ISSN 1306-3588 Korozyon

Korozyon

MİLLİ GELİRDEN ÖNEMLİ BİR KAYBIMIZ!

BU SAYIDA | IN THIS ISSUE

3 CORROSION BEHAVIOUR OF LOW CARBON STEEL IN ARTIFICIAL SEAWATER USING TP, LP, EIS, HARMONIC ANALYSIS (HA) AND NEW METHOD DYNAMIC ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY (DEIS)
YAPAY DENİZ SUYUNA TERKEDİLEN DÜŞÜK KARBONLU ÇELİĞİN KOROZYON DAVRANIŞININ TP,LP,EIS,HARMONİK ANALİZ (HA) VE YENİ BİR METOT OLAN DİNAMİK ELEKTROKİMYASAL İMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ (DEİS) İLE İNCELENMESİ
K. DAROWİCKİ, H. GERENGİ, G. BEREKET, P. SLEPSKİ, A. ZİELİNSKİ

9 THE EFFECT OF ELECTROCHEMICAL POTENTIAL ON THE CRACKING BEHAVIOR OF 7050 T73651 ALLOY IN 0.5 NaCl
7050 T73651 ALUMİNYUM ALAŞIMININ 0.5 N NaCl ORTAMINDAKİ KIRILMA DAVRANIŞINA ELEKTROKİMYASAL POTANSİYELİN ETKİSİ
Esra KUŞ, Mustafa DORUK, Rıza Gürbüz

14 KLORÜRLÜ ORTAMLARDA BAKIRIN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARINA GLİKOZ, MALTOZ VE NİŞASTANIN ETKİLERİ
THE EFFECT OF GLUCOSE, MALTOSE AND STARCH ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF COPPER IN CHLORIDE SOLUTIONS
Turgut DOĞAN, Güray KILINÇÇEKER

20 TİTANYUMLU FERRİTİK PASLANMAZ ÇELİĞİN 0,1 M H_2SO_4 VE 0.3 M HCl ÇÖZELTİLERİNDE KOROZYON DAVRANIŞINA HOMOJENLEŞTİRME İŞLEMİNİN ETKİSİ
THE EFFECT OF HOMOGENIZATION TREATMENT ON CORROSION BEHAVIOUR OF FERRITIC STAINLESS STEEL WITH TITANIUM IN 0.1 M H_2SO_4 AND 0.3 M HCl SOLUTIONS
Hülya EREN, Mustafa AKSOY, Mehmet ERBİL

24 %1,0 MOLİBDEN İLAVE EDİLMİŞ FERRİTİK PASLANMAZ ÇELİĞİN FARKLI ÇÖZELTİLERDEKİ KOROZYON DAVRANIŞI
CORROSION BEHAVIOUR OF FERRITIC STAINLESS STEEL WITH 1,0 % MOLIBDENUM ADDITION EXPOSED TO DIFFERENT SOLUTIONS
Hülya EREN, Mustafa Aksoy, Tülay YILDIZ, Soner BUYTOZ

30 Al_2O_3 ve Cr_2O_3 KAPLAMALARIN KOROZYON DAVRANIŞINA KAPLAMA PARAMETRELERİNİN ETKİSİ
EFFECT OF PROCESS PARAMETERS ON CORROSION BEHAVIOR OF Cr_2O_3 AND Al_2O_3 COATINGS
S.Hakan YETGİN, Nurullah KIRATLI

Cilt 14 / Sayı 1-2 / 2006 *Volume 14 / Number 1-2 / 2006*

1987

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 imkan ve mekanizmalarının tartışılarak değerlendirildiği bir forum olarak etkili olabilmektir.

"Korozyon" Dergisinde konu ile ilgili olmak üzere Türkçe ve İngilizcede 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" Dergisine 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 ile ilgili olarak "Korozyon" Dergisinde 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 evaluation of adoption 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 of corrosion.

Contributions to the journal should not exceed 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 to exceed 50 words (4) Turkish and English summaries not to exceed 100 words each (5) Text of the article (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 Döruk
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
Necil Kurtkaya
BOTAŞ Gen. Müd., A.Ş. Ankara
Oktay Akat
AKAT Mühendislik A.Ş. Ankara
Necla Halilioğlu
KOSGEB, 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
Semra Bilgiç
Ankara Üniversitesi, Ankara
Filiz Sarıoğlu
Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara
Necati Karavaizoğlu
Türkiye Şeker Fab. A.Ş., Ankara
Vedat Fidan
İller Bankası, Ankara
Ulvi Yıldırım
YUY Katodik Koruma, İstanbul
Münir Alpsoylu
Su-Yapı A.Ş. Ankara
Vedat Yalçın
Noksel Çelik Boru Sanayi A.Ş.
Yves M.Günaltun
TOTAL S.A, Paris/Fransa
Kemal Nişancıoğlu
Norwegian Institute of Technology
NTH-Trondheim, Norveç
M. Tettemanti
De Nora S.p.A., Milano İtalya

