

**ÇİNKO KOROZYONUNUN BENZOTRİAZOL TOLUTRİAZOL VE
KUARTAMİN TUZLARI İLE ÖNLENMESİ**

Aysel GEDİK KILINÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ağustos 2001

ANKARA

114887

Aysel GEDİK KILINÇ tarafından hazırlanan ÇİNKO KOROZYONUNUN BENZOTRIAZOL TOLUTRIAZOL VE KUARTAMİN TUZLARI İLE ÖNLENMESİ adlı bu tezi Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Prof. Dr. Melike KABASAKALOĞLU

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Melike Kabasakaloğlu 

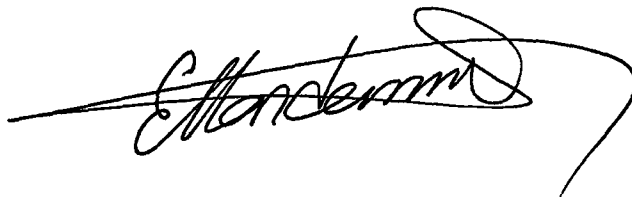
Üye : Prof. Dr. Abbas Altun 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Tülin Kuyak 

Üye :

Üye :

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	v
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. ÇİNKO KOROZYONUNUN İNHİBİTÖRLERLE ÖNLENMESİ	5
2.1. Çinkonun Çeşitli Ortamlardaki Korozyonu ve İnhibitörlerin Etkisi...5	
2.2. Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri ve Akım Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi	11
2.2.1. Korozyonun akım potansiyel eğrileri yardımıyla incelenmesi.....	12
2.2.2. Akım potansiyel eğrilerinin anlamı	13
2.2.3. Galvanostatik yöntem	16
2.2.4. Potansiyostatik yöntem	16
2.2.4.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi	18
2.2.4.2. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi	19
2.2.4.3. Çizgisel polarizasyon (polarizasyon direnci) yöntemi ve bu yöntemle korozyon hızının belirlenmesi	19
2.3. Korozyon Nedir? Nasıl Başlar	22
2.3.1. Korozyon İnhibitörlerine ve İnhibisyona Teorik Bakış.....	24
2.3.2. İnhibitörler	26
2.3.3. İnhibisyona teorik bakış	27
2.3.3.1. Sınıflandırma.....	27
2.3.3.2. Pratik uygulama koşulları.....	28

2.3.3.3.	İnhibitörlerin yapısı.....	31
2.4.	İnhibitör Mekanizması	34
2.5.	Anodik veya Katodik Eş Reaksiyonlar Üzerinde İnhibitörlerin Öncelikli Etkilerini Gerektiren İnhibisyon	36
2.6.	İnhibitörlerin Reaksiyon Hızları Üzerinde Özel Etkileri	37
3.	DENEY	41
3.1.	Gaz miktarı ölçümü ile çinkonun korozyonun incelenmesi.....	41
3.1.1.	Deney Düzeneği ve Çalışma Sistemi.....	41
3.1.2.	Deneyde Kullanılan Maddeler :	42
3.1.2.1.	Granül çinko;.....	42
3.1.2.2.	Kuartamin T (alkil tri metil amonyum klorür)(sıvı).....	43
3.1.2.3.	Kuartamin THL (sıvı).....	43
3.1.2.4.	Kuartamin D 86 PI (diakil dimetil amonyum klorür) (DADMAK): (tereyağ gibi, suda az çözünür).....	44
3.1.2.5.	Tolytriazol (TTA)	44
3.1.2.6.	Benzotriazol (BTA).....	45
3.1.3.	Deneyin Yapılışı.....	45
3.2.	Akım-potansiyel eğrileri ile çinkonun korozyonunun incelenmesi.....	46
3.2.1.	Kullanılan alet ve özellikleri.....	46
3.2.1.1.	Potansiyostat	46
3.2.1.2.	Kaydedici	46
3.2.2.	Kullanılan Elektrotlar ve Hazırlanması	46
3.2.2.1.	Referans Elektrot (Doymuş Kalomel Elektrot).....	46
3.2.2.2.	Karşı Elektrot (Platin Elektrot).....	47
3.2.2.3.	Çalışma Elektrodu :	49
3.2.3.	Deney Hücresi:	50
3.2.4.	Deneyde Kullanılan Maddeler:.....	51
3.2.5.	Deneyin Yapılışı:.....	51
3.2.6.	Deney Sonuçları:	52
3.2.6.1.	Gaz Miktarı Ölçümü İle Çinkonun Korozyonunun İncelenmesi Deneyinin Değerlendirilmesi:	52

3.2.6.2.	K�t�le Kaybına Bağlı İnhibitör Etkinliği Değerlendirmeleri	88
3.2.6.3.	Akım Potansiyel Eğrileri İle �inko Korozyonunun Değerlendirilmesi	98
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ	114
KAYNAKLAR		119
�ZGE�MIŐ		122



ÇİNKO KOROZYONUNUN BENZOTRIAZOL TOLUTRIAZOL VE KUARTAMİN TUZLARI İLE ÖNLENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Aysel GEDİK KILINÇ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ağustos 2001**

ÖZET

Bu çalışmada çok önemli kullanım alanlarına sahip çinko metalinin çalışılmamış 0,1M HCl + %3 NaCl, 0,1M NaOH + %3 NaCl ve 7M NaOH ortamlarındaki korozyonu gaz çıkışı, kütle kaybı ve potansiyodinamik metotlarla incelenmiştir.

Çinkonun asitli ve bazik ortamdaki korozyonuna tolutriazol (TTA), Benzotriazol (BTA) ve üç farklı kuartamin tuzunun (kuartamin T (QT), kuartamin THL (QTHL) ve kuartamin D 86 PI (QD 86 PI)), inhibitörleri etkisi araştırılmıştır. TTA ve BTA'nın çinkonun korozyonunu önlemede etkili inhibitörler olmadığı, 0,1M HCl + %3 NaCl ortamında kuartamin tuzlarından QT'nin %87, QTHL'nin %84, QD 86 PI'nin %87, 7M NaOH ortamında kuartamin tuzlarından QT'nin %75, QTHL'nin %81 etkili olduğu bulunmuştur. İnhibitör etkinliği: $[(R_0-R)/R_0]*100$ formülünden hesaplanmıştır. R_0 inhibitörsüz ortamdaki, R inhibitörlü ortamdaki zaman (dk)-gaz miktarı(cm) eğrilerinin eğimidir.

Bu tuzlar için elde edilen potansiyodinamik eğriler ve IR çalışmaları yardımıyla inhibitör etkinliğini açıklayan bir mekanizma önerilmiştir

0,1M NaOH + %3 NaCl ve 7M NaOH ortamlarındaki çinko korozyonuna inhibitörlerin etkisi gaz çıkışı ve kütle kaybı metodu ile incelenmiştir. Kuartamin tuzlarının bu ortamlarda etkili olabileceği gösterilmiştir.

Bilim kodu : 405.04.00
Anahtar kelimeler : Çinkonun korozyonu, inhibitör
Sayfa adedi :139
Tez yöneticisi : Prof. Dr. Melike Kabasakaloğlu

**INHIBITON OF ZINC CORROSION BY USING BENZOTRIAZOLE
TOLYTRIAZOLE AND QUARTAMINE SALTS
(MASTER THESIS)**

AYSEL GEDİK KILINÇ

**GAZİ UNIVERSTİY
INSTITUTE OF SCIENCE**

2001 AUGUST

ABSTRACT

In this study, the corrosion of zinc metal, which has wide application fields, in 0.1M HCl + 3% NaCl; 0.1M NaOH + 3% NaCl and 7M NaOH media, which had not been studied before, was investigated by using weight-loss, gas evolution and potentiodynamic methods.

Inhibition effect of Tolytriazole (TTA), Benzotriazole (BTA) and three different quartamine salts which are quartamine THL (QTHL), quartamine T (QT) and quartamine D 86PI (QD86PI), on zinc corrosion were investigated in acidic and basic media. It was seen that, while TTA and BTA were not effectual in 0.1M HCl + 3% NaCl medium QT, QTHL and QD86PI which are quartamine salts, have 87%, 84%, 87% inhibition effect, respectively. Furthermore, in 7M NaOH medium, QT and QTHL have 75% and 81% inhibition effect, respectively. Percent inhibitor effectiveness was calculated from the formula $[(R_0 - R)/R_0] \cdot 100$ where R and R_0 stand for slopes which are obtained from time (min.) vs amount of gas (cm^3) curves with and without inhibitor, respectively.

A mechanism for explaining inhibitor effectiveness was proposed by the aid of potentiodynamic curves and studies on IR spectra obtained for these salts. Effect of inhibitors on zinc corrosion in 0.1M HCl + 3% NaCl and 7M NaOH media was investigated bu using gas evolution and weight-loss methods. Thus, it was shown that quartamine salts could be effective in these media.

Science code : 405.04.00

Key words : Zinc corrosion, inhibitor.

Number of pages : 139

Supervisor : Prof. Dr. Melike Kabasakaloğlu

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Prof. Dr. Melike Kabasakaloğlu'na, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım hocam Yrd.Doç.Dr. Tülin Kıyak'a, ayrıca Araş. Gör. Abdurrahman Asan'a, Serhat Mamaş'a ve laboratuvarında görevli tüm arkadaşlarıma, bilgisayar desteğini üstlenen Atike Ünlü'ye Filiz Şahin'e, manevi destekleriyle beni yalnız bırakmayan değerli aileme sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Konsantrasyona bağlı inhibitör etkinliği tablosu.	90
Çizelge 3.2. Konsantrasyona bağlı inhibitör etkinliği tablosu.	91
Çizelge 3.3. Konsantrasyona bağlı inhibitör etkinliği tablosu.	92



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Akım-potansiyel eğrilerinin anlamı	15
Şekil 2.2. Tafel Ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon akımı (İkor) ve korozyon potansiyelinin (Ekor) bulunuşu.	18
Şekil 2.3. Polarizasyon direnci metodu ile korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrileri (a) anodik ve katodik akım potansiyel eğrileri (b) anodik akım potansiyel eğrisi.....	21
Şekil 2.4. Elektrokapillerinin maximum olduğu potansiyelde elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi.....	25
Şekil 2.5. Negatif polarizasyonda elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi.....	25
Şekil 2.6. Pozitif polarizasyonda elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi.....	26
Şekil 2.7. Korozyon inhibitörlerin etkileri (a) anodik inhibitörler. Örnekler : Kromat, nitrit, molibdat, tungstat, ortofosfat, silikat, benzoat. (b) Katodik inhibitörler. Örnekler: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, ZnSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, NiSO_4 , fosfat, aminoetilen fosfat (AMP), $\text{Ag}^{+2}.\text{Sb}^{+3}$ (demir üzerinde) ; (civa üzerinde) . (c) Hem anodik hem katodik inhibitörler. Örnekler : Azot ve/veya sülfür içeren organik inhibitörler ; örneğin, aminler, triazoller, diazoller, alkiltiyoüreler ; inorganik inhibitörler ; örneğin , arsenit, arsenat, selenat. Wrangler'in çalışmalarından alınmıştır.....	36
Şekil 2.8. 3-amino-5-heptil-1-2,4-triazol (aht).....	37
Şekil 2.9. Bakır korozyonunun AHT ile inhibisyonunda olabilecek reaksiyonların şematik gösterimi.....	39
Şekil 2.10. Civa üzerinde fenolün olabilecek adsorplanma durumlarının şematik gösterimi.....	40

Şekil 3.1.	Gaz miktarı ölçümü deney düzeneği.....	41
Şekil 3.2.	Potansiyostat kaydedici sistemi	48
Şekil 3.3.	Çinko elektrot.....	49
Şekil 3.4.	Karşı elektrot.....	49
Şekil 3.5.	Deney düzeneği şeması.....	50
Şekil 3.6.	% 99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde inhibitörsüz ve TTA'lü ortam zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.	53
Şekil 3.7.	% 99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve TTA'lü ortama CuSO ₄ ilavesinde elde edilen zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.....	54
Şekil 3.8.	% 99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + %3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve CuSO ₄ ilavesinde elde edilen zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.	55
Şekil 3.9.	% 99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve TTA'lü ortama CuSO ₄ ilavesi ile zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.....	56
Şekil 3.10.	% 99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve TTA'lü ortamında CuSO ₄ ilavesinde elde edilen zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.	57
Şekil 3.11.	% 99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde inhibitörsöz ve TTA'lü ortamında CuSO ₄ ilavesinde elde edilen zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.....	58

- Şekil 3.12. % 99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve TTA'lı ortamında CuSO_4 ilavesinde elde edilen zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.....59
- Şekil 3.13. % 99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + %3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve BTA'lı ortamda elde edilen zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.....60
- Şekil 3.14. % 99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + %3 NaCl çözeltisinde inhibitörsüz ve BTA'lı ortama CuSO_4 eklenmesinde elde edilen zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.....61
- Şekil 3.15. % 99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + %3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve BTA'lı ortama CuSO_4 eklenmesinde zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.....62
- Şekil 3.16. % 99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + %3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve BTA'lı ortamına CuSO_4 eklenmesinde elde edilen zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.....63
- Şekil 3.17. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve inhibitörlü (TTA, BTA) ortamda elde edilen zamana karşılık hidrojen çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri. 64
- Şekil 3.18. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve çeşitli konsantrasyonlarda kuartamin T ortamında elde edilen zamana karşılık oksijen gazı kullanımı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri. 65

- Şekil 3.19. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde çeşitli konsantrasyonlarda kuartamin T ortamında elde edilen zamana karşılık oksijen gazı kullanımı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.....66
- Şekil 3.20-a. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve çeşitli konsantrasyonlarda kuartamin THL ortamında elde edilen zamana karşılık oksijen gazı kullanımı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri. 67
- Şekil 3.20-b. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl +% 3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) çeşitli konsantrasyonlarda kuartamin THL ortamında elde edilen zamana karşılık oksijen gazı kullanımı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.....68
- Şekil 3.21-a. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve çeşitli konsantrasyonlarda kuartamin D 86 PI ortamında elde edilen zamana karşılık oksijen gazı kullanımı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri. 69
- Şekil 3.21-b. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + %3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve çeşitli konsantrasyonlarda kuartamin D 86 PI ortamında elde edilen zamana karşılık oksijen gazı kullanımı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.....70
- Şekil 3.22. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl ve 0.1M NaOH + %3 NaCl ortamlarındaki inhibitörsüz çözeltilerinin zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri. 72

- Şekil 3.23-a. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + %3 NaCl, 0,1 M HCl + % 3 NaCl ve 7M NaOH ortamlarında inhibitörsüz ortamlardaki zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri. 73
- Şekil 3.23-b. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + %3 NaCl, 0,1 M HCl + % 3 NaCl ve 7M NaOH ortamlarında (inhibitörsüz) elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri. Daha hassas skala. 74
- Şekil 3.24-a. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M NaOH + %3 NaCl ortamındaki (inhibitörsüz) ve çeşitli TTA konsantrasyonlarında elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri. 75
- Şekil 3.24-b. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M NaOH + %3 NaCl ortamındaki (inhibitörsüz) ve çeşitli TTA konsantrasyonlarında zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.....76
- Şekil 3.25. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M NaOH + %3 NaCl ortamındaki (inhibitörsüz) ve aynı konsantrasyonlarda ki TTA ve BTA ortamında elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri. 77
- Şekil 3.26. %99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1M NaOH+%3 NaCl ortamındaki (inhibitörsüz) ve çeşitli BTA konsantrasyonlarında zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri 78

- Şekil 3.27. %99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1M NaOH+%3 NaCl ortamındaki inhibitörsüz ve çeşitli TTA ve BTA konsantrasyonlarında elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.....79
- Şekil 3.28-a. %99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 7 M NaOH ortamındaki (inhibitörsüz) ve kuartamin T eklenmesi ile elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri 80
- Şekil 3.28-b. %99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 7 M NaOH ortamındaki (inhibitörsüz) ve kuartamin T eklenmesi ile elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri 81
- Şekil 3.28-c. %99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 7 M NaOH ortamındaki (inhibitörsüz) ve kuartamin T eklenmesi ile elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri 81
- Şekil 3.29-a. %99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 7 M NaOH ortamındaki (inhibitörsüz) ve kuartamin THL eklenmesi ile elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri 82
- Şekil 3.29-b. %99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 7 M NaOH ortamındaki (inhibitörsüz) ve kuartamin THL eklenmesi ile elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri 83
- Şekil 3.29-c. %99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 7 M NaOH ortamındaki (inhibitörsüz) ve kuartamin THL

	eklenmesi ile elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri	84
Şekil 3.30.	%99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 7 M NaOH ortamındaki (inhibitörsüz) ve kuartamin THL eklenmesi ile elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri	85
Şekil 3.31-a.	%99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 7 M NaOH ortamında ve bu ortama çeşitli konsantrasyonlarda kuartamin T ve kuartamin THL eklenmesi ile elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri	86
Şekil 3.31-b.	%99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 7 M NaOH ortamında ve bu ortama çeşitli konsantrasyonlarda kuartamin T ve kuartamin THL eklenmesi ile elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri	87
Şekil 3.31-c.	%99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 7 M NaOH ortamında ve bu ortama çeşitli konsantrasyonlarda kuartamin T ve kuartamin THL eklenmesi ile elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri	88
Şekil 3.32.	(a) Reaksiyondan sonra QT, (b) Reaksiyon öncesi QT, için alınan IR.....	95
Şekil 3.33.	(a) Reaksiyondan sonra QTHL, (b) Reaksiyondan önce QTHL, için alınan IR.....	96
Şekil 3.34.	(a) Reaksiyondan QD 86 PI, (b) Reaksiyondan önce QD 86 PI,için alınan IR.....	97

- Şekil 3.35. 0,1 M HCl + %3 NaCl ortamında %99,99 saflıkta çinko elektrodun (-1600) – (-400) mV aralığında (a-80 mV / s), (b-40 mV / s), (c-20 mV / s) tarama hızlarında potansiyel akım eğrileri 100
- Şekil 3.36. 1 g / L TTA eklenmiş 0.1 M HCl + %3 NaCl ortamında %99,99 saflıkta çinko elektrodu 2 mV / s hızla taranmış potansiyel – akım eğrisi. E (açık devre) = -860 102
- Şekil 3.37. 1 g / L TTA eklenmiş 0.1 M HCl + %3 NaCl ortamında %99,99 saflıkta çinko elektrodu 2 mV / s hızla taranmış potansiyel – akım eğrisi. E (açık devre) = -860 mV 103
- Şekil 3.38. 2 gr / L TTA eklenmiş 0,1 M HCl + %3 NaCl ortamında % 99,99 saflıkta çinko elektrodu (-1600) – (-400) aralığında a-2 mV / s b-20 mV / s c-40 mV / s d-80 mV /s hızlarda elde edilmiş polarizasyon eğrisi. E (açık devre) = (a)-995 mV (b)-980 mV (c)-1000 mV (d)-1012 mV 105
- Şekil 3.39. 2 gr / L TTA eklenmiş 0,1 M HCl + %3 NaCl ortamı Cu++ ilavesinin etkisi % 99,99 saflıkta çinko elektrodu (-1600) – (-400) aralığında a-2 mV / s b-20 mV / s c-40 mV / s d-60 mV /s e-80 mv / s hızlarda elde edilmiş polarizasyon eğrisi. E (açık devre) = (a)-890 mV (b)-890 mV (c)-897 mV (d)-903 mV (e)-910 mV 107
- Şekil 3.40 (Şekil 3.40-a, 3.40-b, 3.40-c) 0,1 M HCl + %3 NaCl + 25 µL/30 mL Kuartamin T ile 120 mV /s tarama hızıyla elde edilen eğriler.....113

SİMGELER ve KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simge	Açıklama
Z	İlgili elektrot tepkimesinin elektron sayısı
F	Faraday sabiti (96500 kulon)
ΔG	Serbest entalpi değişimi.
$I_{o,m}$	M tepkimesinde (denge akım yoğunluğu) dengedeki yükseltgenme veya indirgenme akımıdır.
β_m	Tafel eğimi veya M'ye ait yükseltgenme indirgenme sistemi için $(d\eta/d\log i)$ 'ye eşittir.
η	Aşırı voltaj (aşırı gerilim). Bir tepkime için polarizlenmiş elektrot ve dengedeki bir elektrot arasındaki potansiyel farkı.
η_a	Aktivasyon aşırı gerilimi.
η_R	Direnç aşırı gerilimi
η_c	Konsantrasyon aşırı gerilimi.
I_L	Difüzyon sınır akımı.
I_{kor}	Korozyon akımı veya korozyon potansiyelindeki lokal tepkime akımı.
E_{ind}^0	Metalin indirgenme potansiyeli.
$E_{yük}^0$	Metalin yükseltgenme potansiyeli.
ΔE	Polarize edilen elektrodun potansiyeli ve korozyon potansiyeli arasındaki fark.
β_a	Anodik (yükseltgenme) Tafel eğimi.
β_c	Katodik (indirgenme) Tafel eğimi.

α	Transfer katsayısı (anodik veya katodik)
α_a	Anodik transfer katsayısı
α_c	Katodik transfer katsayısı
$R_p(\frac{\Delta E}{\Delta i})$	Akım altındaki hücre direnci, polarizasyon direnci, empedansı
ΔP	Ağırlık azalması.
R	Gaz sabiti
T	Mutlak sıcaklık
N	Korozyonda söz konusu olan metalin çözeltiye geçme değeri.
M_k	Metalin atom ağırlığı
Δt	Zaman aralığı

1. GİRİŞ

Çinko Metalinin Önemi ve Kullanıldığı Yerler;

Çinko; çelik, alüminyum ve bakırdan sonra dünyada miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan dördüncü metaldir. Kimyasal olarak aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko, endüstride ara maddesi çinko olan alaşımların ve bileşiklerin üretiminde kullanılır. Kuvvetli bir elektropozitif özelliği olmasından dolayı diğer metallerin, özellikle demir çelik ürünlerinin aşınmaya karşı korunmasında (çinko ile kaplamasında) kullanılmaktadır.

Dünya yıllık çinko tüketiminin yılda % 2,1 artış oranıyla ilerlediği saptanmıştır. 2000 yılı için bu veri 10.250.000 ton olarak hesaplanmıştır.

Türkiye çinko tüketiminin tümü 1977 yılına kadar dış alımla sağlamıştır. 1976 sonlarında işletmeye açılan Çinkur Tesisleri Türkiye’de ilk metal çinkoyu üreten modern bir tesistir. Bugün çinko-kurşun madenciliği önemli ekonomik yer tutmaktadır.

Üretilen çinko metalinin ara ürün olarak tüketildiği başlıca beş alan vardır: Galvanizleme, kalıp döküm, haddelenmiş çinko, pirinç ve bronz ürünleri ile kimyasal uygulamalar için çinko oksit. Galvanizleme, çinkonun miktar olarak en çok tüketildiği alandır. Özellikle demir ve çelik ürünlerinin aşınmaya karşı korunmasında koruyucu kaplama olarak kullanılan çinko, ikinci olarak da en çok çeşitli kalıp dökümlerde kullanılmaktadır. Diğer alanlarda, bu iki alana oranla çok daha az tüketilmektedir.

Çinko kaplamalı ürünler binlerce olup, bunlar arasında sıcak su tankları, köprü ve iskele ayakları, balıkçı botları, kova, teneke, tel sepet ve yemlik gibi her türlü kap, madeni eşyalar, boru bağlantıları, çelik pencereler, yangın merdiveni, yapı çeliği, tel halat vb. en önemlileridir.

Çinko bazlı kalıp dökümler, otomotiv endüstrisinde karbüratör, yakıt pompası, radyatör ızgaraları gibi çeşitli parçaların yapımında : evlerde kullanılan dikiş makinası, ütü, çamaşır makinası ve mutfak eşyaları gibi dayanıklı tüketim mallarının yapımında: madeni eşya sanayiinde: tekstil, ayakkabı, paketleme makinaları, öğütücüler, el ve tartı aletleri gibi çeşitli ticari makinaların parçalarının yapımında kullanılır.

Haddelenmiş çinko levha, saç, şerit ve tel ürünleri; çatı kaplama, isim levhası, duvarcı başlıkları, denk şeridi, nefesli çalgı borusu, katotsal koruma levhaları, ofset baskı levhaları, çatı olukları ve delik halkası olarak kullanılır.

Lastik sanayii, koruyucu ve dekoratif kaplamalar, seramik sanayii, mensucat ve tekstil sanayii çinko oksitin en çok kullanıldığı alanlardır.

Yukarıda ara ürün olarak çeşitli kullanma alanlarına ilaveten çinko boya maddesi olarak da kullanılmaktadır.

Çinkonun çok geniş kullanım alanı olması, çeşitli materyallerin özellikle alüminyum ve plastiğin bazı alanlarda çinko ile rekabet etmesine yol açmıştır. Otomotiv endüstrisinde çinko bazlı alaşımların yerini plastik almaktadır. Alüminyum saçlar, çatı malzemeleri demiryolu hatları için kullanılan galvanizlenmiş çeliğe rakip durumdadır. Alüminyum alaşımları, paslanmaz çelik ve plastikler de pirincin yerini alabilirler.

Bu Çalışmada Çinko Metalinin Seçilme Sebepleri;

Çeşitli çalışmalar %1.5 ile %2.5'lik triazolün bakır bileşenleri üzerinde etkili olduğu ve etilen glikol çözeltileri içinde galvanik hareketi azalttıkları bulundu Korpics; Triazolün hidrolik sıvılardaki, yağlayıcılardaki, petrol bazlı akışkanlardaki diğer kullanımlarını ve de özellikle gaz fazı inhibitörü olarak kullanımını ele almıştır. Korpics sulu soğutma sistemleri, hidrolik sıvılar ve antifriz solüsyonları için triazolü patentlendirmiştir. Benzotriazolde (diğer deyişle 5-metil 1-H-benzotriazol) sulu ortamlar için olan korozyon inhibitörleri

arasına katılmıştır. Bu bileşiklerin özellikle temizlik maddeleri ve leke sökücüler içindeki bakır ve bakır alaşımları için ve ayrıca otomatik bulaşık makinalarının deterjanları içindeki oksim ve gloksimlerle iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir.

BTA ve TTA bakır ve bakır alaşımları için iyi inhibitör olduğu gözlenmiştir su ve organik çözücülerde oldukça iyi çözünür. Triazol karışımları kağıda indirilerek de kullanılabilir. Bu tarz işlem görmüş kağıt özellikle paketlemede yararlıdır. Lehimle kaplanmış bakır ve pirinç eşyaların su içindeki ömrünün uzaması sağlanabilmektedir. Lehimle kaplanmış pirinç tabanlar rengini uzun süre korumuş ve lehim karakteristiği azalmamıştır.

4- ve 6-metil-1,2 veya 3-Benzotriazol kullanılarak kararmaya dayanıklı altın gibi parlak görünümlü levha türü materyallerin üretimi gerçekleştirilmiş ve patent alınmıştır. Bu levhalar toz haline getirilmiş bakır veya pirinç kaplı sentetik reçine veya kağıt içermektedir.

Bu kaplamada 20 ila 50 mikronluk bakır veya pirinç (ağırlıkça %0,1 ila %5'lik) triazol veya metil benzotriazol ile karıştırılarak kaplanmıştır. Bakır korozyonunu önlemesi dışında metil benzotriazol, bakırın çevreye olan zararlarının azaltmak amacı ile de kullanılabilir. Antioksidanlar ortamda bakır olması nedeni ile etkilerinin %55 ile %83 oranında yitirirler, fakat ortamda %0,1 - %1,0 benzotriazol veya 5-metil benzotriazol eklenmesi bakırın etkilerini azaltır ve antioksidanların etkisini önemli ölçüde artırır.

Genellikle asitli ortamda pek çok madde için inhibitör azot türevleri ve özellikle aminler en sık kullanılan maddelerdir. (M.Troquet et al) çinkonun korozyonunu tetra fenil fosfonyum ile engellemeye çalışmış ve bir mekanizma önermiştir.

Tüm bu bilgiler ışığında bu çalışmada metal olarak çinko, inhibitör olarak da Tolutriazol, Benzotriazol, Kuartamin T, Kuartamin THL ve Kuartamin D 86 PI seçilmiştir. Çinko, pirincin önemli bir bileşenidir. BTA ve TTA pirincin

korozyondan korunmasında buhar fazı inhibitörü olarak kullanılır. Bu inhibitörlerin çinkoda etkili olup olmadıklarını araştırmak üzere bu çalışma yapılmıştır. Kuartamin tuzlarının NH_4Cl ortamında hidrojen aşırı gerilimi arttırdığı daha önce bulunmuştur (G. Akdeniz Y. L. Tezi). Aynı inhibitörler daha korozif bir ortam olan 0.1 M HCl +%3 NaCl ortamında da denenmiştir.



2. ÇİNKO KOROZYONUNUN İNHİBİTÖRLERLE ÖNLENMESİ

2.1. Çinkonun Çeşitli Ortamlardaki Korozyonu ve İnhibitörlerin Etkisi

Çinkonun değişik elektrolitler içinde, geniş bir PH aralığındaki anodik pasifleşmesi ve korozyon davranışı pek çok çalışmaya konu olmuştur.

Hem alkali hem de klorürlü primer pillerde çinko korozyonu ekolojik ve elektro kimyasal nedenlerle önemlidir.

Alkali ortamdaki çinkonun korozyon hızını hidrojen çıkış hızı belirler. Hidrojen çıkış hızını azaltmak için en iyi yol az miktarda civanın çinkoya ilavesidir. Çinko ekolojik yönden zararlıdır. Civadan başka Bi, Pb, In ve Al da ilave edilebilir. Başka bir yolda organik inhibitörlerin ilavesidir. Bu amaçla çok sayıda organik inhibitör denenmiştir. En iyi sonuç bazı polimerleşen maddelerle alınmıştır.

Wippermann, K. et al. , Çinko korozyonunun çeşitli triazol türevleriyle engellemeye yönelik çalışmalarda bulunmuşlardır. Çalışmada pH'ya, potansiyele, inhibitör derişimine ve uygulama süresine bağlılık araştırılmıştır. Akım potansiyel eğrileri ve ağırlık kaybı ölçümlerine göre triazol moleküllerinin çözünürlüğü adsorptivitesi hidrofobisitesi ve de çinkotriazol komplekslerinin kararlılığı triazol türevlerinin çeşitli koşullar altındaki inhibisyon özelliğini etkileyen en önemli faktör olduğu belirlenmiştir.

Dobryszycki, J. Biallozor, S. alkali ortamda çinko korozyonuna bağlı organik inhibitörlerin etkisini incelemişler. Araştırmacılara göre Çinkonun alkali ortamdaki korozyonu sırasında yüzeyinde karma oksit ve hidroksit tabakası oluşur. Ayrıca çinko alkali ortamda hidroksit kompleksleri halinde çözünür. Çinko korozyonu bu nedenle çok karmaşık bir olaydır. Alkali çözeltilerde çinkonun çözünmesi ve pasifleşmesi ile ilgili pek çok teori önerilmiştir. Önerilen bütün mekanizmalarda çinkonun Zn^{+1} ve Zn^{+2} şeklinde çözündüğü kabul edilir. Dirkse and Hampson 'a göre mekanizma



Cia and Park 1M KOH içinde empadans ölçme tekniği ile çinko korozyonunu incelemişler ve aşağıdaki mekanizmayı vermişlerdir.



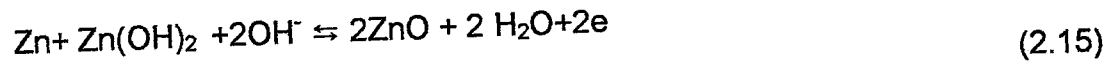
Düşük anodik polarizasyonlarda çinko oksidasyon hızının OH^- difüzyonu ile belirlendiğini önermişlerdir. Chang and Prentice göre ön pasiflik bölgesinde çinko çözünmesi iki paralel yoldan yürür. 2 yol elektro kimyasal olup birkaç basit reaksiyondan ibarettir.



(2.9) reaksiyonu ile meydana gelen ZnOH 2. paralel reaksiyon yoluna girer.



Pasif bölgede (2.7) reaksiyonu ile karma çinko oksit tabakası oluşur.



Bu tabaka porözdür ve N- tipi iletkendir. Çinkonun korozyonunu tam olarak önleyemez. Korozyon reaksiyonu ara basamakları ne olursa olsun toplam reaksiyon



Müller, B. , Imblo, G. ; Çinko boyalarında alkali ortamlarda hidrojen çıkışı ile heterosiklik bazı bileşiklerin korozyona inhibisyon etkisini incelemişler, olayın



Şeklinde cereyan eden reaksiyona göre, pH10'da su / bütülglikol içinde çinko pigmentinin inhibitör eklemenden ve farklı heterosiklik inhibitör eklendiği durumlar için zamana karşılık hidrojen gazı çıkışı izlenmiş, zaman (gün) - hidrojen gazı (ml) grafiklerini çizerek inhibitörlerin inhibisyon yüzdelerini hesaplamışlardır.

Müller, B. et al. ; çinko boyalarında korozyon için stiren maleik asit - akrilik esterleri (etil, n-bütül, n-hegzil) kopolimerlerini ve iki metakrilik esteri (n-dodesil ve n-okdadesil) denemişlerdir. Kopolimerlerin zincir uzunluğu arttıkça etkinlik azalmıştır.

TTA ve BTA daha çok bakır için inhibitör olarak kullanılır. Walker, R.; aşındırıcı şartlarda tolitriazolin bakır ve pirinç için inhibitör olarak kullanımını incelemiştir. (tolitriazol tolutriazol olarak da anılır, daha doğrusu 4-, 5- veya 6-metil-1H-benzotriazol). Tolutraizol'ün sulu çözeltisi ile ön işleme tutmanın etkisi, yüksek ısılarda hava içindeki bakırın oksidasyonunu azaltan benzo triazol kadar değildir, fakat tolitriazol farklı aşındırıcı ortamlarda bakır için BTA ya benzer koruma sağlar. Tolitriazol genellikle farklı sulu çözeltilere batırılmış bakırın aşınmasını önleyen benzotriazol kadar iyi hatta daha iyi olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Poling, G. W. ; bakır üzerindeki benzotraizol tarafından oluşan filmlerin kızılötesi yansımalarına bağlı bir çalışma yapmıştır. Kızılötesi yansıma spektrumları bakır üzerinde benzotriazol tarafından oluşan koruyucu filmlerin yüksek oranda reaksiyona girmeyen bakır triazol (CuBTA) polimerlerinden meydana geldiğini göstermiştir. Polarizasyon eğrileri ne göre de (CuBTA) filmleri fiziksel engelleyici bir görev üstlenirler. Bu engeller nötral, havalı veya havasız çözeltiler içindeki anodik ve katodik korozyon reaksiyonları önler.

Asidik çözelti içinde (pH=3'te) CuBTA filmleri çoğunlukla katodik inhibitörü olarak görev yaptığı fakat oksijen indirgenme reaksiyonlarında bu görevi üstlenmediği sonucuna ulaşılmıştır. BTA çok geniş çevrede bakır ve bakırlı alaşımlar için yeterli bir korozyon inhibitörüdür. Bu inhibitör tarafından yapılan koruyucu filimler reaksiyona girmez ve metal yüzey üzerinde uzun süre kalır.

Walker, R. ; triazol, benzotriazol ve naftotriazolün piring üzerine etkisini araştırmıştır. Zamana karşılık ağırlık kaybı ölçümlerinden inhibisyon verimini;

$$\text{INH. Verimi} = \frac{\text{Ağırlık farkı inhibitörsüz piring} - \text{Ağırlık farkı inhibitörlü piring}}{\text{Ağırlık farkı inhibitörsüz piring}} * 100\%$$

Formülü ile hesaplanmışlardır. Piring için triazol yalnızca az aşındırıcı çözeltide etkili olmuştur. Benzotriazol ve naftotriazol piring için daha etkili inhibitör olarak belirlenmiştir. Öte yandan asidik çözeltelerde genellikle korozyon hızını artırır sonucuna ulaşılmıştır.

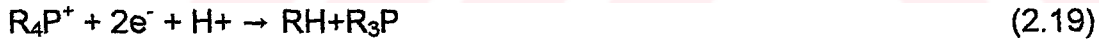
Troquet, M. , Labbe, J.P. , Pagetti, J. ; 1 N HCl çözeltisi içinde ağırlık kaybı metodunu kullanarak çinko korozyonunu önleyen bir takım organik inhibitörleri test etmiştir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlar için katodik Tafel eğimleri belirlenmiştir. İnhibitörsüz ortamda katodik Tafel eğimi 120 mV / akım yoğunluğu, tetrafenilfosfonyum bromür içeren ortamda 240 mV / akım yoğunluğu' dur. Tetrafenilfosfonyum bromür için inhibisyon mekanizmaları hem elektrokimyasal hem de analitik yöntemlerle çalışılmıştır. Alınan sonuçlar indirgenmenin iki farklı proses ile gerçekleştiğini göstermiştir. Forfor-karbon bağ kırılması ile daha sonra trifenilfosfin oksit oluşumu ve aromatik halkanın indirgenmesi cereyan eder. Bu iki tür indirgenmenin inhibisyon prosesine ters etkileri vardır. İnhibisyon prosesi sırasında oluşan trifenilfosfin ve onun oksidi güçlü inhibitörlerdir. Fakat arayüzde gerçekleşen aromatik halka indirgenmesi tutunmuş maddenin yerlerinden ayrılmasını sağlamakta ve onların engellenme etkinliğini sınırlamaktadır. Çözünürlüğü çok az olan bir madde

örneğin $(\text{Ph}_4\text{P})\text{ZnCl}_4$ arayüzeyde çökelek oluştursa inhibisyon etkinliğini arttırabilir veya çözeltide çökelek oluştursa inhibisyon etkinliğini azaltabilir.

Desai et al. tarafından gösterildiği üzere asidik ortamda çinko korozyonu önemli olmasına rağmen bu konudaki çalışmaların sayısı azdır.

Asitli ortamda pek çok metal için inhibitör olarak azot türevleri ve özellikle aminler en sıklıkla kullanılan maddelerdir. 1N sülfirik asit içinde çinko korozyonu için tioüre ve onun türevleri kullanılır. Ancak bu maddeler suda çok az çözündükleri için hidroklorik asit ortamında kullanılamazlar.

Troquet et al fosfonyum tuzlarını incelemişleridir. Organik ortamda civa elektroduyla fosfor türevlerinin elektro kimyasal davranışı Saveart and Binh tarafından çalışılmıştır. Horner and Mentrup bu bileşiklerin elektro kimyasal davranışlarını değişik metal elektrotlar (Cu, Pt, Pb, Ag vs.) üzerinde ve sulu çözeltide incelediler. Bu yazarlar aşağıda gösterilen toplam reaksiyon denklemine göre fosfor karbon bağının koparak fosfonyum tuzunun indirgendiğini gösterdiler.



Ortam müsaitse (R_3P) fosfin okside dönüşebilir.

Horner and Ertel ise fosfonyum tuzlarının engelleme verimini arayüzde oluşan yan ürünlere dayandırdılar.

Ancak bu durumda ne reaksiyonun kronolojik sırasını verebildiler ne de yavaş yürüyen basamağı verebildiler. Çünkü bazı basamaklar eş zamanlı olabilirlerdi. Çinko elektrodun varlığında R_4P^+ iyonu protonla yarışma halinde olduğu için çinko üzerinde katodik bölgelerde adsorblanır. Bu da engellemede ilk adımı temsil eder. Aynı zamanda katodik ve anodik bölgelerde proton indirgenmesi ve metal oksidasyonu olur.





2. adımda proton indirgenmesinden oluşur. (2.20)'ye göre fosfonyum tuzu π orbitallerindeki elektron sayesinde adsorblanırlar. Aromatik substituentlerin indirgenmesi bu bağların kısmi ayrılması ile başlatılır. Arayüzde bulunabilecek türler; Zn^0 , $\text{Ph}_4\text{P}^-(\text{ads})$, $\text{H}(\text{ads})$, $\text{Ph}_4\text{P}(\text{ads})$, $\text{Zn}^+(\text{ads})$ ve H^+ üçüncü önemli adım; fosfor-karbon bağ kırılması ile aromatik halkanın hidrojenlenmesinden oluşan indirgenmeyi kapsar. Çözünmüş oksit varlığında fosfin kolaylıkla $\text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{O}$ 'a yükseltgenebilir. Bu şekilde oluşan bir fosfin oksit arayüzdeki maddeler arasına eklenir ve kimyasal tutunma prosesleri yolu ile çinko çözünmesinin engellenmesinde yer alır. 4. adım fosfonyum tuzunun korozyonu engelleme verimini sınırlar. Aslında her iki indirgenme reaksiyonunda çinko yüzeyinden kopan Ph_4P^+ ve $\text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{O}$ türevlerini verir. Bu nedenle arayüz yüzeyinde ilk maddenin sürekli yer değiştirmesi gerektiğinden metali korumak için çok miktarda inhibitöre ihtiyaç vardır. Metalin korunması büyük miktarda inhibitör ister. Çünkü ikinci maddede arayüzde devamlı yer değiştirmek zorundadır.

