

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ FTALOSİYANİNLERİN İNHİBİTÖR
OLARAK ASİDİK ORTAMDA ALÜMİNYUMUN
KOROZYONUNA ETKİSİ

Oğuz Kaan ÖZDEMİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2008

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ FTALOSİYANİNLERİN İNHİBİTÖR
OLARAK ASİDİK ORTAMDA ALÜMİNYUMUN
KOROZYONUNA ETKİSİ

Oğuz Kaan ÖZDEMİR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Aylin AYTAÇ

GEBZE

2008

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : ÇEŞİTLİ FTALOSİYANİNLERİN İNHİBİTÖR OLARAK ASİDİK ORTAMDA ALÜMİNYUMUN KOROZYONUNA ETKİSİ

YAZAR ADI : Oğuz Kaan ÖZDEMİR

Korozyon inhibitörü olarak 2,(3)-tetrakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyanınato çinko (II), 2,(3)-tetrakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyanın, 1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyanınato çinko (II), 1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyanın, 2,(3)-oktakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyanınato çinko (II), 2,(3)-oktakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyanın gibi metalsiz ve Zn metali içeren ftalosiyanınlerin HCl çözeltisinde saf alüminyuma etkisi potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir. Alüminyum örneklerinin korozyon özellikleri ve yüzey morfolojisi Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Optik mikroskop ile belirlenmiştir. Polarizasyon eğrileri çalışılan bütün ftalosiyanınlerin genelde anodik inhibitör olarak davrandığını göstermiştir. Ftalosiyanın konsantrasyonda ki artış ile inhibitör etkinliği artarken, sıcaklıktaki artış ile inhibitör etkinliği azalmaktadır. 1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyanın için en yüksek inhibitör etkinliği, kritik aglomerasyon konsantrasyonu (CAC) civarında yaklaşık olarak %83 bulunmuştur. İnhibitörlerin adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır. Deneysel sonuçlar kullanılarak 1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyanın için korozyon işleminin adsorpsiyon denge sabitleri (K_{ads}), Gibbs serbest enerjisi (ΔG_{ads}), entalpi (ΔH_{ads}) ve entropi (ΔS_{ads}) hesaplanmıştır.

SUMMARY

TITLE : ALUMINIUM CORROSION IN ACID SOLUTIONS AND THE EFFECT OF SOME PHTHALOCYANINES

AUTHOR : Oğuz Kaan ÖZDEMİR

The corrosion inhibition of the metal-free phthalocyanines and Zn phthalocyanines such as 2,(3)-tetrakis[(2-mercapto)pyridino] phthalocyaninato zinc (II), 2,(3)-tetrakis [(2-mercapto)pyridino] phthalocyanine, 1,(4)-tetrakis[(2-mercapto)pyridino] phthalocyaninato zinc (II), 1,(4)- tetrakis[(2-mercapto)pyridino] phthalocyanine, 2,(3)-octakis[(2-mercapto)pyridino] phthalocyaninato zinc (II), (3)-octakis[(2-mercapto)pyridino] phthalocyanine on the pure aluminium surface in hydrochloric acid solution was studied using potentiodynamic polarisation and electrochemical impedance spectroscopy methods. The corrosion properties and surface morphology of aluminum samples were determined by use of Scanning Electron Microscope (SEM) and Optical microscope in absence and presence of the inhibitor showing maximum inhibitor efficiency. Polarisation curves indicate that all studied phthalocyanines acts predominately as anodic inhibitor. The inhibitor efficiency increases with an increase in phthalocyanine concentration, but decreases with an increase in temperature. Maximum inhibition efficiency ($\eta\%$) is found about 83% for 1,(4)- tetrakis[(2-mercapto)pyridino] phthalocyanine, is observed around its critical agglomeration concentration (CAC). Adsorption of these inhibitors follows to Langmuir adsorption isotherm. Equilibrium constants of adsorption process (K_{ads}), Gibbs free energy (ΔG_{ads}), enthalpy (ΔH_{ads}), and entropy (ΔS_{ads}) of corrosion process for 1,(4)- tetrakis[(2-mercapto)pyridino] phthalocyanine were calculated by using experimental measurements.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı hazırlamamda yardımını, bilgi ve deneyimini hiçbir zaman esirgemeyen ve çalışmam süresince bana ışık tutan sayın hocam Yrd.Doç.Dr. Aylin Aytaç'a, Yrd. Doç Dr. Devrim ATİLLA hocama, GYTE deki bütün arkadaşlarıma ve hayatım boyunca benden maddi, manevi hiçbir desteğini esirgemeyen ve daima yanımda olan aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
 1. GİRİŞ	 1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Alüminyum ve Alüminyum Alaşımları	3
2.2. Korozyon	5
2.3. Alüminyum ve Alaşımlarında Görünen Korozyon Türleri	8
2.3.1. Çukurcuk Korozyonu	9
2.3.2. Taneler Arası Korozyon	10
2.3.3. Kabuk Altı Korozyonu	11
2.3.4. Gerilmeli Korozyon Çatlama	11
2.3.5. İplik Biçiminde Korozyon	13
2.3.6. Çatlak Korozyonu	13
2.4. Korozyon Hızı	14
2.5. Korozyon Hızının Ölçümünde Kullanılan Yöntemler	14
2.5.1. Kütle Azalması Yöntemi	15
2.5.2. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi	15
2.5.3. Lineer Polarizasyon Yöntemi	17
2.5.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	18
2.5.4.1. Eşdeğer Devre Kavramı	21
2.5.4.2. Elektrokimyasal Empedans Grafikleri	24
2.5.4.3. Nyquist Grafiği	24

2.6. Korozyonun Önlenmesi	27
2.6.1. Malzeme Seçimi	28
2.6.2. Dizayn	28
2.6.3. Kaplama, Boyama ya da Asıl Metale Bir Başka Metali Giydirme	28
2.6.4.Çözeltinin Daha Az Koroziye Hale Getirilmesi	28
2.6.5. İnhibitörler	29
2.6.5.1. Proton Kabul Edenler	31
2.6.5.2. Elektron Kabul Edenler	31
2.6.5.3. Karma Özellik Gösterenler	32
2.6.6. İnhibitör Kullanılarak Korozyonun Önlenmesi	32
2.7. İnhibitör Kullanılarak Korozyonun Önlenmesi Üzerine Yapılan Kaynak Araştırmaları.	34
2.8. Alüminyum-Su Sistemi	36
2.9. Taramalı Elektron Mikroskobu	37
3. MATERYAL ve YÖNTEMLER	38
3.1. Kullanılan Elektrotlar	38
3.1.1. ÇalışmaElektrodunun Bileşimi ve Hazırlanması	38
3.2. Kullanılan Ftalosiyanınler	38
3.2.1. Ftalosiyanınlerin Sentezi	42
3.3. Çalışma Ortamı	42
3.4. DeneyinYapılışı	42
3.4.1. Elektro Kimyasal Hücre	42
3.5. Kullanılan Cihazlar	43
3.5.1. Potansiyostat	43
3.5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	44
3.5.3. Optik Mikroskop	44
3.5.4. Metal Parlatma Cihazı	44
3.5.5. Su Banyosu	45
3.5.6. UV Analiz Cihazı	45
3.6. Elektrokimyasal Yöntemler	45
3.6.1. Empedans Ölçümü	45
3.6.2. Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi	45

4. ARAŞTIRMA ve BULGULAR	46
4.1. Elektrokimyasal Bulgular	46
4.1.1. Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi	46
4.1.2. Elektrokimyasal Empedans Analizleri	54
4.1.3. Eşdeğer Devre Analizi	64
4.2. Adsorpsiyon İzotermi	64
4.3. Sıcaklığın Etkisi	69
4.4. Mikroyapı Analizi	71
4.4.1. SEM ve Optil Mikroskop Analizi	71
4.5. Ftalosiyanınların Çalışma Koşullarında Agrega Olmaları UV Tekniği ile İncelenmesi.	74
5. SONUÇLAR	76
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	82

SİMGELER DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılan bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

k	:Boltzman sabiti
E_a	:Aktifleşme enerjisi
T	:Mutlak sıcaklık
V	:Potansiyel
R	:İdeal gaz sabiti
F	:Faraday sabiti
ΔH	:Aktivasyon enerjisi
ΔG	:Gibbs serbest enerjisi
ΔS	:Entropi
$\eta\%$	:Yüzde verimlilik
i_{kor}	:Korozyon akımı
E_{kor}	:Korozyon potansiyeli
C	:Kapasite sembolü
L	:İndüktans
R	:Direnç
X	:Reaktans
φ	:Açısal frekans
W	:Walburg empedansı
Z	:Empedans ve Dönme hızı
M	:Molekül kütlesi
S	:Yüzey alanı
β_a	:Anodik tafel eğimi
β_c	:Katodik tafel eğimi
Y	:Admintans
Z	:Empedans dönme hızı
σ	:İletkenlik

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Alüminyumun çukurcuk korozyonu ve korozyon boyunca oluşan kimyasal ve elektrokimyasal tepkimeler.	9
2.2. Metal yüzeyine yakın yerler de biriken hidrojen moleküllerinin kabarcık oluşturması (A), bu kabarcığın patlaması ile metalde yarığın oluşması(B) ve yarığın dibinde gerilimin büyük olması nedeniyle yarığın büyümesi.	12
2.3. Çatlak korozyonu oluşumu.	14
2.4. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi.	16
2.5. Linner polarizasyon yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi.	18
2.6. Z_1 ve Z_2 empedans vektörlerini gösteren Arjand diyagramı.	20
2.7. Basit Randles devresi.	21
2.8. Randles devresinin karmaşık düzlem cevabı.	22
2.9. Warburg empedans bileşenleri içeren eşdeğer devre.	23
2.10. Warburg empedans bileşeninin kompleks düzlem cevabı.	23
2.11. Warburg empedans bileşenleri içeren eşdeğer devrenin kompleks düzlem cevabı.	24
2.12. Basit elektrokimyasal sistemin Nyquist eğrisi	25
2.13. Basit Nyquist diyagramları ve eşdeğer devreler.	26
2.14. 25 °C’de Al için Pourbaix diyagramı.	37
3.1. 2,(3)-tetrakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyaninato Çinko(II) (Pc-1a)’nin molekül yapısı.	39
3.2. 2,(3)-tetrakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyanin (Pc-1b)’nin molekül yapısı.	39
3.3. 1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyaninato Çinko(II) (Pc-2a)’nin molekül yapıları.	40
3.4. 1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyanin (Pc-2b)’nin molekül yapısı.	40
3.5. 2,(3)-oktakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyaninato Çinko(II) (Pc-3a)’nin molekül yapısı.	41

3.6. (3)-oktakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyenin (Pc-3b)'nin molekül yapısı.	41
3.7. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan hücre.	43
3.8. Volta Lab 80 PGZ 402 cihazı.	44
4.1. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-1a) ve inhibitörsüz olarak 25 °C'de 1 mV/s tarama hızında elde edilen i-E eğrileri.	48
4.2. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-1b) ve inhibitörsüz olarak 25°C'de 1 mV/s tarama hızında elde edilen i-E eğrileri.	48
4.3. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-2a) ve inhibitörsüz olarak 25°C'de 1 mV/s tarama hızında elde edilen i-E eğrileri.	49
4.4. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-2b) ve inhibitörsüz olarak 25°C'de 1 mV/s tarama hızında elde edilen i-E eğrileri.	49
4.5. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-3a) ve inhibitörsüz olarak 25°C'de 1 mV/s tarama hızında elde edilen i-E eğrileri.	50
4.6. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-3b) ve inhibitörsüz olarak 25°C'de 1 mV/s tarama hızında elde edilen i-E eğrileri.	50
4.7. Alüminyum için maksimum etkinlik gösteren 5×10^{-4} M Pc-2b varlığında farklı sıcaklıklarda 1 mV/s tarama hızında elde edilen i-E eğrileri.	51
4.8. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında, farklı sıcaklıklarda, 1mV/s tarama hızında elde edilen i-E eğrileri.	51
4.9. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-1a) ve inhibitörsüz olarak 25°C'de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrileri.	56
4.10. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-1b) ve inhibitörsüz olarak 25°C'de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrileri.	57

4.11. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-2a) ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrileri.	58
4.12. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-2b) ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrileri.	59
4.13. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-3a) ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrileri.	60
4.14. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-3b) ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrileri.	61
4.15. Alüminyum için maksimum etkinlik gösteren 5×10^{-4} M Pc-2b varlığında, farklı sıcaklıklarda 1 mV/s tarama hızında elde edilen Nyquist eğrileri.	62
4.16. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında farklı sıcaklıklarda elde edilen Nyquist eğrileri.	63
4.17. Metal-elektrot ara yüzeyinin elektrokimyasal eşdeğer devre diyagramı.	64
4.18. Pc-1a’nın yüzey kaplanma kesirlerinden elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi.	66
4.19. Pc-1b’nin yüzey kaplanma kesirlerinden elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi.	67
4.20. Pc-2a’nın yüzey kaplanma kesirlerinden elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi.	67
4.21. Pc-2b’nin yüzey kaplanma kesirlerinden elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi.	68
4.22. Pc-3a’nın yüzey kaplanma kesirlerinden elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi.	68
4.23. Pc-3b’nin yüzey kaplanma kesirlerinden elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi.	69
4.24. Alüminyum için 5×10^{-4} M Pc-2b inhibitör varlığında 0.1 M HCl çözeltisinde $\log(\theta / (1 - \theta)) - 1/T$ grafiği.	70
4.25. İnhibitörlü ve inhibitörsüz 0.1 M HCl ortamında 53 saat bekletilen numunelerin farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları	72

- 4.26. Alüminyumun 5×10^{-4} M Pc-2b içeren 0,1 M HCl ortamında 30 dk.
bekletilen elektrot yüzeyinin optik mikroskop fotoğrafı 73
- 4.27. Ftalosiyaninin yüzeye adsorpsiyonunun şematik gösterimi. 73
- 4.28. Metallsız ve Zn ftalosiyanin türevlerinin (1a-b, 2a-b, 3a) 0.1 M HCl
içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumları. 74

TABLOLAR DİZİNİ

<u>TABLO</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında Pc-1a varlığında 25°C’de, 1mV/s tarama hızında i-E eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.	52
4.2. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında Pc-1b varlığında 25°C’de, 1mV/s tarama hızında i-E eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.	52
4.3. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında Pc-2a varlığında 25°C’de, 1mV/s tarama hızında i-E eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.	52
4.4. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında Pc-2b varlığında 25°C’de, 1mV/s tarama hızında i-E eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.	53
4.5. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında Pc-3a varlığında 25°C’de, 1mV/s tarama hızında i-E eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.	53
4.6. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında Pc-3b varlığında 25°C’de, 1mV/s tarama hızında i-E eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.	53
4.7. Alüminyum için maksimum etkinlik veren 5×10^{-4} M Pc-2b varlığında, farklı sıcaklıklarda 1 mV/s tarama hızında i-E eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.	54
4.8. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-1a) ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin regrasyon analiz sonuçları.	56
4.9. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-1b) ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin regrasyon analiz sonuçları.	57

- 4.10. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-2a) ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin regrasyon analiz sonuçları. 58
- 4.11. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-2b) ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin regrasyon analiz sonuçları. 59
- 4.12. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-3a) ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin regrasyon analiz sonuçları. 60
- 4.13. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında Pc-3b inhibitörlü ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin regrasyon analiz sonuçları. 61
- 4.14. Alüminyum için maksimum etkinlik veren 5×10^{-4} M Pc-2b varlığında, farklı sıcaklıklarda elde edilen Nyquist eğrilerinin regrasyon analiz sonuçları. 62
- 4.15. Alüminyum 0,1 M HCl ortamında, farklı sıcaklıklarda elde edilen Nyquist eğrilerinin regrasyon analiz sonuçları. 63

1. GİRİŞ

19. Yüzyılın ikinci yarısından beri, diğer metaller ile karşılaştırıldığında, endüstriyel çapta üretimi yapılan yeni metallerden biri olmasına rağmen, alüminyum sahip olduğu özelliklerden dolayı bakır, kurşun, kalay ve çinko gibi diğer metallerle kıyaslandığında kullanımı çok daha fazladır. Alüminyumun kullanımını arttıran önemli özelliklerinden biriside korozyona karşı göstermiş olduğu dirençtir. Alüminyum, hava şartlarına, yiyecek maddelerine ve günlük yaşamda kullanılan pek çok sıvı ve gazlara karşı dayanıklıdır. Çeşitli ortamlarda, havada kolaylıkla oksitlenerek yüzeyi alüminyum hidroksit ve/veya alüminyum oksitle kaplanır ve oluşan film tabakası korozyon hızını kontrol ederek metali daha ileri oksidasyondan korur, böylece alüminyum ve alüminyum alaşımlarının uzun ömürlü olmasını sağlar [Weissbach, 2000]. Ancak bazılar, bazı asitler ve tuzlar oksit tabakasını çözerler. Zayıf oksit filmi klorürlü ortamda lokal etkilerden daha fazla zarar görür ve bu şekilde metalin korozyona uğramasına sebep olur [Seri, 2002]. Bu oluşumu engellemek için kullanılan yöntemlerden biride ortama inhibitör ilave etmektir. İlave edilen inhibitörler metalin yüzeyine adsorbe olarak ince bir film tabakası meydana getirirler. Bu ince tabaka metalin çözelti ile olan etkileşimini engeller ve bu şekilde korozyonu yavaşlatmış olur. Literatürde yapılan pek çok çalışmada inhibitör ilavesinin alüminyumun korozyonuna etki ettiği görülmektedir [Şahin, 2003, Osman et al., 1998, Zhao et al. 1999, Abd El Rehim et al., 2001, Metikos-Hukovic et al. 2002, Maayta et al., 2004, Aytaç et al. 2005].

Ftalosiyanimler (kısaca Pc) ilk kez 1907'de Braun ve Tcherniac tarafından asetik ve flamat'den ortosiyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli, çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir. Bu substitüe olmamış demir ftalosiyaninin yapısı çeyrek yüzyıl sonra Linstead ve Robertson tarafından x-ışınları difraksiyon yöntemiyle aydınlatılmıştır [Moser, 1983].

Suda çözünen ilk ftalosiyanim boyası ftalosiyanimlerin poli sulfanatlarıdır. Diğer türevleri, piridil ftalosiyanim türevlerinin amonyum tuzları ve sulfonil klorüllü olanlarıdır. Şu anda, ftalosiyanimler yazıcı mürekkebi, boya, plastikler ve tekstilde renklendirici olarak kullanılır. Işığa, ısıya ve çözücülere karşı dayanıklı

olduklarından plastiklerde ve boyalarda da mavi pigment olarak kullanılmaktadır. Ftalosiyeninler 18π elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadır. R. Zhao ve I.V. Aoki yapmış oldukları çalışmalarında çeşitli ftalosiyeninlerin bu özelliklerinden dolayı çelik için iyi bir inhibitör olduğunu belirtmişlerdir.

Bu çalışmada korozyon inhibitörü olarak 2,(3)-tetrakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyaninato çinko(II), 2,(3)-tetrakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyenin, 1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyaninato çinko(II), 1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyenin, 2,(3)-oktakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyaninato çinko(II), 2,(3)-oktakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyenin gibi metalsiz ve Zn metali içeren ftalosiyeninlerin HCl çözeltisinde saf alüminyuma etkisi potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir. Alüminyum örneklerinin korozyon özellikleri ve yüzey morfolojisi Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Optik mikroskop ile belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Alüminyum ve Alüminyum Alaşımları

Demir dışı metaller demir esaslı metallere göre hafiflik, korozyona dayanıklılık, yüksek ısı ve elektriksel iletkenlik, güzel görünüş ve kolay işlenebilme gibi bazı üstün özellikleri nedeniyle endüstride önemli kullanım alanına sahiptirler. 19. yüzyılın ikinci yarısından beri, diğer metallerle karşılaştırıldığında, alüminyum endüstriyel çapta üretimi yapılan yeni metallerden biri olmasına rağmen, bugün bakır, kurşun, kalay ve çinko gibi tüm demir dışı metallerin toplam kullanımından daha fazla miktarda kullanılır.

Alüminyumun kullanımını arttıran özelliklerinin başında hafifliği gelmektedir. Özgül ağırlığı $2,7 \text{ gr/cm}^3$ olup demirinkinin üçte biri kadardır. Alaşımsız halde çekme mukavemeti 90 N/mm^2 civarında olmasına karşın alaşımlandırma ile kolayca 220 N/mm^2 ve ısıl işleme (çökeltme sertleştirme) 440 N/mm^2 'ye yükseltilebilir. Bu değer yapı çeliğinin mukavemetine yakındır. Özgül mukavemet çekme mukavemeti/ölgül ağırlık olarak tanımlandığına göre alüminyum alaşımlarının ölgül mukavemetinin yapı çeliklerinin üç katına yakın olduğu kolayca görülür. Bu nedenle alüminyum alaşımları hafifliğin önemli olduğu taşıt araçları ve uçak üretimine çok elverişlidir.

Arı alüminyum elektriksel iletkenliği yüksek olup bakırinkinin %60 ı kadardır. Diğer taraftan bakırın ölgül ağırlığının alüminyumunkinin üç katından fazla olduğu göz önüne alınırsa birim ağırlık başına düşen iletkenlik yönünden bakırdan daha üstün olduğu görülür. Bu nedenle geniş açıklıklı yüksek gerilim hatlarında çelik taşıyıcılarla birlikte en uygun iletken alüminyumdur.

Yüzey merkezli kübik kafese sahip alüminyum büyük ölçüde plastik şekil değiştirebilir. Haddeme sonucu %99 oranında plastik şekil değiştirerek folyo (çok ince tabaka) haline getirilebilir. Ayrıca toksit olmadığından gıda endüstrisinde ve paketlenme işlemlerinde çok yaygın olarak kullanılır.

Alüminyumun diğ er bir üstün özelliğ i korozyona dayanıklılıktır. Yüzeyinde oluş an oksit tabakası alüminyum korozyona karşı korur. Ayrıca anodizasyon veya eloksal iş lemi ile bu koruyucu tabakalarının kalınlığ ı arttırılabilir. Ancak alkali eriyikler bu oksit tabakasını bozduğ undan koruyuculuk etkisi kaybolur. Bu nedenle yapılarda harç, sıva gibi kireç iç eren malzemelerin alüminyum elemanlara sürülmemesi gerekir. İnşaat süresinde bu elemanların üzeri bir bantla örtülmelidir [Onaran, 1995].

Bu kadar iyi özelliklere sahip olan alüminyum, yüzyıldan beri, tüm dünyada pahalı olan yöntemle, elektroliz yoluyla elde edilmektedir. Alüminyum eldesi, iki aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada, Bayer metodu ile boksit cevherinden alümina elde edilir. İkinci aşamada ise, elektroliz ile alümina'dan alüminyum elde edilir. Alümina tesisleri, genellikle boksit cevherlerinin yanına kurulur. Madenden çıkarılan boksit cevheri, sudkosit eriyiğ i ile muamele edilerek alüminyum hidroksit eldesi gerçekleşir. Bu iş lem sonucunda oluş an erimeyen kalıntılar (kırmızı ç amur) ayrılır ve alüminyum hidroksitin kalsinasyonu ile "alümina" (alüminyum oksit) elde edilir.

Bundan sonraki aşama, "alümina"nın "alüminyuma" dönüştürülmesidir. Beyaz bir toz görünümündeki alümina, elektroliz iş leminin yapılacağı hücreye alınır. Amaç alüminyumun oksijenden ayırmaktır. Elektroliz iş lemi için 4–5 volt gerilimde doğru akım uygulanır. Dipte biriken alüminyumun alınması ile iş lem tamamlanır. Genel olarak ağırlıkça 4 birim boksitten 2 birim alümina ve 2 birim alüminadan da 1 birim alüminyum elde edilir [Aylin, 2004].

Alüminyum'a çeşitli özellikler vermek için çeşitli metallerle karıştırılır. Karıştırılan en önemli alaşım elemanları bakır, magnezyum, silisyum ve berilyumdur. Bir alüminyum alaşımı 4 rakamdan oluş an notasyon ile tanımlanır. Amerikan Alüminyum Birliğ inin dizayn ettiğ i çeşitli amaçlar için kullanılan alüminyum alaşımları:

- 1xxx : Alaşımsız alüminyum
- 2xxx : Bakır'lı alüminyum alaşımı
- 3xxx : Manganez'li alüminyum alaşımı
- 4xxx : Silisyum'lu alüminyum alaşımı
- 5xxx : Magnezyum'lu alüminyum alaşımı
- 6xxx : Silisyum ve magnezyum'lu alüminyum alaşımı
- 7xxx : Çinko'lu alüminyum alaşımı
- 8xxx : Diğer elementler

Alüminyum alaşımları, alaşım elementlerinin çok fazla etkileri dolayısı ile birbirinden çok farklı özelliklere sahip olmaları ve üretim metotları esas alınarak, plastik şekil değiştirebilen dövme alaşımları ve döküm alaşımları olmak üzere iki ana alt gruba ayrılabilir. Her iki ana grup içindeki alaşımlar ısıtılabilir (ısıtılabilir alaşımlar) ve ısıtılabilir alaşımlar uygulanabilen (çökelme sertleştirmeli) ve ısıtılabilir alaşımlar uygulanamayan (soğuk şekil değiştirme sertleştirmeli) alaşımlar olmak üzere iki alt gruba ayrılmaktadır [Weisseach, 1984].

2.2. Korozyon

Endüstride kullanılan metallerin çoğu sulu ortamda, yani elektrolit çözeltiler, toprak, su, insan vücudunda bulunan sıvılar, besin maddeleri ve metaller üzerinde yoğunlaşan ince sıvı filmlerin içinde kararlı değildirler. İnsan gücü yanında önemli miktarda hammadde ve enerji tüketerek üretilirken, enerji kapasitesi artırılmış, entropileri küçültülmüş olan metaller, termodinamik yasalarına uyarak doğada bulundukları daha kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimi gösterirler. Böylece metaller korozyon sonucu doğada bulundukları kararlı oksit, karbonat, sülfat gibi minerallere dönüşürler. Pasın kimyasal analizi demir oksitten oluştuğunu göstermiştir. Demir ise doğada bulunan demir oksit filizlerinden elde edilir.

Genel olarak malzemelerin, özel olarak metallerin ve alaşımların çevrenin çeşitli etkileriyle kimyasal ve elektrokimyasal değişme ya da fiziksel çözünme sonucu bozunmalarına “korozyon” denir. Kimileri korozyonun yalnız metallerle sınırlanmasında direnmekte iseler de endüstride kullanılan plastik, kauçuk, cam,

seramik, emaye ve bileşik malzemeler de çevrenin etkileriyle bozunmaktadırlar. Örneğin kauçuk ve boya güneş ışınları ve kimyasallarla parçalanır. Fırın astarları çeşitli etkenlerle bozunur. Son yıllarda metal ve alaşımların korozyonla bozunmalarını belirlemek için kullanılan bazı yöntemler metal dışı malzemelere de uygulanır olmuştur. Böylece korozyon terimi tüm yapı malzemelerinin çevresel etkilerle bozunmalarında kullanılır duruma gelmiştir [Üneri, 1978].

Reaksiyon türüne göre kimyasal ve elektrokimyasal korozyondan söz edilebilir. Kimyasal korozyon metal ve alaşımların gaz ortamlar içindeki tepkimeleridir. Elektrokimyasal korozyon ise elektrolit ortamlar içindeki bozunmalarıdır (sulu ortamda korozyon). Her iki korozyon türü de elektrokimyasal mekanizma ile yürümektedir [Üneri, 1998].

Korozyon tepkimesinin elektrokimyasal yoldan oluşabilmesi için; potansiyel farkı, elektronik ve elektrolitik iletkenler arasında yük transfer reaksiyonu ve sürekli bir akım iletim yolu koşullarının bir araya gelmesi gerekir. Korozyon tepkimeleri, çoğu metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu veya küçük dış akımların etkisi ile yürüdüğünden bir potansiyel farkı oluşmaktadır. Metal korozyonu ister anodik ister katodik tepkime ile denetlensin, çoğu hallerde hız, yük aktarım basamağı ile sınırlanır. Metal iyonları oluştuğu zaman elektrik devresi tamamlanarak sürekli bir akım yolu sağlanmış olur [Aksüt, 1982].

