

Korozyon

MİLLİ GELİRDEN ÖNEMLİ BİR KAYBIMIZ!

BU SAYIDA

IN THIS ISSUE

- 7 METALİK İMPLANTLARDA KOROZYON VE YÜZEY MODİFİKASYONLARI
CORROSION OF BIOMATERIALS AND SURFACE MODIFICATIONS
A. ÇAKIR
- 21 POLİ(3-AMİNO-1,2,4-TRİAZOL) KAPLI YUMUŞAK ÇELİĞİN KOROZYON DAVRANIŞI: DENEYSEL VE TEORİK YAKLAŞIM
THE CORROSION BEHAVIOR OF POLY(3-AMINO-1,2,4- TRIAZOLE) COATED MILD STEEL:
EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INVESTIGATION
B.D. MERT, B. YAZICI
- 27 SOĞUTMA KULELERİNDE KULLANILAN GALVANİZLİ ÇELİK VE 316L PASLANMAZ ÇELİĞİN MİKROBİYOLOJİK KOROZYON DAVRANIŞLARI
MICROBIOLOGICAL CORROSION OF MILD STEEL AND 316L STAINLESS STEEL
USED IN COOLING TOWERS
T. ÜNSAL-İSTEK, E. İLHAN-SUNGUR, S. ARKAN, N. CANSEVER
- 33 KOROZYON ARAŞTIRMALARINDA ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER NE DERECE DOĞRU DEĞERLENDİRİLİYOR?
HOW TRULY ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS ARE EVALUATED IN CORROSION RESEARCHES?
G. BEREKET, H. GERENGİ
- 45 TÜRKİYE BORU HATLARININ KISA TANIMI VE BORU HATLARINDA KULLANILAN ÇELİK VE DUKTİL BORULARDA KOROZYON
BRIEF DESCRIPTION OF PIPE LINES NETWORK IN TURKEY AND CORROSION OF PIPES
MANUFACTURED OF STEEL AND DUCTIL IRON
N. KURTKAYA
- 50 AMFİBİK ZIRHLI ASKERİ ARAÇLARDA KATODİK KORUMA UYGULAMASI
APPLICATION OF CATHODIC PROTECTION TO AMPHIBIOUS ARMORED MILITARY VEHICLES
R. O. UĞUZ, H. MEÇO, B. KOÇ, V. SÖZEN, O. AKAT
- 57 BOTAŞ ORDU-GİRESUN DOĞALGAZ BORU HATTI TELLÜRİK ETKİNİN İNCELENMESİ VE GİDERİLMESİ
ELIMINATION OF TELLURIC EFFECT THAT APPEARS DURING CATHODIC PROTECTION AND
REMOVING OF OSCILLATION STUDIES ON ORDU-GİRESUN NATURALGAS PIPELINE
B. ERKMEN, M. BAŞKIRAN

Cilt 21/ Sayı 1-3/2015

Volume 21/Number 1-3/2015



KOROZYON DERNEĞİ
THE CORROSION ASSOCIATION

ANKARA - TÜRKİYE



**KOROZYON ARAŞTIRMALARINDA
ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER NE DERECE DOĞRU
DEĞERLENDİRİLİYOR?**

G. BEREKET
H. GERENGİ

ÖZET

Korozyon olayı, kendiliğinden yürüyen elektrokimyasal bir süreçtir. Bu sürecin aydınlatılması ve izlenmesinde elektrokimyasal ölçüm yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak hâlihazırda kullanılan elektrokimyasal ölçüm yöntemlerinin bazı sınırlamaları, değerlendirmelerinde hata kaynakları olduğu gibi doğruluk ve geçerliliğini test etmek için zaman zaman elektrokimyasal olmayan yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, korozyon araştırmalarında kullanılan Tafel Ekstrapolasyon (TP), Polarizasyon Direnci (LP) gibi DC yöntemler ile Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) gibi AC yöntemlerinin genel prensipleri, birbirine göre üstünlükleri, hata kaynakları değerlendirilmelerindeki sınırlamalar kısaca tartışılacaktır.

Örnek olarak yapay deniz suyu ortamında 118-pirinç alaşımının korozyonuna benzotriazolün inhibitör etkinliği TP, LP, HA ve DEIS yöntemleri ile araştırılarak sonuçları tartışılacaktır.

**HOW TRULY
ELECTROCHEMICAL
MEASUREMENTS ARE
EVALUATED IN CORROSION
RESEARCHES?**

Corrosion is electrochemical process that occurs spontaneously. Electrochemical measurements are used for monitoring and enlighten this process. But electrochemicals methods commonly used at the present time have some limitations, error source in evalua-

tion and from time to time non electrochemical methods are needed to be used in order to test the validity of the measurements. In this study, general principles and relative advantages of DC methods such as Tafel Extrapolation (TP), Linear Polarization (LP) and AC methods such as Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Harmonic Analysis (HA) and Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS) over each other will be discussed briefly, as well as, their limitations on the evaluation of error sources. As an example inhibition effect of Benzotriazole on the corrosion of Brass -118 in artificial sea water will be examined using TP, LP, HA and DEIS methods, and results obtained results will be discussed.

1. GİRİŞ

Korozyon problemlerini tanımlamak, korozyonun neden olduğu hasarların tamir gereksinimlerini karşılamak, korozyonu önlemek için etkin inhibitör seçimi ile etkin inhibitör derişimi saptanması süreçlerinde korozyon hızı ölçümüne gerek duyulmaktadır. Korozyon hızı ölçümlerinde kullanılan geleneksel yöntemler ağırlık azalması, çözelti analizi, metalik örneğin direnç ölçümünü kapsayan elektrokimyasal olmayan yöntemler ile doğru akıma (DC) dayalı Lineer Polarizasyon (LP), Tafel Ekstrapolasyon (TP) ve alternatif akıma (AC) daya-

lı, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), Harmonik Analiz (HA), Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS)'ni kapsayan elektrokimyasal yöntemlerdir.

Ağırlık azalması yöntemi genel korozyon hızı ölçümlerinde en yaygın kullanılan yöntemdir ve kimi araştırmacılar bu yöntemi korozyon hızının belirlenmesinde "Altın Standart" olarak nitelendirmektedir. Ancak ağırlık azalmasına dayalı kupon testlerinin bazı sınırlamaları bulunmaktadır¹. Öncelikle ağırlık azalması yönteminin duyarlılığı terazinin hassasiyetine bağlı olarak sınırlıdır ve zaman alıcıdır. Kristal örgü bölgelerindeki etkileşimler nedeniyle korozif çözelti ile temasta olan farklı yüzeylerde farklı korozyon hızı saptanabilmektedir. Ayrıca ağırlık azalması yöntemi verilen zaman aralığında örneğin ortalama genel korozyon hızı değerini vermekte ancak küçük zaman aralığında korozyon hızındaki değişikliği verememektedir.

Çözelti analizine dayanan elektrokimyasal olmayan korozyon hızı saptanması yönteminin duyarlılığı, analiz yönteminin duyarlılığına bağlı olup zaman alıcıdır ancak özellikle alaşımların korozyon hızı saptanmasın-

Makalemizi ayrıca aŖađıda yararlanmanız üzere paylaŖıyoruz.

Atıf Yaparken;

G. Bereket, H. Gerengi, "How truly electrochemical measurements are evaluated in corrosion researches?" Korozyon 21(1-3)2015 pp 33-44.



KOROZYON ARAŞTIRMALARINDA ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER NE DERECE DOĞRU DEĞERLENDİRİLİYOR?

G. Bereket, H. Gerengi

Özet

Korozyon olayı, kendiliğinden yürüyen elektrokimyasal bir süreçtir. Bu sürecin aydınlatılması ve izlenmesinde elektrokimyasal ölçüm yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak hâlihazırda kullanılan elektrokimyasal ölçüm yöntemlerinin bazı sınırlamaları, değerlendirmelerinde hata kaynakları olduğu gibi doğruluk ve geçerliliğini test etmek için zaman zaman elektrokimyasal olmayan yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, korozyon araştırmalarında kullanılan Tafel Ekstrapolasyon (TP), Polarizasyon Direnci (LP) gibi DC yöntemler ile Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) gibi AC yöntemlerinin genel prensipleri, birbirine göre üstünlükleri, hata kaynakları değerlendirmelerindeki sınırlamalar kısaca tartışılacaktır.