"KOROZYON" Dergisi yılda iki defa olmak üzere Korozyon Derneği tarafından yayımlanır.
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, Deparment of Metalurgical and Materials, Engineering, Middle East Technical University, 06531 ANKARA/TURKEY

Tel : (90-0312) 210 25 29, Tele-Fax : (90-0312) 210 25 18, E-mail : korozyon@korozyondernegi.org.tr
www.korozyondernegi.org.tr

Dizgi ve Baskı : Poyraz Ofset Tel: (312) 384 19 42 - 15 • Fax : (312) 384 18 77

KOROZYON BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
CORROSION SCIENCE AND ENGINEERING

KLORÜRLÜ ORTAMLARDA BAKIRIN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARINA GLİKOZ, MALTOZ VE NİŞASTANIN ETKİLERİ

Turgut DOĞAN
Güray KILINÇÇEKER*

ÖZET

Bu çalışmada; hava ile doygun 298 K sıcaklıkta pH değeri 4,0 olan %3,5 NaCl içeren çözeltilerde bakırın (%99,99 Cu) korozyon davranışlarına, glikoz, maltoz ve nişastanın etkileri akım-potansiyel eğrileri elde edilerek ve AC impedans spektroskopi tekniği uygulanarak belirlenmiştir. Kullanılan organik madde türüne bağlı olarak bakırın elektrokimyasal davranışlarının değiştiği ve akım-potansiyel eğrilerinden özellikle nişastanın bakırın korozyon hızını diğerlerine oranla daha fazla azalttığı belirlenmiştir.

THE EFFECT OF GLUCOSE, MALTOSE AND STARCH ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF COPPER IN CHLORIDE SOLUTIONS

The effects of glucose, maltose and starch on the corrosion behavior of copper in chloride solutions at pH=4 were investigated by means of anodic and cathodic polarization curves. In addition, the electrochemical impedance spectroscopy was employed, in order to determine the polarization resistance. It is concluded, that the electrochemical behavior of copper changes according to the type of organic molecules, and starch is more effective to retard corrosion of copper as inferred from the current potential curves

1. GİRİŞ

Korozyon, metallerin içinde bulundukları ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlara girerek metalik özelliklerini kaybetmeleri olayıdır. Sanayide kullanılan metallerin çoğu oksijen yanında, sülfür ve fosfatlar gibi bileşikler içeren sulu ortamlarda büyük duyarlık gösterirler. Bu gibi ortamlarda metaller tepkime vererek metalik doğalarını değiştirirler. Metallerin çevresiyle etkileşerek fazla enerjisini dışarı vermesi, entropisini büyültmesi ve doğadaki kararlı bileşiği haline dönüşmesi doğal bir olaydır. Bu nedenle korozyon olayları enerji açığa çıkararak kendiliğinden yürür. Bazı soy metaller dışında, teknolojik öneme sahip bütün metal ve alaşımlar korozyona uğrayabilir[1].

Bakır ve alaşımları, korozyon direnci yanında sergiledikleri ayrıcalıklı mekanik ve fiziksel özellikler nedeniyle geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Bakır ve alaşımlarının korozyonu ile ilgili bugüne değin yapılan çalışmalar, daha çok bu malzemelerin anodik polarizasyon davranışları üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu araştırmalardan elde edilen sonuçlara göre; nötral ve nötrale yakın pH değerlerinde metal yüzeyinde bakır oksit ve hidroksitler oluşabilmektedir. Bu bileşikler, klorürlü ortamda bakır korozyonuna yol açan olayları karmaşıklaştıran önemli etmenlerdir,

Klorürlü ortamda bakırın çözünme reaksiyonu, literatürde aşağıdaki şekilde önerilmektedir[2]:

$$Cu + Cl^- \leftrightarrow CuCl + e^- \quad (1)$$

$$CuCl + Cl^- \leftrightarrow CuCl_2^- \quad (2)$$

$$CuCl + Cl^- \leftrightarrow CuCl_2^- \quad (3)$$

Bu arada, bakır oksit ve hidroksiti oluşabilir. Katodik tepkimeyi ise oksijenin indirgenmesi oluşturur. $(O_2 + 2H_2 + 4e^- \Leftrightarrow 4OH^-)$ Yüzeydeki çözünmeyen korozyon ürünleri, anodik çözünme ve oksijen indirgenmesi reaksiyonlarının hızını azaltabilir. Pek çok çalışmada, klorürlü çözeltilerde meydana gelen korozyon ürünü bakırın kompleksi şeklinde tanımlanmaktadır. Anodik çözünme hızının, oluşan $CuCl_2^-$'nin çözeltiye geçişteki difüzyon hızıyla orantılı olduğu, düşük klorürlü ortamlarda başlangıçta CuCl oluşabileceği daha sonra $CuCl_2^-$ halinde çözünmenin süreceği, ayrıca yüzeydeki çözünmeyen korozyon ürünlerinin oksijen indirgenmesini önleyemeyeceği korozyonun oluşum mekanizmasına ilişkin önemli saptamalardır.