Korozyonda anodik reaksiyon, metalin kendi iyonlarına yükseltgenmesidir. Genel biçimde aşağıdaki şekilde gösterilir:



Çeşitli metallerin aynı bir ortam içindeki korozyon hızları bir birinden farklıdır. Bir metal ne derece aktif ise, yani iyon haline geçme isteği ne derece yüksek ise o metalin korozyona uğraması da o derece kolay olur. Standard elektrot potansiyelleri metalin aktiflik durumu hakkında fikir verebilir. Her metal kendi iyonlarının 1 molar (aktivitesi 1olan) çözeltisi içine daldırıldığında 25 °C sıcaklıktan ölçülen potansiyele o metalin standart elektrot potansiyeli denir. Standard elektrot potansiyelleri elektrodun oksidasyon reaksiyonu içindir. Bu potansiyel ne kadar büyük ise

elementin oksitlenme eğilimi de o derece yüksektir. Standart elektrot potansiyeli büyük olan metaller kolay oksitlenebilen, aktif metallerdir. Standart elektrot potansiyeli büyük olan metaller kendinden daha düşük standart elektrot potansiyeline sahip metallerin anodu olur. Hidrojenden daha büyük standart elektrot potansiyeline sahip olan metaller bulunan asit çözeltilerinde hidrojen çıkarak çözünürler. [Yalçın ve ark., 1997].

(2.1) reaksiyonu ile eşzamanlı olarak çözelti içerisinde ki iyonlar serbest kalan elektronları almak suretiyle indirgenir ve böylece ortamın dengesini korumuş olurlar. Bu indirgenme reaksiyonlarına katodik reaksiyonlar denir [Vargel, 2004].

Korozyonda yürüyen değişik katodik reaksiyonlar vardır.

Asitli ortamlarda:



Nötr ve alkali ortamlarda:



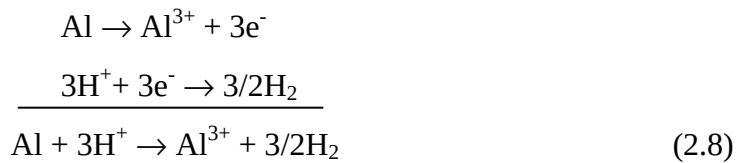
Metal iyonu indirgenmesi:



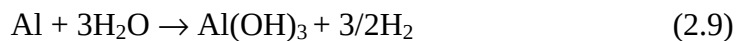
Metal çökmesi:



Ayrıntılı olarak, sulu ortamda ki alüminyumun korozyonu anodik ve katodik reaksiyonların toplamıdır:



veya



Korozyon sırasında birden çok yükseltgenme ve birden çok indirgenme tepkimesi olabilir. Bir alaşım korozyona uğradığı zaman onun içinde bulunan metaller kendi iyonlarını oluşturarak çözeltiye geçebilirler. Ama önemli olan korozyon sırasında birden çok indirgenme tepkimesinin yürüyebilmesidir. Yükseltgenme hızının indirgenme hızına eşit olması gerektiğinden, toplam indirgenme hızının artışı yükseltgenme hızını da arttırır. Bundan dolayı çözünmüş oksijen içeren asit çözeltileri, havasız asit çözeltilerinden daha koroziftirler. Çünkü oksijen indirgenmesi basitçe elektron harcanması için yeni bir olanak sağlar. Asit çözeltisi içinde herhangi bir yükseltgeyici bulunması da aynı etkiyi oluşturur [Üneri 1998].

2.3. Alüminyum ve Alaşımlarında Görülen Korozyon Türleri

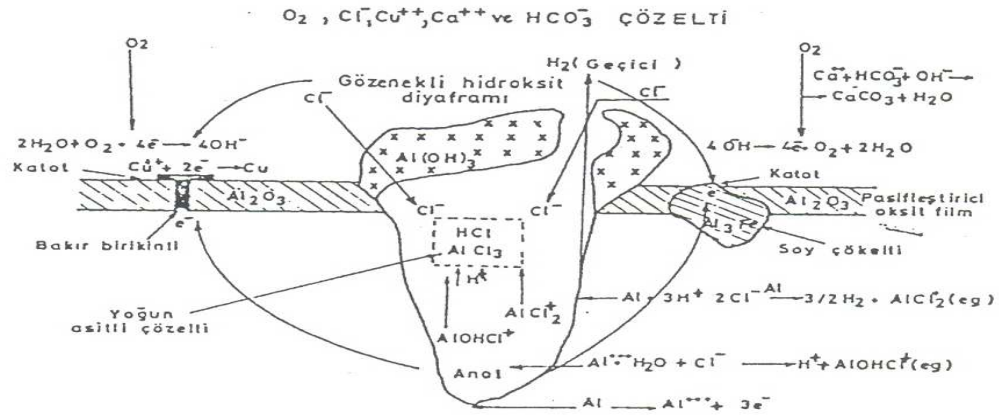
Tabiatta soy metaller hariç, metallere saf olarak rastlanılmaz. Birçoğuna oksit, sülfür ya da karbonat şeklinde maden cevheri biçiminde rastlanılır. Bunlardan enerji verilmek suretiyle teknik yöntemlerle saf metaller elde edilir. Bu durumdaki her metal, tekrar ilk madensel cevher şekline dönme şartını arar ve belli şartlarda bu durumlarına geçer. Bu reaksiyona korozyon denir. Malzeme yüzeyinde başlayan ve malzeme derinliğine doğru kimyasal ve elektrokimyasal bir reaksiyonla tesir oluşturarak bir malzemenin değişikliğe uğramasına ya da aşınmasına sebep olur. Korozyon olayı, metallerin üretim işleminin ters yönüsüdür.

Alüminyum ve alaşımları çevre koşullarının uygun olması halinde yüzeyinde oluşan ince, yapışkan ve koruyucu oksit tabakası sayesinde korozyona karşı dirençlidirler [Yurt ve ark., 2006]. Fakat ortamda klor iyonları bulunuyorsa, bu iyonlar pasif durumu sağlayan tabakayı delerek, metalin aktif konuma gelmesini sağlarlar ve böylece korozyon için uygun bir ortam sağlanmış olur [Branzoi et al., 2002]. Alüminyum ve alaşımlarında en çok çukurcuk korozyonu görülse de, taneler arası korozyon, kabuk altı korozyonu, gerilmeli korozyon çatlaması, iplik biçiminde korozyon ve çatlak korozyonu da görülen diğer korozyon türleridir. [Vargel, 2004].

2.3.1. Çukurcuk Korozyonu

Korozyon sonucu bir metal yüzeyinde delikçikler, çukurcuklar oluşursa bu tip korozyona çukurcuk korozyonu ya da karıncalanma denir. Genel olarak çukurcukların çapları, çukurcukların derinlikleri kadar ya da ondan daha küçüktür. Bu çukurcuklar bazen birbirinden uzak, bazen de birbirlerine çok yakındırlar. Birbirlerine çok yakın olurlarsa pürüzlü bir yüzey görüntüsü verirler.

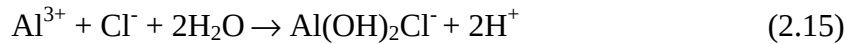
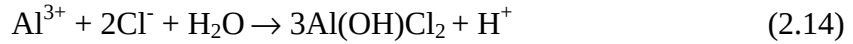
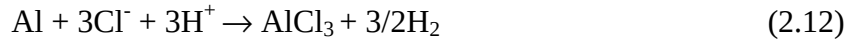
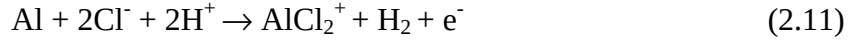
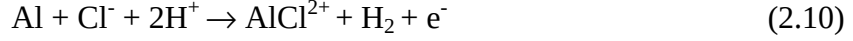
Çukurcuk korozyonu gizlice oluşan ve en yıkıcı korozyon türüdür. Bir aygıtın tüm yüzeyinde kütle azalması az ise de, aygıt bir ya da birçok noktadan delinerek yapılan işi aksatır. Çoğu kez çukurcukları bulmak, onların küçüklükleri ve üzerlerinin korozyon ürünleri ile kapanması nedeniyle çok güç olur. Ayrıca korozyonun çukurcuk içinde başlaması ve sürmesi için gerekli koşulları kendi kendine yarattığından dolayı olayın otokatalitik olarak yürüdüğünden söz edilebilir. Şekil 2.1'de hava içeren sodyum klorür çözeltisi içinde alüminyum oksit yüzeyinde çukurcuk oluşmasının elektrokimyasal mekanizması ve olayın kendi kendine başlaması ve genişlemesi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Alüminyumun çukurcuk korozyonu ve korozyon boyunca oluşan kimyasal ve elektrokimyasal tepkimeler [Üneri, 1988].

Çukurcuk içinde metal hızla çözünürken, metal yüzeyinde oksijen indirgenir. Bu olay kendiliğinden başlar ve genişler. Çukurcuk içinde metalin hızla çözünmesiyle çok miktarda artı yüklü iyonlar oluştuğundan elektriksel nötrlük koşulunu korumak için çukurcuk içine klorür iyonları göç eder. Çukurcuk içinde $AlCl_3$ derişimi artınca

hidroliz sonucu hidrojen iyonu derişimi de artar. Pasifleşme potansiyeli genel olarak yükselir. Hidrojen ve klorür iyonlarının her ikisi de birçok metal ve alaşımlarının çözünmelerini kamçılar. Zamanla bütün olay hızlanır.



Ortamda bulunan oksijen çukurcuk içinde değil metal yüzeyinde indirgenir. Bu arada çukurcuk ağzında hidroksitlerden bir tümsek oluşur. Bu da çukurcuk içindeki çözeltinin seyrelmesini önler ve korozyonu hızlandırıcı etki yapar. Çukurcuk çevresi katot da oluşan OH^- iyonlarının etkisiyle pasifleşir, Ca^{2+} ve HCO_3^- gibi iyonların bulunması bu etkiyi hızlandırır. Eğer ortamda daha soy metallerin iyonları varsa, bunlar yerel katot potansiyelinin çukurcuk potansiyeli üzerinde kalmasına neden olacaktır [Polat, 1997].

2.3.2 Taneler Arası Korozyon

Bir metalin kristal yapısında tanelerin sınır çizgisi boyunca meydana gelen korozyona taneler arası korozyon denir. Eritilmiş bir metalin katılaşması veya katı halde bulunan bir metalin herhangi bir ısıtma işlemine tabi tutulması sırasında metal atomu kristallerinin sınır bölgelerinde korozyon açısından zayıf bazı bozukluklar meydana gelebilir. Metal korozif bir ortam içine girdiğinde bu bölgelerde taneler arası korozyon olayı kendini gösterir [Yalçın ve ark., 1997].

Taneler arası korozyonu, örgü sınırındaki katışıklar, örgü sınırı bölgelerinde alaşım katkı maddelerinden birinin artması ya da bu elementlerden birinin azalmasından kaynaklanabilir.

Taneler arası korozyonun en belirgin özelliği kütle azalmasının çok küçük olmasına karşın korozyon hızının örgü sınırları bölgelerinde çok yüksek oluşudur. Korozyon örgü sınırlarında alaşımın tüm kesiti boyunca ilerler. Yapının dış görünümü ve ölçülerinde bir değişiklik görülmez, ama alaşım örgü sınırları boyunca korozyona uğradığı bölgede mekanik dayanımını yitirir [Üneri, 1988].

2.3.3. Kabuk Altı Korozyonu

Taneleri yönlenmiş bir metalin içinde taneler arası korozyonun oluşumu sırasında metal yüzeyine paralel şekilde kabuk altı korozyonu da oluşur. Oluşan korozyon ürünleri hacimce, sarf edilen metalin yaklaşık beş katı kadardır, buda bir iç gerilim oluşturur ve yüzey tabakasının dökülmesine neden olur.

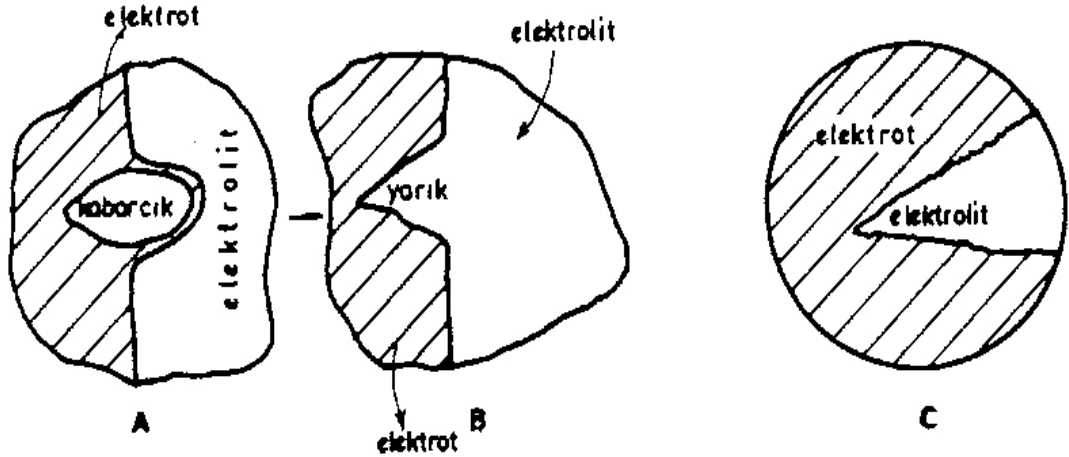
Kabuk altı korozyonu korozyon türleri içerisinde oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Çünkü korozyon sonucunda bir parçanın hızlı bir şekilde yüzeyinin dökülmesi yük taşıma özelliğini de düşürür. Ayrıca yüzeyin dökülmesi parçanın çıplak kalmasına sebep olduğundan, korozyona karşı davranışı da belirlenemez.

Kabuk altı korozyonunun görülmesi için yönlenmiş taneler, zayıf tane bağları ve diğer korozyon türlerine nazaran daha sert bir çevre gerektirir. Örneğin çözücü tuzlar ve deniz atmosferi gibi ortamlarda kabuk altı korozyonu sıklıkla gözlenir. Dıştan bir gerilimin olup olmaması çok önemli bir etken değildir.

2.3.4. Gerilmeli Korozyon Çatlaması

Yüksek basınçlı kaplar, buhar kazanları, içten yanmalı motorların silindir gömlekleri gibi korozyif ortamda bulunan makine parçaları ve metal yapıların çoğu mekanik gerilim altındadır.

Bir metal hidrojen çıkışı ile korozyona uğradığı ve aynı zamanda bazı kısımlarının gerilim altında bulunduğu bir ortamda metal içine giren hidrojenin gerilimin aşırı olduğu bölgelerde bir çatlama yapar ve korozif çözelti bu çatlaklarla metale etkir. (Şekil 2.2). Metal yüzeyinde bir çatlak meydana gelince çatlağın içi, metalin yüzeyinden tamamen farklı davranabilir. Bundan dolayı metal çözünmesi daha çok çatlak içinde, hidrojen çıkışı metal yüzeyinde olur.



Şekil 2.2. Metal yüzeyine yakın yerlerde biriken hidrojen moleküllerinin kabarcık oluşturması (A), bu kabarcığın patlaması ile metalde yarığın oluşması (B), ve yarığın dibinde gerilimin büyük olması nedeniyle yarığın büyümesi (C).

Gerilmeli korozyon çatlaması, dış ya da iç gerilim kuvvetleri ile yerel korozyonların ortak etkisi sonucudur. Basma kuvveti ise gerilmeli korozyon çatlaması üzerine inhibitör etkisi yapar.

Gerilmeli korozyon çatlaması saf metallerde çok seyrek olarak görülür, bir kısmında hiç görülmez, ama alaşımlarda çok sık karşılaşılr.

Gerilmeli korozyon çatlaması da çukurcuk korozyonu ve aralık korozyonu gibi çoğu kez oksit kaplı pasif yüzeylerde olur. Oksit filmi nedeniyle yerel hücrelerin çoğu pasifleşmiş görünürler. Ancak birkaç yerel hücrede aşınma çokça olabilir. Çukurcuk korozyonunda olduğu gibi birinci adım klorür iyonu gibi etkin iyonların etkisidir. Bu başlayan aşınmanın daha sonra çukurcuk korozyonu olarak mı yoksa gerilmeli korozyon çatlaması olarak mı ilerleyeceği diğer etkenlere bağlıdır. Özellikle gerilim kuvvetinin büyüklüğü ve korozyon potansiyeli önemlidir. Çukurcuk korozyonunda

olduğu gibi gerilmeli korozyon çatlamaşının olması için bir kritik potansiyel aşılmalıdır.

Gerilmeli korozyon çatlamaşısı sonucu çatlak, genişler ve metal kırılır. Bu kırılma sırasında kırılma bölgesinde büzölme görülmez. Çatlağın ilerlemesi tane sınırı ya da kaymış düzlem boyunca ise taneler arası gerilmeli korozyon çatlamaşısı söz konusudur [Üneri, 1988].

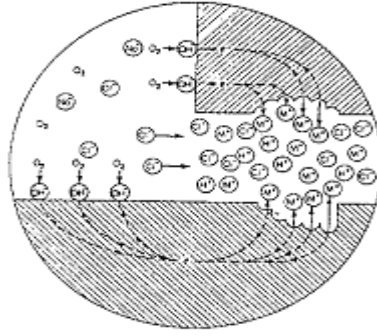
2.3.5. İplik Biçiminde Korozyon

Metal yüzeyinde oluşan iplik biçimindeki korozyon aralık korozyonunun özel bir tipidir. Çoğu kez koruyucu filmlerin altında oluşur, bu nedenle film altı korozyonu da denir. Genellikle havada bulunan emaye, lak ya da kauçukla kaplanmış kapların kaplamaları altında saç telleri biçiminde kırmızı kahverengi iplikçikler biçiminde görülür. Kâğıt sarılmış alüminyum levha yüzeylerinde ve alüminyum/kâğıt yüzeylerinde gözlenmiştir.

İplik biçimindeki korozyon metallerin metalik özelliklerini değıştirmez: onları parçalamaz ya da zayıflatmaz, ama yüzeyin görünüşüne etkir. [Üneri, 1988].

2.3.6. Çatlak Korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan çatlak, aralık veya cep gibi çözeltinin durgun halde kaldığı bölgelere oksijen transferi güçleşir. Bunu sonucu olarak bu bölgeler anot, çatlağın çevresindeki metal yüzeyleri de katot olur. Korozyonun en etkili olduğu yer, çatlağın katot bölgesine yakın olan ağız kısmıdır. Milimetrenin binde biri kadar küçük bir çatlak bile, korozyonun başlaması için yeterlidir. 2–3 mm büyüklüğündeki aralıklarda da hareketsiz ve düşük oksijenli bir bölge oluşacağından çatlak korozyonu söz konusu olabilir. Şekil 2.3 de çatlak korozyonu oluşumu görülebilmektedir [Yalçın ve ark., 1997].



Şekil 2.3. Çatlak korozyonu oluşumu [Yalçın ve ark., 1997].

2.4. Korozyonun Hızı

Metal ve alaşımların korozyona karşı dirençlerini birbirleriyle karşılaştırabilmek için her birinin korozyon hızı nicel olarak verilebilmelidir. Korozyon hızı kısaca bir maddenin birim zamandaki çözünme hızı olarak verilebilir. Yerel korozyonun olduğu sistemlerde ise korozyon hızı oluşan çukurun derinliği verilebilir [Erbil, 1984].

2.5. Korozyonun Hızını Ölçmede Kullanılan Yöntemler

Kimyasal olaylarda korozyon hızı aşağıdaki yöntemlerle belirlenir

- Kütle azalması

Birimi g veya mg cinsinden verilir.

Elektrokimyasal olaylarda oluşan korozyon hızının belirlenmesinde aşağıdaki yöntemlerden yararlanılır:

- Tafel ekstrapolasyon yöntemi,
- Lineer polarizasyon yöntemi,
- Alternatif akım empedans ölçme yöntemi [Mansfeld, 1973 ve Üneri, 1998].

2.5.1. Kütle Azalması Yöntemi

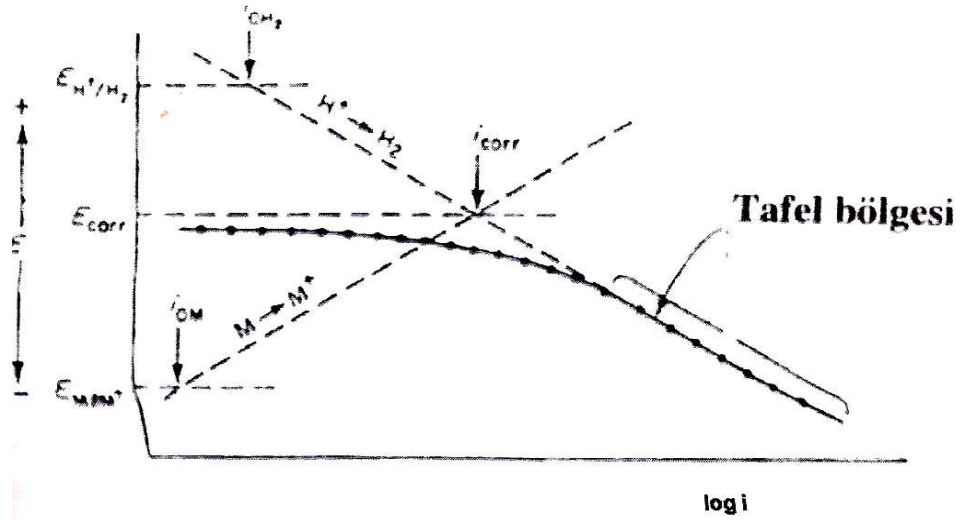
Bu yöntemle göre korozyon hızı belirlenirken çözünmenin homojen olması ve korozyon ürünlerinin ya tamamen çözünür veya uygun bir çözeltide çözünmesi ve metal yüzeyinden uzaklaştırılması gereklidir. Korozyon akımı Faraday yasalarından yararlanılarak şu eşitliğe göre bulunabilir:

$$i_{\text{corr}} = \Delta m \cdot n \cdot F / M \cdot S \cdot \Delta t \quad (2.16)$$

Burada Δm kütle azalmasını, n korozyona uğrayan metalin çözeltiye geçme değerini, F Faraday sabitini (96500 C), Δt zaman aralığını, M metalin kütlesini ve S ise yüzey alanını ifade etmektedir.

2.5.2. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi

Deneyssel olarak elde edilen polarizasyon eğrileri, metalin söz konusu olan elektrolit içindeki korozyon hızının belirlenmesinde kullanılabilir. E-logi polarizasyon eğrilerinde, uygulanan dış akım belirli bir değere eriştikten sonra polarizasyon eğrileri lineer hale gelmektedir. Aşırı gerilim ile uygulanan dış akım logaritmasının lineer olarak değiştiği bu bölgelere Tafel bölgesi denir. Bu bölgede Tafel doğrusunun eğimi deneyssel olarak elde edilerek korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır. Korozyona uğrayan bir elektrotta anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda yürürler. Bu durumda elektrot potansiyeli bir karma potansiyel değerine (E_{corr} , korozyon potansiyeli) erişir. Bu potansiyele karşı gelen akıma da korozyon akımı (i_{corr}) denir. Tafel ekstrapolasyonu yönteminde korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri elde edilir ve bunların çizgisel olan kısımları uzatılarak kesim noktalarından o sistem için korozyon hızı i_{corr} ve korozyon potansiyeli E_{corr} bulunur. Şekil 2.4'de görüldüğü gibi katodik polarizasyon eğrisinin Tafel lineer bölgesi korozyon potansiyeline ekstrapole edilerek kesim noktasındaki akım yoğunluğu (korozyon hızı) elde edilebilir.



Şekil 2.4. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi [Yalçın ve ark., 1997].

Katodik polarizasyon eğrilerine benzer şekilde, anodik yönde bir dış akım uygulayarak anodik polarizasyon eğrileri de elde edilebilir. Bu durum da elektrot potansiyeli korozyon potansiyelinden itibaren pozitif yönde sapar. Uygulanan dış akım yoğunluğuna bağlı olarak anodik reaksiyon hızı artarken katodik reaksiyon gittikçe geriler. Uygulanan dış akım yoğunluğu, $i_{uyg} = i_a - i_k$ şeklinde ifade edilir. Teorik olarak anodik polarizasyon eğrilerinde de aynen katodik polarizasyon eğrilerinde olduğu gibi lineer bir Tafel bölgesinin bulunması gerekir. Ancak anodik polarizasyon eğrileri her zaman ideal hale uygun biçim göstermeyebilir. Anodik polarizasyon eğrilerinin ideal halden sapmasının çeşitli nedenleri vardır.

- 1) Anodik reaksiyon bir çözünme reaksiyonudur ve tersinmez bir olaydır. Bu nedenle anot yakınındaki çözelti özellikleri kısa sürede değişir.
- 2) Çözünme sonucu metal yüzeyi de değişikliğe uğrar.
- 3) Korozyon ürünleri metal yüzeyinde çözünmeyen bileşikler halinde çökerek metalin pasifleşmesine neden olabilirler.

Bu sakıncalar nedeniyle korozyon hızının Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile tayininde katodik polarizasyon eğrilerinin kullanılması tercih edilir [Yalçın ve ark., 1997].

2.5.3. Linner Polarizasyon Yöntemi

Stern ve Geary aktivasyon polarizasyonu tarafından denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyeinden uygulanan ΔE ($= 20$ mV) potansiyel fark ile buna karşın devreden geçen Δi akımı arasında şu eşitliği vermişlerdir.

$$\Delta E / \Delta i = \beta_a \cdot \beta_c / [2,303(\beta_a + \beta_c)] \quad (2.17)$$

Buradan i_{kor} çekilirse

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (2.18)$$

Burada:

R_p : Polarizasyon direnci, $(dE/dt)_{i \rightarrow 0}$ polarizasyon eğrisinin eğimi

β_a : Anodik Tafel eğimi, $\beta_a = 2,303RT / \alpha_a ZF$

β_c : Katodik Tafel eğimi, $\beta_c = 2,303RT / \alpha_c ZF$

R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık, α_a ve α_c anodik ve katodik transfer katsayılarıdır.

Transfer katsayıları 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 faraday (96500 kulon) göstermektedir. E ile i arasındaki bağıntı gerçekte üstel bir bağıntıdır. Ancak, bazı ihmaller yapılarak şu denklem elde edilmiştir.

$$\Delta E / \Delta i = \beta_a \cdot \beta_c / [2,303(\beta_a + \beta_c)] \quad (2.19)$$

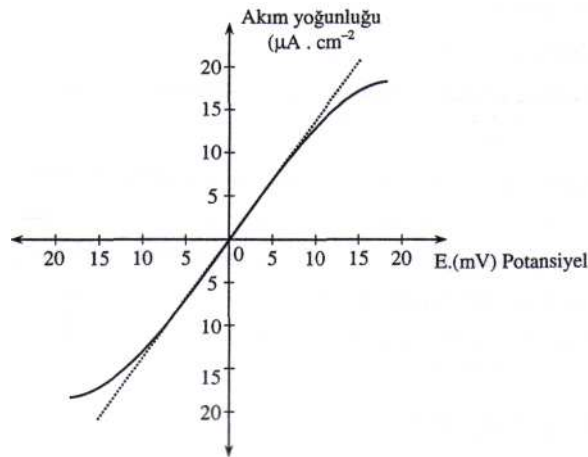
$\beta_a \cdot \beta_c / [2,303(\beta_a + \beta_c)]$ yerine B yazılarak denklem;

$$i_{corr} = B \Delta E / \Delta i \text{ elde edilir.} \quad (2.20)$$

Çizgisel polarizasyon metoduyla elde edilen eğrinin korozyon akımı; uygun değerlerin (2.18) denkleminde yerlerine konulması ile hesaplanabilir. Metodun kullanılmasında çok fazla yaklaştırma yapılır. Çok duyarlı sonuç istenmediği

durumlarda β_a ve β_c değerleri 0,12V alınarak B değeri 0,026V kabul edilebilir. Daha duyarlı sonuçlar için β_a ve β_c polarizasyon eğrilerinden bulunmalıdır. Yöntem hem doğru akım hem de alternatif akım tekniğine göre uygulanabilir. Alternatif akım tekniğinde $E/\Delta i = R_p$ (hücre direnci veya empedansı) alınarak denklem (2.20)'de yerine konulursa $i_{corr} = B/R_p$ den i_{corr} bulunur. Buradaki R_p (akım altındaki hücre direnci) Wheatstone köprüsüne benzer bir devreyle ölçülür.

Güç kaynağından değişken bir direnç yardımıyla çalışma elektrodu ile karşı elektrot arasında belirli potansiyeller uygulanarak bunlara karşılık gelen akım değerleri ölçülür, $\Delta E-\Delta i$ eğrileri elde çizilir. Bu yöntemde uygulanan potansiyel değişme hızı 0,1–10mV arasında olmalıdır. Potansiyel değişme hızı ne kadar yavaş olursa o kadar doğru sonuç elde edilir [Asan, 2002].



Şekil 2.5. Linner polarizasyon yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi [Asan, 2002].