Örnek olarak yapay deniz suyu ortamında 118-pirinç alaşımının korozyonuna benzotriazol'ün inhibitör etkinliği TP, LP, HA ve DEIS yöntemleri ile araştırılarak sonuçları tartışılacaktır.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, DC-AC metotları, Sınırlılıklar

HOW TRULY ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS ARE EVALUATED IN CORROSION RESEARCHES?

Abstract

Corrosion is electrochemical process that occurs spontaneously. Electrochemical measurements are used for monitoring and enlighten this process. But electrochemicals methods commonly used at the present time have some limitations, error source in evaluation and from time to time non electrochemical methods are needed to be used in order to test the validity of the measurements.

In this study, general principles and relative advantages of DC methods such as Tafel Extrapolation (TP), Linear Polarization (LP) and AC methods such as Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Harmonic Analysis (HA) and Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS) over each other will be discussed briefly, as well as, their limitations on the evaluation of error sources.

As an example inhibition effect of Benzotriazole on the corrosion of Brass -118 in artificial sea water will be examined using TP, LP, HA and DEIS methods, and results obtained results will be discussed.

Keywords: Corrosion; DC-AC methods; Limitations

1. GİRİŞ

Korozyon problemlerini tanımlamak, korozyonun neden olduğu hasarların tamir gereksinimlerini karşılamak, korozyonu önlemek için etkin inhibitör seçimi ile etkin inhibitör derişimi saptanması süreçlerinde korozyon hızı ölçümüne gerek duyulmaktadır.

Korozyon hızı ölçümlerinde kullanılan geleneksel yöntemler ağırlık azalması, çözelti analizi, metalik örneğin direnç ölçümünü kapsayan elektrokimyasal olmayan yöntemler ile doğru akıma (DC) dayalı Lineer Polarizasyon (LP), Tafel Ekstrapolasyon (TP) ve alternatif akıma (AC) dayalı, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), Harmonik Analiz (HA), Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS)'ni kapsayan elektrokimyasal yöntemlerdir.

Ağırlık azalması yöntemi genel korozyon hızı ölçümlerinde en yaygın kullanılan yöntemdir ve kimi araştırmacılar bu yöntemi korozyon hızının belirlenmesinde "Altın Standart" olarak nitelendirmektedir. Ancak ağırlık azalmasına dayalı kupon testlerinin bazı sınırlamaları bulunmaktadır¹. Öncelikle ağırlık azalması yönteminin duyarlılığı terazinin hassasiyetine bağlı olarak sınırlıdır ve zaman alıcıdır. Kristal örgü bölgelerindeki etkileşimler nedeniyle korozif çözelti

ile temasta olan farklı yüzeylerde farklı korozyon hızı saptanabilmektedir. Ayrıca ağırlık azalması yöntemi verilen zaman aralığında örneğin ortalama genel korozyon hızı değerini vermekte ancak küçük zaman aralığında korozyon hızındaki değişikliği verememektedir.

Çözeltilerine dayanan elektrokimyasal olmayan korozyon hızı saptanması yönteminin duyarlılığı, analiz yönteminin duyarlılığına bağlı olup zaman alıcıdır ancak özellikle alaşımların korozyon hızı saptanmasında çok önemli bilgiler vermektedir.

Korozif ortama daldırılan metal örneğinin direncinin (prob direnci) ölçümüne dayalı yöntem buhar ve gaz ortamları gibi tümüyle ıslak olmayan korozif ortamlar ile düşük iletkenlikteki ortamlarda korozyon hızı ölçümüne imkân verir ancak zaman alıcı ve duyarlılığı sınırlıdır.

Metalik korozyonun elektrokimyasal doğasının anlaşılmasından sonra korozyon hızı saptanmasında elektrokimyasal yöntemler kullanılmaya başlanmıştır. Elektrokimyasal yöntemler korozyon hızı saptanmasında hızlı sonuçlar vermekle birlikte korozyon hızı değerlerinin gerçek değeri ne kadar yansıttığı tartışma konusu olmuştur. Ancak her elektrokimyasal yöntemin dayandığı prensip farklı olduğundan farklı elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen sonuçlar birbiri ile bire bir aynı değerde olamamakta, korozyon mekanizması hakkında farklı bilgiler verebilmektedir.

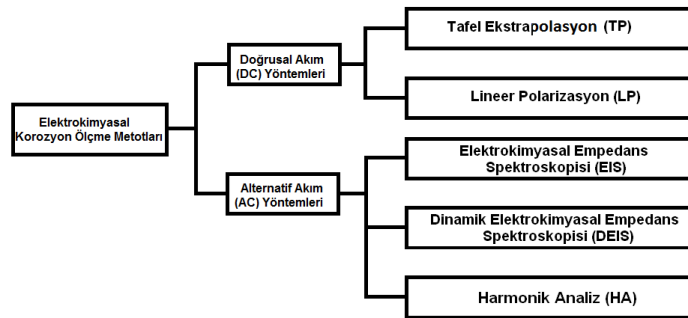
Bu çalışmada DC ve AC korozyon hızı ölçüm yöntemleri kısaca tartışılıp sınırlamaları anlatılacaktır. Buna ilave olarak 118 alaşımının yapay deniz suyu ortamında korozyonuna BTA'nın inhibitör etkisinin TP, LP, DEIS ve HA yöntemleriyle araştırılması örnek olarak verilecektir².

2. MATERYAL VE METOT

Metallerin sulu ortamda korozyonu elektrokimyasal olduğunun keşfedilmesinden itibaren elektrokimyasal yöntemler korozyon izlenmesi ve korozyon mekanizmasının anlaşılmasında kullanılmaktadır. Elektrokimyasal yöntemlerin korozyon süreçlerinde uygulanması son 75 yılda çeşitli araştırmacıların konusu olmuştur. Korozyon ölçüm teknikleri ile ilgili uygulanmış pek çok yöntem olmasına rağmen hiçbir yöntemin tam anlamıyla yeterli olduğu söylenemez.

Bu yüzden araştırmacılar daima yeni yöntemler üzerinde çalışmaktadır. Yapılan çalışmaların amacı, metalik yapıların korozyonunun en hızlı, en basit ve en hassas yöntemle doğru bir şekilde hesaplanmasının araştırılmasıdır. Özellikle korozyona maruz kalan malzemenin an ve an korozyon hızının saptanması doğabilecek büyük aksaklıkların önlenmesi noktasında son derece önemlidir.

Korozyon hızını ölçmek için birçok elektrokimyasal yöntem bulunmaktadır. Bu ölçüm teknikleri, araştırılan korozyon sistemine bağlı olarak oldukça detaylı hesaplamalara dayanır³⁻⁵. Şekil 1'de korozyonun belirlenmesinde en çok tercih edilen elektrokimyasal yöntemler gösterilmiştir.

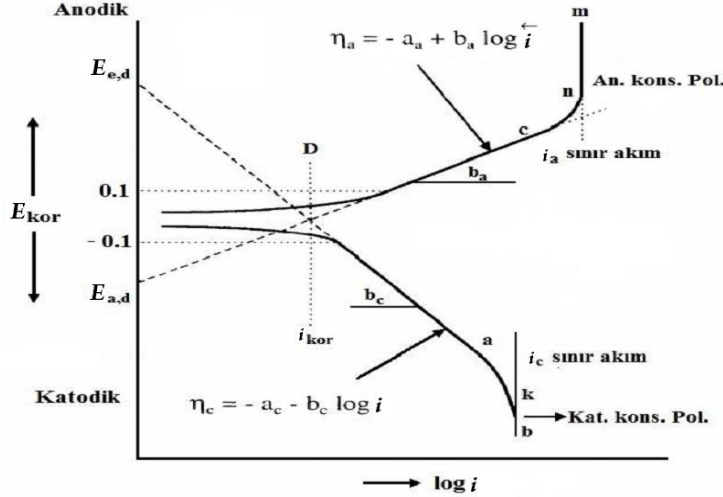


Şekil 1. Kullanılan elektrokimyasal korozyon ölçme yöntemleri

Fig. 1. Applied electrochemical corrosion measurement techniques

2.1. Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi ve Sınırlılıkları

Tafel ekstrapolasyon tekniği korozyon hızını ve Tafel parametrelerinin saptanmasına imkân verir ancak korozyon hızının izlenmesinde uygun değildir. Çünkü metal geniş potansiyel aralıklarında polarize edildiğinden ölçüm zaman alıcıdır. Aynı zamanda elektrot yüzeyi ölçüm sırasında değişmektedir (Şekil 2). Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle korozyon hızının saptanması aşağıdaki koşullar geçerli olduğu durumda yapılabilir.