NaCl içeren alkali (pH=9) çözeltilerde bakırın anodik polarizasyonuyla (-1,500V-+0,150V) elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde en az üç potansiyel bölgesinin olduğu belirlenmiştir. Birinci potansiyel bölgesinde OH^- ve Cl^- iyonlarının elektrot

* İletişimle görevli yazar : E-mail : gkilinc@cu.edu.tr

yüzeyine adsorplanması sonucu pasif bir filmin oluştuğu, ikinci potansiyel bölgesinde yüzeye çöken $Cu(OH)_{ads}$ ve $CuCl_{ads}$'nin bozunarak elektrolit fazına geçmesi sonucu bakırın $CuCl_2$ halinde korozyona uğradığı ve üçüncü potansiyel bölgesinde ise, korozyona uğrayan elektrot yüzeyinde çukurcukların oluştuğu belirtilmektedir[3]. Sulu ortamlarda H^+ ve OH^- iyonları doğal olarak bulunmaktadır. Bu iyonlar, metal yüzeyinde adsorplanarak metalle etkileşirler ve asitli ortamda asit korozyonu, kuvvetli bazik koşullarda alkali korozyonuna sebep olurlar. Bakırın sulu ortamlardaki tavrının anlaşılabilmesi için korozyonun termodinamiği de incelenmelidir. Termodinamik veriler korozyonun olup olmayacağı hakkında bize yararlı bilgiler verir. Bakırın 25°C de sulu ortamlardaki termodinamik eğilimleri sırası ile Çizelge 1'de verilmektedir[4].

Organik inhibitörlerin (asetat, ftalazin ve türev-

Table 1. Thermodynamic tendencies of copper in aqueous solutions at 25°C.
Çizelge 1. *25°C de sulu ortamlardaki bakırın termodinamik eğilimleri*

Metal	E(Volt)	pH	Termodinamik Eğilim
Cu	+0,1 - +2,2	0 - 7	Korozyona uğrar
Cu	0 - +2,2	12,5 - 14	Korozyona uğrar
Cu	-0,1 - +2,2	7 - 12,5	Pasif
Cu	-1,8 - +0,6	0 - 14	Korozyona uğrar

leri, lineer alkil benzen sülfonat vb.) korozyon olayını daha çok her iki yönde etkileyen karma inhibitörler olarak bilinmelerine karşın, özellikle bu çalışmada yer alan organik maddelerin nötr ve asidik ortamlardaki inhibisyon mekanizmaları yeterince bilinmemektedir[5-8]. Ayrıca, inhibisyon etkinliğine sahip olduğu bilinen organik maddelerin molekül yapıları ve hacimlerinin de korozyon mekanizmasını etkilediği, ve kullanılan organik madde aynı türden olsa bile farklı türevlerinin farklı korozyon davranışlarına yol açabileceği vurgulanmaktadır[9-13].

Yaşadığımız gezegene ve canlı doğaya en az zarar vermek, korozyona karşı verilen savaşın temel amacıdır. Metalin elektrolitik ortamla, adsorpsiyon ve diğer mekanizmalarla bir film tabakası oluşturarak, ilişkisini kesmek ya da azaltmak için kullanılan organik maddelerin toksit özelliğe sahip olmamaları zorunludur.. Toksit özelliğe sahip olmadığı halde, etkili bir korozyon inhibitörü olarak işlev gösteren çok sayıda organik maddeye literatürde yer verilmiştir.[5,10,14,15]. Bu çalışma, bakırın klorürlü ortamlardaki korozyon davranışları üzerine glikoz, maltoz ve nişastanın etkilerini incelemek amacı ile tasarlanmış ve yürütülmüştür.