Assaf, H. F. , Abd El-Rehiem, S.S. , Zaky, A.M., ; çinko metali nötr sularda korozyona karşı mükemmel direnç göstermektedir. Bu özelliğin sebebi çinko metalinin yüzeyinde çevrenin yapısına bağlı olarak çinko hidroksitlerinin, oksitlerinin ve çeşitli baz tuzlarının metal yüzeyinde koruyucu tabaka oluşturmasıdır. Bu nedenle çinkonun suya maruz kalan çelikten yapılma fabrika ürünlerinin kaplanması geniş uygulama alanları vardır. Bütün doğal sular çözünmüş tuzlar içerirler. Bazı tuzların anyonları özellikle Cl^- , Br^- , I^- belli koşullar altında koruyucu tabakalarda yerel bozulmalara sebep olurlar. Bu yerel bozulmalarda çukurlaşma korozyonu başlatır. Çinkonun NaCl , NaBr , NaI çözeltileri içindeki çukur korozyonu çeşitli deneysel parametrelerin etkisi altında potansiyodinamik ve dönüşümlü voltametri teknikleri kullanılarak çalışılmıştır. Bu çözeltilerde anodik tarama çukur korozyonunun başlamasından önce aktif / pasif geçiş göstermiştir. Aktif çözünme

bölgesinde bir tane A1 anodik pik gözlenmiştir. Pasiflik anodik yüzeyin üzerinde bulunan koruyucu ZnO tabakası yüzünden olmuştur. Belirli bir spesifik potansiyeldeki çukurlaşma (anodik pasifliğin kırılması) pasif oksit filmlerinin üzerindeki nokta şeklindeki bozukluklarda uyarımlı halojen nüfuz etmesi ile olur. Halojen iyonlarının pasif filmlerin kararlılığın bozma etkisi $Cl^- > Br^- > I^-$ sırasına göre azalmaktadır. Çinkonun çukur korozyonuna duyarlılığı halojen iyonunun değişiminin ve sıcaklığın artması ile artar. Ancak tarama hızıyla azalır. Katodik tarama C1 ve C2 olmak üzere 2 tane indirgenme piki gösterir. Daha negatif olan C1 katodik piki A1 anodik pikinin konjuge piki iken C2 katodik piki korozyon ürünlerinin elektriksel indirgenmesi ile ilgilidir. Çukur korozyonu olduğu taramalı elektron mikroskobu ile de doğrulanmıştır.

2.2. Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri ve Akım Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi

Son zamanlara değin korozyon hızının ölçülmesinde ağırlık azalması yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle korozyon hızının duyarlı olarak belirlenmesi olanaksızdır. Bunun yanı sıra; ağırlık azalması yöntemi uzun zaman alır ve ortalama bir hız verir. Ağırlık azalması, alınan bir örneğin biçimine, büyüklüğüne ve bekleme süresine bağlıdır (Stern, M., 1958 ve Aksüt , A.1975). Alüminyumun laktik asitteki korozyonunda olduğu gibi bazı ortamlarda ağırlık azalması çok az olabilir (Erbil, M., 1975)

Ağırlık azalması; ayda, yıl inç veya mil gibi çok değişik birimlerle ifade edilir. Bugün çok daha duyarlı, kolay uygulanabilen, elektrokimyasal yöntemler geliştirilmiştir. Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızını ölçmek katodik ve anodik polarizasyon eğrilerinden biri veya ikisinin birlikte kullanılmasına dayanmaktadır. Bu yöntemle korozyon hızının ölçülmesi akım potansiyel eğrilerinin yardımıyla gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, önce akım potansiyel eğrilerini inceledikten sonra kullanılan elektrokimyasal yöntemleri inceleyelim.

2.2.1. Korozyonun akım potansiyel eğrileri yardımıyla incelenmesi

Akım potansiyel eğrileri yarı logaritmik skalada çizilen eğrilerdir. Potansiyel Eksininde deney elektrodunun, referans elektroda göre potansiyeli alınır. Geçen akım, ise elektrodu bu potansiyelerde sabit tutan potansiyostat tarafından sağlanır. Deney elektrodunun potansiyeli çevrenin oksitleyici (yükseltgeyici) gücünü yansıtırken, akım da korozyon hızının bir ölçüsüdür.

Bugün metallerin korozyif ortamlardaki davranışları akım-potansiyel eğrileri yardımıyla daha iyi incelenmektedir. Korozyif ortamda bir metalin karşılaştırma elektroduna karşı ölçülen korozyon potansiyeli, metal yüzeyinde oluşan elektrokimyasal tepkimelerle ilgilidir. Korozyon potansiyeli, bir metal korozyona uğrarken, korozyon akımına karşı gelen potansiyeldir. Korozyon potansiyelinin denge değeri elektrokimyasal tepkimelerin dengede olduğunu belirtir. Dıştan bir etkiyle (akım uygulayarak) potansiyelin değiştirilmesi sonucunda dengedeki tepkimeler de uygulanan potansiyel yönünde değişir. Kimyasal bir tepkime olan korozyon, yükseltgenme ve indirgenme (anodik ve katodik) yönünde olmasına göre biri önemli olur.

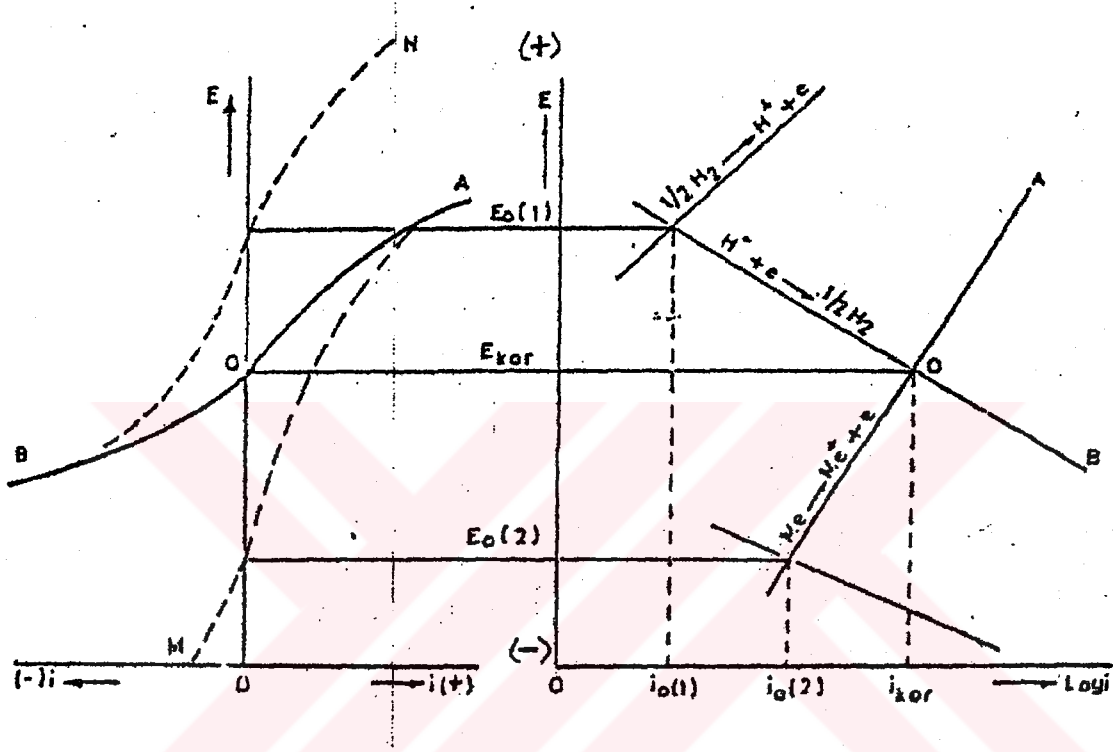
Termodinamik, korozyon koşullarını belirlemede yetersizdir. Ancak, elektrokimyasal termodinamikle koşulları bir dereceye kadar belirlemek olanaklıdır. Elektrokimyasal termodinamik, korozyonun olup olmayacağı konusunda bilgi verebilir. Korozyon hızını belirlemek için, elektrokimyasal kinetikten yararlanılır. Bir ortamda, korozyon hızını belirlemek için, akım potansiyel eğrilerinin anlamını iyi bilmek gereklidir.

2.2.2. Akım potansiyel eğrilerinin anlamı

Korozif bir ortamda, karşılıklı en az birer yükseltgenme indirgenme tepkimesi olabileceği gibi aynı ortamda birden çok yükseltgenme indirgenme tepkimeleri olabilir. Bir sistemde, yükseltgenme akımının indirgenme akımına eşit olduğu potansiyele, o sistemin denge potansiyeli denir. Bir korozyon ortamındaki toplam yükseltgenme akımının toplam indirgenme akımına eşit olduğu potansiyele korozyon potansiyeli ya da karma potansiyel denir. Korozyon potansiyelinde anodik akımlar toplamı, katodik akımlar toplamına eşittir, yani toplam akım sıfırdır.

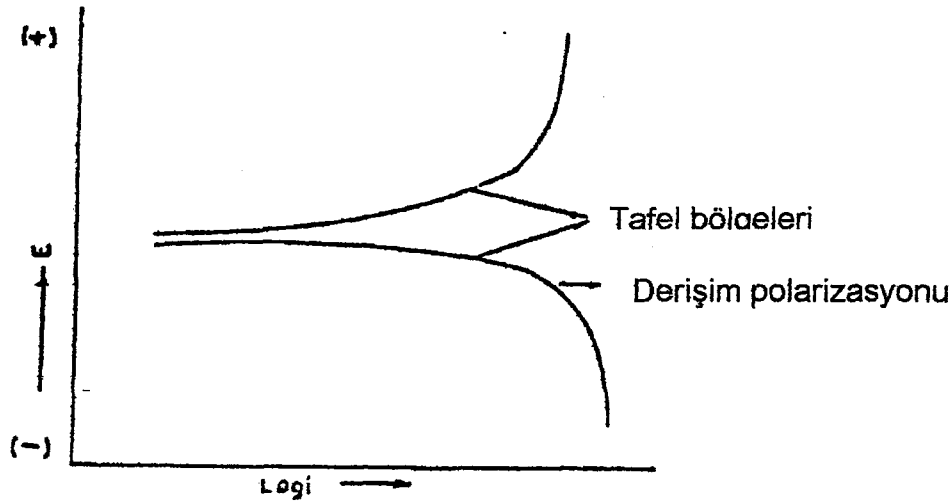
Korozyon potansiyelinde yükseltgenme veya indirgenme tepkimelerinin hızını belirten, ama doğrudan ölçülemeyen İkor akımına korozyon akımı (veya birim alan için korozyon akım yoğunluğu) denir. Dıştan bu akım ölçülemez, ancak bazı yöntemlerle belirlenebilir. Akım-potansiyel (polarizasyon) eğrileri; korozyon potansiyelinden başlayarak akım veya potansiyelden birini kontrollü olarak değiştirip, diğerinin değişimini ona bağlı olarak saptamak sonucu elde edilen eğrilerdir (Erbil, M., 1975). Bu akım potansiyel eğrileri yarı logaritmik skalada çizilerek, belirli koşullarda akımla potansiyel arasındaki ilişkiyi açıklar. Denge potansiyelinin üstünde veya altında aşırı gerilim uygulandığında, devreden geçen akım yoğunluğunun logaritması ile çizgisel olarak değiştiği ilk defa Tafel tarafından bulunmuştur. Tafel denklemine göre ; $\eta = \pm a \pm b \log i$ dir. Yarı logaritmik skaladaki akım-potansiyel eğrilerinin çizgisel kısımlarına (aktivasyon) kontrollü bölgeye) Tafel bölgesi denir. Şekil 1 ve 2'de anodik ve katodik polarizasyon eğrileri ve yarı logaritmik skalada çizilen eğrilerdeki Tafel bölgeleri gösterilmiştir. Bu, difüzyon kontrollü (derişim polarizasyonu yazılı) bölgede akım sabittir ve daha fazla artış göstermez. Sulu ortamlarda metaller korozyona uğrarken katotda hidrojenin indirgenmesi çokça görülen bir olaydır. Hidrojenin indirgenme yükseltgenme sisteminde, E_0 (1) denge potansiyelidir. E_0 (1) potansiyelinden başlayarak artı yönde aşırı gerilim uygulanırsa birinci sistemin dengesi bozulacak ve yükseltgenme tepkimesi ($\frac{1}{2} H_2 \rightarrow H^+ + e$) hızlanacaktır. Denge

potansiyeline göre eksi yönde aşırı gerilim uygulanırsa birinci indirgenme tepkimesi ($H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2} H_2$) hızlanacaktır. $E_0(1)$ denge potansiyelindeki $i_0(1)$ sistemin denge akımıdır.



a. Normal skalada

b. Logaritmik skalada anodik ve katodik akımların logaritmaları için aynı eksen kullanılmıştır.



c. Katodik tepkime, difüzyon kontrollüdür.

Şekil 2.1. Akım-potansiyel eğrilerinin anlamı

Yükseltgenme ve indirgenme ve tepkimeleri aynı hızda i_0 (1) olur. Dıştan ölçülmesi olanaksızdır.

İkinci sistem içinde E_0 (2) denge potansiyelinden artı yönde aşırı gerilim uygulanırsa metal ($Me \rightarrow Me^+ + e$) yükseltgenir. Eksi yönde aşırı gerilim uygulanırsa metal iyonları ($Me^+ + e \rightarrow Me$) indirgenir. Bu farklı iki sistem aynı ortamda bulunduğu zaman yine bir denge kurulur. Fakat denge iki sistem için ortaktır. Ekor karma veya korozyon potansiyeli olarak adlandırılır. i_{kor} da korozyon akımıdır. Böyle bir sistem için, dıştan ölçülen potansiyel korozyon potansiyelidir. Sistemlerin tek başına potansiyelini ölçmek oldukça zordur. Ancak birçok sistemin birlikte oluşturduğu karma potansiyel (korozyon potansiyeli) dıştan kolaylıkla ölçülebilir. Korozyon akımı (i_{kor}), ayrı ayrı sistemlerin denge akımlarında olduğu gibi ölçülemez. Burada aynı bir sistemin yükseltgenme indirgenme dengesi söz konusu değildir. Birinci sistemin indirgenme hızı, ikinci sistemin yükseltgenme hızına eşittir. Metal, ölçülemeyen i_{kor} akımıyla sürekli olarak çözünür. Hidrojen ve metalin, anodik ve katodik tepkimeleriyle akım-potansiyel eğrileri şekil 2.1.a ve şekil

2.1.b. karşılaştırılarak incelenirse daha iyi anlaşılabilir. Akım-potansiyel eğrilerinin de edilmesinde galvanostatik ve potansiyostatik yöntemler kullanılmaktadır.

2.2.3. Galvanostatik yöntem

Galvanostatik yöntem yakın zamana değin polarizasyon eğrilerinin elde edilmesinde çok kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle akım-potansiyel eğrilerini elde etmek için akım kontrol edilir ve akım şiddetine bağlı olarak potansiyel değişimleri izlenerek ölçülür. Yöntem iki şekilde uygulanır.

a. Yarı kararlı galvanostatik yöntem: Uygulanan akım şiddetinde, potansiyelin dengeye gelmesi için belli bir süre beklenir. Ancak yeterince denge kurulmadan akım değiştirilerek devam edilir.

b. Kararlı galvanostatik yöntem: Uygulanan her akım değerinde potansiyelin tam olarak dengeye gelmesi sağlandıktan sonra akım değiştirilerek uygulanan bir yöntemdir.

2.2.4. Potansiyostatik yöntem

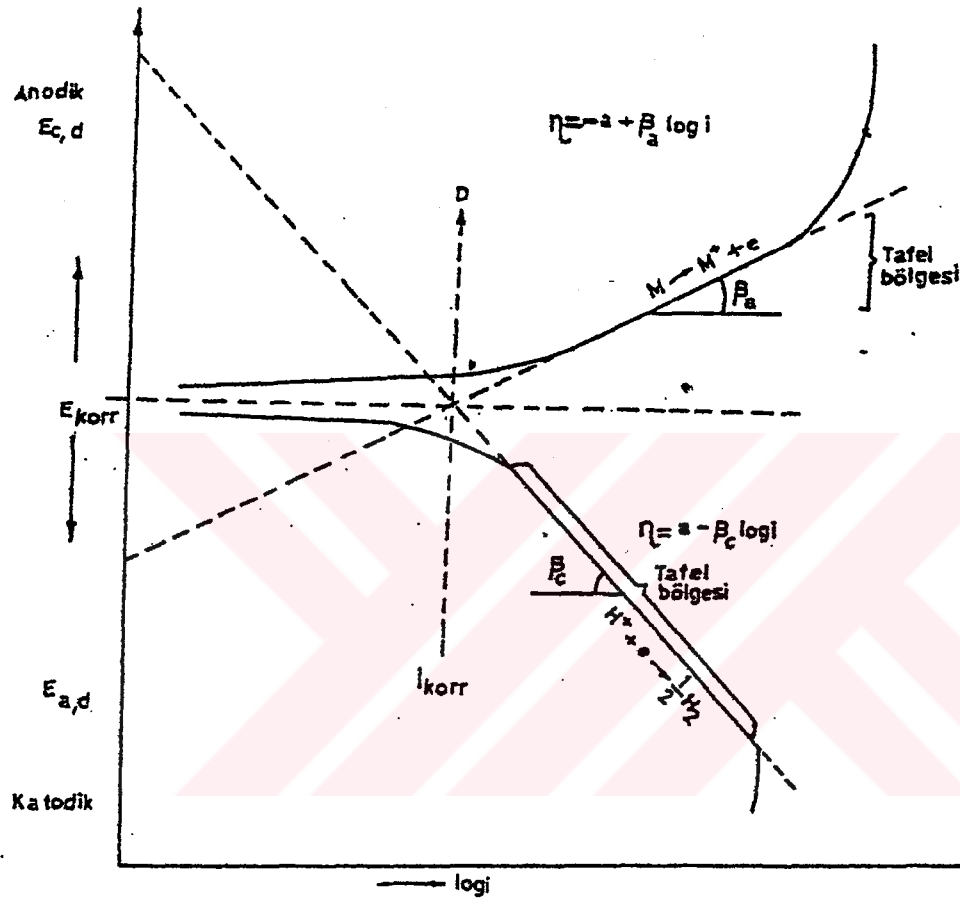
Günümüzde potansiyostatik yöntem polarizasyon eğrilerini elde etmek için geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu yöntemle deney elektrodu potansiyeli belli bir potansiyel aralığında taranarak akım kaydedilir. Bu bir potansiyostat sistemi aracılığı ile sağlanır. Referans ve deney elektrodu arasındaki potansiyel kontrol edilir. Deney ve karşı (yardımcı) elektrot arasındaki akım ölçülür. Burada potansiyostatın görevi; elektroliz devresine akım verir ve diğer yandan da metalin potansiyelini istenilen belirli değerlerde sabit tutar. Bu yöntemde, incelenecek metalin potansiyeli ayarlandıktan sonra akımın yönü ve miktarı ölçülerek polarizasyon eğrileri elde edilir. Bu yöntem kullanılarak yapılan deney sonunda, deney elektrodunun anodik ve katodik davranışını inceleyerek, korozyon hızını ölçebiliriz. Potansiyostatik yöntem üç şekilde uygulanır :

1. Potansiyeli belli bir hızda sürekli değiştirilerek akım değişimleri izlenir. Hızlı tarama şeklinde olduğu için akım potansiyel eğrisi elde edilirken elektrot yüzeyinde elektrokimyasal denge kurulamaz.
2. Uygulanan potansiyeller adım adım değiştirilir. Her potansiyel basamağında kısa bir süre beklenir. Elektrokimyasal denge, tam olmasa da bir dereceye kadar kurulur.
3. Potansiyostatla elektroda uygulanan potansiyelde sabit akım değeri elde edilinceye kadar beklenir. Uygulanan potansiyelde yeterince beklendiğinden elektrokimyasal denge tam olarak kurulabilir.

Karma potansiyel kuramı korozyon hızı belirlemesi için uygulanan üç yönteme temel oluşturur.

1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi,
2. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi,
3. Çizgisel polarizasyon yöntemi veya polarizasyon direnci yöntemi,

2.2.4.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi



Şekil 2.2. Tafel Ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon akımı (I_{kor}) ve korozyon potansiyelinin (E_{kor}) bulunuşu.

Korozyona uğrayan bir metal için, anodik ve katodik Tafel eğrileri deneysel olarak belirlenir. Deney sonuçları grafiğe geçirildiğinde çizgisel olan kısımlar uzatılır ve kesim noktalarında o sistem için korozyon hızı I_{kor} ve korozyon potansiyeli E_{kor} Şekil 2.2.'de olduğu gibi belirlenir. Şekil 2.2'de görüldüğü gibi korozyon potansiyeli civarında polarizasyon eğrileri lineer bölge gösteriyorlarsa korozyon hızı hakkında kantitatif bilgi elde edilebilir. Bu lineer kısımlara Tafel bölgesi denildiğini daha önce açıklanmıştır.

2.2.4.2. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi

Katodik polarizasyon eğrileri yardımı ile korozyon hızı belirleme yöntemi ilk defa 1955'de Stern (Stern, M. 1958) tarafından önerilmiştir. Önerilen yöntem ile yalnızca katodik polarizasyon eğrisi elde edilir. Yöntemin duyarlık derecesi yüksek olup, çok küçük korozyon hızını kısa sürede belirlemek ve sistemin korozyon hızını sürekli olarak denetlemek mümkündür. Ancak, bu yöntemin uygulanmasında birçok sınırlamalar vardır. Doğruluğundan emin olmak için Tafel bölgesi en az on kat bir akım yoğunluğu bölgesinde uzanmalıdır. Birçok korozyon sistemlerinde, bu duruma derişim polarizasyonu ve diğer etkenler nedeniyle erişilemez. Ayrıca, bu yöntem yalnız bir indirgenme olayı içeren sistemlere uygulanır. Çünkü, birden çok indirgenme olayının yürüdüğü sistemlerde Tafel bölgesinde sapma olur. Bu yöntem özellikle, direnç polarizasyonu nedeniyle anodik Tafel eğrisi elde edilemiyorsa korozyon hızının çabuk belirlenmesinde, uygun durumlarda kullanılabilir.

2.2.4.3. Çizgisel polarizasyon (polarizasyon direnci) yöntemi ve bu yöntemle korozyon hızının belirlenmesi

Günümüzde, korozyon hızının belirlenmesinde polarizasyon direnci yöntemi veya çizgisel polarizasyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem ile ilk çalışmayı yapanlar, 1955'de Simmons, 1957'de Skold ve Larson'dur. Adı geçen bilim adamları, yapmış oldukları deneylerde potansiyel ile katodik ve anodik akım arasında doğrusal bir ilişkinin varlığını ortaya çıkarmışlardır. Yöntemin kurama bağlı temelleri ise 1957'de Stern ve Geary (Üneri. S., 1987; Stern, M., ve Geary, A.L., 1957; Stern, M., 1958) tarafından verilmiştir. Stern ve Geary aktivasyon polarizasyonu tarafından denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyeline yakın olarak uygulanan $\Delta E (\pm 20 \text{ mV})$ potansiyel farkı ile devreden geçen ΔI akımı arasında aşağıdaki bağıntının geçerli olabileceğini göstermişlerdir.

$$\Delta E / \Delta I = \beta_a \cdot \beta_c / 2,3 I_{kor} (\beta_a + \beta_c) \quad (2.22)$$

$\Delta E / \Delta I$ polarizasyon direnci veya sıfır akım potansiyeli yakınındaki akım-potansiyel eğrisinin eğimidir.

I_{kor} korozyon akımı yoğunluğu veya korozyon hızının akım cinsinden ifadesi β_a anodik Tafel eğimi, β_c katodik Tafel eğimidir. Tafel eğimleri sırasıyla ;

$$\beta_a = 2.303 RT / \alpha_a ZF \quad (2.23)$$

$$\beta_c = 2.303RT / \alpha_c ZF \quad (2.24)$$

dir.

Burada R gaz sabitini, T mutlak sıcaklığı, α_a ve α_c anodik ve katodik transfer katsayılarıdır. Transfer katsayısı verilen elektrokimyasal kinetik bağıntıların deneysel olarak elde edilen akım-potansiyel eğrilerine uygunluklarını sağlamak için bağıntıya eklenen katsayılarıdır. Büyüklükleri genellikle 0,5'dir. Z ilgili elektrot tepkimesi için elektron sayısını, F ise Faradayı (~ 96500 kulon) göstermektedir. E ile I arasındaki bağıntı gerçekte üstel bir bağıntıdır. Ancak, bazı ihmaller yapılarak (2.22). denklem elde edilmiştir. $\beta_a \cdot \beta_c / 2,3 (\beta_a + \beta_c)$ yerine B yazarak denklem ;

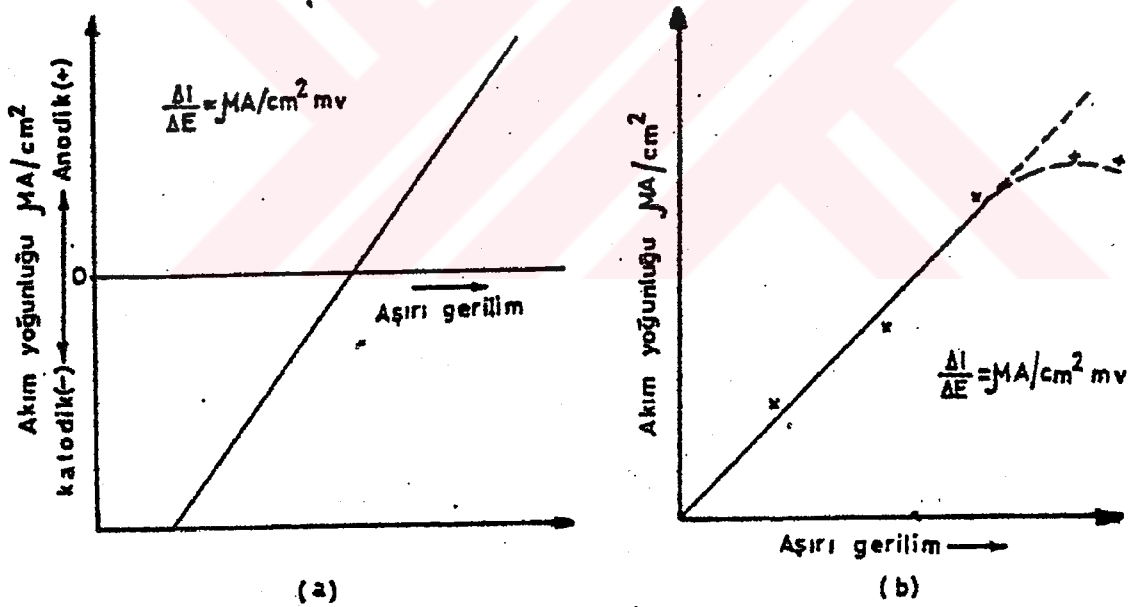
$$I_{kor} = B \Delta E / \Delta I \quad (2.25)$$

şeklinde yazılır.

Lineer polarizasyon metodu ile elde edilen eğrinin korozyon akımı; uygun değerlerin (2.22). denkleminde yerlerine konulmasıyla hesaplanabilir. Metodun kullanılmasında çok fazla yaklaştırma yapılır. Bazı hallerde eğri $E_i=0$ civarında lineer olmaz. Anodik ve katodik dalda farklı eğimlerle değişebildiği gibi doğru Tafel eğimlerini elde etmekte bir sorun olabilir. M.Pourbaix Tafel eğimleri için 0,1 V alınırse sonuçta 2,2 faktörü kadar hatalı bir sonucun elde edilebileceğini belirtmiştir. Çok duyarlı sonuç istenmiyorsa β_a ve β_c değerleri 0,12 V alınarak B değeri 0,026 V kabul edilebilir. Daha duyarlı sonuçlar için β_a ve β_c polarizasyon eğrilerinden bulunmalıdır. Metot

hem doğru akım hem de alternatif akım tekniğine göre uygulanabilir. Alternatif akım tekniğinde $\Delta E / \Delta I = R_p$ (hücre direnci veya empadansı) alınarak (2.25). denklemde yerine konulursa $I_{kor} = R_p$ den I_{kor} bulunur. Buradaki R_p (akım altındaki hücre direnci) Wheatstone köprüsüne benzer bir devre ile ölçülür.

Akım kaynağından değişken bir direnç yardımıyla deney elektrodu ile karşı elektrot arasında belirli akımlar uygulanır. Her akım uygulanmasından sonra potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan büyüklüğü ölçülür. Bu sapan büyüklükler grafiğe geçirilir. Bu şekilde çizilen $\Delta I - \Delta E$ eğrilerine örnekler şekil 2.3 (a) ve (b) grafiklerinde görülmektedir. Bu metotta uygulanan potansiyel değişme hızı genellikle 0.1 – 10 mV/S arasında değişmektedir. Potansiyel değişme hızı ne kadar yavaş olursa o kadar doğru sonuç elde edilir.



Şekil 2.3. Polarizasyon direnci metodu ile korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrileri (a) anodik ve katodik akım potansiyel eğrileri (b) anodik akım potansiyel eğrisi.

4.bağıntı ile bulunan korozyon akım yoğunluğu ile ağırlık azalması arasındaki bağıntı şöyle verilebilir. (Üneri, S. 1987).

$$I_{kor} = \Delta p \cdot F \cdot n / \Delta t \cdot M_k \quad (2.26)$$

Buraka Δp ağırlık azalması, F faraday, n korozyonu söz konusu metalin çözeltiye geçme değeri, M_k o metalin atom gramının kütlesi, Δt zaman aralığı (saatteki korozyon hızını hesaplamak için $60 \times 60 = 3600$ saniye olarak alınır) 4. ve 5. bağıntı birleştirilirse Δp için aşağıdaki bağıntı bulunur.

$$\Delta p = B. \Delta t. \Delta t. M_k / \Delta E. F. n \quad (2.27)$$

2.3. Korozyon Nedir? Nasıl Başlar

Metaller filizlerinden elde edildiklerinde, doğanın temel reaksiyonlarından biri tersine döner. Birçok ortamda metallerin doğasında kararlılık yoktur, fakat bileşikler daha kararlı olmaya (korozyona uğramaya) uğraşırlar. Korozyon, aşındırmak anlamına gelen latince "corros" kelimesinden türetilmiştir. Korozyon, bundan başka, bir malzemenin, bir cismin, bir varlığın genellikle çözelti tarafından veya kimyasal bir işlem sonucunda aşamalı olarak yok olması olarak da tanımlanabilir.

Metalik korozyon reaksiyonları, o kadar geniştir ki basit bir mekanizma bütün olayları açıklayamaz. Genellikle metallerin korozyonu sulu ortamda, elektrokimyasal işlem ile olur. Bu işlemler metal yüzeyinde ve/veya metal-çözelti ara yüzeyinde cereyan ederler. Korozyon önlemede kullanılan organik inhibitörler şu fonksiyonlara sahiptirler :

1. Bir metalik malzeme üzerinde molekülün kemisorpsiyonu,
2. Katı faz içerisinde kalan metal iyonu ile molekülün ko mpleksi,
3. Korozyona sebep olan maddenin nötralleştirilmesi ve
4. Korozyona sebep olan maddenin adsorplanması.

Korozyon genelde difüzyon kontrollü olan bir heterojen reaksiyondur. Bir reaksiyonun elektro kimyasal olarak yürümesi için ; aynı zamanda sağlanması gereken üç koşul vardır :

1. Potansiyel farkı olmalı,

2. Elektronik ve elektrolitik iletkenler arasında yük transferi için mekanizmalar olmalı ve
3. Sürekli bir akım-iletim yolu olmalı.

Korozyon reaksiyonu basitçe şöyle gösterilebilir :



ve/veya



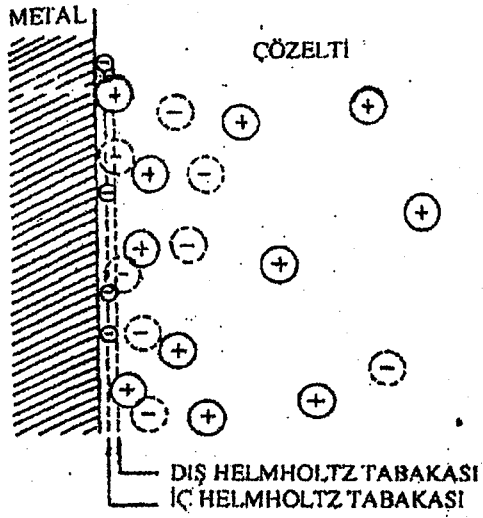
Birçok metalin doğasında bulunan termodinamik kararsızlık (altın, platin, iridyum ve paladyum hariç) veya dışarıdaki elektrik akımının boşa gitmesi sonucunda ortaya çıkan korozyon reaksiyonundan dolayı, serbest enerjideki değişiklik, 1. koşula uygundur. Metallerin korozyonu anodik veya katodik reaksiyon tarafından sınırlandırılmıştır. (2.28) ve (2.29) reaksiyonları yükseltgenme ve indirgenme olarak ayrı ayrı düşünülürse; bunlar yük transfer reaksiyonlarıdır. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları olurken genellikle 2. koşulda sağlanır. Elektrik devresini sağlamak için, çözelti boyunca iletken bir ortam oluşturan elektrolit içindeki metal iyonları yükünü verdiği zaman 3. koşul da sağlanmış olur.

Bir korozyon reaksiyonu için, bütün diğer gerekli koşullar sağlandığında, reaksiyona giren yerler arasındaki serbest enerji farkından dolayı, anodik ve katodik reaksiyonlar meydana gelir. Bu hal, bir parça demirin bir kısmının tuzlu su içerisine batırıldığında, ortaya çıkan korozyon durumu ile anlatılabilir. Şöyle ki, bu örnekte gaz-sıvı ara yüzeyindeki bölgeler ve tuzlu su içindeki bölgeler arasındaki yapı farklılıkları korozyona neden olur. Korozyon genellikle derindeki ara yüzey bölgesinde hızlanır. İkinci örnek, iki metal arasında oluşan çatlak içindeki ve çatlak dışındaki elektrolitin oksijen içeriği bakımından farklılığı çatlaktaki korozyonun hızlanmasıyla sonuçlanabilir. Bir metal yüzeyinde reaksiyonlar sonucu oluşan koruyucu tabaka kırıldığı veya kısmen uzaklaştığı zaman, elektro kimyasal olarak tanımlanabilecek bir

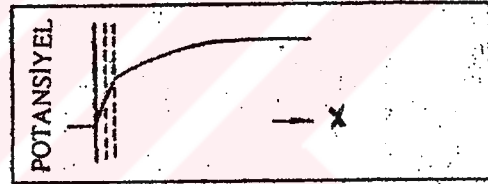
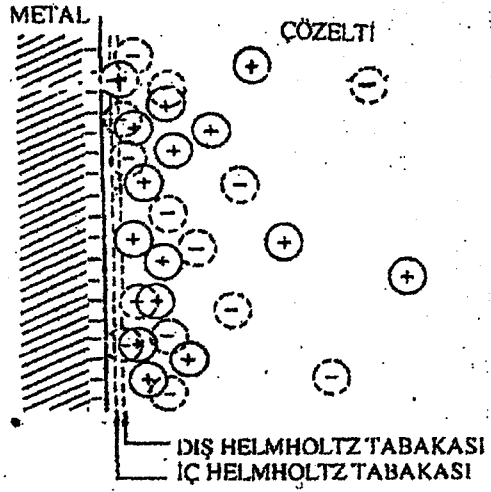
reaksiyon meydana gelir. Kaplı ve serbest yerlerin serbest enerjilerindeki farklılıklar nedeniyle korozyon olayları başlar.

2.3.1. Korozyon İnhibitörlerine ve İnhibisyona Teorik Bakış

Metal elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlarla ilgili olarak, detaylı teorik çalışmalar yapılmıştır. Elektrokimyasal reaksiyonlar elektriksel çift tabakada cereyan ederler. Korozyon inhibitörlerinin etkisini anlayabilmek için bu bölgenin yapısı bilinmelidir. Çift tabaka veya Helmholtz tabakası ve bu teoriyle ilgili diğer hususlar grafiksel olarak 2.10, 2.11, 2.12’de gösterilmiştir. Helmholtz tabakasına yaklaşan veya giren iyonlar, elektrolit ile yüz yüze olan metalin elektronları ile reaksiyona girerler.



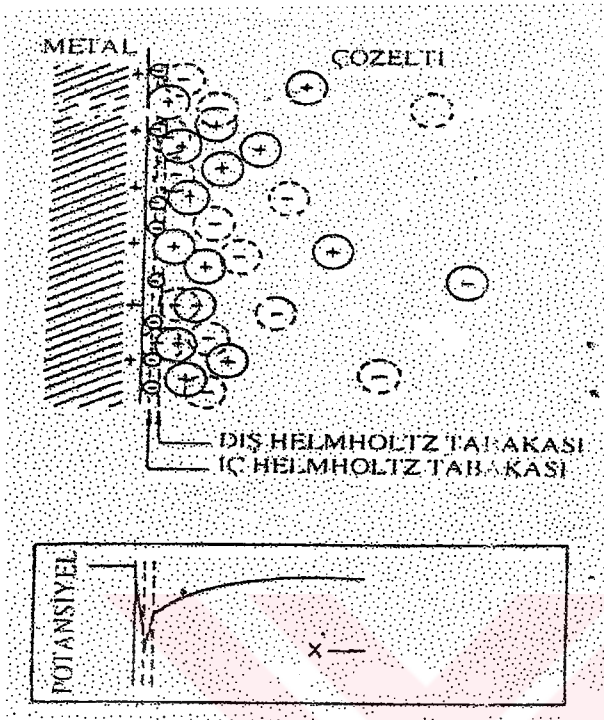
(2.10)



(2.11)

Şekil 2.4. Elektrokapillerinin maximum olduğu potansiyelde elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi

Şekil 2.5. Negatif polarizasyonda elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi



Şekil 2.6. Pozitif polarizasyonda elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi

2.3.2. İnhibitörler

Korozyon inhibitörü küçük konsantrasyonlarda bir ortama eklendiğinde, metalin çevresiyle olan reaksiyonunu etkili bir şekilde kontrol eden, azaltan veya önleyen kimyasal bir maddedir.

İnhibitörlerin etkili bir şekilde kullanılmaları için, inhibitör çalışılan ortam ile uyum içerisinde olmalıdır, yapılan çalışma için ekonomik olmalı ve beklenen etkiye katkı sağlamalıdır.

İnhibitörler birkaç sınıfa ayrılırlar: Pasifleştiriciler, yüzeyde çökelek oluşturanlar, buhar fazı inhibitörleri, katodik inhibitörler, anodik inhibitörler, nötrleştirici ve adsorplayıcı inhibitörler. Burada organik korozyon inhibitörleri üzerinde durulacaktır.

Bir organik korozyon inhibitörü, anodik, katodik veya her ikisi birden olmak üzere sınıflandırılabilir. Sınıflandırma, öncelikle onun metal yüzeyindeki

reaksiyonuna ve potansiyelin metal yüzeyindeki durumunu nasıl etkilendiğine bağlıdır. İnhibitör molekülünün kimyasal yapısı önemlidir ve çoğu zaman bir bileşiğin, belirli bir sistemi etkili bir şekilde koruyup koruyamayacağını belirler.

Bir kimyasal yapının diğer bir kimyasal yapıyla birleşmesiyle oluşan ürün (tuz veya reaksiyon ürünü oluşması) yalnız başına kullanılan kimyasaldan daha etkili inhibitör olabilir.

İnhibitörlerin etkinliği birçok yollarla belirlenebilmektedir ve deney sonuçlarından etkinliğe katkıda bulunan faktörler belirlenebilir. Bu faktörlerden bazıları şunlardır :

1. Organik molekülün hacmi,
2. Aromatik veya konjuge olup olmadığı,
3. Karbon zincirinin uzunluğu,
4. Metale bağlanma kuvveti,
5. Fonksiyonel grupların sayısı ve bağ cinsi (π veya σ)
6. Organik bileşiğin ara kesit alanı,
7. Metal yüzeyinde katı komplekslerin oluşması,

Bütün bu özelliklerin önemli olmasıyla birlikte, inhibitör iyi çözünmelidir. Bu yolla inhibitör, minimum yüzey doygunluğunda ve çok küçük konsantrasyonlarda etkili olabilir.

2.3.3. İnhibisyona teorik bakış

2.3.3.1. Sınıflandırma

Bir inhibitör bir sistemde etkili iken, diğer bir sistemde etkili olmayabilir. Bu nedenle korozyon inhibitörleri evrensel olarak uygulanamaz. Bu kompleks durum inhibitör çeşitleri hakkında değişik görüşlerin oluşmasına sebep olmaktadır. Bunlardan bir kısmı aşağıda sıralanmıştır.