Şekil 2. Tafel ekstrapolasyon yönteminin uygulanması

Fig. 2. Implementation of the Tafel extrapolation method

- ❖ En azından polarizasyon eğrilerinden bir tanesinin aktivasyon kontrolünün olması gerekmektedir (Ancak tercihen her iki polarizasyon eğrisinin de aktivasyon kontrollü olması istenir).
- ❖ Tafel bölgesinin 10 katı kadar fazla akım yoğunluklarında çizgisel olması gerekmektedir.
- ❖ Korozyon genel korozyon olmalı, yerel korozyon olmamalıdır.
- ❖ Polarizasyon eğrileri kararlı halde elde edilmelidir. Yüksek potansiyel tarama hızında elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri belirli Tafel bölgesi vermez ya da ölçülen korozyon hızı kararlı haldeki sistemin durumunu göstermez.
- ❖ Polarizasyon eğrileri elde edilirken elektrot potansiyellerindeki değişim ek elektrokimyasal reaksiyon vermemelidir.
- ❖ Anodik (β_a) ve katodik (β_c) Tafel sabitlerinin belirlenmesinde net ve hassas bir yöntem yoktur. Dolayısıyla Stern-Geary denkleminde elde edilen korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) değeri çok değişkenlik göstermektedir. Dolayısıyla, Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle saptanan korozyon hızının doğruluğunun kontrolü, zaman zaman çözelti analizi ya da ağırlık azalması gibi elektrokimyasal olmayan yöntemlerle teyit edilmesinde fayda vardır.

E. McCafferty yaptığı çalışmada üç farklı sistem için Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle korozyon hızları saptanmıştır. Bulunan sonuçların doğruluğu çözelti analizi ya da ağırlık azalması ile bulunan korozyon hızları karşılaştırılarak Tafel ekstrapolasyon yönteminin doğruluğu denetlenmiştir⁶.

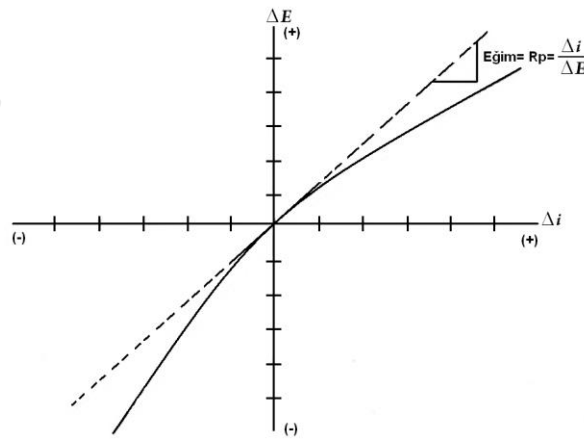
- 1) Fe + 1 M HCl sisteminde E - log i eğrilerinde hem anodik hem de katodik polarizasyon eğrisinde çizgisel Tafel bölgesi gözlenmiştir. Ekstrapolasyondan bulunan akım yoğunluğu değerleri, aynı sistemin korozyon hızının çözelti analizleri sonuçlarından bulunan korozyon hızı değerleri Faraday yasasını da kullanarak karşılaştırılmıştır. Her iki yöntemle bulunan akım yoğunluğu değerlerinin yakınlığı Tafel ekstrapolasyon yöntemi sonuçlarının doğru olduğunu göstermiştir.
- 2) Fe + havalı 3.5% NaCl sisteminde E - log i eğrilerinde sadece anodik polarizasyon eğrisinde çizgisel Tafel bölgesi gözlenmiştir. Ekstrapolasyondan bulunan akım yoğunluğu değeri aynı sistemin korozyon hızının ağırlık azalması yöntemiyle bulunan akım yoğunluğu değeriyle karşılaştırılmıştır. Her iki yöntemle bulunan akım yoğunluğu değerlerinin yakınlığı Tafel ekstrapolasyon yöntemi sonuçlarının doğru olduğunu göstermiştir.
- 3) Ti + (Kaynar) 1 M H₂SO₄ sisteminde sadece katodik polarizasyon eğrisinde çizgisel Tafel bölgesi gözlenmiştir. Ekstra polarizasyondan bulunan akım yoğunluğu değeri aynı sistemin korozyon hızının çözelti analizleri sonuçlarından bulunan akım yoğunluğu değerinin yakın olması Tafel ekstrapolasyon yöntemi sonuçlarının doğru olduğunu göstermiştir.

2.2. Polarizasyon Direnci Yöntemi ve Sınırlılıkları

Polarizasyon direnci yönteminin teorik temelleri Stern ve Geary (1957) tarafından atılmıştır⁷. Buna göre aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyeli civarında uygulanan akım değişikliği (ΔI) etkisiyle oluşan potansiyel farkı (ΔE) arasında aşağıdaki gibi çizgisel bir bağıntı vardır.

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

Bu bağıntıda β_a ve β_c sırası ile anodik ve katodik Tafel sabitleridir; I_{corr} ise korozyon akım yoğunluğudur. $\Delta E/\Delta I$, akım potansiyel eğrisinin (Şekil 3) korozyon potansiyeli civarındaki eğimidir ve polarizasyon direnci olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 3. Polarizasyon direnci yönteminin uygulanması

Fig. 3. Implementation of polarization resistance method

Eşitlik 1’de gösterilen β_a ve β_c değerlerinin kesin olarak bilinmediği durumda $\beta_a = \beta_c = 0.12$ V olarak alınabilir. Değerler yerleştirildiğinde B ile ifade edilen bir sabit elde edilir⁴. B değeri 26 mV olarak kabul edilmektedir⁸.

$$i_{corr} = B \times \frac{\Delta I}{\Delta E} \text{ ve } i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (2)$$

Polarizasyon direncinin tersi korozyon hızı ile orantılıdır. Eğer anodik ve katodik tepkimelerin Tafel sabitleri elde edilebilirse korozyon hızı formülden bulunabilir. Şekil 3’te görülen eğrinin korozyon potansiyeli civarında çizgisel olduğu görülmektedir. Eğrinin eğiminden $\Delta I/\Delta E$ yani polarizasyon direncinin tersi belirlenerek, korozyon hızı akım yoğunluğu hesaplanır.

B değerlerinin belirlenmesindeki sınırlılıklar polarizasyon direnci yönteminin en önemli sınırlılıklarıdır. Bu sınırlılık aşağıda belirtildiği gibi aşılabilir.

- 1) Tafel sabitleri için teorik olarak Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanarak hesaplanıp, polarizasyon direnci yöntemi hesaplamalarında kullanılması,
- 2) Tafel sabitlerini aynı koşullarda yapılmış polarizasyon deneylerinden ya da Harmonik analiz deneylerinden saptanması,
- 3) Tafel sabitlerini literatürde yapılmış aynı ya da benzer korozyon sistemlerinden almak,
- 4) Ağırlık azalması, çözelti analizi, ya da hidrojen çıkışı deneyleri gibi elektrokimyasal olmayan yöntemlerle korozyon hızı değerini saptayıp Faraday yasasını da kullanarak B değerinin kalibre edilmesi.

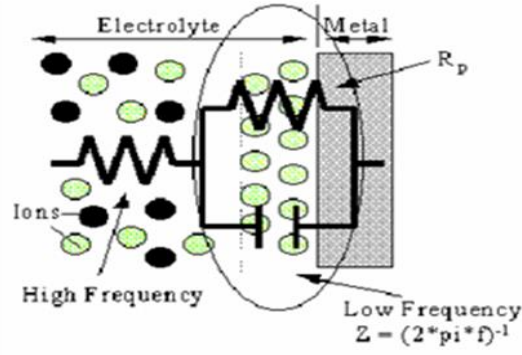
$I-E$ eğrilerinin 20 mV aralığında doğrusallığı Tafel sabitlerinin değerlerinin büyük ve birbirine eşit olması durumunda geçerlidir. Ancak Tafel sabitlerinin küçük örneğin 30 mV civarında olması durumunda $I-E$ eğrileri doğrusallıktan sapar. Bunun dışında anodik ve katodik Tafel sabitlerinin değerlerinin birbirinden çok farklı olması da $I-E$ eğrilerinde doğrusallık sınırını daha da daraltır⁹.