2. MATERYAL VE METOD

Bakırın elektrokimyasal davranışları, %3,5 NaCl, 1000 ppm Glikoz + %3,5 NaCl, 1000 ppm Maltoz + %3,5 NaCl ve 1000 ppm Nişasta + %3,5 NaCl içeren ortamlarda; oda sıcaklığında (298 K) ve pH'ın 4,0 olduğu koşullarda incelenmiştir. Çözeltilerin pH değerleri HCl ve NaOH ile ayarlanmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Çalışılan ortamların sıcaklık ayarı termostatla (NUVE BM 101) sağlanmıştır. Çalışma elektrotu olarak, etkin alanı 0,28 cm^2 (%99,99 Cu) olan polyestere gömülü bakır çubuk, karşı elektrot olarak alanı 1,0 cm^2 olan pilatin levha, ve karşılaştırma elektrodu olarak da standart kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Çalışmalarda, akım-potansiyel eğrileri potansiyokinetik olarak üç elektrot tekniği ile elde edilmiştir (CHI 604 Elektrokimyasal Analiz Cihazı). Her ölçüm öncesi çalışma elektrodunun yüzeyi; mekanik olarak metal parlatıcıda sırası ile 600, 800 ve 1000 gritlik zımpara kağıdı ile parlatma işlemine tabi tutulmuş (Dap-8 Struers), ve 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 1,5 saat beklenmiştir. Çalışma elektrotları, kalomel elektroda karşı ölçülen denge potansiyelinden itibaren 0,004 $V.s^{-1}$ hızla, katodik yönden anodik yöne doğru polarize edilerek akım-potansiyel eğrileri çizilmiştir (-1.4 V - + 0.8 V aralığında). Ayrıca, polarizasyon direnci elektrokimyasal impedans spektroskopisiyle 100 kHz - 0,01 Hz aralığında 0,01 mV'luk genlikler uygulayarak belirlenmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

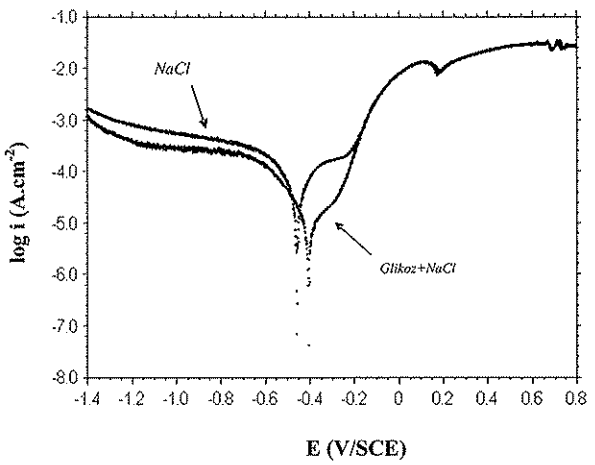
3.1. Bakırın; %3,5 NaCl Ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışı

Bakırın sabit sıcaklıkta (298 K), sadece % 3,5 NaCl içeren sulu ortamda (pH=4) elde edilen Tafel eğrileri ve Nyquist diyagramları sırasıyla Şekil 1 ve 2'de verilmektedir. Bekleme sürelerinden sonra belirlenen açık devre potansiyeli -0,297 V olarak ölçülmüştür. Şekil 1'de verilen akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen katodik (-0,800 V) ve anodik (-0,250 V) potansiyellere karşı gelen akım yoğunlukları sırasıyla $38,47.10^{-5}$ A/cm^2 ve $18,26.10^{-5}$ A/cm^2 dir.. Bakır'ın; pH'ı 4,0 ortamda elde edilen Tafel eğrilerinde, katodik tepkime O ve H^+ iyonlarının indirgenmesidir.. Anodik tepkimeyi ise; düşük potansiyellerde Cu^+ iyonları, yüksek potansiyellerde de Cu^{++} iyonlarının çözünme-çökmesinin oluşturduğu görülmektedir. Yaklaşık nötür or-

tamlarda bakır yüzeyinde bir miktar $Cu(OH)_{ads}$ ve $CuCl_{ads}$ çökelir. Bu da, korozyon hızının azalmasına neden olurken, asid ortamlarda yüzeyin çıplak olması sonucu korozyon potansiyelinin artmasına ve sonuçta korozyonun hızlanmasına yol açar[16]. Şekil 2'de verilen Nyquist diyagramından pH'nın 4,0 olduğu klorürlü ortam koşullarda bakır yüzeyinde, 5200 Ω'luk direncin oluştuğu görülmektedir. Bu veriden, bakırın klorürlü ortamdaki elektrokimyasal davranışları açısından korozyona karşı önemli bir dirence sahip olduğu anlaşılmaktadır.

