. Korozyon Potansiyeli (E_{cor}) ve Polarizasyon eğimleri (R_p-1)'nin ölçülmesi

Polarizasyon direnci R_p'nin ve korozyon potansiyelini (E_{cor}) belirlemede Corrovit aygıtı kullanılmıştır. Polarizasyon direncini

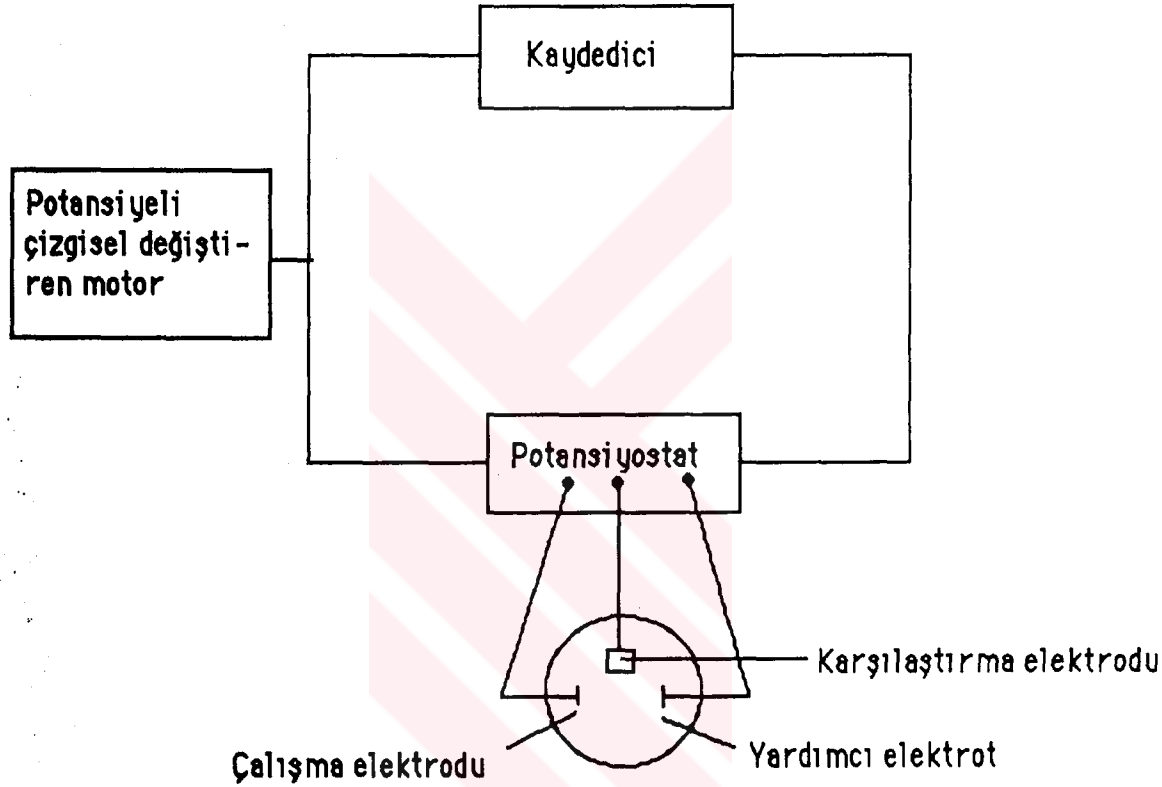
belirleyebilmek için korozyon potansiyeli dolayında akım-potansiyel eğrisi elde edillmiştir. Elde edilen eğrilerin eğimlerinden R_p-1 belirlenmiştir. Korozyon potansiyeli ise çalışma elektrodu (demir) ile karşılaştırma elektrodu (doygun kalomel elektrod) arasında ilk ölçülen potansiyeldir. Akım ve potansiyel değerlerinin ölçülmesi için deney hücresi Corrovit aygıtına bağlanmış ve hücredeki çözelti sürekli ve aynı hızda olmak üzere mağnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. 2 saat beklendikten sonra kararlı korozyon potansiyeline ulaşmıştır. Korozyon potansiyeli ölçüldükten sonra aygıta (1.25, 2.5, 12.5 mmV) uygulanmış ve bu potansiyellerde geçen anodik ve katodik akım değerleri belirlenmiştir. Bu işlemler 24, 48, 72 ve 96. saatlerde tekrarlanmıştır. Akım potansiyel eğrilerini çizebilmek için her potansiyeldeki anodik ve kotadik akım değerleri grafiğe geçirilmiştir. Bu akım-potansiyel eğrilerinin eğimlerinden polarizasyon eğimleri (R_p-1) belirlenmiştir.

2.3.3. Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi

Akım-potansiyel eğrileri elde edebilmek için bölüm 2.2'de hazırlanan deney hücresi potansiyostat aygıtına bağlanmıştır. Deneyler atmosfere açık koşullarda gerçekleştirilmiştir. Korozyon potansiyeli ve polarizasyon eğimi ölçümleri sırasındaki deney koşulları aynen bu deneylerde de sağlanmıştır. 2 saat beklendikten sonra kararlı korozyon potansiyeline ulaşılmıştır. Daha sonra sisteme (-1500 mV ile + 600 mV) aralığında potansiyel uygulanmakta ve bu potansiyellerdeki ölçülen akım değerleri yardımıyla akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir.



Şekil 4a. Corrovit Aygıtı ve Deney Hücresi



Şekil 4b. Potansiyostat Aygıtı ve Deney Hücresi

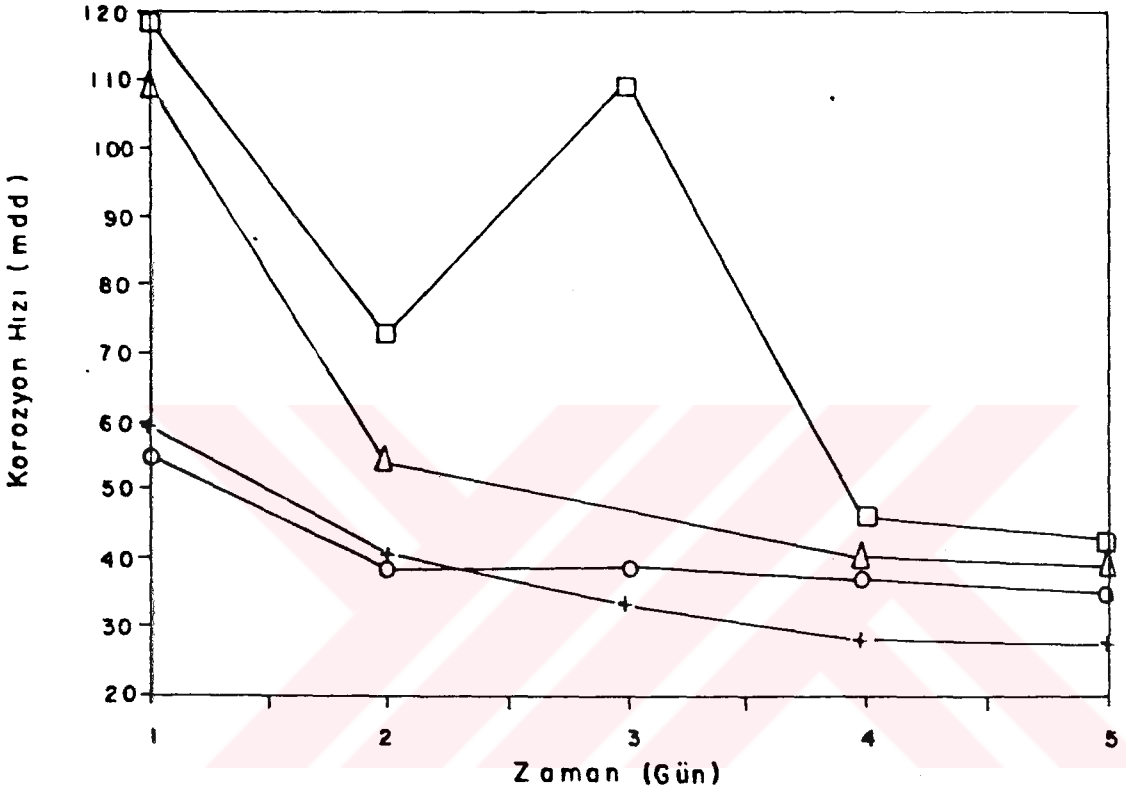
3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. XmM Tiyoüre (X : 0,5, 15, 50 mM) İçeren 0,1 M Na_2SO_4 Çözeltilerinde Elde Edilen Deney Sonuçları

Demirin değişik derişimlerde (0,5, 15, 50 mM) tiyoüre içeren 0,1 M Na_2SO_4 çözeltilerinde (pH = 3) korozyon hızlarının (mdd), zamanla (gün) değişimleri Şekil 5'de gösterilmiştir. Şekil 5'de görüldüğü gibi tiyoüre içermeyen 0,1 M Na_2SO_4 çözeltisinde demirin korozyon hızı diğer ortamlara göre izlenen tüm sürelerde (1-5 gün) daha hızlıdır. Korozyon hızları en az olduğu ortamlar, 1-2 günde 5 mM ve 15 mM, 3-5 gün arasında ise 5 mM tiyoüre içeren 0,1 M Na_2SO_4 çözeltileridir. 50 mM tiyoüre içerende demirin korozyon hızı değerleri tiyoüre içermeyen ve 5 mM, 15 mM tiyoüre içeren 0,1 M Na_2SO_4 çözeltilerindeki mdd değerlerinin arasında kalmaktadır.

Çizelge 1'de bu ortamlarda üç elektrod tekniği kullanarak ölçülen korozyon potansiyelleri (E_{corr}) ve belirlenen polarizasyon eğimleri (R_p-1) değerleri verilmiştir. Çizelge 1'de görüldüğü gibi tüm elektrolitlerde (0; 5 mM; 15 mM tiyoüre içeren 0.1 M Na_2SO_4) zamanla korozyon potansiyelleri daha negatif değerlere kaymıştır. 50 mM tiyoüre içeren ortamlarda 2. ve 48. saatlerde kararlı bir korozyon potansiyeli ölçülememiştir. 0.1 M Na_2SO_4 çözeltilerinde tiyoüre derişimleri ile E_{corr}'lar arasında bir ilişki gözlenememiştir (Çizelge 1).

Tiyoüre içermeyen 0,1 M Na_2SO_4 çözeltisinde belirlenen polarizasyon eğimleri (R_p-1) değerleri, tiyoüre içeren (5; 15; 50 mM) 0.1 M Na_2SO_4 çözeltisindeki R_p-1 değerlerinden büyüktür (Çizelge 1). Tiyoüreli çözeltilerde ise en düşük R_p-1 değerleri 15 mM tiyoüre içeren 0.1 m Na_2SO_4 çözeltisinde belirlenmiştir. örneğin 4. günde 0.1 M Na_2SO_4 çözeltisinde 0,87 x 10^{-3} olan R_p-1 değerleri, 5, 15 ve 50 mM tiyoüre içeren çözeltilerde sırasıyla 100 x 10^{-8} ve 20 x 10^{-8} Ω^{-1} olmaktadır. Tiyoüre derişimi 50 mM olan çözeltide 2. ve 48. saatte R_p-1 değeri belirlenememiştir.



Şekil 5. X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren 0,1 M Na_2SO_4 Çözeltilerinde (pH = 3) Demirinin Korozyon Hızlarının (mdd) Zamanla (gün) Değişimleri

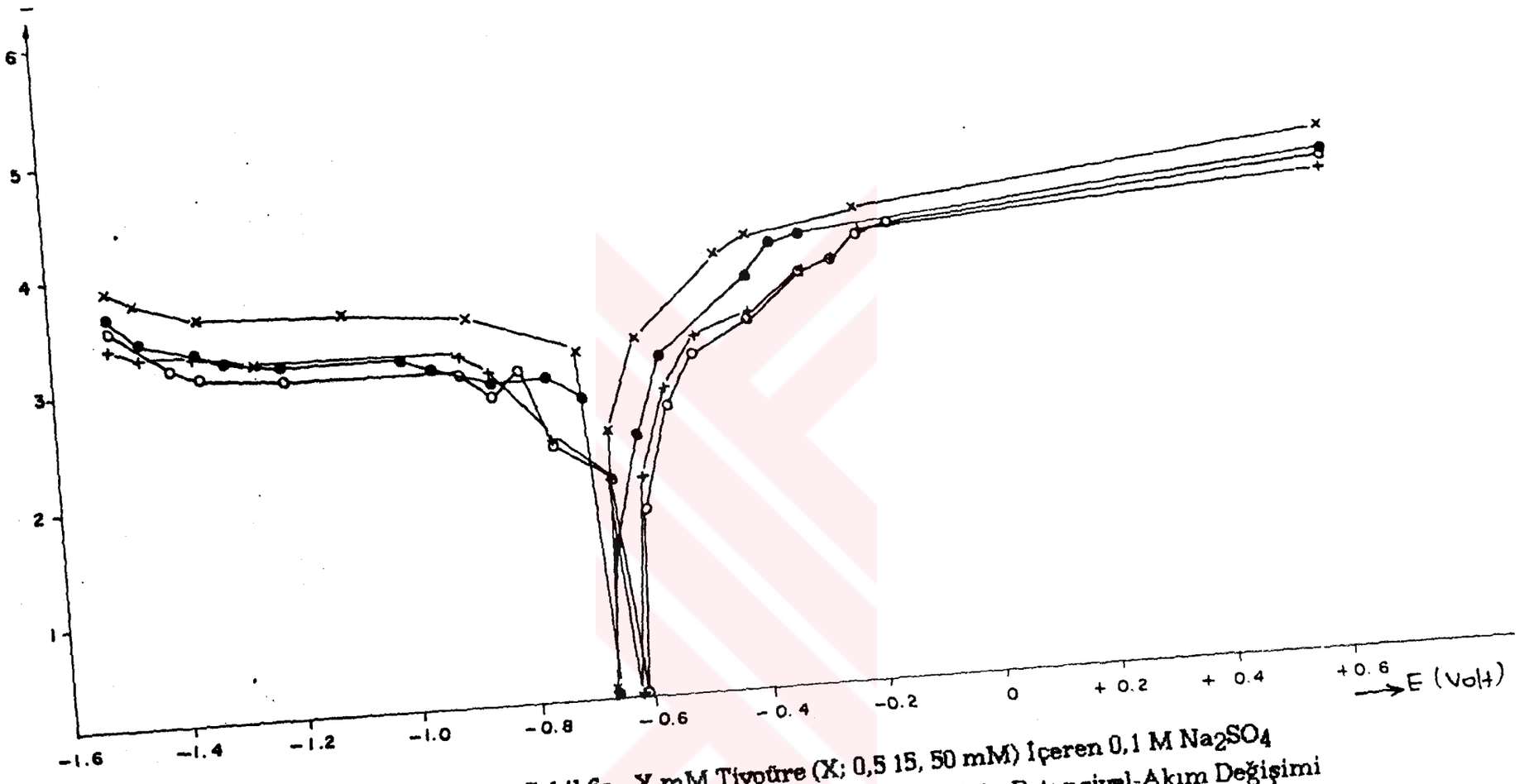
(0mM (□), 5mM (+), 15mM (○), 50mM (△))