LP yönteminde başlıca hata kaynakları:

- ❖ Korozyona uğrayan metal dışında başka elektroaktif türlerin yükseltgenmesi,
- ❖ Ölçüm sırasında korozyon potansiyelinin sabit kalmayıp değişmesi,
- ❖ $I-E$ eğrilerinin lineer olmadığı geniş ΔE potansiyel gradientin uygulanması,
- ❖ Denge koşulunun gerçekleşmediği yüksek potansiyel tarama hızlarının ya da potansiyostatik yöntemle çalışılıyorsa sabit potansiyellerde bekleme süresinin kısa olması,
- ❖ LP eğrilerinin eldesi sırasında küçük aşırı gerilmeler uygulandığı dolayısıyla düşük akımlar elde edildiği için kapasitif akımlar gürültü sinyalleri ya da verilerde saçılma oluşturabilir.

2.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Yöntemi ve Sınırlılıkları

EIS, 30 yıldan beri korozyon hızı ölçümlerinde başarıyla kullanılan bir yöntemdir¹⁰. Korozyona uğrayan elektrotların küçük genlikteki çok sayıda değişen frekanstaki alternatif potansiyel sinyallerine verdiği yanıtlar Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ile analiz edilir. EIS yönteminde elektrokimyasal kinetikle ilişkili çok sayıda temel parametre saptanabildiği için bu teknik çözümlerde yürüyen korozyon süreçleri giderek artan ölçüde kullanılmaktadır. EIS ölçümleri yardımıyla korozyon hızı, inhibitör etkinliği, kaplama performansı, pasif tabaka karakteristikleri gibi korozyon için önemli olan kavramlardan araştırılması yapılabilir (Şekil 4).



Şekil 4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yönteminin uygulanması

Fig. 4. Implementation of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) method

AC empedans tekniğinin DC (doğru akım) tekniklerine göre belirgin üstünlükleri şöyle sıralanabilir:

- ❖ AC empedans tekniğinde de metal yüzeyine 5-10 mV aralığında çok küçük genlikte uyarı sinyalleri uygulanmaktadır. Bu ölçekteki küçük uyarı sinyalleri yüzey yapısını fazla değiştirmedikten ölçüm yönteminden kaynaklanan hata minimum düzeydedir.
- ❖ AC empedans tekniği ile polarizasyon direncinin belirlenmesine ilaveten çift tabaka kapasitansı belirlenebildiği için korozyon süreciyle ilgili mekanistik bilgiler elde edilebilmektedir.
- ❖ AC tekniğinin diğer bir üstünlüğü de düşük iletkenliğe sahip çözeltilerde ölçümler alınabilmesi ya da yüksek dirence sahip olan sistemlerin de dirençlerinin de ölçülebilmesidir.
- ❖ DC diğer yöntemlere nazaran metal yüzeyine daha az zarar verir.

AC empedans ölçümlerinin çok ayrıntılı bilgiler sunuyor olmasına karşın empedans verilerini yorumlamak ve anlamlı sonuçlar elde etmek için gelişmiş tekniklere ihtiyaç duyulmaktadır. Diğer yöntemlere göre daha pahalıdır ve ölçülen empedans verilerinin hangi tür eşdeğer devrelerle uyumlu olduğu bilgisayar programları ile saptanması uzmanlık gerektirmektedir. Saptanan eşdeğer devrelerdeki devre elemanlarının korozyona uğrayan sistem için fiziksel anlamı olması şarttır. Dolayısıyla diğer yöntemlere göre yorumlanması zordur.

Empedans ölçümünün güvenilirliğini sınırlayan diğer bir özelliği de özellikle frekansın çok düşük değerlerinde uzayan deney süresi boyunca korozyon hızının sabit kalmaması ve empedans tavrının değişmesidir. Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızı ölçümlerinde korozyon hızı akım yoğunluğu ya da direnç cinsinden verilmektedir. Korozyon hızı akım yoğunluğu cinsinden verildiği zaman Faraday yasalarından yararlanarak korozyon hızı kütle kaybı cinsinden hesaplanabilir. Direnç cinsinden saptandığı durumda ise Eşitlik 1'den yararlanarak Eşitlik 3 yani korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) bulunabilir.

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{R_p} \quad (3)$$

Yani yüzeyi değiştirmeyen DC yöntemleriyle bulunan korozyon değerleri hızlarının saptanmasında yine Tafel sabitlerinin bulunmasına ihtiyaç vardır. Dolayısıyla EIS ve LPR yöntemleri Tafel yöntemine bağlıdır.

Teknikte metallerin korozyon hızı incelme hızı cinsinden verilmektedir ve endüstride kullanılan metallerin korozyon hızı 1-200 mpy arasındadır. Elektrokimyasal yöntemlerle saptanan korozyon hızı akım yoğunluğu ve Faraday yasalarından yararlanarak Eşitlik 4 elde edilir;

$$\text{Korozyon Hızı} = \frac{I_{corr} \times K \times EA}{d \times A} \quad (4)$$

Burada, K sabit sayısı birimlere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Çizelge 1). EA ; ekivalent ağırlık (atom ağırlık/valens değeri), d ; yoğunluğu, A ; alanı ve I_{corr} ; korozyon akım yoğunluğunu ifade etmektedir.

Çizelge 1. Korozyon Hızı Sabitleri (K)

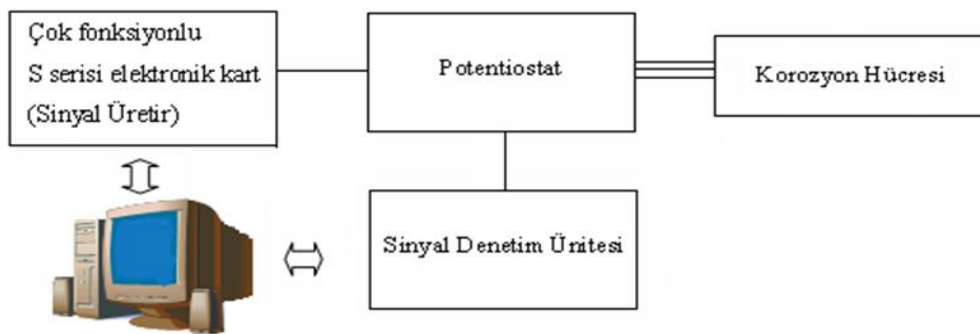
Table 1. Corrosion rate constants (K)

Korozyon Hızı Birimi	K değeri	Birimler
mm/yıl (mmpy)	3272	mm/amper-cm-yıl
mili-inç/yıl (mpy)	1.288E+5	mili-inç/amper-cm-yıl

Dolayısıyla elektrokimyasal yöntemlerden TP, LPR, EIS yöntemleriyle incelme hızı saptanması da Tafel metodundan bağımsız değildir.

2.4 Harmonik Analiz (HA) Yöntemi ve Sınırlılıkları

Rangarajan S.K., 1975; tarafından bulunan bu yöntem Devay and Meszaros,1979; adlı iki bilim adamı tarafından korozyon çalışmalarında ilk defa kullanılmıştır^{11,12}. Polonya, Gdansk Teknik Üniversitesinden, K. Darowicki ve A. Krakowiak tarafından, sistem daha basitleştirilerek, korozyon çalışmalarında çok daha kolay bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır¹³. Özellikle saha çalışması esnasında korozyon hızının bulunması oldukça zordur. Korozyon hızı hesaplamasında, Tafel sabitlerine ihtiyaç duymadan direk sonuç veren harmonik analiz yöntemi bu yüzden son derece yararlıdır. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi yöntemine benzer bir şekilde, gönderilen sinuzoidal sinyale karşı, okunan akım değeri esas olan bir çalışma prensibine sahiptir (Şekil 5).



Şekil 5. Harmonik Analiz (HA) yönteminin uygulanması

Fig. 5. Implementation of Harmonic Analysis (HA) method

Elde edilen akım değerleri kullanılarak, Eşitlik 5-12'de gösterilen matematiksel bağıntılar yardımıyla korozyon hızı değeri bulunmuş olur.

$$i_f = i_{corr} \left(\frac{1}{\beta_a} - \frac{1}{\beta_c} \right) U_0 \quad [\text{İlk sinyal}] \quad (5)$$

$$i_{2f} = \frac{i_{corr}}{4} \left(\frac{1}{\beta_a^2} - \frac{1}{\beta_c^2} \right) U_0^2 \quad [\text{İkinci sinyal}] \quad (6)$$

$$i_{3f} = \frac{i_{corr}}{24} \left(\frac{1}{\beta_a^3} - \frac{1}{\beta_c^3} \right) U_0^3 \quad [\text{Üçüncü sinyal}] \quad (7)$$

Sinuzoidal sinyalin genliği, U_0 ; i_f , i_{2f} ve i_{3f} ise sırasıyla okunan üç akım değerini; β_a ve β_c Tafel sabitlerini ifade etmektedir.

Eşitlik 1-3 çözüldüğünde, korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) değeri HA yöntemi ile Eşitlik 8 kullanılarak bulunur;

$$i_{corr} = \frac{i_f^2}{(48)^{0.5} (2i_f i_{3f} - i_{2f}^2)^{0.5}} \quad (8)$$

Görüldüğü gibi, EIS ve DEIS yöntemlerinde kullanılan araçlara ek olarak sadece sinyal denetleme ünitesi denen bir elektronik kart kullanılmaktadır. Harmonik analiz yönteminde esas olan Eşitlik 5-7'de gösterilen sinuzoidal sinyalin genliğidir (U_0). Formülde direk işleme konulan bu değer, saha çalışmasından önce laboratuvar çalışması ile belirlenmelidir. Bu işlem yapıldıktan sonra korozyon hızının sahada bulunması üç dakika gibi bir sürede neticelenmektedir.

Harmonik analiz yönteminin avantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- 1) Diğer tüm yöntemlere göre çok daha kısa bir sürede sonuçlanmaktadır.
- 2) Korozyon akım yoğunluğunu, Tafel ekstrapolasyon yöntemine gereksinim duymadan veren bir yöntemdir.
- 3) Saha çalışmalarında kullanılabilen mobil bir sistemdir.

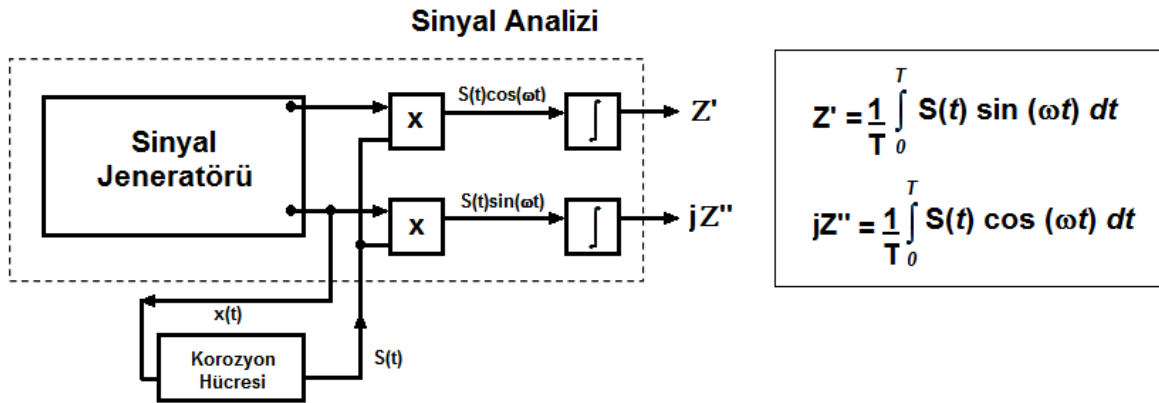
Ama yukarıda belirtildiği gibi uygun genliğin bulunma süreci bu yöntemin en önemli sınırlılığdır. Elektronik ve LabVIEW programını iyi derece kullanmak gerekmektedir.

2.5 Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemi ve Sınırlılıkları

Darowicki ve arkadaşları tarafından 2000 yılında¹⁴ yapılan bir çalışmada bilim dünyasına yeni bir elektrokimyasal yöntem olan Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) sunulmuştur. Geliştirilen bu yöntem, başta çukur korozyonunun oluşum mekanizmasını açıklamak¹⁵, organik kaplamalarda zamanla oluşan hasarlarda meydana gelen korozyon mekanizmasını incelemek¹⁶, kavitasyon sonucu oluşan korozyonun tespiti¹⁷, inhibitörlü sistemlerde^{2,3,18,19} inhibitörün ne zaman maksimum etkinlik gösterdiğinin belirlenmesi gibi sayısız çalışmada başarıyla kullanılmıştır. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yöntemiyle benzer çalışma prensibine sahip olan DEIS yöntemine dair ülkemizde oldukça sınırlı çalışmalar yapılmıştır²⁰.

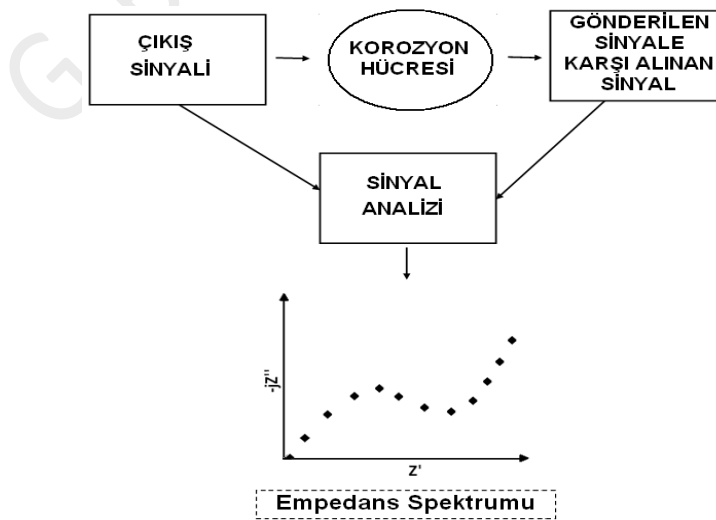
DEIS, pertürbasyonun (test amaçlı uyarım sinyali) çok sinüslü sinyal olduğu bir ölçüm tekniğidir. İncelenmekte olan sistem, aynı amplitüde (genlik) fakat farklı frekanslara sahip bir dizi sinüs voltajı ya da akım sinyalleri ile karıştırılır. Pertürbasyon ve tepki, bütün ölçüm süresi boyunca sürekli olarak kayda geçirilir. Söz konusu kayıttan bir parça kesip almak için bir pencere fonksiyonundan yararlanır. Bu parça daha sonra Fourier dönüşümüne tabi tutulur ve anlık bir empedans spektrumu tespit edilir. Analiz penceresinin uzunluğuna eşit bir zaman aralığı üzerinden spektrumun ortalaması alınır. Pencereyi hareket ettirerek ve analiz işlemini kaydın tamamı üzerinden tekrar ederek incelenen sürecin dinamiklerini yansıtan bir dizi anlık empedans spektrumları elde edilir. Bu şekilde sistemin zaman içerisindeki empedansının karakteristiğine tamamen erişilir²¹.

Zamana bağlı ölçülen potansiyel değerleri National Instruments tarafından üretilen bir elektronik analiz kartı²² ile LabVIEW²³ programı kullanılarak Şekil 6'da gösterildiği gibi analiz edilmektedir. Analiz sonunda Şekil 7'de belirtilen empedans grafiği oluşturularak, korozyon parametrelerinin hesaplanmasına geçilmektedir.



Şekil 6. DEIS yönteminde sinyal analizi

Fig. 6. Signal analysis in DEIS method



Şekil 7. DEIS yönteminde Empedans Spektrumunun elde edilmesi

Fig. 7. Obtaining the impedance spectrum from DEIS method

DEIS yönteminin en önemli sınırlılıkları şöyle sıralanabilir;

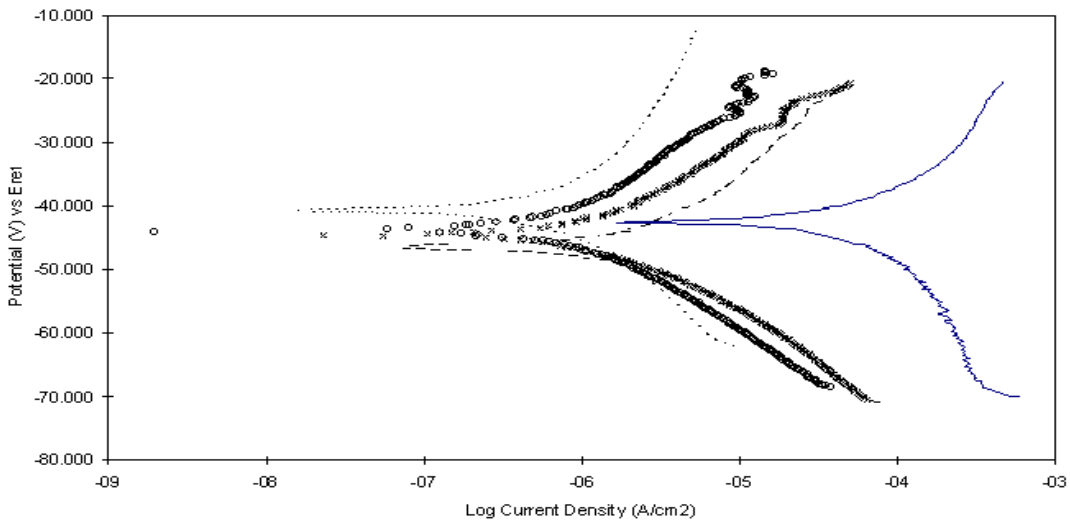
- ❖ DEIS yönteminin en önemli sorunlarından biri, ölçümlerin düşük frekans aralığı ile sınırlı olmasıdır. Süreç ne kadar durağan (stable) olursa o kadar düşük frekanslar kullanılabilir (ancak daha uzun bir analiz penceresi gereklidir).
- ❖ Genel olarak analiz penceresinin uzunluğunu arttırmak zaman çözünürlüğünü azaltırken frekans çözünürlüğünü iyileştirir. Buna karşın analiz penceresinin uzunluğunun azaltılması, zaman çözünürlüğünü arttırmakta fakat frekans çözünürlüğünü zayıflatmaktadır. Diğer bir deyişle, pencere uzunluğunu arttırmak daha doğru sonuçlar elde edilmesini sağlar (bir empedans spektrumunu oluşturan noktalar, fazla sayıdaki sinyal periyotları baz alınarak tespit edilir) ancak spektrumun ortalaması daha uzun süreli bir zaman periyodu üzerinden alınır. Bu nedenle, sürecin dinamikleri, daha dar bir analiz penceresi kullanıldığı zamanki gibi iyi yansıtılmaz.
- ❖ DEIS deneylerinde doğru verilerin elde edilmesi, ölçüm düzeneğinin özellikleri, ekipmanın hesaplama gücü, kullanılan jeneratör ve tatbik edilen örnekleme frekansı diğer elektrokimyasal yöntemlere göre çok daha önemli parametrelerdir.

3. DENEYSEL VERİLER

Tafel Ekstrapolasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemleri kullanılarak benzotriazol'un yapay deniz suyu Nikalium-118 ticari isimleriyle bilinen pirinç alaşımının korozyonuna inhibitör etkisinin incelenmesi adlı çalışmamız^{2,4,24,25} yukarıda belirttiğimiz elektrokimyasal yöntemlerin sınırlılıkları çerçevesinde tekrar bu çalışma ile incelenecektir.

3.1. Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi Sonuçlarının İncelenmesi

Anodik ve Katodik yönde uygulanan +/- 250 mV potansiyel ve 1 mVs⁻¹ tarama hızında elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 8'de gösterilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen veriler Çizelge 2'de verilmiştir.



Şekil 8. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda ve BTA ilavesiyle elde edilen polarizasyon eğrileri; yapay deniz suyu /inhibitörsüz (—); 0.01 M BTA (— —); 0.0134 M BTA (x); 0.0201 M BTA (o); 0.0268 M BTA (----)

Fig. 8. Polarization curves of brass-118 alloy in artificial seawater; no inhibitor (—); 0.01 M BTA (— —); 0.0134 M BTA (x); 0.0201 M BTA (o); 0.0268 M BTA (----) added solution

Çizelge 2. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda ve farklı derişimde BTA içeren ortamlarda TP yöntemiyle elde edilen korozyon parametreleri

Table 2. The corrosion parameters of brass-118 in artificial seawater, without and with various concentration of BTA obtained by TP method

Derişim	β_a (mV/Dec)	β_c (mV/Dec)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p (Ohm cm^2)
İnhibitörsüz	107.1	115.7	-425.3	201.20	120
0.0100 M BTA	104.3	110.2	-461.2	18.39	1280
0.0134 M BTA	81.2	104.1	-454.1	10.53	1875
0.0201 M BTA	108.1	95.8	-418.7	8.41	2620
0.0268 M BTA	112.8	99.8	-407.5	7.25	3170

Çizelge 2’de görüleceği gibi BTA ilavesi korozyon potansiyel (E_{corr}) değerini anoda kaydırmıştır. Fakat bu değişim BTA konsantrasyonu ile paralel değildir. BTA ilavesiyle, β_a ve β_c değerlerinde de değişme gözlemlenmiştir. Bu değişim BTA ilavesiyle anodik ve katodik reaksiyonların etkilendiğini göstermektedir. BTA ilavesiyle TP yöntemiyle elde edilen inhibasyon yüzdeleri ($IE\%$) Çizelge 3’te verilmiştir.

Çizelge 3. TP yöntemiyle bulunan $IE\%$ değerleri

Table 3. $IE\%$ values obtained by TP method

Derişim	$IE\%$
İnhibitörsüz	-
0.0100 M BTA	90.96
0.0134 M BTA	94.75
0.0201 M BTA	95.82
0.0268 M BTA	96.40

3.2 Polarizasyon Direnci Yöntemi (LP) Sonuçlarının İncelenmesi

+/- 20 mV potansiyel aralığında, 0.166 mVs^{-1} tarama hızında pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamdaki korozyonu LP yöntemiyle incelenmiş ve Çizelge 4’te gösterilmiştir. BTA ilavesiyle LP sonucu elde edilen inhibasyon yüzdeleri ($IE\%$) Çizelge 5’te verilmiştir.

Çizelge 4. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda ve farklı derişimde BTA içeren ortamlarda LP yöntemiyle elde edilen korozyon parametreleri

Table 4. The corrosion parameters of brass-118 in artificial seawater, without and with various concentration of inhibitor obtained by LP method

Pirinç-118			
Derişim	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p (Ohm cm^2)
İnhibitörsüz	-414.2	176.00	148
0.0100 M BTA	-465.8	22.32	1167
0.0134 M BTA	-444.5	15.21	1713
0.0201 M BTA	-396.2	9.59	2715
0.0268 M BTA	-386.3	7.93	3285

Çizelge 5. LP yöntemiyle bulunan $IE\%$ değerleri

Table 5. $IE\%$ values obtained by LP method

Derişim	$IE\%$
İnhibitörsüz	-
0.0100 M BTA	87.32
0.0134 M BTA	91.36
0.0201 M BTA	94.55
0.0268 M BTA	95.49

3.3 Harmonik Analiz (HA) Yöntemi Sonuçlarının İncelenmesi

Pirinç-118 alaşımının, inhibitörsüz ve dört farklı derişimde inhibitör ilave edilerek hazırlanan sistemlerde elde edilen Harmonik Analiz verileri Çizelge 6-10'da gösterilmiştir. Bu verilerin analizinden elde edilen $IE\%$ verileri Çizelge 11'de verilmiştir.

Çizelge 6. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyundaki korozyonuna dair elde edilen HA sonuçları

Table 6. The results of corrosion behaviour of brass-118 alloy in artificial seawater obtained by HA

Harmonik	($\mu A/cm^2$)	Z_{Re}	Z_{Im}	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV)
I_1	9.82	$8.02 \cdot 10^{-3}$	$-5.67 \cdot 10^{-3}$		
I_2	0.02	$1.28 \cdot 10^{-5}$	$-1.96 \cdot 10^{-5}$	94.33	-403.79
I_3	0.03	$-2.98 \cdot 10^{-6}$	$2.76 \cdot 10^{-3}$		

Çizelge 7. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda, 0.010 M BTA ilavesiyle elde edilen HA sonuçları

Table 7. The results of corrosion behaviour of brass-118 alloy in artificial seawater with addition of 0.010 M BTA obtained by HA

Harmonik	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Z_{Re}	Z_{im}	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
I_1	3.23	$1.95 \cdot 10^{-3}$	$-2.58 \cdot 10^{-3}$		
I_2	0.02	$7.55 \cdot 10^{-7}$	$2.75 \cdot 10^{-6}$	25.51	-452.21
I_3	0.01	$-9.65 \cdot 10^{-6}$	$9.50 \cdot 10^{-5}$		

Çizelge 8. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda, 0.0134 M BTA ilavesiyle elde edilen HA sonuçları

Table 8. The results of corrosion behaviour of brass-118 alloy in artificial seawater with addition of 0.0134 M BTA obtained by HA

Harmonik	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Z_{Re}	Z_{im}	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
I_1	3.11	$2.53 \cdot 10^{-3}$	$-1.81 \cdot 10^{-3}$		
I_2	0.01	$1.38 \cdot 10^{-5}$	$-3.08 \cdot 10^{-6}$	12.52	-468.05
I_3	0.05	$-7.14 \cdot 10^{-6}$	$4.95 \cdot 10^{-5}$		

Çizelge 9. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda, 0.0201 M BTA ilavesiyle elde edilen HA sonuçları

Table 9. The results of corrosion behaviour of brass-118 alloy in artificial seawater with addition of 0.0201 M BTA obtained by HA

Harmonik	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Z_{Re}	Z_{im}	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
I_1	2.26	$1.80 \cdot 10^{-3}$	$-1.37 \cdot 10^{-3}$		
I_2	0.01	$5.31 \cdot 10^{-6}$	$2.09 \cdot 10^{-6}$	10.16	-442.70
I_3	0.02	$-2.72 \cdot 10^{-5}$	$-1.07 \cdot 10^{-5}$		

Çizelge 10. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda, 0.0268 M BTA ilavesiyle elde edilen HA sonuçları

Table 10. The results of corrosion behaviour of brass-118 alloy in artificial seawater with addition of 0.0268 M BTA obtained by HA

Harmonik	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Z_{Re}	Z_{im}	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
I_1	2.04	$6.59 \cdot 10^{-4}$	$-1.94 \cdot 10^{-3}$		
I_2	0.01	$4.97 \cdot 10^{-6}$	$5.41 \cdot 10^{-6}$	8.71	-413.46
I_3	0.03	$-7.31 \cdot 10^{-6}$	$2.86 \cdot 10^{-5}$		

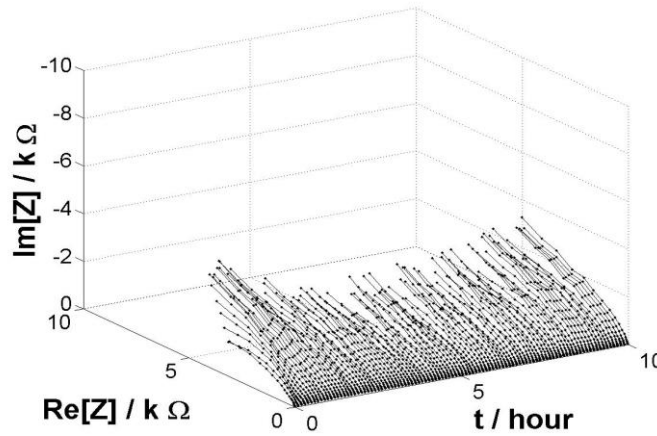
Çizelge 11. HA yöntemiyle bulunan $IE\%$ değerleri

Table 11. $IE\%$ values obtained by HA method

Derişim	$IE\%$
İnhibitörsüz	-
0.0100 M BTA	71.72
0.0134 M BTA	86.73
0.0201 M BTA	89.23
0.0268 M BTA	90.77

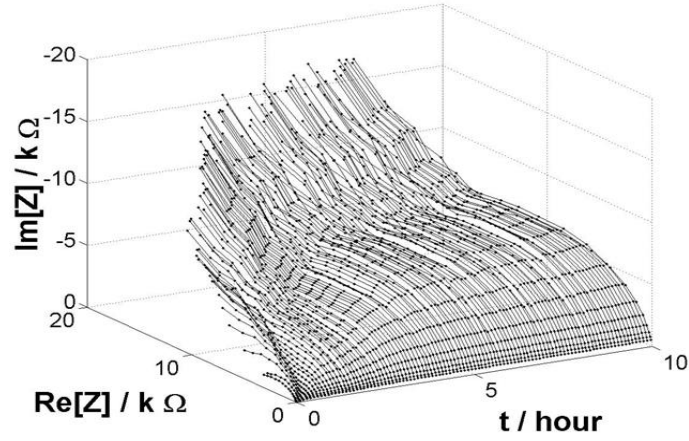
3.4 Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemi Sonuçlarının İncelenmesi

Pirinç-118 alaşımının, inhibitörsüz ve maksimum derişimde (0.0268 M) BTA ilave edilerek hazırlanan sistemlerde elde edilen DEIS grafikleri Şekil 9 ve 10'da gösterilmiştir. Bu verilerin analizinden elde edilen $IE\%$ verileri Çizelge 12'de verilmiştir. İnhibitör konsantrasyonlarına bağlı olarak elde edilen R_{ct} değişimleri Şekil 11'de incelenmiştir.



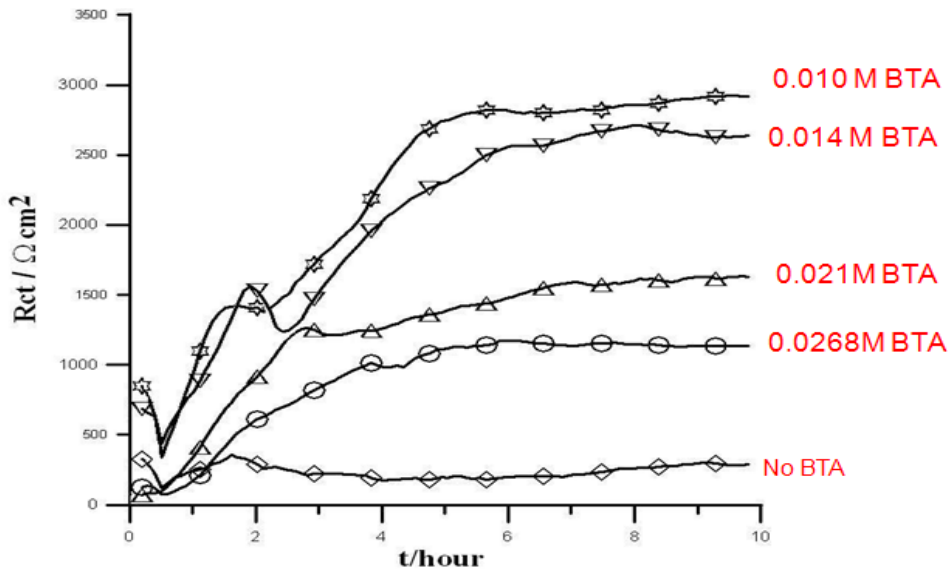
Şekil 9. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyundaki korozyonuna dair elde edilen DEIS grafiği

Fig. 9. Graphical representation of brass-118 alloy corrosion in artificial seawater obtained by DEIS



Şekil 10. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyu + 0.0268 M BTA ortamındaki korozyonuna dair elde edilen DEIS grafiği

Fig. 10. Graphical representation of brass-118 alloy corrosion in artificial seawater and with addition of 0.0268 M BTA obtained by DEIS



Şekil 11. İnhibitör konsantrasyonlarına bağlı olarak elde edilen R_{ct} değişimleri

Fig. 11. Obtained R_{ct} variations depending on the concentration of inhibitor

Çizelge 12. *IE%* değerlerinin uygulanan yöntem, zaman ve BTA derişimine bağlı değişimi

Table 12. *The change of IE% value with the applied method, time and depending on BTA concentration*

Konsantrasyon	DEIS (1 h) <i>IE%</i>	DEIS (5 h) <i>IE%</i>	HA <i>IE%</i>	LP <i>IE%</i>	TP <i>IE%</i>
İnhibitörsüz	-	-	-	-	-
0.0100 M BTA	57.70	74.12	71.72	87.32	90.96
0.0134 M BTA	60.97	81.90	86.73	91.36	94.75
0.0201 M BTA	80.94	88.57	89.23	94.55	95.82
0.0268 M BTA	86.20	90.33	90.77	94.49	96.40

Kullandığımız tüm yöntemlerde, inhibitör miktarının artışıyla pirinç-118 numunesinin, yapay deniz suyu ortamında korozyona karşı daha iyi korunduğu saptanmıştır. Kullandığımız farklı yöntemlerle elde edilen farklı derişimlere ait hesaplanan inhibitör etkinliği (*IE%*) Çizelge 12’de görüleceği gibi birbirinden tamamen farklıdır. Yöntemler arasındaki bu farklılıklar yukarıda detaylı şekilde belirtildiği gibi yöntemlerin çalışma prensiplerine bağlanabilir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

- Korozyon ölçme metodunu belirlemeden önce o yöntemin avantajlarını ve olası dezavantajlarını iyi bilmek gerekir.
- İncelenecek korozyon sisteminin özelliğine göre elektrokimyasal yöntem uygulamalıyız. Ayrıca bu verilerden emin olmak için mümkünse elektrokimyasal olmayan yöntemlerle sonuçlarımızı mukayese etmeye ihtiyaç duymalıyız.
- Aynı ortam ve şartlarda uygulanan elektrokimyasal yöntemler arasında ancak bir paralellik olabilir. Bu farklılığı elektrokimyasal yöntemlerdeki genel sınırlılık çerçevesinde ele almamız yanlış olmayacaktır.
- Her korozyon ölçme yönteminin kendine göre belli bir çalışma temeli vardır. Dolayısıyla, her yöntemde aynı sonuçların alınması beklenemez. Bu yüzden korozyon ölçümlerini mümkün olduğu kadar birden fazla yöntemle yapmak sistem hakkında daha doğru ve fazla bilgi sahibi olmamızı sağlar.
- Korozyon ölçümü yapılmadan önce sistemin stabil olduğu zamanın iyi belirlenmesi, doğru verilerin alınması noktasında önemli bir adımdır. Bu sürecin belirlenmesi amacıyla Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemi her deney öncesi kullanılabilir.
- Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemi, özellikle inhibitörlü sistemlerde, zaman içerisinde nasıl ve daha önemlisi ne zaman bir değişiklik olduğu hakkında bilgi veren başarılı bir yöntemdir.

KAYNAKLAR

- 1 Tan, Y.J., Fwu, Y., Bhardwaj, K., Bailey, S., Gubner, R., "Review of critical issues in carbon dioxide corrosion testing and monitoring techniques", NACE Corrosion/2010, No. 10155, 2010.
- 2 Gerengi, H., Darowicki, K., Bereket, G., Slepski, P., "Evaluation of corrosion inhibition of brass-118 in artificial seawater by benzotriazole using dynamic EIS", Corros. Sci., pp.2573–2579, 2009.
- 3 Gerengi, H., Darowicki, K., Slepski, P., Bereket, G., Ryl, J. "Investigation effect of benzotriazole on the corrosion of brass-MM55 alloy in artificial seawater by dynamic EIS", J. Solid State Electrochem., pp.897–902, 2010.
- 4 Gerengi, H., Bereket, G., "Adsorption and inhibition effect of benzotriazole on brass-118 and brass MM55 in seawater", Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, Vol.48, No.3, pp.361-366, 2012.
- 5 Darowicki, K., Gerengi, H., Bereket, G., Slepski, P., Zielinski, A., "Corrosion Current of Low Carbon Steel in Artificial Seawater Using EIS, DEIS and Harmonic Analysis", X. 2.1. Elektrokimyasal Yöntemler International Corrosion Symposium, Adana, Turkey, November pp.84–95, 2006.
- 6 McCafferty, E., "Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method", Corros. Sci., Vol.47, No.12, pp.3202-3215, 2005
- 7 Stern M., Geary, A.L., "Electrochemical polarization," J. Electrochem. Soc., Vol. 104, No.1, pp.56–63, 1957.
- 8 Morris, W., Vico, A., Vazquez, M., Sanchez, S.R., "Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements", Corros. Sci., Vol.44, pp.81-99, 2002.
- 9 Kurtay, M., "İnşaat Sektöründe Kullanılan Alüminyum Alaşımlarında Asit Yağmurlarının Etkisiyle Oluşan Korozyonun İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Düzce Üniversitesi, Düzce-Türkiye, (2014).
- 10 Chang, B.Y., Park, S.M., "Electrochemical Impedance Spectroscopy", Annu. Rev. Anal. Chem., Vol.3, pp.207-229, 2010.
- 11 Rangarajan, S.K., "Non-linear relaxation methods: III.Current-controlled perturbations" J.Electroanal. Chem., Vol.62, pp.31, 1975.
- 12 Devay, J., Meszaros, L., "Study of the rate of corrosion of metals by a faradaic distortion method I", Acta Chim. Acad Hung., Vol.100, pp.183-202, 1979.
- 13 Slepski, P., Gerengi, H., Bereket, G., Samandar, A., "Harmonic analysis for corrosion monitoring", The Corrosion Association Journal, Vol.17, 29-31, 2009.
- 14 Darowicki, K., Orlikowski, J., Lentka, G., "Instantaneous impedance spectra of a non-stationary model electrochemical system", J. Electroanal. Chem., Vol.486, No.2, pp.106-110, 2000.
- 15 Nagarajan, S., Karthega, M., Rajendran, N., "Pitting corrosion studies of super austenitic stainless steels in natural sea water using dynamic electrochemical impedance spectroscopy", J. Appl. Electrochem., Vol.37, pp.195-201, 2007.
- 16 Darowicki, K., Slepski, P., Szocinski, M., "Application of the dynamic EIS to investigation of transport within organic coatings", Prog. Org. Coat., Vol.52, pp.306-310, 2005.
- 17 Ryl, J., Darowicki, K., Slepski, P., "Evaluation of cavitation erosion–corrosion degradation of mild steel by means of dynamic impedance spectroscopy in galvanostatic mode", Corros. Sci., Vol.53, pp.1873-1879, 2011.
- 18 Gerengi, H., Slepski, P., Bereket, G., "Dynamic electrochemical impedance spectroscopy and polarization studies to evaluate the inhibition effect of benzotriazole on copper-manganese-aluminium alloy in artificial seawater", Mater. Corros., Vol.64, No.11, pp.1024-1031, 2013.
- 19 Gerengi, H., Göksu, H., Slepski, P., "The Inhibition Effect of Mad Honey on Corrosion of 2007-Type Aluminium Alloy in 3.5% NaCl Solution", Mater. Research, Vol.17, No.1, pp.255-264, 2014.
- 20 Gerengi, H., "Tafel Polarizasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemleriyle Düşük Karbon Çeliği (AISI 1026), Pirinç-MM55 ve Nikalium-118 Alaşımlarının Yapay Deniz Suyunda Korozyon Davranışları ve Pirinç Alaşımlarına Benzotriazol'ün İnhibitör Etkisinin Araştırılması", Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir-Türkiye, (2008).
- 21 Gerengi, H., Kurtay, M., "Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS)", Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, Vol.2, pp.71-78, 2014.

- 22 National Instruments, <http://www.ni.com/> (Erişim Tarihi: 30 Ağustos 2014)
- 23 National Instruments, <http://lab-view.com/> (Erişim Tarihi: 30 Ağustos 2014)
- 24 Darowicki, K., Gerengi, H., Bereket, G., Slepki, P., “Evaluation of corrosion inhibition of brass-118 alloy in artificial seawater by benzotriazole using dynamic EIS”, EUROCORR 2009, CD pp., Nice, Fransa, Eylül 2009.
- 25 Gerengi, H., “Investigation of the effect of benzotriazole on corrosion behaviour of brass-118 and brass-mm55 alloys in artificial seawater by harmonic analysis method”, Journal of Technical-Online, pp.178-196, 2009.

*Bu çalışma, Fırat Üniversitesinde düzenlenen 13. Uluslararası Korozyon Sempozyumunda, Sözlü Bildiri olarak sunulmuştur.

YAZARLAR:

Prof. Dr. Gözen Bereket

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi,
Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü,
26480 Eskişehir
Yazarla İletişim için: gbereket@ogu.edu.tr

Doç.Dr. Hüsnü Gerengi

Düzce Üniversitesi,
Kaynaşlı Meslek Yüksekokulu,
Malzeme ve Malzeme İşleme Teknolojileri Bölümü
81900 Kaynasli, Düzce
Yazarla İletişim için: husnugerengi@duzce.edu.tr

G. Bereket, H. Gerengi