3.2. Bakırın; %3,5 NaCl + 1000 ppm Glikoz İçeren Ortamdaki Elektrokimyasal Davranışı

Korozyon hızı belirleme yöntemleri sonucunda elde edilen Tafel eğrileri ve Nyquist diyagramları Şekil 1 ve 2'de verilmektedir. Akım-potansiyel eğrisinden (Şekil 1) korozyon potansiyelleri dikkate alındığında, ortama glikoz ilave edilmesiyle korozyon potansiyellerinin daha pozitif değerlere kaydığı anlaşılmaktadır (-0,283 V). Glikozun bakır yüzeyine adsorbe olması sonucu korozyon tepkimesinin katodik yöndeki akım yoğunluklarında dikkate değer bir azalmanın meydana geldiği



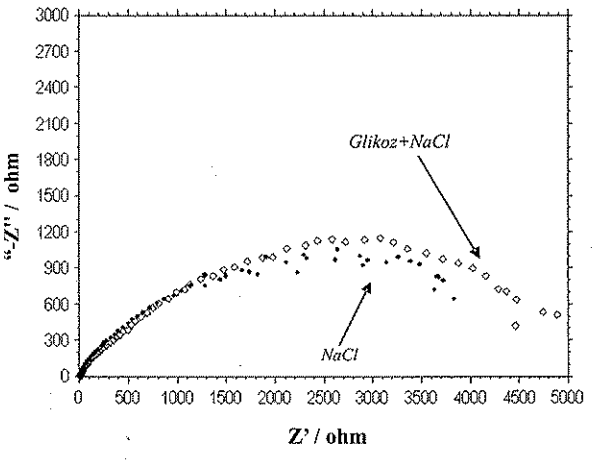
Şekil 1. Bakır'ın; pH=4,0'da % 3,5 NaCl + 1000 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri.
Figure 1. *Current density-potential curves of copper in solutions of 3.5 % NaCl, and 3.5 % NaCl + 1000 ppm glucose at pH=4.0.*

görülmektedir (1000 ppm glikoz içeren çözeltideki katodik akım yoğunluğu 2,611x10^{-4} A/cm^2 dir). Bununla birlikte, anodik polarizasyon davranışları, sadece klorür içeren ortamlarda elde edilenlere kısmen benzemektedir. Ortamda bulunan glikozun, hem yüzeyi kapatma etkisi yaparak, hem de korozif bileşenleri uzaklaştırarak (çözünmüş oksijeni azaltarak) akım yoğunluklarının azalmasına neden olduğu görülmektedir[17]. Bu koşullarda bakır'ın, ilk olarak Cu^+ iyonu şeklinde çözündüğü ve daha anodik potansiyellerde Cu^{++} iyonu şeklinde çözündüğü belirlenmiştir[18].

Şekil 2'den deney koşullarda bakır yüzeyinde 6000 ohm'luk direnç meydana geldiği görülmektedir. Dirençteki bu artış, bakır yüzeyinin glikoz molekülleri ile kaplanmasından kaynaklanmaktadır. Glikoz molekülleri, bakırın korozyon hızını kısmen frenlemektedir..

3.3. Bakırın; %3,5 NaCl + 1000 ppm Maltoz İçeren Ortamda Elektrokimyasal Davranışı

%3,5 NaCl+1000 ppm maltoz içeren ortamdaki bakırın akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi ve Nyquist diyagramı Şekil 3 ve 4'te verilmiştir. % 3,5 NaCl ve 1000 ppm maltoz içeren ortamda elde edilen akım-potansiyel eğrisinden (Şekil 3), bakırın korozyon potansiyelinin pH'ın 4,0 olduğu koşullarda, daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir (-0,288 V). Anodik ve katodik yöndeki korozyon akım yoğunluklarında dikkate değer bir azalma meydana gelmiştir. (1000 ppm maltoz çözeltisi için anodik ve katodik akım yoğunlukları sırasıyla 0,561.10^{-4} ve 2,288.10^{-4} A/cm^2 dir). Maltozun, glikoza benzer şekilde, bakır yüzeyindeki çözünmüş oksijen derişimini düşürerek katodik tepkime hızının azalmasına neden olduğu anlaşılmaktadır. Akım-potansiyel eğrisinden, çözünen maltoz derişimiyle orantılı olarak belirli potansiyel aralığında oksijen indirgenmesinin düzenli bir şekilde azaldığı anlaşılmaktadır. pH=4,0'te bakırın ilk olarak Cu^+ şeklinde çözündüğü daha anodik potansiyellerde ise Cu^{++} iyonu olarak yükseltgendiği görülmektedir. Sadece klorür iyonu içeren koşullara göre, ortama maltoz ilave edilmesiyle, korozyon potansiyeline yakın bölgelerde anodik yönde de akım yoğun-

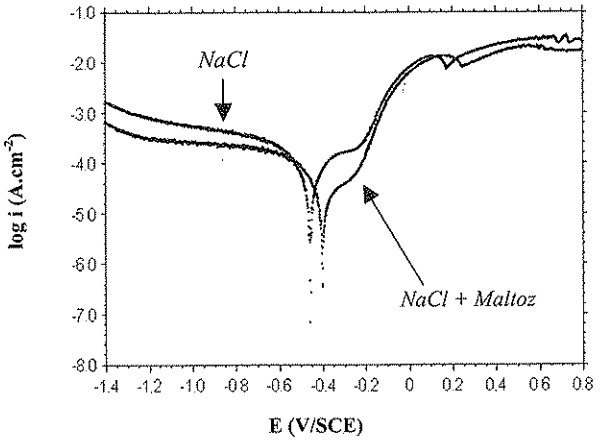


Şekil 2. Bakır'ın; pH=4,0'da % 3,5 NaCl + 1000 ppm glikoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist Diyagramları.
Figure 2. *Nyquist diagrams of copper in solutions of 3.5 % NaCl, and 3.5 % NaCl + 1000 ppm glucose at pH=4.0.*