Çizelge 1. X mM Tiyoüre + 10^{-1} M Na_2SO_4 + İçeren Çözeltilerde (pH = 3) Demirin Korozyon Potansiyelleri (E_{corr}) nin Zamanla ve Polarizasyon Eğimlerinin (R_p-1) Eğimlerinin Zamanla Değişmeleri Verilmektedir (X = 0,5, 15 ve 50 mM)

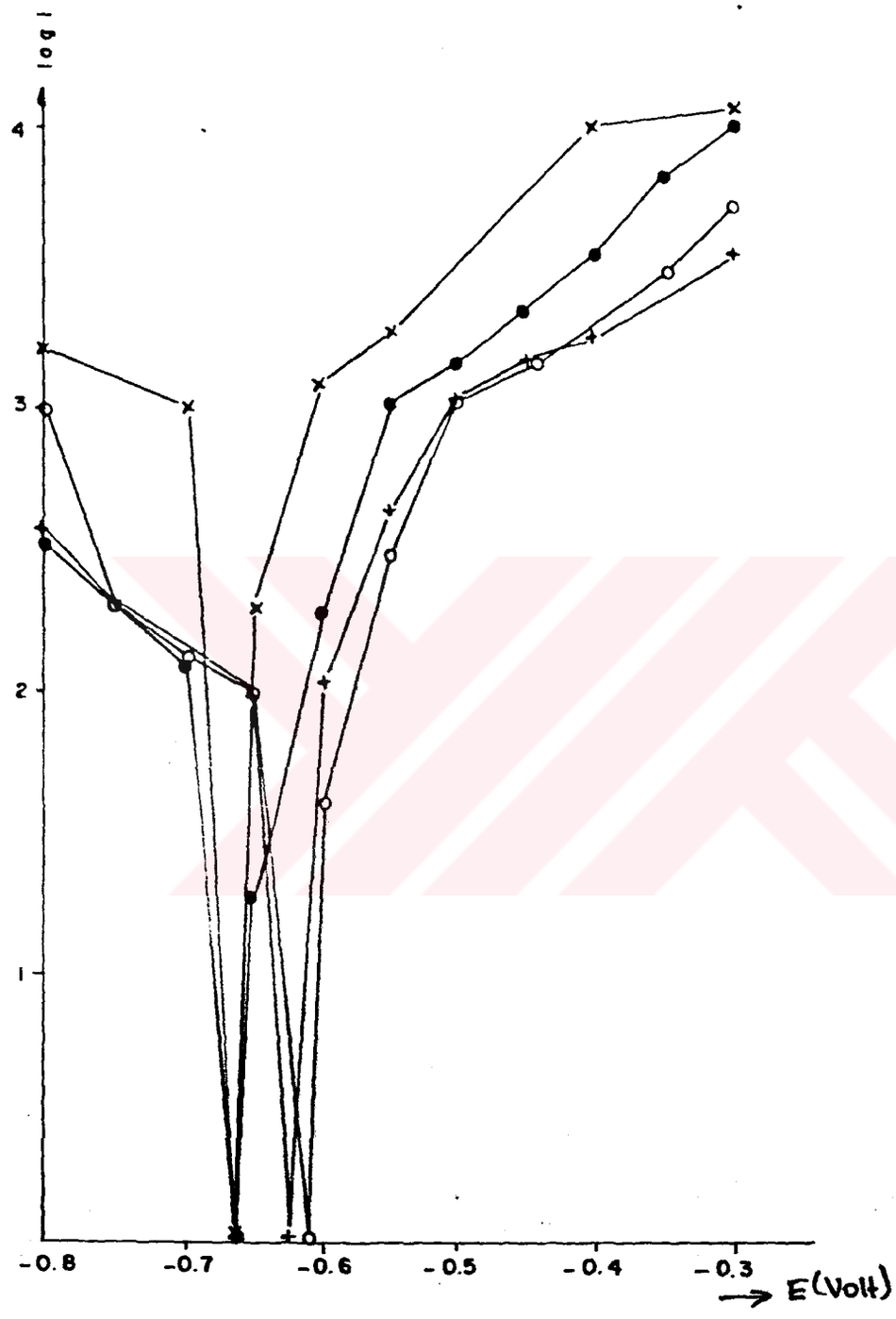
10^{-1} M Na_2SO_4			5 mM Tiyoüre 10^{-1} M SO_4 =		15 mM Tiyoüre 10^{-1} M SO_4 =		50 mM Tiyoüre 10^{-1} M SO_4 =	
t (saat)	E_{cor} (Volt)	R_p-1 (Ω^{-1})	E_{cor} (Volt)	R_p-1 (Ω^{-1})	E_{cor} (Volt)	R_p-1 (Ω^{-1})	E_{cor} (Volt)	R_p-1 (Ω^{-1})
2	-0,531	$1,05 \times 10^{-3}$	-0,554	2×10^{-8}	-0,625	12×10^{-8}	-	-
24	-0,688	$0,13 \times 10^{-3}$	-0,689	3×10^{-8}	-0,604	28×10^{-8}	-0,603	6×10^{-5}
48	-0,65	$0,15 \times 10^{-3}$	-0,685	35×10^{-8}	-0,682	$1,4 \times 10^{-8}$	-	-
96	-0,36	$0,87 \times 10^{-3}$	-0,673	100×10^{-8}	-0,677	$6,2 \times 10^{-8}$	-0,645	20×10^{-8}

Çizelge 2. 10^{-1} M $SO_4^{=}$ +10^{-2} M Ftalik Asit + X mM Tiyoüre İçeren Çözeltilerdee (pH=3) Demirin Korozyon Potansiyelleri (E_{cor})'nin Zamanla ve Polarizasyon Eğimlerinin Zamanla Değişimleri Verilmektedir (X = 0,5, 5, 15 ve 50 mM).

10^{-1} M Na_2SO_4 + 10^{-2} M Ftalik Asit			10^{-1} M Na_2SO_4 + 10^{-2} M Ftalik Asit+5 mM T.		10^{-1} M Na_2SO_4 + 10^{-2} M Ftalik Asit+15 mM T.		10^{-1} M Na_2SO_4 + 10^{-2} M Ftalik Asit+50 mM T.	
t (saat)	E_{cor} (Volt)	R_p-1 (Ω^{-1})	E_{cor} (Volt)	R_p-1 (Ω^{-1})	E_{cor} (Volt)	R_p-1 (Ω^{-1})	E_{cor} (Volt)	R_p-1 (Ω^{-1})
2	-0,528	260×10^{-5}	-0,513	160×10^{-5}	-0,511	40×10^{-5}	-0,527	$3,5 \times 10^{-8}$
24	-0,525	9×10^{-5}	-0,505	170×10^{-5}	-0,478	80×10^{-5}	-0,501	80×10^{-5}
48	-0,535	84×10^{-3}	-0,507	406×10^{-5}	-0,477	220×10^{-5}	-0,673	160×10^{-5}
96	-0,687	20×10^{-5}	-0,525	505×10^{-5}	-0,490	260×10^{-5}	-0,680	150×10^{-5}



Şekil 6a. X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren 0,1 M Na_2SO_4 Çözeltilerinde (pH = 3) Demirin Potansiyel-Akım Değişimi (-1,5 V ile +0.6 V)
(0 mM (X), 5 mM (●), 15 mM (+), 50 mM (○))

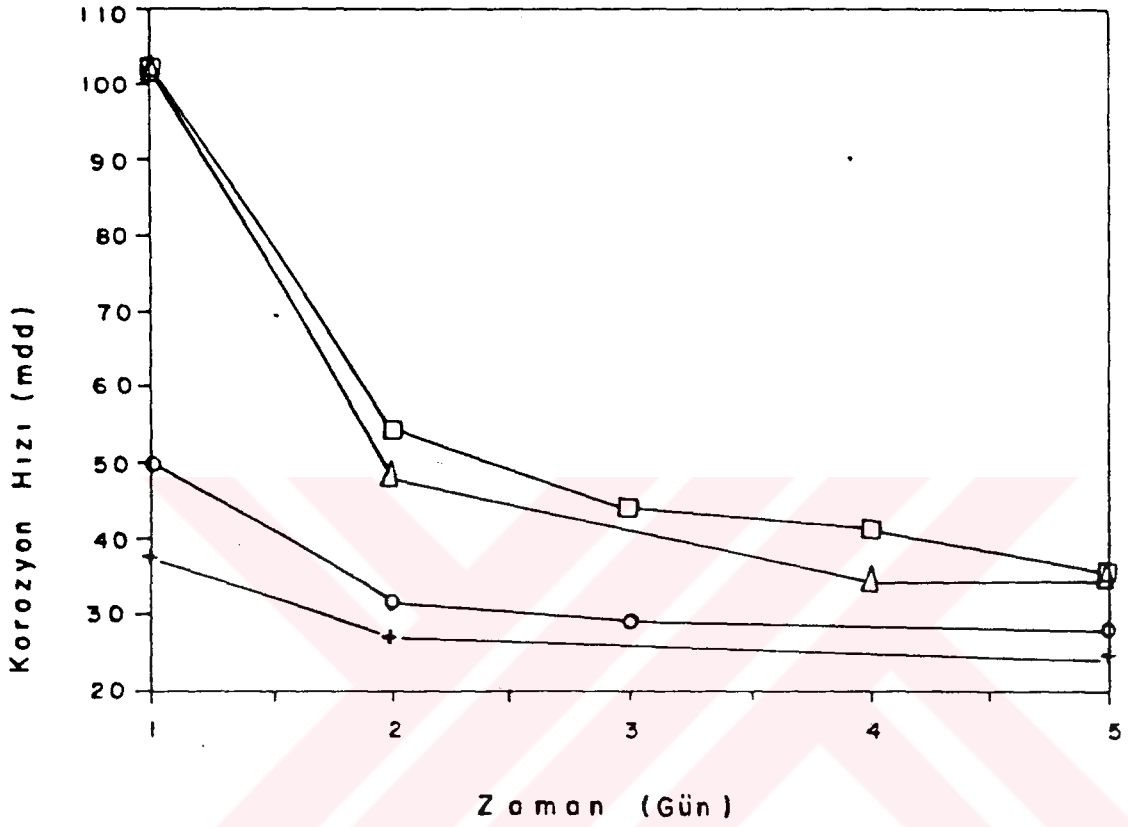


Şekil 6b. X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren 0,1 M Na_2SO_4 Çözeltilerinde (pH = 3) Demirin Potansiyel-Akım Değişimi (-1,5 V ile +0.6 V)
(0 mM (×), 5 mM (●), 15 mM (+), 50 mM (○))