1. Dikkate alınabilecek bir kalınlıkta tabaka oluşturanlar,
2. Korunacak metal ile reaksiyon sonunda film oluşturanlar ve,

3. Metal ile önemli bir reaksiyon vermeyip, yüzeyde adsorplanarak etkiyenler,

İlk iki özelliğe, demir üzerinde pas veya alüminyum ve krom üzerindeki oksitlerin oluşmasında olduğu gibi doğal olarak oluşan reaksiyonlar örnek verilebilir. Bu iki tipte, koruyucu tabaka, elektrolit içindeki substratla ve bazı bileşikler arasındaki enerji değişimi ile olur. Örneğin, su içerisinde çözülmüş oksijen, demirle kolayca birleşir. Demir, ortamda çözülmüş oksijen yoksa, su içinde korozyona uğramaz. Bu iki reaksiyon, çoğunlukla inorganik maddelerle olur. Organik inhibitörlerin genellikle, metal-çözelti ara yüzeyinde adsorplanarak korozyonu engellediği dünyaca kabul edilir. Aslında, adsorpsiyonun etkinliği şunlara bağlıdır :

1. Molekülün kimyasal yapısı,
2. Çözeltinin kimyasal bileşimi,
3. Metal yüzeyinin doğal yapısı ve,
4. Metal-çözelti ara yüzeyinde elektrokimyasal potansiyel.

Organik inhibitörler ile gerçekleşen adsorpsiyonun üç şekli vardır :

1. π -bağı orbital adsorpsiyonu,
2. Elektrostatik adsorpsiyon ve
3. Kimyasal adsorpsiyon.

Organik inhibitörler genel olarak, bu adsorpsiyon tiplerinden ikisini birlikte gösterir. Bu sınıflandırmaya ilave olarak, son zamanlarda organik molekülün korozyon reaksiyonunu önlemede geçerli başka bir mekanizma keşfedilmiştir: *Organo-metalik* kompleks tabaka oluşumu. Bu inhibitörler, düşük konsantrasyonlarda etkilidirler ve çelik korozyonunu % 99 civarında azaltırlar.

2.3.3.2. Pratik uygulama koşulları

Organik molekülü bir inhibitör olarak kullanmadan önce aşağıdaki parametreler dikkate alınmalıdır.

1. İnhibitör molekülünün sistem ile uygunluğu,
2. İstenilen etkili çözünürlük,
3. Sistemin sıcaklığı,
4. Çözeltinin pH'sı,
5. Sınır tabakası boyunca difüzyon hızı,
6. Değişik grup etkileri,
7. Ekonomik analiz.

Sistemin kimyasıyla ilgili bilgiler, organik inhibitör molekülünün kullanılışı ile ortaya çıkan zorluğun çoğunu ortadan kaldırır. Birçok endüstri çevrelerinde genellikle bulunan ve organik inhibitörün sulu ortamla uyumunu etkileyebilen maddelerin kısaca tarifleri aşağıda verilmiştir.

1. Metal Katyonları: Bir değerlikli katyonların inhibitörler üzerinde ölçülebilir bir etkisi yoktur. İki değerlikli katyonlar, koruyucu çökelek (metal yüzeyinde) oluşturmak için bikarbonatlar ile kullanılabilir. Yüksek konsantrasyonlarda, iki değerlikli katyonlar, çökelek oluşturan fosfat (PO_4^{3-}), silikat (SiO_3^{2-}) ve sulfonat (RSO_3^-) gibi organik moleküller, inhibitörlerle birlikte etkirler.

2. Alkali (OH^-): Alkali çözeltilerde, çeliğin korozyonu, oksijen difüzyon derecesi ile kontrol edilir. Çelik kolaylıkla pasifleştirilebilir. Alüminyum, çinko ve kurşun ise düşük alkali çözeltilerde yavaş, $\text{PH}>9$ da ise hızlı korozyona uğrar. Bu koşullarda inhibitör eklemek gerekir.

3. Klorür (Cl^-): Klorür iyonları çelik yüzeyinde kuvvetli bir şekilde adsorplanır, bu da pasifleşmeyi zorlaştırır. Bu nedenle, eğer yüksek konsantrasyonda klorür varsa, fazla miktarda pasifleştirici inhibitör eklemek gereklidir.

4. Sülfat (SO_4^{2-}): Sülfatın etkisi o kadar fazla değildir ve birçok durumlarda pasiflik üzerine klordan daha yararlıdır. Eğer yüksek konsantrasyonda bulunursa, metal yüzeyinde çökerek, yeniden pasifleşmeye yardım eder,

ancak bazı koşullarda sülfatlar, bazı alifatikler (uzun hidrokarbon zincirleri), bakterisitler korozyon inhibitörlerinin parçalanmasına neden olurlar.

5. Bikarbonat (HCO_3^-): Sert sularda, bikarbonatlar mineral çökelekler oluşturarak doğal inhibisyon gösterirler. Yumuşak sularda, fazla karbondioksit asit üreteceğinden, korozyon inhibitörleri bu durum dikkate alınarak kullanılmalıdır.

6. Sülfid (S^{2-}): Birçok metal iyonu sülfidler tarafından çöktürülür. Oksitleyici inhibitörler, sülfürü serbest kükürde çevirerek indirgenirler, bundan dolayı bu inhibitörler yalnızca yüksek konsantrasyonlarda kullanılırlarsa etkili olabilirler. Aslında, korozyon bu şartlar altında hızlanabilir.

7. Oksijen (O_2): Oksijen 0.1 ppm'dan daha aşağı düşürülebilen birçok sistemde, bu yolla korozyon kontrol edilebilir. Oksijen çeliğin pasifleşmesine yardımcı olabilir. Organik inhibitörler, benzoatlar ve sülfonatlar gibi pasifleştirici gruplar içermedikçe, oksijenin sebep olduğu korozyona karşı genellikle etkili değildirler.

8. Asit (H^+): Korozyon hızı, hidrojen iyonu konsantrasyonunun artmasıyla artar. Pasifleştirici inhibitörler, sülfirik (H_2SO_4) ve fosforik asitlerle (H_3PO_4) birlikte kullanılır fakat hidroklorik asitlerle (HCl) kullanılamaz.

9. Naftanik asitler (R-COOH): Bu bileşikler, bazik sularda doğal inhibisyonu destekleyebilirler. Asidik sistemlerde, inhibitörler genellikle metalik korozyonu kontrol etmek için eklenirler. Bunlar yüzey gerilimini düşürürler.

2.3.3.3. İnhibitörlerin yapısı

İnhibitör özellikleri ile ilgili teorik açıklamalar, adsorpsiyon kuraçlarıyla uyushmaktadır :

1. Proton kabul edenler,
2. Elektron kabul edenler ve
3. Karma özellikler gösterenler.

1. Proton kabul edenler:

Bu grup ile uygunluk gösteren organik yapılar, katodik adsorplayıcılar olarak sınıflandırılabilir. Bunlar hidrojen iyonu veya proton kabul ederler ve katoda taşınırlar. Değişik asidik ortamlarda kullanılan organik inhibitörleri içerirler. Örneğin : anilinler, kinolinler, üreler ve alifatik aminler.

2. Elektron kabul edenler:

Bu grup içindeki inhibitörler, genellikle anodik tarafta etkilidirler. Elektron kabul etme kabiliyetlerine göre inhibitör etkinliği gösterirler ve anodik kontrol altında korozyon reaksiyonları için çok etkilidirler. Anodik inhibitörlere ilave olarak, pasifleştirici inhibitörler de bu grup içindedir. Örneğin : organik peroksitler, organik tioller, selenoller ve inorganik kromat ve nitritler bu yapıdadırlar.

3. Karma özellikler gösterenler:

Bunlar, bir taneden fazla bağlı grubu bulunan organik moleküllerdir ($-NH_2$, $-SH$ gibi). Bu yapıdaki inhibitörlerin başlıca özellikleri:

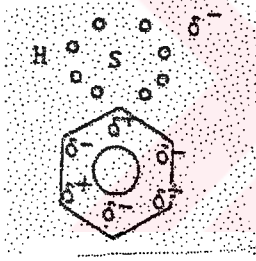
1. Aynı özellikteki gruplar içerir (Örneğin, amin benzentiol).
2. Farklı özellikte gruplar içeren iki ayrı madde ile tuz oluşturur. (Örneğin, benzentiol ve anilin)
3. Asidik sistemlerde organik moleküllerin reaksiyon ürünleri organik iyon oluştururlar. (Örneğin, piridin benzil bromür)

En etkili organik inhibitör, elektron yoğunluğu dağılımı, inhibitörün hem anodik hem de katodik alanlara çekilmesine sebep olan inhibitördür. Riggs ve Every niçin belirli bileşiklerin veya bileşik gruplarının, metalik korozyonda anodik ve/veya katodik inhibitör olarak etkidiklerini belirlemişlerdir.

Bunlar anilin ve benzentiolün basit yapılarını kullanarak, hidroklorik asit içinde karbon çeliğinin korozyonunu önleyen organik moleküllerin düzeni için bir mekanizma geliştirdiler. Şimdi bu basit yapıları ve etkiye mekanizmasını görelim.

a. Anodik fonksiyon:

Benzentiol, sülfür etrafında yüksek bir elektron yoğunluğu yaratır ve asidik ortam içinde az bir negatif yükü yüklenir.



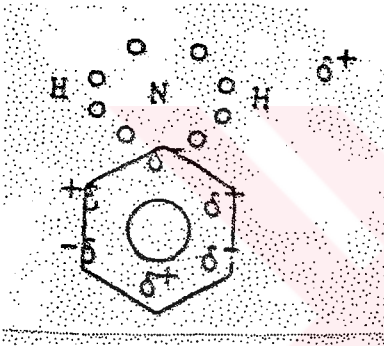
Orbital elektronları

Tiobenzen, elektron kaynağı olarak kabul edilen, kimyasal bir maddedir. Eğer bir inhibitif maddenin elektron yoğunluğu artırılırsa, inhibitif özelliği artar. Elektron yoğunluğunu artırmak için bazı yollar aşağıda verilmiştir.

1. Elektron yoğunluğunun tek bir noktada kalmayıp daha geniş bir alana yayılmasını sağlamak için di ve tri tioller kullanmak.
2. Sülfür (veya sülfürler) etrafında elektron yoğunluğunu kararlı yapmak için halkaya bir grubun eklenmesi.
3. Benzen halkası ve sülfüre (veya sülfürlere) karşı sürekli elektron indüksiyon çekim etkisini kontrol etmek için bir grubun halkaya eklenmesi.

4. Tiol metal yüzeyine yakın olduğu zaman, tesirle etkiyi sağlamak için, katkı maddesinin halkaya eklenmesi.
5. Bir grubun sülfüre (veya sülfürlere) eklenmesi)
 - a) Tiolün elektron yoğunluğunu kararlı hale getirir.
 - b) Sürekli bir indüktif etki yapar.
 - c) Kükürt üzerinde indüktometrik etkiye sahip olur.

b. Katodik fonksiyon:



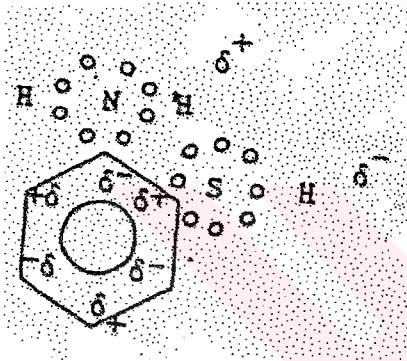
Orbital elektronları

Anilin asidik ortamlarda kullanılan bir inhibitördür. Bir kimyasalın katodik bir inhibitör gibi davranmasına sebep olan elektron çekim kuvvetlerinin varsayımı, aşağıda verilen yapı ile örneklenebilir. Anilin asit içinde küçük bir pozitif yükle yüklenir. Eğer anilinin çekme kuvveti artırılabilirse, yapının inhibitör özelliği artar. Bunu sağlamak için bazı yollar :

1. Di ve tri amino grupları kullanarak elektron alıcısının daha geniş bir alana yayılmasını sağlamak,
2. Amino grubunun (veya gruplarının) elektron yakalama özelliklerini kararlı hale getirmek için ; halkaya bir substituent eklenmesi,
3. Amino grubundan uzakta, sürekli elektron etkisi sağlayan bir maddenin eklenmesi,

4. Benzer ve/veya amino grubundan (veya gruplarından) uzakta sürekli indüktometrik etki sağlayan bir substituentin benzen halkasına katılması,
5. Yukarıda dört maddeden birinin veya birkaçının gerçekleşmesi için amino grubuna (veya gruplarına) bir substituent eklenmesi.

c. İkili fonksiyon:



Orbital elektronları

Üçüncü sınıfta ise hem anodik, hem de katodik etkiyi gösteren maddeler vardır. Bu maddelerde sistemin özelliğine bağlı olarak elektron alma veya proton alma özelliği üstün basar. Bu özelliğe sahip olan bir madde 2. amino benzotiol'dür. Bu hem anodik hem de katodik inhibitör özelliği gösterir. İnhibitif özelliği anodik ve katodik inhibitörlerde olduğu biçimde iyileştirilir. Bu üç özellikteki maddelerde inhibitif özellik maddenin molekülü büyüdükçe artmaktadır. Organik bileşiklerdeki fonksiyonel gruplarda mevcut elektron yoğunluğu onun inhibitif kuvvetini açıklar.

2.4. İnhibitör Mekanizması

Korozyondan korunmak için katodik korunmadan başka uygulanan birkaç metot vardır. Bunlar püskürtme veya elektroforez yoluyla boya ile kaplama, inorganik tuzlar ilavesi ile lokal redoks reaksiyonlarını uyararak pasifliği sağlamak ve değişik bir yol organik moleküllerle korozyonu engellemedir. Civa ile yapılan elektrokapiler ölçmeler organik molekülün elektrot yüzeyini

kaplama kesri θ 'nın potansiyelle sıfır yük noktası civarında parabolik olarak değiştiğini göstermiştir. (Bockris, J.O.M., 1993). Adsorbe organik, dipol momentine sahip ise yine de θ , V ile parabolik değişmede, parabolün maksimumu metalin sıfır yük noktası potansiyelinden (p.z.c) kayma göstermektedir. Kayma miktarı suyun ve organik dipol momentleri arasındaki farka bağlıdır.

Korozyon potansiyeli ve organik ilavesiyle maksimum adsorpsiyonun metalin (p.z.c) noktasından ne kadar kaydığı bilinirse arzu edilen potansiyel aralığında kuvvetle adsorbe olunan inhibitör seçilebilir. Bu söylenenler, kimyasal bağlanma yoksa geçerlidir. Blomgren ve Bockris aromatik aminlerin civa üzerindeki adsorpsiyonlarının, alifatik bileşiklerin civa üzerindeki adsorpsiyonları ile karşılaştırıldığında çok az değiştiğini görmüşlerdir. Blomgren'e göre potansiyele bağlı olan bu çok az değişme, ara yüzey ve aromatik halkadaki π elektronları etkileşmesidir. İnhibitör olarak kullanılan ve π bağları olan aromatik bileşiklerin elektrot yüzeyine paralel olarak tutundukları gösterilmiştir. $\theta \rightarrow 1$ 'e yaklaşırken bazıları tekrar dik olarak tutunurlar. Bu durum ilk defa Conway tarafından civa üzerinde alkolün adsorpsiyonunda gösterilmiştir. Eğer aromatik halka hidrojenlendirilerek aromatiklik bozulursa yüzeydeki kaplama kesri θ , potansiyelle parabolik olarak değişir.

Pekçok bütül, fenil ve naftil bileşiklerinin civa yüzeyinde standart adsorpsiyon serbest enerjisinin standart serbest çözünme enerjisi ile lineere yakın bir değişim göstermesi, az çözünme ve iyi adsorplanabilme arasında bir paralellik olduğunu göstermektedir.

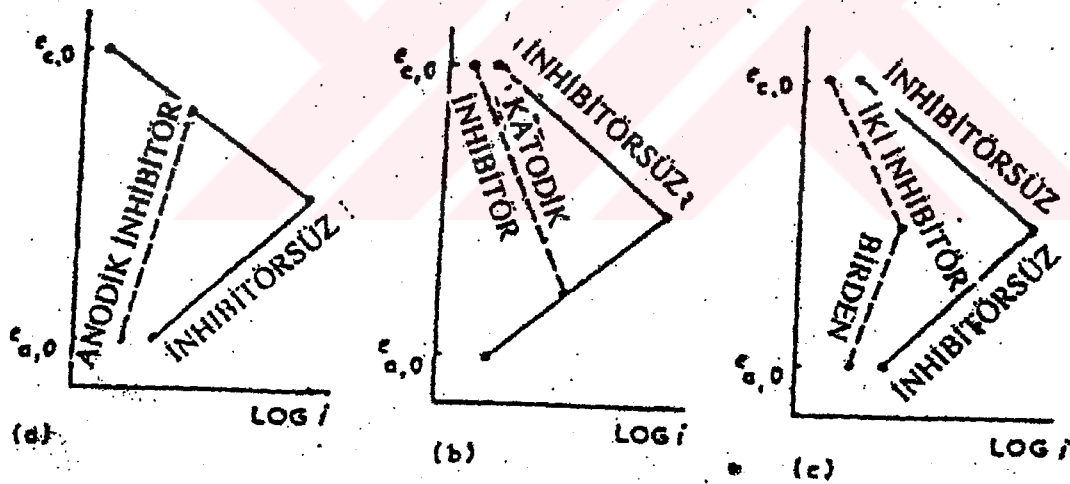
Blomgren ve Bockris demirin asit çözeltide korozyonunu önlemede kullanılan inhibitörlerin etkinlikleri ile bunların civa üzerinde kaplama kesri arasında bir paralellik olduğunu göstermişlerdir. Aromatiklik arttıkça yüzeyi kaplama kesri de artmaktadır. Bu bulguya göre molekül ne kadar büyükse yüzeyi kaplama kesri de büyüktür ve o kadar etkili inhibitördür fikrini destekler. Böyle

durumlarda, inhibisyonda etkili olan metalin bazı karakteristik yüzey özellikleri değil, inhibitör molekülünün yapısı ile ilişkili bağlanma özelliği rol oynar.

2.5. Anodik veya Katodik Eş Reaksiyonlar Üzerinde İnhibitörlerin Öncelikli Etkilerini Gerektiren İnhibisyon

Organikler tarafından inhibisyonda, organiklerin yüksek derecede kaplama özelliği nedeniyle metal yüzeyinin kapanması sonucunda inhibisyon gerçekleşir. Böyle inhibitörler korozyon hızını düşürür fakat korozyon potansiyeli değişmeden kalır.

Korozyon potansiyelini değiştiren iki sınıf inhibitör vardır. Anodik inhibitörler, korozyon potansiyelini pozitif yönde değiştirirken, katodik inhibitörler negatif yönde değiştirirler. Bunların etkileri şekil 2.14'de gösterilmiştir.

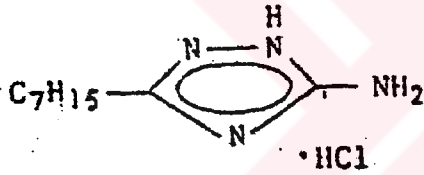


Şekil 2.7. Korozyon inhibitörlerinin etkileri (a) anodik inhibitörler. Örnekler : Kromat, nitrit, molibdat, tungstat, ortofosfat, silikat, benzoat. (b) Katodik inhibitörler. Örnekler: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, ZnSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, NiSO_4 , fosfat, aminoetilen fosfat (AMP), Ag^{+2} , Sb^{+3} (demir üzerinde) ; (civa üzerinde) . (c) Hem anodik hem katodik inhibitörler. Örnekler : Azot ve/veya sülfür içeren organik inhibitörler ; örneğin, aminler, triazoller, diazoller, alkiltiyoüreler ; inorganik inhibitörler ; örneğin , arsenit, arsenat, selenat. Wrangler'in çalışmalarından alınmıştır.

Metal yüzeyinde indirgenmeye sebep olan bazı anodik inhibitörler genellikle oksijen ile bağlantılı olarak ve tamamlayıcı anodik reaksiyon ile pasif katman oluşturur. Bu, anodik çözünme hızını düşürür ve böylece korozyon potansiyelini pozitif yönde kaydırır.

Katodik inhibisyonda, inhibitörler değişik şekilde çalışır. Çoğu zaman inhibitör indirgenen katyondur ve korozyon yüzeyin katodik kısmı üzerinde izolasyon katmanı oluşturur. Şu da bir gerçektir ki, daha katodik olan korozyon potansiyeli anodik çözünmeyi azaltır.

AHT'nin (3 - amino - 5 - heptil - 1,2,4 - triazol) (şekil 2.15) bakır korozyonundaki inhibitör etkisi şekil 2.16'da gösterilmiştir.



Şekil 2.8. 3-amino-5-heptil-1-2,4-triazol (aht)

2.6. İnhibitörlerin Reaksiyon Hızları Üzerinde Özel Etkileri

Şimdiye kadar anlatılanlardan inhibitör etkisiyle ilgili hiçbir kimyasal özelliğin, anodik veya katodik reaksiyonlar üzerinde bir etkiye sahip olmadığı veya elektrot yüzeyi üzerinde belirli bölgelere göre olduğu anlamı çıkarılamaz. Gerçekten inhibitör etkilerinin yüzey yapısına özel olmadığına ispatı yapılmıştır. .

Redoks reaksiyonlarının hızı üzerinde güçlü bir maddenin adsorpsiyon etkileri ilk defa 1969'da Parsons tarafından incelenmiştir ve Frumkin'in izotermi üzerine dayanan basit bir ilişki verilmiştir.

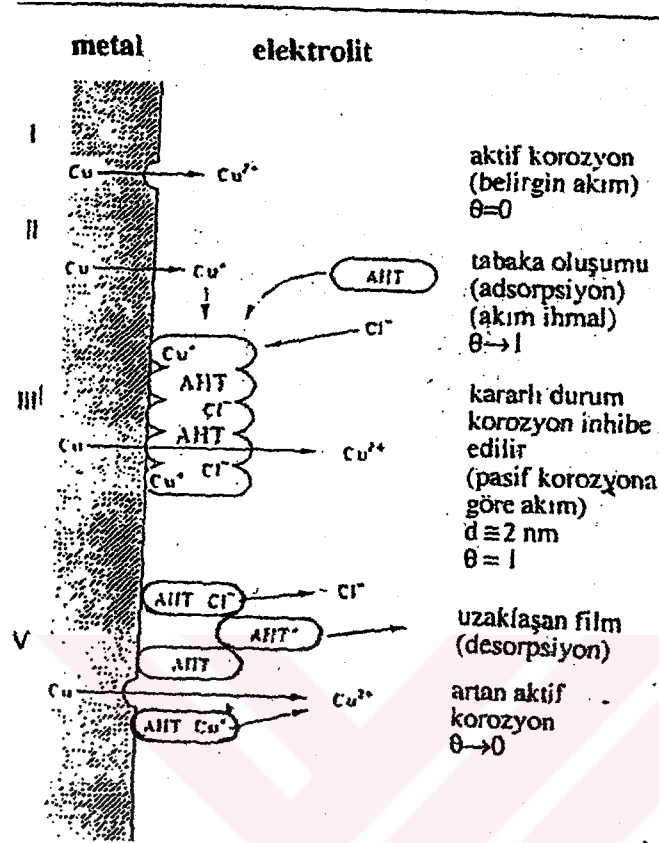
$$\ln \frac{k\theta}{k_0} = -A\theta + r \ln (1-\theta) \quad (2.30)$$

r, değişebilen "ilişki parametresi" dir.

Detay detaylı bilgiler Likowski ve Galus tarafından ve son zamanlarda Fawcett (Bockris. J.O'M., "Surface Electrochemistry" S.805) tarafından verilmiştir.

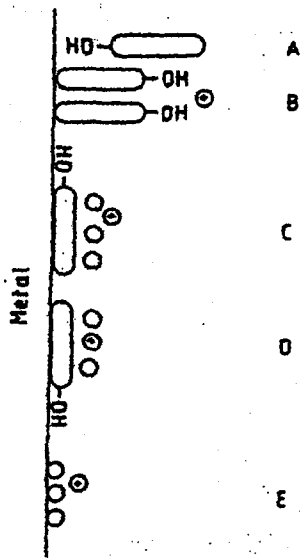
Civa üzerinde inhibitörlerin adsorplanması ve yumuşak çelik korozyonunun bunlarla inhibisyonu arasında bir paralellik olmadığı ispatlanmasına rağmen ; düşük konsantrasyonlarda (10^{-10} mol l⁻¹) elektrot yüzeyi üzerinde bazı inhibe edici reaksiyonların dağılımının heterojenliği, hidrojen çıkışını zehirelebileceği önerilmektedir. Çok az sayıdaki molekül θ_{ad} ' yı önemli bir değere getirir.

Bazı inhibitörlerin değişik pozisyonlarda adsorpsiyonunun etkisi şekil 2.16'da, demirin asit çözeltisi içinde korozyonunun tiyoüre ile inhibisyonu şekil 2.17'de açıklanmıştır. Tiyoürenin demir üzerinde izotermi, spektroskopi ve radyoaktivite ile ölçülmüştür. Böylece 10^{-4} mol l⁻¹ konsantrasyonunda çıplak demir yüzeyi üzerinde, tiyoürenin kaplanma yüzdesi 1'dir. % 1 lik adsorpsiyon, korozyon hızını yaklaşık 10^3 kat azalttığı gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Bakır korozyonunun AHT ile inhibisyonunda olabilecek reaksiyonların şematik gösterimi

Hackermann et al. (Bockris, J.O'M., "Surface Elektrochimistry" S.807) küçük amir moleküllerinin inhibisyon mekanizmalarıyla ilgili olarak, elektron durumları ve orbital karakterleri hakkında bilgi vermişlerdir. Böyle bir yaklaşım daha evvel çalışılan aromatiklerin bağ teorisine benzemektedir. Hackermann ve arkadaşları, metal yüzeyi heterosiklik aromatik yapısı arasında bir bağ ilişkisinin olduğunu, elektrot yüzeyine paralel olan bileşiğin kaplanma kesri ve inhibisyonu arasında bir ilişki bulmuşlardır (şek. 2.17). İnhibisyon ve π bağı arasındaki bu ilişki quantum mekaniği ile de açıklanmıştır. Organiklerin π bağı, adsorpsiyon ısısını düşürür (Temkin Etkisi) ve böylece proton harcama hızı, dolayısıyla korozyon hızı düşer.

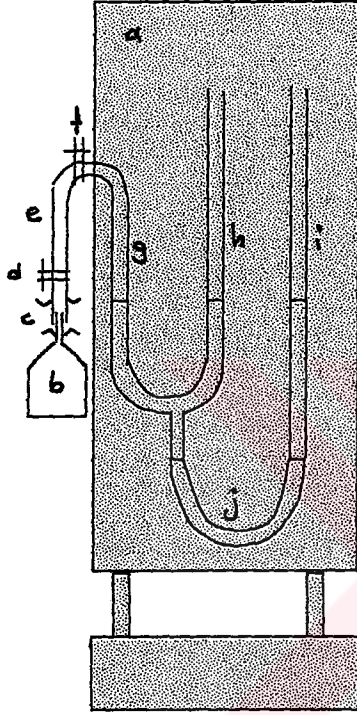


Şekil 2.10. Civa üzerinde fenolün olabilecek adsorplanma durumlarının şematik gösterimi

3. DENEY

3.1. Gaz miktarı ölçümü ile çinkonun korozyonun incelenmesi

3.1.1. Deney Düzeneği ve Çalışma Sistemi



Şekil 3.1. Gaz miktarı ölçümü deney düzeneği

Gaz miktarı ölçümü deneyleri için yukarıda Şekil 3.1.'de gösterilen düzenek kullanılmıştır. Düzenek için 5,5 mm iç çapa sahip cam borular kullanılmış, sistem milimetrik kağıtla kaplanmış, (a) platformuna yerleştiril

kollardaki su seviyesinin eşitlenmesini kolaylaştırmaktadır. (G) , (h), (i) kolları yarıya kadar su ile doldurulmuş okuma kolaylığı için su çok az bazik yapılp indikatörle renklendirilmiştir.

Gaz çıkışında (h) ve (i) kollarında yükselme gözlenirken, gaz harcanarak gerçekleşen reaksiyonlarda (g) kolunda yükselme gözlenmiştir. Düzenekteki (h) ve (i) kollarındaki yükselme pozitif, (g) kolundaki yükselme negatif değer olarak alınmıştır.

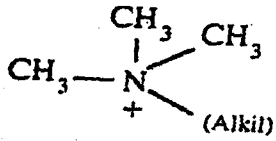
Gaz harcanarak gerçekleşen reaksiyonlarda harcanan gaz miktarı (g) kolunda yükselen su seviyesi ile ideal gaz denklemine göre doğru orantılıdır. Aynı şekilde (h) ve (i) kollarındaki yükselme deney haznesinde gaz çıkışı olduğunu gösterir ve oluşan gaz, su seviyesi ile doğru orantılıdır.

3.1.2. Deneyde Kullanılan Maddeler :

3.1.2.1. Granül çinko;

Gaz miktarı ölçümü ile çinkonun korozyonunun incelenmesi deney için; çeşitli boyutlarda çinko granülleri ve toz çinko kullanılarak aynı ortam için en az dörder tane deney yapılmış ve – 10 +50 mesh aralığındaki granüller deney için en uygun boyut olarak belirlenmiştir. Deneyde kullanılan –10 +50 mesh aralığındaki çinko granüller % 99,99 saflıktadır. Çinko granüller kuru ortamda ve kapalı cam şişede saklanmıştır. Deneyden önce etil alkolle yıkanmış, saf su ile durulanmış ve zaman geçirmeden tamamen kurutularak tartılıp deney ortamına alınmıştır. (molekül ağırlığı 65,38 g/ mol'dür.)

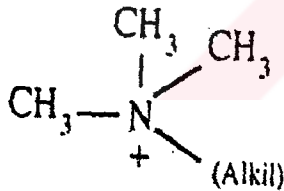
3.1.2.2. Kuartamin T (alkil tri metil amonyum klorür)(sıvı)



Kuartamin T suda çözünebilen bir maddedir. Bu çalışmada 30 ml'lik çözeltilere 10 mikrolitre (μL), 15 μL , 20 μL , 25 μL , 50 μL , 75 μL , 100 μL kuartamin T eklenerek çalışılmıştır.

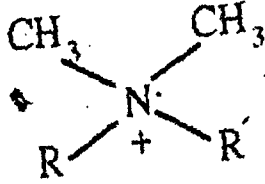
Kuartamin T bir karışımdır. Yapısında yaklaşık olarak % 1 C_{12} , % 3 C_{14} , % 30 C_{16} , % 20 C_{18} , % 40 C_{18} vardır. Molekül ağırlığı 345 g/mol.

3.1.2.3. Kuartamin THL (sıvı)



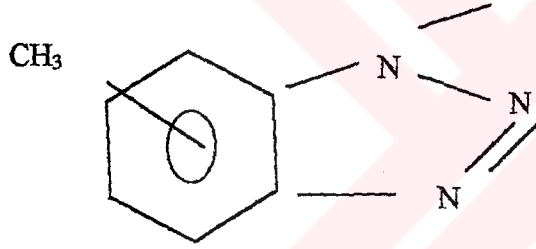
Kuartamin THL suda çözünür. Kuartamin T gibi alkil trimetil amonyum klorürdür. Yapısında % 5 C_{14} , % 32 C_{16} , % 6 C_{18} , % 3 C_{18} vardır. 30 ml'lik çözeltilere 50 μL , Q_{THL} , 100 μL Q_{THL} , 200 μL Q_{THL} eklenerek çalışılmıştır. Molekül ağırlığı 346 g/mol'dür.

**3.1.2.4. Kuartamin D 86 PI (diakil dimetil amonyum klorür)
(DADMAK): (tereyağ gibi, suda az çözünür)**



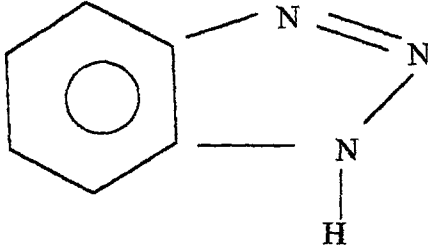
1/5 su/etilalkol karışımında çözünür. %5 C₁₄, %32 C₁₆, %61 C₁₈, %2 C₁₈' içerir. 10⁻²M, 10⁻³M, 10⁻⁴M kuartamin D 86 PI konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Molekül ağırlığı 570 gr / mol.

3.1.2.5 Tolytriazol (TTA)



TTA suda iyi çözünür. Çinko metalinin korozyonu, triazol türevlerinden iki tanesi seçilerek çalışılmıştır. Moleküllerin çözünürlüklerinin yüksek olması, adsorplanabilirlikleri ve hidrofobilitikleri ayrıca pirinç ve Cu için iyi inhibitör olduklarının çeşitli çalışmalarla belirlenmesi çinko ile de çalışılması konusunda öncü bilgiler olmuştur.(bkz. Literatür özeti). Kapalı formülü C₇H₇N₃ olan TTA'nın molekül ağırlığı 133,16 g/mol olup bu çalışmada % 99,5 saflıkta TTA kullanılmıştır. 1 g/lt, 1,5 g/L, 2 g/L ve 4 g/L TTA kons. çalışılmıştır.

3.1.2.6. Benzotriazol (BTA)



TTA ve BTA benzer yapıda inhibitörlerdir. BTA'da suda iyi çözünür. $C_6H_5N_3$ kapalı formülü ile de ifade edilebilen BTA'nın molekül ağırlığı 119,12 g/mol'dür. Bu çalışmada % 99,9 saflıkta BTA kullanılmıştır. Ayrıca 1 g/L, ve 2 g/L ve 4 g/L'lik konsantrasyonlarda çalışılmıştır.

3.1.3. Deneyin Yapılışı

Bu deneyde 5 farklı inhibitör ile, üç farklı ortamda 0,1 M HCl + % 3 NaCl, 0,1 M NaOH + % 3 NaCl ve 7 M NaOH ortamlarında çalışılmıştır. Deney için Şekil 3.1.'deki sistem kurulmuştur. % 99,99 saflıktaki – 10 + 50 mesh aralığındaki granül çinkodan yaklaşık 0,7 g civarında tartılmış etil alkolle yüzeyinde oluşabilecek filmlerden kurtulmak amaçlı yıkanmış, saf su ile defalarca durulanıp bekletilmeden kurutulmuştur. Daha önceden hazırlanmış 30 ml'lik reaksiyon çözeltisine eklenerek Şekil 3.1.'deki reaksiyon hücresi sisteme tellerle tutturulmuştur. Hiç vakit kaybetmeden sistemdeki her kolda su seviyesinin eşit olması sağlanmış, 0 (sıfır) noktası işaretlenmiş ve zamana (dk) karşılık su seviyesi değişimi tesbit edilmiştir. Ortalama 250 dk kadar 5'er dakika ara ile su seviyesi okunup kaydedilmiştir. Q kuartamin serisi için ortalama süre uzun tutulmuştur. Belirli aralıklarla önce Şekil 3.1.'deki (d) musluğu kapatılıp (f) musluğu açılarak kollarındaki su seviyelerinin sıfırlanması sağlanıp (f) musluğu tekrar kapatılmış ve (d) musluğu açılmıştır. Bu davranışla; gaz çıkışı ile ilerleyen reaksiyonlarda, (b) kabında oluşacak basınç artışı nedeniyle çinko granülleri üzerinden kopan gaz habbeciklerinin gecikmesinden doğacak hata engellenmiştir. Reaksiyon için belirlenen süre dolduğunda çinko granülleri ile çözelti birbirinden süzerek ayrılmış granül

Çinko durulanıp kurutulmuş ve tekrar tartılmıştır. Böylece, hem oluşan (ya da harcanan) gazın miktarı belirlenmiş hem de kütle farkı belirlenerek iki yoldan inhibitör etkinliği tesbit edilmeye çalışılmıştır. TTA ve BTA ile yapılan deneylerde ortalama 0,1 M CuSO_4 çözeltisinden çeşitli konsantrasyonlarda eklenmiş ve suni pirinç yapılmaya çalışılmıştır. Korozyona maruz bırakılan granüllere reaksiyon sonunda mikroskopla bakılmış ve yüzeydeki değişiklikler gözlenmiştir. Reaksiyon sonu zeltiiler numaralanmış kaplarda biriktirilerek AAS tekniği ile çözeltiye geçmiş çinko miktarı tesbit edilmek istenmiş ancak % 3'lk NaCl ortamında AAS tekniği ile çalışmak mümkün olmamıştır. Bütün deneyler en az iki kez yapılmıştır. Deney sonuçlarının birbirinden çok farklı çıkması durumunda güvenilir sonuç alıncaya kadar deney tekrarlanmıştır.

3.2. Akım-potansiyel eğrileri ile çinkonun korozyonunun incelenmesi

3.2.1. Kullanılan alet ve zellikleri

3.2.1.1. Potansiyostat

Referans elektrot ile çalışma elektrodu arasındaki potansiyeli sabit tutmak üzere yapılmış elektronik alettir. Potansiyostat alışma elektrodu potansiyelini istenilen değerde sabit tutar ve bu potansiyelde de uygun bir akımın hücreden geçmesini sağlar.

3.2.1.2. Kaydedici

Elektroliz devresinden geçen akım Inseis LY 1800 marka XYT kaydedicisi kullanarak akım potansiyel eğrisi şeklinde çizdirilmiştir. (şekil 3.2.)

3.2.2. Kullanılan Elektrotlar ve Hazırlanması

3.2.2.1. Referans Elektrot (Doymuş Kalomel Elektrot)

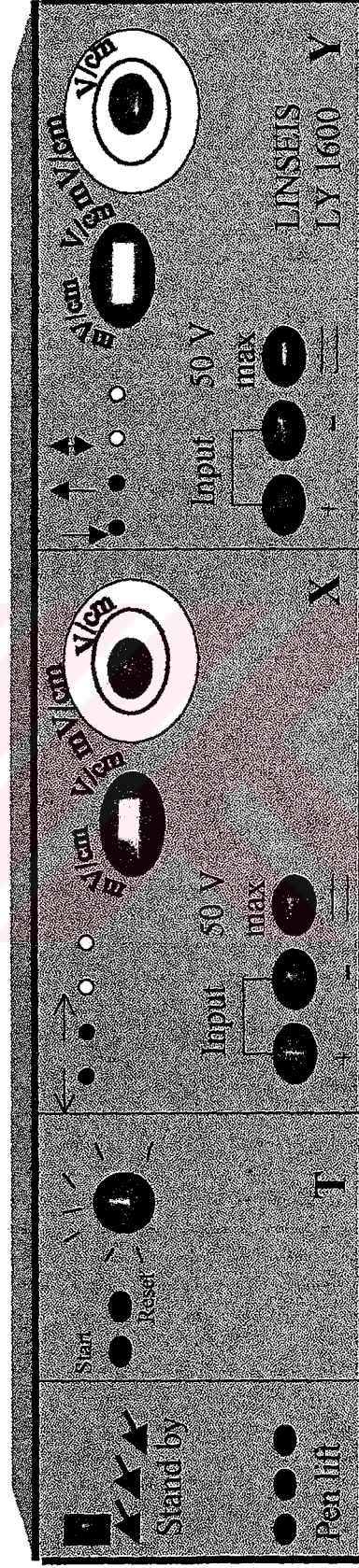
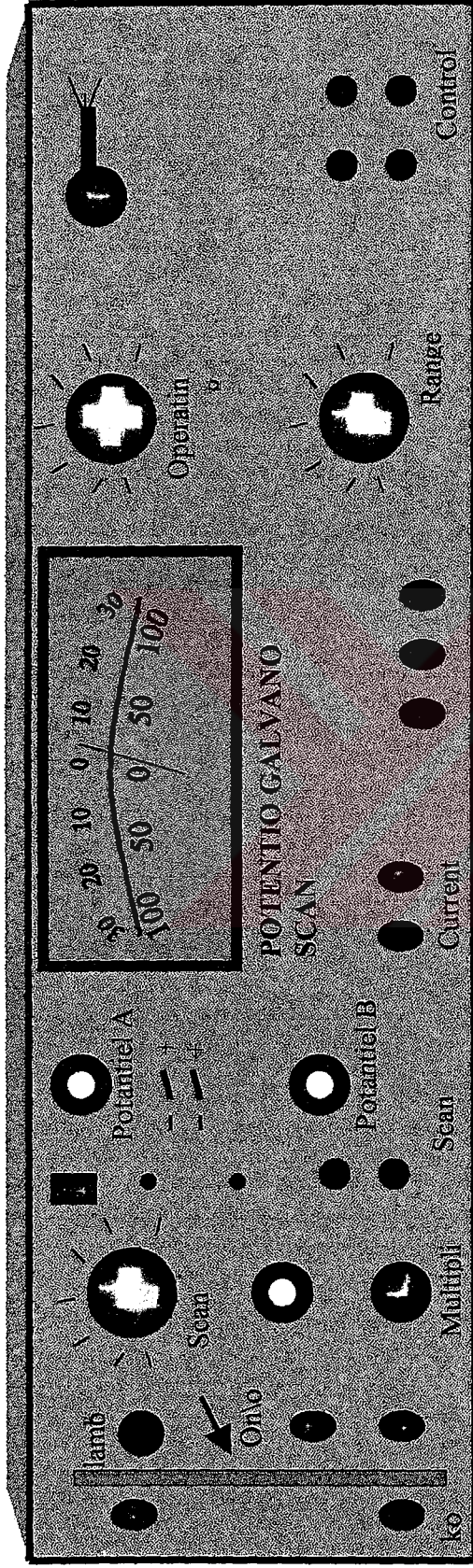
Potansiyel lmeleri doymuş kalomel elektroda karşı yapılmıştır. Lugin kapileri ve musluk aracılığı ile bu elektrot ayrı bir bölmede muhafaza edilmiştir. lme sırasında musluk kapalı tutularak; deney çözeltisine klörür

difüzyonu önlenmiştir. Hg/Hg₂Cl₂/KCl yarı pilinin potansiyeli 0,245 voltur. Şekillerde potansiyeller bu elektroda göre verilmiştir.

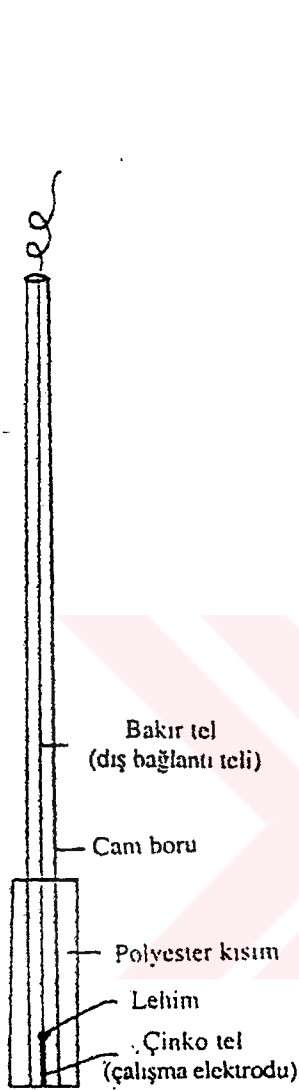
3.2.2.2. Karşı Elektrot (Platin Elektrot)

Karşı elektrot Şekil 3.4.'de görüldüğü gibi 1 cm² yüzey alanına sahip bir platin levhadır. Platin levhaya bir platin tel kaynak yapılmış bu da dış bağlantı için bakır tele lehimlenmiştir. Telin üzerine pyrex cam boru geçirilerek ve platin tel üzerinde cam eritilerek bakır telin çözelti ile teması önlenmiştir.



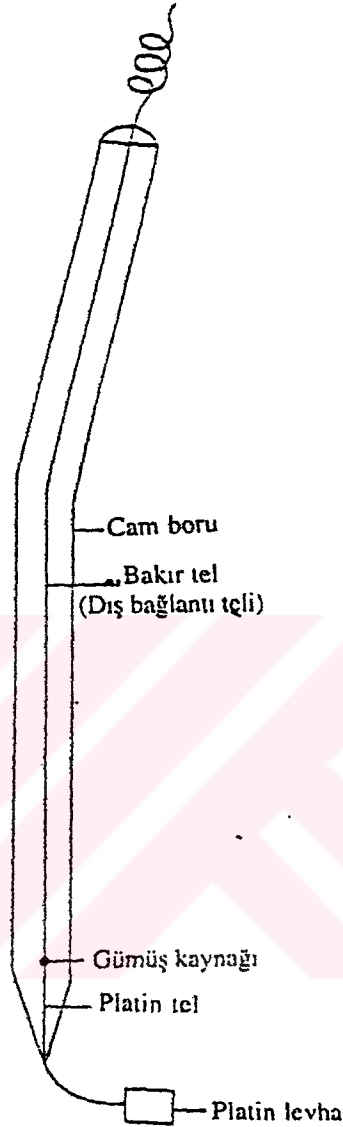


Şekil 3.2. Potansiyostat kaydedici sistemi



(Şekil 3.3)

Şekil 3.3. Çinko elektrot



(Şekil 3.4)

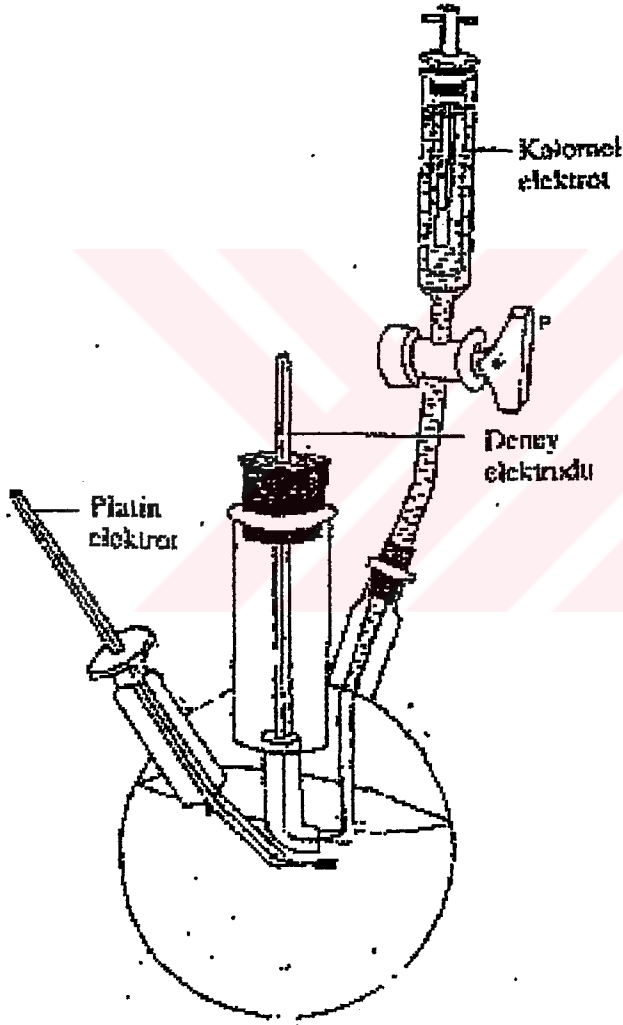
Şekil 3.4. Karşı elektrot

3.2.2.3. Çalışma Elektrodu :

Polarizasyon eğrilerini elde etmek için kullanılan çalışma elektrodu Şekil 3.3.'de şematik olarak gösterilmiştir. Kullanılan elektrot 6x1,4 mm ölçülerinde % 99,99 saflıkta çinko çubuktur. Çinko çubuk, ince cam tüp içerisine hazırlanan poliestere reçineye gömülmüştür. Reçine sertleştikten sonra, hazırlanan elektrot, cam tüp kırılarak çıkartılmıştır. Daha sonra çinko çubuk

görölünceye kadar, poliester kalın zımpara ile zımparalanmıştır. Çinko yüzeyi her deneyden önce kalından inceye doğru (600, 800 ve 1200) numaraları zımpara kağıtları ile ayrı ayrı su altında zımparalanarak parlatılmıştır ve saf su ile yıkanmıştır.

3.2.3. Deney Hücresi:



Şekil 3.5. Deney düzeneği şeması

Deney hücresi pyrex camdan yapılmış çok ağızlı, yaklaşık 500 ml kapasiteye sahip bir cam balondur. Bu cam balon şematik olarak Şekil 3.5.'de gösterilmiştir.

3.2.4. Deneyde Kullanılan Maddeler:

Gaz miktarı ölçümü ile çinko korozyonunun incelenmesi deneyinde (deney 1) kullanılan inhibitörler bu deneyde de kullanılmıştır.

3.2.5. Deneyin Yapılışı:

Bu deneyde inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlar için, ilk olarak hem anodik hem katodik yönde akım potansiyel eğrileri elde edilmiş bunlara ek olarak -1600 –400 mV potansiyel aralığı 2 mV/s, 20mV/s, 40 mV/s, 80 mV/s, 120 mV/s, 140 mV/s hızlarında taranmıştır. Ayrıca kuartamın tuzları ile yapılan deneyler -110 mV, -450mV potansiyel aralığından başlanarak 120 mV/s hızla taranmış -1100 mV sabit tutularak aralık -1100 –0 potansiyel aralığına kadar 50'şer mV değiştirilerek sabit tarama hızıyla çalışılmış reaksiyon mekanizması bu yolla aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Bu deneyler için Şekil 3.5.' de görülen deney hücresi kullanılmıştır. 500 ml.lik çözeltilerle çalışılmıştır. Çözelti deney hücresine konmuş, daha sonra saf çinko ile hazırlanmış çalışma elektrodu, lugin kopilerinin tam karşısına gelecek ve aralarında 1 mm kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Son olarak platin elektrotta lugin ucu ve çalışma elektrodu çiftinin altına ve aralarında 1 mm kalacak şekilde yerleştirilmiştir.

Deney düzeneği bu şekilde hazırlandıktan sonra, çalışma elektrodu ile kalomel elektrot arasına, açık devre potansiyeli elektronik bir voltmetre ile ölçülmüştür. Açık devre potansiyelini potansiyostattan ölçmek mümkündür. Ancak daha hassas olması bakımından elektronik voltmetre kullanılmıştır. Deneylerde açık devre potansiyeli kararlılık gösterene kadar beklenir. Daha sonra açık devre potansiyelin potansiyostattan ayarlanır ve bu potansiyelden başlamak üzere, önce katodik yönde tarama yapılır. Bundan sonra elektrot hücreden çıkartılarak zımparalanır. (600, 800, 1200 incelikte) ve temizlendikten sonra tekrar hücreye yerleştirilir. Katodik polarizasyon tamamlandıktan sonra, katodik eğriye bakarak eğrinin yükselmeye başladığı

potansiyel tesbit edilir ve daha sonra bu potansiyelden başlanarak anodik yönde tarama yapılır. Bu işlemi yapma nedeni; elektrodun çalışma ortamındaki açık devre potansiyeli -1000 mV 'dur. Bu potansiyelden başlayan anodik taramalar, anodik eğrilerdeki ikinci basamak bölgesini verirler. Katodik yöndeki taramalar ise anodik eğrilerin I. Kısımını gösterdikten sonra katodik akım geçişini gösteren dalı verirler.

Bütün deneyler en az 4'er defa tekrarlanmış. Bu dört deney arasında tutarlılık yoksa deney güvenilir sonuç alınıncaya kadar tekrarlanmıştır.

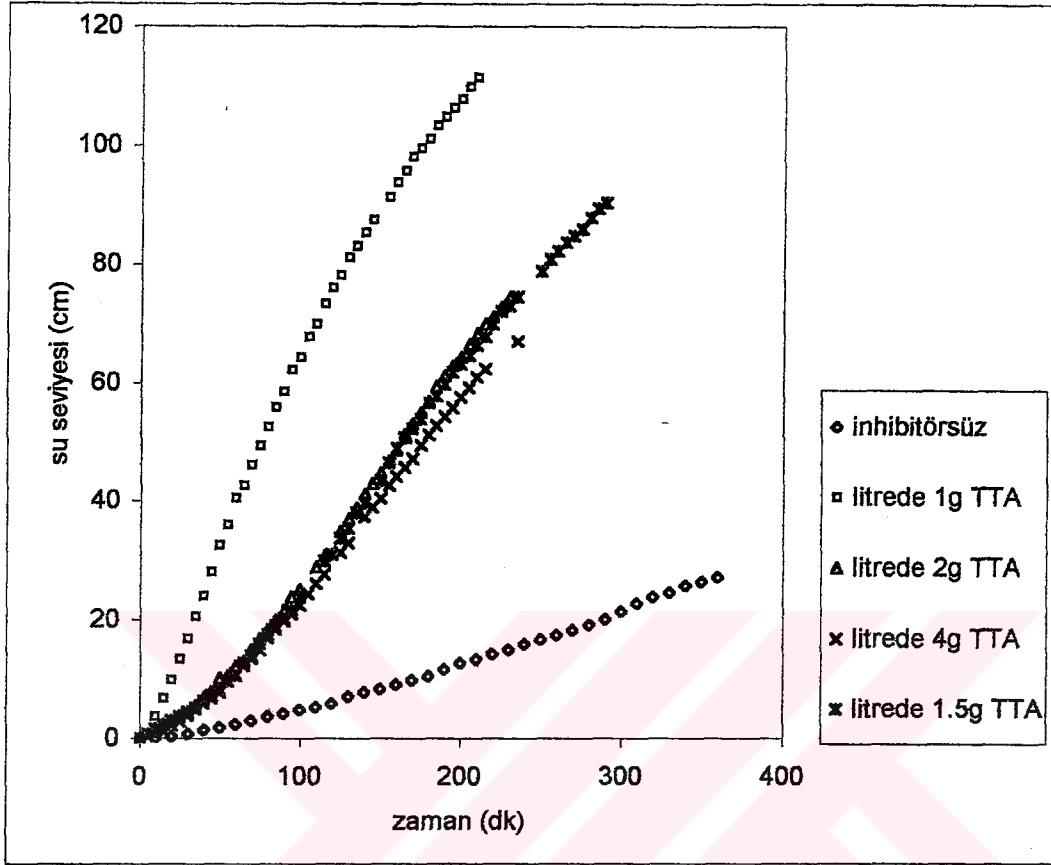
3.2.6. Deney Sonuçları:

3.2.6.1. Gaz Miktarı Ölçümü İle Çinkonun Korozyonunun İncelenmesi Deneyinin Değerlendirilmesi:

Tolutriazol ve Benzitriazol İnhibitörleri İçin;

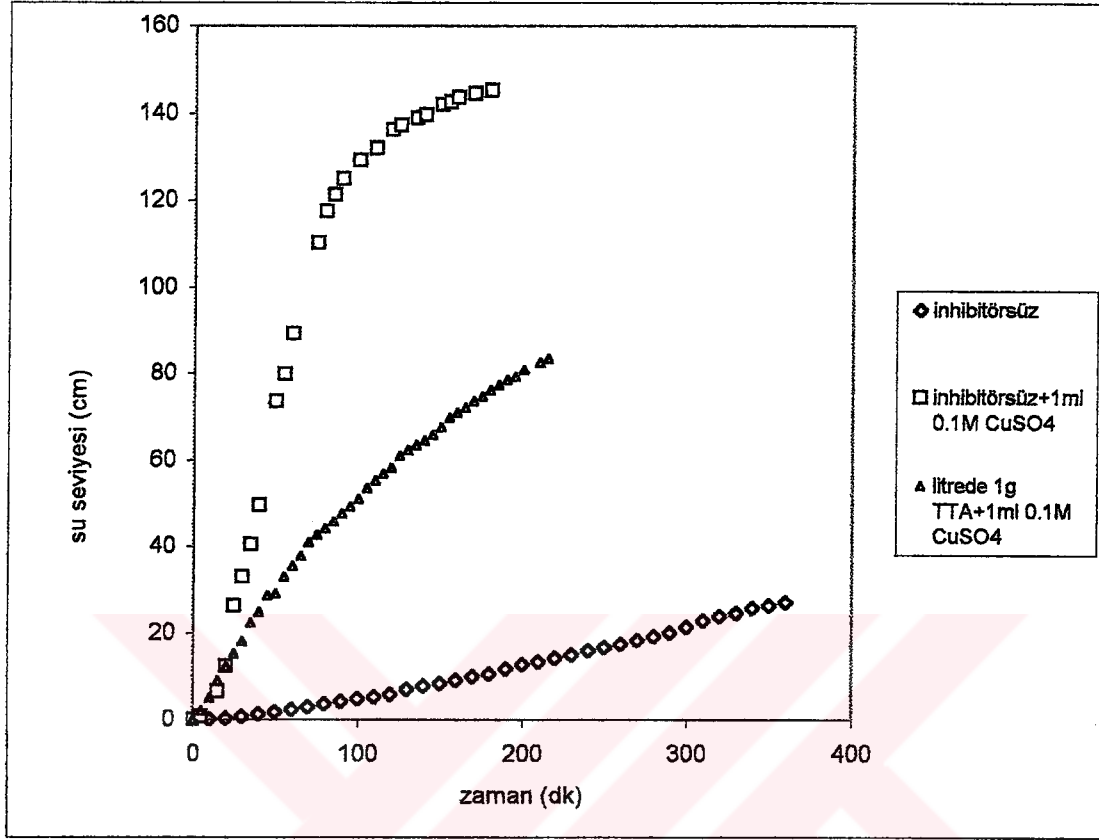
Denenen inhibitörler, açık formülleri ve özellikleri bölüm 3.1.2.'de verilmiştir. TTA ve BTA bakır elementinin ve pirinç alaşımının korozyonunda etkili bir inhibitör olduğu çeşitli çalışmalarda literatür özeti bölümünde belirtilmiştir.

Aynı inhibitörlerin çinko elementi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneyler $0,1\text{ M HCl} + \%3\text{ NaCl}$ ortamında TTA ve BTA'nın çinkonun hidrojen gazı çıkararak uğradığı korozyonu dahada arttırdığını göstermiştir. (şekil 3.6)



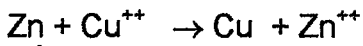
Şekil 3.6. % 99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde inhibitörsüz ve TTA'lı ortam zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

Şekil 3.6'dan litrede 1g TTA eklemenin Zn korozyon hızını arttırdığını daha fazlasının ilavesinin biraz azalttığı görülüyor. TTA'nın bu etkisi Zn ile TTA arasında önce çözünür daha sonra TTA aşırısında az çözünen bir tuzun oluşumuna bağlanabilir.

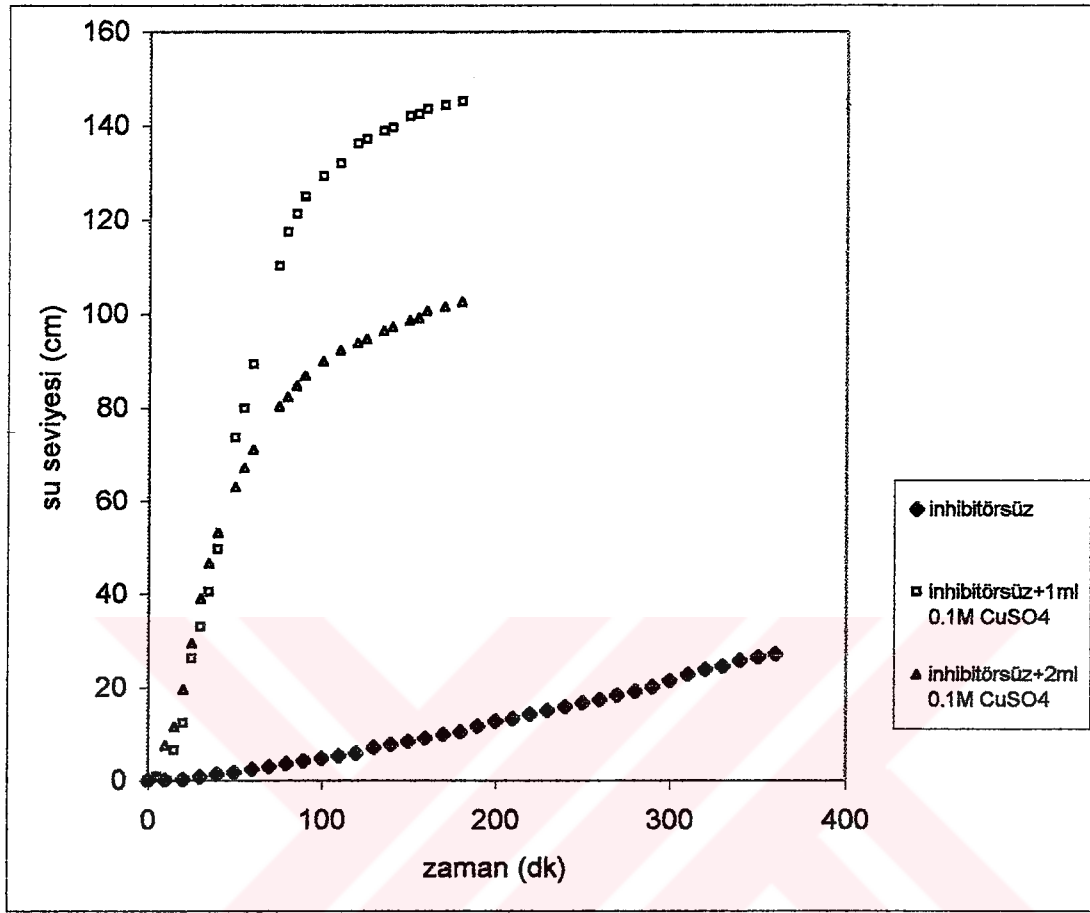


Şekil 3.7. % 99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve TTA'lı ortama CuSO₄ ilavesinde elde edilen zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

Inhibitörsüz ortam ile inhibitörsüz ortama 30 ml için 0,1 m CuSO₄' dan 1 ml eklenmesi durumunda çinkonun korozyonunun arttığı gözlenmiştir. Bunun sebebi çinko yüzeyinin bakırla örtülmesidir.

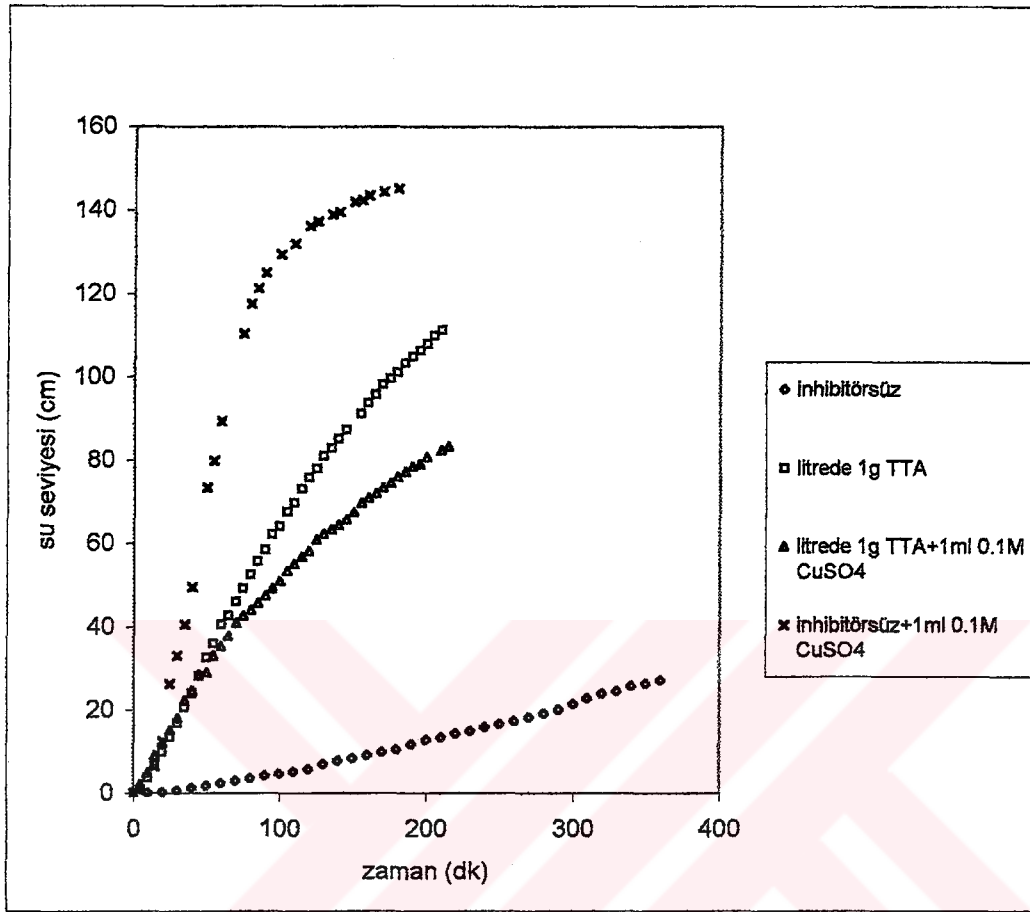


(η) aşırı gerilim tablosundan bakıldığında Cu üzerinde hidrojen aşırı geriliminin küçük olduğu görülür. Hidrojen gazı çıkışı biriken Cu üzerinden olur. Çinkonun çözünme hızı artar.



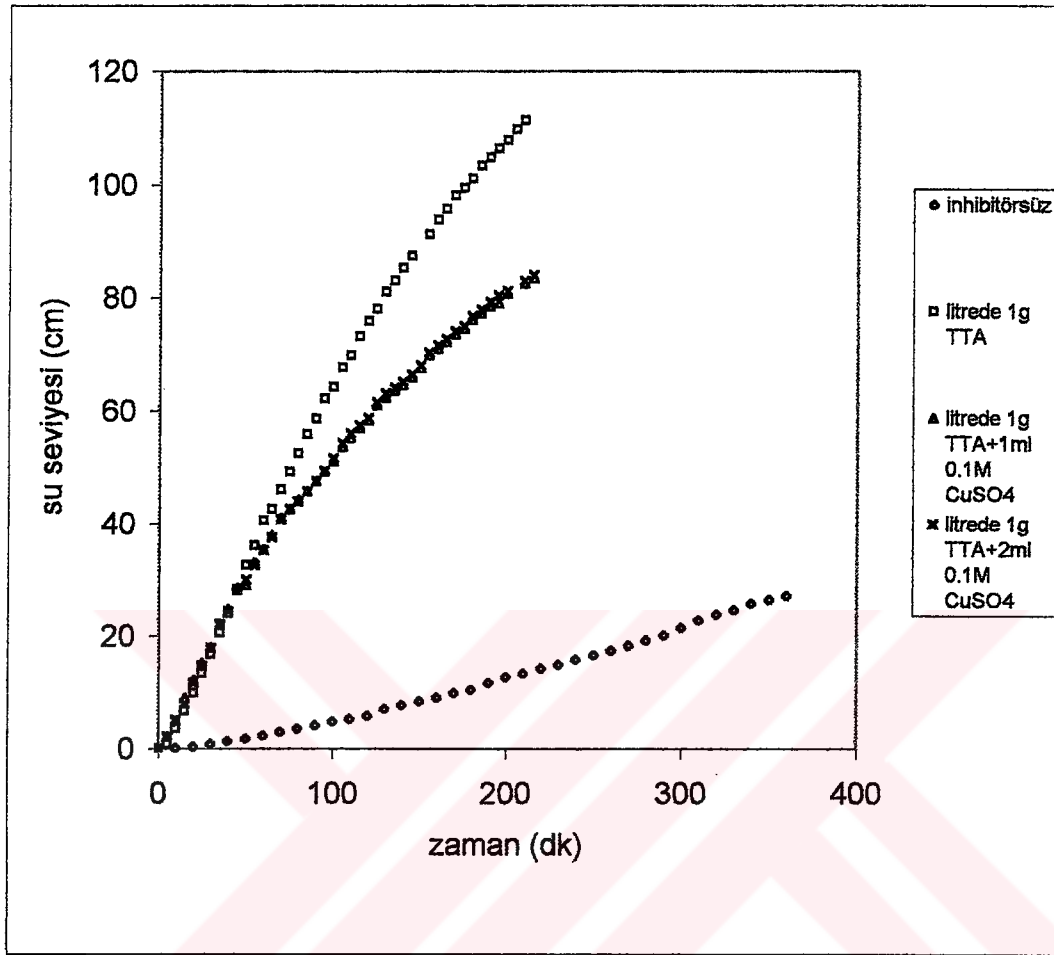
Şekil 3.8. % 99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + %3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve CuSO_4 ilavesinde elde edilen zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

Şekil 3.8. ortama Cu^{++} iyonları etkisini göstermektedir. Cu^{++} konsantrasyonu artırılınca yüzeyin bakırla kaplı kesri artar çözünen Zn yerleri azaldığından korozyon hızı düşüyor gibi gözlenir.



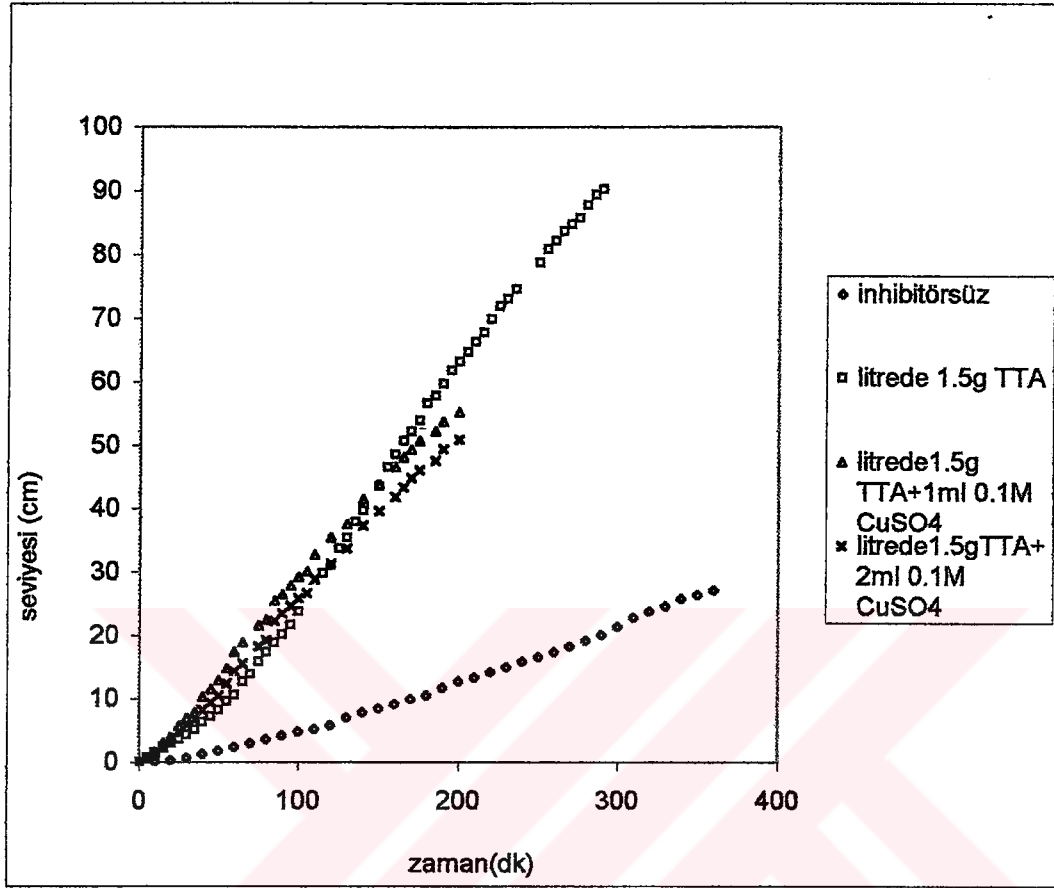
Şekil 3.9. % 99,99 sağlıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve TTA'lü ortama CuSO₄ ilavesi ile zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

Şekil 3.9.' da TTA ile birlikte Cu ⁺⁺ eklemenin çinko korozyonuna etkisi gösterilmiştir. TTA bakır için iyi bir inhibitör olduğundan Cu ⁺⁺ ve TTA birlikte çinkonun korozyon hızında bir miktar azalmaya neden olmuştur.



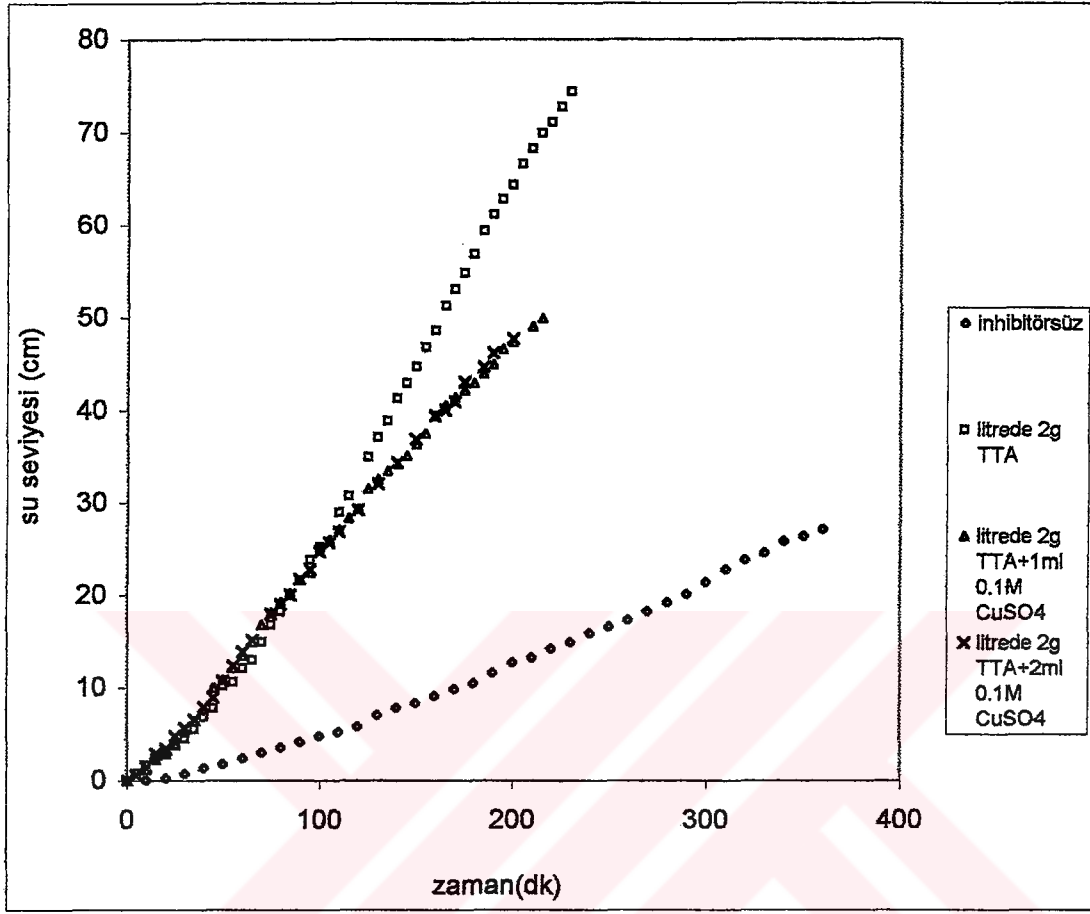
Şekil 3.10. % 99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve TTA'lı ortamında CuSO_4 ilavesinde elde edilen zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

Şekil 3.10 'dan ortamda 1g TTA/L varken bakır miktarının iki katına çıkışının bir etkisinin olmadığı görülüyor. Bunun nedeni çinko granüllerin üzeri yeterince bakır ile kaplanmış Cu^{++} eklenmesi kaplanan yüzeyi değiştirmemiştir. Ortama TTA ile Cu^{++} iyonlarının beraber eklenmesi korozyon hızını düşürmüştür. Çünkü TTA bakır metali için inhibitördür.



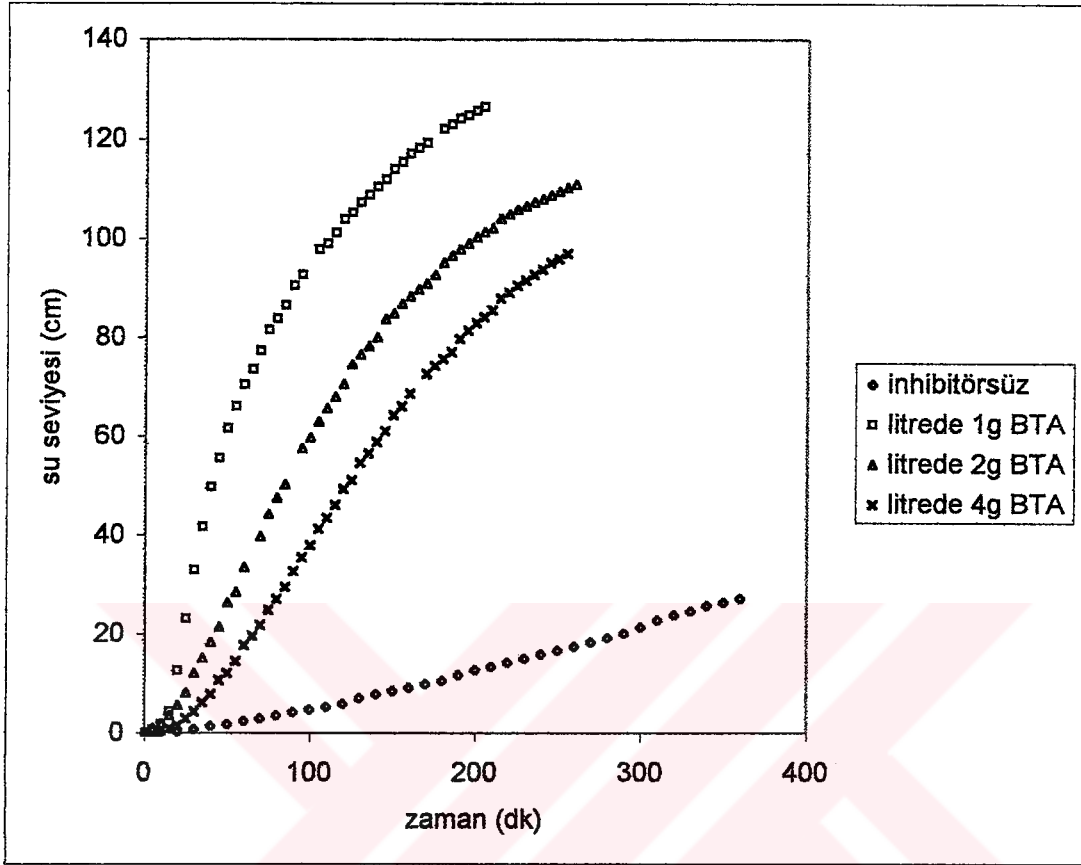
Şekil 3.11. % 99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde inhibitörsüz ve TTA'lı ortamında CuSO_4 ilavesinde elde edilen zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

Şekil 3.11.' de TTA konsantrasyonu sabitken Cu^{++} konsantrasyonu artırılmış, Cu^{++} artışının korozyon hızını azaltmakta fazla etkisi olmamıştır.



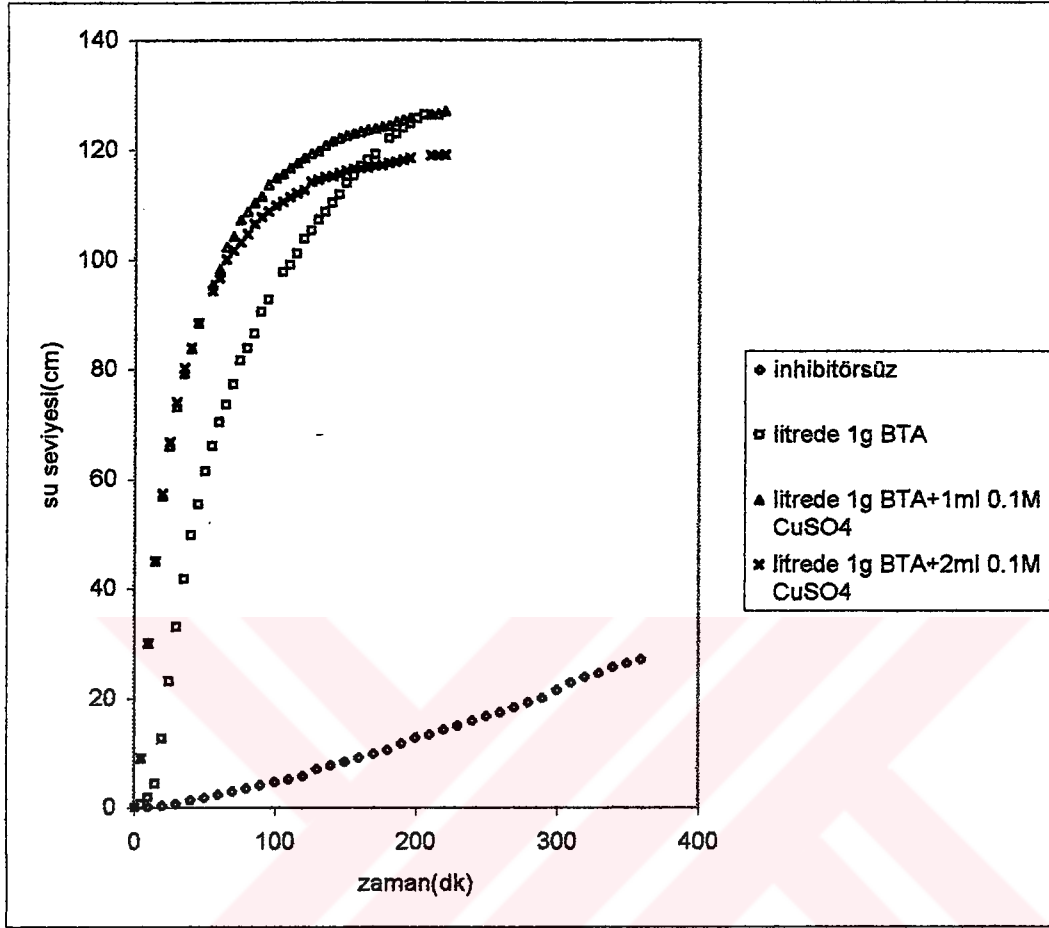
Şekil 3.12. % 99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve TTA'lü ortamında CuSO_4 ilavesinde elde edilen zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

Şekil 3.12.' de ortama TTA eklenmesi korozyon hızını arttırmakta aynı miktar inhibitöre eklenen Cu^{++} konsantrasyonu iki katına çıkartıldığı halde korozyon hızı değişmemiştir. Çünkü çinko granüllerin yüzeyi tamamen bakırla kaplanmıştır.



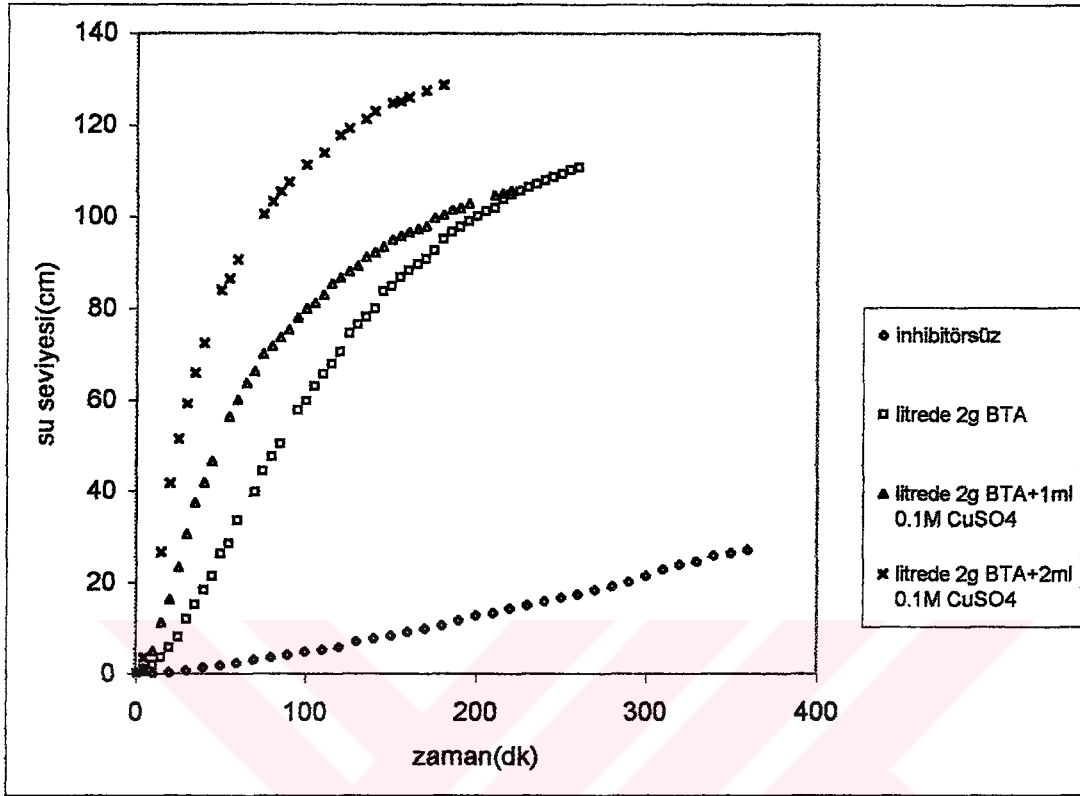
Şekil 3.13. % 99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + %3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve BTA'lı ortamda elde edilen zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

Düşük konsantrasyonlarda BTA eklemek çinkonun korozyon hızını arttırmakta. BTA'ün aşırısı konulduğunda TTA'de olduğu gibi bu artışta bir miktar düşüş gözlenmektedir. Nedeni olarak ; çözünen Zn^{++} ile inhibitörlerin kompleks oluşturarak reaksiyon hızını arttırdığı, inhibitörün aşırısında kompleks ürünün adsorpsiyonu veya çözünmeyen tuz oluşumu ile yüzeyi kısmen örterek hidrojen gazı çıkış hızını yavaşlattığı şeklinde bir açıklama yapılabilir.



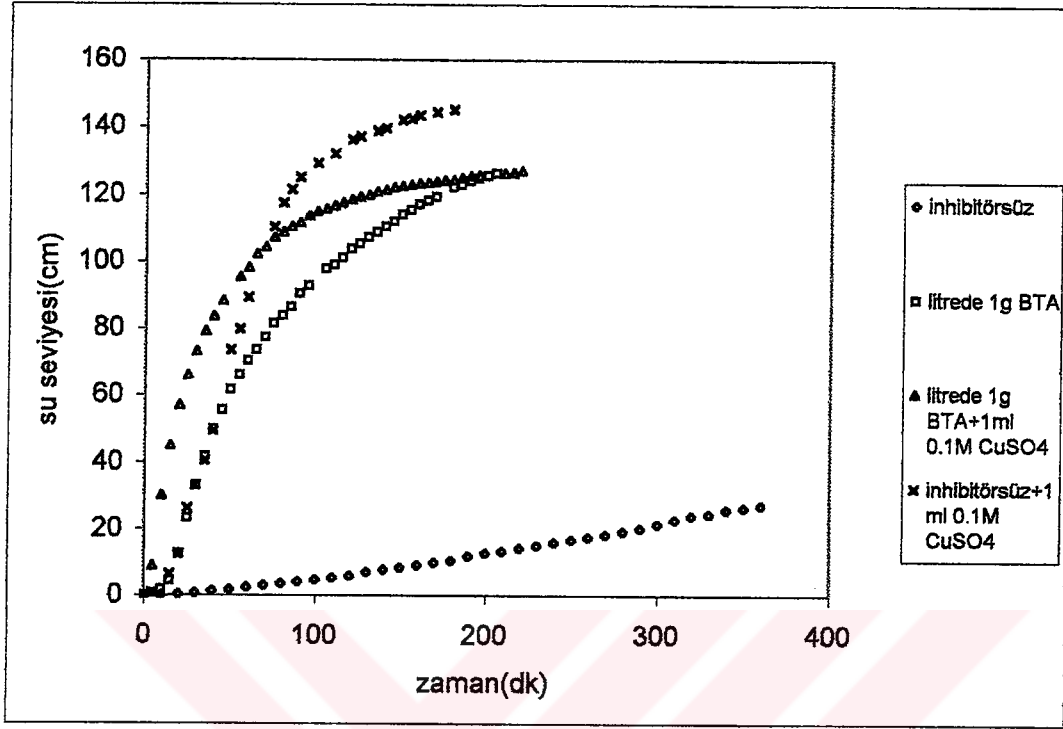
Şekil 3.14. % 99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + %3 NaCl çözeltisinde inhibitörsüz ve BTA'lı ortama CuSO_4 eklenmesinde elde edilen zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

Inhibitörsüz ortama göre BTA eklemek çinkonun korozyonunu arttırmıştır. BTA inhibitörü ile birlikte ortama Cu^{++} iyonları eklemek çinkonun korozyon hızını daha da arttırmıştır. 200. dakikaya yakın zaman diliminde bu artışın kısmen düştüğü gözlenmiştir. Buradan Cu^{++} ile birlikte BTA'nın çinko korozyonunu dahada arttırdığı gözlenmiştir. Bunun nedeni BTA'nın Cu^{++} ile kompleks yaparak Şekil 3.13 de gözlenen olumlu etkisini azaltmasından kaynaklanır.



Şekil 3.15. % 99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + %3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve BTA'lı ortama CuSO_4 eklenmesinde zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

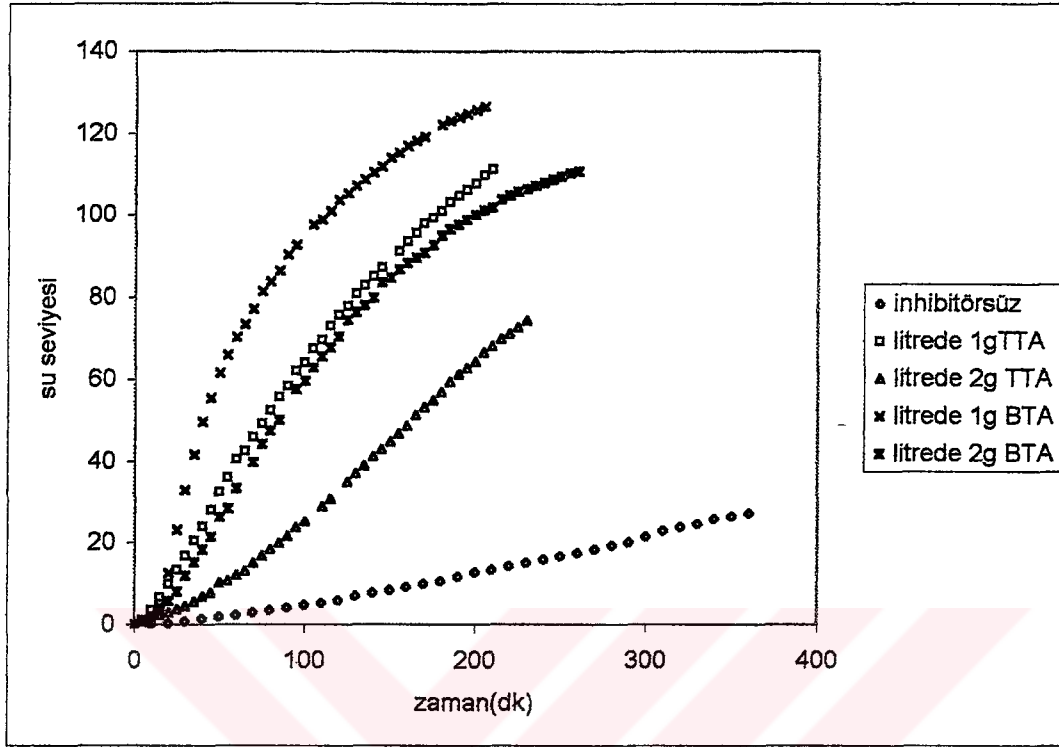
Ortama BTA fazlasını eklemek korozyon hızını arttırmıştır. BTA ile birlikte Cu^{++} iyonları eklemek korozyon hızını daha da arttırmıştır. Bu artış hızı 200. üçü dakika civarında kısmen düşmüştür.



Şekil 3.16. % 99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + %3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve BTA'lı ortamına CuSO₄ eklenmesinde elde edilen zamana karşılık hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

Inhibitörsüz ortama Cu⁺⁺ iyonları eklemek galvanik eşleme nedeniyle çinkonun korozyon hızını arttırmaktadır. BTA eklemek yine korozyon hızını arttırmıştır. İnhibitörle birlikte Cu⁺⁺ eklemek sadece inhibitöre göre korozyon hızını daha da arttırmıştır. Bu artış hızında 200. dakikaya yakın zaman diliminde düşüş gözlenmiştir.

Walker 1976 Benzotriazolün ve tolutriazolün bakır üzerindeki inhibisyon etkisini çalışmış ve hem benzotriazolün hem de tolutriazolün bakır için iyi birer inhibitör olduğunu belirtmiştir.



Şekil 3.17. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve inhibitörlü (TTA, BTA) ortamda elde edilen zamana karşılık hidrojen çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

BTA ve TTA çinkonun korozyon hızını artırırılar ancak aynı konsantrasyondaki BTA, TTA'den daha çok korozyon hızını artırır. BTA ve TTA konsantrasyonları artırıldığında bu korozyon hızındaki artışta düşüş gözlenir. Bu ancak kompleks oluşumuyla çözme ve tuz oluşumuyla çökme olduğu şeklinde açıklanabilir. Yani TTA ve BTA önce çinkoyu kompleks oluşturarak çözerler, aşırısı eklendiğinde ise yüzeyi örtebilecek tuz oluşur ve çıplak çinko üzerinde bu tuz çökerek yüzeyi kapatır ve metalin korozyonunu engeller.

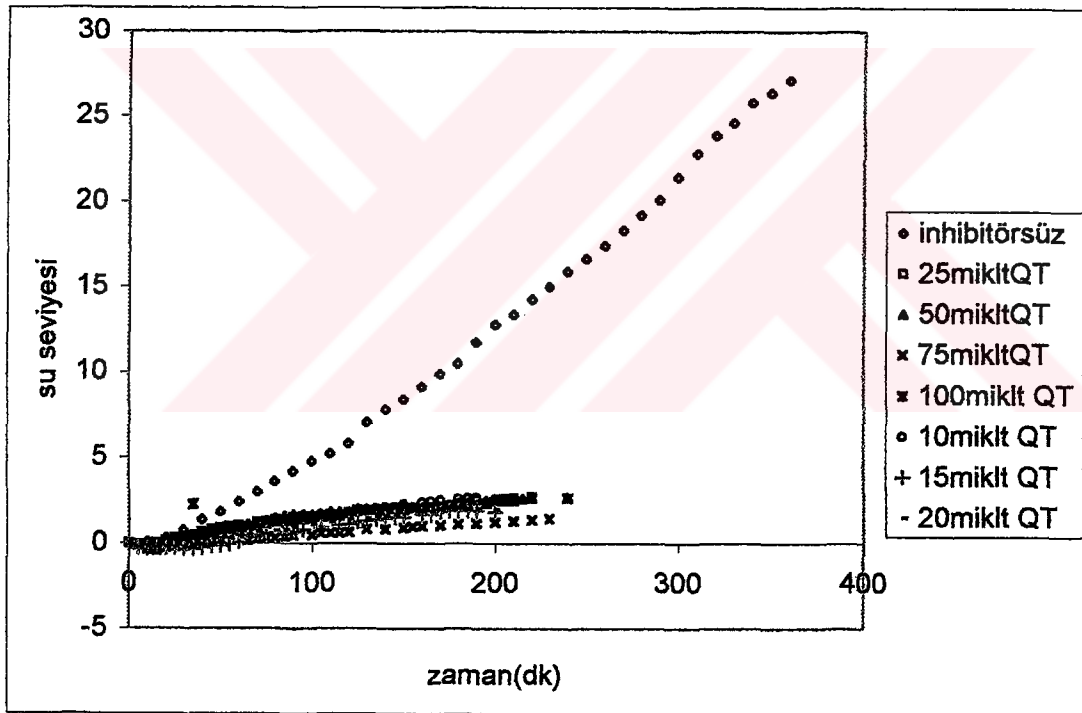
Sonuç olarak BTA ve TTA 0,1 M HCl + % 3 NaCl ortamında % 99,99 saflıktaki çinko metali korozyonunda etkili bir inhibitör değildir. Hatta çinkonun korozyonunu arttırmaktadır. Ancak çok yüksek konsantrasyonlarda tuz oluşturarak korozyon hızı artışını bir miktar düşürmektedir.

Walker (1976)'e göre TTA ve BTA bakır metali için iyi bir inhibitördür. Ayrıca TTA ve BTA pirinç alaşımı içinde iyi bir inhibitördür. Ancak TTA ve BTA'nın çinko metali için iyi bir inhibitör olmadığını bu çalışmada gördük.

Bu durumda TTA ve BTA pirinç ve bakır ile sulu ortamda korozyona karşı koruyan bir inhibitör olarak kullanılabilir. Ancak bu inhibitörler varlığında pirinç ve bakırı çinkoya eşleyerek kullanamayız. Aynı şekilde bu inhibitörlerle korunan bakırı pirince eşleyerek kullanamayız.

Kuartamin T, Kuartamin THL ve Kuartamin D 86 Pl;

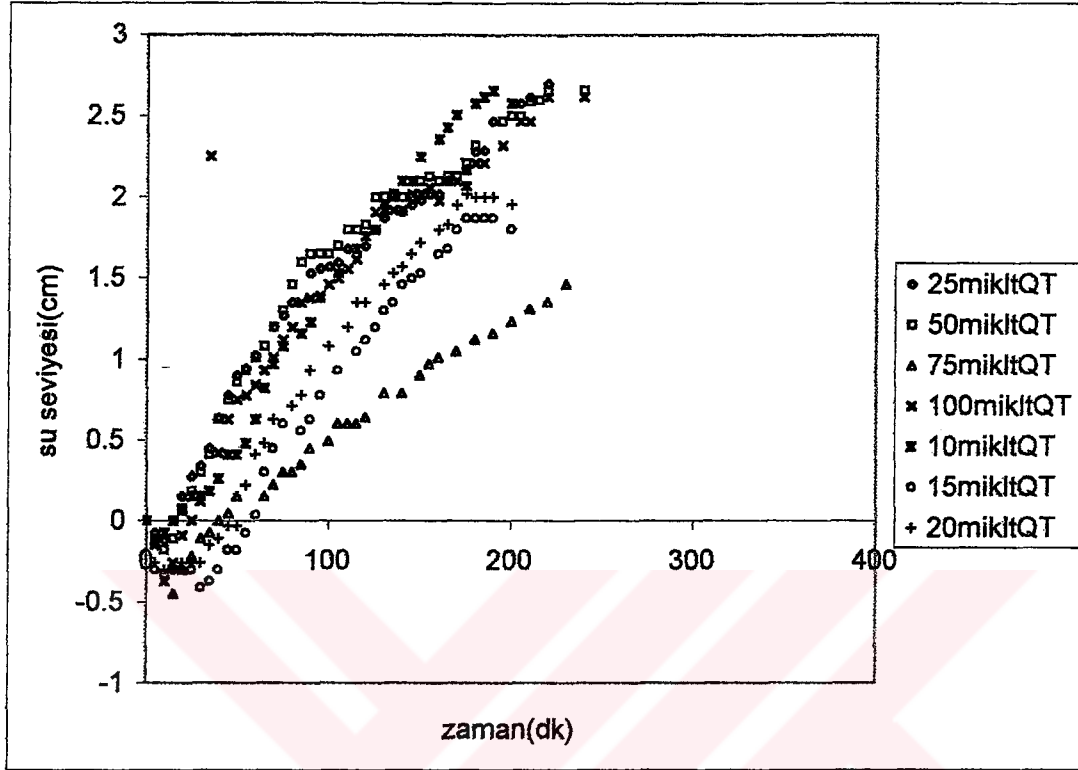
Kuartamin T;



Şekil 3.18. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve çeşitli konsantrasyonlarda kuartamin T ortamında elde edilen zamana karşılık oksijen gazı kullanımı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

Kuartamin T (0,1 M HCl + % 3 NaCl ortamında inhibitörsüz ortama göre çinko metalini iyi koruduğu şekil 3.18 den açıkça görülmektedir.

Bu eğrilerin 50 dakikalık bölümü şekil 3.19 da daha hassas gösterilmiştir.



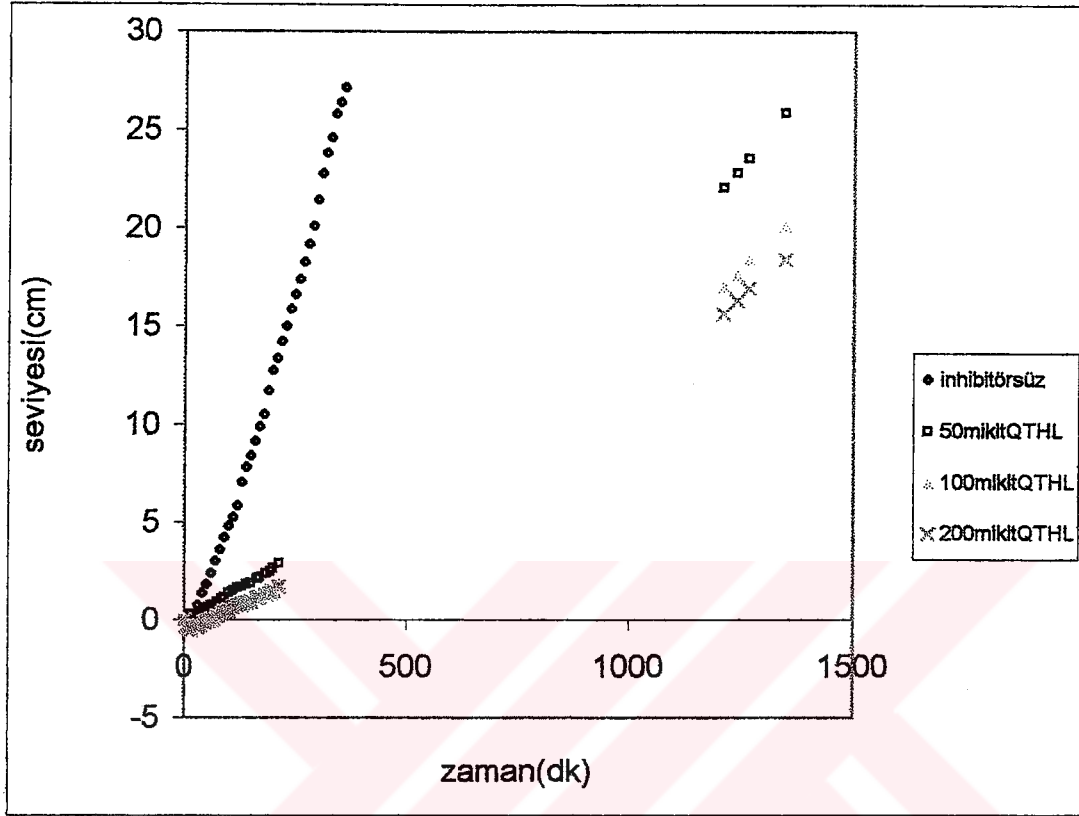
Şekil 3.19. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde çeşitli konsantrasyonlarda kuartamin T ortamında elde edilen zamana karşılık oksijen gazı kullanımı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

Şekil 3.19.' da çeşitli konsantrasyonlarda kuartamin T'nin eklenmesiyle çinko korozyonunun önce oksijen harcanması ile gerçekleştiği daha sonra hidrojen çıkışıyla devam ettiği görülmektedir. Bu eğrileri bir doğru sayarak 200. dakikalık kısmı için eğimleri hesaplanmıştır.

Inhibitörsüz ortamda çinkonun korozyonuna ait eğrilerin eğimine R_0 dersek belli konsantrasyonda konsantrasyonda inhibitör kullanılması ile çinkonun korozyonuna bağlı eğrinin eğimine R dersek inhibitör etkinliği eşitliğini buna bağlı olarak

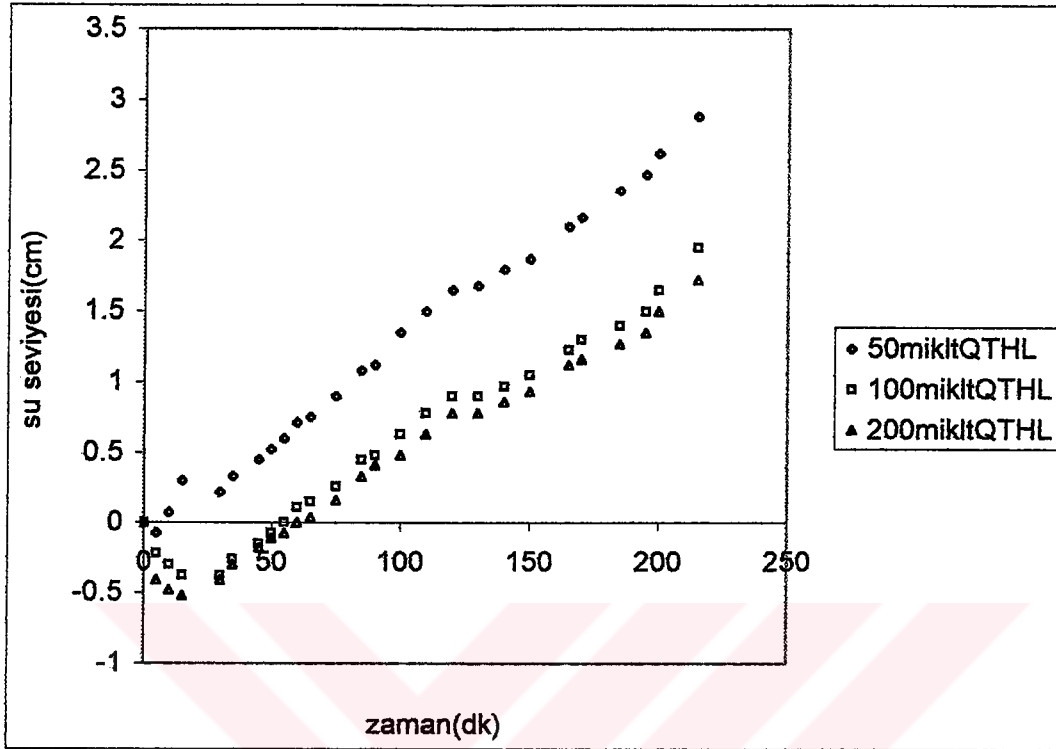
Inhibitör etkinliği(η): $\frac{R_0 - R}{R_0} \cdot 100$ şeklinde hesaplanabilir.

Bu yolla hesaplanan etkinlikler çizelgelerle verilmiştir.



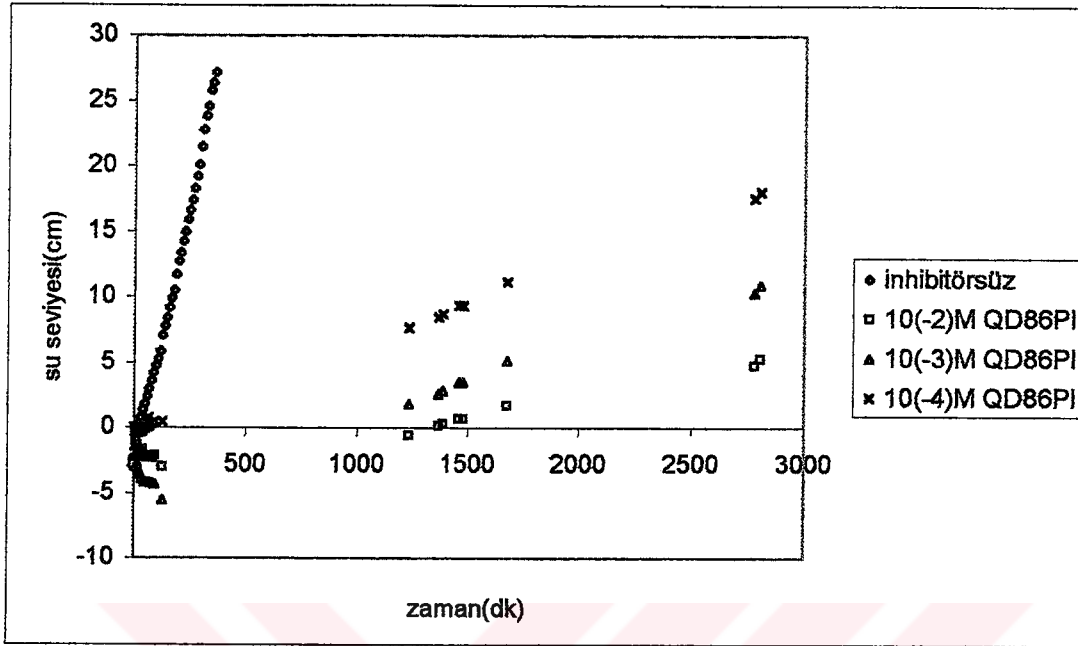
Şekil 3.20-a. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve çeşitli konsantrasyonlarda kuartamin THL ortamında elde edilen zamana karşılık oksijen gazı kullanımı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

Şekil 3.20-a da THL inhibitörü ile elde edilen veriler grafik halinde gösterilmiştir. Inhibitörsüz ortama göre çeşitli konsantrasyonlarda kuartamin THL eklenmesi ile çinkonun korozyonunun azaldığı şekilden de rahatça gözlenmektedir.



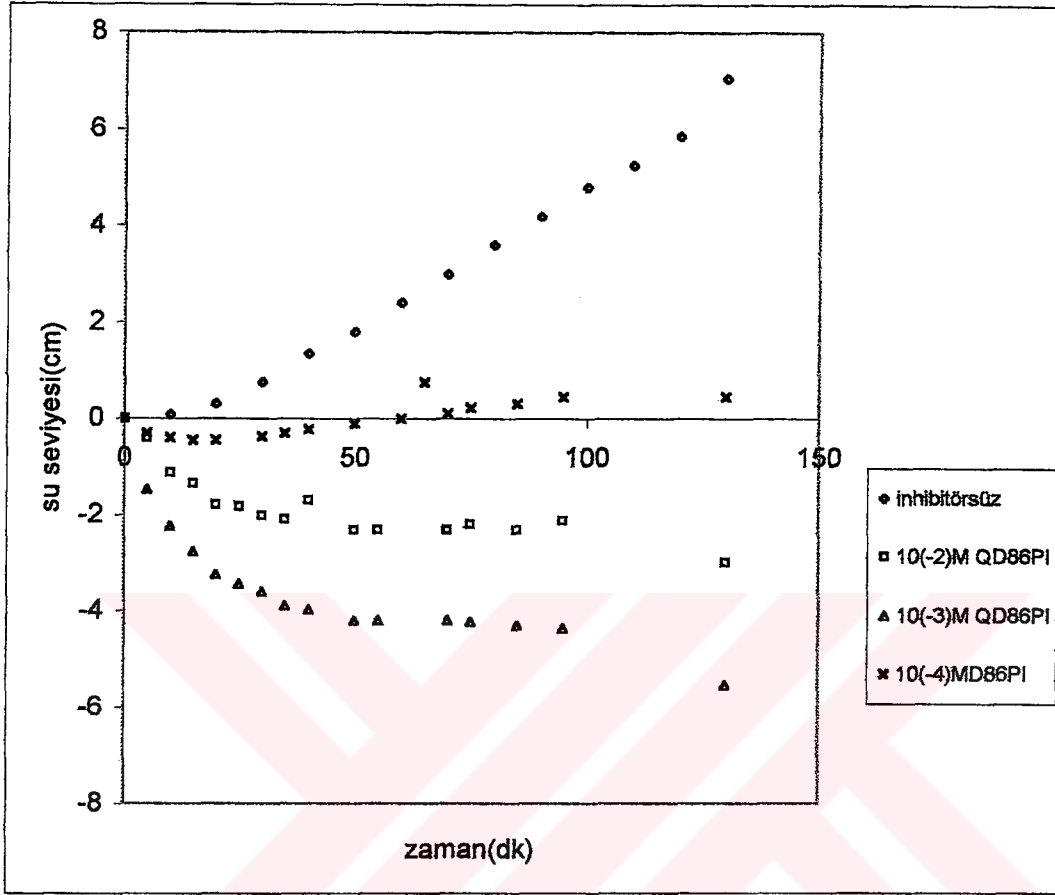
Şekil 3.20-b. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl +% 3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) çeşitli konsantrasyonlarda kuartamin THL ortamında elde edilen zamana karşılık oksijen gazı kullanımı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

Şekil 3.20-b 'de 250. dakikaya kadar olan kısım daha ayrıntılı verilmiştir. Grafikten de gözlemlendiği gibi en etkili konsantrasyon 30 ml.lik çözelti için 200 mikrolitredir. QT için hesaplanan inhibisyon etkinlikleri Q THL içinde hesaplanmıştır ve çizelgeler halinde verilmiştir.



Şekil 3.21-a. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve çeşitli konsantrasyonlarda kuartamin D 86 PI ortamında elde edilen zamana karşılık oksijen gazı kullanımı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

Kuartamin D 86 PI 1/5 hacim oranında su/alkolde çözünen bir inhibitördür. Bu şartlarda elde edilen 30 ml.lik çözeltilere çeşitli konsantrasyonlarda Q D 86 PI eklenmiştir. Şekil 3.20-a dan da görüldüğü üzere en uygun konsantrasyon 10^{-4} M'dir.

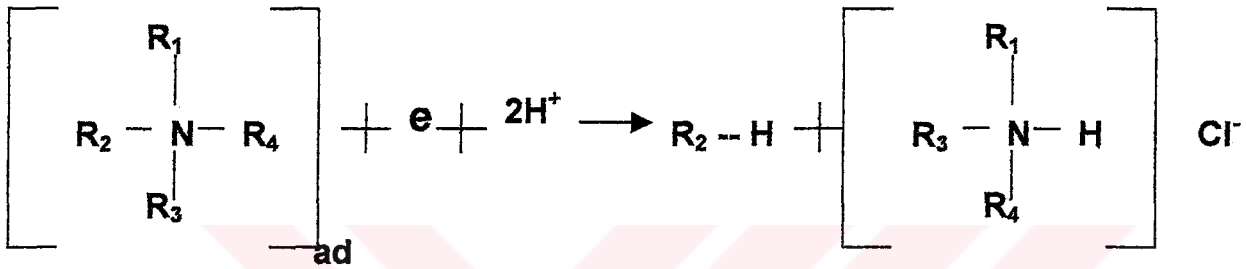


Şekil 3.21-b. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + %3 NaCl çözeltisinde (inhibitörsüz) ve çeşitli konsantrasyonlarda kuartamin D 86 PI ortamında elde edilen zamana karşılık oksijen gazı kullanımı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

Şekil 3.21-b şekil 3.21-a'nın daha kısa süreli incelenmiş halini verir. Başlangıçta her üç konsantrasyonda oldukça etkilidir. Uzun süreli deneylerde 10^{-4} M konsantrasyonun daha uygun olduğu gözlenmiştir.

Basıncın şekil 3.21-b de olduğu gibi (-) değerler alması oksijen gazını harcayan bir olayın kuartamin tuzları varlığında cereyan ettiği varsayılarak açıklanabilir.

Kuartamin tuzu katyonu ve hidrojen iyonu yarışmalı bir reaksiyonla korozyona uğrayan metalin katot yerlerine göç eder. Çinkonun katalizleme etkisi ile N-C bağı kopar.



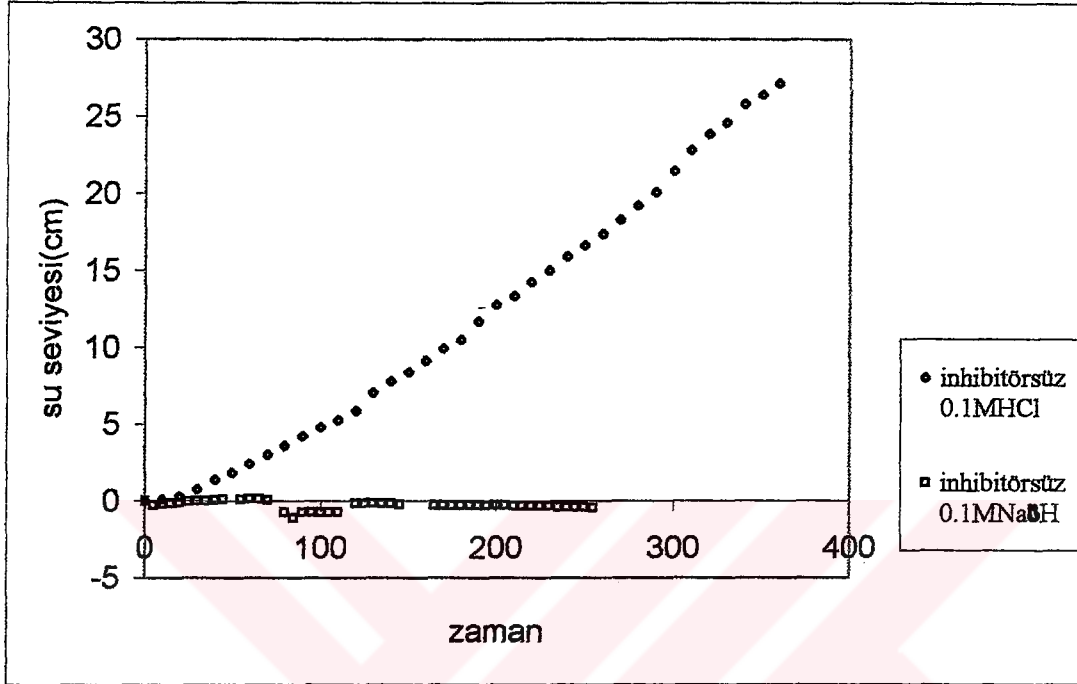
Hidrojen iyonlarının harcanması inhibitörsüz ortama göre,



Reaksiyonu daha baskın hale gelir. Bu husus daha sonra yapılacak bir deneyle aydınlatılmalıdır. Oluşan hidrofobik $R_2 - H$ ve tersiyer tuz $ZnCl_2$ ile birlikte yüzeyi örttüğünden korozyon hızı düşer.

Gerçekten bir süre sonra yeniden hidrojen çıkışı ile korozyon olmaktadır. Ama korozyon hızı inhibitörsüz ortama göre daha düşüktür.

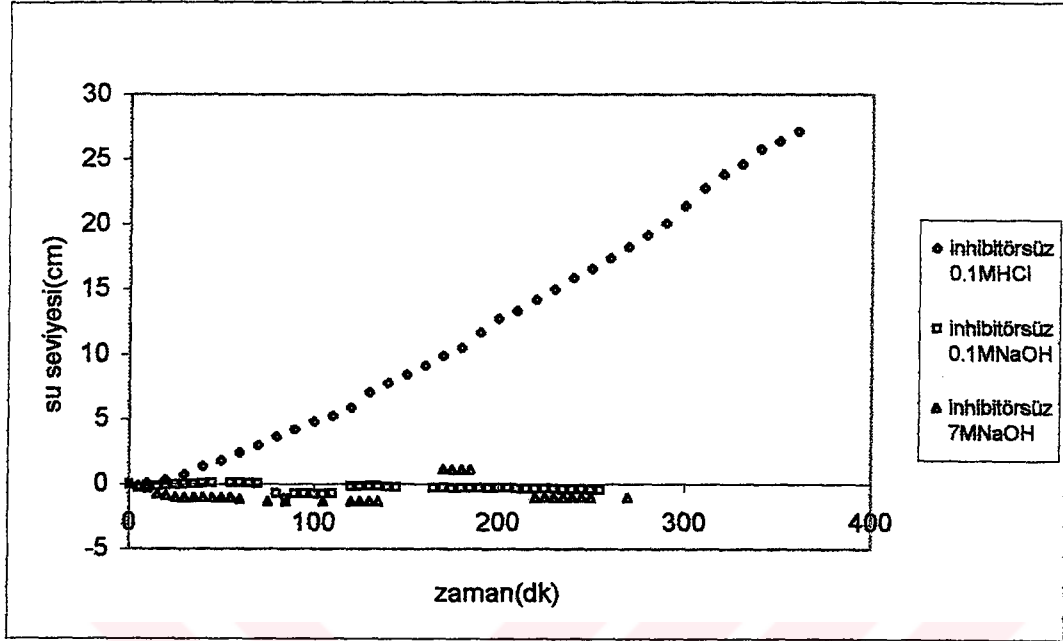
% 3 NaCl Ortamında 0.1 M HCl Ve 0.1 M NaOH İçindeki Korozyon Hızının Karşılaştırılması;



Şekil 3.22. %99,99 saflıkta çinko granüllerin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + % 3 NaCl ve 0.1M NaOH + %3 NaCl ortamlarındaki inhibitörsüz çözeltilerinin zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

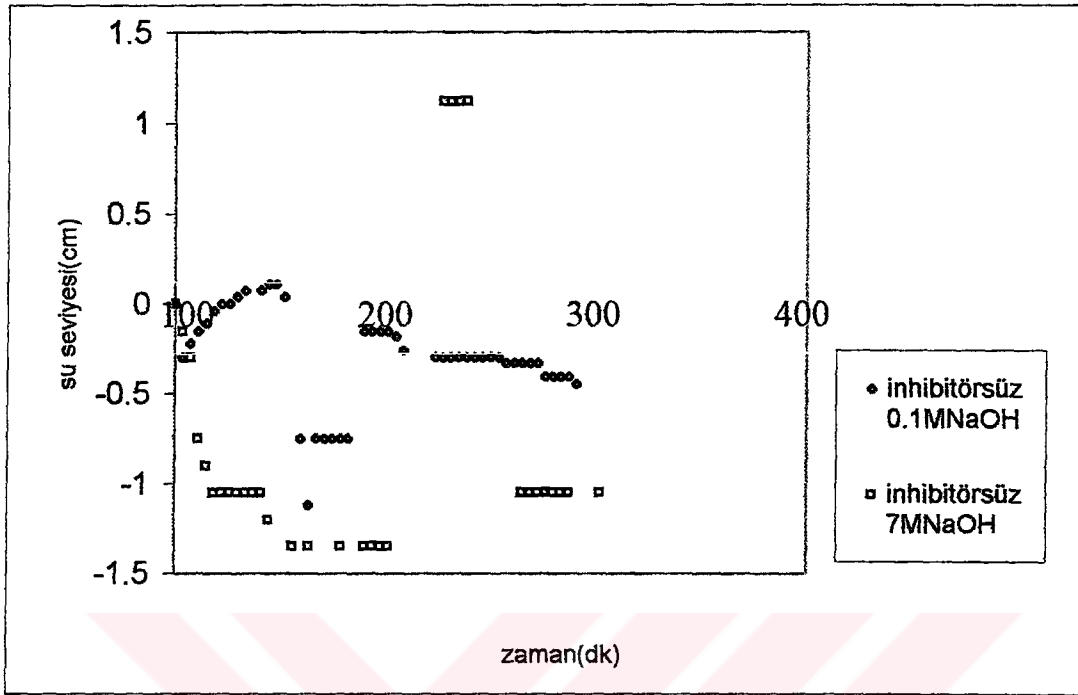
Karşılaştırılmalı eğriler şekil 3.22, 3.23-a, 3.23-b ,3.24-a ve 3.24-b de gösterilmiştir.

Inhibitörsüz % 3 NaCl bulunan oldukça korozyon şartlarında; ortamda HCl varken, NaOH varken ki duruma göre oldukça yüksek bir korozyon hızına sahiptir. Karşılaştırma yapılırsa NaOH'li ortamda neredeyse korozyona uğramıyormuş gibidir.