2.5.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Direnç ve empedans terimleri, doğru akım (dc) devrelerinde akımın veya elektronların akmasına karşı gösterilen zorluk anlamındadır. Alternatif akım (ac) devrelerinde ise ilave iki devre elemanı daha, kapasitörler ve indüktörler akımın akmasını engellerler. Empedans karmaşık sayı ile ifade edilir. Direnç karmaşık sayının reel kısmını, kapasitans ve indüktans birlikte imajiner kısmını oluşturur.

Bir devrenin empedansı, toplam olarak devrede mevcut bütün direnç, kapasite ve indüktörlerin elektron akışına karşı gösterdiği zorluktur. Kapasitör ve indüktörlerin akım geçişine karşı gösterdiği zorluğa reaktans denir, X harfi ile gösterilir ve ohm (Ω) olarak ölçülür. Kapasite sembolü C olduğundan kapasiteden gelen reaktans X_C ile indüktanstan gelen reaktans, indüktans sembolü L olduğundan X_L ile gösterilir.

Kapasitör ve indüktörler, sadece akımın büyüklüğüne değil aynı zamanda zamana bağlı özelliklerine veya fazına etki ederler. Akımın akışına karşı gösterilen zorluk başlıca devrenin kapasitif reaktansından geliyorsa, devreye büyük ölçüde kapasitiftir denir ve uygulanan voltajla devreden geçen akım arasında faz farkı vardır. Akım voltajdan daha ileridedir. Devre ne kadar kapasitif özelliğe sahipse faz açısı o kadar büyük ve 90 dereceye yakındır. Akımın akmasına karşı gösterilen zorluk başlıca indüktif bileşenden ileri geliyorsa devreye geniş ölçüde indüktiftir denir ve akım faz olarak voltajın gerisindedir. indüktiflik arttıkça faz açısı büyür ve 90 dereceye yaklaşır.

Bazı hallerde hesapları admittans kullanarak yapmak daha kolaydır. Admittans empedansın tersidir, Y ile gösterilir ve Siemens (S) ile ölçülür. Empedans gibi admittans da karmaşık sayı ile gösterilir. Kompleks sayının reel kısmı direncin tersi olan kondüktans (iletkenlik) dir.

Bir elektrokimyasal ara fazda (Elektrot/elektrolit) korozyon reaksiyonunun olduğunu düşünelim. Bu ara faz, direnç, kapasite ve indüktans gibi pasif devre elemanlarından ibaret gibi düşünülebilir. Bu devreye bir alternatif voltaj uygulanırsa sonuçta devreden geçen akım ohm kanunu kullanılarak

$$V=R \cdot i \quad (2.21)$$

şeklinde yazılabilir. Ancak buradaki R direnci yerine, ele aldığımız sistemin eşdeğer devresinin reaktansı (X) alınmalıdır.

$$V_p=i_p \cdot X \quad (2.22)$$

Bir kapasitenin veya bir indüktansın reaktansı değişik şekillerde ifade edilebilir. En iyi ifade şekli bu büyüklükleri karmaşık sayı halinde göstermektir, $j=\sqrt{-1}$;

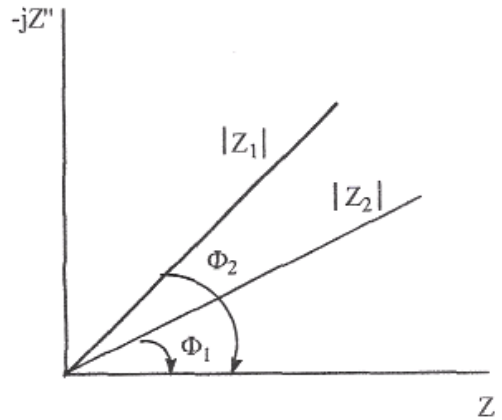
$$X_R=R \quad (2.23)$$

$$X_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.24)$$

$$X_L=j\omega L \quad (2.25)$$

Burada ω =açısal frekans ($\omega=2\pi f$), R =direnç, C =kapasitans, L =indüktanstır.

Bu gösteriliş şekli herhangi bir ac devresinin empedansını Arjand diyagramı şeklinde göstermeyi mümkün kılar [Hladky et al., 1980]. Bu diyagramda empedansın reel kısmı yatay eksen, imajiner kısmı düşey eksen alınır. (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Z_1 ve Z_2 empedans vektörlerini gösteren Arjand diyagramı.

Bir empedans iki şekilde tanımlanabilir. Birincisi $|Z|$ değeri ve ϕ açısı, ikincisi reel Z' ve imajiner Z'' bileşenlerini belirterek yapılır. Bu iki gösterişli şekli de birbirine eşdeğerdir. Çünkü $Z'=Z\cos \phi$ ve $Z''=Z\sin \phi$ dir. Ayrıca karmaşık sayı şeklinde

$$Z=Z'+jZ'' \quad (2.26)$$

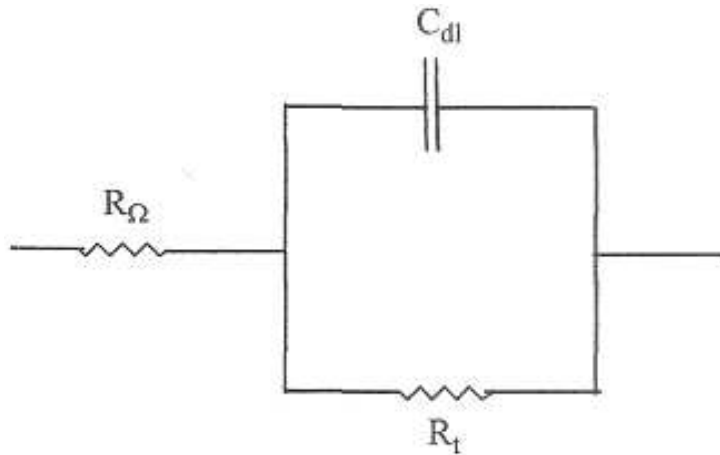
İfadesi ile gösterilebilir.

Yukarıda verilen reaktans ifadeleri açısal frekans (ω), içerdiğinden reaktif eleman içeren bir devrenin faz açısı ve empedans vektörü, ω değiştikçe değişir. Frekansla bu değişim en iyi Nyquist diyagramı şeklinde gösterilebilir. Bu diyagram Arjand diyagramının frekansla değişimini gösteren genişletilmiş halidir. Nyquist diyagramdaki noktalar setindeki her bir nokta o frekanstaki empedans vektörünün büyüklüğünü ve yönünü gösterir.

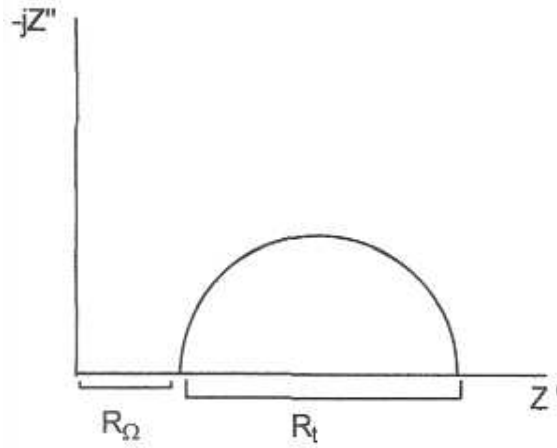
2.5.4.1. Eşdeğer Devre Kavramı

Bir elektrokimyasal hücrenin ac akım veya voltajına verdiği cevabı analiz edebilmek için düşünülen hücrenin verdiği cevabı verebilecek elemanlardan oluşan bir devre tasarlamak gerekir. Randles tarafından önerilen devre pek çok elektrokimyasal hücre için kullanılmıştır (Şekil 2.7). Burada R_Ω çözelti ve korozyona uğrayan elektrot film direncini, paralel bağlı R_t ve C_{dl} korozyona ait direnç ve kapasiteyi göstermektedir. C_{dl} elektrot yüzeyinde adsorbe iyon ve su moleküllerinin oluşturduğu çift tabakanın kapasitesi, R_t yük transfer direncidir. R_t korozyon reaksiyonunun hızı ile ilgili bir büyüklük olup yüzeydeki elektron transferinin bir ölçüsüdür. Aktivasyon kontrollü sistemlerde bu değer lineer polarizasyon direncini ölçme tekniği ile ölçülür. $R_t=R_p$ alınabilir. Bu değer Stearn-Geary eşitliğini kullanarak korozyon akım yoğunluğunu, i_{corr} , hesaplamakta kullanılabilir.

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \times \frac{1}{R_t} \quad \text{veya} \quad i_{corr} = \frac{\text{sabit}}{R_t} \quad (2.27)$$



Şekil 2.7. Basit Randles devresi.

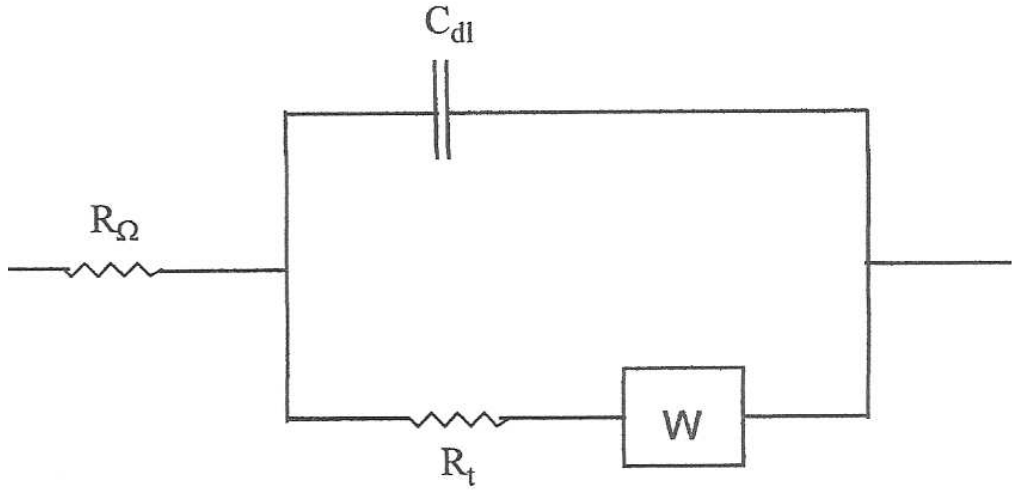


Şekil 2. 8. Randles devresinin karmaşık düzlem cevabı.

Pratikte R_t ve C_{dl} non-lineer elemanlardır. Yani büyüklükleri uygulanan voltaja bağlıdır. Hücresinin yarı kararlı denge durumunu bozmadan bu değerleri bulabilmek için devreye 10-20 mV genlikli (lineer polarizasyon tekniğindeki gibi) bir sinyal uygulanır. Nyquist diyagramı biçiminde sistem cevabı Şekil 2.8'de görülüyor. Yatay eksen (apsis) hücre empedansının reel kısmını yani resistif kısmını ve düşey eksen (ordinat) imajiner kısmı yani kapasitif bileşeni verir. 10 kHz den daha büyük frekanslarda C_{dl} kapasitesi alternatif akımı çok kolay iletir. R_t kısa devre olur. Sadece çözelti ve film direnci $R_Ω$ kalır. Bu nokta yarım dairenin sol kesim noktasıdır. Frekans azaldıkça C_{dl} akımı daha az iletir. Sistem cevabı yarım daireye uygun şekilde değişir. Çok düşük frekanslarda veya dc sinyalinde kapasite artık akım iletmez. Hücre empedansı $R_Ω + R_t$ olur. Bu yarım dairenin sağ kesim noktasından bulunur.

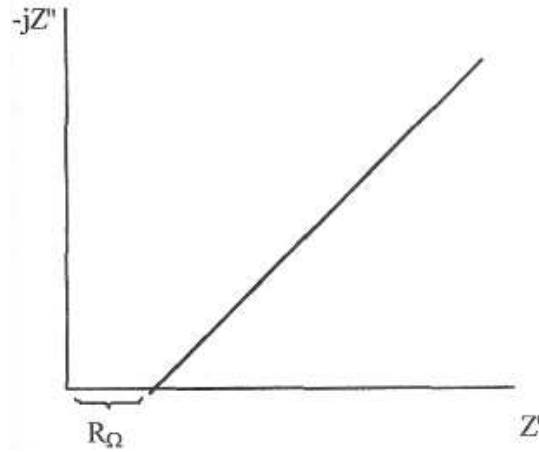
Pratikte yukarıdaki durumla nadiren karşılaşılır. Konsantasyon polarizasyonu korozyon hızını belirleyebilir. Böyle durumları açıklayabilmek için yukarıdaki randles devresindeki R_t ye seri bağlı, Warburg empedansı (W) eklenir (Şekil 2.9). Warburg empedansı olayın konsantrasyon ve difüzyonla ilgili kısmını açıklar. Kompleks sayı şeklinde gösterimi aşağıdaki gibidir.

$$W = \frac{\sigma}{\sqrt{w}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{w}} \quad (2.28)$$

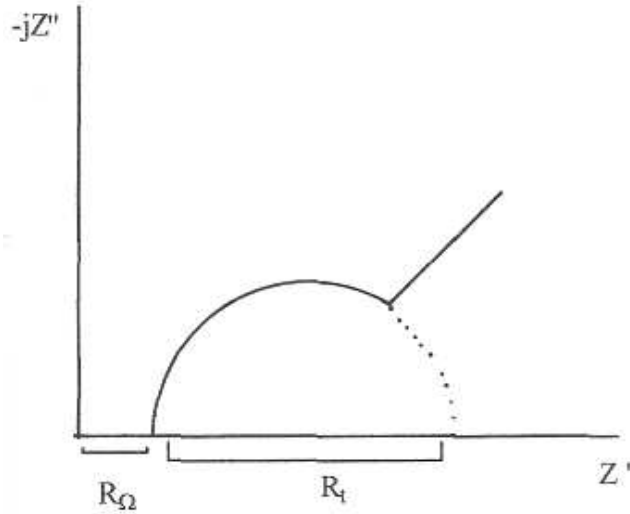


Şekil 2.9. Warburg empedans bileşenleri içeren eşdeğer devre.

Bu bağlantıda, Warburg empedansının reel ve imajiner kısımlarının eşit olduğu ve $1/\sqrt{w}$ ile lineer değiştiği görülüyor. Bu empedansın Nyquist diyagramı eğimi 45° olan bir doğru verir (Şekil 2.10). Yüksek frekansta $1/\sqrt{w}$ küçük olduğundan Warburg empedansı gösteren iyon difüzyonu ile ilgili kısım, düşük frekans bölgesinde elde edilir. Sistemin tüm cevabı Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Warburg empedans bileşeninin kompleks düzlem cevabı.



Şekil 2.11. Warburg empedans bileşenleri içeren eşdeğer devrenin kompleks düzlem cevabı.

2.5.4.2. Elektrokimyasal Empedans Grafikleri

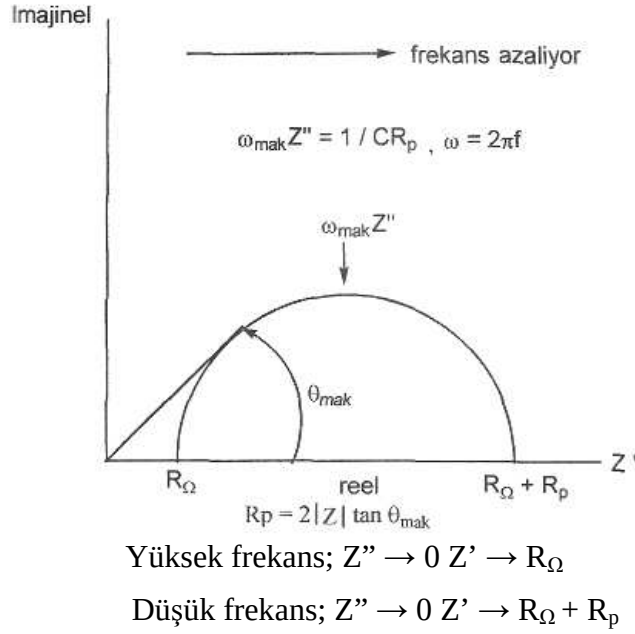
Deneyler tamamlandığında ölçülen değerler aşağıdaki gibidir.

- Voltajın reel kısmı (E')
- Voltajın imajiner kısmı (E'')
- Akımın reel kısmı (i')
- Akımın imajiner kısmı (i'')

Bu kaba verilerden faz kayması (θ), her bir frekans için toplam empedans (Z) ve diğer empedans fonksiyonları hesaplanır (Bizim deneylerimizi yaptığımız Volta Lab PGZ 402 bilgisayar kontrollü potansiyostat-galvonostat cihazında bu değerler kendi bünyesindeki bir program yardımıyla hesaplanarak sonuçlar direkt olarak bize verilmektedir). Bu grafikleri çizmek için çeşitli formatlar vardır. Her bir format çalışılan kimyasal sistemin bir özelliğini bulmada yardımcı olur. Gerçek durumu bulmak için çeşitli formatlar denenmelidir.

2.5.4.3. Nyquist Grafiği

Şekil 2.12'de çok popüler Nyquist grafiği gösterilmektedir. Bu grafiğe kompleks empedans grafiği denir. Her frekans için reel empedans Z' ye karşılık, imajiner empedans Z'' grafiğe geçirilmiştir.



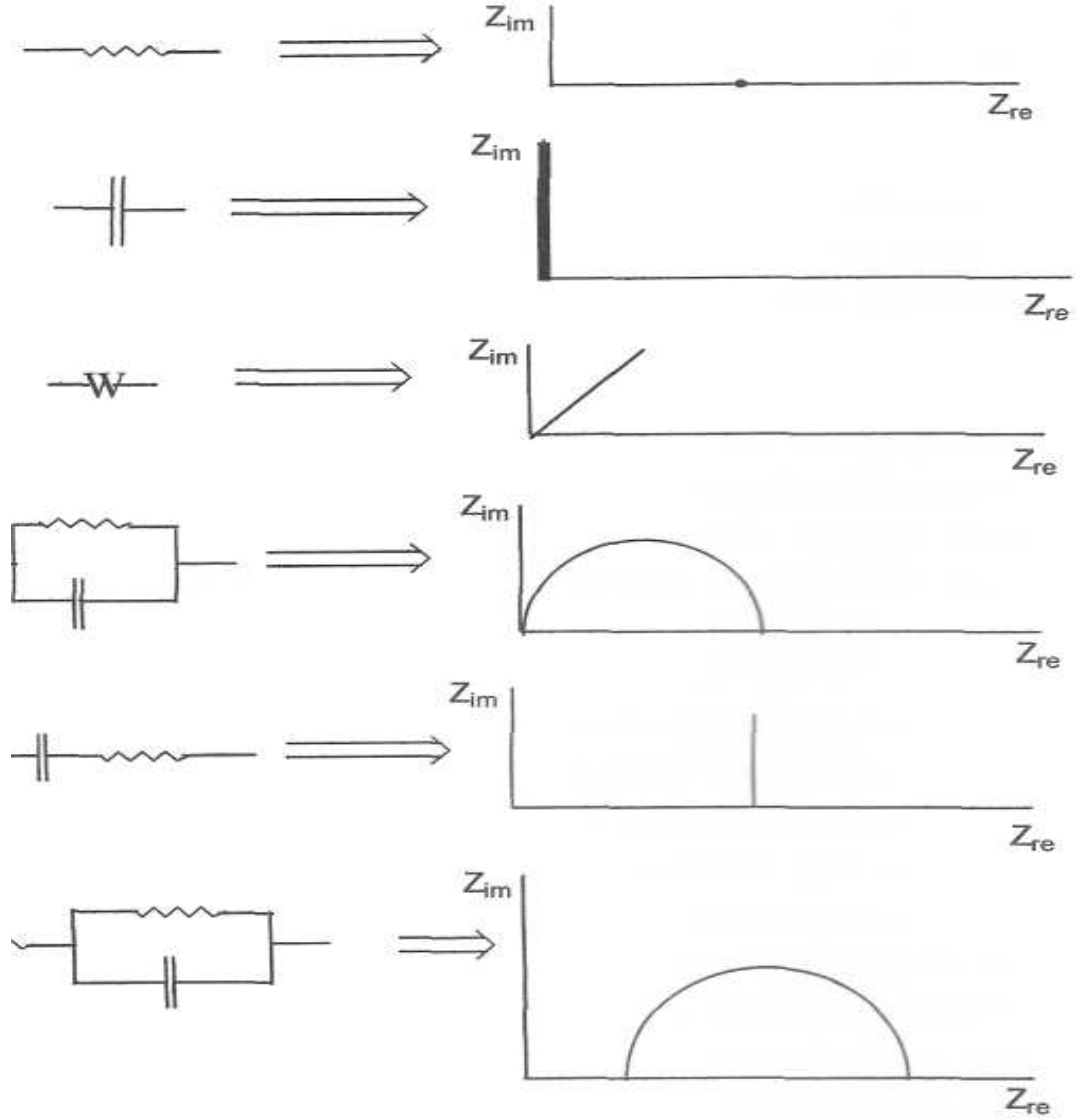
Şekil 2.12. Basit elektrokimyasal sistemin Nyquist eğrisi (EGEG PARC).

Yüksek frekanslarda Randles hücresinin empedansı hemen hemen tamamen R_Ω direncidir. Frekansın en yüksek limitinde, yarım dairenin sol ucundan R_Ω bulunur. Frekansın en düşük limitinde Randles hücresi yine sadece direnç gibi hareket eder bu defa değeri $R_\Omega + R_p$ dir. Frekans en düşük değerine yarı dairenin sağ ucunda ulaşır.

Nyquist grafiğinin birkaç avantajı vardır. Bunlardan en önemlisi omik direncin etkisi gözlenir. Yeterince yüksek frekanslarda ölçü alınırsa yüksek frekanslarda ekstrapolasyonla yarım dairenin ucundan (sol taraftan) omik direnç okunabilir. Eğrinin şekli omik direnç değişse de değişmez. Bu nedenle referans elektrodun yerini değiştirerek iki farklı deneyi kontrol etme imkanı vardır. Diğer bir avantajı da hangi devre elemanının seri bağlı olduğunu bulmaya yarar (örneğin omik direnç).

Nyquist grafiğinin dezavantajı frekansın grafikte görünmemesidir. Omik direnç ve polarizasyon direnci grafikten direkt olarak okunursa da elektrot kapasitesi frekans biliniirse hesaplanabilir. Şekil 2.12'de gösterildiği gibi yarım dairenin maksimumundaki frekans ($\omega_{(\theta=\max)}$) ve R_p biliniyorsa kapasite hesaplanmasında kullanılabilir.

Şekil 2.13'de en basit Nyquist eğrileri ve eşdeğer devreler verilmiştir. Bugün yazılan bilgisayar programları yardımıyla istenilen Nyquist eğrilerinin eşdeğer devreleri elde edilebilmektedir. Ancak bu programların maliyeti oldukça fazladır [Gabrielle, 1990].



Şekil 2.13. Basit Nyquist diyagramları ve eşdeğer devreler.

2.6. Korozyonun Önlenmesi

Korozyon olayını tam anlamıyla önlemek söz konusu değildir. Ancak belirli ölçülerde sınırlamak ve tolere edilebilir bir değere düşürmek pratikte “korozyonu önlemek” olarak değerlendirilir. Kolayca tahmin edilebileceği gibi “tolere edilebilir korozyon hızı” kavramı da metal ve çalışma ortamının doğasıyla yakından ilgilidir. Bir gıda ya da ilaç sanayin de kullanılan malzeme ve bunun tolere edilebilir korozyon hızı ile sıradan, insan sağlığını doğrudan ilgilendirmeyen ve ekonomik değeri düşük bir malzemenin tolere edilebilir korozyon hızını aynı ölçülerde değerlendirmek söz konusu olamaz.

Korozyonun önlenmesi ya da sınırlandırılması bilinçli bir denetimle sağlanabilir. Bilinçli denetim malzemenin kullanım amacına bağlı olarak ilk tasarım aşamasında başlar.

Korozyonun önlenmesi, korozyon olayının iyi tanınması ve denetlenebilecek parametrelerin çok iyi bilinmesi gerektirir. Bu parametreleri başlıca iki gruba ayırabiliriz.

1. Malzeme ile ilgili parametreler
2. Ortamla ilgili parametreler

Korozyon metal/ortam ara yüzeyinde yürüyen bir olaydır. Yukarıda sözü edilen parametrelerin denetimi ile bu olay belirli ölçülerde sınırlandırılabilir. Özet olarak belirtmek gerekirse, metal ve/veya ortam parametrelerinin denetimi ile ara yüzeyde yürüyen korozyon tepkimesi istenilen büyüklüğe ayarlanabilir. Doğal olarak, korozyon hızının istenilen büyüklüğe getirilmesinde “sağlanacak yarar = harcanacak para” dengesi önemlidir [Erbil, 1996].

Metalik yapıları korozyondan korumak amacıyla pratikte çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Elektrokimyasal temele dayanan en önemli koruma yöntemleri şunlardır:

2.6.1. Malzeme Seçimi

Malzeme seçimi, malzemenin kullanılacağı tesisin amacı, bulunduğu coğrafi koşullar, çalışma koşullarının kimyasal ve fiziksel yapısı, çalışma sıcaklığı ve basıncı, hammaddeden ürüne kadar her aşamada malzemenin temas edebileceği ara ürünler vb dikkate alınarak uzun bir planlama ve araştırma sonucu seçilmelidir. İşletme koşullarında tek tür malzemenin kullanımı genelde pek ekonomik olmadığı için, kullanılabilecek değişik malzemelerin birbirine göre yapısal ve galvanik farklılıkları da çok önemlidir.

2.6.2. Dizayn

Malzemenin kullanılacağı tesis için yapılacak dizayn en azından malzeme seçimi kadar önemlidir. Birden çok malzemenin kullanılması kaçınılmaz olan sistemlerde bir malzeme hemen yanındaki diğer bir malzeme için tehlikeli olmamalıdır. Yani galvanik eşleme oluşumu önlenmelidir.

2.6.3. Kaplama, Boyama ya da Asıl Metale Bir başka Metali Giydirme

Bu olay, organik ya da inorganik kökenli değişik madde ya da malzemelerle sağlanabilir. Koruyuculuğu, yüzeyi örten tabakanın gözenekliliğine bağlıdır. Genellikle gözenekliliğin azaldığı zaman koruyuculuğu artar. Metal yüzeyinin organik ya da inorganik boyalarla boyanması, elektroliz kaplanması, sıcak daldırma ya da bir başka şekilde kaplanması gibi metal/ortam ara yüzeyini izole etmeye yönelik uygulamalardır.

2.6.4. Çözeltilerin Daha Az Korozyon Hale Getirilmesi

Metal/ortam ara yüzeyinde yürüyecek kimyasal ya da elektrokimyasal tepkimeler çözelti içinde bulunan ve metal yüzeyinde adsorplanan iyon ya da

moleküllerle gerçekleşir. Yüzeyde adsorplanan bu iyon ya da moleküller metalin potansiyelini değiştirerek çözünmesine katkı yaparlar.

Korozyon olayı metalin kimyasal ya da elektrokimyasal olarak çözünmesi olduğuna göre, çözelti içinde yüzeye taşınarak adsorplanan iyon ya da moleküllerin yüzeyde adsorpsiyonunu önlemek korozyon hızının azalmasına sebep olacaktır.

Korozyonu önlemek için yapılacak olan metal/ortam ara yüzeyinin denetimi işi, a) pasif yöntemlerle, b) aktif yöntemlerle sağlanabilir. Pasif yöntemlerle yapılacak korumalarda, daha önce değinildiği gibi yüzeyin kaplanması ya da boyanması gibi “örtme” yapılabileceği gibi, ortamdaki korozif iyonların etkilerini zayıflatma ve yüzeyin ince, moleküler bir film tabakası ile kaplanmasını sağlayacak inhibitör uygulamaları da yapılabilir. Bu işlem sırasında metalin potansiyeli de metalin çözünmesini zorlaştıracak yönde kayar ve çözünme için gerekli aşırı gerilim artar. Böyle bir potansiyel kontrolü çözeltiye eklenen katkılarla yapılabildiği gibi dışarıdan uygulanan potansiyel ile de sağlanabilir. Potansiyele dışarıdan müdahale ise “aktif yöntemle koruma” olarak adlandırılır. Akım yöntemiyle koruma genel olarak, “katodik koruma” ve “anodik koruma” olarak gerçekleştirilir.

2.6.5. İnhibitörler

Korozyon inhibitörleri küçük konsantrasyonlarda bile bir ortama eklendiğinde, metalin çevresi ile olan reaksiyonunu etkili bir şekilde kontrol eden, azaltan ya da önleyen kimyasal maddelerdir.