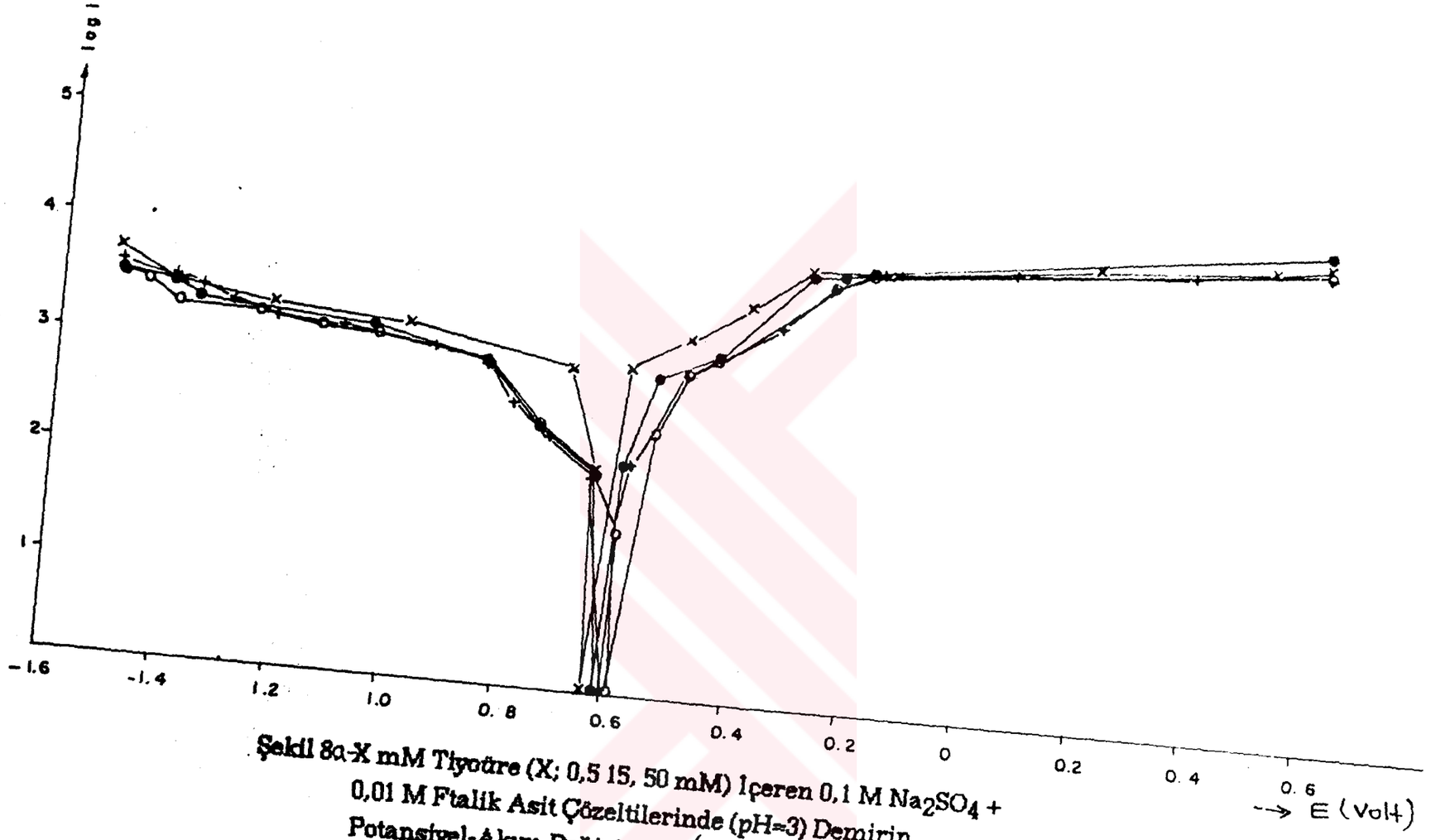
Şekil 6'da demirin 0.1 M Na_2SO_4 ve çeşitli derişimlerde 5, 15 ve 50 mM tiyoüre içeren çözeltilerdeki akım-potansiyel eğrileri verilmiştir. Şekil 6-a'da -1,5 V ile + 0,6 V ve şekil 6-b'de ise -0,8 V ile -0,3 V arasında değişen potansiyellerdeki akım değerleri gösterilmiştir. Şekil 6'da görüldüğü gibi 0.1 M Na_2SO_4 ve 5, 15 ve 50 mM tiyoüre içeren Na_2SO_4 çözeltilerinde denge potansiyelleri sırasıyla -0,665 V, -0,646 V, -0,620 V ve -0,616 V olmaktadır. Tiyoüre derişimi arttıkça denge potansiyellerinin daha pozitife kaydığı görülmektedir. Denge potansiyelinden başlayarak potansiyel anodik yönde arttırıldığında akımın da -0,2 volta kadar arttığı görülmektedir. -0,2 volttan daha pozitif potansiyellerde (+ 0,6 volta kadar) ise tiyoüre içermeyen ve içeren (15 mM ve 50 mM) 0.1 M Na_2SO_4 çözeltilerinde, akım değerleri küçük bir hızla artmaktadır. 5 mM tiyoüre içeren 0.1 M Na_2SO_4 çözeltisinde ise -0,35 volttan daha pozitif potansiyellerde bu durum gözlenmektedir. örneğin -0,5 voltta gözlenen akım değerleri 0,1 M Na_2SO_4 çözeltisinde aynı elektrolitin 5, 15, 50 mM tiyoüre içeren çözeltilerinde sırasıyla 5,55; 2,44; 1,486; 1,335 mA olurken + 0,5 voltta aynı sırayla 52; 56; 43, 40; 30; 35; 40,06 mA olmaktadır (Şekil 6-a).

3.2. X mM Tiyoüre (X; 0,5, 15, 50 mM) İçeren 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit Çözeltisinde Elde Edilen Deney Sonuçları

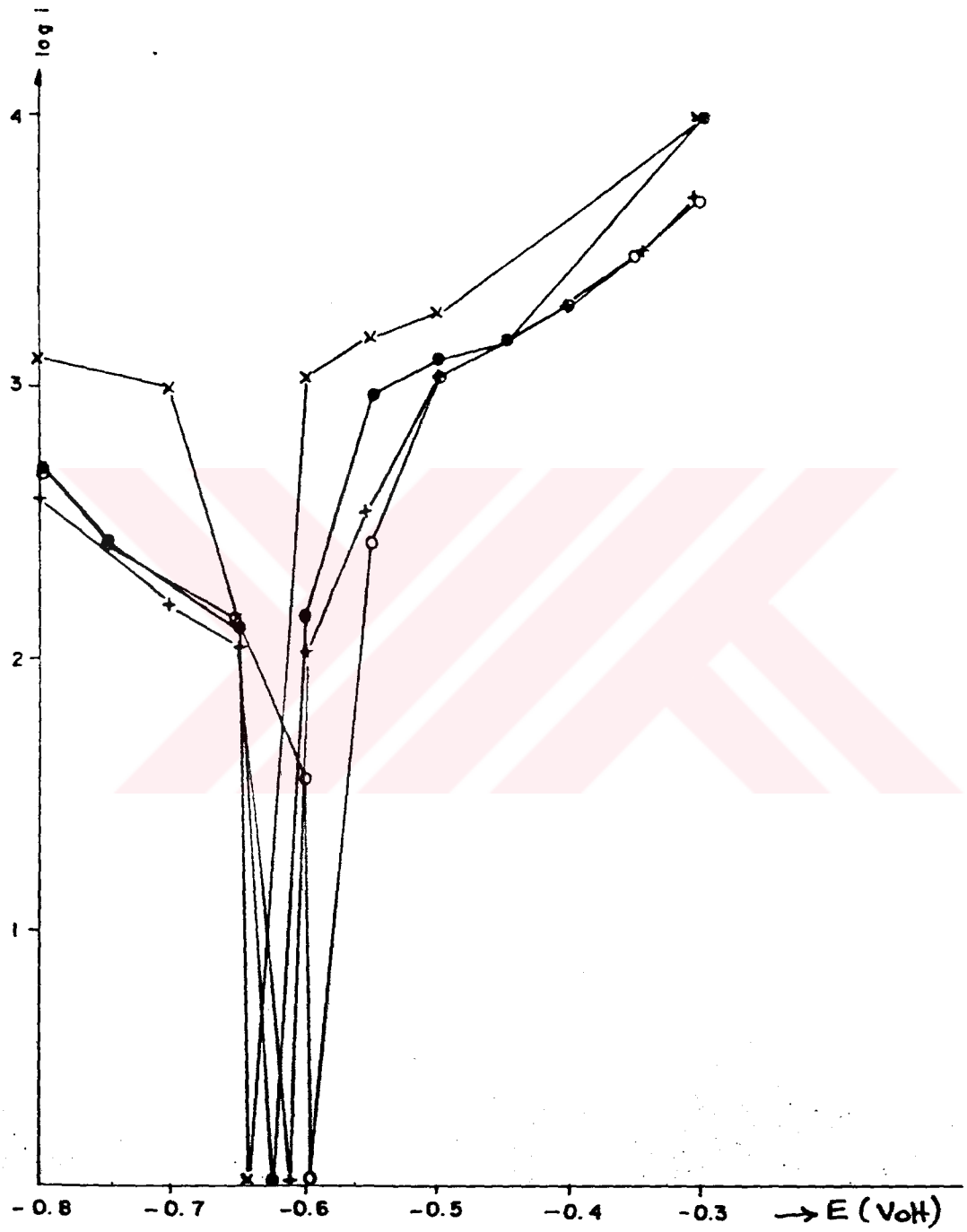
pH'ı 3 olan tiyoüre içermeyen ve içeren (5, 15 ve 50 mM) 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit çözeltilerinde demirin korozyon hızlarının (mdd) zamanla (gün) değişimleri Şekil 7'de gösterilmiştir. Şekil 7'de görüldüğü gibi belirlenen sürelerde (1-5 gün) en düşük korozyon hızları 5 mM tiyoüre içeren 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit çözeltisidir. Ancak, tiyoüre içermeyen 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit çözeltisinde 1-5 günlerinde en yüksek korozyon hızları belirlenmiştir. 5 mM ve 15 mM tiyoüre içeren çözeltilerde 2. günden sonra korozyon hızları sabit değerler almaktadır. 50 mM tiyoüre içeren ve içermeyen 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit çözeltilerinde 1. gündeki en yüksek korozyon hızı 1. günden sonra hızla (2. güne kadar) azalırken, 2. günden sonra daha düşük bir hızla azalmaktadır.



Şekil 7. X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M Ftalik Asit Çözeltilerinde (pH=3) Demirin Korozyon Hızlarının (mdd) Zamanla (gün) Değişimi
(0 mM (X), 5 mM (●), 15 mM (+), 50 mM (O))



Şekil 8a-X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M Ftalik Asit Çözeltilerinde (pH=3) Demirin Potansiyel-Akım Değişimi (-1,5 V ile +0,6 V) (0 mM (×), 5 mM (●), 15 mM (+), 50 mM (○))



Şekil 8b X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M Ftalik Asit Çözeltilerinde (pH=3) Demirin Potansiyel-Akım Değişimi (-1,5 V ile +0,6 V)
(0 mM (X), 5 mM (●), 15 mM (+), 50 mM (○))

Çizelge 2'de bu ortamlarda üç elektrod tekniği kullanarak ölçülen korozyon potansiyelleri (E_{corr}) ve polarizasyon eğimleri (R_p-1) verilmiştir.

Tiyoüre içermeyen 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit çözeltisinde demirin belirlenen tüm sürelerde (2-96 saat) ölçülen korozyon potansiyelleri, aynı elektolit ortamında tiyoüre içeren çözeltilerde ölçülen korozyon potansiyellerinden daha negatif değerlerdedir. örneğin, 24. saatte belirlenen korozyon potansiyelleri, tiyoüre içermeyen, 5, 15 ve 50 mM tiyoüre içeren 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit çözeltisinde sırayla -0,525, -0,505, -0,478 ve -0,501 volt olmaktadır. Belirlenen tüm sürelerde tiyoüreli çözeltilerde ölçülen en negatif E_{corr} değerleri 50 mM tiyoüre derişiminde olmaktadır (Çizelge 2).

5, 15 ve 50 mM tiyoüre içeren 0.1 M Na_2SO_4 - 0.01 M Ftalik Asit çözeltilerinde R_p-1 değerleri zamanla (2-96 saat) büyürken, tiyoüre içermeyen aynı elektrolitte küçülmektedir. Tiyoüre derişiminin artmasıyla R_p-1 değerleri küçülmektedir. örneğin, 48. saatte tiyoüre içermeyen, 5, 15, 50 mM tiyoüre içeren 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit çözeltilerinde sırayla R_p-1 değerleri 84 x 10^{-5} , 460 x 10^{-5} , 220 x 10^{-5} ve 160 x $10^{-5}\Omega^{-1}$ olmaktadır (Çizelge 2).

Şekil 8'de demirin, tiyoüre içermeyen ve içeren (5, 15 ve 50 mM) 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit çözeltilerindeki akım-potansiyel eğrileri verilmiştir. Şekil 8-a'da -1,5 V ile +0,6 V ve Şekil 8-b'de -0,8 V ile -0,3 V arasında değişen potansiyellerdeki akım değerleri gösterilmiştir.

Şekil 8'de görüldüğü gibi tiyoüre içermeyen ve 5, 15 ve 50 mM tiyoüre içeren 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit çözeltilerinde demirin denge potansiyelleri sırayla -0,675, -0,633, -0,621, -0,608 volt olmaktadır. Tiyoüre derişimi arttıkça denge potansiyellerinin daha pozitife kaydığı görülmektedir. Denge potansiyelleri ile -0,2 volt potansiyel aralığında tiyoüre derişimi arttıkça akım değerleri küçülmektedir. Ancak -0.2 volt ile + 0,6 volt arasında en yüksek akım değerleri 5 mM tiyoüre içeren çözeltide olurken, tiyoüre içermeyen ve 15, 50 mM tiyoüre içeren çözeltilerde akım değerleri

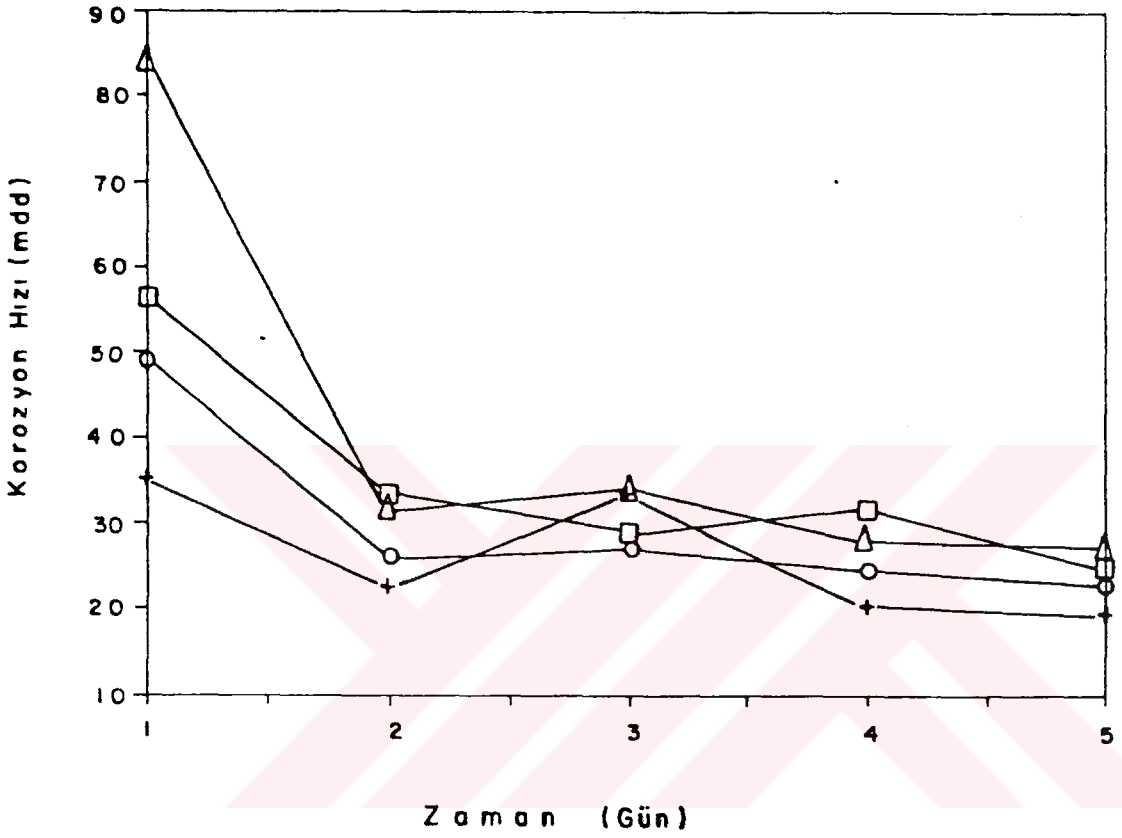
birbirine yakın olmaktadır. örneğin -0,5 voltta gözlenen akım değerleri tiyoüre içermeyen ve 5, 15 ve 50 mM tiyoüre içeren 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit çözeltilerinde sırayla 3,53; 1,89; 1,40; 1,37 mA olurken + 0,5 voltta ise aynı sırayla 41,4; 53,29; 39,05; 41,2 mA'dir.