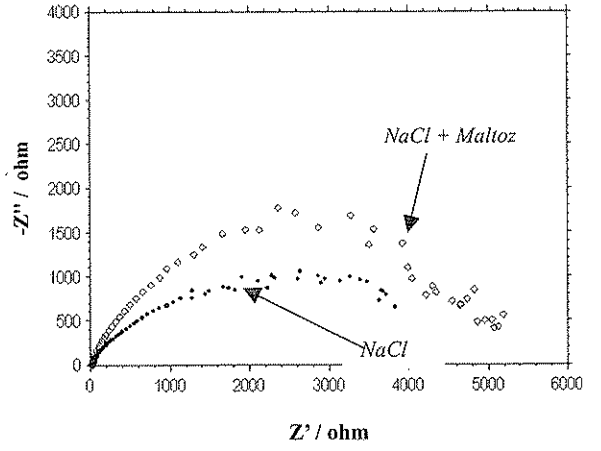
luğunun azaldığı belirlenmiştir[17,18]. Özellikle, bakırın Cu^{+} şeklinde yükseltgendiği bölgede akım yoğunluğundaki bu azalma elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden net olarak görülebilmektedir. Nyquist diyagramından ise (Şekil 4) bakır yüzeyinde maltoz molekülleriyle birlikte 5500 ohm'luk ohmik direncin oluştuğu anlaşılmaktadır.

3.4. Bakırın; %3,5 NaCl+1000 ppm Nişasta İçeren Ortamdaki Elektrokimyasal Davranışı

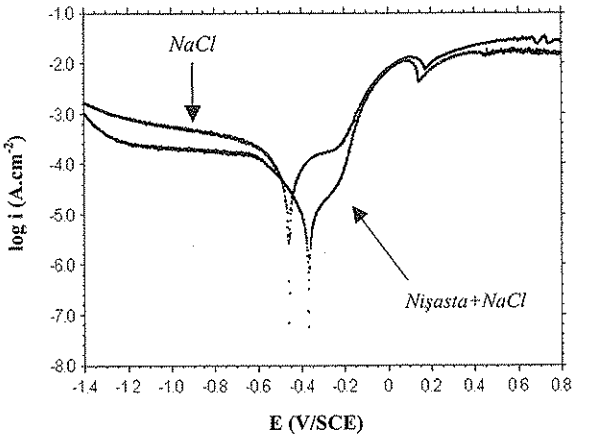
1000 ppm nişasta içeren klorürlü ortamlarda bakırın elektrokimyasal davranışına ilişkin elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrisi ve Nyquist diyagramı Şekil 5 ve 6'da verilmiştir. Polarizasyon eğrilerinden, nişastanın diğer organik bileşiklere (glikoz, maltoz) oranla, hem anodik hem de katodik tepkime basamaklarına etki ettiği ve polarizasyon direncini daha fazla arttırarak akım yoğunluklarının azalmasına neden olduğu belirlenmiştir . Bu deney koşullarında elde edilen anodik ve katodik akım yoğunlukları sırasıyla $2{,}85.10^{-6}$; $2{,}03.10^{-5}$ A/cm² dir. Ayrıca, nişasta içeren ortamlarda, bakırın



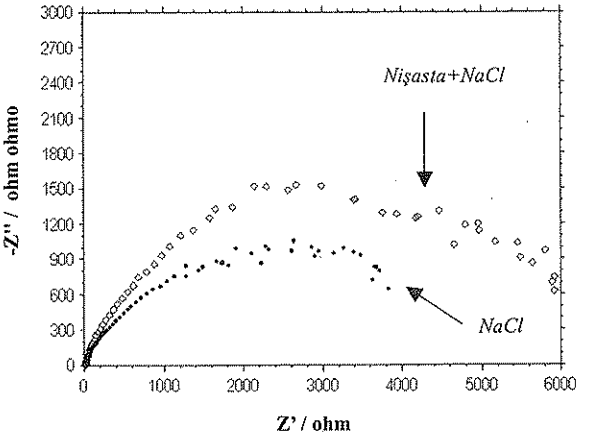
Şekil 3. Bakır'ın; pH=4,0'da % 3,5 NaCl + 1000 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri.
Figure 3. *Current density-potential curves of copper in solutions of 3.5 % NaCl, and 3.5 % NaCl + 1000 ppm maltose at pH=4.0.*