İnhibitörlerin etkili şekilde kullanılmaları için, inhibitör çalışılan ortama uygun olmalıdır, yapılan çalışma için ekonomik olmalı ve beklenen etkinin olup olmadığı test edilmelidir.

İnhibitörler birkaç sınıfa ayrılırlar. Pasifleştiriciler, yüzeyde çökelek oluşturulan, buhar fazı inhibitörleri, katodik inhibitörler, anodik inhibitörleri, karma inhibitörler ve adsorplayıcı inhibitörlerdir.

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 etkilediğine bağlıdır. İnhibitör molekülünün kimyasal yapısı önemlidir ve çoğu zaman bir bileşiğin, belirli bir sistemi etkili bir şekilde koruyamayacağını belirler [Gedik, 2001].

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

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

- ◆ Organik molekülün hacmi,
- ◆ Aromatik veya konjuge olup olmadığı,
- ◆ Karbon zincirinin uzunluğu,
- ◆ Metale bağlanma kuvveti,
- ◆ Fonksiyonel grupların sayısı ve bağ cinsi (π veya σ),
- ◆ Organik bileşiğin ara kesit alanı,
- ◆ Metal yüzeyinde katı komplekslerin oluşması,

Bütün bu özelliklerin yanı sıra inhibitör kullanılan ortamda iyi çözünmelidir. Bu yolla inhibitör, minimum yüzey doygunluğunda ve çok küçük konsantrasyonlarda etkili olabilir.

Bir inhibitör bir sistemde etkili iken, diğer bir sistemde etkili olmayabilir. Bu nedenle korozyon inhibitörleri evrensel olarak her sisteme uygulanmaz. Bu kompleks durum inhibitör çeşitleri hakkında değişik görüşlerin oluşmasına sebep olmaktadır.

Bunlardan bir kısmı aşağıda sıralanmıştır.

- ◆ Dikkate alınabilecek bir kalınlıkta tabaka oluşturanlar,
- ◆ Korunacak metal ile reaksiyon sonunda film oluşturanlar ve
- ◆ Metal ile önemli bir reaksiyon vermeyip, yüzeyde adsorplanarak etkiyenler.

Bu iki özelliğe, demir üzerinde pas veya alüminyum ve krom üzerindeki oksitlerin oluşmasında olduğu gibi doğal olarak reaksiyonlar örnek verilebilir. Bu iki tipte, koruyucu tabaka, elektrolit içindeki substratla ve bazı bileşikler arasındaki enerji değişimi ile olur. Organik inhibitörlerin genellikle, metal-çözelti ara yüzeyinde adsorplanarak korozyonu engellediği kabul edilir.

Organik inhibitörler ile gerçekleşen adsorpsiyon ise;

- ◆ π bağı orbital adsorpsiyonu,
- ◆ Elektrostatik adsorpsiyon ve
- ◆ Kimyasal adsorpsiyon.

olmak üzere üç şekildedir.

İnhibitörler özellikleri ile ilgili teorik açıklamalar, adsorpsiyon kurallarıyla uyuşmaktadır:

2.6.5.1. 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.

2.6.5.2. 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.

2.6.5.3. Karma Özellik Gösterenler

Bunlar, bir taneden fazla bağlı grubu bulunan organik moleküllerdir. ($\text{-NH}_2\text{-SH}$ gibi). Buyapıdaki 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.

2.6.6. İnhibitör Kullanılarak Korozyonun Önlenmesi

İnhibitörlerin etkisi yüzey ve ortam koşullarına büyük ölçüde bağlıdır. Örneğin 1M HCl asit ortamında metal aminotriazollerin gösterdiği performans daha iyidir. Çünkü asidik ortamlarda bileşiklerin katyonlar ve nötr moleküller oluşturması ve aminlerin metal yüzeyinde kolayca adsorplanmasını sağlar. Burada ise molekülün metal yüzeyindeki su molekülleri ile yer değiştirmesi ve yapısındaki azot atomlarının metal yüzeyi ile elektron paylaşması adsorplanmayı kolaylaştırır [Hackerman et al., 1966].

Pek çok bütıl, fenil ve naftil bileşiklerinin cıva 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 Brockris demirin asit çözeltide korozyonunu önlemede kullanılan inhibitörlerin etkinlikleri ile bunların cıva üzerinde kaplama kesri arasında bir paralellik olduğunu göstermişlerdir. Aromatiklik arttıkça yüzeyi kaplama kesri de artmaktadır. Bu bulguya göre molekül ne kadar büyükse yüzey 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 [Gedik 2001]. Etkinin biçimi yüzey ve ortam koşullarına bağlıdır. Söz konusu koşullar çok değişken olduğundan, her koşulda kullanılacak inhibitörün türü de farklıdır.

Her metalin elektronik yapısında farklılıklar olduğundan inhibitör molekülleri ile etkileşimleri de farklıdır. Her metal ya da alaşım için aynı oranda etkin olan bir inhibitör yoktur. Bir sistemde birden çok metalin birlikte kullanılması gereği de dikkate alınırsa, tüm metaller için ortak etkili inhibitör seçimi titiz çalışma gerektirir. Örneğin, tavlanmış çelik için kromatlar, nitrit, benzoat, borat ve fosfat inhibitör etkisi yaparken dökme demir için bir sistemde benzoat ve boratın inhibitör için kullanılamayacağı açıktır [Stratmann et al. 1991].

Ortamın bileşeni de çok önemlidir. Ortamda bulunan aktif iyonlar (Cl^- gibi) korozyonu hızlandırırken, kullanılacak inhibitörler aktif iyonun yüzeyde adsorpsiyonunu zorlaştırır. Bu nedenle araştırmalarda çoğu zaman Cl^- ortamlar seçilmiştir. %3,5 ya da %3 NaCl ortamı koroziv ortamlarda görünen en yoğun tuzluluk olduğundan tercih edilmiştir [Şahin et al. 2003].

Ortamın pH'sı da metalin yüzey koşullarını ve kullanılacak inhibitörlerin tür ve etkilerini belirleyeceğinden önemlidir [Yazacı et al., 1996].

2.7. İnhibitörler Kullanılarak Korozyonun Önlenmesi Üzerine Yapılan Kaynak Araştırmaları.

Kuran et al. (1985), Azot içeren inhibitörlerde fonksiyonel grupların etkisini, 1M NaClO₄ ortamında, paslanmaz çelik, bakır ve alüminyum için incelemişlerdir. Bu amaçla Benzimidazolun 91 Türevi sentezlenmiş ve bunlar her bir metalde ayrı ayrı incelenmiş. Sonuçta elde edilen türevlerden eklenen alkil, amin, klor, flor gibi gruplara bağlı doğrudan bir etkinin bulunamayacağı, ancak her bir inhibitörün farklı karakteristik gösterdiği belirlenmiştir [Şahin, 2003].

Osman et al. (1998), 1M HCl çözeltisi içerisindeki iki tip alüminyumun, Al(1) ve Al(2), korozyonuna bazı St(EO)₈₀, OL(EO)₂₀, OL(EO)₄₀ ve OL(EO)₈₀ asitlerinin inhibisyon etkinliğinin konsantrasyona, sıcaklığa ve daldırma süresine göre değişimini kütle kaybı yöntemiyle araştırmışlardır. İnhibitör etkinliği inhibitörün konsantrasyonuna ve türüne bağlıdır. Moleküller içindeki etilen oksit birimlerinin artması ve yapısında çift bağ bulunması inhibisyon etkinliğini arttırmıştır.

Tianpei Zhao et al. (1999), Dodesil Sülfonik Asit Sodyum Tuzu (DSASS), Dodesil Benzen Sülfonik Asit Sodyum Tuzu (DBSASS) ve Sodyum Dodesil Sülfat (SDS) gibi yüzey aktif maddelerinin HCl ortamında alüminyum yüzeyine adsorbe olmasıyla, kütle kaybını azalttığını, adsorpsiyonun ise Langmuir'e göre gerçekleştiği görmüştür.

Sayed S. Abd ElRehim et al. (2001), HKatyonik bir yüzey aktif maddesi olan (CS), 1,1 (lauryl amido) propyl ammonium chloride bileşiğinin HCl çözeltisinde 10-60°C sıcaklıkları arasında alüminyum üzerine inhibitör etkinliğini, kütle kaybı ve elektrokimyasal yöntemler ile incelemişlerdir. İncelenen bu yüzey aktif maddenin anodik inhibitörler gibi davrandığı bulunmuştur. Sıcaklık artışının inhibisyon etkinliğini azalttığı, artan inhibitör konsantrasyonun ise belli bir kritik konsantrasyon değerine kadar inhibisyon etkinliğini arttırdığı görülmüştür.

M. Metikos-Hukovic et al. (2002), yapmış oldukları çalışmada N-arylpyrroles gruplarının alüminyum üzerindeki inhibitör etkinliğini HCl çözeltisinde elektrokimyasal yöntemler ile incelenmişlerdir. Kullandıkları bütün inhibitörler katodik tip inhibitör olup, inhibisyon etkinliği benzen ve/veya pirol halkası üzerine bağlanmış grupların pasifleştirici etkisiyle orantılı olarak arttığı görülmüştür. En yüksek etkinlik Karbaldehit grubunda elde edilmiştir.

A.K.Maayta et al. (2004), Sulfonic acid (SA), Sodium Cumene Sulfonate (SCS) ve Alkyl Sulfate (SAS) bileşiklerinin HCl ortamındaki alüminyumun korozyonuna inhibisyon etkisini çalışmışlar ve İnhibisyon olayının molekülün kimyasal yapısına, inhibitör konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Yapılan deneyler sonrasında inhibisyon etkinliği sırasıyla SAS<SCS<SA şeklinde olup, en yüksek inhibisyon etkinliği 85,6% bulunmuştur. Sıcaklığın artmasının inhibisyon etkinliğini ve yüzey kaplama kesrini düşürdüğünü, yüzey kaplama kesrinin derecesi olan (θ), inhibitör konsantrasyonunun logaritması ile Temkin koşullarına uygun bir lineer artış gösterdiği görülmüştür.

E.E. Oguzie et al. (2004), 30 ve 60°C sıcaklıklarda ki HCl çözeltisi içerisinde alüminyumun korozyonuna Methylene Blue (MB)'nin inhibitör etkinliğini gravimetrik teknikler ile incelenmişlerdir. KCl, KBr ve KI gibi maddelerin ilavesi inhibisyon etkinliğini artırmıştır. Deney sonuçlarında elde edilen aktivasyon enerji değerleri inhibitörün bulunduğu ve bulunmadığı ortamlar için 30,53 kJ/mol ve 19,39 kJ/mol olarak hesaplanmış ve inhibitör moleküllerinin fiziksel bağlanma ile metal yüzeyine tutulduğu belirtilmiştir.

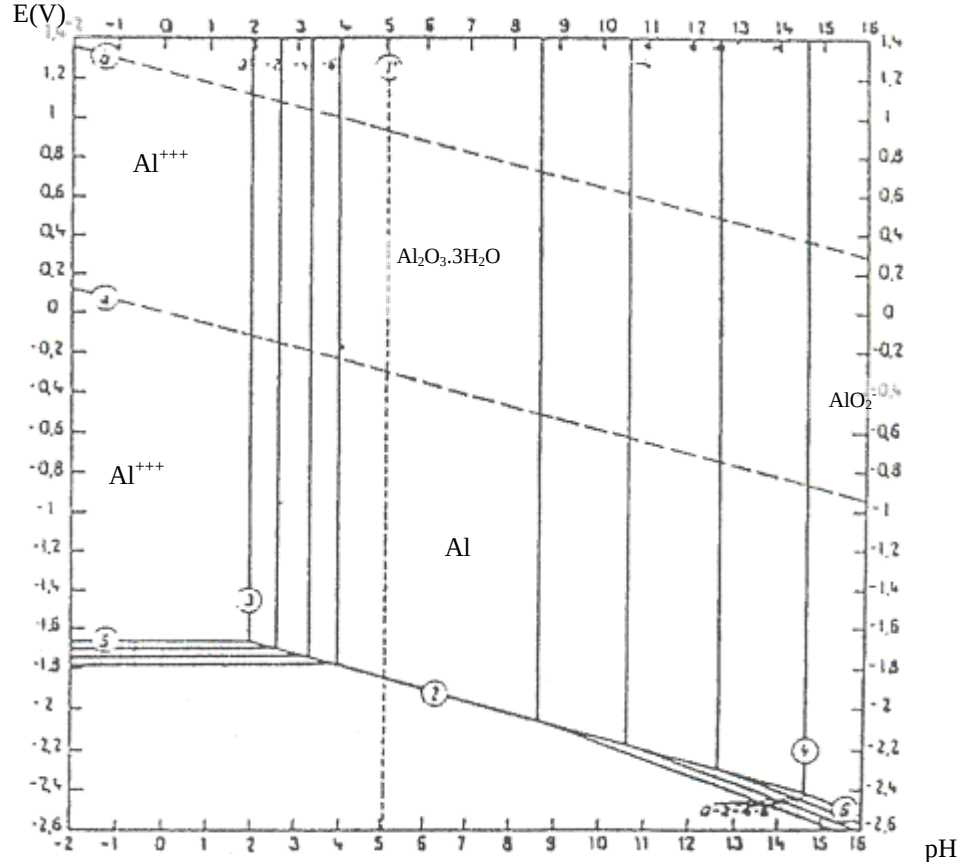
A. Aytaç et al. (2004), 0,1M HCl çözeltisi içerisindeki AA3102 serisi alüminyumun korozyonuna 2-hydroxyacetophenone etansulphonylhydrazone, salicylaldehyde-etansulphonylhydr one, 5-bromosalicylal-dehyde etansulphonylhydrazone ve 5 chlorosalicylaldehyde-etansulphonylhydrazone schiff bazlarının inhibisyon etkisi hidrojen çıkışı ve elektrokimyasal empedans yöntemleri ile incelemişlerdir. Empedans ölçümleri inhibitör ilavesi ile direncin ve ara yüzey kapasitesinin azaldığını göstermiştir. Bu durum hidrojen çıkış deneyleri ile desteklenmiştir. Bu tür schiff bazlarının etkisi konsantrasyon ve molekül yapısına bağlanmış, en yüksek etkinlik

5-bromosalicylal-dehyde etansulphonylhydrazone ve 5-chlorosalicylaldehyde etansulphonylhydrazone de görülür.

2.8. Alüminyum–Su Sistemi

Pourbaix korozyon olayına termodinamik yaklaşımla potansiyel-pH diyagramlarını geliştirmiştir. Bu diyagramlarda kimyasal termodinamik yanında elektrokimyasal termodinamikteki elektrot potansiyelinden de yararlanılmaktadır. Bu diyagramlarda elektrot potansiyeli, ortamın pH'ına karşı grafiğe geçirilmektedir. Birçok metal–su sistemi için 25°C'den 300°C'ye kadar geniş sıcaklık aralığında çizilebilen, potansiyel-pH diyagramları metal, iyon ve oksitlerin termodinamik kararlılık gösterdikleri bağımsızlık, korozyon ve pasiflik bölgelerini gösteren faz diyagramlarıdır. Şekil 2.14 de 25 °C'de Al için Pourbaix diyagramı gösterilmiştir.

Şekil 2.14'e göre potansiyelin -1,78 V ve pH'ın yaklaşık 4'ten küçük olduğu bölgeler “korozyon” bölgesidir. Yani alüminyum iyonlar halinde çözeltiye geçerek korozyona uğrar. Potansiyelin -1,78 V'dan negatif değerlerde ki bölgeler “bağımsızlık” bölgesidir. Bu bölgede metal doğal olarak korozyondan korunmaktadır. Alüminyumun korozyona uğramadığı potansiyel bölgesinde pH arttırılacak olursa, Al^{3+} iyonları ortamda ki OH^- iyonları ile hidroksit oluşturarak metal yüzeyinde çöker. Oluşan film tabakası çeşitli kalınlıklarda ve gözenekliliklerde olabilir. Gözenek yapılı oksitlerin koruyuculuğu az olduğundan metali pasifleştirmesi zordur. Gözeneksiz ve kalın oksit tabakaları veya metal yüzeyinde oksijen adsorpsiyonu sonucu oluşan çok ince oksit tabakaları, metalin korozyon direncini büyük oranda arttırır. Paslanmaz çelik ve alüminyum üzerindeki pasifleştirici oksit filmi 10–100 Å arasında [Wranglen, 1972]. Bu bölgeye “pasiflik” bölgesi denir. pH'ın daha çok arttırılması halinde yüzeydeki hidroksit veya oksitler karmaşık iyonlar oluşturarak tekrar çözünür. Korozyon bölgesine geçiş olur [Aytaç, 2004].



Şekil 2.14. 25 °C’de Al için Pourbaix diyagramı [Pourbaix, 1974].

2.9. Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu hızlandırılmış elektronların incelenecek numune atomları ile etkileşimi prensibine dayanmaktadır. Elektron demetinin numuneye çarpması neticesinde, elektronların bazıları madde tarafından geriye sıçratılmakta (back scatter electrons), bir kısım elektronlar maddeden sökülmemekte (secondary electrons), bir kısım elektronların enerji seviyelerindeki meydana gelen değişiklikten dolayı maddenin foton salması şeklinde tepkiler oluşmaktadır. Taramalı elektron mikroskobu hızlandırılmış elektron enerjisini numuneye aktararak, numunenin verdiği bu tepkilerin ilgili dedektörler aracılığı ile elektrik sinyallerine çevrilip maddenin özelliklerini taşıyan bu sinyallerin incelenmesi prensibine dayanmaktadır.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Elektrotlar

Çalışma elektrodu olarak %99,998 saflıkta alüminyum, referans elektrot olarak gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrot ve karşı elektrot olarak platin tel kullanılmıştır.

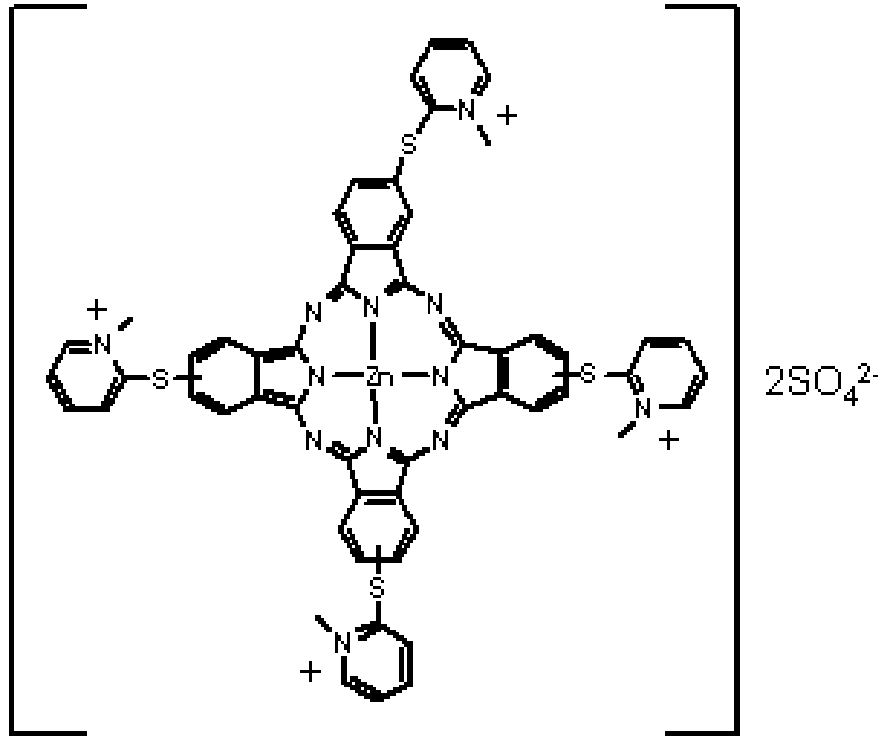
3.1.1 Çalışma Elektrodunun Bileşimi ve Hazırlanması

Çalışma elektrodu olarak kullanılan alüminyum %99,998 saflıktadır. 465 °C’de 16 saat homojenize edildikten sonra 10mm kalınlığında tabakalar halinde döküm olarak elde edilmiştir. Daha sonra soğuk haddeleme ile 2mm kalınlığa getirilmiştir.

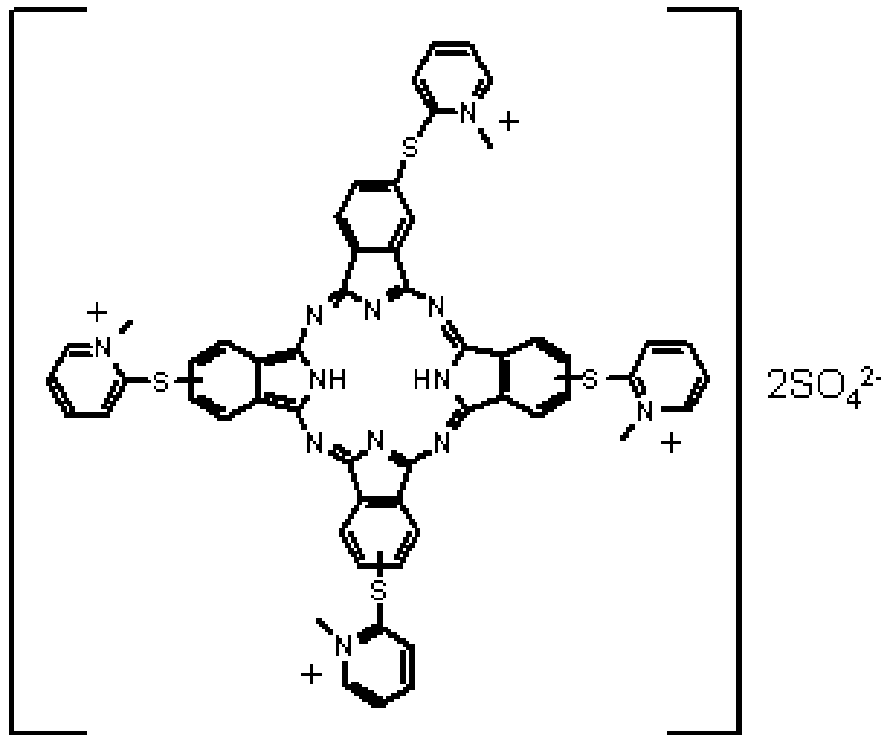
Bütün deneylerden önce saf alüminyum alaşımları numune tutuculara uygun boyutlarda kesilip saf su ve ardından aseton ile yıkanmış, hızla kurutulmuştur.

3.2. Kullanılan Ftalosiyaninler

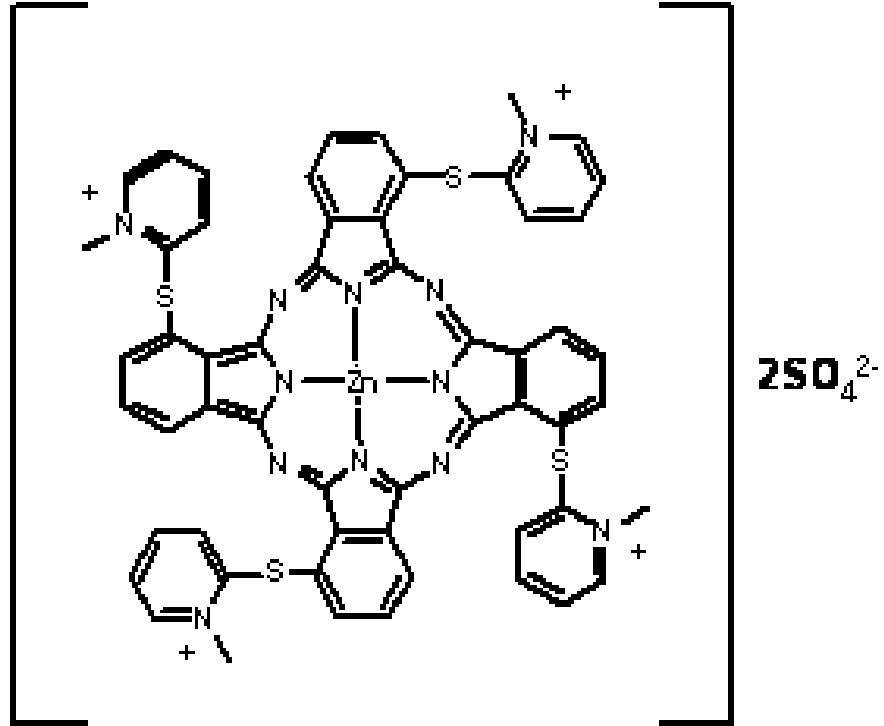
Çalışmada kullanılan inhibitörler ve molekül yapıları Şekil 3.1-3.6’da gösterilmiştir.



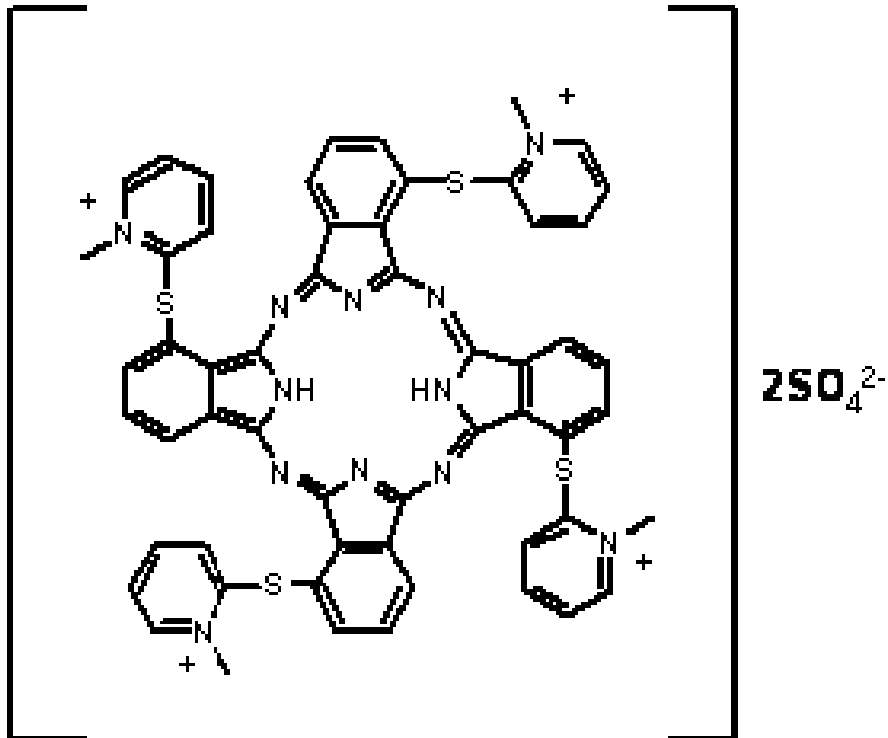
Şekil 3.1. 2,(3)-tetrakis[(2-merkapto)pridino] ftalosiyanimato Çinko(II) (Pc-1a)'nin molekül yapısı.



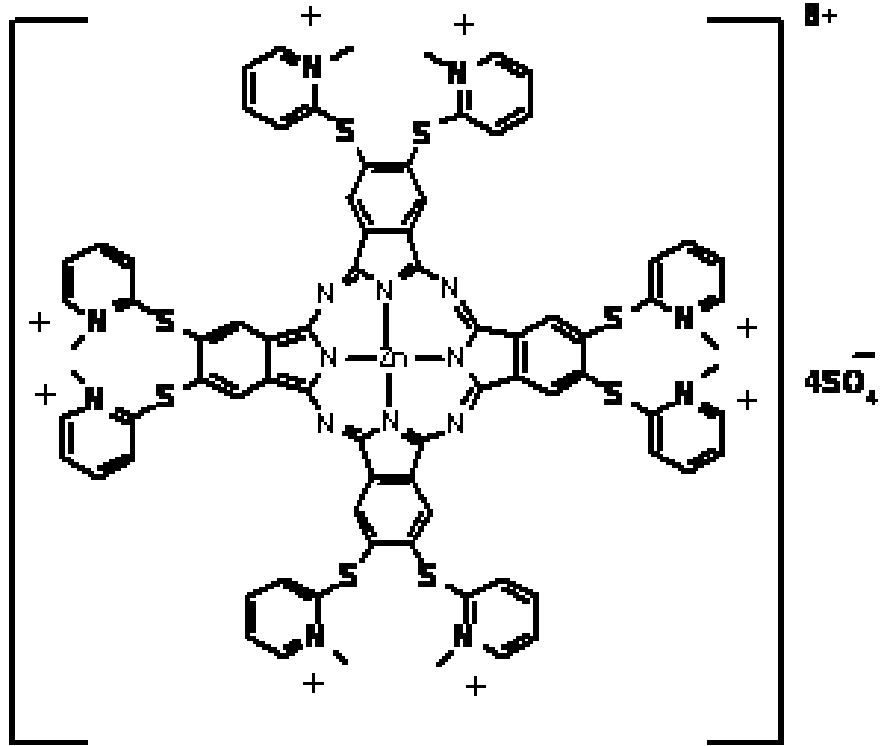
Şekil 3.2. 2,(3)-tetrakis[(2-merkapto)pridino] ftalosiyanimin (Pc-1b)'nin molekül yapısı.