3.3. X mM Tiyoüre (X; 0,5, 15, 50 mM) İçeren 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl Çözeltilerinde Elde Edilen Deney Sonuçları

pH'ı 3 olan tiyoüre içermeyen ve içeren (5, 15 ve 50 mM) 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl çözeltilerinde demirin korozyon hızlarının (mdd) zamanla (gün) değişimleri Şekil 9'da gösterilmiştir.

1. günde en yüksek korozyon hızı, 50 mM tiyoüre içeren 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl çözeltilerinde, en düşük korozyon hızı ise aynı elektrolitin 5 mM tiyoüre içeren çözeltisinde belirlenmiştir. Tiyoüre içermeyen ve 5, 50 mM tiyoüre içeren aynı elektrolit ortamlarında korozyon hızları (1-5) günlerinde salınımlı değerler göstermektedir. 15 mM tiyoüre içeren aynı çözeltide ise (2-5) günlerinde korozyon hızı değerleri birbirine yakın olmaktadır. Ancak, 5. gün en düşük korozyon hızı (mdd) 5 mM tiyoüre içeren çözeltide olurken, 0, 15 ve 50 mM tiyoüre içeren çözeltilerde mdd değerleri birbirine yakın olmaktadır (Şekil 9).

Çizelge 3'de bu ortamlarda üç elektrod tekniği kullanarak ölçülen korozyon potansiyelleri (E_{corr}) ve belirlenen polarizasyon eğimleri (R_p-1) verilmiştir. Çizelge 3'de görüldüğü gibi tiyoüre içermeyen ve 5, 50 mM tiyoüre içeren 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl çözeltilerinde zamanla E_{corr} değerleri daha pozitif değerlere ulaşmıştır. 15 mM tiyoüre içeren 0.1 M 0.1 M $SO_4^=$ + 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl çözeltiisinde ise en negatif E_{corr} değerleri ölçülmüştür. örneğin 96. saatteki E_{corr} değeri tiyoüre içermeyen 5, 15 ve 50 mM tiyoüre içeren 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl çözeltilerinde sırayla, -0,510, -0,464, -0,701, -0,576 volt olmaktadır (Çizelge 3).



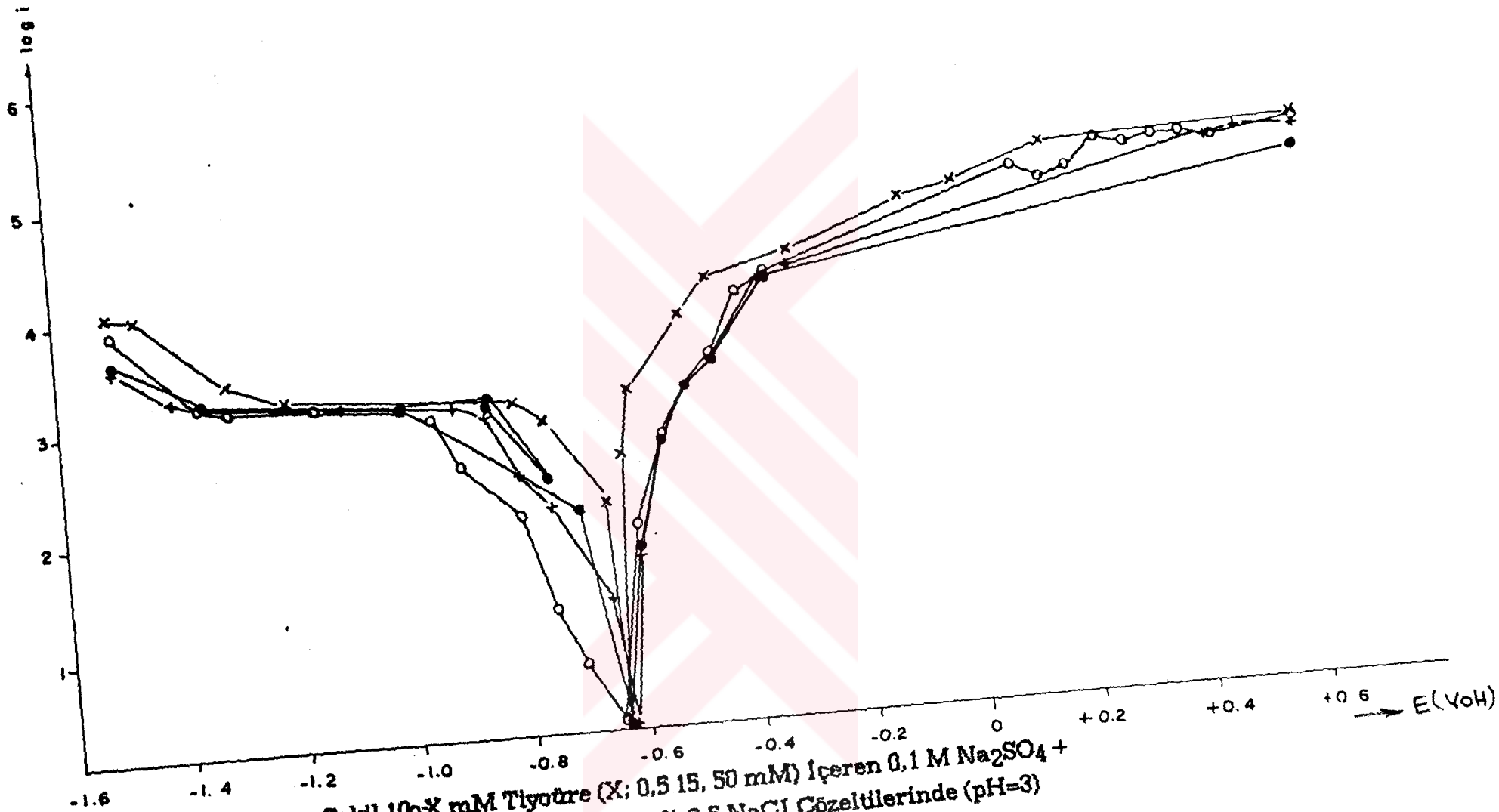
Şekil 9. 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl Çözeltilerinde (pH=3) Demirin Korozyon Hızlarının (mdd) Zamanla (gün) Değişimi
(0 mM (×), 5 mM (●), 15 mM (+), 50 mM (○))

Çizelge 3. 10^{-1} M SO_4^{-2}+10^{-2} M Ftalik Asit + % 3.5 NaCl + X mM Tiyotre İçeren Çözeltilerde (pH=3) Demirin Korozyon Potansiyelleri (E_{cor})'nin Zaman ve Polarizasyon Eğimlerinin (R_p-1) Zamanla Değişimleri Verilmektedir (X = 0,5, 15 ve 50 mM).

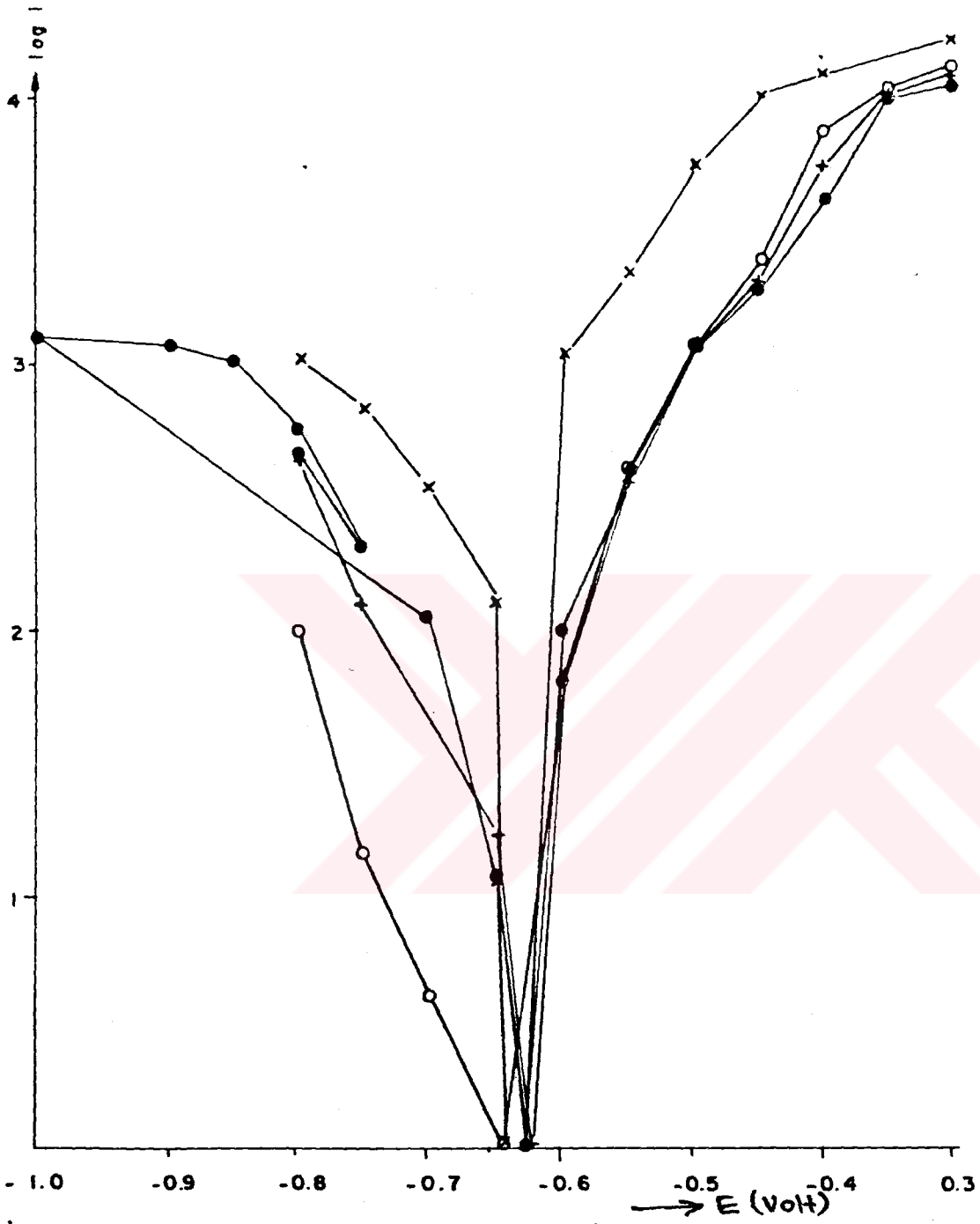
10^{-1} M Na_2SO_4 +10^{-2} M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl			10^{-1} M SO_4^{-2}+10^{-2} M F.A + % 3,5 C 5 mM Tiy.		10^{-1} MSO_4^{-2}+10^{-2} M F.A +%3,5C 15mM Tiy.		10^{-1} MSO_4^{-2}+10^{-2} M F A+%3,5C 50Mm T.	
t (saat)	E_{cor} (Volt)	R_p-1 (Ω^{-1})	E_{cor} (Volt)	R_p-1 (Ω^{-1})	E_{cor} (Volt)	R_p-1 (Ω^{-1})	E_{cor} (Volt)	R_p-1 (Ω^{-1})
2	-0,667	2×10^{-3}	-0,661	$0,32 \times 10^{-3}$	-0,724	$0,16 \times 10^{-3}$	-0,702	-
24	-0,508	$2,48 \times 10^{-3}$	-0,489	3×10^{-3}	-0,645	$5,4 \times 10^{-3}$	-0,550	8×10^{-7}
48	-0,506	$3,7 \times 10^{-3}$	-0,494	$3,1 \times 10^{-3}$	-0,706	$5,2 \times 10^{-3}$	-0,698	4×10^{-7}
96	-0,510	$2,2 \times 10^{-3}$	-0,464	4×10^{-3}	-0,701	$4,1 \times 10^{-3}$	-0,576	3×10^{-7}

Çizelge 4. 10^{-2} M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl + X mM Tiyotre İçeren Çözeltilerde (pH=3) Demirin Korozyon Potansiyelleri (E_{cor})'nin Zamanla ve Polarizasyon Eğimlerinin Zamanla Değişimleri Verilmektedir (X = 0,5, 15 ve 50 mM).