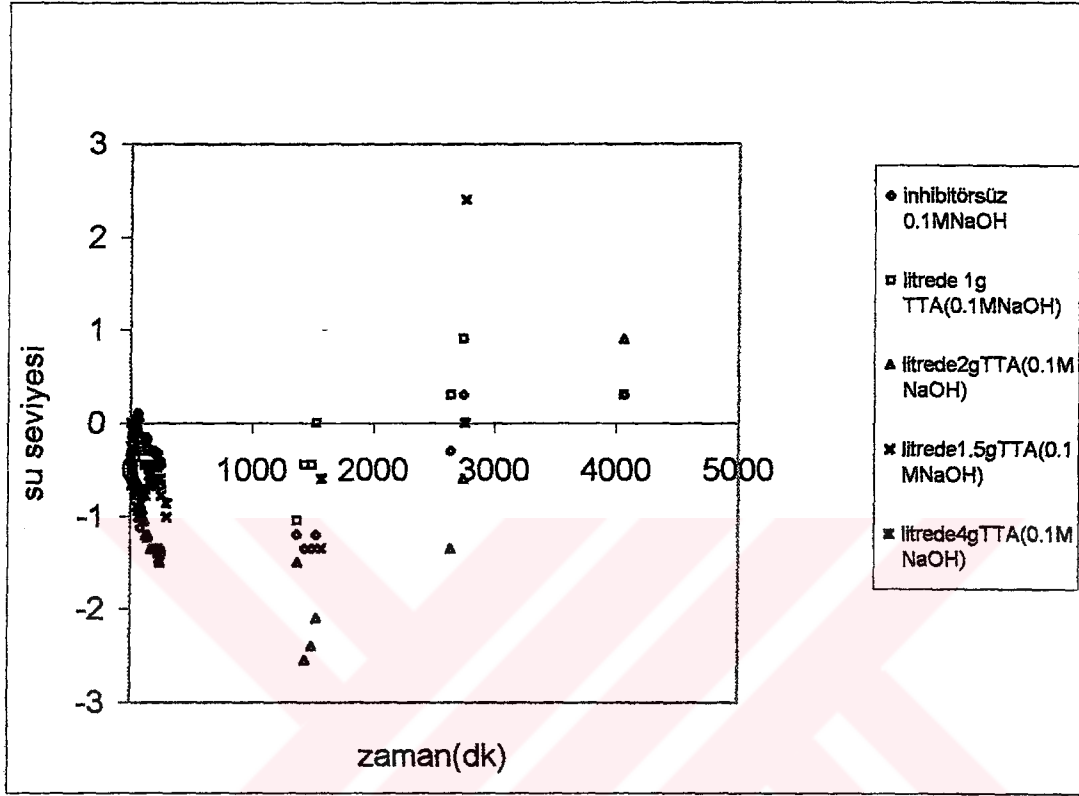
Şekil 3.23-a. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 MHCl + %3 NaCl, 0,1 MHCl + % 3NaCl ve 7M NaOH ortamlarında inhibitörsüz ortamlardaki zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

0.1 M NaOH ortamında beklenen hidrojen çıkışı ile korozyon gözlenmemiştir. NaOH'li ortamda çinko oksit filmleri kalınlaştığı için çinkonun korozyon hızı oldukça düşmüştür. Asitli ortama göre bazik ortamda korozyon hızı büyük oranda düşmüştür.



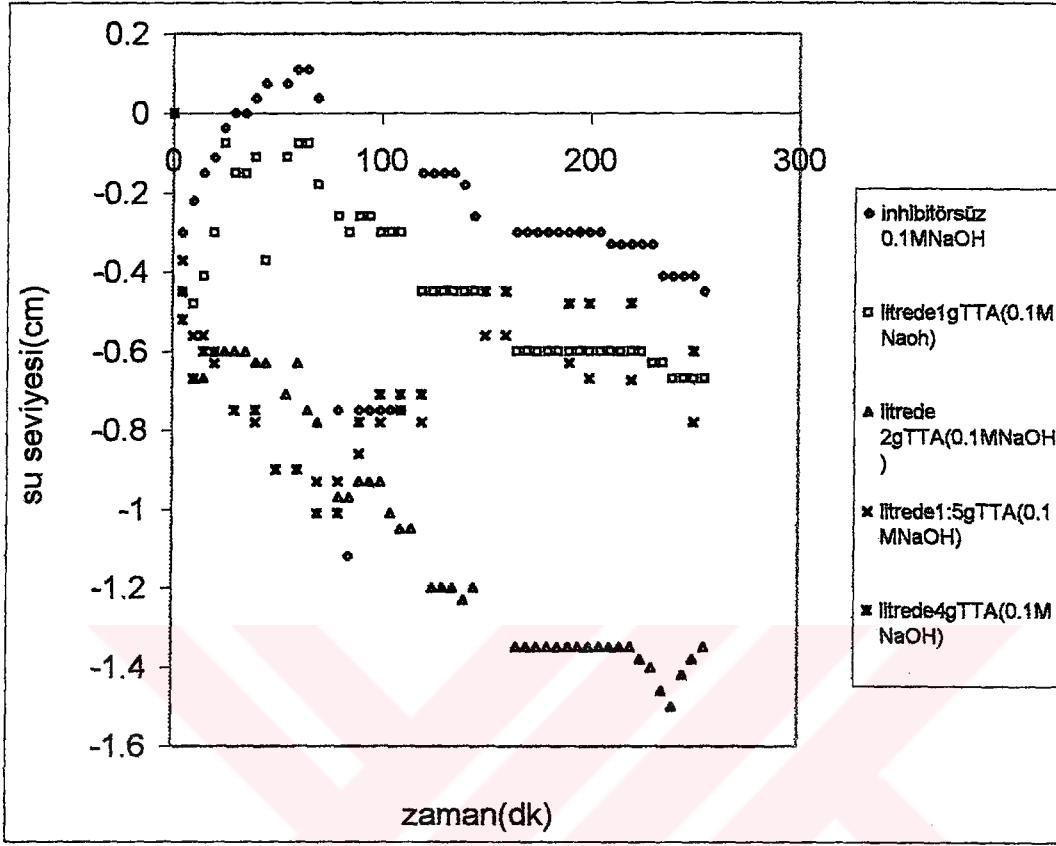
Şekil 3.23-b. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M HCl + %3 NaCl, 0,1 M HCl + % 3 NaCl ve 7M NaOH ortamlarında (inhibitörsüz) elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri. Daha hassas skala.

NaOH İçeren Ortamlardaki Çinko Korozyonuna TTA ve BTA'nın Etkisi



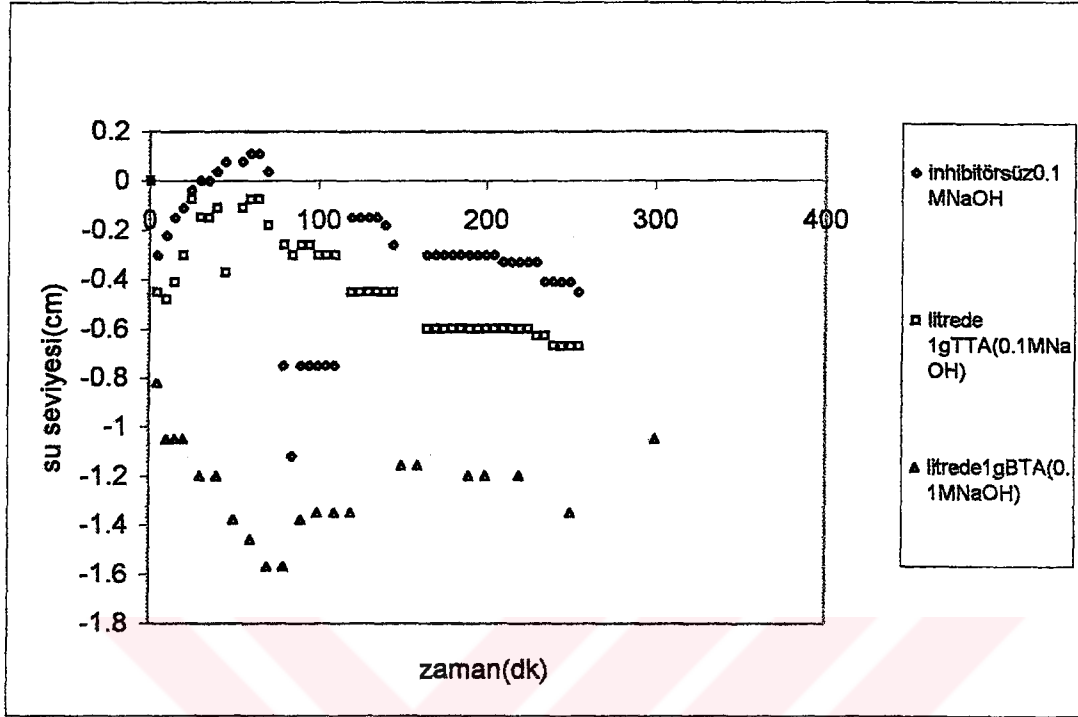
Şekil 3.24-a. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M NaOH + %3 NaCl ortamındaki (inhibitörsüz) ve çeşitli TTA konsantrasyonlarında elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

Şekil 3.24-a ve 3.24-b' de TTA'nın etkisi gösterilmiştir. Asitli ortamda olduğu gibi bazik ortamda da TTA çinkonun korozyon hızını artırır.



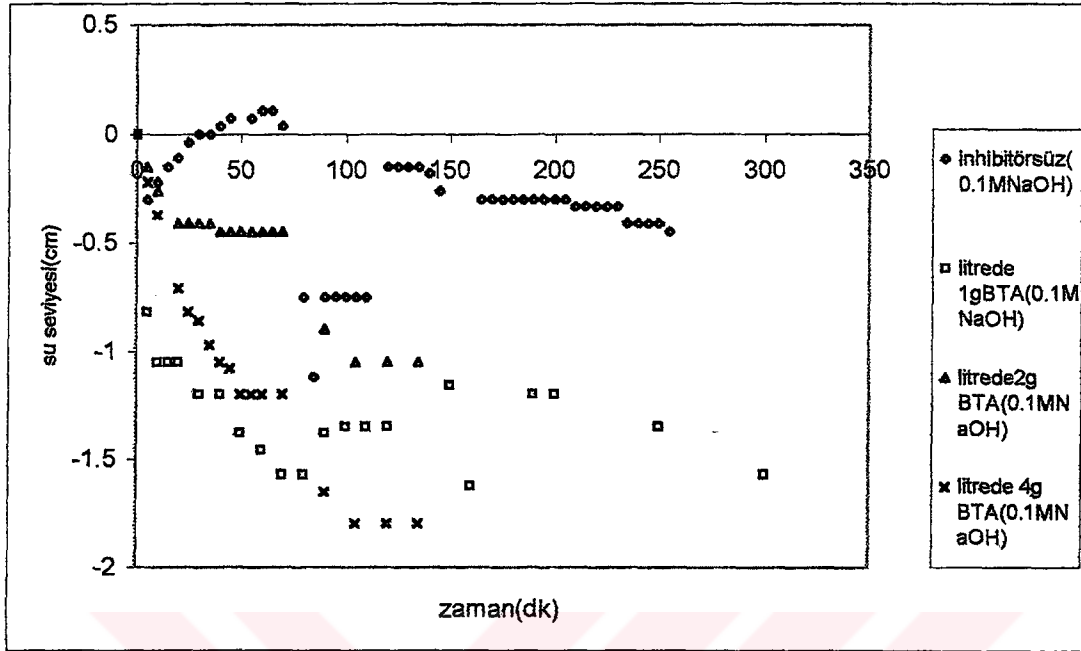
Şekil 3.24-b. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M NaOH + %3 NaCl ortamındaki (inhibitörsüz) ve çeşitli TTA konsantrasyonlarında zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

Şekil 3.24-a' da 0,1 M NaOH + %3 NaCl ortamında TTA eklenmiş çözeltide çinko uzun süre izlenmiş şekil 3.24-b'de ise kısa süreli izlenmiştir.



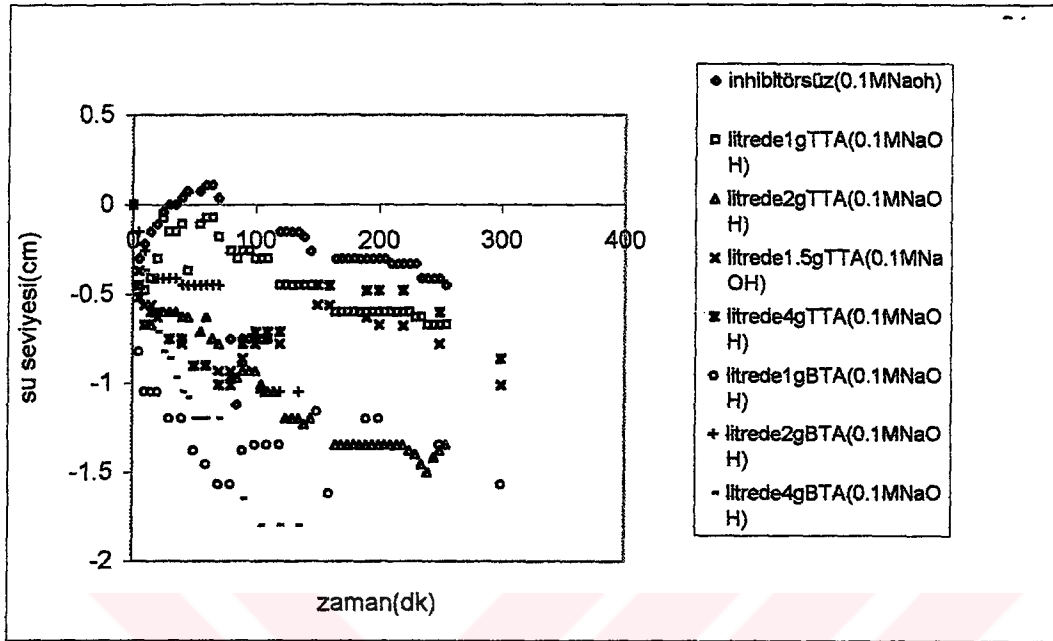
Şekil 3.25. %99,99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1 M NaOH + %3 NaCl ortamındaki (inhibitörsüz) ve aynı konsantrasyonlarda ki TTA ve BTA ortamında elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri.

Şekil 3.25'de izlendiği gibi NaOH' li ortamda aynı konsantrasyona sahip TTA ve BTA' dan BTA'nın daha çok korozyona uğrattığı gözlenmektedir.



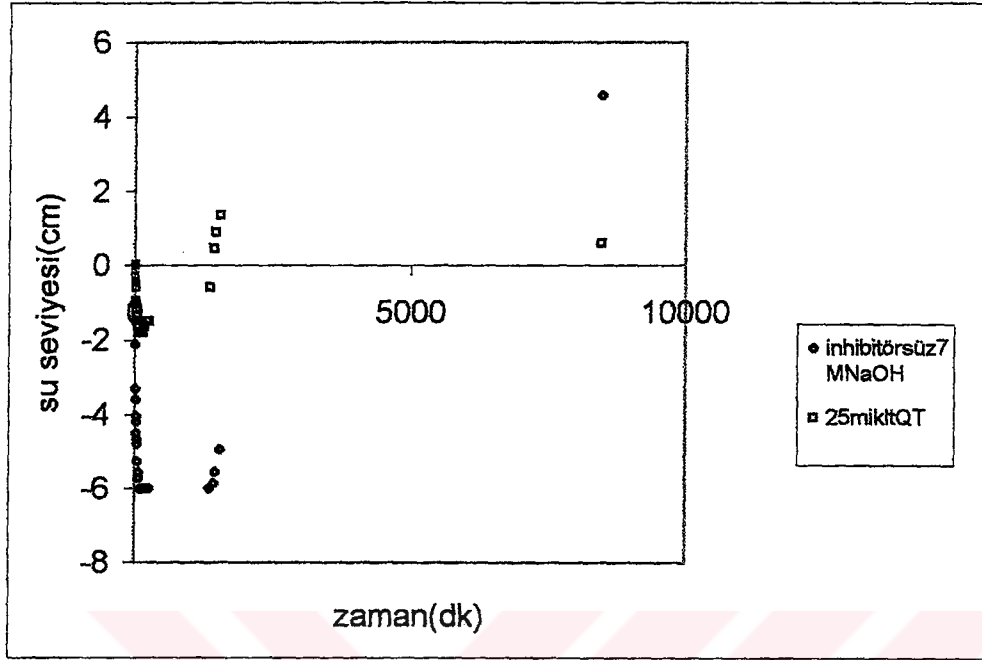
Şekil 3.26. %99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1M NaOH+%3 NaCl ortamındaki (inhibitörsüz) ve çeşitli BTA konsantrasyonlarında zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri

BTA eklenmesi ile alkali ortamda çinkonun korozyonu artmıştır. Çinko granüller ortamdan oksijen harcayarak korozyona uğramıştır BTA'ün aşırısı eklendiğinde alkali ortamda korozyon hızıda artmıştır.



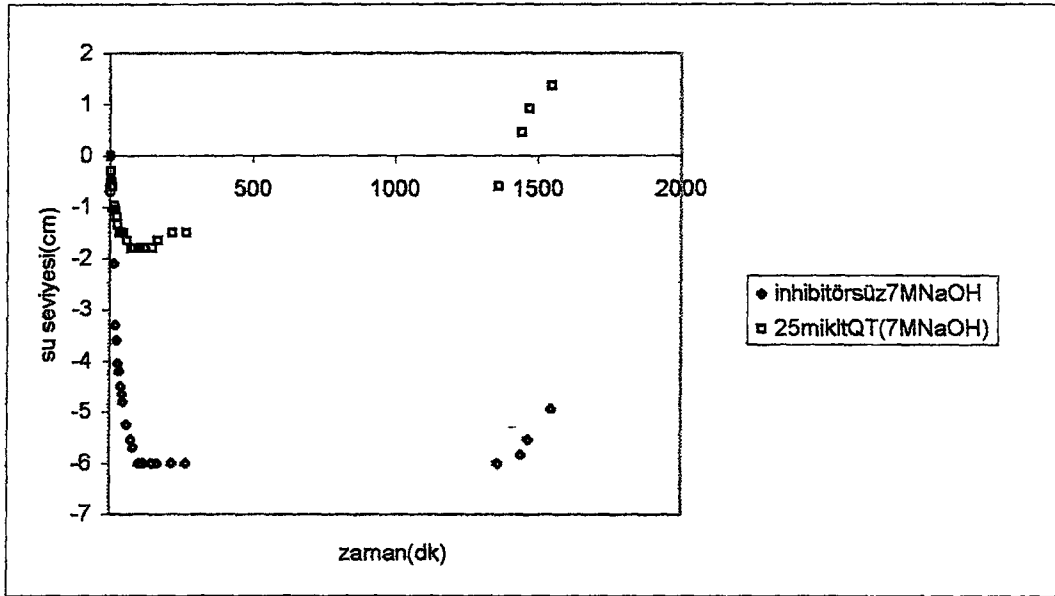
Şekil 3.27. %99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 0,1M NaOH+%3 NaCl ortamındaki inhibitörsüz ve çeşitli TTA ve BTA konsantrasyonlarında elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri

TTA ve BTA eklenmesi ile %99.99 saflıktaki çinko granüllerin korozyon hızı klor iyonları bulunan alkali ortamda artmıştır. Her iki inhibitörde korozyon hızını arttırmıştır. Eğri eğimine bağlı inhibitör etkinliği negatif bir değerdir.



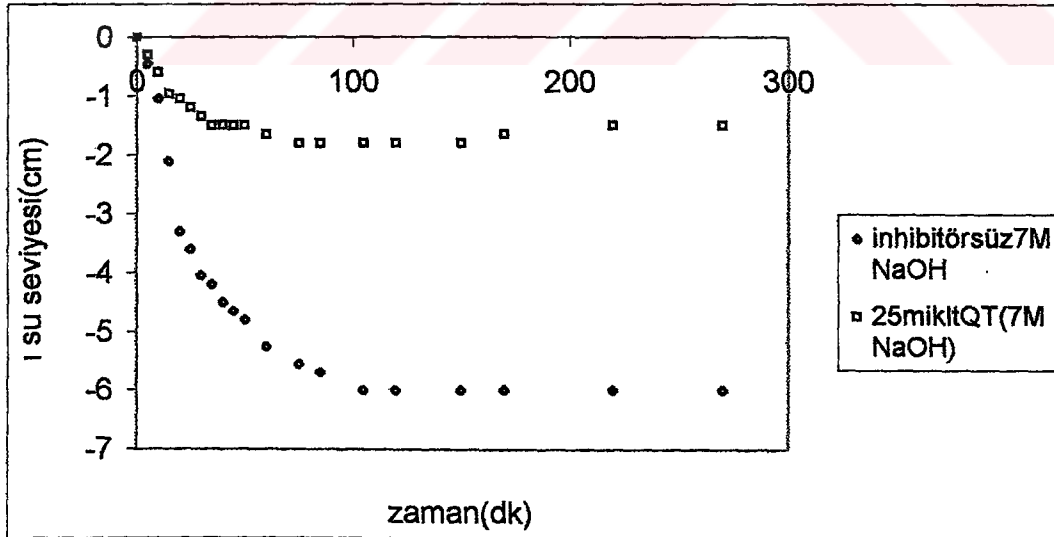
Şekil 3.28-a. %99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 7 M NaOH ortamındaki (inhibitörsüz) ve kuartamin T eklenmesi ile elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri

Kuartamin T oldukça iyi bir inhibitördür. 8485 dakika gibi uzun bir zaman takip edilmiş önce oksijen gazı kullanılarak gerçekleşen reaksiyon daha sonra hidrojen gazı çıkışı ile ilerlemektedir. Kuartamin T hem oksijen harcanan basamakta hem de hidrojen çıkışı basamağında çinkoyu korozyondan korumuştur.



Şekil 3.28-b. %99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 7 M NaOH ortamındaki (inhibitörsüz) ve kuartamin T eklenmesi ile elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri

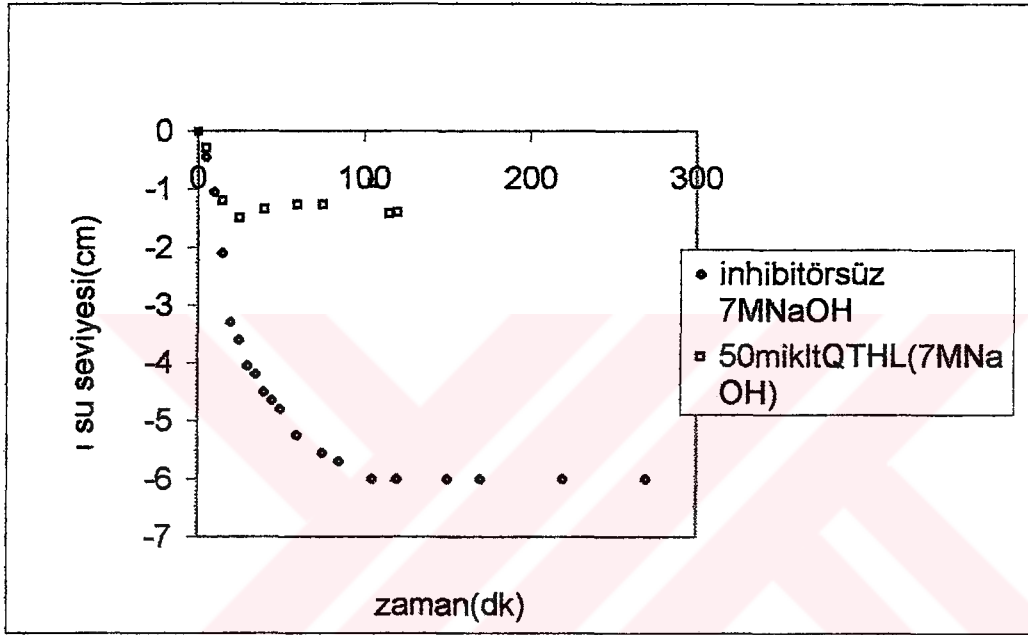
Inhibitörsüz ortamda ve kuartamin T varken çinko 1600 dakika takip edilmiş.



Şekil 3.28-c. %99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 7 M NaOH ortamındaki (inhibitörsüz) ve kuartamin T eklenmesi ile elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri

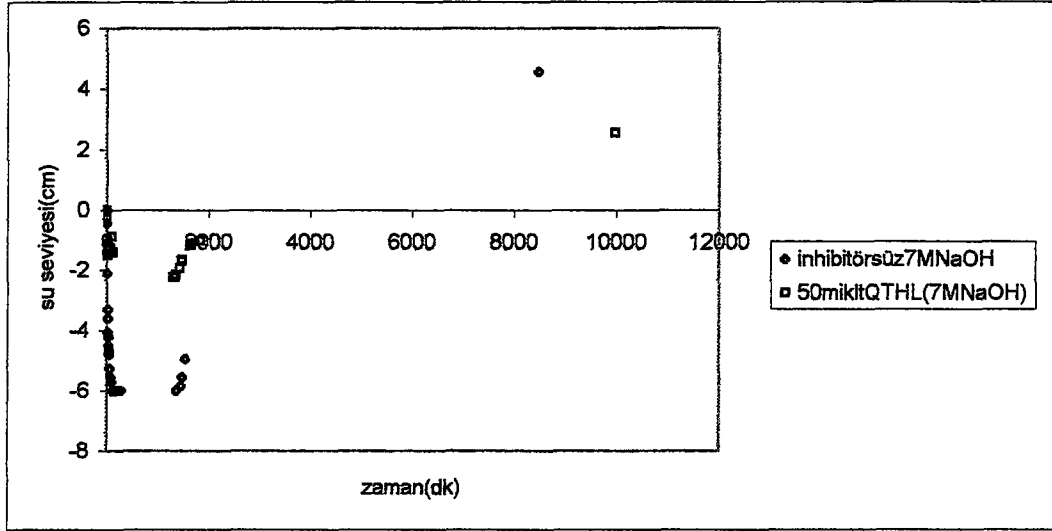
7M NaOH ortamında kuartamin T varken ve inhibitörsüzken çinko 300 dakika kadar izlenmiş reaksiyon oksijen harcayarak ilerlemiştir.

Kuartamin T 30 mililitrelik ortama 25 mikrolitre eklenmesiyle elde edilen eğriden inhibitör etkinliğini %75 olarak bulunmuştur.



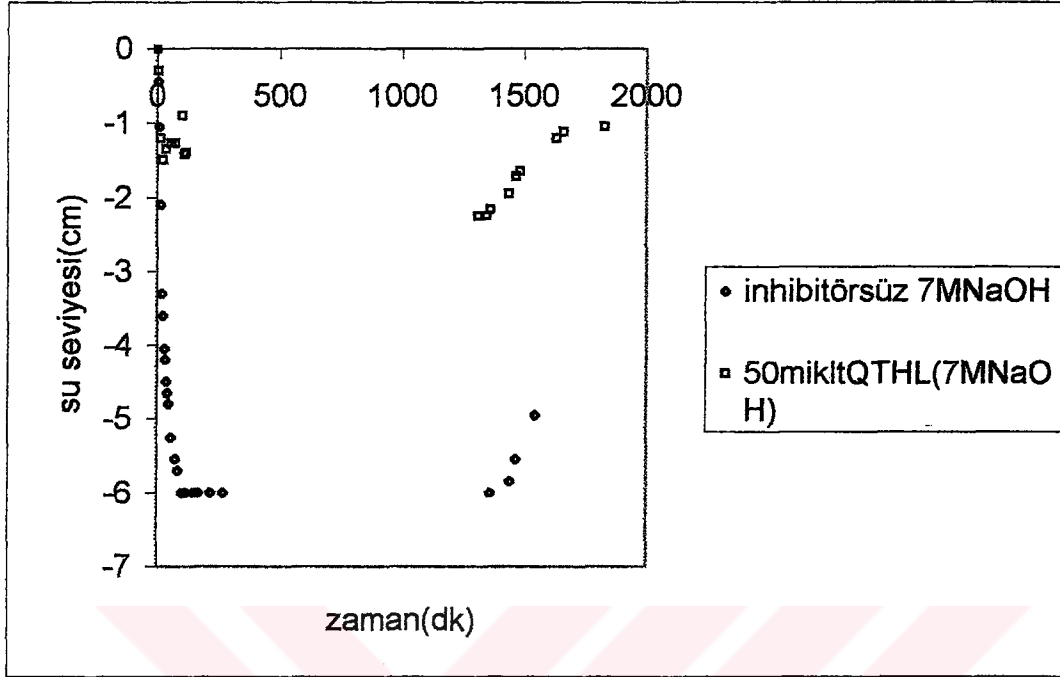
Şekil 3.29-a. %99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 7 M NaOH ortamındaki (inhibitörsüz) ve kuartamin THL eklenmesi ile elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri

Ortama kuartamin THL eklemek çinko korozyonunu oldukça düşürmüştür. 300 dakikalık bir zaman diliminde izlenmiş bu süre içinde çinko oksijen harcayarak korozyona uğramış Kuartamin THL' nin etkili olduğu açıkça gözlenmiştir.



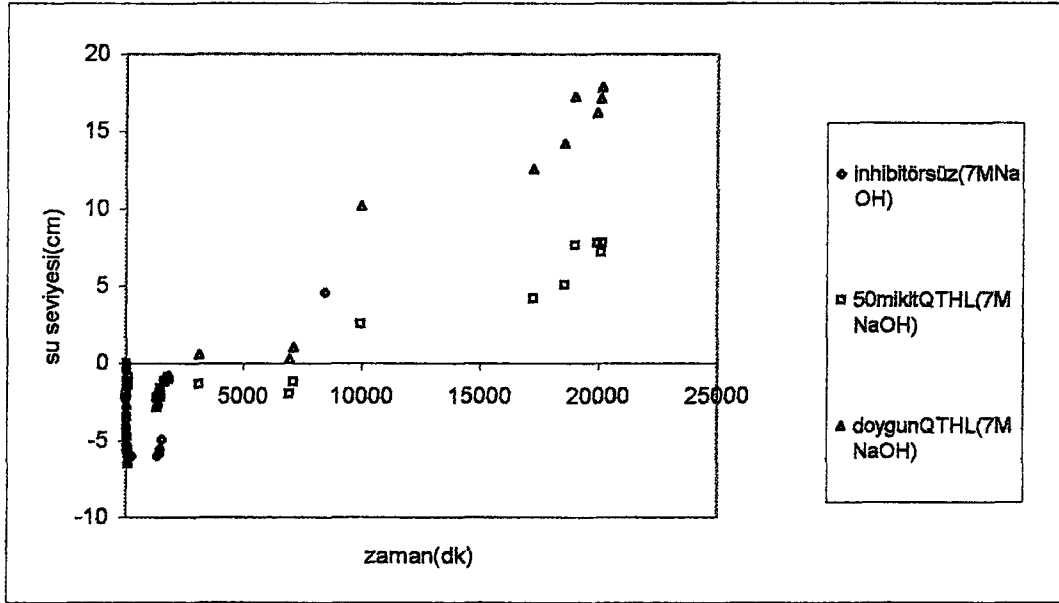
Şekil 3.29-b. %99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 7 M NaOH ortamındaki (inhibitörsüz) ve kuartamin THL eklenmesi ile elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri

7M NaOH ortamında kuartamin THL ve inhibitörsüz ortamlarda çinko granülün davranışı 9995 dakika izlenmiş reaksiyon önce oksijen harcayarak sonra hidrojen çıkararak ilerlemekte her iki basamak için kuartamin THL etkili olduğu bulunmuştur.



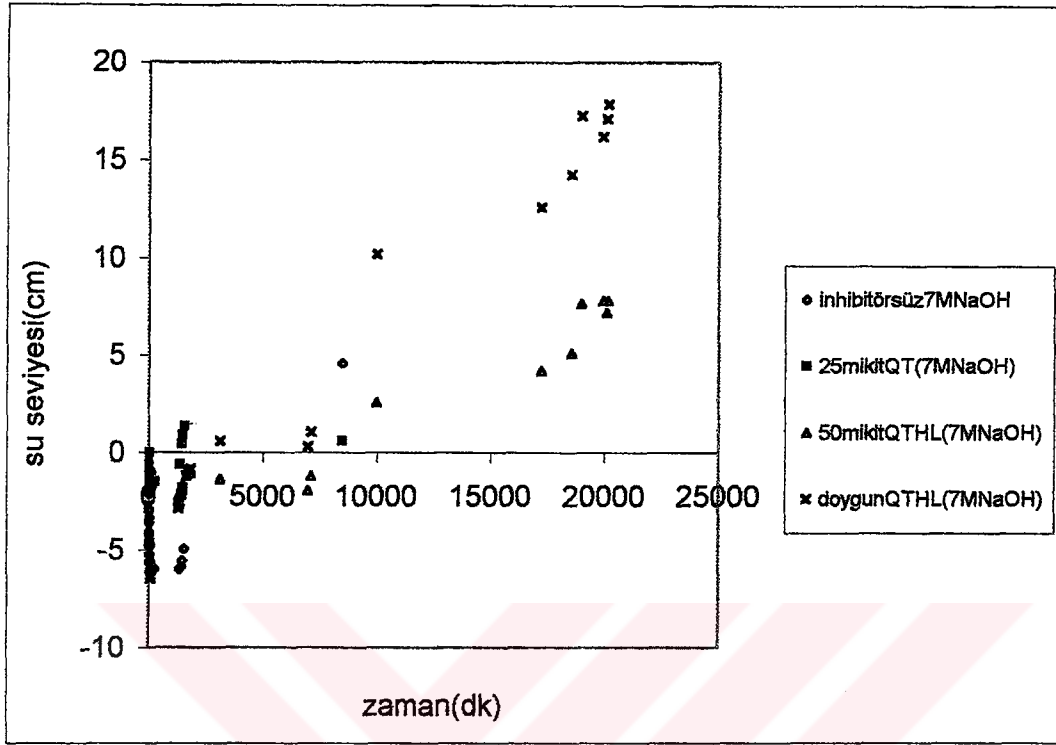
Şekil 3.29-c. %99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 7 M NaOH ortamındaki (inhibitörsüz) ve kuartamin THL eklenmesi ile elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri

Alkali ortamda kuartamin THL' nin korozyona etkisi 1830 dakika takip edilmiş olay bu sürede oksijen harcayarak gerçekleşmiştir.



Şekil 3.30. %99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 7 M NaOH ortamındaki (inhibitörsüz) ve kuartamin THL eklenmesi ile elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri

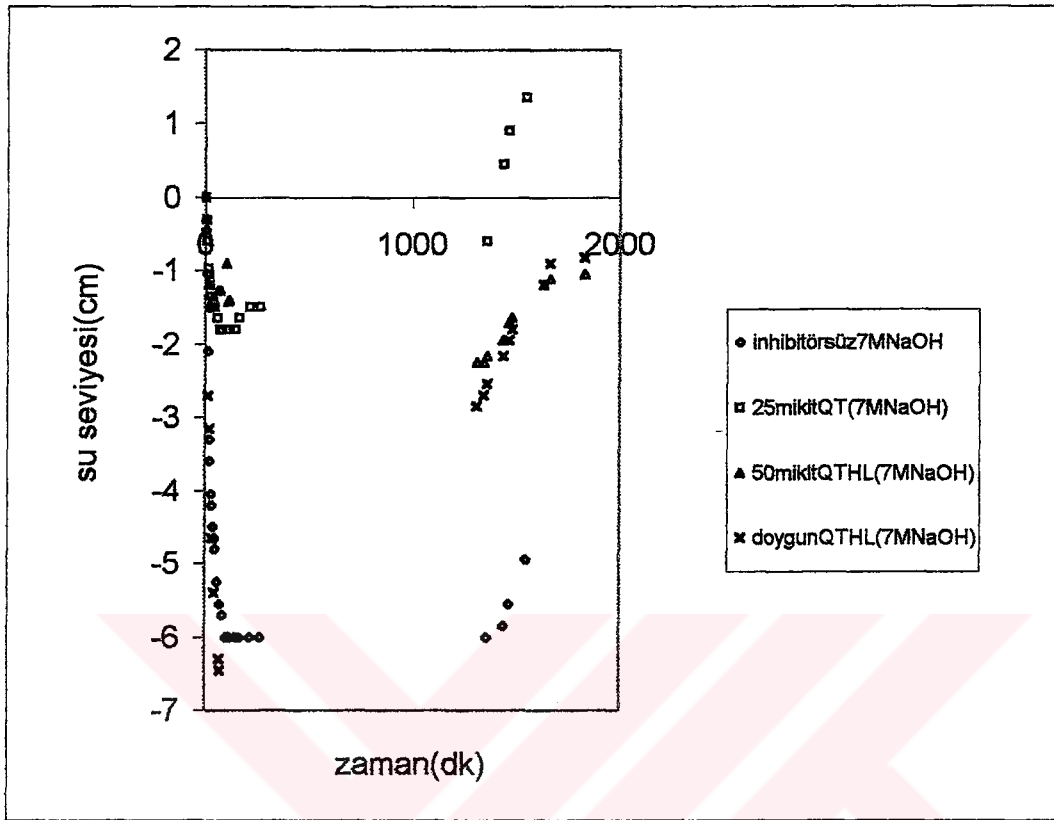
Inhibitörsüz ortama göre bu şartlarda 30 ml'lik çözeltiye 50 mikrolitrelik kuartamin THL eklenmesi oldukça iyi inhibitör etkisi göstermekte, ancak kuartamin THL'nin 20 C⁰ deki doygün çözeltisi inhibitörsüz ortama göre korozyon hızını arttırmaktadır. Çinko kuartamin THL ile korunacaksa inhibitör konsantrasyonu oldukça önemlidir. 7 M NaOH ortamı için kuartamin T' nin aşırısı böyle bir etki yapmazken kuartamin THL inhibitörsüz ortamdan daha korozif bir şart oluşturmıştır. 7 M NaOH şartlarında elde edilen eğrilerin eğimlerinden yararlanılarak oluşturulan inhibitör etkinliği değeri 30 ml için; 50 mikrolitre kuartamin THL için %81'dir.



Şekil 3.31-a. %99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 7 M NaOH ortamında ve bu ortama çeşitli konsantrasyonlarda kuartamin T ve kuartamin THL eklenmesi ile elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri

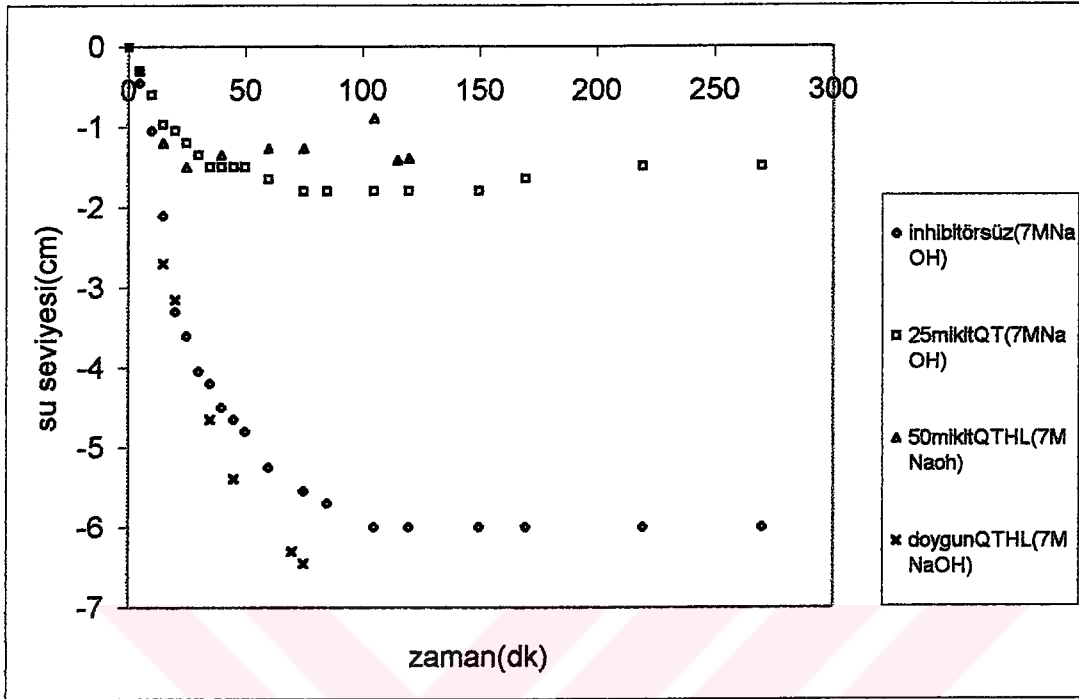
Şekil 3.31-a ve 3.31-b' de 7M NaOH içindeki korozyon hızına QT ve QTHL'nin etkisi gösterilmiştir.

Reaksiyon 21160 dakika izlenmiş, reaksiyon başlangıcında oksijen harcanırken reaksiyon ilerleyen doygun Kuartamin THL korozyon hızını artırırken düşük konsantrasyondaki miktarı korozyon hızını düşürüyor. Eğrilerin eğimlerinden hesaplanan inhibitör etkinliği; 30 ml'lik çözelti için 25 mikrolitre Kuartamin T' de %75 iken 50 mikrolitre Kuartamin THL için %81' dir. Doygun Kuartamin THL için negatif bir değerdir. Yani korozyonu engellemek yerine hızlandırıyor.



Şekil 3.31-b. %99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 7 M NaOH ortamında ve bu ortama çeşitli konsantrasyonlarda kuartamin T ve kuartamin THL eklenmesi ile elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri

Şekil 3.31-b, şekil 3.31-a'nın reaksiyon başlangıcına daha yakından bakıştır. Burada yine aynı şartlarda en çok oksijen harcayanın doygun Kuartamin THL çözeltisi olduğu gözlenir. 1500. dakikalarda her dört ortamda hidrojen gazı çıkışı başlamış ve bu yine bu yönde devam etmiştir.