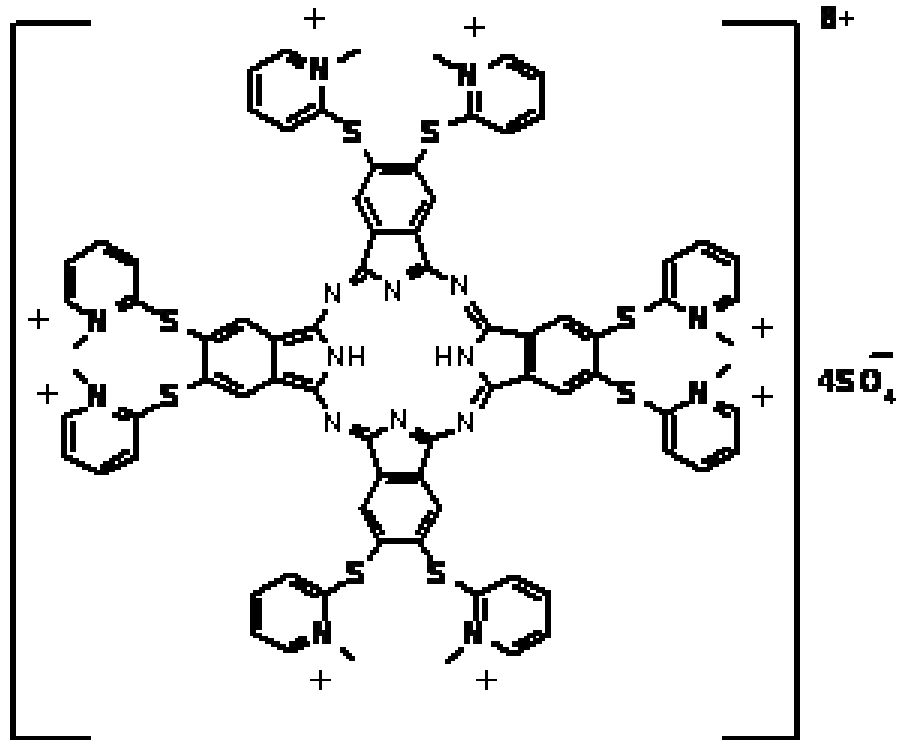
Şekil 3.3. 1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)pidino] ftalosiyanimato Çinko(II) (Pc-2a)'nin molekül yapıları.



Şekil 3.4. 1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)pidino] ftalosiyanim (Pc-2b)'nin molekül yapısı.



Şekil 3.5. 2,3-oktakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyanimato Çinko(II) (Pc-3a)'nin molekül yapısı.



Şekil 3.6. (3)-oktakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyanim (Pc-3b)'nin molekül yapısı.

3.2.1 Ftalosiyenin Sentezi

İnhibitör olarak kullanılan ftalosiyenin türevleri (Pc-1a-b, Pc-2a-b, Pc-3a-b)'nin sentezi literatürde belirtildiği şekilde yapılmıştır [Yaman, 2007]. Öncelikle ilgili dinitril türevlerinden Zn ve metalli ftalosiyenin türevleri sentezlenmiştir. Daha sonra bu ftalosiyenin türevlerinin dimetilformamid (DMF) varlığında dimetil sülfat ile 130°C'de 10 saat geri soğutucu altında kaynatılması ile de Pc-1a-b, Pc-2a-b, Pc-3a-b numaralı suda çözünebilen kuaterner amin tuzlu Zn ve metallsiz ftalosiyenin bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ftalosiyenin türevlerinin yapıları; bileşiklerin yapıları; elemental analiz, IR, UV-Vis, NMR ve Kütle spektrumları verileri ile aydınlatılmıştır.

3.3. Çalışma Ortamı

Çalışmalarda korozyon ortamı 0,1M HCl çözeltisidir. 1×10^{-7} M ile 1×10^{-3} M aralıkta farklı konsantrasyonlarda ftalosiyeninler 0,1M HCl çözeltisine eklenerek farklı inhibitör çözeltileri hazırlanmıştır.

3.4. Deneyin Yapılışı

3.4.1. Elektrokimyasal hücre

Deneylerde kullanılan hücre pyreks camdan yapılmış olup çalışma, karşı ve referans olmak üzere üç elektrottan oluşmaktadır. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan hücre Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot, karşı elektrot olarak 0,25cm²'lik yüzey alanına sahip platin tel kullanılmıştır. Deneylerden önce saf alüminyum levhalardan 0,5x0,5 cm boyutlarında kare şeklinde kesilen elektrotlar sırasıyla 800, 1000 ve 1200 meshlik zımpara kâğıtlarıyla parlatılmış ve 1 cm² yüzey alanları çözeltiye açık olacak şekilde numune tutucuya yerleştirilmiştir.

Hücre içerisinde çalışma elektrodu ile lugginkapileri arasındaki mesafe her denemede aynı tutulmuş ve çalışma elektrodu ile karşı elektrot yüzeyleri birbirleri ile

tam karşı karşıya gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Çalışma sıcaklığı $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ dir. Farklı konsantrasyonlarda ftalosiyanın içeren 25 ml çözeltiler hücre içerisine ilave edildikten sonra sıcaklık dengesinin kurulması beklenmiş ve daha sonra çalışma elektrodu hücreye daldırılmıştır.



Şekil 3.7. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan hücre.

3.5. Kullanılan Cihazlar

3.5.1. Potansiyostat

Potansiyostat, çözeltideki IR gerilim düşmesini dengeleyen ve çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyel farkını istenilen değerde sabit tutan bir alettir. Deneylerde Volta Lab 80 PGZ 402 bilgisayar kontrollü potansiyostat-galvonastat sistemi kullanılmış ve cihazın şekli Resim 3.8’de gösterilmiştir. Bu aletle aynı zamanda empedans ölçümleri de yapılabilmektedir. Tez içindeki Nyquist grafikleri aletle birlikte verilen VoltaMaster 4 Versiyon 7.06 programı yardımıyla çizilmiştir.



Şekil 3.8. Volta Lab 80 PGZ 402 cihazı.

3.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Çalışma elektronlarının yüzey mikrografları Philips XL 30S FEG model taramalı elektron mikroskobunda alınmıştır. Elektrokimyasal analizler sonucu inhibitör etkinliği en yüksek olan ftalosiyanin konsantrasyonu belirlenmiştir. Bu konsantrasyonda ftalosiyanin içeren ve içermeyen 0,1M HCl çözeltisinde 53 saat bekletilen numunelerin taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı analizleri yapılmıştır.

SEM numune üzerine elektron demeti gönderilerek oluşan demet-numune etkileşimi sonucunda geri saçılan elektronlar ve numune yüzeyinden yayınan ikincil elektronların görüntüye çevrilmesi tekniğine dayanır.

3.5.3. Optik Mikroskop

Maksimum 100X büyütme kapasitesine sahip olan Zeiss Imager M1m optik mikroskop ile inhibitör etkinliği en yüksek olan konsantrasyonda ftalosiyanin içeren 0,1M HCl çözeltisinde 30 dk bekletilen numunenin yüzeyi incelenmiştir.

3.5.4. Metal parlatma cihazı

Kullanılan metal parlatma cihazı Struers LaboPol-5 modeli olup dönme hızı 150 rpm dir.

3.5.5. Su Banyosu

Hücre sıcaklığını $25\pm0,1^{\circ}\text{C}$ de sabit tutmak için Lauda Proline Rp 870 cihazı kullanılmıştır.

3.5.6. UV Analiz Cihazı

Ftalosiyaninlerin UV-Analizleri Vis spektrofotometrenin Shimadzu 2001 UVPc cihazı ile incelenmiştir.

3.6. Elektrokimyasal Yöntemler

3.6.1. Empedans ölçümü

Parlatılan elektrotların, belli konsantrasyonlarda inhibitör içeren ve inhibitör içermeyen 0,1M HCl çözeltisi içerisinde, $25\pm0,1^{\circ}\text{C}$ de sabit sıcaklıkta ve daldırıldıktan 30 dak sonra başlamak kaydıyla, 100 kHz ile 20 mHz frekans aralığında açık devre potansiyelinde empedans ölçümleri VoltaMaster 4 Versiyon 7.06 programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

3.6.2. Tafel ekstrapolasyon yöntemi

Açık devre potansiyelinin 50 mV üstünden başlayarak -1200 mV ta kadar 1mV/s tarama hızında $25\pm0,1^{\circ}\text{C}$ 'de Volta Lab 80 PGZ 402 cihazı ile polarizasyon eğrileri elde edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Elektrokimyasal Bulgular

4.1.1. Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi

Alüminyumun farklı konsantrasyonlarda (1×10^{-7} - 1×10^{-3} M) 2,(3)-tetrakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyanimato çinko(II), 2,(3)-tetrakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyanim, 1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyanimato çinko(II), 1,(4)-tetrakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyanim, 2,(3)-oktakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyanimato çinko(II), (3)-oktakis[(2-merkapt)pridino] ftalosiyanimler içeren ve içermeyen çözeltilerde 25°C’de 0.1 M HCl ortamında elde edilen Tafel eğrileri Şekil 4.1-4.8 de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi ftalosiyanimler varlığında anodik ve katodik akım yoğunluğu, ftalosiyanim içermeyen ortama göre daha düşük değerler almaktadır. Bu durum inhibitör olarak kullanılan ftalosiyanimlerin korozyon prosesinde hem anodik hemde katodik reaksiyonlar üzerinde etkidiğini gösterir. Bunun yanında şekillerde de görüldüğü gibi korozyon potansiyelleri ağırlıklı olarak daha pozitif değerlere kaymıştır, bu da inhibitörlerin yüzeyde negatif merkezlere adsorbe olduğunun ve anodik reaksiyonu engellediğinin bir kanıtıdır. Bu bileşikler ağırlıklı olarak anodik olmakla birlikte karma inhibitör olarak davranmaktadırlar.

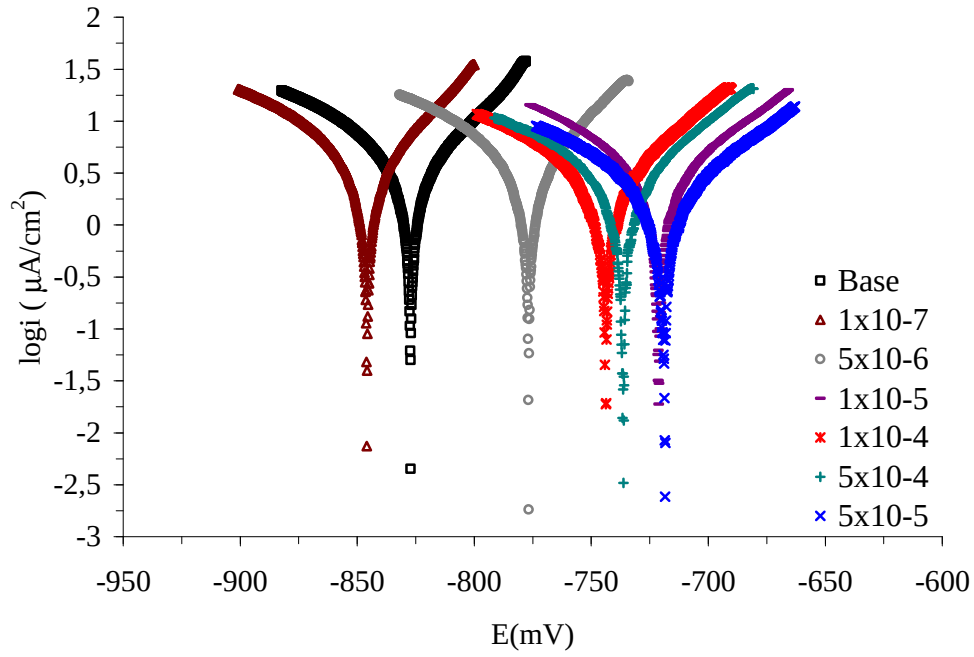
Metallerin korozyon parametreleri potansiyodinamik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenebilir, bu parametreler korozyon potansiyeli (E_{corr}), anodik ve katodik Tafel eğimleri (β_a ve β_c), polarizasyon direnci (R_p) ve korozyon hızıdır (i_{corr}). Elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak hesaplanan korozyon parametreleri ve yüzde inhibitör etkinlikleri (% η) Tablo 4.1–4.7. de verilmiştir. Korozyon hızı direk olarak korozyon akım yoğunluğu ile ilişkili olduğundan burada inhibitör etkinlikleri % η aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \eta = \frac{i_o - i_1}{i_o} \times 100 \quad (4.1)$$

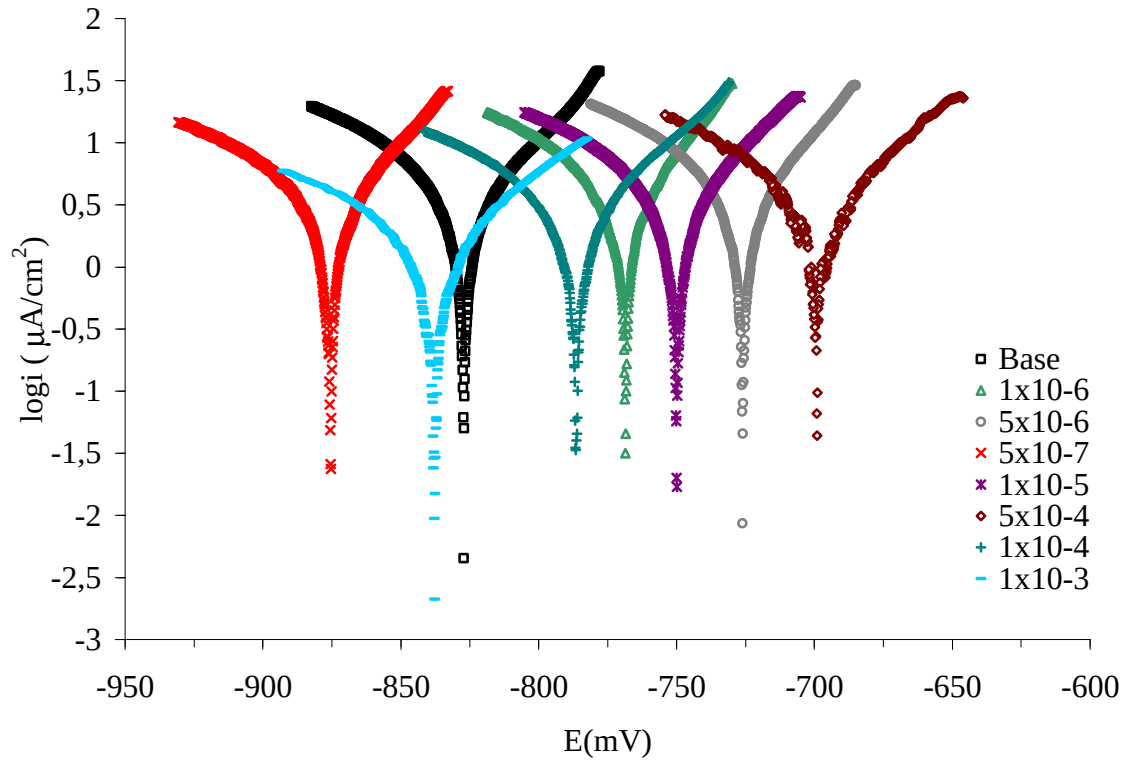
i_o ve i_1 sırayla inhibitor yokken ve varken ölçülen korozyon hızlarını göstermektedir.

Tablo 4.1–4.7’de gösterildiği gibi artan inhibitör konsantrasyonu ile inhibitör etkinliğinin arttığı görülmektedir. Yine çizelgelerden görüldüğü gibi etkinliğin (% η) küçüldüğü kritik bir konsantrasyon değeri dikkati çekmektedir. Bu durum ftalosiyanınlerin kritik bir konsantrasyonun ($\sim 10^{-4}M$) üstündeki konsantrasyonlarda agrega olması ile açıklanabilir [Nyokong, 2007]. Aynı etki korozyon inhibitörü olarak yüzey aktif maddelerin kullanıldığı çalışmalarda misel oluşumu ile ortaya çıkmakta ve bir kritik misel oluşum konsantrasyonundan (CMC) bahsedilmektedir (Abd El Rahim et al, 2001). Tablo 4.4 ve 4.3 den Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile elde edilen inhibitör etkinlikleri içinde en yüksek etkinliğin % 83 ile Pc-2b ye ait olduğu ve bunu %79 ile aynı geometrik yapıya sahip ancak Zn metali bağlı Pc-2a’nın izlediği saptanmıştır.

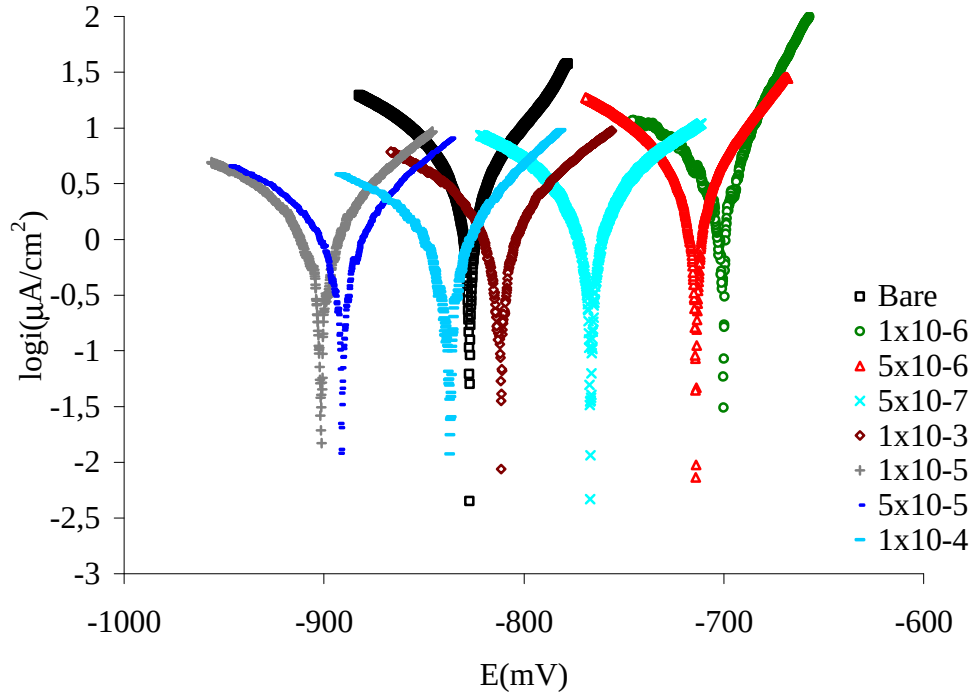
Tablo 4.7’de görüldüğü gibi inhibitör etkinliği inhibitör konsantrasyonundaki artış ile artmakta fakat sıcaklıkla azalmaktadır. Anodik ve katodik tafel eğimlerinin birbirine yakın değerler aldığı çizelgelerde görülmektedir. Tüm veriler alüminyum yüzeyinin bu inhibitörler tarafından bloke edilerek çözünmesinin engellendiğini göstermektedir.



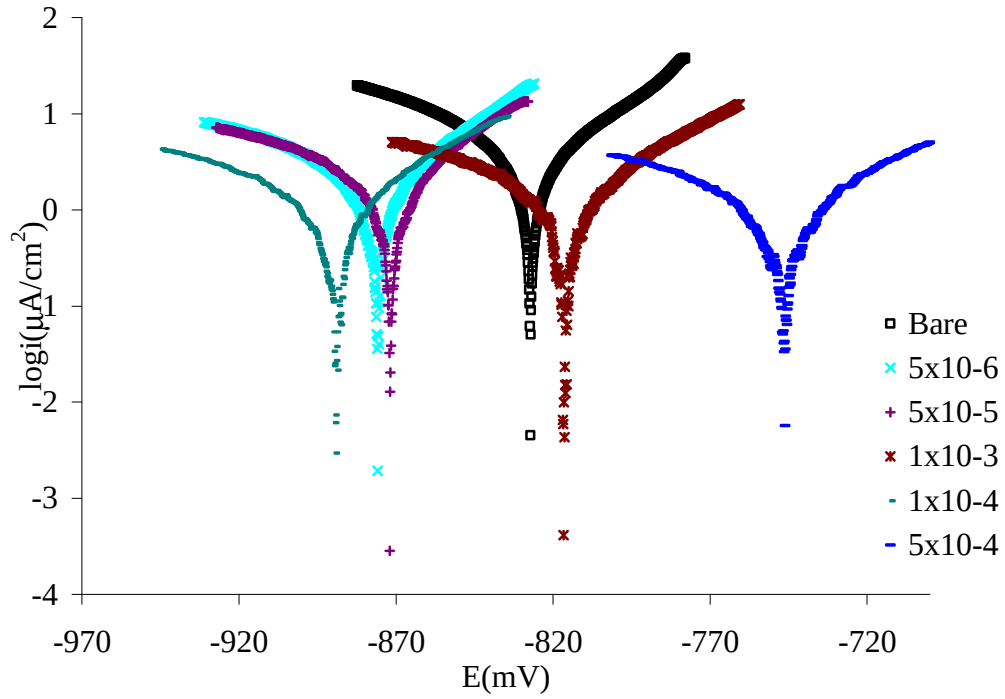
Şekil 4.1. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-1a) ve inhibitörsüz olarak 25 °C’de 1 mV/s tarama hızında elde edilen i-E eğrileri.



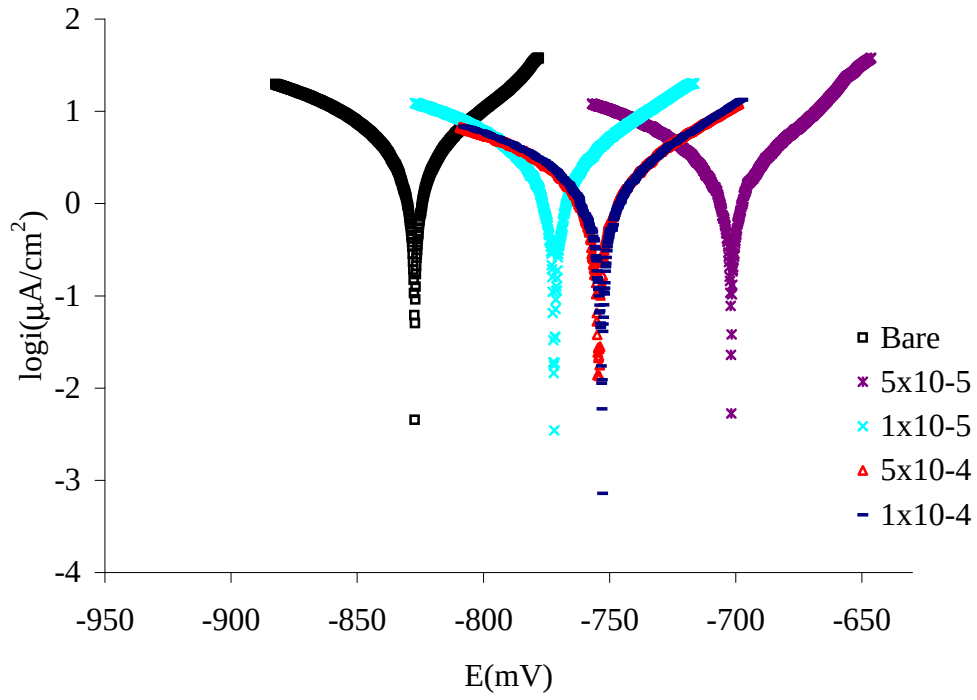
Şekil 4.2. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-1b) ve inhibitörsüz olarak 25 °C’de 1 mV/s tarama hızında elde edilen i-E eğrileri.



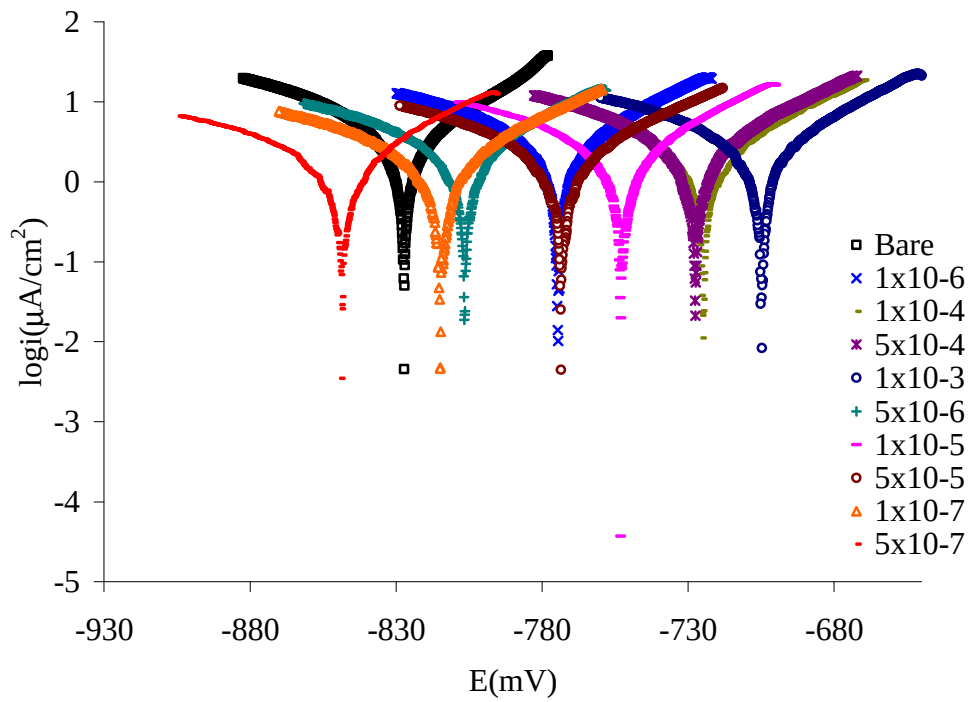
Şekil 4.3. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-2a) ve inhibitörsüz olarak 25 °C’de 1 mV/s tarama hızında elde edilen i-E eğrileri.



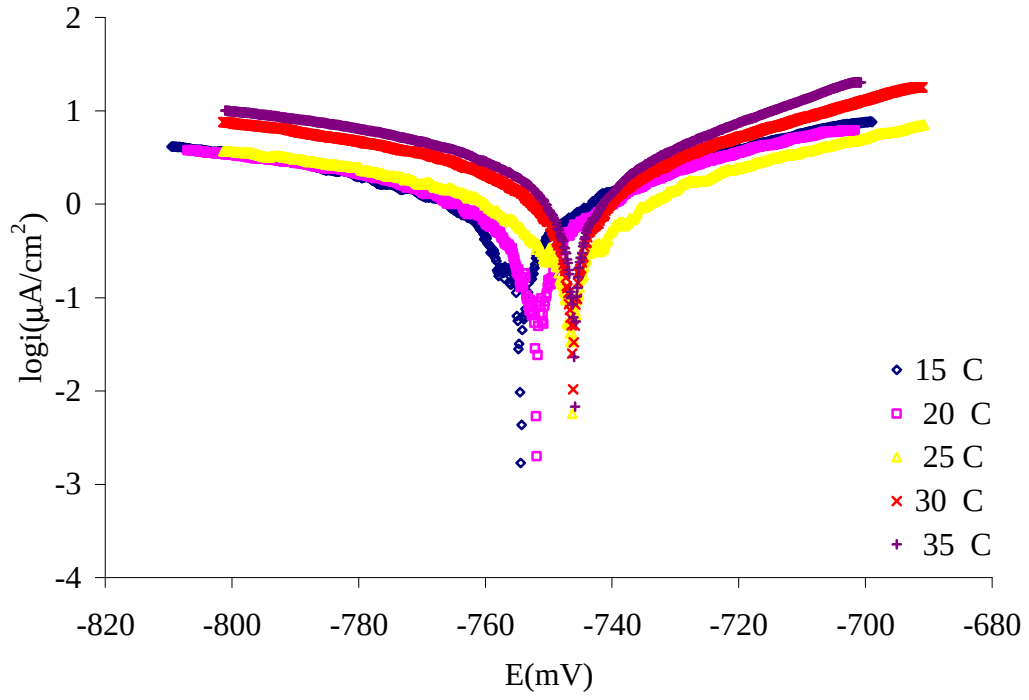
Şekil 4.4. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-2b) ve inhibitörsüz olarak 25 °C’de 1 mV/s tarama hızında elde edilen i-E eğrileri.