10^{-2} M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl			10^{-2} M F.A + % 3,5 NaCl + 5 mM T		10^{-2} M F. A + %3.5 NaCl+15 mM T		10^{-2} M F. A + %3.5 NaCl+50 mM T	
t (saat)	E_{cor} (Volt)	R_p-1 (Ω^{-1})	E_{cor} (Volt)	R_p-1 (Ω^{-1})	E_{cor} (Volt)	R_p-1 (Ω^{-1})	E_{cor} (Volt)	R_p-1 (Ω^{-1})
2	-	-	-0,688	$1,4 \times 10^{-4}$	-0,679	20×10^{-4}	-0,522	$0,07 \times 10^{-4}$
24	-	-	-0,668	8×10^{-4}	-0,671	$0,6 \times 10^{-4}$	-0,644	$5,44 \times 10^{-4}$
48	-0,675	6×10^{-4}	-0,728	$0,68 \times 10^{-4}$	-0,677	14×10^{-4}	-0,634	$2,52 \times 10^{-4}$
96	-0,650	0.31×10^{-4}	-0,665	1×10^{-3}	-0,671	$6,4 \times 10^{-4}$	-0,620	$0,07 \times 10^{-4}$



Şekil 10. X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl Çözeltilerinde (pH=3) Demirin Potansiyel-Akım Değişimi (-1,5 V ile +0,6 V) (0 mM (X), 5 mM (●), 15 mM (+), 50 mM (○))



Şekil 10. X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl Çözeltilerinde (pH=3) Demirin Potansiyel-Akım Değişimi
(-1,5 V ile +0,6 V)
(0 mM (×), 5 mM (●), 15 mM (+), 50 mM (○))

2. ve 96. saatlerde en düşük R_p-1 değerleri 50 mM tiyoüre içeren 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl çözeltisinde belirlenmiştir. Tiyoüre içermeyen ve 5 mM, 15 mM tiyoüre içeren aynı elektrolitlerde R_p-1 değerleri birbirine yakın olmaktadır. örneğin, 96. saatte tiyoüre içermeyen ve 5, 15, 50 mM tiyoüre içeren çözeltilerde belirlenen R_p-1değerleri sırayla, $2,2 \times 10^{-3}$; 4×10^{-3} ; 4.1×10^{-3} ; ve 3×10^{-7} ; Ω^{-1} olmaktadır (Çizelge 3).

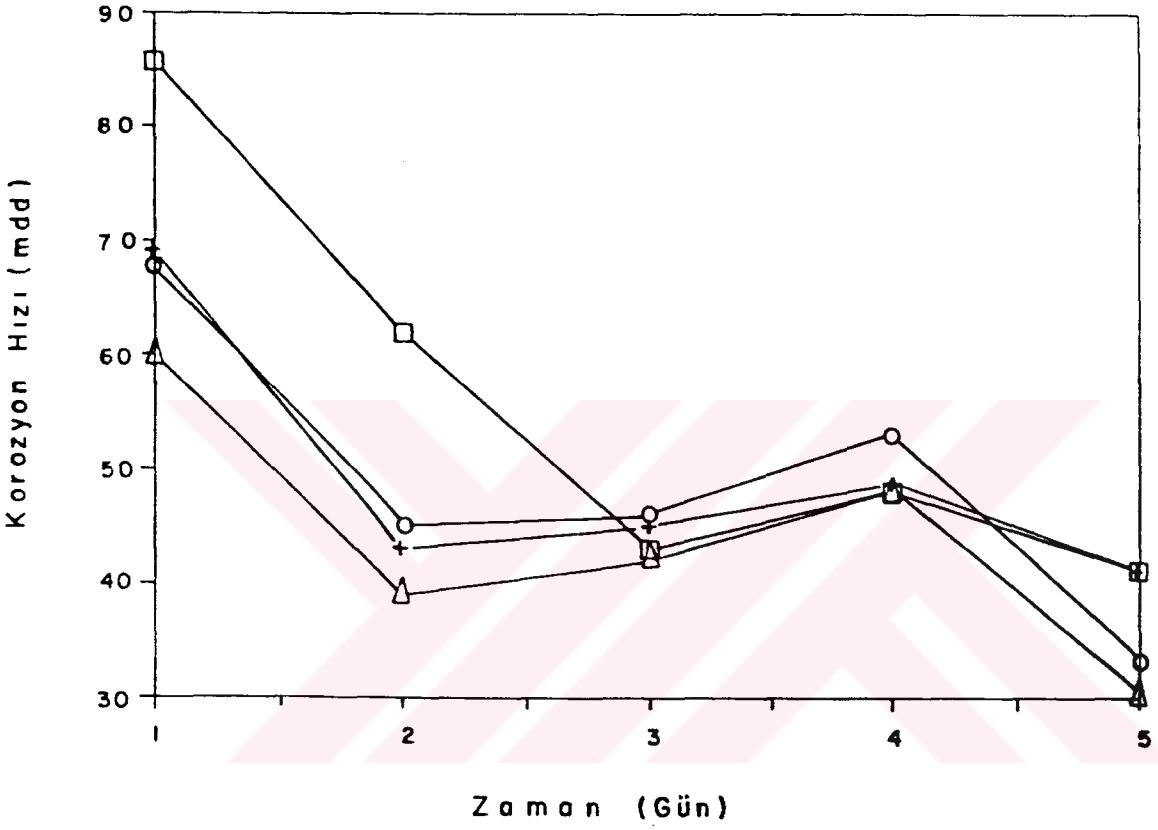
Şekil 10'da demirin tiyoüre içermeyen ve içeren (5, 15, 50 mM derişimlerde) 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl çözeltilerindeki akım-potansiyel eğrileri verilmiştir. Şekil 10-a'da 1,5 V ile +0,6 V ve Şekil 10-b'de -0,8 V ile -0,3 V arasında değişen potansiyellerdeki değerleri gösterilmiştir.

Şekil 10'da görüldüğü gibi demirin denge potansiyelleri, tiyoüre içermeyen ve içeren (5, 15, 50 mM) 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl çözeltilerinde sırayla -0,645, -0,645, -0,635, -0,628 volt olmaktadır.

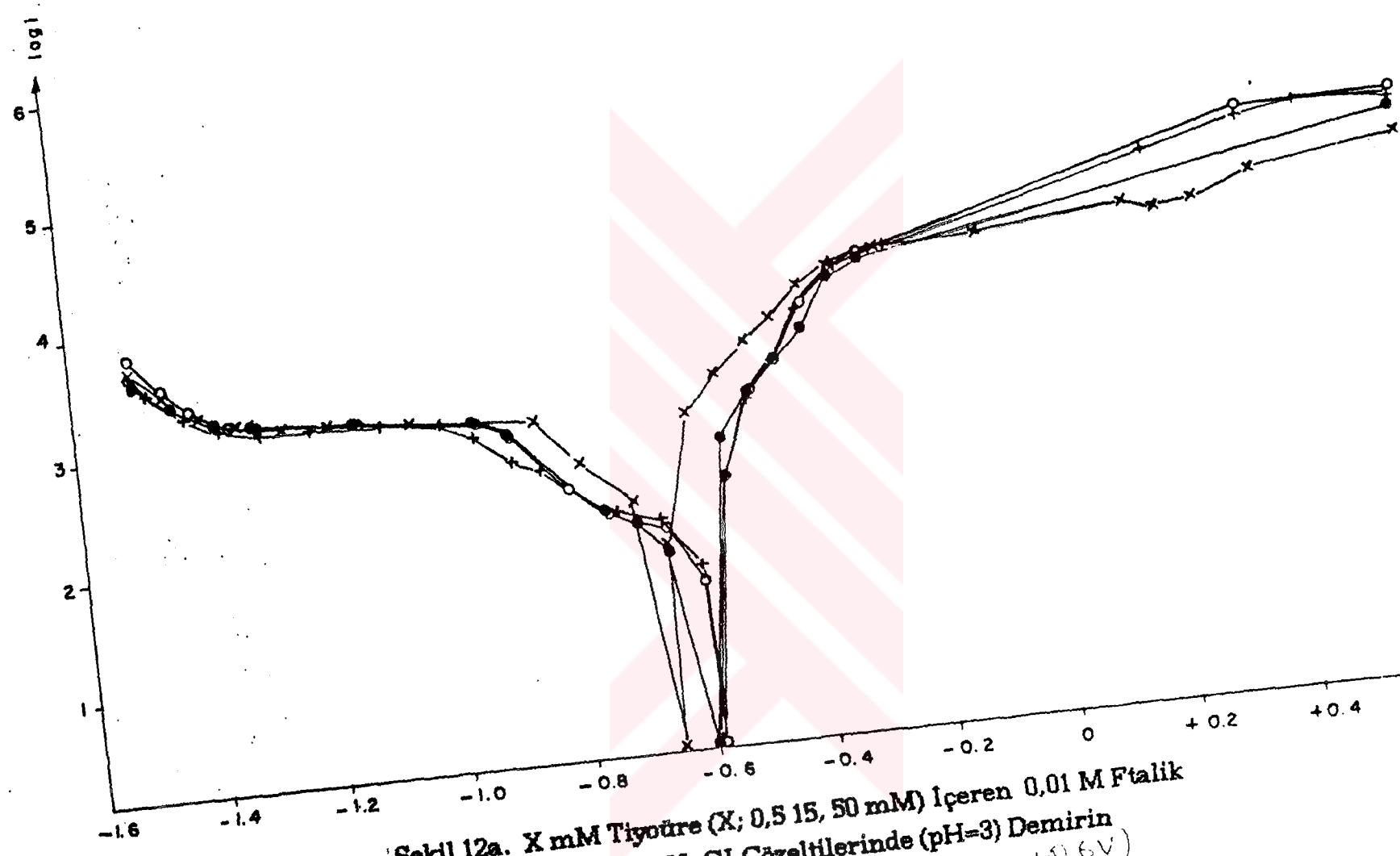
Denge potansiyellerinden -0,3 volta kadar olan potansiyel aralığında en yüksek akım değerleri tiyoüresiz çözeltidedir. Tiyoüre içeren çözeltilerde ise yine aynı potansiyel aralığında akım değerler birbirine yakın olmaktadır. -0,5 V ile +0,6 V potansiyel aralığında ölçülen akım değerleri, tiyoüreli çözeltilerde tiyoüre derişiminin artmasıyla büyümektedir. örneğin -0,5 voltta gözlenen akım değerleri tiyoüre içermeyen ve 5, 15, 50 mM tiyoüre içeren 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl çözeltisinde sırayla 7,650; 1,738; 1,679; 1,778 mA olurken, + 0,5 voltta ise aynı sırayla 157; 75,65; 99,6; 133 mA'dır (Şekil 10-a).

3.4. X mM Tiyoüre (X; 0,5, 15, 50 mM) İçeren 0.01 M Ftalik Asit Asit + % 3,5 NaCl Çözeltilerinde Elde Edilen Deney Sonuçları

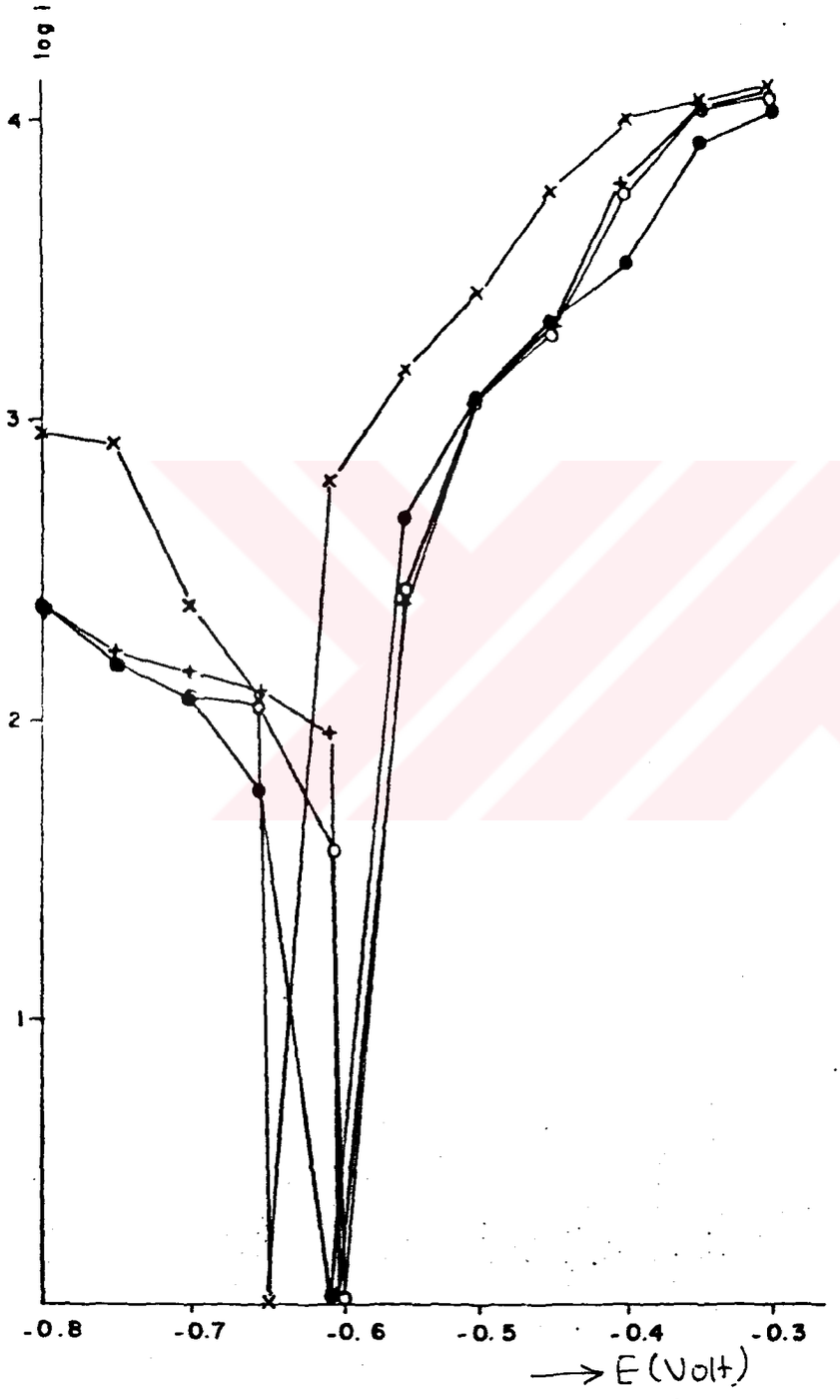
Demirin değişik derişimlerde (0,5, 15, 50 mM) tiyoüre içeren 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl içerisindeki (pH = 3.00) korozyon hızlarının (mdd) zamanla (gün) değişimleri Şekil 11'de gösterilmiştir.