Şekil 4. Bakır'ın; pH=4,0'da % 3,5 NaCl + 1000 ppm maltoz ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist Diyagramları.
Figure 4. *Nyquist diagrams of copper in solutions of 3.5 % NaCl, and 3.5 % NaCl + 1000 ppm maltose at pH=4.0.*



Şekil 5. Bakır'ın; pH=4,0'da % 3,5 NaCl + 1000 ppm nişasta ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki akım-potansiyel eğrileri.
Figure 5. *Current density-potential curves of copper in solutions of 3.5 % NaCl, and 3.5 % NaCl + 1000 ppm starch at pH=4.0.*



Şekil 6. Bakır'ın; pH=4,0'da % 3,5 NaCl + 1000 ppm nişasta ve sadece % 3,5 NaCl içeren ortamlardaki Nyquist Diyagramları.
Figure 6. *Nyquist diagrams of copper in solutions of 3.5 % NaCl, and 3.5 % NaCl + 1000 ppm starch at pH=4.0.*

korozyon potansiyeli daha pozitif değerlere kaymaktadır (-0,283 V). Akım yoğunluğundaki bu büyük azalışın ve korozyon potansiyellerinin bu şekilde daha pozitif değerlere kaymasının başlıca nedeni, nişastanın bakır yüzeyine adsorbe olmasının yüzeyin ortamla temasını büyük oranda azaltıyor olmasıdır[19,20].

Şekil 5'de verilen akım-potansiyel eğrisi incelendiğinde, 1000 ppm nişasta'nın katodik yönde ve korozyon potansiyeline yakın anodik potansiyellerde akım yoğunluğunu azalttığı görülmektedir. Oksijen indirgenmesinin gerçekleştiği potansi-

yel aralığının ise, sadece klorür iyonu içeren ortamdaki potansiyel aralığına göre daha küçük olduğu belirlenmiştir.

1000 ppm nişasta içeren klorürlü ortamda, ara yüzeyde meydana gelen ve nişastadan kaynaklanan direnç sayesinde (7100 Ω) bakırın korozyonuna karşı bir miktar inhibisyonun meydana geldiği anlaşılmaktadır (Şekil 6). . Bu direncin, Glikoz ve maltozun bulunduğu ortamlarda belirlediğimiz impedans değerlerinden çok daha büyük olduğu görülmektedir. Nişasta molekülleri, glikoz ve maltoz moleküllerine nazaran, oldukça büyük hacme

Çizelge 2. Klorürlü ortamda, 1000 ppm glikoz, maltoz ve nişasta içeren ortamlarda elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal nicelikler. (Anodik akım yoğunluğu için -0,250 V; katodik akım yoğunluğu için -0,850 V'luk sabit potansiyel değerleri kullanılmıştır).

Table 2. *Electrochemical data obtained from current density-potential curves for copper exposed to 3.5 % NaCl solution with 1000 ppm glucose, maltose and starch additions. (The anodic and cathodic current densities were reported for potentials -0.250 and -0.850 V respectively).*

Ortam	E_{cor} (V)	R (ohm)	i_a (A/cm^2) x10^{-5}	i_k (A/cm^2) x10^{-5}
% 3,5 NaCl	-0,297	4.600	18,26	38,47
% 3,5 NaCl + 1000 ppm Glikoz	-0,283	5.600	6,97	26,11
% 3,5 NaCl + 1000 ppm Maltoz	-0,288	5.600	5,61	22,88
% 3,5 NaCl + 1000 ppm Nişasta	-0,283	5.800	2,85	17,16

sahiptir. Bu sayede, bakır yüzeyinin büyük bir kısmına adsorbe olarak daha etkili bir inhibisyona neden olmaktadır. Molekül büyüklüğü, aynı zamanda adsorbe olduğu metalin yüzeyini kapatabilmenin bir ölçütü sayılabileceğinden korozyon akım yoğunluklarında dikkate değer bir düşüşe de yol açmaktadır.[13]

1000 ppm sabit derişimlerde glikoz, maltoz ve nişasta içeren klorürlü ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen anodik ve katodik akım yoğunlukları ile, ikişer saatlik bekleme süreleri sonunda kurulan denge anındaki potansiyel değerleri, açık devre potansiyelinden itibaren ±7 mV potansiyel aralığında elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri ile birlikte Çizelge 2'de verilmektedir. Nyquist diyagramlarından bulunan polarizasyon dirençleri ile akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinden elde edilen polarizasyon değerleri arasında bir paralelliğin varolduğu anlaşılmaktadır. Nyquist diyagramlarından, glikozdan nişastaya doğru yüzeyde meydana gelen polarizasyon direnç değerlerinin arttığı görülebilmektedir.