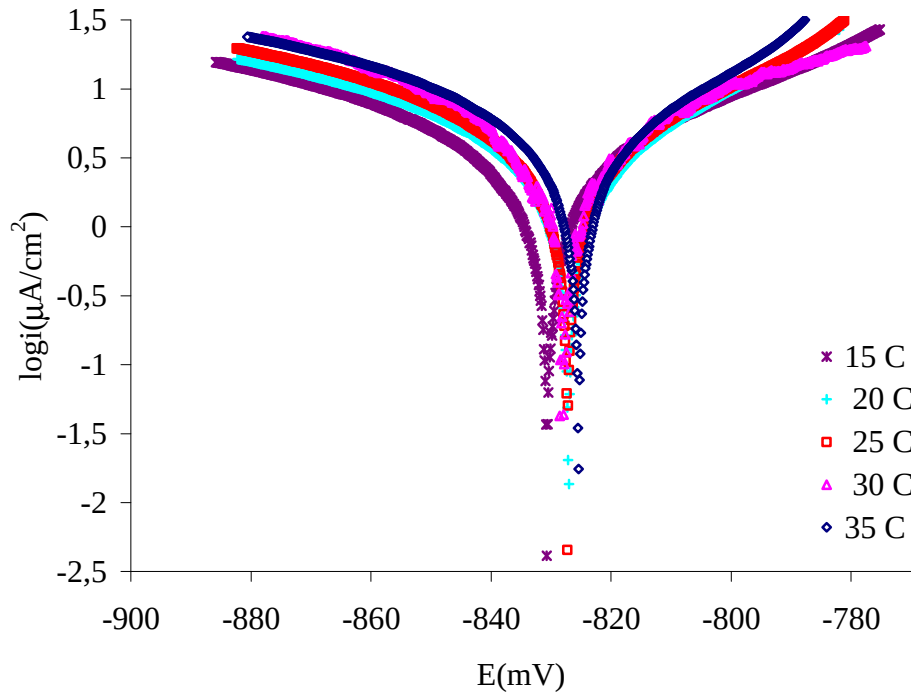
Şekil 4.5. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-3a) ve inhibitörsüz olarak 25 °C’de 1 mV/s tarama hızında elde edilen i-E eğrileri.



Şekil 4.6. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-3b) ve inhibitörsüz olarak 25 °C’de 1 mV/s tarama hızında elde edilen i-E eğrileri.



Şekil 4.7. Alüminyum korozyonu için en yüksek etkinlik gösteren 5×10^{-4} M Pc-2b varlığında, farklı sıcaklıklarda 1 mV/s tarama hızında elde edilen i-E eğrileri.



Şekil 4.8. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında, farklı sıcaklıklarda, 1mV/s tarama hızında elde edilen i-E eğrileri.

Tablo 4.1. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında Pc-1a varlığında 25°C’de, 1mV/s tarama hızında i-E eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.

<i>Konsantrasyon (M)</i>	<i>E_{corr} (mV)</i>	<i>i_{corr}</i> ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV)	β_c (mV)	% η
Bare	-827,25	5,37	56,60	-96,30	-
1×10^{-7}	-845,87	5,34	47,80	-93,10	5
5×10^{-6}	-776,75	4,28	49,80	-84,10	20
1×10^{-5}	-721,12	2,71	63,80	-72,10	49
1×10^{-4}	-744,00	2,23	53,40	-69,70	58
5×10^{-4}	-736,12	2,20	55,00	-71,00	59
5×10^{-5}	-717,30	1,84	63,20	-79,30	66

Tablo 4.2. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında Pc-1b varlığında 25°C’de, 1mV/s tarama hızında i-E eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.

<i>Konsantrasyon (M)</i>	<i>E_{corr} (mV)</i>	<i>i_{corr}</i> ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV)	β_c (mV)	% η
Bare	-827,25	5,37	56,60	-96,30	-
1×10^{-6}	-768,50	4,99	54,60	-91,30	7
5×10^{-6}	-726,00	4,82	43,70	-84,70	10
5×10^{-7}	-874,50	3,54	48,00	-86,30	33
1×10^{-5}	-750,00	3,27	49,90	-66,80	39
5×10^{-4}	-699,50	2,85	54,40	-70,50	47
1×10^{-4}	-786,40	2,33	53,00	-65,30	56
1×10^{-3}	-837,90	1,35	59,90	-74,60	74

Tablo 4.3. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında Pc-2a varlığında 25°C’de, 1mV/s tarama hızında i-E eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.

<i>Konsantrasyon (M)</i>	<i>E_{corr} (mV)</i>	<i>i_{corr}</i> ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV)	β_c (mV)	% η
Bare	-827,25	5,37	56,60	-96,30	-
1×10^{-6}	-700,12	4,56	32,20	-104,80	15
5×10^{-6}	-713,90	4,03	48,00	-78,20	24
5×10^{-7}	-766,75	2,91	97,90	-115,60	45
1×10^{-3}	-811,33	1,67	71,50	-96,20	69
1×10^{-5}	-901,12	1,39	67,20	-92,40	74
5×10^{-5}	-892,25	1,27	68,90	-97,60	76
1×10^{-4}	-837,12	1,11	57,90	-103,30	79

Tablo 4.4. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında Pc-2b varlığında 25°C’de, 1mV/s tarama hızında i-E eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.

<i>Konsantrasyon (M)</i>	<i>E_{corr} (mV)</i>	<i>i_{corr}</i> ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV)	β_c (mV)	% η
Bare	-827,25	5,37	56,60	-96,30	-
5×10^{-6}	-875,80	2,45	53,20	-101,00	54
5×10^{-5}	-871,90	1,78	47,40	-81,50	66
1×10^{-3}	-816,10	1,59	62,20	-104,70	71
1×10^{-4}	-889,30	1,08	55,60	-85,80	80
5×10^{-4}	-746,10	0,92	61,50	-86,30	83

Tablo 4.5. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında Pc-3a varlığında 25°C’de, 1mV/s tarama hızında i-E eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.

<i>Konsantrasyon (M)</i>	<i>E_{corr} (mV)</i>	<i>i_{corr}</i> ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV)	β_c (mV)	% η
Bare	-827,25	5,37	56,60	-96,30	-
5×10^{-5}	-701,90	3,25	43,80	-95,00	40
1×10^{-5}	-772,80	2,65	62,50	-74,10	50
5×10^{-4}	-753,50	1,66	63,10	-87,40	69
1×10^{-4}	-752,70	1,40	55,70	-71,70	74

Tablo 4.6. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında Pc-3b varlığında 25°C’de, 1mV/s tarama hızında i-E eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.

<i>Konsantrasyon (M)</i>	<i>E_{corr} (mV)</i>	<i>i_{corr}</i> ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV)	β_c (mV)	% η
Bare	-827,25	5,37	56,60	-96,30	-
1×10^{-6}	-774,20	2,55	55,20	-70,60	53
5×10^{-4}	-727,50	2,28	56,50	-66,70	58
1×10^{-4}	-725,40	2,25	59,80	-78,30	58
1×10^{-3}	-705,10	2,14	50,50	-68,30	60
5×10^{-6}	-806,50	2,19	55,00	-82,40	59
1×10^{-5}	-752,90	1,99	54,40	-66,80	63
5×10^{-5}	-773,20	1,81	59,60	-71,80	66
1×10^{-7}	-813,90	1,74	58,80	-83,20	68
5×10^{-7}	-849,60	1,53	53,50	-74,30	71

Tablo 4.7. Alüminyum için maksimum etkinlik gösteren 5×10^{-4} M Pc-2b varlığında, farklı sıcaklıklarda 1 mV/s tarama hızında i-E eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri.

	Sıcaklık($^{\circ}$ C)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (μ A/cm ^{2})	β_a (mV)	β_c (mV)	% η
Base	15	-830,70	3,70	65,20	-85,10	
	20	-827,00	4,88	58,70	-104,10	
	25	-827,25	5,37	56,60	-96,30	
	30	-828,52	5,60	88,90	-77,60	
	35	-825,37	6,39	45,50	-94,50	
Pc-2b	15	-754,42	0,76	47,70	-64,20	85
	20	-752,92	0,89	53,20	-78,20	83
	25	-746,25	0,92	61,50	-86,30	83
	30	-746,12	2,18	58,80	-100,10	59
	35	-745,82	2,75	50,80	-91,40	49

4.1.2. Elektrokimyasal Empedans Analizleri

Alüminyumun empedans analizlerine farklı inhibitör konsantrasyonlarının ve sıcaklığın etkisi ftalosiyanın içeren ve içermeyen 0,1 M HCl çözeltisinde çalışılmış ve sonuçlar Şekil 4.9-4.16’de verilmiştir. Elde edilen Nyquist eğrilerinin Volta Lab PGZ 80 potansiyostatı vasıtasıyla dairesel regresyon analizleri yapılmış ve sonuçlar Tablo 4.8 – 4.15’da verilmiştir.

Burada inhibisyon etkinleri % η aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

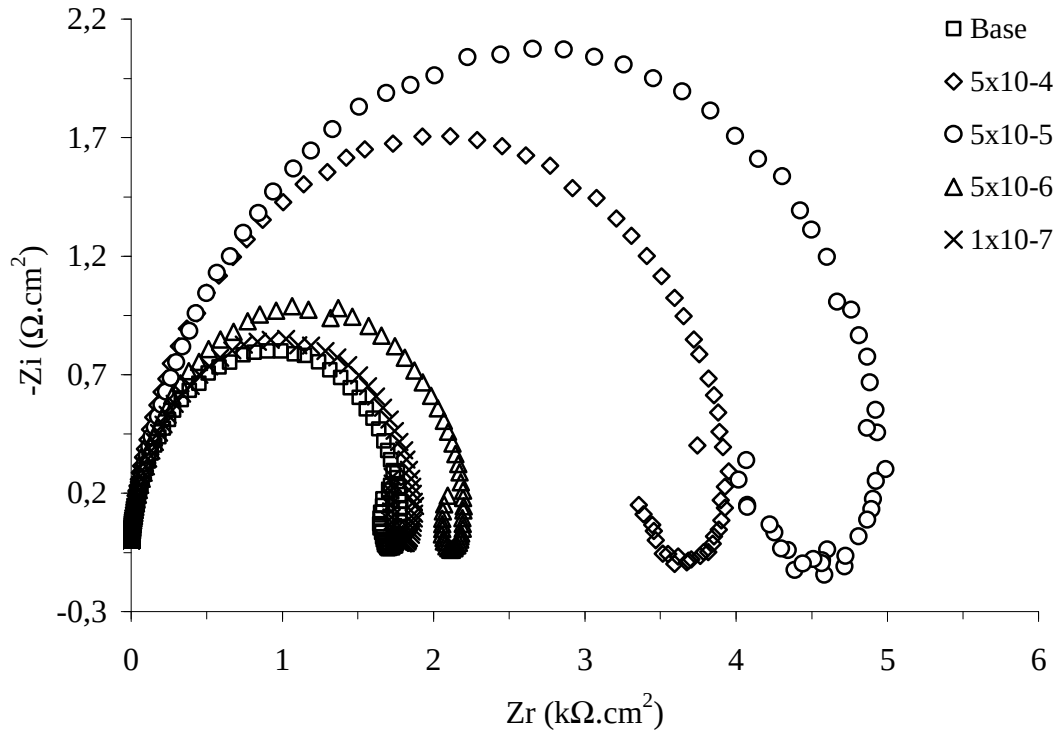
$$\% \eta = \frac{R_s - R_o}{R_s} \times 100 \quad (4.2)$$

R_o ve R_s sırayla ortamda inhibitör yokken ve varken ölçülen faradaik dirençlerdir.

Nyquist eğrilerinden de görüldüğü gibi tüm inhibitörler, yüzeyde oluşan bariyer tabakasını gösteren mükemmel yarım daireler vermektedir. Ayrıca bu yarım daireler alüminyum korozyonunu bir yük transfer prosesinin kontrol ettiğini göstermektedir. Tüm empedans spektrumları yüksek frekansta (HF) geniş bir kapasitif daire ve düşük frekansta (LF) küçük indüktif bir daire göstermektedir. HF’deki kapasitif daire genellikle yük transfer prosesi ve oksit tabakasının oluşumuyla ilişkiliyken, LF’deki indüktif daire reaksiyon ürünleri ve aynı zamanda inhibitör moleküllerini de

içeren elektrot yüzeyindeki adsorbsiyon dengesi ile ilgilidir [Abd El Rahim et al, 2001, Gojic et al., 1995]. Yarım dairenin çapı kullanılan inhibitöre ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. HF's'deki yarı dairenin çapı kritik bir ftalosiyanin konsantrasyonuna kadar artmakta ve daha sonra azalmaktadır. Buda aynı Tafel de olduğu gibi ftalosiyaninlerin bu kritik konsantrasyondan daha yüksek konsantrasyon değerlerinde agrega olduğunu göstermektedir [Nyokong, 2007]. Şekillerden de görüldüğü gibi inhibitörlerin varlığı empedans eğrilerinin şeklini değiştirmemektedir, bu durum 0,1 M HCl çözeltisinde ve ftalosiyanin içeren asit çözeltisinde Al'un aynı mekanizmayı izleyerek çözündüğünü gösterir. Tablo 4.8-4.13'den dairesel regresyon analizi sonuçlarına bakıldığında inhibitör etkinlikleri içinde en yüksek etkinliğin % 80 ile Pc-2b ye ait olduğu ve bunu %79 ile aynı geometrik yapıya sahip ancak Zn metali bağlı Pc-2a'nın izlediği saptanmıştır. Bu sonuçta Tafel yöntemi ile tam bir uygunluk göstermektedir.

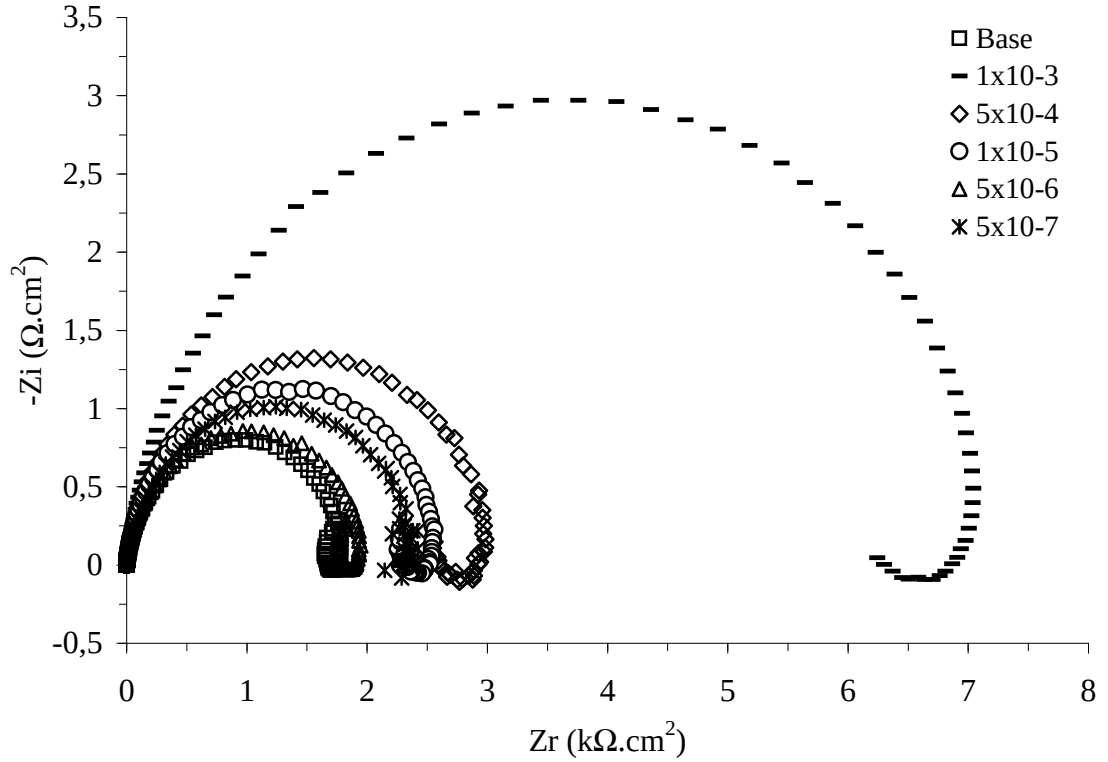
Polarizasyon direnci ve çift tabaka kapasitesi C_{dl} farklı ftalosiyanin konsantrasyonları ve farklı sıcaklıklar için çizelgelerde verilmiştir, görüldüğü gibi R_p değerleri inhibitör konsantrasyonu arttıkça artarken (CAC değerine kadar) diğer taraftan C_{dl} azalma eğilimi göstermektedir (C_{dl} elektrot yüzeyinde adsorbe iyon ve su moleküllerinin oluşturduğu çift tabakanın kapasitesidir). Bu sonuç yüksek konsantrasyonda yüzeyde bu inhibitörlerin adsorplanma ve yüzeyi kaplama miktarlarının doygunluğa ulaştığını gösterir. Daha yüksek konsantrasyonlarda ise ftalosiyaninler agregasyona uğrarlar. Aynı zamanda Tablo 4.15 den de görüldüğü gibi en yüksek etkinliğe sahip 5×10^{-4} M Pc-2b için sıcaklık artarken C_{dl} 'de artmaktadır. Bunun sebebi sıcaklığın artmasıyla inhibitörün yüzey kaplanma kesrinin azalmasıdır.



Şekil 4.9. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-1a) ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrileri.

Tablo 4.8. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-1a) ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin regresyon analiz sonuçları.

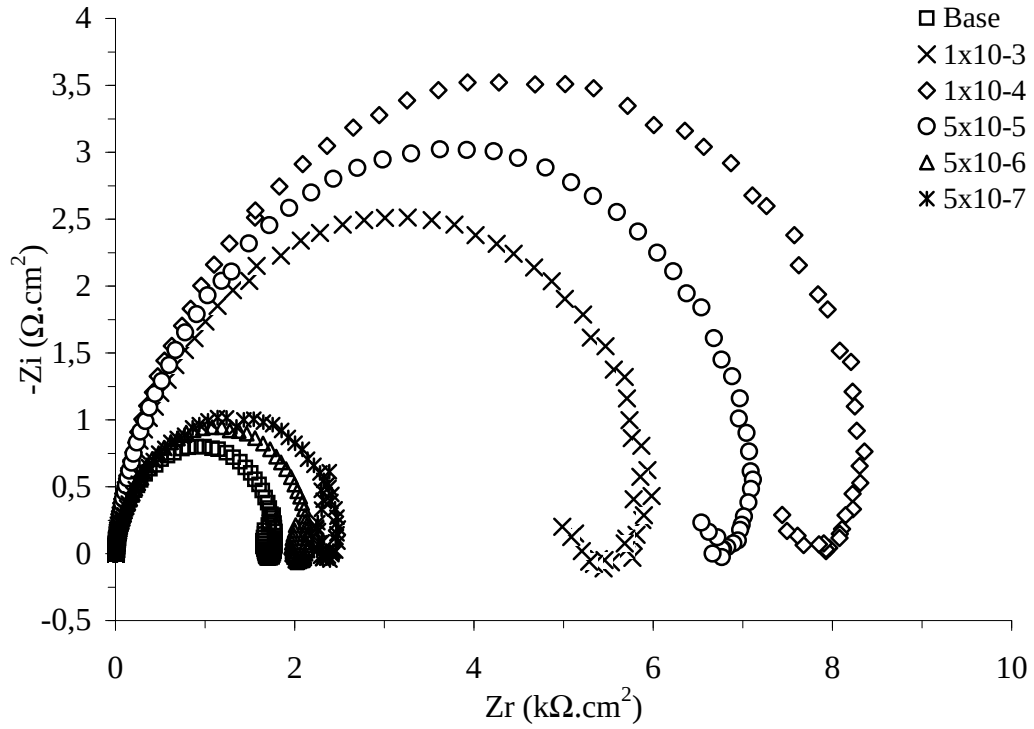
<i>Konsantrasyon (M)</i>	<i>R_s (kΩ.cm²)</i>	<i>C_{dl} (μF/cm²)</i>	<i>%η</i>
Base	1,81	13,82	
1x10 ⁻⁷	1,93	14,67	5
5x10 ⁻⁶	2,25	14,13	19
5x10 ⁻⁴	4,05	12,42	55
5x10 ⁻⁵	5,15	10,99	64



Şekil 4.10. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-1b) ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrileri.

Tablo 4.9. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-1b) ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin regrasyon analiz sonuçları.

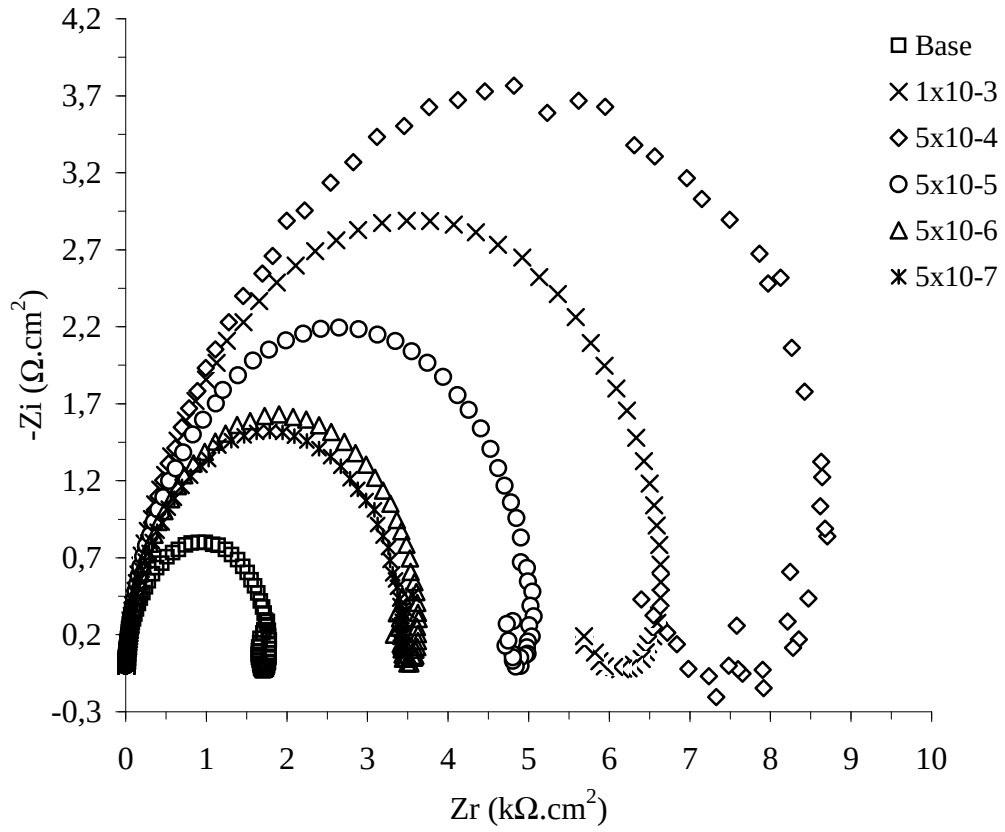
<i>Konsantrasyon (M)</i>	<i>R_s (kΩ.cm²)</i>	<i>C_{dl} (μF/cm²)</i>	<i>%η</i>
Base	1,81	13,82	
5x10 ⁻⁶	1,98	14,13	8
5x10 ⁻⁷	2,41	14,80	24
1x10 ⁻⁵	2,58	13,32	29
5x10 ⁻⁴	3,04	13,09	40
1x10 ⁻³	6,59	12,07	72



Şekil 4.11. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-2a) ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrileri.

Tablo 4.10. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-2a) ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin regresyon analiz sonuçları.

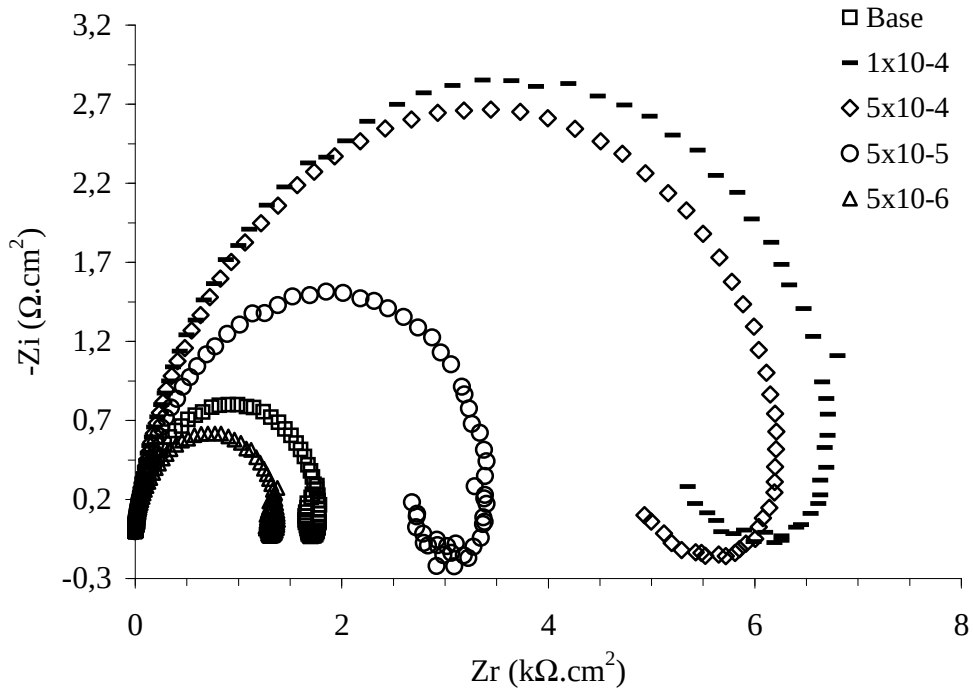
<i>Konsantrasyon (M)</i>	<i>R_s (kΩ.cm²)</i>	<i>C_{dl} (μF/cm²)</i>	<i>%η</i>
Bare	1,81	13,82	
5x10 ⁻⁶	2,20	12,89	17
5x10 ⁻⁷	2,59	12,30	29
1x10 ⁻³	6,13	12,98	70
5x10 ⁻⁵	7,33	12,46	75
1x10 ⁻⁴	8,76	12,93	79



Şekil 4.12. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-2b) ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrileri.

Tablo 4.11. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-2b) ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin regresyon analiz sonuçları.

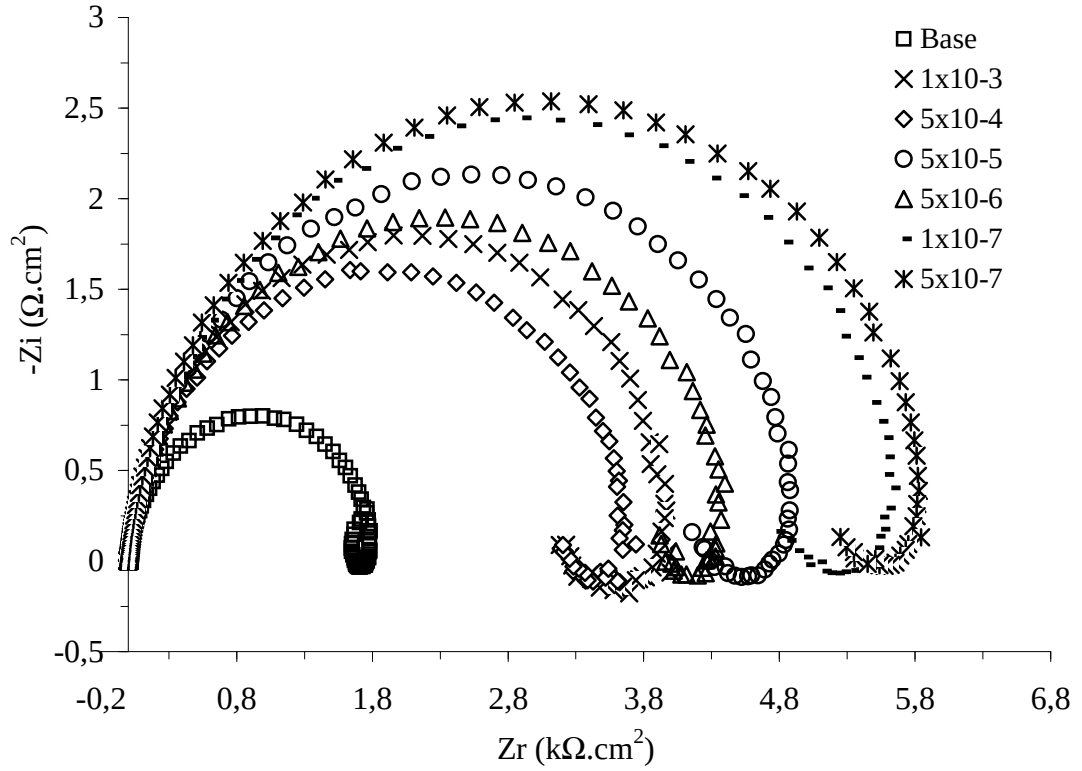
<i>Konsantrasyon (M)</i>	<i>R_s (kΩ.cm²)</i>	<i>C_{dl} (μF/cm²)</i>	<i>%η</i>
Bare	1,81	13,82	
5x10 ⁻⁷	3,54	17,99	48
5x10 ⁻⁶	3,76	17,87	51
5x10 ⁻⁵	5,19	17,17	64
1x10 ⁻³	7,02	14,32	74
5x10 ⁻⁴	9,17	10,96	80



Şekil 4.13. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-3a) ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrileri.