Şekil 11. X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren 0,01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl Çözeltilerinde (pH=3) Demirin Korozyon Hızının (mdd) Zamanla (gün) Değişimi
(0 mM (□), 5 mM (+), 15 mM (○), 50 mM (△))



Şekil 12a. X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren 0,01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl Çözeltilerinde (pH=3) Demirin Potansiyel-Akım Değişimi (−1,5 V ile +0,6 V)
(0 mM (X), 5 mM (●), 15 mM (+), 50 mM (O))



Şekil 12b. X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren 0,01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl Çözeltilerinde (pH=3) Demirin Potansiyel-Akım Değişimi (−0,8V ile −0,3V) (0 mM (X), 5 mM (●), 15 mM (+), 50 mM (○))

Şekil 11'de görüldüğü gibi 1-2. günlerinde en yüksek korozyon hızı tiyoüresiz 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl çözeltisinde, en düşük korozyon hızı ise aynı elektrolitin 50 mM tiyoüre içeren çözeltisidir. 5 ve 15 mM tiyoüre içeren çözeltilerde ise 1-2. günlerde mdd değerleri birbirine yakın olmaktadır. Tiyoüre içeren 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl çözeltilerinde korozyon hızı 2. günden sonra artarken, tiyoüre içermeyen aynı çözeltide 3. günden sonra artmaktadır. 5. gün ise bütün çözeltilerde hız düşmektedir. 5. gün tiyoüresiz ve 5 mM tiyoüre içeren 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl çözeltilerinde mdd değerleri yaklaşık aynı iken, tiyoüre derişiminin artmasıyla korozyon hızı düşmektedir.

Çizelge 4'de bu ortamlarda üç elektrod tekniği kullanarak ölçülen korozyon potansiyelleri (E_{corr}) ve belirlenen polarizasyon eğimleri tersi (R_p-1) verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi tiyoüre içermeyen 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl çözeltisinde 2-24 saatlerinde E_{corr} değerleri ölçülememiştir. Bütün derişimlerde zamanla (2-96 saat) E_{corr} değerleri daha pozitif olmuştur. 2-96. saatlerinde en pozitif E_{corr} değerleri 50 mM tiyoüre içeren 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl çözeltisinde belirlenmiştir. 5 ve 15 mM tiyoüre içeren aynı elektrolit ortamlarında ise 2-96. saalerinde E_{corr} değerlerinde salınımlar gözlenmektedir. örneğin, 96. saatte tiyoüre içermeyen ve 5, 15, 50 mM tiyoüre içeren 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl çözeltisinde ölçülen E_{corr} değerleri sırayla -0,650, -0,665, -0,671, -0,620 volt olmaktadır (Çizelge 4).

Çizelge 4'de görüldüğü gibi R_p-1 değerleri bütün derişimlerde salınımlı değerler gösermektedir. R_p-1 değerleri ile tiyoüre derişimleri arasında bir ilişki yoktur. 96. saatte 5 mM tiyoüre içeren 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl çözeltisinde en yüksek R_p-1 değeri olarak 1 x 10^{-3} Ω^{-1} belirlenmiştir.

Şekil 12'de demirin tiyoüre içermeyen ve içeren (5, 15, 50 mM) 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl çözeltilerindeki akım-Potansiyel değerleri verilmiştir. Şekil 12-a'da -1,5 V ile +0,6 V ve Şekil 12-b'de ise -0,8 V ile -0,3 V arasında değişen potansiyellerdeki akım değerleri gösterilmiştir.

Şekil 12'de görüldüğü gibi tiyoüre içermeyen ve içeren (5, 15, 50 mM) 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl çözeltilerinde denge potansiyelleri sırayla -0,602, -0,599, -0,591 ve -0,558 mV olmaktadır. Tiyoüre derişiminin artmasıyla denge potansiyelleri daha pasitif değerlere kaymaktadır. Denge potansiyellerinden -0,35 volta kadar olan potansiyel aralığında tiyoüre içermeyen ortamlardaki akım değerlerinden daha büyüktür. -0,35 V ile -0,15 V arasındaki potansiyel değerlerinde akım değerleri birbirine yakın olmaktadır. -0,15 V ile + 0,6 V potansiyel aralığında tiyoüre içermeyen çözeltide akım değerleri daha küçükken tiyoüre derişimi arttıkça akım değerleri de büyümektedir. Örneğin, -0,5 voltta gözlenen akım değerleri 0.01 M Ftalik Asit + % 3,5 NaCl çözeltisinde ve aynı elektrolitin 5, 15, 50 mM tiyoüre içeren çözeltilerinde 4.85, 1.763,, 1.431, 1.675 mA sırayla olurken, + 0,5 voltta ise aynı sırayla 127.57, 79.15, 111.25, 125.9 mA'dır (Şekil 12-a)

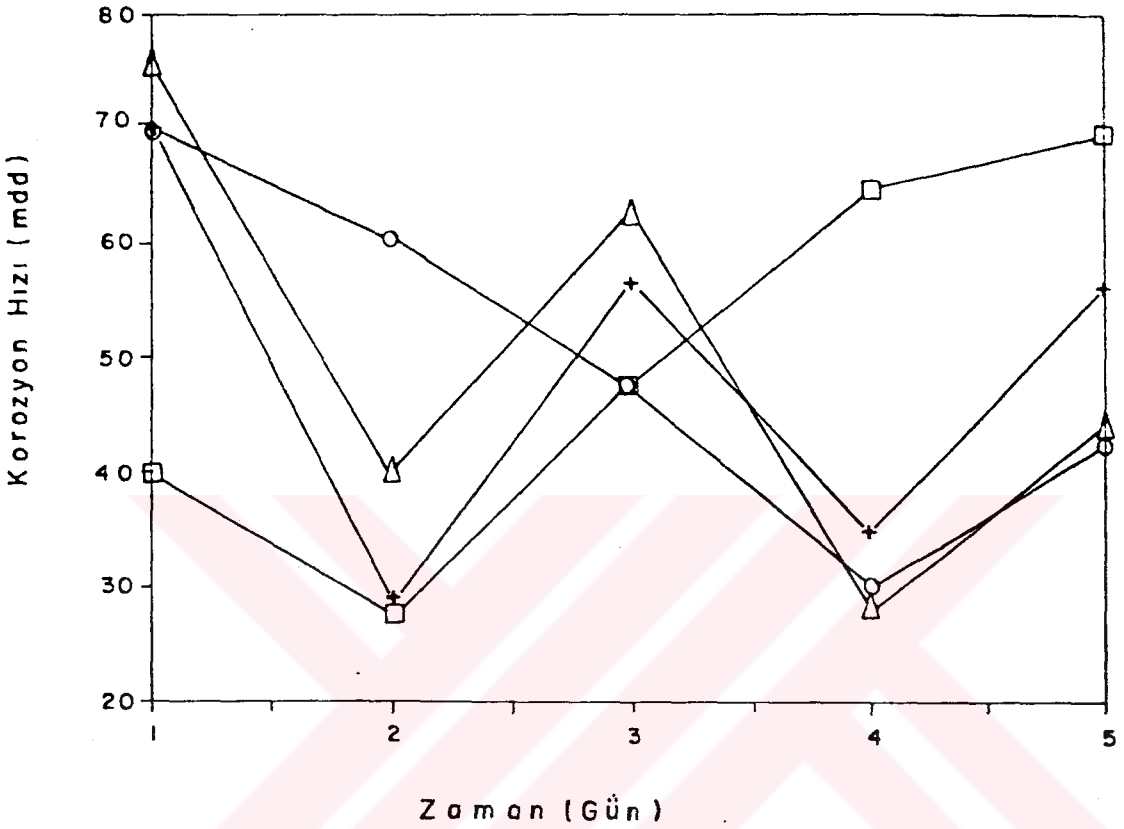
3.5. X mM Tiyoüre (X; 0,5, 15, 50 mM) İçeren % 3,5 NaCl Çözeltilerinde Elde Edilen Deney Sonuçları

pH'ı 3 olan % 3,5 NaCl 'lü ortamda tiyoürenin değişik derişimlerini (0,5, 15, 50 mM) içeren elektrolitlerde demirin korozyon hızlarının (mdd) zamanla (gün) değişimi Şekil 13'de gösterilmiştir.

Şekil 13'de görüldüğü gibi 1. günde tiyoüre içeren % 3,5 NaCl çözeltilerinde demirin korozyon hızı, tiyoüresiz % 3,5 NaCl çözeltisindeki hızdan daha yüksektir. Ancak zamanla tiyoüre içeren ortamlarda korozyon hızı salınımlar göstererek azalmaktadır. Tiyoüre içermeyen % 3,5 NaCl çözeltisinde ise korozyon hızı zamanla artmaktadır.

Çizelge 5'de % 3,5 NaCl + XmM tiyoüre içeren (X; 0,5, 15, 50 mM) elektrolitlerde demirin belirlenen korozyon potansiyelleri (E_{corr}) nin ve polarizasyon eğimleri (R_p-1) nin zamanla (saat) değişimleri verilmiştir.

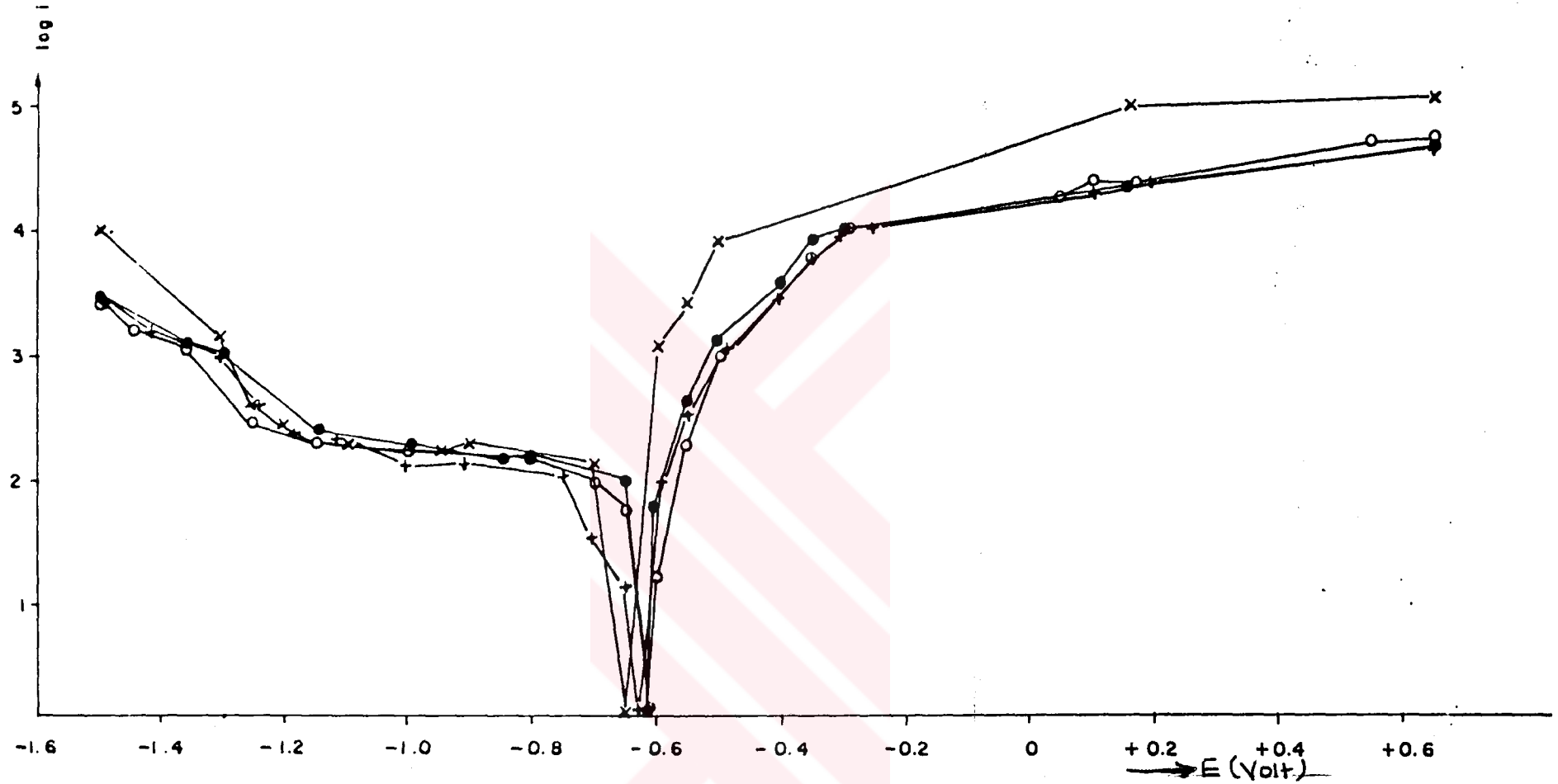
Çizelge 5'de görüldüğü gibi 2-48 saatleri arasında E_{corr} değerleri tiyoüre içermeyen % 3,5 NaCl çözeltisinde en negatif değerlerdedir. Tiyoüreli ortamlarda ise tiyoüre derişiminin ortmasıyla E_{corr} değerleri 2-48



Şekil 13 X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren % 3,5 NaCl Çözeltilerinde (pH=3) Demirin Korozyon Hızlarının (mdd) Zamanla Değişimi
(0 mM (□), 5 mM (+), 15 mM (○), 50 mM (△))

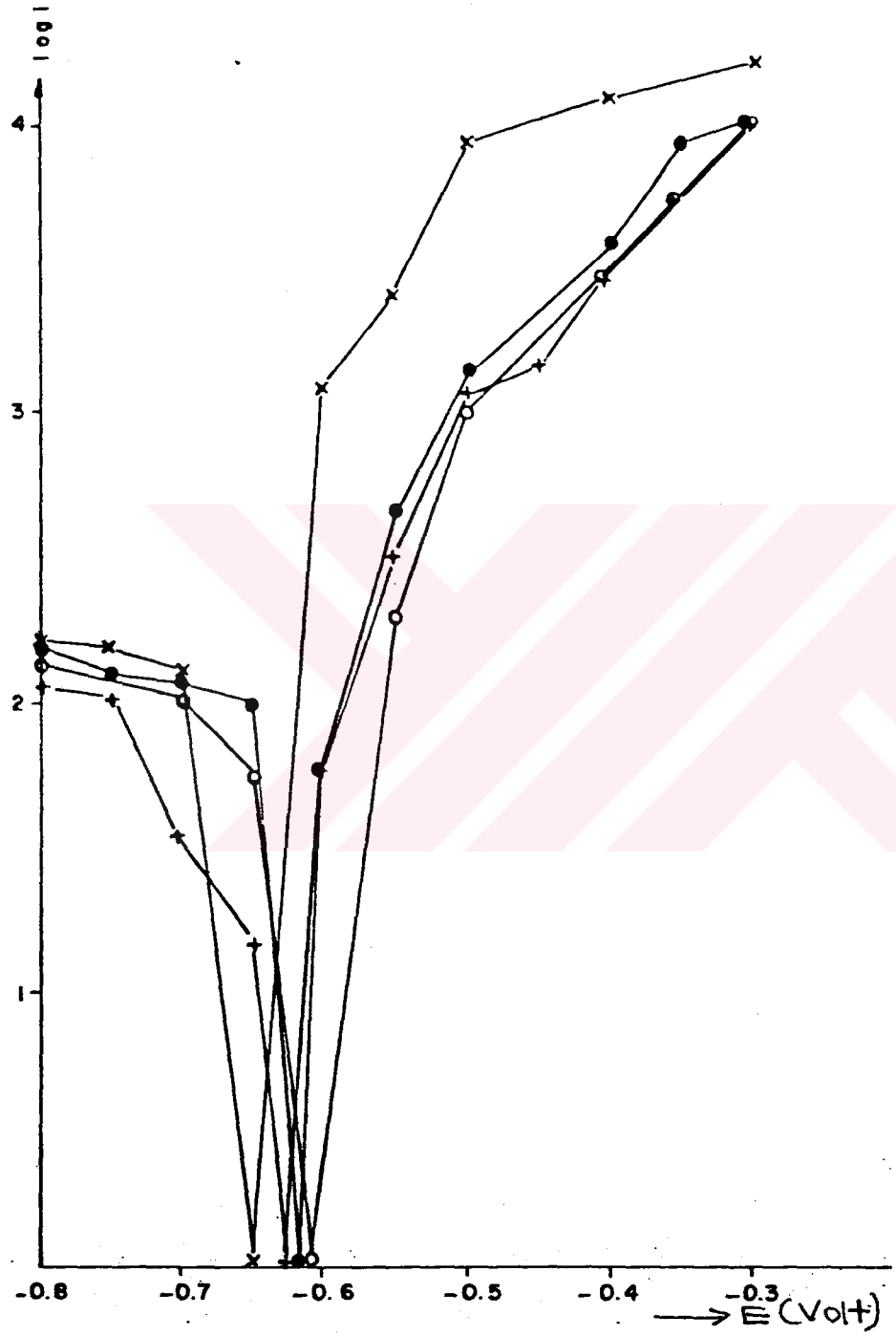
Çizelge 5. % 3,5 NaCl + X mM Tiyoüre İçeren Çözeltilerde (pH = 3) Demirin Korozyon Potansiyelleri (E_{corr}) nin Zamanla ve Polarizasyon Eğimleri (R_p-1) Zamanla Değişimleri Verilmektedir (X = 0,5, 15 ve 50 mM)

% 3,5 NaCl			% 3,5 NaCl + 5 mM Tiyoüre		% 3,5 NaCl + 15 mM Tiyoüre		% 3,5 NaCl + 50 mM Tiyoüre	
t (saat)	E_{cor} (Volt)	R_p-1 (Ω^{-1})	E_{cor} (Volt)	R_p-1 (Ω^{-1})	E_{cor} (Volt)	R_p-1 (Ω^{-1})	E_{cor} (Volt)	R_p-1 (Ω^{-1})
2	-0,669	$0,2 \times 10^{-4}$	-0,629	$0,94 \times 10^{-4}$	-0,622	10×10^{-7}	0,633	56×10^{-8}
24	-0,705	$0,8 \times 10^{-4}$	-0,639	10×10^{-4}	-0,654	32×10^{-8}	0,655	36×10^{-8}
48	-0,720	$11,5 \times 10^{-4}$	-0,648	11×10^{-4}	-0,675	3×10^{-7}	0,720	32×10^{-8}
96	-0,682	$0,4 \times 10^{-4}$	-0,672	$0,5 \times 10^{-4}$	-0,617	5×10^{-7}	0,723	4×10^{-7}



Şekil 14a. X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren % 3,5 NaCl Çözeltilerinde (pH=3) Demirin Potansiyel-Akım Değişimi (0 mM (X), 5 mM (●), 15 mM (+), 50 mM (O))

(−1,5 V ile +0,6 V arasında)



Şekil 14b. X mM Tiyoüre (X; 0,5 15, 50 mM) İçeren % 3,5 NaCl Çözeltilerinde (pH=3) Demirin Potansiyel-Akım Değişimi (0 mM (×), 5 mM (●), 15 mM (+), 50 mM (○))
(−0,8 V ile −0,3 V aralığında)

saatlerinde daha negatif olmaktadır. 96. saatte ise E_{corr} değerleri 50 mM, 15 mMM, 0 mM ve 5 mM tiyoüre içeren % 3,5 NaCl çözeltilerinde sırayla -0,723, -0,682 ve - 0,672 volt olmaktadır.

Zamanla (2-96. saat) en düşük polarizasyon eğimleri (R_p-1) değerleri de büyümektedir. Tiyoüre içermeyen ve 5 mM tiyoüre içeren % 3,5 NaCl çözeltilerinde R_p-1 değerleri birbirine yakın olmaktadır (Çizelge 5).

Şekil 14'de demirin tiyoüre içermeyen ve içeren (5, 15, 50 mM) % 3,5 NaCl çözeltisindeki akım-potansiyel eğrileri verilmiştir. Şekil 14-a'da -1,5 V ile + 0,6 V ve Şekil 14-b'de ise -0,8 V ile - 0,3 V arasında değişen potansiyellerdeki akım değerleri gösterilmiştir.

Denge potansiyelleri tiyoüre içeren ortamlarda daha pozitif değerlere kaymıştır. Tiyoüre içermeyen ve içeren (5, 15, 50 mM) % 3,5 NaCl çözeltilerinde denge potansiyelleri sırayla -0,661, -0,607, - 0,67 ve -0,596 volt değerlerinde olmaktadır (Şekil 14).

Denge potansiyellerinden +0,6 volta kadar olan aralıkta tiyoüre içermeyen (% 3,5 NaCl) elektrolitteki akım değerleri tiyoüre içeren elektrolittekinden daha büyük değerlerdedir (Şekil 14-a) örneğin, -0,5 voltta gözlenen akım değerleri % 3,5 NaCl çözeltisinde ve aynı elektrolitin 5, 15, 50 mM tiyoüre içeren çözeltilerinde sırayla 9.63; 2.41; 1.535; 1.141 mA olurken, + 0,5 voltta yine aynı sırayla 152,55; 66,25; 64,65; 72,350 mA olmaktadır (Şekil 14-a).

4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Demirin değişik derişimlerinde tiyoüre (0,5,15, 50 mM) içeren 0.1 M Na_2SO_4 çözeltilerinde (pH = 3) korozyon davranışları Şekil 5, 6 ve Çizelge 1'de verilmiştir.

Tiyoüre içermeyen 0.1 M Na_2SO_4 içerisinde demirin korozyon hızı tiyoüre içeren (5, 15, 50 mM) 0.1 M Na_2SO_4 çözeltisindekinden daha fazladır (Şekil 5, 6). Sülfat iyonu içeren ortamlarda pH < 5 olduğu zaman demir yüzeyinin fazla kapanmadığı ve korozyonun hızla devam ettiği belirtilmektedir (LORENZ ve MANSFELD, 1981). Elde edilen deneysel bulgularda da bu durum gözlenmektedir (Şekil 5, 6 ve Çizelge) 1. Değişik derişimlerde tiyoüre 0.1 M Na_2SO_4 çözeltisine eklendiğinde zaman derişime bağlı olarak demirin korozyon davranışları değişmektedir. Düşük derişimlerde (5, 15 mM) tiyoüre, bünyesindeki S - atomu metal ile etkileşip (MACHU, 1971) metal yüzeyine adsorplanmakta ve demirli malzemelerde korozyonu azaltmaktadır. Yüksek derişimlerde tiyoüre, protlanmış tiyoüre taneciklerine dönüşmekte ve bu tanecikler ara yüzeyde H^+ redüksiyonunu arttırarak demirin çözünmesini hızlandırmaktadır (PILLAI ve NARAYAN, 1972-1978). Bu nedenlerden dolayı demirli malzemelerde 0.1 M Na_2SO_4 içerisinde 5 ile 15 mM tiyoüre bulunması halinde inhibisyon etkisi gözlenirken, 50 mM tiyoüre içeren ortamlarda korozyonu hızlandırmaktadır. Bu nedenlerden dolayı tiyoürenin en yüksek derişimi (50 mM) ile tiyoüre içermeyen ortamlardaki demirin korozyon davranışları birbirine benzemektedir (Şekil 5, 6 ve Çizelge 1).

Bu ortamların pH'ı 3'e tamponlamak için 0.01 M ftalik asit eklenmiştir. 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M ftalik asit + X mM tiyoüre (X = 0,5,15, 50) çözeltilerindeki demirin korozyon davranışları Şekil 7, 8 ve Çizelge 2'de gösterilmiştir.

0.1 M Na_2SO_4 içeren çözeltiye 0.01 M ftalik asit eklenmesi demirin bu çözeltideki korozyon davranışlarını değiştirmiştir (Şekil 7, 8 ve Çizelge 2). Ftalik asit içerdiği aromatik halka ve karboksil gruplarının

yüksektir (LECKIE ve UHLIG, 1966 - PISTORIUS ve BURSTEIN, 1992). Şekil 11, 12 ve Çizelge 4'de bu durum gözlenmiştir. 0.01 M ftalik asit + % 3,5 NaCl içeren ortamda demirin korozyon hızı, 50 mM tiyoürenin çözeltiye eklenmesiyle düşmektedir. Ancak 5 ve 15 mM tiyoüre yüzeyde örtücü bir tabaka oluşturalmadığından korozyon hızında düşüş gözlenmemektedir (Şekil 11, 12 ve Çizelge 4).

Demirin % 3,5 NaCl + X mM tiyoüre (X = 0,5,15,50) içeren çözeltilerdeki (pH = 3) Korozyon davranışları Şekil 13, 14 ve Çizelge 5'de gösterilmektedir. Deneysel bulgulara dayanarak ortamda $SO_4^=$ iyonları ve ftalik asit hızında diğer ortamlara göre artış olduğu saptanmıştır. % 3,5 NaCl çözeltisine (pH = 3) tiyoüre eklenerek korozyon hızı düşürülmekle birlikte 50 mM tiyoüre hızın düşmesinde daha etkili olmaktadır (Şekil 13, 14 ve Çizelge 5).

SONUÇ OLARAK

1. Başlangıç pH'ı 3 olan 0.1 M Na_2SO_4 çözeltisinde çeşitli derişimlerde (5, 15, 50 mM) tiyoürenin demirli malzemelerin korozyonunu azalttığı gözlenmiştir. Ancak tiyoürenin yüksek derişimlerinde (50 mM) demirin korozyonuna karşı gösterdiği inhibisyon etkisi düşmektedir.

2. Ortam pH'ı Ftalik asit ile tamponlandığı 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik asit çözeltilerinde yine aynı derişimlerde tiyoürenin bulunması durumunda demirli malzemelerin korozyonu azalmaktadır. Ftalik asitteki II-bağlarının ile karboksil gruplarının ve tiyoüre molekülündeki II-bağlarının yüzeye adsorpsiyonu kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Eldeki verilere göre bu ortamda 50 mM tiyoüre daha koruyucu bir adsorpsiyon tabakası oluşturmaktadır.

3. 0.1 M Na_2SO_4 + 0.01 M Ftalik asit + % 3,5 NaCl çözeltisinde (pH = 3) demirli malzemelerin korozyon hızı ortama yüksek derişimde tiyoüre eklenmesi ile azalmaktadır. Tiyoürenin bulunmadığı çözeltide Cl^- iyonları yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşmasını önlemektedir.

4. 0.01 M Ftalik asit + % 3,5 NaCl çözeltisinde (pH = 3) tiyoürenin demirli malzemelerdeki korozyona etkisi azdır. Ortamda $SO_4^=$ iyonlarının bulunmayışı Cl^- iyolarının yüzeye daha fazla saldırmasına, koruyucu tabakayı parçalamasına neden olmaktadır. Ancak çeşitli derişimlerde tiyoürenin eklenmesiyle korozyon hızı biraz düşmektedir.

5. Başlangıç pH'ı 3 olan % 3,5 NaCl çözeltisinde tiyoürenin yüksek derişimleri (50 mM) demirli malzemelerin korozyonunu azaltabilmektedir.

ÖZET

Korozyonu önlemek yada kontrol etmek amacıyla kullanılan en yaygın yöntemlerden biri de inhibitör kullanımıdır. Kapalı devre çalışan sulu sistemlerde inhibitörlerle koruma yapılabileceği gibi sulu olmayan ortamlarda da inhibitör kullanılabilir. Bir maddenin inhibitör etkinliği molekülllerin metalle olan etkileşmesine bağlıdır.

Asitli çözeltilerde (1 M HCl, 1 M H_2SO_4) demirli malzemelerin korozyonu önlemede tiyoüre ve onun türevleri inhibitör olarak kullanılmaya çalışılmaktadır. Tiyoürenin inhibitör olarak kullanılmasında karşılaşılan en önemli sorun tiyoüre derişimidir. pH'a bağımlılık ise belirsizdir. Asitli ortamlarda ve düşük derişmelde tiyoürenin demirli malzemelerde korozyonu önlediği ileri sürülmektedir.

Bu amaçla yapılan çalışmada, saf demirin başlangıç pH'ı 4 olan, tiyoüre içeren ve içermeyen 0,1 M Na_2SO_4, 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M Ftalik asit, 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M Ftalik asit + % 3,5 NaCl, 0,01 M Ftalik asit + % 3,5 NaCl, % 3,5 NaCl çözeltilerinde korozyon davranışları; kütle kayıpları, korozyon potansiyelleri (E_{corr}), polarizasyon dirençleri (R_p-1) ve akım-potansiyel eğrileri yardımıyla araştırılmıştır.

Başlangıç pH'ı 3 olan 0,1 M Na_2SO_4 çözeltisinde değişik derişimlerde (5, 15, 50 mM) tiyoürenin demirli malzemelerin korozyonunu azalttığı elde edilen sonuçlardan görülmektedir. Bu ortamlarda tiyoüre derişimi arttıkça korozyon hızının da arttığı saptanmıştır.

Ortam pH'ı 3'e ftalik asitle tamponlandığı 0,1 M Na_2SO_4 + 0.01 M ftalik asit ortamında 5, 15 ve 50 mM derişimlerde tiyoüre çözeltisinde demirli malzemelerin korozyon hızı oldukça düşmektedir. Burada ftalik asitteki aromatik halkanın, karboksil gruplarının ve tiyoürenin II. bağlarının etkisi ile oluşan yüzeydeki koruyucu tabakası korozyon hızını azaltmaktadır. Verilere göre tiyoürenin yüksek derişimlerinde bu koruyucu tabaka sağlamlık kazanmaktadır.

0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M ftalik asit çözeltisine (pH = 3) % 3,5 NaCl eklendiğinde korozyon hızının yükseldiği saptanmıştır. Cl^- iyonlarının yüzeye saldırgan tavırları yüzeyde oluşan tiyoüre kritik bir derişimde (5 mMM - 15 mM) arasında korozyon hızının düşmesinde etkin olmaktadır.

Ortamdan $SO_4^=$ iyonlarının uzaklaştırılması durumunda yani 0,01 M ftalik asit + % 3,5 NaCl çözeltisinde (pH = 3) demirin korozyon hızı yükselmektedir. $SO_4^=$ iyonları, Cl^- iyonlarının yüzeye saldırısını kısmen önlediği bu ortamda elde edilen sonuçlardan anlaşılmaktadır. 0,01 M ftalik asit + % 3,5 NaCl çözeltesinde (pH = 3) tiyoürenin yüksek derişimlerinde azalmaktadır.

% 3,5 NaCl çözültesinde (başlangıç pH'ı 3 olan) tiyoürenin yüksek derişimleri demirin korozyon hızını çok az azaltmaktadır.

SUMMARY

Inhibitors are applied that corrosion is prevented or to be controlled. Inhibitors are applied at closed period systems in aqueous and nonaqueous mediums. Inhibition activity of a chemical compound depends on its molecules between metal interaction.

Thiourea and its derivates are applied as inhibitor for corrosion of iron in acidic solutions (1 M HCl, 1 M Na_2SO_4). Thiourea concentration is a problem during it is used as inhibitor. There is uncertainty depence pH. At low concentrations of thiourea and acidic mediums thiourea is prevented corrosion of iron is put forward.

In this study, the corrosion behavior of iron has been investigated in solutions of 0,1 M Na_2SO_4 , 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M phthalic acid, 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M phthalic acid 3,5 % NaCl, 0,01 M phthalic acid + 3,5, % NaCl and 3,5 % NaCl at pH 3 which is contained thiourea (5, 15, 50 mM) and not contained. For this purpose weight loss, corrosion potential (E_{corr}), polarisation resistance (R_p-1) and current potential curves has been measured.

Results obtained indicate that different concentration thiourea (5, 15, 50 mM) decrease corrosion of iron in solution of 0,1 M Na_2SO_4 at pH 3. In this medium, concentration of thiourea increase as rate of corrosion increase.

The corrosion of iron rather decrease in solution of 0,1 M Na_2SO_4 0,01 M phthalic acid + X mM thiourea (X ; 0,5, 15, 50 mM) which is buffered with phthalic acid. In this case, protective layer decrease rate of corrosion by arommatic rings and carboxyl groups. According to datas this protective layer is stronger at ligh concentration of thiourea.

The rate of corrosion had increased in in solution (pH = 3) of 0,1 M Na_2SO_4 + 0,01 M phthalic acid + 3,5 % NaCl. The protective layer is break

down by attractive Cl^- ions. In this medium, critic concentration of thiourea (5 mM + 15 mM) is effective for rate of corrosion decreasing. If $SO_4^=$ ions is not contained in solution, corrosion of iron increase in solution, (pH = 3) of 0,01 M phthalic acid + 3,5 % NaCl. $SO_4^=$ ions partly prevent attraction of Cl^- ions.

At high concentration of thiourea, corrosion of iron decrease in solution (pH = 3) of 0,01 M phthalic acid + 3,5 % NaCl.

At high concentration of thiourea, corrosion of iron some dicrease in solution (pH = 3) of 3,5 % NaCl.

KAYNAKLAR

AGRAWAL, R., NAMBOODHIRI, TKG., 1988., X 1990 X, The Inhibition of Sulphuric Acid Corrosion on 410 Stainless Steel By Thioureas, Corrosion Science, 30, 1, 37-52.

AGRAWAL, R., NAMBOODHIRI, TKG., 1990. The Inhibition of Sulphuric Acid Corrosion on 410 Stainless Steel By Thioureas, Corrosion Science, 30, 1, 37-52.

ANTROPOV, L.I., 1967. X CHANDRASEKARA PILLI. K, NARAYAN, R., 1982. Anodic Dissolution of Mild Steel in HCl Solutions Containing Thioureas, Corrosion Science, 23, 2, 151 - 166.

ANTROPOV, L.I., VRZHOSEK, G.G., DREMOVE, G.I., PANESENKO, V.P. and POGREBOVA, J.S., 1970. X CHANDRASEKARA PILLAI K, and NARAYAN, R., 1982. Anodic Dissolution of Mild Steel in HCl Solutions Containing Thioureas, Corrosion Science, 23, 2, 151 - 166.

AMMAR, J.A., DARWISH, S., 1967. X CHANDRASEKARA PILLAI K, and NARAYAN, R., 1982. Anodic Dissolution of Mild Steel in HCl Solutions Containing Thioureas, Carrosion Science, 23, 2, 151 - 166.

ATEYA, B.G., EL-ANADOULI, B.E., and EL-NIZAMY, F.M., 1984. The Effect of Thiourea on The Corrosion Kinetics of Mild Steel in H_2SO_4, Corr. Sci., 24, 6, 497-507.

BOCKRIS, J., O.M., REDDY, A.K. N., 1970. Modern Electrochemistry, Plenum Publishing Corporation, New York.

CAVALLARO, L., BOLOGRESI, G., (1946-1947). X CHANDRASEKARA PILLAI, K., NARAYAN, R., 1982. Anodic Dissolution of Mild Steel in HCl Solutions Containing Thioureas, Corr. Sci., 23. 2, 154-166.

CHANDRASEKARA PILLAI, K., NARAYAN, R., 1978.X ATEYA, B.G., EL-ANADOULI, B.E. and EL-NIZAMY, F.M., 1984. The Effect of Thiourea on The Corrosion Kinetics of Mild Steel in H_2SO_4, Corr. Sci., 24, 6, 497-507.

DONELLY, B., DOWNIE, T.C., GRZESKOWIAK, R., HAMBURG, H.R., SHORT, D., 1974. X CHANDRASEKARA PILLAI, K., NARAYAN, R., 1982. Anodic Dissolution of Mild Steel in HCl Solutions Containing Thioureas, Corr. Sci. 23, 2, 154-166.

ERBİL, M., 1975. "Aluminyumun, Çeşitli Sulu Çözeltilerdeki Korozyonu". (Doktora Tezi), Ankara üniversitesi, Fen Fak., Fizikokimya Kürsüsü, Ankara

ERBİL, M., 1980, Demirin Koronzyonu üzerine Bazı Yeni İnhibitörlerin Etkilerinin Araştırılması, Doç. Tezi, Ankara üniversitesi, Fen Fak., Fizikokimya Kürsüsü, Ankara.

ERBİL, M., 1984. Korozyon İnhibitörleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması, Segem Yayını, S. 124, Ankara.

ERBİL, M., 1988. Bazı İnhibitörlerin Klorür Çözeltilerinde Demir Korozyonuna Etkileri üzerine Bir Araştırma, Doğa, TU, Kim. D.C. 125..

FANTONA, M.G., 1987. Corrosion Engineering, 3. Ed. Mc. Graw-Hill, New York.

GALİP, H. and ERBİL, M., 1992. The Effect of $SO_4^{=}$ Ions on the Corrosion of Iron in Artifical Seawater, Turkish Journal of Chemistry, 16, 4, 268-272.

HOAR, T.P., 1948. Pittsburgh International Conference on Surface Reactions, p. 127, The Corrosion Publishing Co, Pittsburgh. X CHANDRASEKARA PILLAI, K., NARAYAN, R., 1982. Anodic Dissolution of Mild Steel in HCl Solutions Containing Thioureas, Corr. Sci., 23, 2, 154-166.

IOFA, Z.A., and TOMASHOV, G.N., 1960. Russ. J. phys. Chem, 34, 492. X CHANDRASEKARA PILLAI, K., NARAYAN, R., 1982. Anodic Dissolution of Mild Steel in HCl Solutions Containing Thioureas, Corr. Sci., 23, 2, 154-166.

KARNITSKII, V.A., and GOLUBEV, N.A., 1953, Zh. Prikl. Khim, 8, 864. X CHANDRASEKARA PILLAI, K., NARAYAN, R., 1982. Anodic Dissolution of Mild Steel in HCl Solutions Containing Thioureas, Corr. Sci., 23, 2, 154-166.

KUZNETZOV, V.A., and IOFA, Z.A., 1947. J. Phys. Chem. 99, 259. X CHANDRASEKARA PILLAI, K., NARAYAN, R., 1982. Anodic Dissolution of Mild Steel in HCI Solutions Containing Thioureas, Corr. Sci., 23, 2, 154-166.

LECKIE, H.P., UHLIG, H.H., 1966. Environmental Factors Affecting The Critical Potential for Pitting in 18-8 Stainless Steel, J. Electrochem. Soc., 113, 12, 1262-1267

LORENZ, W. J., and MANSFELD, F., 1981, Determination of Corrosion Rates By Electrochemical DC and AC Methods, Corr. Sci., 21, 647-672.

MAIRANOVSKII, S.G., 1964. Adv. Chem. USSR, 23, 78. X CHANDRASEKARA PILLAI, K., NARAYAN, R., 1982. Anodic Dissolution of Mild Steel in HCI Solutions Containing Thioureas, Corr. Sci., 23, 2, 154-166.

MAKRIDES, A.C., and HACKERMAN, N., 1955. Engng Chem. 47, 1773 X ATEYA, B.G., EL-ANADOULI, B.E. and on The Corrosion Kinetics of Mild Steel in H_2SO_4, Corr. Sci. 24, 6, 497-507.

MAUREE, N., GIERST, L., 1971. Collect. Czech. Chem. Commun. 36, 389

NARAYAN, R., CHANDRASEKARA PILLAI, K., 1972. Trans. SEAST, 7, 63.

PARSONS, R., PROC R., Soc. 261 A, 79. 1961. X CHANDRASEKARA PILLAI, K., NARAYAN, R., 1982. Anodic Dissolution of Mild Steel in HCI Solutions Containing Thioureas, Corr. Sci., 23, 2, 154-166.

PERRIN, D.DR., 1965. Dissolution Constant of Organic Bases in Aqueous Solutions, p. 449. Butterworths, London.

PISTORIUS, P.C., and BURSTEIN, G.T., 1992. Growth of Corrosion Pits on Stainless Steel in Chloride Solution Containing Dilute Sulphate, Corr. Sci. 33, 12, 1885-1897.

ROSS, T.K., and JONES, D.H., 1961. Eur. Symp. Corrosion Inhibit. P. 163. Annali Univ., Ferrara. X CHANDRASEKARA PILLAI, K., NARAYAN, R., 1982. Anodic Dissolution of Mild Steel in HCI Solutions Containing Thioureas, Corr. Sci., 23, 2, 154-166.

UHLIG, H.H., and REVIE, R.W., 1985. Corrosion and Corrosion Control, 3. Ed. John Wiley and Sons. Ltd. New York.

ÜNERİ, S., 1981. Korozyon Mühendisliği, Segem, Ankara.

TEŞEKKÜR

Beni korozyon konusunda araştırma yapmaya teşvik eden değerli hocam Prof.Dr.Mehmet ERBİL'e şükranlarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca ilgi, destek ve yardımlarını gördüğüm değerli danışman hocam Yrd.Doç.Dr. Birgül YAZICI'ya şükranlarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Başta Fizikokimya Araştırma Laboratuvarı olmak üzere, diğer bölüm elemanlarına yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında İçel'in Tarsus ilçesinde doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Tarsus'ta tamamladım. 1986-1990 yılında Ç.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans öğrenimimi bitirdikten sonra, 1990 yılında aynı bölümde yüksek lisans çalışmalarına başladım. Aynı zamanda 1991-1993 yıllarında Adana'da bir devlet lisesinde kimya öğretmenliği yaptım. 1993'den itibaren Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.