4. SONUÇLAR

Bakırın; Cl^-, Cl^- + Glikoz, Cl^- + Maltoz ve Cl^- + Nişasta içeren ortamlardaki korozyonunu konu alan bu araştırmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1- Katodik tepkime (pH=4,0'te) hidrojen, oksijen ve yüzeyde çözünmeyen korozyon ürünlerinin indirgenmesidir. Ortamdaki molekül türünün değişimi ile sınır akımındaki azalma, olasılıkla Cu_2O ve $Cu(OH)_2$ bileşiklerinin yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturmasından kaynaklanmaktadır.

2- Glikozun bu koşullarda bakır yüzeyinde sınırlı seviyede bir inhibisyona neden olduğu akım-potansiyel eğrileri ve Nyquist diyagramlarından anlaşılmaktadır.

3- Maltoz içeren klorürlü ortamlarda, bakırın katodik akım yoğunluğu ve korozyon potansiyeline karşı gelen anodik akım yoğunluğu dikkate alındığında, korozyon hızında önemli miktarda azalma görülmektedir. Ayrıca, bakır yüzeyinde meydana gelen polarizasyon direnci oldukça büyüktür.

4- Nişasta içeren klorürlü ortamlarda, polarizasyon direncinin diğer organik moleküllere oranla daha yüksek olduğu saptanmıştır. Akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinden, polarizasyon direncindeki artışla orantılı olarak, korozyon potansiyeli dolayında korozyon hızında belirgin bir azalmanın meydana geldiği anlaşılmaktadır.

5- Klörürlü ortamda içerilen organik maddelerin bakır yüzeyinde meydana getirdikleri inhibisyon etkisi molekül çapındaki büyümeye paralel olarak artmaktadır

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı destekleyen Çukurova Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederiz (Proje No:FEF2002YL36).

KAYNAKÇA

1. M.Erbil, Korozyon İnhibitörleri ve Etkinliklerinin Saptanması. Çukurova Üniversitesi Matbaası, Adana, 148s,1980
2. H.P.Lee, K.Nobe, J. Electrochem . Soc. 133, pp. 2035 1986.
3. I.T.E. Fonseca, A. Cristina, S. Marin, SA, A. C., Electrochemica Acta. 37, 13, 2541-2548, 1992.
4. M. Pourbaix, Atlas of Elelctrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Oxford, Pergamon Pres, 1966.
5. R.K. Gupta, R.A. Singh, Materials Chemistry and Physics.. 97, 2-3, pp. 226-229, 2006.
6. A.M. Beccaria, C. Bertolotto, Electrochemica Acta. 42, 1361-1371, 1997.
7. M. Fonsati, F. Zucchi, G. Trabanelli, Electrochimica Acta. 44, 311-322, 1998.
8. G. Vastag, E. Szocs, A. Shaban, I. Bertoti, K. Popov-Pergal, E. Kalman, Solid State Ionics. 141-142, pp. 87-91, 2001.
9. E. Stupnisec-Lisac, A. Gazivoda, M. Madzarac, Electrochemicia Ac-

ta. 47, 4189-4194, 2002.
10. H. Otmacic, E. Stupnisec-Lisac, Electrochimica Acta. 48, 985-991, 2003.
11. S. Ramesh, S.Rajeswari, S. Maruthamuthu, Applied Surface Science. 229, 214-225, 2004.
12. S.A. Abd El-Maksoud, Electrochemica Acta. 49, 4205-4212, 2004. 13. O. Blajiev, A. Hubin, Electrochemica Acta. 49, 2761-2770, 2004. 14. V. L'Hostis, C. Dagbert, D. Feron, 2003, Electrochimica Acta. 48, 10, 1451-1458.. 15. M. Şahin, S. Bilgiç, 2000, VII. Uluslararası Korozyon Sempozyumu. pp. 521- 526.
16. D.E. Chlalvo, M.R. Salvarezza, R.C., Vasquez, D. Moll, A.J. Arvia, Electrochemicia Acta. 30, 11, 1501-1511, 1985.
17. M. Desai, B.K. Punjani, 1981. Corrosion Inhibitors. Sayfa: 248-249.
18. G. Kılınççeker, B. Yazıcı, A.B. Yılmaz, M. Erbil, British Corrosion Journal. 37, 1, pp. 23, 2002.
19. N. Mora, J.M. Bastitas, E. Cano, Contraception. 61, 6, pp. 395-399, 2001.
20. G. Kılınççeker, B. Yazıcı, M. Erbil, H. Galip, Türk J. Chem. 23, pp. 41-50. 1999.

YAZARLAR

Turgut Doğan, *Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Böl., Adana*
Güray Kılınççeker, *Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Böl., Adana*