Tablo 4.12. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-3a) ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin regresyon analiz sonuçları.

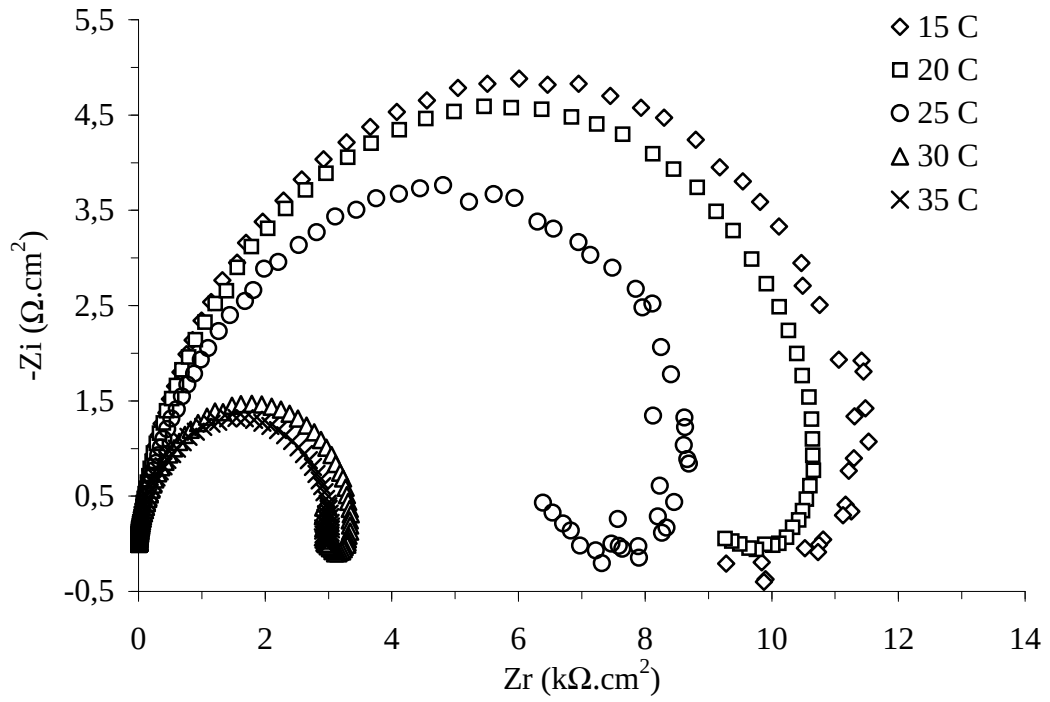
<i>Konsantrasyon (M)</i>	<i>R_s (kΩ.cm²)</i>	<i>C_{dl} (μF/cm²)</i>	<i>%η</i>
Bare	1,81	13,82	
1x10 ⁻⁶	1,42	11,17	-
5x10 ⁻⁶	1,41	12,60	-
5x10 ⁻⁵	3,58	15,83	49
1x10 ⁻⁵	4,08	12,31	55
5x10 ⁻⁴	6,49	12,25	72
1x10 ⁻⁴	7,01	11,34	74



Şekil 4.14. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-3b) ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrileri.

Tablo 4.13. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında inhibitörlü (Pc-3b) ve inhibitörsüz olarak 25°C’de, farklı konsantrasyonlarda elde edilen Nyquist eğrilerinin regresyon analiz sonuçları.

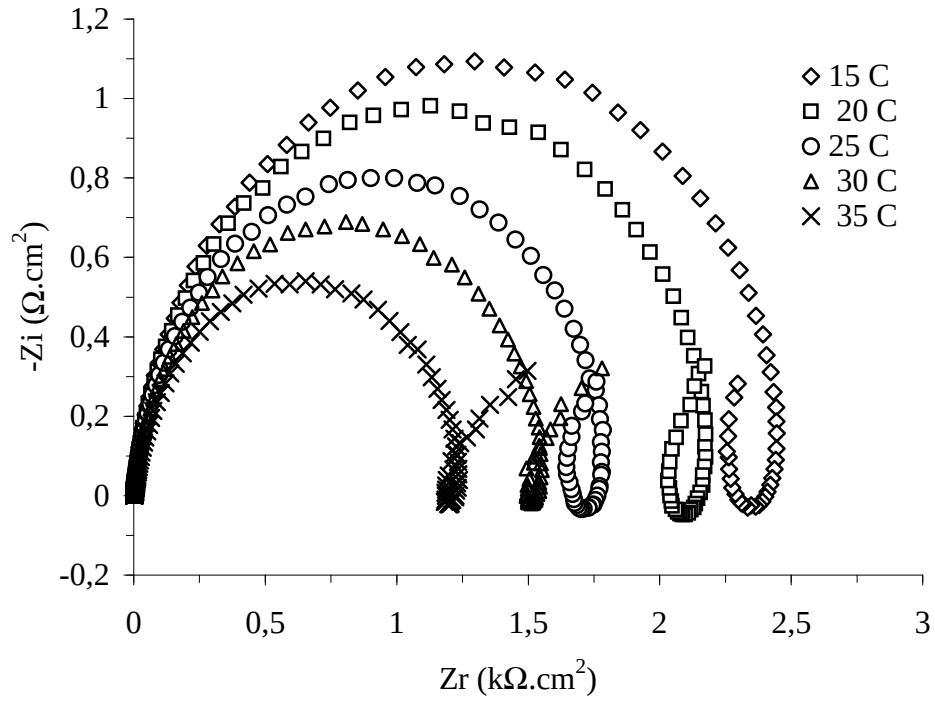
<i>Konsantrasyon (M)</i>	<i>R_s (kΩ.cm²)</i>	<i>C_{dl} (μF/cm²)</i>	<i>%η</i>
Bare	1,81	13,82	
5x10 ⁻⁴	3,75	11,88	52
1x10 ⁻³	4,06	10,98	55
5x10 ⁻⁶	4,54	15,69	60
5x10 ⁻⁵	5,07	12,54	64
1x10 ⁻⁷	5,82	13,66	69
5x10 ⁻⁷	6,07	13,55	70



Şekil 4.15. Alüminyum için maksimum etkinlik gösteren 5×10^{-4} M Pc-2b varlığında farklı sıcaklıklarda edilen Nyquist eğrileri.

Tablo 4.14. Alüminyum için maksimum etkinlik gösteren 5×10^{-4} M Pc-2b varlığında farklı sıcaklıklarda edilen Nyquist eğrilerinin regresyon analiz sonuçları.

Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	R_s ($k\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	% η
35	3,10	14,35	41
30	4,53	15,73	59
25	9,17	12,71	80
20	11,21	11,94	83
15	11,93	10,96	84



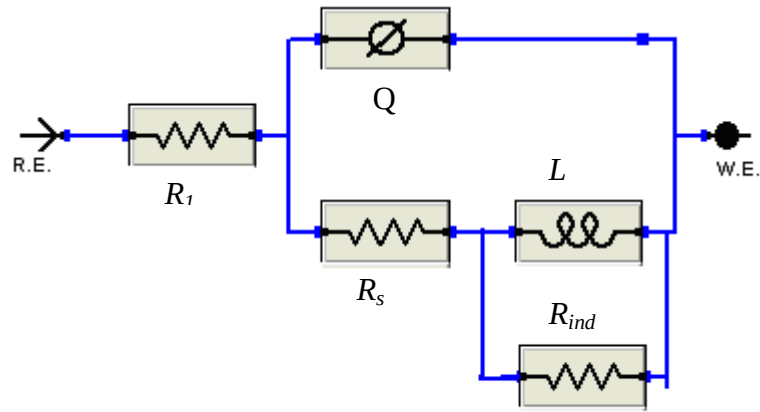
Şekil 4.16. Alüminyum için 0,1 M HCl ortamında farklı sıcaklıklarda elde edilen Nyquist Eğrileri.

Tablo 4.15. Alüminyum 0,1 M HCl ortamında, farklı sıcaklıklarda elde edilen Nyquist eğrilerinin regresyon analiz sonuçları.

Sıcaklık (°C)	$R_o(k\Omega.cm^2)$	$C_{dl}(\mu F/cm^2)$
35	1,26	11,35
30	1,57	12,75
25	1,81	13,82
20	2,22	13,84
15	2,52	15,79

4.1.3. Eşdeğer Devre Analizi

Şekil 4.12 deki en yüksek etkinlik gösteren Pc-2b'nin Nynquist eğrilerinden elde edilen eşdeğer devre modeli Şekil 4.17 de verilmiştir. R_1 çözelti direnci, Q sabit faz elemanı, R_s ve R_{ind} polarizasyon direnci ve L indüktans'tır. Deney sonuçlarına göre R_1 değeri tüm inhibitörlerde yaklaşık aynı ve çok küçük değerleri almıştır. Polarizasyon direnci, R_s yalnızca yük transfer kontrolü ile ifade edilen basit korozyon sistemleri için korozyon akım yoğunluğu ile ilişkilendirilir ($j_{corr} = B/R_s$). Ancak daha komplike sistemler, homojen olmayan sistemlerde zamanla poröz ve kompakt sınır tabakasının oluşması sebebiyle, R_s yük transfer hızı, kütle transferi ve kimyasal reaksiyonlarının tümü ile belirlenebilecek kompleks bir fonksiyon dur [Kalman et al., 1994].



Şekil 4.17. Metal-elektrot ara yüzünün elektrokimyasal eşdeğer devre diyagramı.

4.2. Adsorpsiyon İzotermi

Metal yüzeyindeki elektrokimyasal mekanizmayı daha iyi anlayabilmek için en yüksek etkinliğe sahip Pc-2b için 25°C'de adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Bir inhibitörün etkinliği metal yüzeyindeki aktif merkez sayısına, yük yoğunluğuna inhibitör moleküllerinin büyüklüğüne, metal-inhibitör arasındaki etkileşime ve metal kompleks oluşumuna bağlıdır [Avcı, 2007]. Adsorpsiyon izotermi bu sebeple metal-inhibitör etkileşmesi hakkında bize bilgi vermektedir.

Kullanılan ftalosiyanınlar için farklı adsorpsiyon izotermi çizilmiş ve deneysel verilerin “*Langmuir*” adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur.

Adsorpsiyon izotermi inhibitör konsantrasyonuna karşı yüzey kaplanma kesri (θ) eğrilerinden türetilebilir.

$$\theta = \frac{i_o - i_1}{i_o} \quad (4.3)$$

i_o ve i_1 sırayla inhibitor yokken ve varken ölçülen korozyon hızlarını göstermektedir.

Korozyon ortamında θ ve inhibitör konsantrasyonu arasındaki korelasyon *Langmuir* adsorpsiyon izotermi ile verilir

$$\frac{C_{ind}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads} + C_{ind}} \quad (4.4)$$

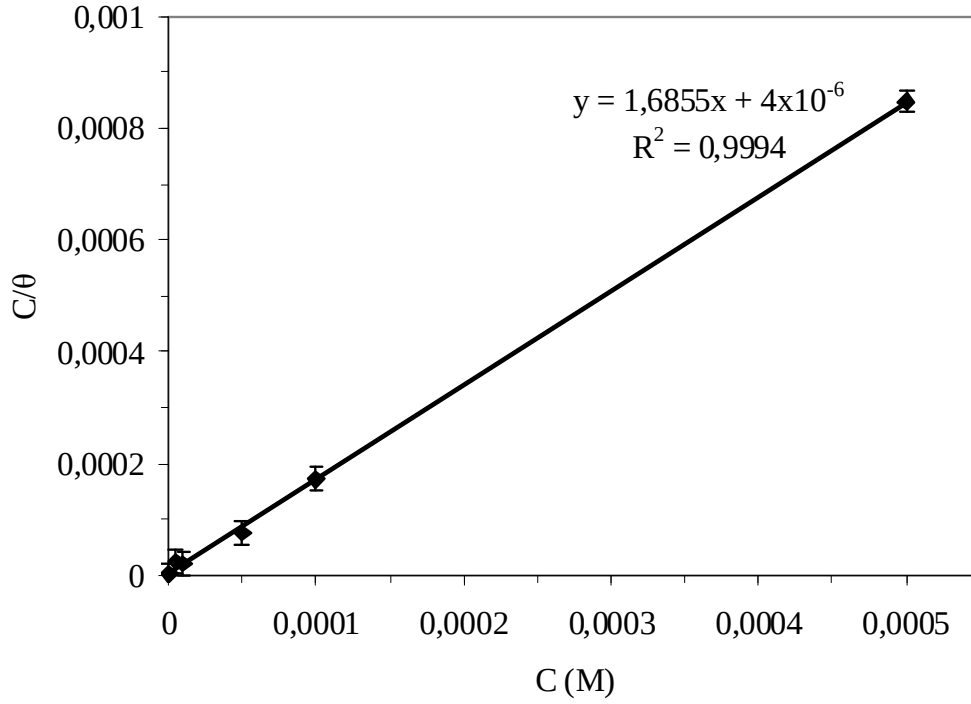
C ve K_{ads} sırasıyla inhibitör konsantrasyonunu ve adsorpsiyon denge sabitini göstermektedir. Tüm inhibitörler için C/θ ile C arasındaki ilişki şekil 4.18-4.23’ de verilmiştir. “*Langmuir*” izotermi korelasyonları 0,99 un üstündedir. Bu izoterm adsorbe olan moleküllerin tek bir merkeze tutunduğunu, moleküller arasında herhangi bir etkileşimin ve çekme kuvvetlerinin olmadığını kabul eder.

İnhibitörlerin adsorpsiyon serbest enerji (ΔG_{ads}) değerleri aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır

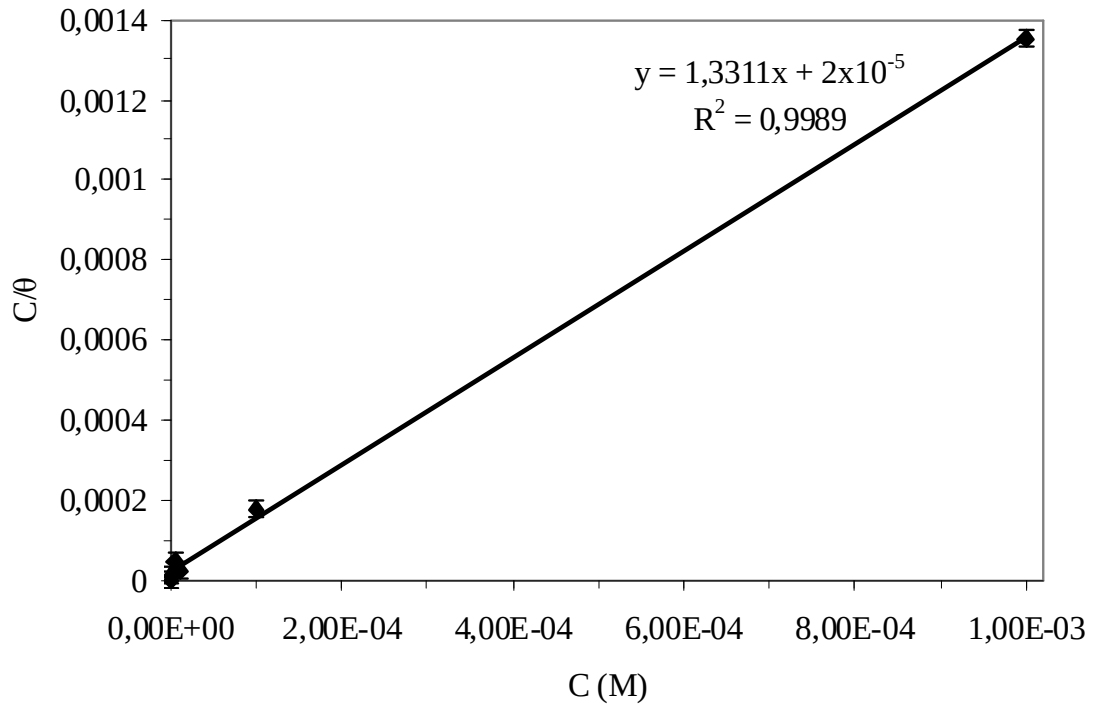
$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (4.5)$$

Çalışma koşullarında ΔG_{ads} değeri $-24,242$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır. ΔG_{ads} nin bu negatif değeri inhibitörün alüminyum yüzeyine kendiliğinden adsorbe olduğunu gösterir. Literatürde 20 kJ/mol veya daha düşük negatif değerler yüklü parçacıklar ve yüklü metal arasındaki etkileşime (fiziksel adsorpsiyon) bağlanmaktadır. Bunun yanında 40 kJ/mol veya daha büyük değerler kimyasal bir bağ oluşumu (kimyasal

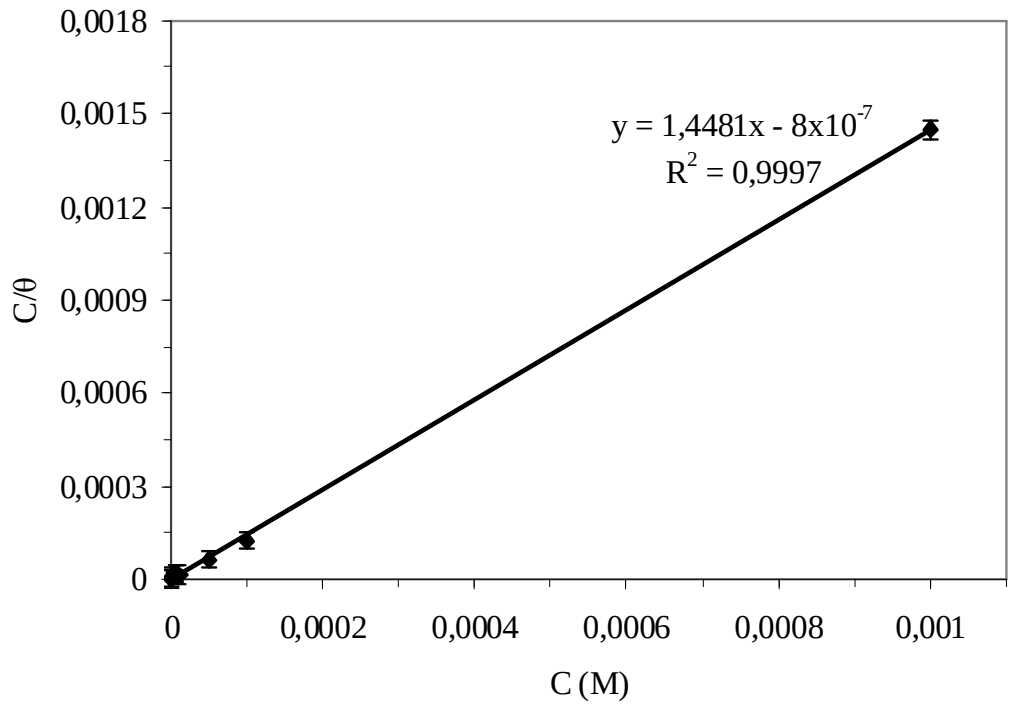
adsorpsiyon) için organik molekülden metale bir yük transferi veya paylaşımını gösterir [Donahue et al., 1965 and Khamis et al., 1991]. Şekil 4.18–4.23 Tafel eğrilerinin analizinden elde edilen θ değerlerine bağlı olarak çizilmiştir, empedas eğrilerinden elde edilen sonuçlar da bu sonuçlarla tam bir uygunluk içerisindedir.



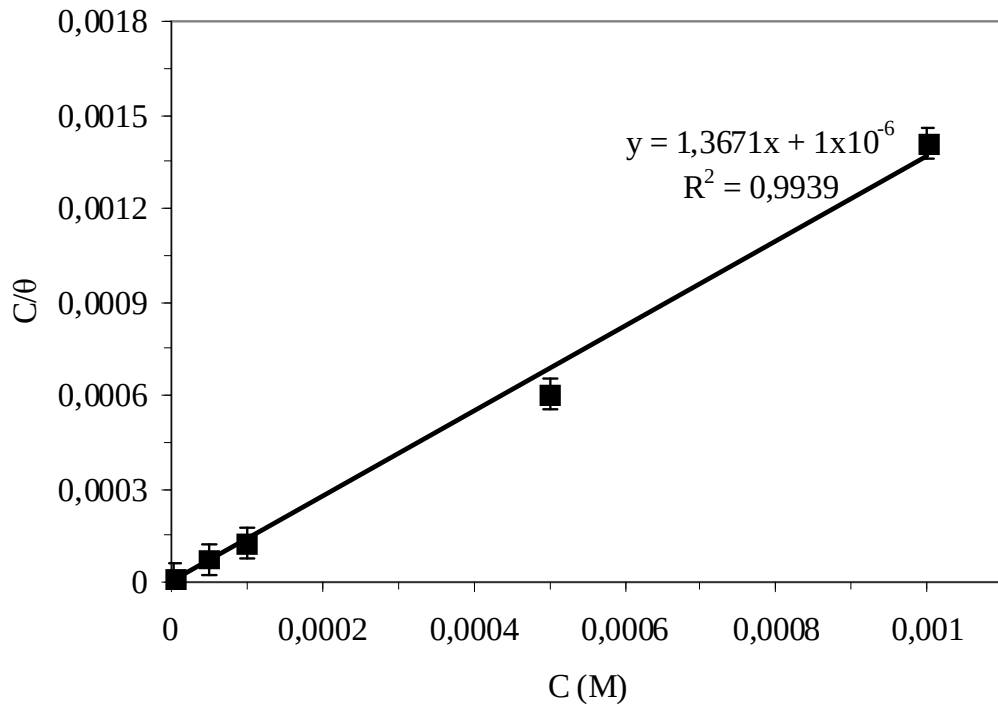
Şekil 4.18. Pc-1a'nın yüzey kaplanma kesirlerinden elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi.



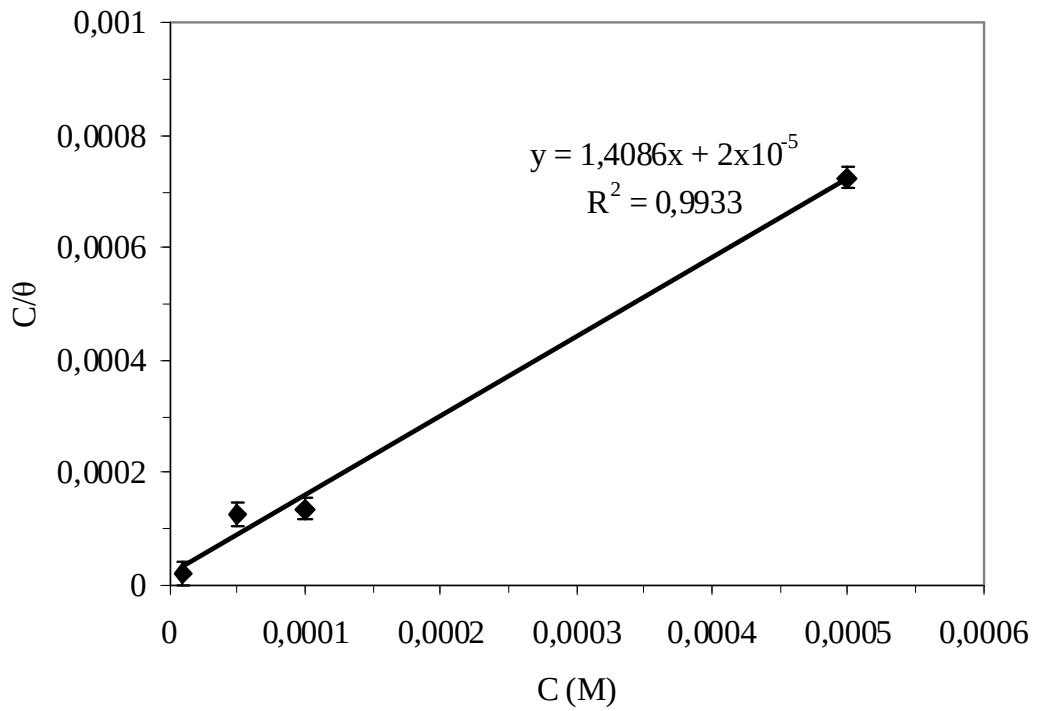
Şekil 4.19. Pc-1b'nın yüzey kaplanma kesirlerinden elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi.



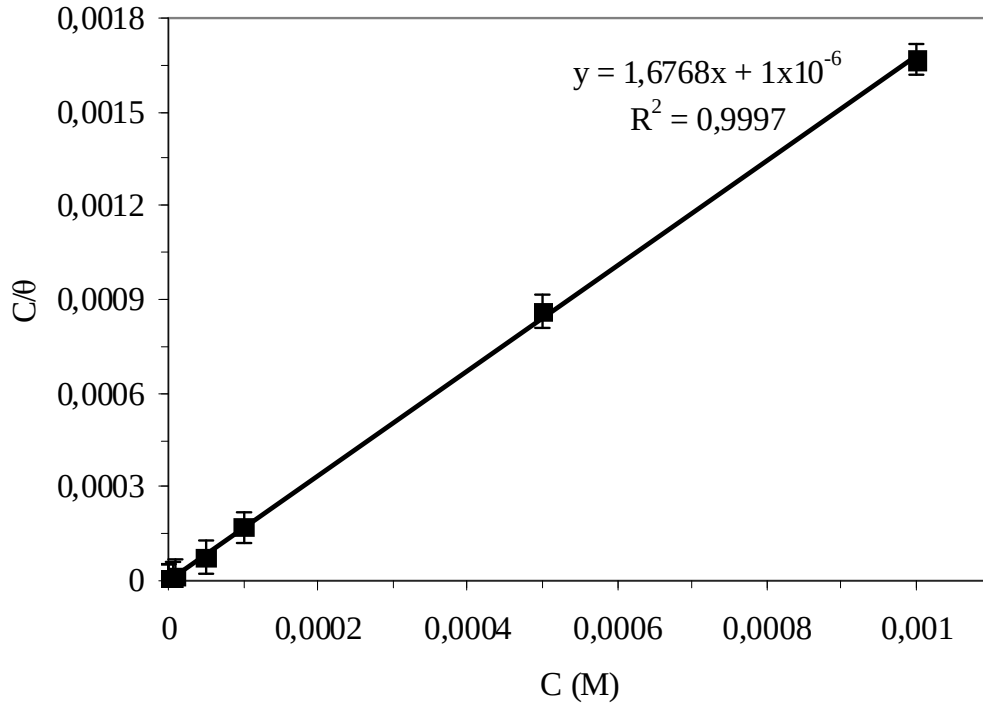
Şekil 4.20. Pc-2a'nın yüzey kaplanma kesirlerinden elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.21. Pc-2b'nin yüzey kaplanma kesirlerinden elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.22. Pc-3a'nın yüzey kaplanma kesirlerinden elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.23. Pc-3b'nin yüzey kaplanma kesirlerinden elde edilen Langmuir adsorpsiyon izotermi.

4.3 Sıcaklığın Etkisi

Alüminyumun farklı sıcaklıklarda (288 K–308 K) polarizasyon ve empedans analizleri 5×10^{-4} M Pc-2b için yapılmıştır (Şekil 4.7, Şekil 4.15). Hesaplanan inhibitör etkinlikleri ve diğer parametreler Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.14 de verilmiştir.