Şekil 3.31-c. %99.99 saflıkta çinko granüllerinin 30 mililitrelik 7 M NaOH ortamında ve bu ortama çeşitli konsantrasyonlarda kuartamin T ve kuartamin THL eklenmesi ile elde edilen zamana karşılık oksijen gazı harcanışı veya hidrojen gazı çıkışına bağlı su seviyesi eğrileri

Şekil 3.31-a ve şekil 3.31-b reaksiyonlarının ilk 300 dakikalık bölümü daha yakından gözlenmektedir. Reaksiyon genelinde olduğu gibi başlangıcında da Kuartamin T ve Kuartamin THL oldukça etkili inhibitörlerdir. 7 M NaOH ortamında Kuartamin D 86 PI çalışmamıştır. Kuartamin D 86 PI 1/5 (hacimce) su / alkol'de çözünabilen bir inhibitördür. 7 M NaOH +1/5 su / alkol ortamında çözülemedi.

3.2.6.2. Kütle Kaybına Bağlı İnhibitör Etkinliği Değerlendirmeleri

Korozyona maruz bırakılan örnekler deney öncesinde tartılıp deney ortamına alınmış, deney sonunda ortamdaki alınarak saf suyla yıkanıp kurutularak tartılmıştır. İlk tartımla arasındaki farktan kütle kaybı hesaplanmıştır. Buna bağlı olarak korozyon hızları $\text{mg} / \text{g} \cdot \text{saat}$ cinsinden çizelge 3.4, 3.5 ve 3.6'da verilmiştir

Çizelge 3.1. Konsantrasyona bağlı inhibitör etkinliği tablosu.

ortam	inhibitör	İnhibitör knts. (g/t)	+0,1 M CuSO ₄ (30 ml'ye) (ml)	Reaksiyon başlangıç kütlesi (g)	Reaksiyon sonu kütlesi (g)	Fark kütlesi (g)	Geçen süre (dk)	mg kütlesi/kaybı g. geçen süre(dk)	eğim (200 dk)
0,1MHCl (%3 NaCl)	TTA			0,6971	0,6772	0,0199	360	7,92 x 10 ⁻²	0,0645
		1		0,6982	0,6260	0,0722	210	0,492	0,5648
		2		0,6990	0,6685	0,0305	230	0,189	0,3467
		1,5		0,7009	0,6594	0,0415	290	0,204	0,3351
		4		0,6996	0,6626	0,037	235	0,225	0,3085
		1	1	0,7022	0,6530	0,0492	215	0,325	0,3948
		1	2	0,7003	0,6389	0,0614	215	0,411	0,4009
		2	1	0,7062	0,6731	0,0331	215	0,218	0,2467
		2	2	0,7010	0,6605	0,0405	200	0,288	0,2506
		1,5	1	0,7049	0,6667	0,0382	200	0,270	0,2942
		1,5	2	0,7022	0,6627	0,0395	200	0,281	0,2712
			1	0,7040	0,6370	0,067	180	0,528	0,8741
	BTA		2	0,7048	0,6413	0,0635	180	0,500	0,548
		1		0,7041	0,6283	0,0750	205	0,525	0,629
		2		0,7070	0,6433	0,0637	260	0,346	0,551
		4		0,7075	0,6461	0,0614	255	0,340	0,4639
		1	1	0,7061	0,6306	0,0755	220	0,486	0,4739
		1	2	0,7063	0,6309	0,0754	220	0,485	0,4268
		2	1	0,7002	0,6245	0,0757	220	0,491	0,5117
		2	2	0,7077	0,6331	0,0746	180	0,585	0,6376

Çizelge 3.2. Konsantrasyona bağlı inhibitör etkinliği tablosu.

ortam	inhibitör	Inhibitör kons. (30 ml.'ye)	Reaksiyon başlangıç kütlesi (g)	Reaksiyon sonu kütlesi (g)	Fark kütlesi (g)	Geçen süre (dk)	mg kütlesi/ kaybı g.geçen süre(dk)	eğim (200 dk)	Inhibitör etkinliği (%)
0,1MHCl (%3 NaCl)	QT	10 µL	0,7032	0,6906	0,0126	1230	$1,45 \times 10^{-2}$	0,0155	75
		15 µL	0,7036	0,6603	0,0433	1230	$5,00 \times 10^{-2}$	0,0135	79
		20 µL	0,7040	0,6876	0,0164	1230	$1,89 \times 10^{-2}$	0,0138	78,6
		25 µL	0,7016	0,6891	0,0125	240	$7,42 \times 10^{-2}$	0,0131	79,6
		50 µL	0,7073	0,6992	0,0081	240	$4,77 \times 10^{-2}$	0,0136	78,9
		75 µL				230		0,0081	87,4
	QTHL	100 µL	0,7055	0,7015	0,004	240	$2,36 \times 10^{-2}$	0,0131	79,6
		50 µL	0,7065	0,6869	0,0196	1345	$2,06 \times 10^{-2}$	0,0133	79,3
		100 µL	0,7059	0,6782	0,0277	1345	$2,9 \times 10^{-2}$	0,0101	84,3
		200 µL	0,7038	0,6842	0,0196	1345	$2,07 \times 10^{-2}$	0,0099	84,6
	Q D 86 PI	10^{-2}	0,7035	0,6952	0,0083	2805	$0,42 \times 10^{-2}$	0,0169	73,7
		10^{-3}	0,7026	0,6879	0,0147	2805	$0,745 \times 10^{-2}$	0,03	53,4
		10^{-4}	0,7052	0,6753	0,0299	2805	$1,51 \times 10^{-2}$	0,0079	87,75

Çizelge 3.3. Konsantrasyona bağlı inhibitör etkinliği tablosu.

ortam	inhibitör	İnhibitör knts. (g/lt)	Reaksiyon başlangıç kütlesi (g)	Reaksiyon sonu kütle (g)	Fark kütle (g)	Geçen süre (dk)	mg kütle/ <u>kaybı</u> g.geçen süre(dk)	eğim (200 dk)	İnhibitör etkinliği (%)
0,1M NaOH (%3 NaCl)	TTA		0,7039	0,6840	0,0119	4065	$0,69 \times 10^{-2}$	-0,0013	
		1	0,7066	0,6885	0,0181	4065	$0,63 \times 10^{-2}$	-0,0023	
		1,5	0,7025	0,7049	$-2,4 \times 10^{-2}$	2760	$-0,123 \times 10^{-2}$	-0,0009	
		2	0,7070	0,7010	0,0006	4065	$0,20 \times 10^{-2}$	-0,0052	
	BTA	4	0,7042	0,6993	0,0049	2760	$0,25 \times 10^{-2}$	0,0003	
		1	0,7026	0,7018	0,0008	2760	$0,041 \times 10^{-2}$	-0,0026	
		2	0,7085	0,7056	0,0029	1320	$0,31 \times 10^{-2}$	-0,0073	
		4	0,7060	0,7084	0,0024	1320	$-0,25 \times 10^{-2}$	-0,0127	
7 M NaOH	QT		0,7034	0,6947	0,0087	8475	$0,146 \times 10^{-2}$	-0,0316	
	QTHL	25 µL*	0,7038	0,6965	0,0073	8485	$0,122 \times 10^{-2}$	-0,0079	75
		50 µL*	0,7044	0,6883	0,0161	20160	$0,113 \times 10^{-2}$	-0,0006	81
		Doygun**	0,7006	0,6751	0,0255	20160	$0,18 \times 10^{-2}$	-0,078	

(*) - 30 mililitrelik çözeltiye

(**) - 25 °C'de 30 mililitrelik çözeltiye

Çizelge 3.1, 3.2 ve 3.3, incelendiğinde (0,1 M HCl + %3 NaCl) ortamında inhibitörsüz çözeltideki çinko korozyon hızı TTA'lü ortamdaki hızların hepsinden küçüktür. Deney grafiklerinden ve grafiklerdeki eğim hesaplamalarından elde ettiğimiz sonuçlar uyum içindedir. Ayrıca aynı ortam içinde TTA'lü ortamdan reaksiyon hızının en yüksek olduğu konsantrasyon 1g / L TTA'dır. Her iki hesaplamada da bu sonuç uyumludur. Grafik eğimlerinden elde ettiğimiz inhibitör etkinliği verilerinde TTA için 2g / L ve 1,5g / L konsantrasyonlarında çok fazla değişim olmadığını tespit etmiştik. Yine kütle kaybına bağlı reaksiyon hızı hesabımız da bu verilere uymaktadır.

Inhibitörsüz ortamı Cu^{++} iyonları eklemek korozyon hızını büyük oranda arttırmıştır. TTA'le birlikte Cu^{++} iyonları eklemenin üzerinde kalmıştı. Eğri eğimlerinden elde ettiğimiz ve kütle kaybına bağlı bulduğumuz bu sonuçta birbiriyle uyum içindedir. TTA'llü ortama eklenen Cu^{++} iyonları reaksiyon hızı artışını bir miktar düşürmüştü. Kütle kaybına bağlı hesaplamalarımızda da bir miktar düşüş var.

0,1 M HCl + %3 NaCl ortamına BTA eklediğimiz durumlar için; çinkonun korozyonunu en çok arttıran konsantrasyon 1g / L'dir. Bu veride kütle kaybına bağlı hesaba uymaktadır. BTA ile birlikte Cu^{++} iyonları eklemek BTA'ün çinkonun korozyon hızını arttırmasında üzerine çıkmakta idi. Kütle kaybına bağlı reaksiyon hızı hesabı burada da uyum içindedir. 1g / L BTA'lık konsantrasyona eklenen Cu^{++} iyonları derişimi hıza etki etmekteydi. Kütle kaybı da bize aynı sonucu vermektedir. 2g / L BTA konsantrasyonunda Cu^{++} iyonları artışı reaksiyon hızını bir miktar arttırmakta idi. Kütle kaybı hesabında da bu bariz şekilde görülmektedir.

0,1 M HCl + %3 NaCl ortamında çalışılan Kuartamin serisi için; Kuartamin T eklemek inhibitörsüz ortama göre oldukça etkili idi. Bu veri eğri eğiminden hesaplanan inhibitör etkinliği ve kütle kaybindan hesaplanan reaksiyon hızı genelde uyum içindedir. Ancak Kuartamin T'nin farklı konsantrasyonları arasında iki şekilde elde edilen verilerde yer yer uyumsuzluk gözlenmiştir. Bunun nedeni yüzeyde oluşan filmin oluşturduğu kütle değişimidir. Uzun

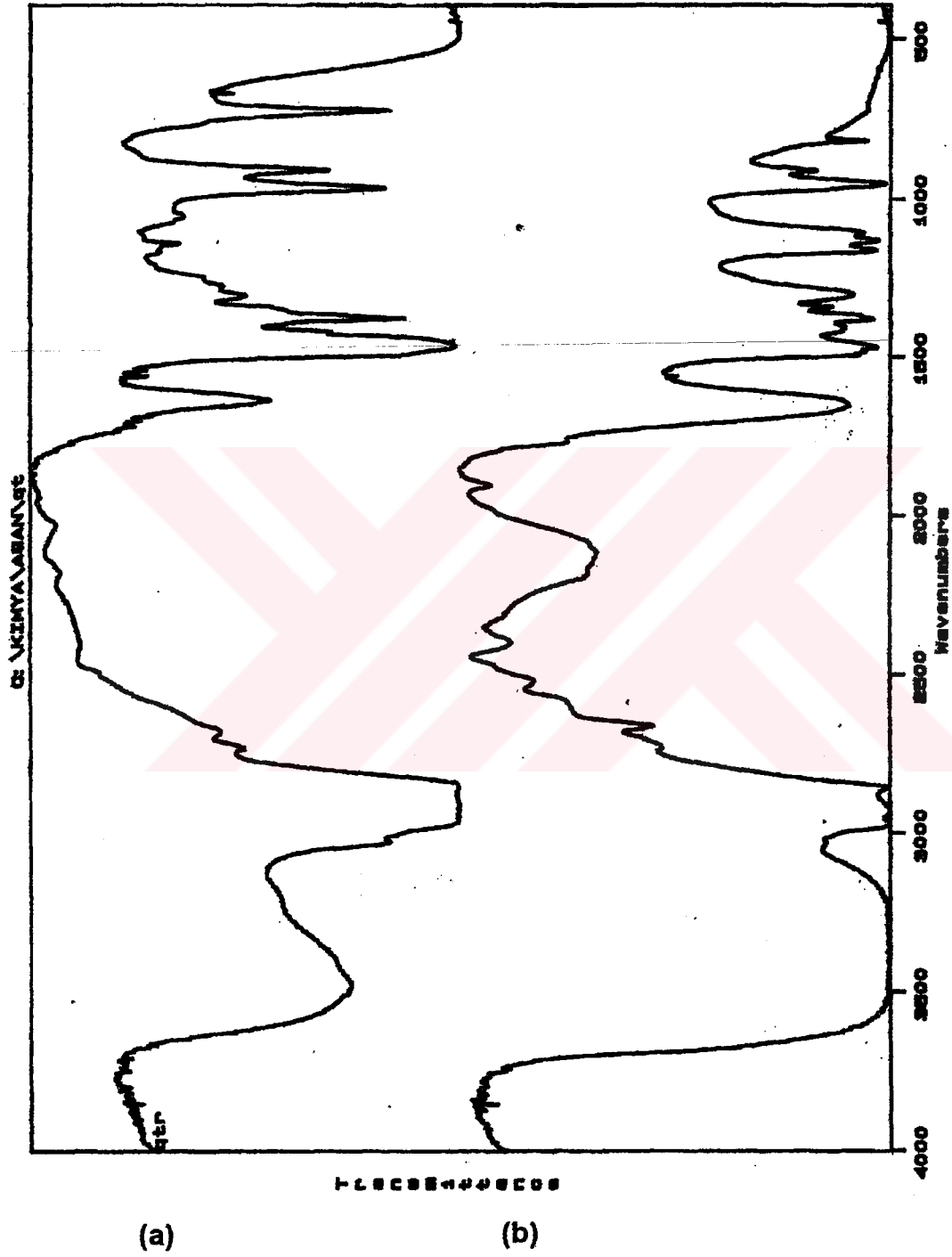
sürelili Kuartamin T reaksiyonlarında yüzeyde beyaz birikinti oluşmakta idi bu da yüzeyde örtbilecek filmin oluştuğunu gösterir.

Aynı ortamda Kuartamin THL çalışmaları da reaksiyon hidrojen çıkışı veya oksijen harcanmasına bağlı su seviyesi – zaman eğrilerinden en uygun inhibitör etkinliği %84,6 ile 30 ml için 200 mikrolitre Kuartamin THL'dir. Kütle farkından yapılan reaksiyon hızı hesabı değerleri birbirine oldukça yakındır. Grafik eğimlerinden de yaklaşık birbirine yakın inhibisyon etkinliği bulmuştuk. Ancak kütle farkından elde edilen reaksiyon hızları birbirinden ayırt edilecek farklılık göstermemekte bunun sebebinin yüzeyde oluşan filmlerden kaynaklandığını düşünüyoruz. Yapılan IR çalışmalarında reaksiyon sonu oluşan beyaz birikinti alınarak kurutulmuş saf kuartaminlerle karşılaştırmak üzere IR' leri çekilmiştir (Şekil 3.32, 3.33, 3.34) . Kısa süreli ve uzun süreli deneylerde en uygun inhibitör konsantrasyonu 30 ml'ye 200 mikrolitre Kuartamin THL'dir.

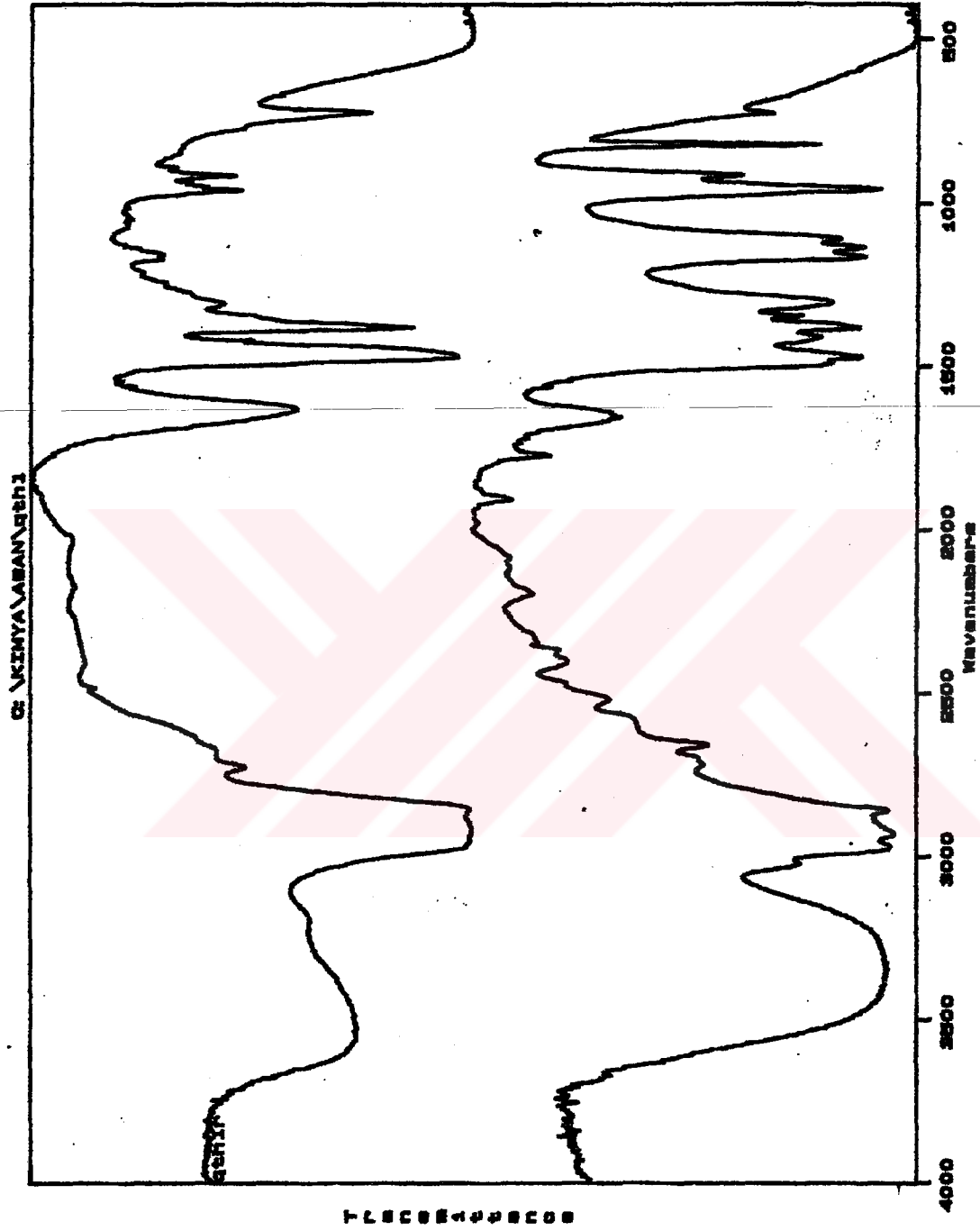
Kuartamin D 86 PI için bu şartlarda en uygun konsantrasyon grafikten 10^{-2} M olarak bulunmuştu. Ancak inhibisyon etkinliği hesabında 10^{-4} M buluyoruz. Bunun nedeni inhibisyon etkinliğini 200. dakikada bulmamızdır. 200. dakika grafikten izlenirse uygun konsantrasyonun reaksiyon başlangıcında 10^{-4} M olduğu bulunur. Kütle kaybından elde edilen sonuç uzun vadeli deney grafikleri ile tam bir uyum içindedir.

0,1 M NaOH + %3 NaCl ortamındaki deneylerde TTA için yine reaksiyon hızını arttırdığını gözliyoruz. En çok artış 2g / L TTA' dendir. Kütle farkından elde edilen sonuçlar uyumsuzdur. Nedeni olarak alkali ortamda çinko üzerinde oluşan filmlerin kütleye etkisi olduğunu düşünüyoruz. TTA ve BTA inhibitörlerinin alkali ortamdaki deneylerinde kütle kaybından elde ettiğimiz verilerle gaz çıkışı deneyleri arasında paralelliğin sağlanmadığı gözlenir.

Kuartamin tuzlarının su seviyesi – zaman grafiğinden elde edilen inhibitör etkinliği ile ağırlık değişiminden hesaplanan reaksiyon hızları uyum içindedir.



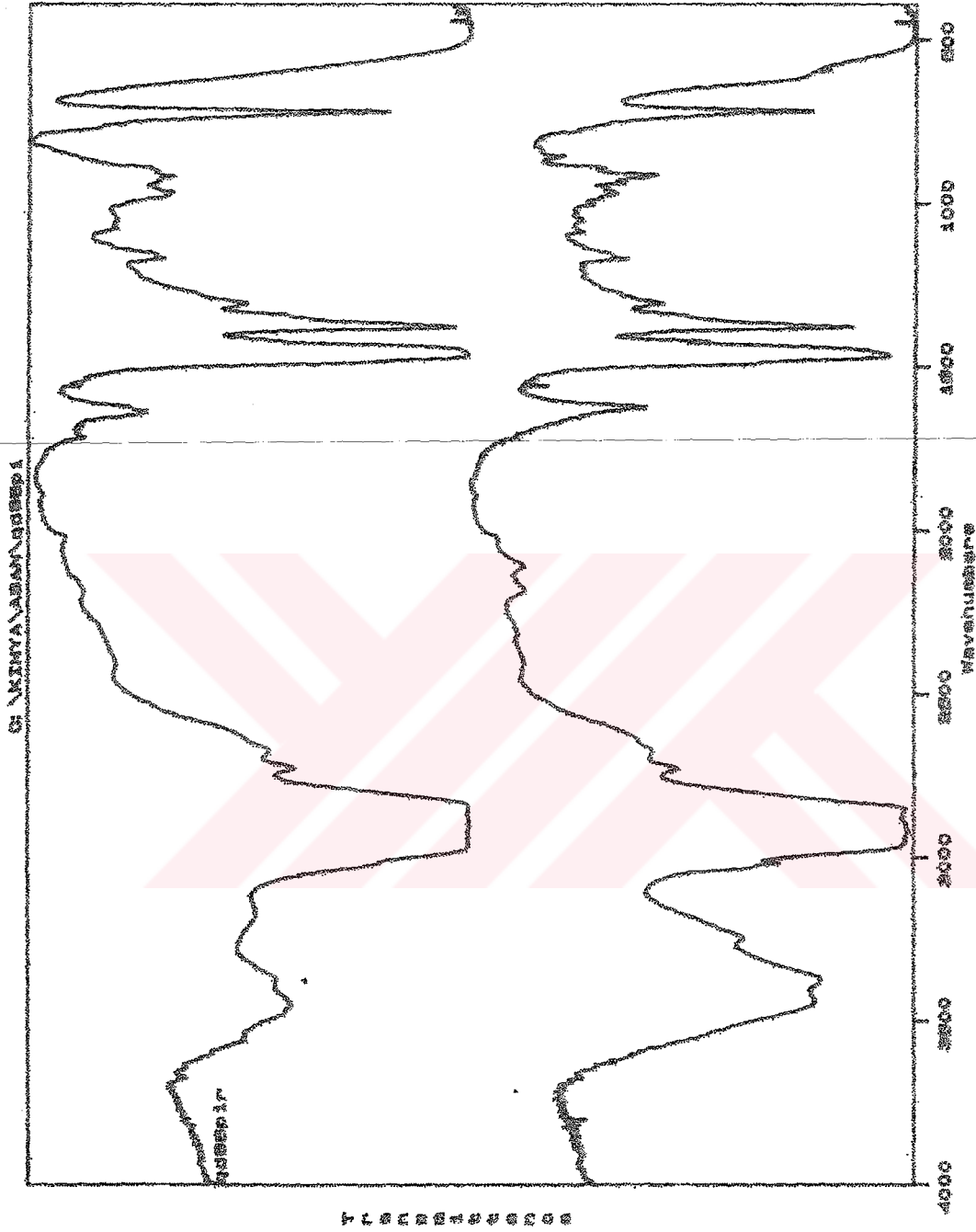
Şekil 3.32. (a) Reaksiyondan sonra QT, (b) Reaksiyon öncesi QT, için alınan IR



(a)

(b)

Şekil 3.33. (a) Reaksiyondan sonra QTHL, (b) Reaksiyondan önce QTHL, için alınan IR



(a)

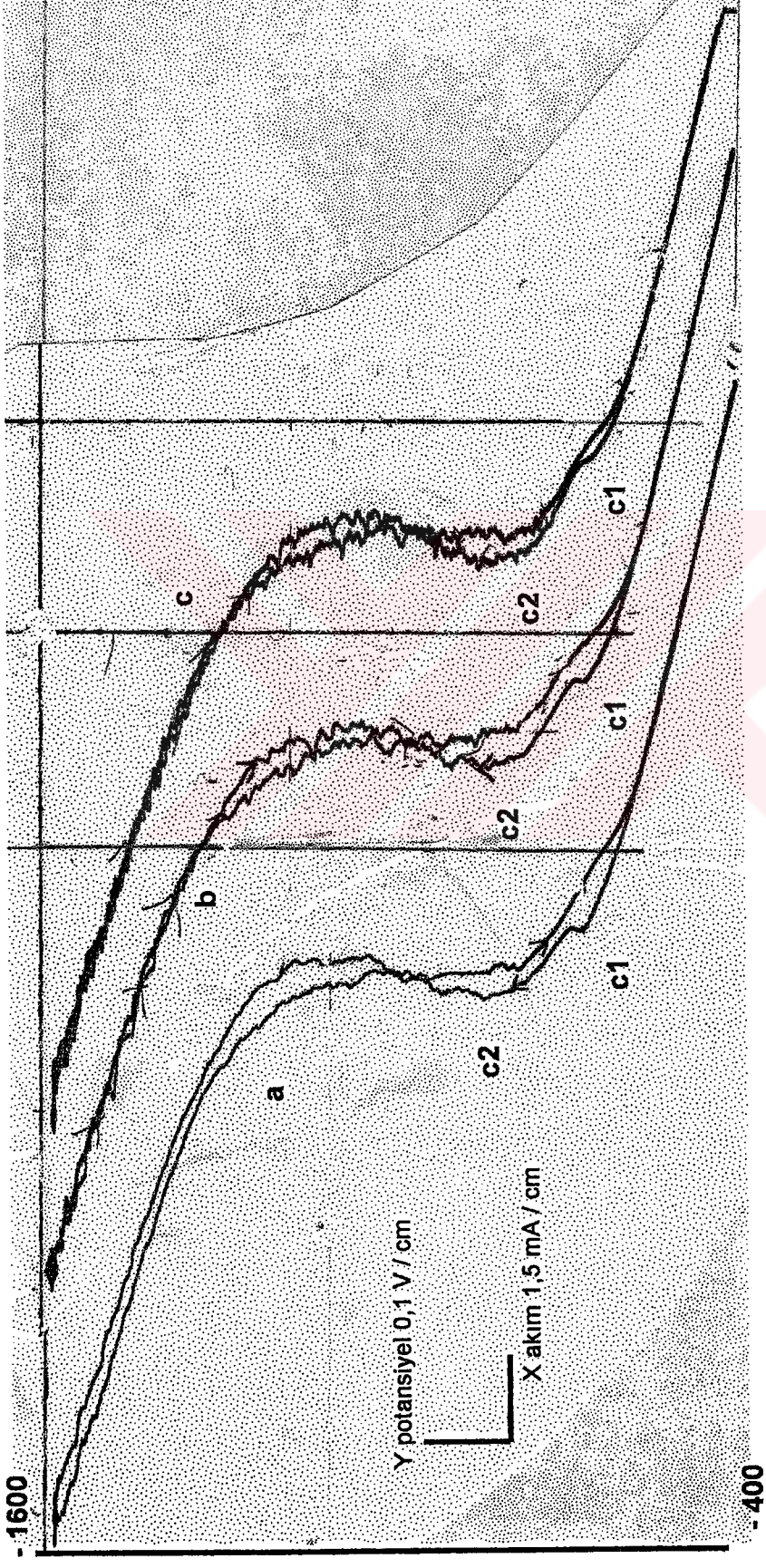
(b)

Şekil 3.34. (a) Reaksiyondan QD 86 PI, (b) Reaksiyondan önce QD 86 PI için alınan IR

3.2.6.3. Akım Potansiyel Eğrileri İle Çinko Korozyonunun Değerlendirilmesi

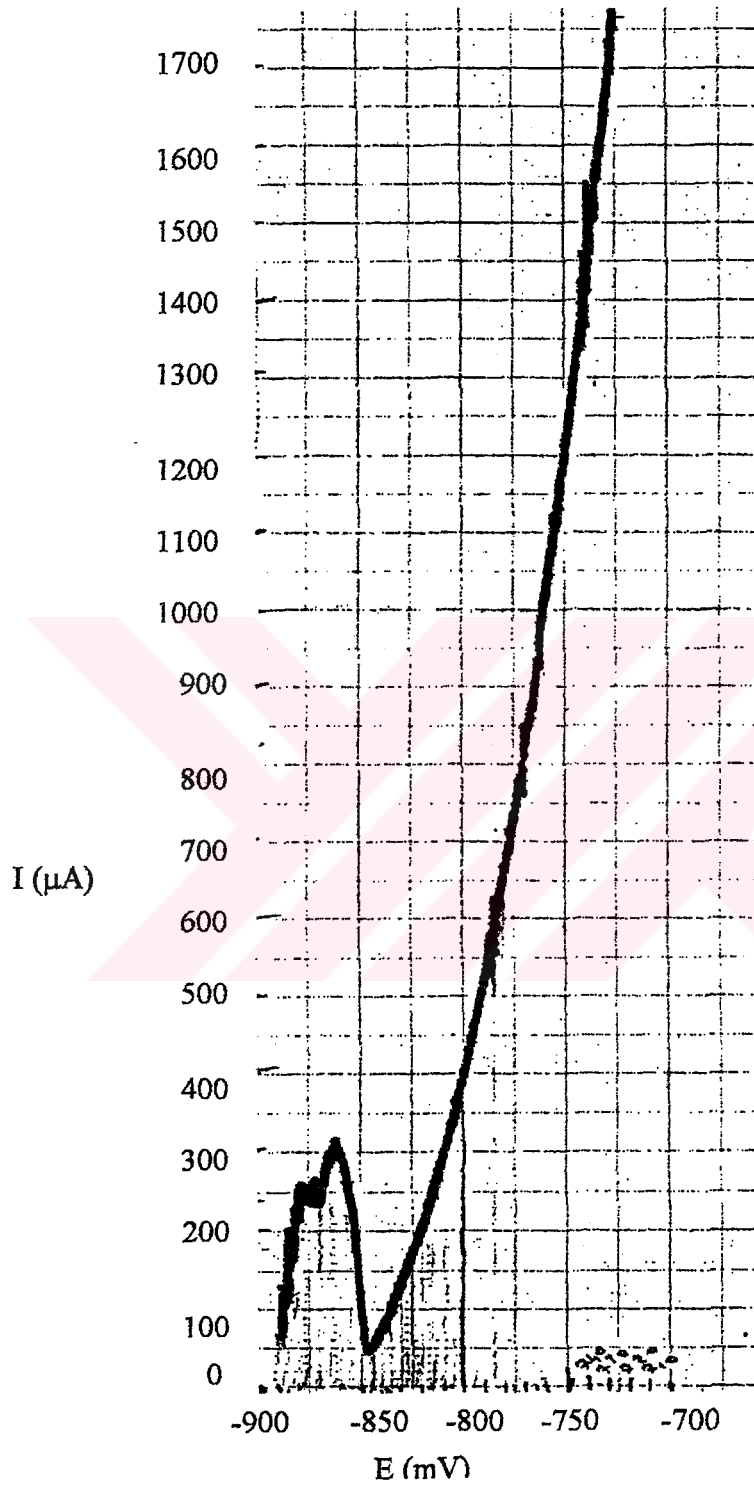
Denenen inhibitörler, açık formülleri ve çözündükleri ortamlar Peney bölümünde verilmiştir.





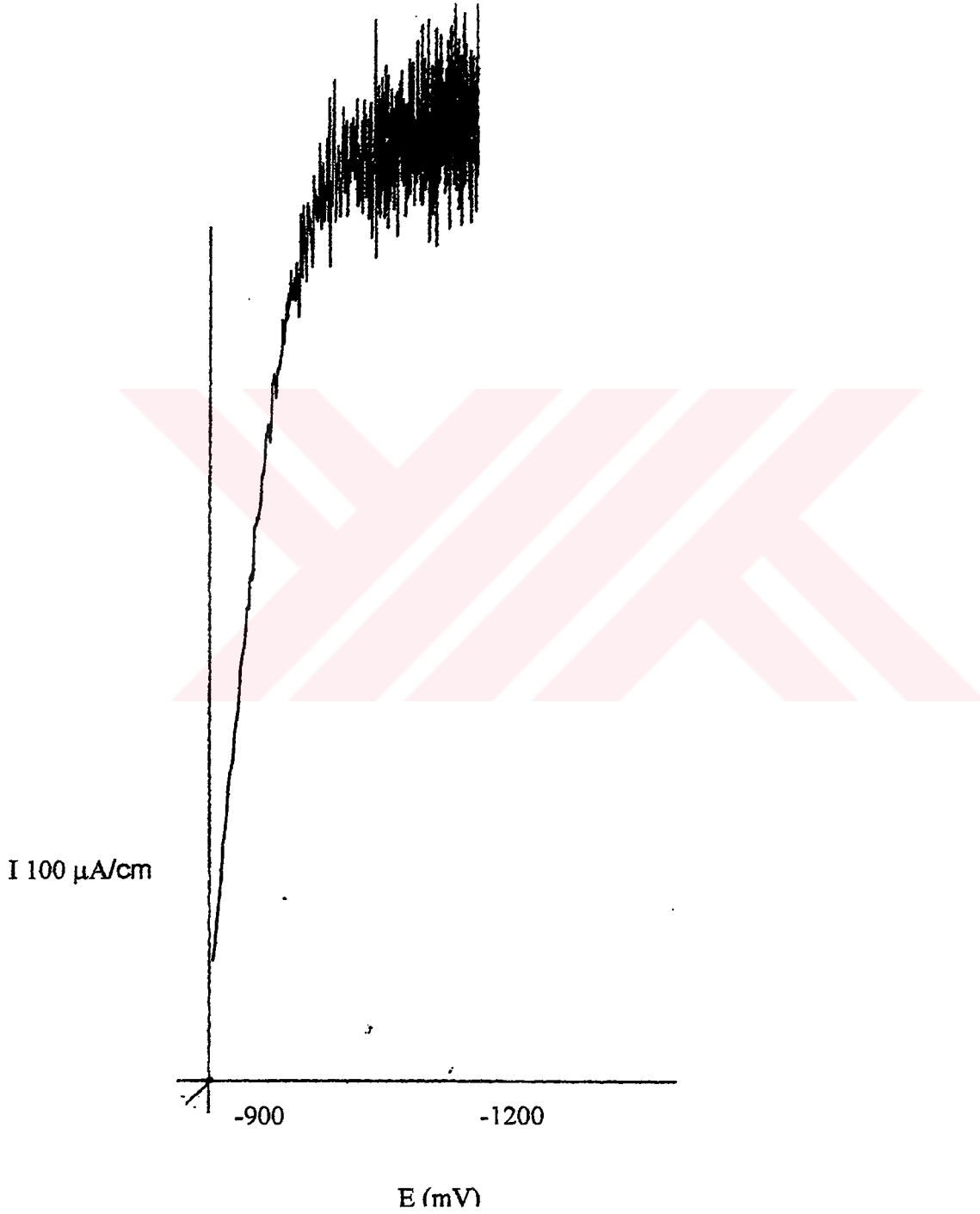
Şekil 3.35. 0,1 M HCl + %3 NaCl ortamında %99,99 saflıkta çinko elektrodun (-1600) – (-400) mV aralığında (a-80 mV / s), (b-40 mV / s), (c-20 mV / s) tarama hızlarında potansiyel akım eğrileri

Şekil 3.35' de değişik tarama hızlarında 0.1 M HCl + %3 NaCl ortamında elde edilmiş polarizasyon eğrileridir. Bu eğriler -1600 mV' dan başlayarak elde edilmişlerdir. -600 mV' a kadar gaz çıkışına işaret eden dalgalı bir akım geçer. Çinkonun çözünme potansiyeli -1010 mV (SC.E)' dur. Anodik akım burada -600 mV' da başladığından yüzey pasif olmalıdır. -600 mV ' daki anodik çözünme yüzeyde oluşan ZnO filmi deliklerinde olur. 2 mV / s ile elde edilen eğri logaritmik scalada ($E-\log i$) çizilmişse Tafel eğimi 120 mV'den büyük çıkar. Geri dönüş eğrilerinde her üç tarama hızında da c1 ve c2 katodik tepeleri Asshaf et al (1999) çalışmalarında olduğu gibi belirgindir. ZnO 'in yarı iletken özelliği nedeni ile hem katodik hem de anodik bölgede potansiyel eğrilerine etki eder. Yüzey filminin varlığı tarnspasif bölgedeki akımların üst üste binmesinden de anlaşılabilir. -600 mV' da açılan çukurlar geri dönüş polarizasyonunda tekrar kapanırlar.



Şekil 3.36. 1 g / L TTA eklenmiş 0.1 M HCl + %3 NaCl ortamında %99.99 saflıkta çinko elektrodu 2 mV / s hızla taramış potansiyel – akım eğrisi. E (açık devre) = -860

Şekil 3.36'da 1 g / L TTA eklenmiş 0.1 M HCl + %3 NaCl ortamında %99.99 saflıkta çinko elektrodu 2 mV / s hızla taranmış potansiyel – akım eğrisi. E (açık devre) = -860mV

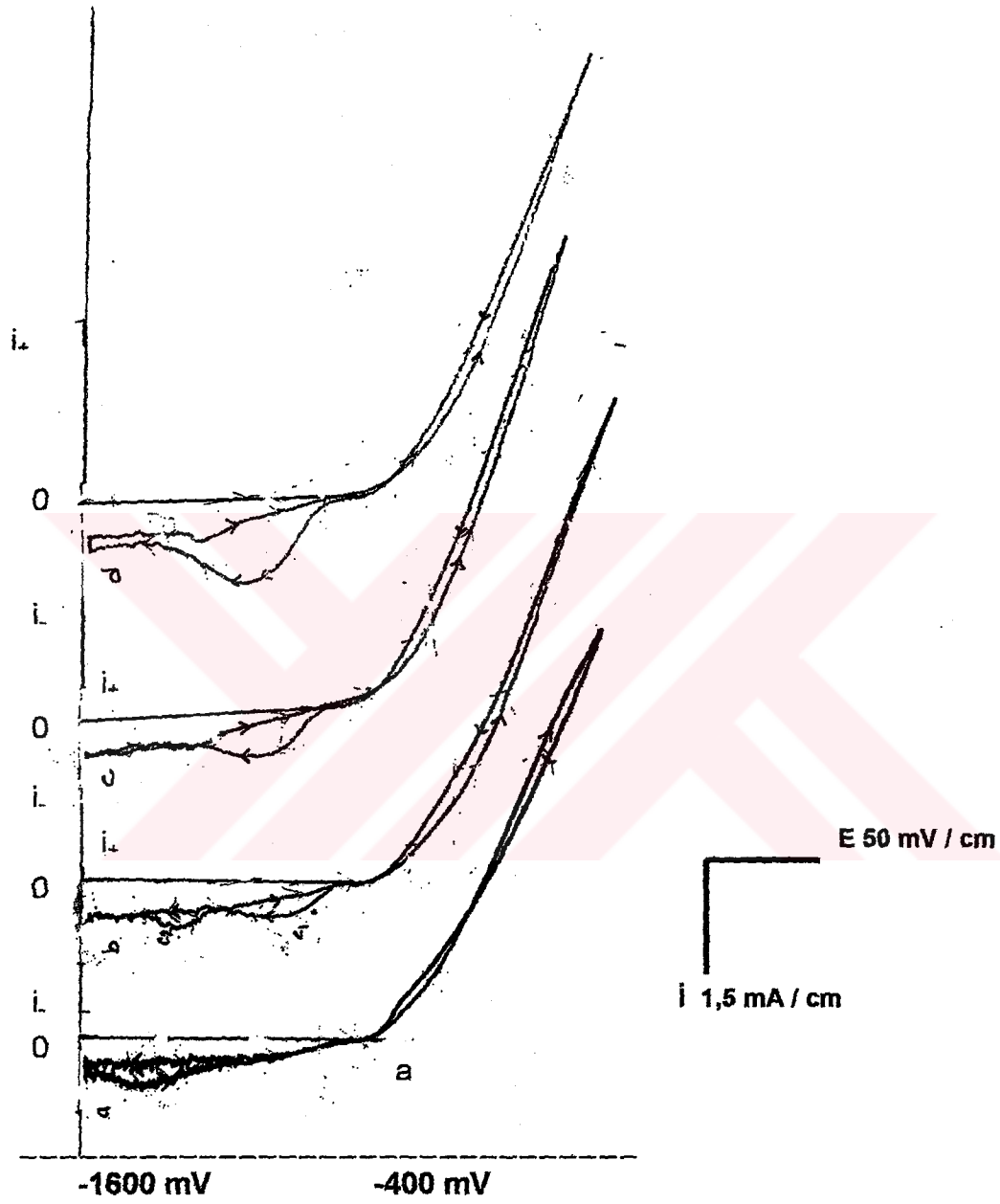


Şekil 3.37. 1 g / L TTA eklenmiş 0.1 M HCl + %3 NaCl ortamında %99.99 saflıkta çinko elektrodu 2 mV / s hızla taranmış potansiyel – akım eğrisi. E (açık devre) = -860 mV

M HCl + %3 NaCl çözeltisine 1 g. TTA /L eklenmesiyle elde edilen katodik ve anodik polarizasyon eğrileri şekil 3.36 ve 3.37' de verilmiştir.

Anodik eğride bir pasifleşme tepesi vardır. Artan polarizasyonla pasiflik bozulmuş, -0.85 V'da tarnspasif çözünme başlamıştır. Katodik polarizasyon eğrisinde şekil 3.35' deki C₁ tepesi belirgin değildir. TTA miktarının iki katına çıkarıldığı şekil 3.38' de özellikle yüksek tarama hızlarında yeniden indirgenme tepeleri elde edilmiştir. Bu tepeler yüksek TTA konsantrasyonlarında yüzeyde bazı çözünmeyen ürünlerin varlığına işaret eder. Bu eğriler gaz çıkışı deneylerinde TTA konsantrasyonunun artmasıyla korozyon hızındaki azalmayı gösteren deneylerle uygunluktur.

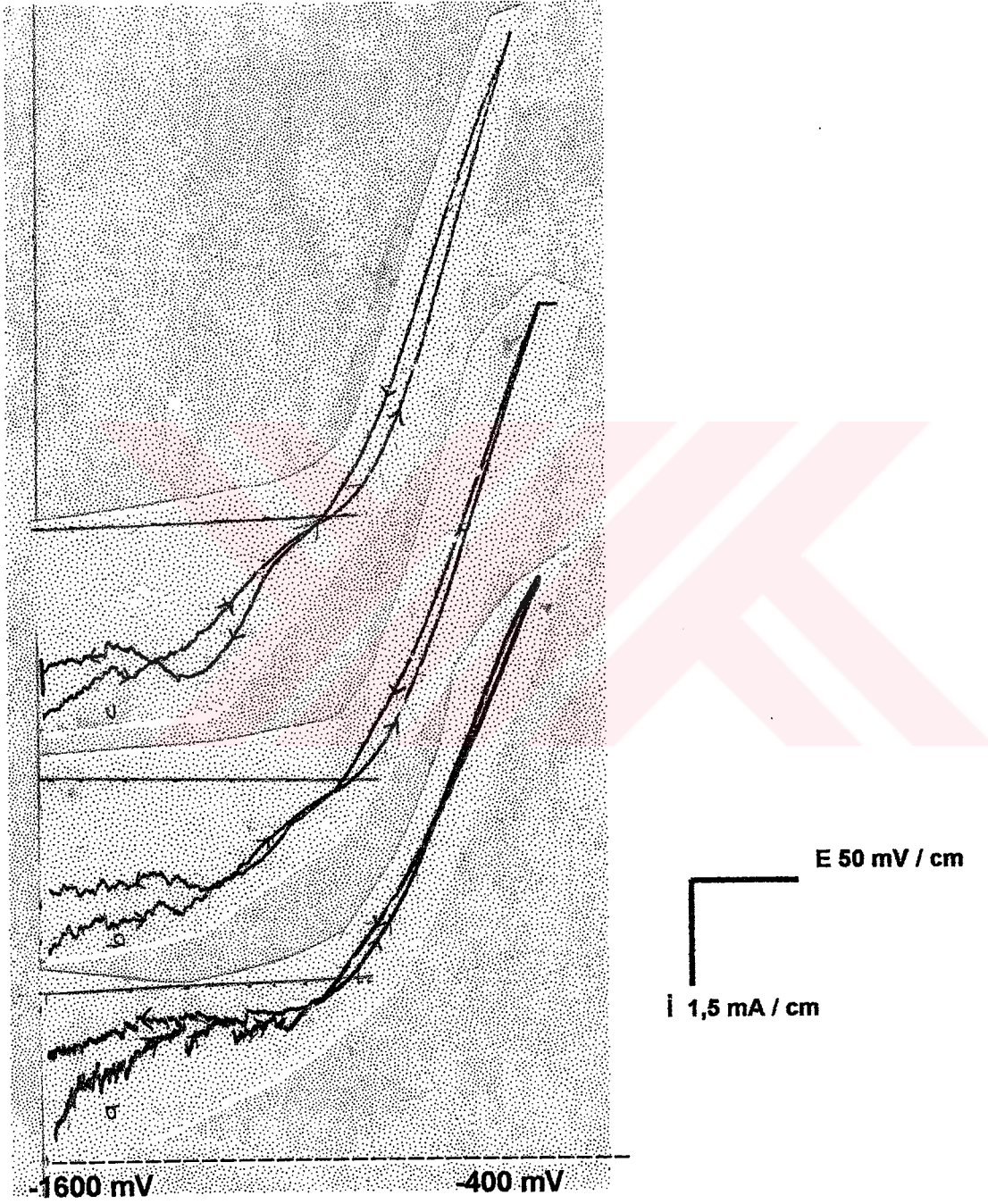
Şöyleki TTA konsantrasyonu düştükçe önce çözünür korozyon ürünleri oluşur. Korozyon hızı artar. Aşırısında çözünmeyen tuz oluştuğundan korozyon hızı nispeten azalır.



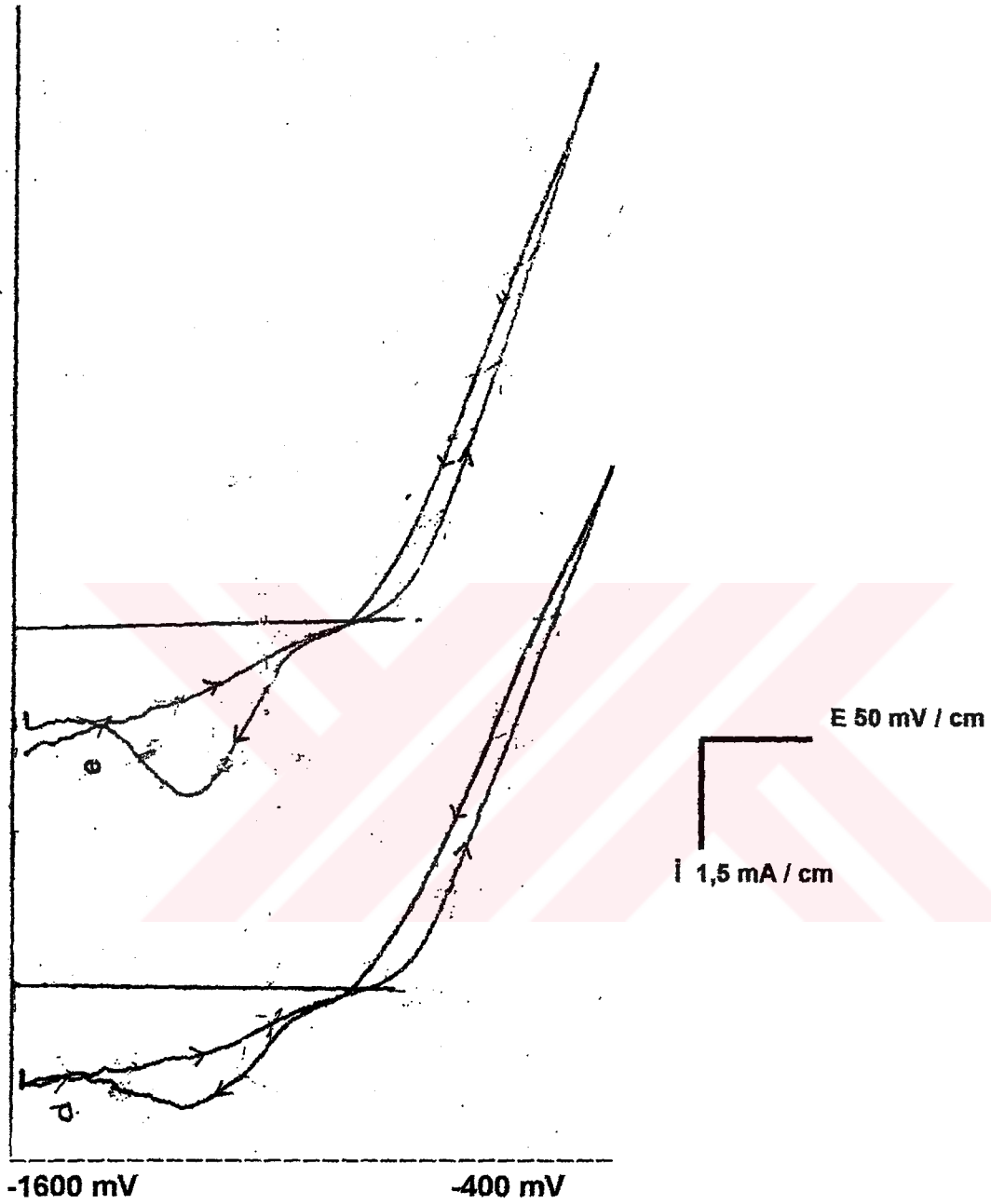
Şekil 3.38. 2 gr / L TTA eklenmiş 0,1 M HCl + %3 NaCl ortamında % 99,99 saflıkta çinko elektrodu (-1600) – (-400) aralığında a-2 mV / s b-20 mV / s c-40 mV / s d-80 mV /s hızlarda elde edilmiş polarizasyon eğrisi. E (açık devre) = (a)-995 mV (b)-980 mV (c)-1000 mV (d)-1012 mV

TTA varlığında yüzeyde ZnO var olabileceği tarama hızını arttırarak elde edilen eğriler yardı ile de gösterilebilir. a eğrisinde C_1 basamağı yoktur. d eğrisinde C_1 ve C_2 Assaf et al (1999) tepeleri vardır. Tarama hızının büyük

olması anodik bölgede -400 mV ' da C_2' de indirgenerek ürünün oluşmasına yetmez.



(Şekil 3.39)



Şekil 3.39. 2 gr / L TTA eklenmiş 0,1 M HCl + %3 NaCl ortamı Cu^{++} ilavesinin etkisi % 99,99 saflıkta çinko elektrodu (-1600) – (-400) aralığında a-2 mV / s b-20 mV / s c-40 mV / s d-60 mV / s e-80 mV / s hızlarda elde edilmiş polarizasyon eğrisi. E (açık devre) = (a)-890 mV (b)-890 mV (c)-897 mV (d)-903 mV (e)-910 mV

Şekil 3.39, şekil 3.38'in elde edildiği ortama Cu^{++} ilavesinden sonra elde edilen eğrileri göstermektedir.

Ortama bakır iyonları eklenmesi katodik akımı büyötmektedir. Şekil 3.38 ile şekil 3.39 karşılaştırılırsa bu rahatça gözlenebilir.

$Zn + Cu^{++} \rightarrow Cu + Zn^{++}$, reaksiyonu ile bakır birikir. Çinkonun aşırı gerilimini azaltır. Hidrojen gazı çıkışı kolaylaşır. Çinkonun korozyon hızı artar. Bu da gaz çıkışı deneyleri ile uyum içindedir. Tarama hızına bağılı deneylerin incelenmesi aynı koşulda bakır iyonları olmadan elde edilenlere benzer. Farklı olarak aynı tarama hızında farklı ortamda çinko oksit indirgenme akımı ortamda bakır iyonları ilavesi varsa daha büyük bulunmuştur. Örneğin, şekil 3.39' de 40 mV / s'lik tarama hızına sahip c eğrisinde 55,5 mA' lik katodik tepe akımı şekil 3.38 ' da 40 mV / s' lik tarama hızına sahip c eğrisinde 1,5 mA'dır. Yani daha küçük katodik tepe akımı olur. Daha önce gaz çıkışı deneylerinde TTA' lü ortama bakır iyonları eklemenin korozyon hızını daha fazla düşürdüğü gözlenmişti.

Kuartamin tuzları için elde edilen anodik ve katodik eğriler ayrıca farklı hızlarda elde edilen eğriler ve korozyon ürünlerinin IR spektrumu inhibitörle birlikte karşılaştırılmalı olarak incelenirse bu inhibitörlerin çinko korozyonu sırasında değişikliğe uğradığı anlaşılır. 1. deney bölümünde aynı ortamlarda gaz çıkışı ile korozyon hızı ölçme deneyleri bu ortamlardaki korozyonun korozyon ortamının basıncında azalma ile cereyan ettiğini göstermişti. Ancak, bir veya iki gün sonra hidrojen çıkışı gözlenmiştir. Bu deneylere göre Kuartamin tuzlarının etkin mekanizması aşağıdaki gibidir:

Kuartamin tuzlarının (+) yüklü katyonları çinkonun anot yerlerinde adsorbe olur. Yüzeyin boş yerlerinde

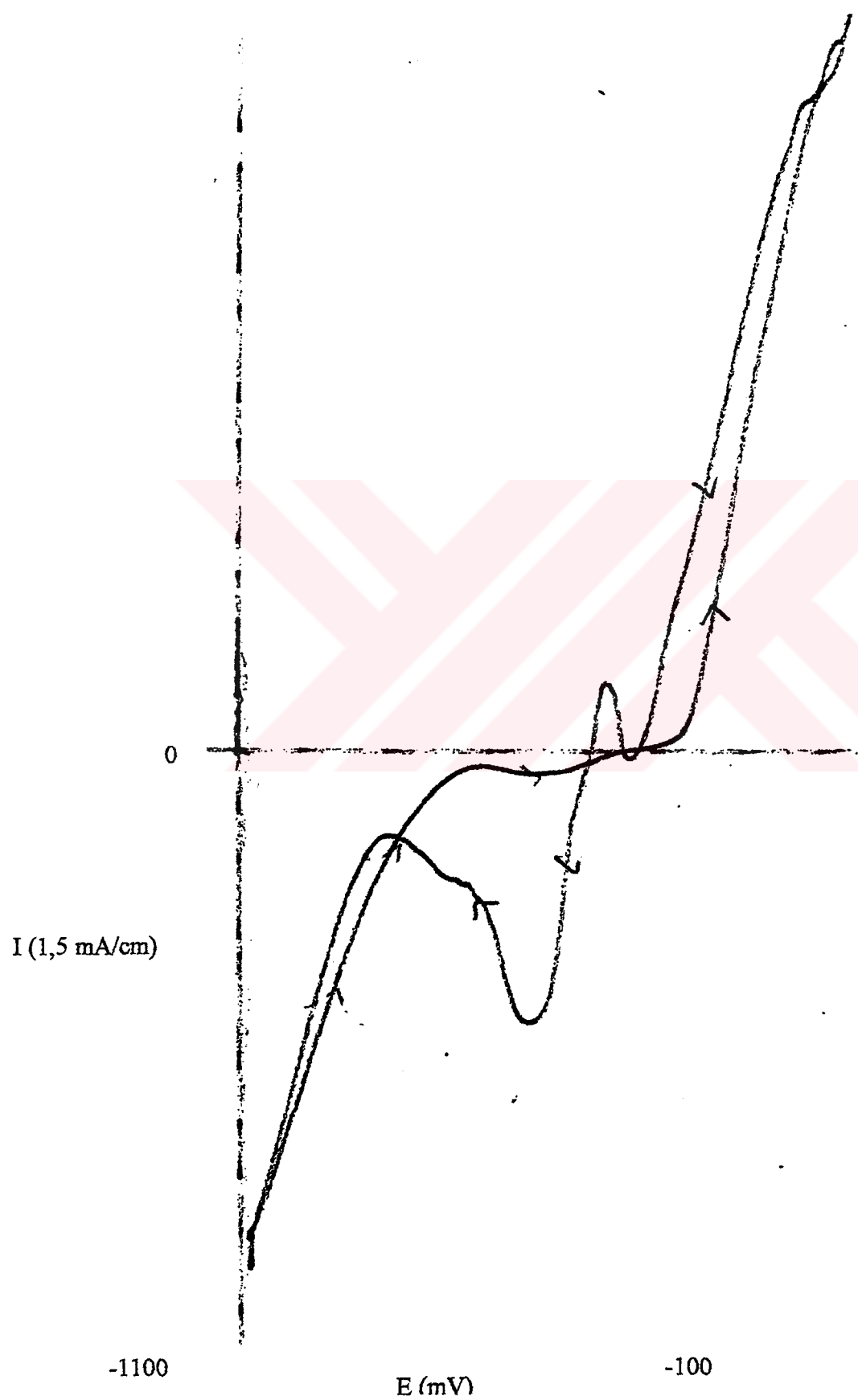


Kuartaminlerin indirgenmesini sağlarlar. Hidrofobik olan parçalanma ürünleri yüzeyi asidin ve klorün etkisine karşı korurlar. Bu nedenle korozyon çok ileri gidemez. Az miktarda çıkan hidrojen yüzey pH' sını artırır. Hidrofobik parçalanma ürünleri asidin yüzeye difüzyonunu önler. Korozyon çinko oksit

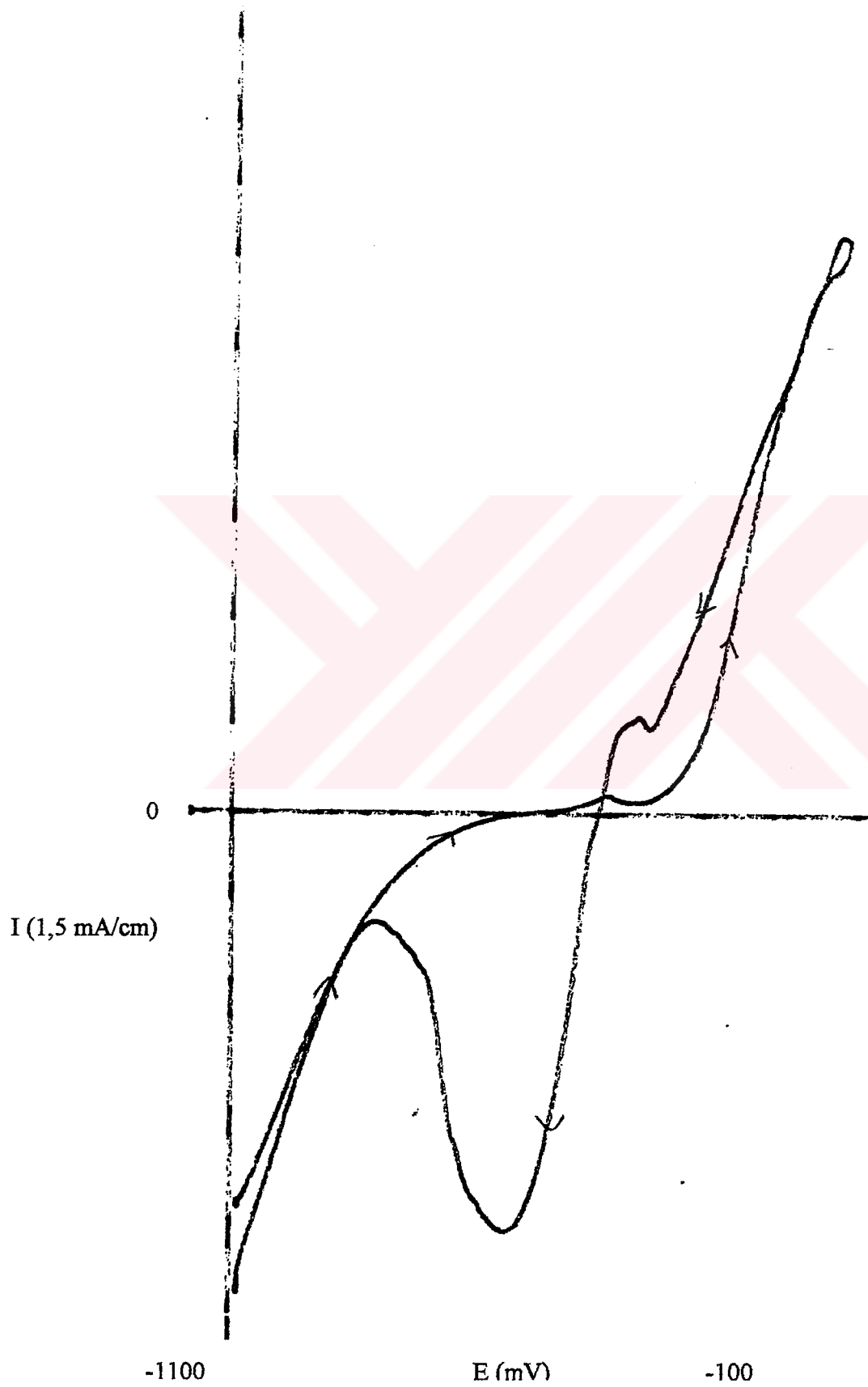
basamağında kalır. Bu nedenle katodik polarizasyon eğrilerinde ZnO indirgenme basamağı gözlenmiştir.

Şekil 3.40 0,1 M HCl + %3 NaCl çözeltisinde 25 µL Kuartamin T içeren ortamda elde edilmiştir. Çinko elektrot bu eğrilerin herbirinde değişik anodik potansiyellere oksitlenmiştir. Aynı şekilde çalışılmasına rağmen farklı özellikte eğrilerin elde edilmesi Kuartamin tuzları için önerilmiş mekanizmanın karmaşıklığına bağlanabilir.

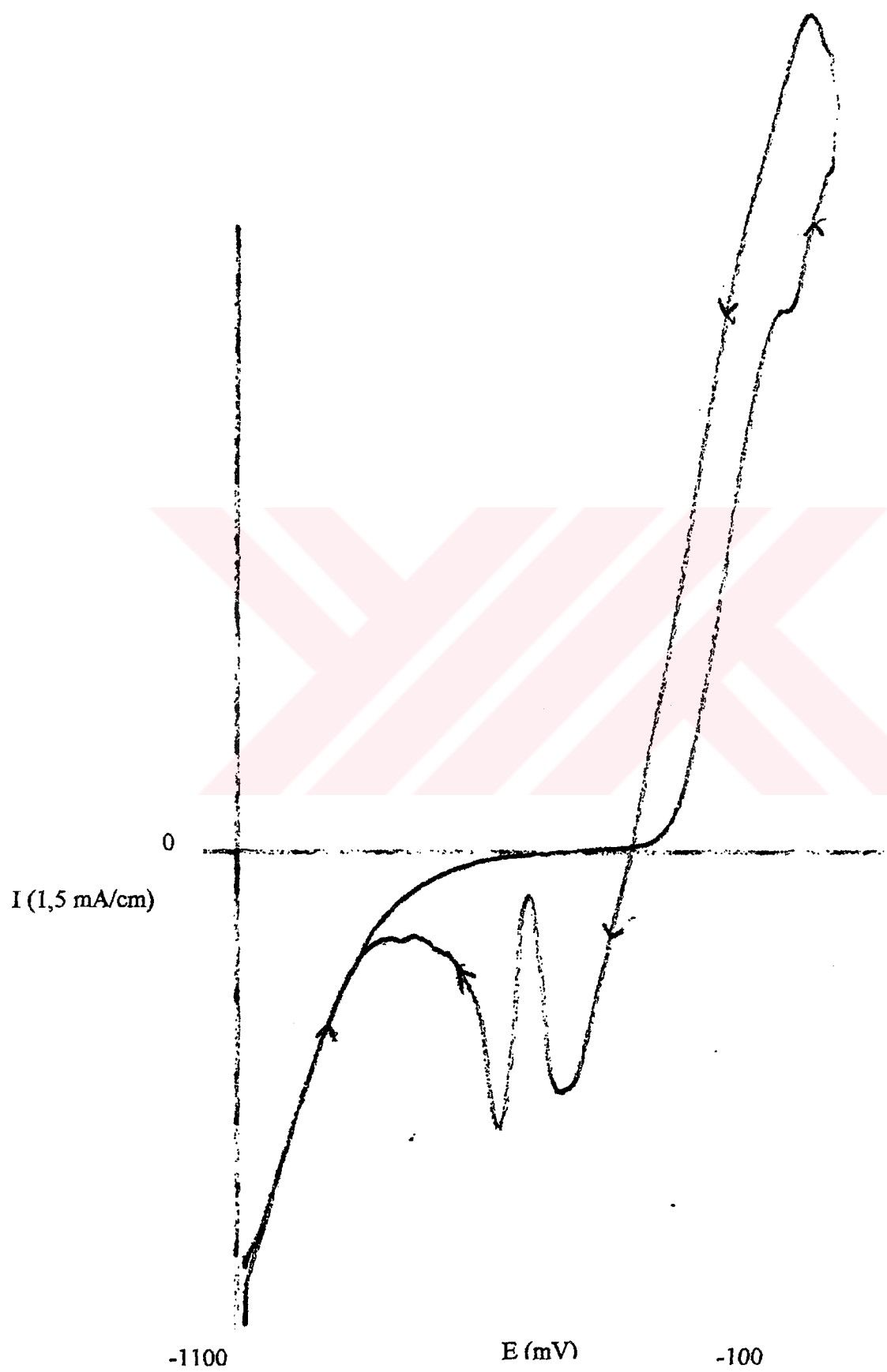




Sekil 3.40-a



Sekil 3.40-b



Sekil 3.40-c

Şekil 3.40 (Şekil 3.40-a, 3.40-b, 3.40-c) 0,1 M HCl + %3 NaCl + 25 µL/30 mL Kuartamin T ile 120 mV /s tarama hızıyla elde edilen eğriler.



4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, çinko korozyonunun organik inhibitörler ve triazol türevleriyle önlenmesi konusunda iki farklı deney yapılmış bunlardan üç farklı sonuç elde edilmiş, farklı yöntemlerle yapılan deneylerde sonuçlar irdelenerek çinko metali için sağlanan şartlarda en iyi inhibitör bulunmaya çalışılmıştır. Çeşitli literatürlerde bakır ve pirinç için iyi derecede inhibitör olarak belirtilen TTA ve BTA'nın çinko üzerine etkisi öncelikle araştırmaya çalışılmıştır. Ortam olarak oldukça korozif olan 0,1 M HCl + %3'lük NaCl seçilmiş alkali ortamlar içinse 0,1 M NaOH + %3 NaCl ve 7 M NaOH seçilmiştir. Genel anlamda çinkonun asidik ortamda korozyon hızının alkali ortama göre oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Deney için % 99,99 saflıkta çinko seçilmiş uygun granül büyüklüğü tekrarlanan deney sonuçları irdelenerek bulunmuştur. %3' lük NaCl bulunduran 0,1 M' lik HCl çözeltisinde inhibitör eklemekten yıkanıp kurutulmuş çinkolar korozyona maruz bırakılmış ve bu sonuçlar inhibitör eklenerek elde edilen sonuçlarla karşılaştırma yapılarak sonuca ulaşılmaya çalışılmıştır. Deneyde gaz çıkışı esas alınmıştır.

TTA inhibitörü asidik ortamda 1gr / L konsantrasyonunda eklenmiş inhibitörsüz ortama göre çinkonun korozyon hızını oldukça arttırdığı gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak çinkonun $Zn(Inh)_2$ şeklinde çözünmüş olabileceğini düşünüyoruz. Inhibitör konsantrasyonu 1,5g / L, 2gr / L ve 4gr / L olarak değiştirilmiş bu üç konsantrasyonda çinkonun korozyon hızı artışında kısmen düşüş gözlenmiş ancak son üç konsantrasyonun birbirine çok yakın etkide bulunduğu gözlenmiş. Demekki, 1,5g / L'lik konsantrasyondan sonra TTA konsantrasyon artışı etkisiz olmakta. Konsantrasyon artışı ile korozyon hızı artışının aşağı çekilmesini şu şekilde açıklayabiliriz. Bu konsantrasyonda çözünen çinko ile tuz oluşuyor ve bu metal yüzeyinde çökelerek kısmen korozyon hızını düşürüyor veya inhibitörün oluşturduğu kompleks çinko yüzeyinde adsorplanıyor ve korozyon hızı düşüyor.

Aynı durum BTA' de de yaşanmaktadır. Konsantrasyon 1gr / L iken çinkonun korozyonu hızlanmakta konsantrasyon 2 gr /L ve 4 gr / L'ye çıkarıldığında bu hız kısmen düşmekte ancak belli bir sınırdan sonra konsantrasyonun etkisi oldukça azalmaktadır.

Bu ortama bakır iyonları ekleyerek (bakır sülfat) suni piringç yapılmaya çalışılmış ve bu durumda çinkonun korozyon hızı ölçmeye çalışılmıştır. İnhibitörsüz ortamda bakır iyonları ilavesi çinko korozyonunu oldukça yükseltmekte bu yükseliş TTA ve BTA eklenmesi ile karşılaşılan yükselişin üstünde kalmaktadır. Bunun nedeni çinko metal yüzeyinde bakırın çökmesi çinko yüzeyini kapatması, hidrojen aşırı geriliminden dolayı hidrojen gazının bakır üzerinden çıkması ve Cu-Zn Daniel pili oluşumudur. Ortama bakır iyonu ile birlikte TTA eklenmesi korozyon hızını düşürmüştür. Çünkü, TTA bakır için iyi bir inhibitördür.

BTA' lü ortamda ortama bakır iyonları eklemek korozyonu daha arttırmış ancak bu artış 200. dakikadan sonra düşüşe yönelmiştir.

TTA ortamında 30 ml' ye 1 ml 0,1 M CuSO_4 eklenmesi ile bu konsantrasyonun iki katına çıkılması korozyon hızını değiştirmemiştir. Çünkü, yüzey zaten yeterince bakırla örtülmüştür. Aynı şekilde BTA' lü ortamda da bakır iyonları derişimi hızda değişim göstermemiştir.

Sonuçta TTA ve BTA çinko korozyonunu hızlandırıyor. Aynı konsantrasyonlar için BTA TTA' dan daha çok korozyon hızını artırır. Bazik ortamda da TTA ve BTA benzer davranışlar göstermişlerdir.

Kuartamin T çinko korozyonunda oldukça etkili bir inhibitördür. 0,1 M HCl + %3 NaCl ortamında bile çinkoyu oldukça iyi korumuştur. Bu şartlarda en etkili konsantrasyon 30 ml' ye 75 mikrolitredir. Bu şartlarda inhibitör etkinliği % 87,4' dür. Kuartamin T inhibitörü reaksiyon başlangıcında oksijen harcayarak çinkoyu korozyona uğratmaktadır. Ancak sonuçta iyi inhibitördür.

Kuartamin THL' de asidik ortamda çinkoyu oldukça iyi korumuştur. En uygun konsantrasyon 30 ml' ye 100 mikrolitredir. Konsantrasyon aşırısı değişme göstermemiştir. Kuartamin T' nin aşırısı koruma yüzdesini düşürmekte bunu için önce moleküllerin yatay tutunduğunu aşırısı durumunda dikey tutundukları ve çinko yüzeyinde yer açtıkları için hızın arttığını düşünüyoruz.

Kuartamin D 86 PI' da oldukça iyi bir inhibitördür. Uygun konsantrasyon asitli ortamda 10^{-4} M' dir. Yüzde inhibisyon yüzde %87,75' dir. QD 86 PI' nın aşırısı koruma oranını epey düşürmekte bunu QT' de olduğu gibi molekül tutunma şekliyle yorumlayabiliyoruz. Önce Zn yüzeyinde yatay konumda tutundukları aşırısında dikey konumda tutundukları ve çinko üzerinde yer açıldığı bunu sonucu olarak koruma yüzdesinin düştüğü şeklinde yorumluyoruz.

Inhibitörsüz 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH ortamları karşılaştırıldığında HCl' li ortamın oldukça koroziif olduğu açıkça gözleniyor. NaOH' lı ortam çinkoyu oldukça iyi koruyor, çinko yüzeyinde karışık oksit filmleri oluşturuyor.

NaOH ortamının konsantrasyonu çok önemli değil bu tarz korumada. TTA' nın yine inhibitörsüz 0,1 M NaOH ortamına göre çinko korozyonunu arttırdığını görüyoruz. Ancak bu artış alkali ortamda yüzeyde oluşan filmler nedeni ile belli bir sınır içerisinde kalıyor.

BTA' da aynı şekilde korozyon hızında artışa neden olur. İnhibisyon verimi negatife kayar, kütle ölçümü ile elde edilen sonuçlarda kısmen tutarsızlık mevcuttur. Bunu yüzeyde oluşan filmlere ye de alkali ortamda korozyon hızının düşüşüne bağlayabiliriz.

Asidik ortamda olduğu gibi NAOH' lı ortamda da Kuartamin T çinko korozyon hızını düşürür. İnhibisyon verimi %75' dir.

QTHL' de bazik ortamda oldukça iyi koruma sağlamakta inhibisyon yüzdesi %81' dir. Doygun QTHL ile yapılan çalışma oldukça şaşırtıcıdır. Düşük konsantrasyonda yüksek koruma sağlayan QTHL' nin doymuş çözeltisi

korozif bir ortam oluşturmuş, çinko korozyonunu hızlandırmış, inhibisyon verimini negatife kaydırmıştır.

Akım – potansiyel eğrilerinden anlaşılabacağı üzere çinko üzerinden hidrojen çıkışı olduğu ve ortamda yeterince asitli ise difüzyon kontrollü hidrojen indirgenmesi olur. Bu koşullarda sınır akımı elde edilir. Polarizasyon eğrileri anodik ve katodik yüzeyde çinko oksit filmi oluşumuna işaret eder. (-1600) – (-400) aralığı çeşitli hızlarla tarandığında geri dönüş eğrilerinde Assaf'a ait C_1 ve C_2 katodik tepelerine rastlanır. Çinko oksidin yarı iletken özelliği nedeni ile hem katodik hem de anodik potansiyele etki eder.

Kuartamin tuzlarının polarizasyon eğrilerinde ve korozyon ürünlerinin IR spektrumlarından elde edilen sonuç deney sonuçları bölümünde işaret edilen reaksiyona göre metal yüzeyinde difüzlendiğini ve korumayı bu şekilde sağladığını öneririz.

Maddelersek;

1. TTA çinko korozyonunu artırır,
2. TTA' nın aşırısında bu artış kısmen düşer, nedeni ya çözünmeyen tuz oluşturur yüzeyi örter ya da yüzeyde adsorplanan kompleks oluşturur,
3. İnhibitörsüz Zn bulunan ortama bakır iyonları eklemek korozyonu hızlandırır, çünkü Zn-Cu Daniel pili oluşur,
4. TTA ile bakır iyonlarını beraber eklemek korozyon hızını düşürür, çünkü bakır için TTA iyi bir inhibitördür,
5. BTA çinkonun korozyonunu artırır,
6. BTA' nın aşırısı bu artışı kısmen düşürür, çünkü ya çözünmeyen tuz oluşturur veya yüzeyde adsorplanan kompleks oluşturur,
7. Aynı konsantrasyonda çinko korozyonunun BTA TTA' dan daha çok hızlandırır,
8. Bakır için ve pirinç için iyi inhibitör olan TTA ve BTA ortamda çinko varken kullanılamaz veya TTA ve BTA ile korunan bakır veya pirinç ortamında Zn eşlenerek bulundurulamaz,

9. Kuartamin T çinko için uygun bir inhibitördür. Oldukça korozif HCl + NaCl ortamında bile işnhibisyon etkinliği % 87,4' dür,
10. QT' nin aşırısı bu korumayı düşürür,
11. QTHL çinko için oldukça iyi inhibitördür. HCl + NaCl ortamında inhibisyon etkinliği % 84,6' dır.
12. Q D 86 PI da oldukça iyi bir inhibitördür. Yüzde inhibisyon 87,75' dir. Aşırısı durumunda koruma düşer,
13. İnhibitör yokken Zn için NaOH ortamı kısmi koruma sağlarna nedeni yüzeyde oluşan filmlerdir,
14. TTA BTA NaOH ortamında yine çinko korozyonunu hızlandırır, ancak bu belli sınırlar içindedir,
15. QT 7M NaOH ortamında iyi koruyucudur, inhibisyon verimi %75' dir,
16. QTHL' de 7 M NaOH ortamında iyi bir koruma sağlar, inhibisyon verimi % 81' dir,
17. QTHL 7 M NaOH' da aşırısı oldukça korozif bir ortam oluşturmakta, inhibisyon verimi negatife kaymakta,
18. Ortam yeterince asitli ise çinko korozyonu difüzyon kontrollü hidrojen indirgenmesi ile gerçekleşir,
19. Kuartamin tuzları reaksiyon öncesi ve sonrasında IR değişimi göstermiştir, bu da önerilen reaksiyon mekanizmasını destekler,
20. Polarizasyon eğrileri ilk yöntemle yapılan deneyleri destekler yönde bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Aksüt, A., 1975, 18-8 Paslanmaz çeliğin sodyum sülfat ve sitrit asit çözeltileri içindeki korozyonu, **Yüksek lisans tezi**, Ankara Ü., Fen Fakültesi
- Assaf, F.H., 1999, Pitting corrosion of zinc in neutral halide solution, **Materials chemistr and Physics**, 58, 58-63,
- Aramaki, K.2001, The inhibition effets of choromate-free,anion inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0,5M NaCl,**corrosion science**, 43, 591-604
- Aramaki, K., 2001, The inhibition effects of eating inhibitors on corrosion of zinc inanerated 0,5M NaCl, **corrosion science**, 43, 1573-1588
- Akdeniz, G.H.,1996, Çinko korozyonunun organik moleküllerce önlenmesi, **Yüksek lisans tezi**, Gazi Üniv.Fen Bil. Enstitüsü
- Dobroszyki, J., Billazor, S.2001, On some organic inhibitors of zinc corrosionin alkali media, **corrosion science**,43,1309-1319
- Erbil, M., 1975 Alüminyumun çeşitli sulu çözeltilerdeki korozyonu, **Doktora tezi**, Ankara Ü., Fen Fakültesi, Kimya Böl.
- Foad El SherbiniE.E., El Rehim,S.S.;2000, Pitting corrosion of zinc in Na2SO4 solution and the effect of some inorganik inhibitors, **corrosion science** ;42,785,798
- Horner, L., Mentrup A.,Justos Liebigs Ann.Chem ,646,65(1961)

Horner, L., Ertel ,H., HINRICHS, H.,**Werks.Korr**

Korpics, C.J., **Materials performance**, vol13, 2, 36, 1974

Müller, B., Oughourlain, C., Schubert, M.;2000, Amphilic copolymers as corrosion inhibitors for zinc pigment, **Corrosion Science**, 42, 577-584

Mansfield, F., Smith, T. And Porry, E.P., 1971, benzotriazole as corrosion inhibitor to copppe, **corrosion nace**, 27,7,289-294

Müller, B., Imblo, G., 1996,Heterocycles ascorrosion inhibitors for zinc pigmentsin aqueous alkaline media, **Corrosion Science**, 30, 2, 292-300

Magaion, S., et al; 1999, Zinc corrosion in simulated acid rain, **Electrochimia Acta**, 44, 4307-4312

Sönmez, T., PH 2-10 aralığında çinkonun korozyonu, **Yüksek lisans tezi**, Gazi Üniversitesisi Fen Bilimleri Enstitüsü

Stern, M., and Geary, A.L., 1957, Elektrochemical polarization 1.a theoritical analysis of the shape of polarization curves, **J. Elektrochem. Soc.**, 104,56-63

Stern, M., 1958 A method for determining corrosion rates from linear polarization data, **Corrosion**, 14,60-64

Poling, G.W.,1970, Reflection infra-Red studies of films formed by benzotriazole on Cu, **corrosion Science**, 10, 359-370, Great Britain

Pickering, H.W. and Byrne, P.J, 1969, Partial Currents During Anodic Dissolution of Cu-Zn alloys at Constant Potential, **Electrochemical Science**, 116, 11, 1493-1495

Trouquet, M, Labbe, J.P., Pagetti, J., 1981, The mechanism of the inhibition of zinc corrosion in 1N HCl Solution By tetraphenyl phosphonium Bromide, **corrosion science**, 21, 101-117, Great Britain

Trouquet, M, Pagetti, J, 1989; Contribution of the electrochemical impedance measurement technique to zinc corrosion inhibition studies in acid media, **werstoffe und korrosion**, 40, 634-641

Walker, R., 1976, Corrosion inhibition of copper by 1,2,4-triazole, **corrosion science**, 32, 8, 339-341

Walker, R., 1976, Triazole, Benzotriazole and 5-nitro triazole as corrosion inhibitors for Brass, **corrosion science**, 32, 10, 415-417

Wipperfurth, K., Schultze, W, Kesel, R. and Penninger, J., 1991, The Inhibition of zinc corrosion By Bisaminotriazole and other triazole Derivatives, **corrosion Science**, 32, 2, 205-230, Great Britain

ÖZGEÇMİŞ

Aysel Gedik Kılınç 1969 İçel doğumlu, ilk ve orta öğrenimini aynı ilde tamamladı.

1990 yılında Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya bölümünden mezun oldu.

Halen M.E.B. Ayrancı Ticaret Meslek Lisesinde Kimya öğretmenliği yapmakta, evli bir çocuk annesidir.