Adsorpsiyon ısısı (Q_{ads}) aşağıdaki eşitliğe göre çizilen eğri vasıtası ile hesaplanmıştır

$$\log \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) = \log A + \log C - \frac{Q_{ads}}{2,303 \times R \times T} \quad (4.6)$$

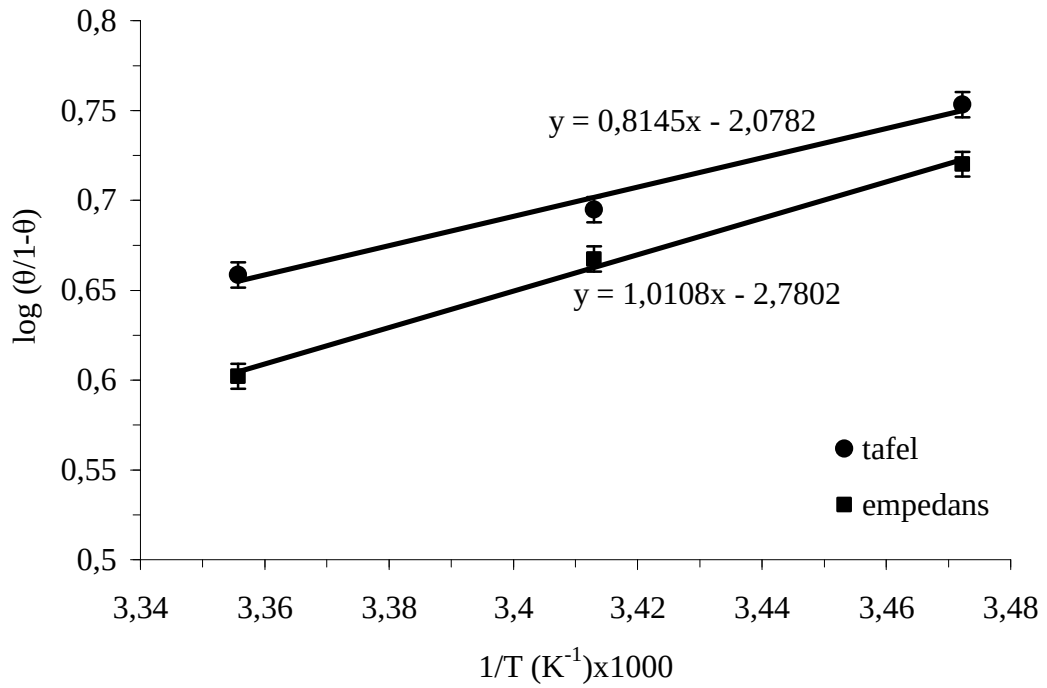
Burada A bir sabittir. Q_{ads} ise adsorpsiyon ısısı olup adsorpsiyon entalpisi ΔH_{ads} 'ye eşittir [Solmaz ve ark., 2008]. Tafel ve empedans dataları kullanılarak çizilen Şekil 4.24'den hesaplanan Q_{ads} değeri sırasıyla -15,60 kJ/mol ve -19,35 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Adsorpsiyon prosesinin entropisi (ΔS_{ads}) aşağıdaki termodinamik temel eşitlik vasıtasıyla hesaplanır,

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T\Delta S_{\text{ads}} \quad (4.7)$$

Tafel ve empedans datalarından hesaplanan ΔS_{ads} değerleri de sırasıyla 42,69 j/mol ve 29,79 j/mol olarak bulunmuştur.

ΔG_{ads} 'nin bu negatif değeri inhibitörün alüminyum yüzeyine kendiliğinden adsorbe olduğunu gösterirken ΔH_{ads} değerinin negatif değeride adsorpsiyonunun ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir [Abd-El-Nabey et al., 1995].



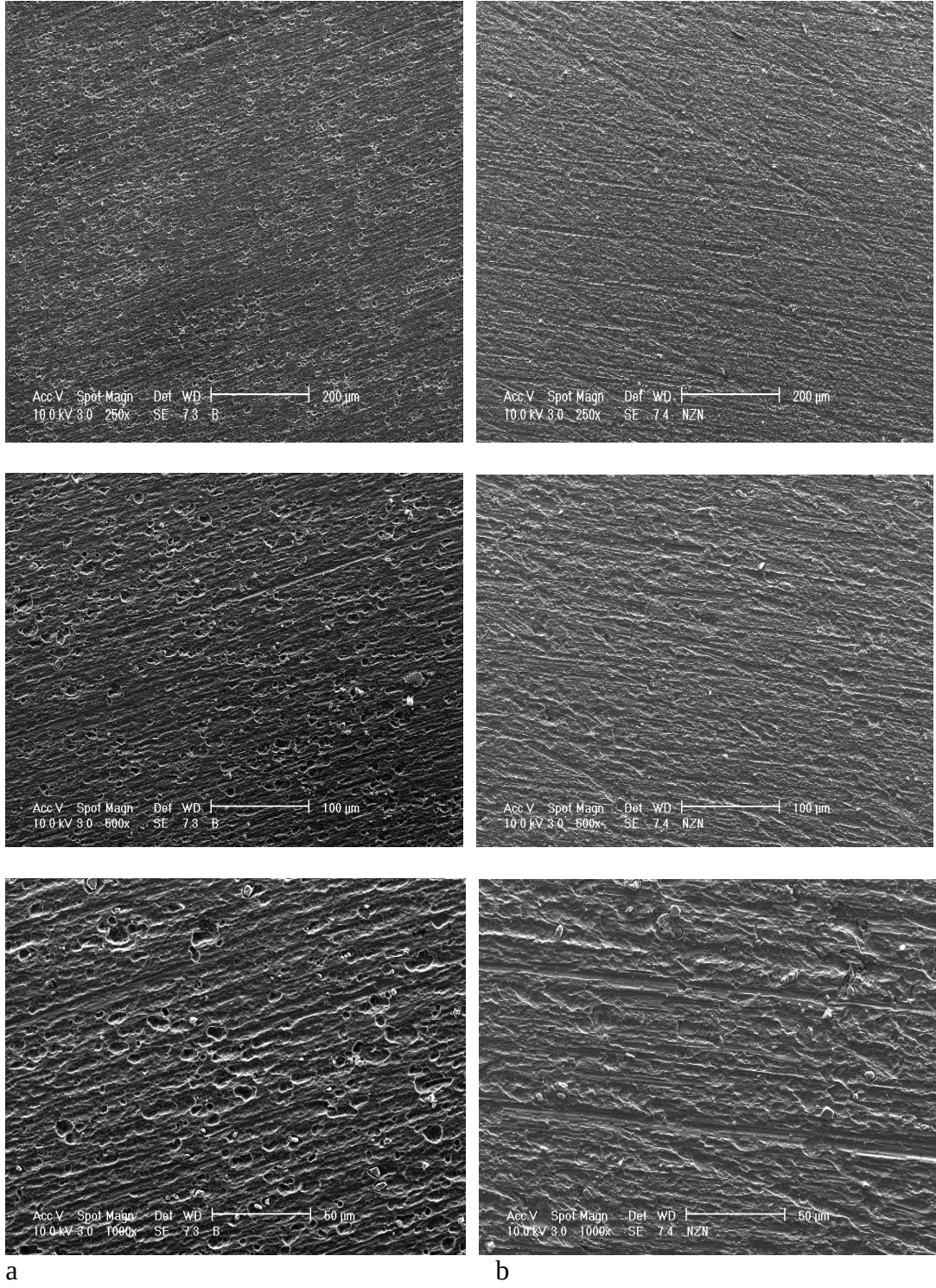
Şekil 4.24. Alüminyum için 5×10^{-4} M Pc-2b inhibitör varlığında 0.1 M HCl çözeltisinde $\log(\theta/1-\theta)-1/T$ grafiği.

4.4. Mikroyapı Analizi

4.4.1. SEM ve Optik Mikroskop Analizleri

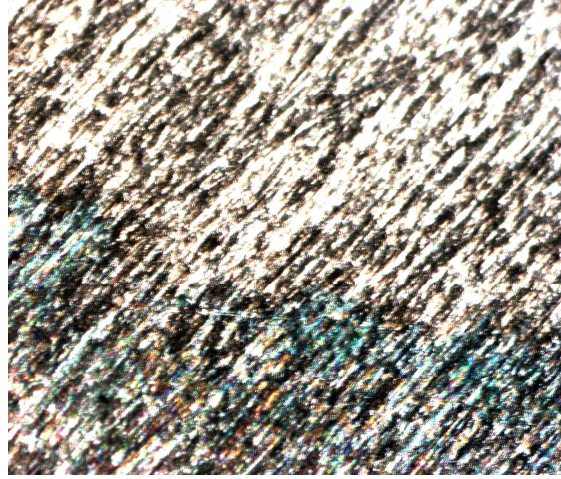
Elektrokimyasal tekniklerle 0,1 M HCl ortamında en yüksek inhibitör etkinliğine 5×10^{-4} M konsantrasyonda Pc-2b ftalosiyaninin sahip olduğu yukarıda gösterilmiştir. Aynı konsantrasyonda hem inhibitörlü ve hem de inhibitörsüz 0.1 M HCl ortamında 53 saat bekletilen numunelerin taramalı elektron mikroskobu ile farklı büyütme ölçeklerinde fotoğrafları alınmış ve Şekil 4.25’de gösterilmiştir.

Alüminyumun asidik ortamda çukurcuk korozyonuna uğrar. İnhibitör içermeyen (a) ve içeren (b) alüminyum örneklerinin SEM fotoğrafları karşılaştırıldığında inhibitör içermeyen yüzeyde çukurcuk oluşumu açıkça gözlenmektedir. Ortama 5×10^{-4} M Pc-2b ilavesinin çukurcuk sayısında belirgin bir azalma sağladığı görülebilmektedir. Buda inhibitörün metal yüzeyinde bir adsorpsiyon tabakasının oluşturduğu ve oluşan tabakanın numuneyi koruduğunu göstermektedir.

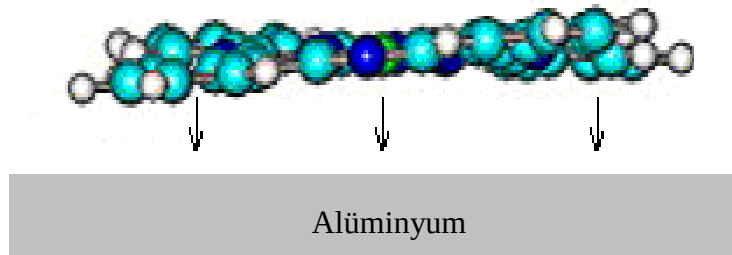


Şekil 4.25. İnhibitörlü ve inhibitörsüz 0.1 M HCl ortamında 53 saat bekletilen numunelerin farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları a) inhibitörsüz b) inhibitörlü, Pc-2b (5×10^{-4} M).

Yine yüksek inhibitör etkinliğine sahip Pc-2b ftalosiyaninli ortamda bekletilen numunenin 20X büyütme ile optik mikroskoptan alınan fotoğrafı Şekil 4.26’da görülmektedir. Bir numune tutucuya konularak bekletildiğinden yüzeyin çözeltiye açık olan kısımlarının ftalosiyaninin mavi rengine boyandığı, çözeltiye kapalı alanların ise renksiz olduğu şekilde görülmektedir. Bu durum yüzeydeki ftalosiyanin tabakasını varlığını açıkça göstermektedir.



Şekil 4.26. Alüminyumun 5×10^{-4} M Pc-2b içeren 0,1 M HCl ortamında 30 dk. bekletilen elektrot yüzeyinin optik mikroskop fotoğrafı.



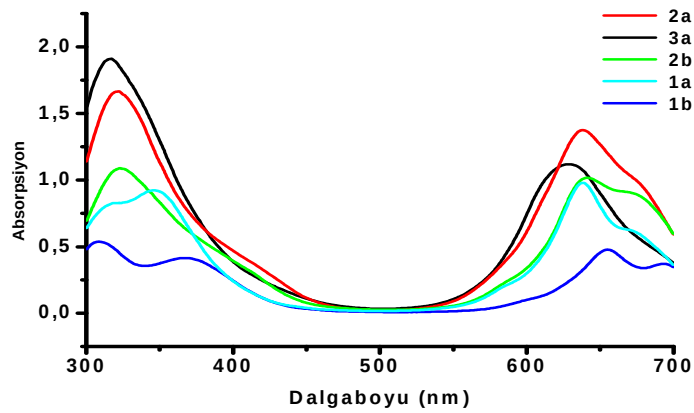
Şekil 4.27. Ftalosiyaninin yüzeye adsorpsiyonunun şematik gösterimi.

Ftalosiyaninler planar (düzlemsel) yapıya sahip bileşiklerdir. Alüminum yüzeyine adsorpsiyonları Şekil 4.27’de görüldüğü gibi gerçekleşebilir. Yapıda bulunan pozitif gruplar ve delokalize elektronlar vasıtasıyla yüzeyde uygun merkezlere tutunabilirler [Aokı et al., 2002].

4.5. Ftalosiyeninlerin Çalışma Koşullarında Agrega Olmaları UV Tekniği ile İncelenmesi.

Ftalosiyeninlerin π -elektronca zengin olmaları nedeniyle UV/Vis bölgede farklı absorpsiyon pikleri verirler. Genellikle ftalosiyeninler UV-Vis bölgede belli başlı iki band verirler. Bunlar 640-750 nm arasında şiddetli Q bandı ve 300-380 nm arasında yayvan ve Q bandına göre şiddeti daha az olan B bandıdır (Soret bandı). Metalli ftalosiyenin bileşiklerinde ftalosiyenin halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu birbirlerine eşdeğer oldukları için metalli ftalosiyenin bileşikleri D_{4h} simetrisine sahiptirler. Bu nedenle metalli ftalosiyenin bileşiklerinde Q bandı tek bir pik verirken metallsiz ftalosiyeninlerde ise ftalosiyenin halkası içerisinde bulunan azot atomlarının iki tanesi NH azot atomu oldukları için molekülün simetrisinde bir değişme meydana gelerek molekülün simetrisi D_{2h} olur. Metallsiz ftalosiyeninler D_{2h} simetrisine sahip olduklarından dolayı simetri azalması sonucunda UV-Vis spektrumlarında Q bandlarında ikiye yarıma gözlenir.

Metallsiz ve Zn ftalosiyenin türevlerinin (1a-b, 2a-b, 3a) 0.1 M HCl içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumları şekil 4.287. de verilmiştir. Ftalosiyenin türevlerinin UV-Vis spektrumları incelendiğinde, Zn(II) ftalosiyeninde Q bandı 640 nm de tek yayvan bir pik olarak, metallsiz ftalosiyeninde ise Q bandı yayvan iki pik olarak 650 ve 690 nm civarında gözlenmiştir.



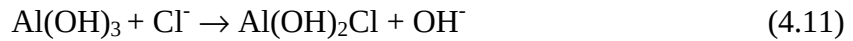
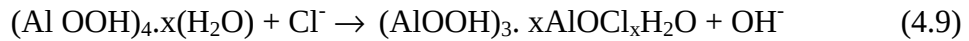
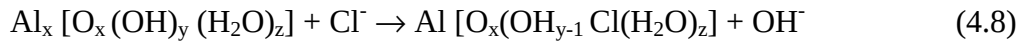
Şekil 4.28. Metallsiz ve Zn ftalosiyenin türevlerinin (1a-b, 2a-b, 3a) 0.1 M HCl içerisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumları.

Agregasyonun varlığı spektrokimyasal olarak absorpsiyon pikinin daha düşük dalga boyuna kayması (hipokromizm) ve absorpsiyonun azalmasıyla gözlenir. Bu çalışmada da sentezlenen ftalosiyanin moleküllerinin 0.1 M HCl çözeltisinde 1×10^{-5} M konsantrasyonda alınan UV-Vis spektrumları incelendiğinde; özellikle metalsiz ftalosiyaninler D_{2h} simetrisine sahip olduklarından dolayı UV-Vis spektrumlarında Q bandlarında ikiye yarıma gözlenirken inhibitör çalışmasında kullanan metalsiz ftalosiyaninlerdeki (1b ve 2b) bu yarıma aggregasyondan dolayı çok belirgin değildir. Yine Zn(II) ftalosiyanin komplekslerinin (1a, 2a ve 3a) UV-Vis spektrumları incelendiğinde ve bu bileşiklerin DMSO içerisinde alınan UV-Vis spektrumları ile karşılaştırıldığında da Q bandları oldukça yayvan ve 1×10^{-5} M konsantrasyondaki absorpsiyonları oldukça düşüktür. Bu sonuçlar göz önüne alındığında bu çalışmada kullanılan ftalosiyanin bileşiklerinin 0.1 M HCl çözeltisi içerisinde agregasyon yaptığı söylenebilir.

5. SONUÇLAR

Alüminyum yüzeyindeki oksit filminin termodinamik kararlılığı Pourbaix diyagramları ile açıklanır. Bu diyagrama göre alüminyum yüzeyi doğal oksit tabakası sebebiyle pH 4–8.5 aralığında pasiftir. Daha düşük pH larda alüminyum korozyona uğrar. Pek çok asit ve bazda öncelikle Al^{+3} ve daha sonra AlO^{2-} (aluminat) oluşturarak çözünür. pH'ın azalması ve Cl^- iyonlarının artması çözünmeyi hızlandırır.

Al'un çukurcuk korozyonu oksit-klorür kompleksinin oluşmasına sebep olan, oksit filmi içine Cl^- iyonlarının göçü veya oksit filmi ile Cl^- iyonlarının kimyasal bağlanması ile olur. Cl^- arayüzeyde kimyasal olarak bağlanır, bu aşağıda gösterilen okso-, hidro- ve klorokompleks- oluşumunun başlangıcıdır [Branzoi et al., 2002].



Son olarak $[\text{AlCl}_6]^{3-}$ kompleksi oluşur.

Bu çalışmada kullanılan ftalosiyeninler kuarterner amonyum grupları pozitifdir. Bu sebeple pozitif yüklü alüminyum yüzeyine Cl^- iyonlarının adsorpsiyonu gerçekleşir ve daha sonra elektrostatik etkileşimle ftalosiyeninler pozitif yüklü grupları negatif yüklü metal yüzeyindeki bu merkezlere adsorbe olur. Bu etkileşim inhibitör molekülleri ile yüzeyin kaplanmasını sağlar ve anodik çözünmeyi engellenmiş olur.

Aynı zamanda ftalosiyeninler yüzeyde katodik merkezlere de adsorbe olarak hidrojen iyonları ile yarış halinde katodik reaksiyon azaltırlar: Ftalosiyeninler 18π elektron sistemli ve düzlemsel bir makro halkadan oluşmasından dolayı yüzeye kolayca adsorbe olurlar.



- ◆ Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile elde edilen korozyon parametrelerinden korozyon potansiyellerinin ağırlıklı olarak daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir. Bu durum inhibitörlerin pozitif kuarterner amonyum grupları vasıtasıyla yüzeyde negatif merkezlere adsorbe olduğunun ve anodik reaksiyonu engellediğinin bir kanıtıdır. Bu bileşikler ağırlıklı olarak anodik olmakla birlikte karma inhibitör olarak davranmaktadırlar. Polarizasyon sonuçlarına göre en yüksek etkinliğin % 83 ile Pc-2b ye ait olduğu ve bunu %79 ile aynı geometrik yapıya sahip ancak Zn metali bağlı Pc-2a' nın izlediği belirlenmiştir.

İnhibitör etkinliği inhibitör konsantrasyonundaki artış ile artmakta fakat sıcaklıkla azalmaktadır. Etkinliğin (%η) azaldığı kritik bir konsantrasyon değeri dikkati çekmektedir. Bu durum kritik bir konsantrasyonun ($\sim 10^{-4}M$) üstündeki konsantrasyonlarda ftalosiyanın molekülleri arasındaki etkileşimin artarak agregasyonun başlaması ile açıklanabilir, ancak bu konsantrasyon değeri yapıya bağlı olarak değişmektedir.

- ◆ Empedans analizlerinin Nyquist eğrilerinden de görüldüğü gibi tüm inhibitörler, yüzeyde oluşan bariyer tabakasını gösteren bir yarım daireler vermektedir. Ayrıca bu yarım daireler alüminyum korozyonunu bir yük transfer prosesinin kontrol ettiğini gösterir. Yarım dairenin çapı kullanılan inhibitöre ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi inhibitörlerin varlığı empedans eğrilerinin şekli değiştirmemektedir, bu durum 0,1 M HCl çözeltisinde ve ftalosiyanın içeren asit çözeltisinde Al'un aynı mekanizmayı izleyerek çözündüğünü gösterir. Konsantrasyon arttıkça kritik bir konsantrasyon değerine kadar (CAC) etkinlik artmaktadır. Sonuçlarına bakıldığında inhibitör etkinlikleri içinde en yüksek etkinliğin % 80 ile Pc-2b ye ait olduğu ve bunu %79 ile aynı geometrik yapıya sahip ancak Zn metali bağlı Pc-2a' nın izlediği saptanmıştır. Bu sonuçta Tafel yöntemi ile tam bir uygunluk göstermektedir.

R_p değerleri inhibitör konsantrasyonu arttıkça artarken (CAC değerine kadar) diğer taraftan C_{dl} azalma eğilimi göstermektedir (C_{dl} elektrot yüzeyinde adsorbe iyon ve su moleküllerinin oluşturduğu çift tabakanın kapasitesidir). Bu sonuç yüksek konsantrasyonda yüzeyde bu inhibitörlerin adsorplanma ve yüzeyi kaplama miktarlarının doygunluğa ulaştığını göstermektedir.

- ◆ Kullanılan ftalosiyanimler için farklı adsorpsiyon izotermi çizilmiş ve “*Langmuir*” adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. Bu izoterm adsorbe olan moleküllerin tek bir merkeze tutunduğunu, moleküller arasında herhangi bir etkileşimin ve çekme kuvvetlerinin olmadığını kabul eder.
- ◆ Çalışma koşullarında ΔG_{ads} değeri $-24,242$ kJ/mol ΔH_{ads} değeri sırasıyla $-15,60$ kJ/mol ve $-19,35$ kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔG_{ads} nin bu negatif değeri inhibitörün alüminyum yüzeyine kendiliğinden adsorbe olduğunu gösterirken ΔH_{ads} değerinin negatif değeri de adsorpsiyonunun ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir
- ◆ SEM görüntüleri çukurcuk korozyonunun ftalosiyanimler tarafından engellendiğini açık bir şekilde gösterirken optik mikroskopla elde edilen görüntü inhibitörün yüzey adsorpsiyonunu yüzeyde renk oluşumu ile ispatlamaktadır.

KAYNAKLAR

- 1- W. Weisseach, Malzeme Bilimi ve Muayenesi, Birsen Yayınevi (1984), İstanbul.
- 2- O. Seri and K. Furumata., Materials and Corrosion, 53: 111-120 (2002).
- 3- M. Şahin, Petrol Çeliğinin Çeşitli Petrol Ortamlarındaki Korozyonuna Bazı Organik Bileşiklerin İnhibitör Etkisi, Doktora Tezi Ankara Üniversitesi (2003), Ankara.
- 4- M.M. Osman, S.S. Abad El Rehim, Materials Chemistry and Physics 53 (1998) 34-40.
- 5- T. Zhao, Guannan Mu, Corrosion Science 41 (1999) 1937-1944.
- 6- S.S. Abd El Rehim, H. H. Hassan, M. A. Amin, Materials Chemistry and Physics 70 (2001) 64-72.
- 7- M. Metikos-Hukovic, R. Babic and Z. Grubac, Journal of Applied Electrochemistry 32 (2002) 35-41.
- 8- A.K. Maayta, N.A.F. Al-Rawashdeh, Corrosion Science 46 (2004) 1129-1140.
- 9- A. Aytaç, Ü. Özmen, M. Kabasakaloğlu, Materials Chemistry and Physics 89 (2005) 176-181.
- 10- F.H. Noser, A. L. Thomas, The Phthalocyanines, Manufacture and Applications, CRC. Vol. II, Boca Raton: Florida, 1983.
- 11- I.V. Aoki, I. G. Guedes, S.L. Maranhao, Journal of Applied Electrochemistry 32 (2002) 915-919.
- 12- Y. Li, P. Zhao, Q. Liang, Material Corrosion and Control Conference of Shandong, Qingdao, 2004, p. 196.
- 13- K. Onaran. Malzeme Bilimi, Bilim Teknik Yayınevi (1995), İstanbul.
- 14- A. Aytaç, AA3102 alüminyum Alaşımların ve Eser Element İçeren Alüminyum Alaşımlarının Elektrokimyasal Özelliklerine Isıl İşlem ve Yüzey Ön İşlemlerinin Etkisi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi (2004), Ankara.
- 15- S. Üneri, Elektrokimya Cilt 1 s.28, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yay. (1978) Ankara.
- 16- S. Üneri, 1998. 6. Korozyon Sempozyumu, 4-7 Kasım 9 Eylül Üniversitesi, s.1, İzmir.

- 17- A.A. Aksüt, İnhibitörler ve Bunların Korozyonu Önleme Mekanizmaları”. Standart Ekonomik ve Teknik Dergisi 249 (1982) 18.
- 18- H. Yalçın, T. Koç, Elektrokimya, Palme Yayıncılık, (1999) Ankara.
- 19- C. Vargel, Corrosion of Aluminium. Elsevier, (2004) Paris.
- 20- A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, Applied Surface Science 253 (2006) 919-925.
- 21- V. Branzoi, F. Branzoi, Revue Roumaine De Chimie 47 (2002) 1193-1203.
- 22- S. Üneri, Korozyon ve Önlenmesi, Poyraz Ofset (1988), Ankara.
- 23- R. Polat, Çeşitli Elektrolitler İçinde Alüminyum Yüzeyinde Anodik Olarak Oluşturulan Oksit Filmleri. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi (1997.), Ankara.
- 24- M. Erbil, Korozyon-I, SEGEM (1984), Ankara.
- 25- F. Mansfeld, Corrosion 29 (1973) 397-402.
- 26- A. Asan, Yumuşak Çelikler Üzerinde Polipirol Kaplama Koşullarının Araştırılması ve Korozyondan Korunma Etkinliğinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi (2002), Ankara.
- 27- K. Hladky, L.M. Callow, J.L. Dawson, British. Corrosion Journal 15(1) (1980) 20-25.
- 28- C. Gabrielle, Use and Applications of Electrochemical ;Impedance Techniques. Technical Report (1990) Schlumberger.
- 29- M. Erbil, 5. Korozyon Sempozyumu, Çukurova Üniversitesi (1996) s.223, Adana.
- 30- K.A. Gedik, Çinko Korozyonunun Benzotriazol ve Kuartanmin Tuzları ile Önlenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, (2001) Ankara.
- 31- N. Hackerman, D. Juctice, E. McCafferty, Corrosion Nace 32 (1985) 166-119.
- 32- M. Stratman, K. Hoffmann, J. Müller, Werkstoffe und Korrosion 42 (1991) 467-472.
- 33- M. Şahin, S. Bilgiç, Anti Corrosion Methods and Materials, 50 (2003) 34-39.
- 34- B. Yazacı, M. Erbil, İ. Dehri, G. Tatlı, H. Galip, Chimica Acta Turcia 24 (1996)129-148.
- 35- E. E. Oquzie, B.N. Okolue, E.E. Ebenso, G.N. Onuoha, A.I. Onuchukwu, Materials Chemistry and Physics 87 (2004) 394-401.
- 36- G. Wranglen, Anti-Corrosion Methods and Materials 19 (1972) 5-8.
- 37- M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. National Association of Corrosion Engineers (1974), Houston.

- 38- H. Yaman, Suda Çözünür Yeni Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknolojileri Ens. (2007), İzmit.
- 39- T. Nyokong, Coordination Chemistry Reviews 251 (2007) 1707-1722.
- 40- E. Kalman, B. Varhegyi I. Felhosi, F.H. Karman, A. Sahaban, Journal of Electrochemical Society 141 (1994) 3357-3360.
- 41- M. Gojic, R. Horvat, M. Metikos-Hukovic, Proceedings of the Eighth European Symposium on Corrosion Inhibitors, (8 SEIC), Ann. Univ. Ferrara, N.S.V. Suppl. N. 10, 1995, p.97.
- 42- G. Avcı, Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects 317 (2008) 730-736.
- 43- F.M. Donahue, K. Nobe, Journal of Electrochemical Soc. 112 (1965) 886-891.
- 44- E. Khamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H. El-Ashry, Corrosion 47 (1991) 677-681.
- 45- R. Solmaz, G. Kardaş, B. Yazıcı, M. Erbil, Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects 312 (2008) 7-17.
- 46- B.A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, M. Sh. Ramadan, A. El-Gindy, Proceedings of the Eighth European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara N.S., Sez. 10, 1995, p.299.
- 47- V. Branzoi, F. Golgovic, F. Branzoi, Materials Chemistry and Physics 78 (2002) 122-131.

ÖZGEÇMİŞ

Oğuz Kaan ÖZDEMİR 1983 yılında İzmir’de doğdu. 1997–1999 öğretim yıllarında Erzurum Özel Aziziye Koleji, 1999–2000 öğretim yılında da Edremit Özel Özcan Kolejinde lise eğitimini tamamladı. 2001 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde başladığı lisans eğitimini 2006 yılında tamamladı. Aynı yıl, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı.