

BENZOTRIAZOLE 'ÜN YAPAY DENİZ SUYUNDA, PİRİNÇ-118 ve PİRİNÇ-MM55 ALAŞIMLARININ KOROZYON DAVRANIŞINA ETKİSİNİN, HARMONİK ANALİZ YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Hüsnü GERENGİ^{a*}

^aDüzce Üniversitesi, Kaynaşlı Meslek Yüksekokulu, 81900 Kaynaşlı-Düzce

Özet

Pirinç-118 ve pirinç-MM55 adlı alaşımların yapay deniz suyundaki korozyon davranışları ve benzotriazole (BTA) bileşiğinin bu ortamdaki inhibitör etkinliği, Harmonik Analiz Yöntemi (HA) kullanılarak incelenmiştir. Numuneler, dört farklı derişimde hazırlanan BTA bileşiği kullanılarak, HA yöntemi ile yapay deniz suyu ortamında analiz edilmiştir. Böylece iki farklı bileşime sahip olan pirinç numunelerin BTA bileşiği ile nasıl bir etkileşmeye girdiği ve hangi konsantrasyonun en iyi korumayı sağladığı belirlenmiştir. Kullanılan BTA bileşiğinin derişimi arttıkça, her iki pirinç alaşımının da yapay deniz suyunda korozyona daha az uğradığı, korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) ve inhibisyon yüzdeleri (%IE) hesaplanarak ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, Pirinç-118, Pirinç-MM55, Harmonik Analiz (HA), Benzotriazole (BTA)

* Corresponding Author;
Tel: +90380544281; Fax: +903805442812 ; E-mail : husnugerengi@duzce.edu.tr

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF BENZOTRIAZOLE ON CORROSION BEHAVIOUR OF BRASS-118 AND BRASS-MM55 ALLOYS IN ARTIFICIAL SEAWATER BY HARMONIC ANALYSIS METHOD

Abstract

Corrosion behaviour of brass-118 and brass-MM55 alloys and inhibition effect of Benzotriazole (BTA) compound on those alloys have been investigated in artificial seawater by Harmonic Analysis (HA). Samples were investigated with four different concentrations of BTA solutions in artificial seawater by HA method. Thus, it was determined that how was the mutual effect of BTA and brass alloys with two different combinations and which concentration provided the best protection. As the concentration of BTA solution used increased, it was shown by calculating the current density (I_{corr}) and the inhibition percentages (%IE) that both of the brass alloys were corroded less in artificial seawater.

Keywords: Corrosion; Brass-118, Brass-MM55, Harmonic Analysis (HA), Benzotriazole (BTA)

1. Giriş

Bakır ve alaşımları, ısıtma ve soğutma sistemlerinde dayanım ve iletkenliklerinden dolayı sanayide kullanım alanı son derece geniştir [1,2]. Pirinç alaşımlarının sanayide bu kadar kullanılmasının bir diğer nedeni de korozyona karşı gösterdikleri yüksek mukavemettir [3]. Genelde gemi pervaneleri yapımında bu tür özel alaşımlar tercih edilmektedir [4].

Pirinç–MM55 numunesi, özellikle sürekli nem gören pompa, dişli, pervane kanatları vb. makine parçalarının yapımına çok elverişlidir [5]. Deniz suyu gibi korozyon açısından saldırgan bir ortamda bu tür önemli aksamaların korunması son derece önemlidir. Çünkü değiştirilmesi zor olan bu parçaların uzun ömürlü ve dayanıklı olmaları gerekmektedir [6]. Pirinç–118 numunesi ise yatların gövdesinde ve daha çok otomotiv sektöründe fren sistemleri için kullanılmaktadır [7].

Korozyonu önleme çalışmalarında inhibitör uygulamalarının önemi çok büyüktür. Birçok kimyasal madde, metal ve alaşımların korozyona karşı korumasında kullanılmaktadır [8]. Kullanılan inhibitörler, seçilen ortam ve metale göre aşağıdaki gibi bazı etkide bulunurlar;

1. Metal yüzeyinde koruyucu tabaka oluşturarak,
2. Metalle reaksiyon verip yüzeyde adsorplanarak,
3. Metalle reaksiyon vermeyip, yüzeyde adsorplanarak,
4. Metal yüzeyinde, reaksiyon ürünleri ile çökelek oluşturarak,

İnhibitörün çalışılan ortama uygun olup olmadığı iyi araştırılmalıdır. Bir inhibitör, bir sistemde başarıyla kullanılırken, diğer bir sistemde etkili olmayabilir. Bu nedenle korozyon inhibitörleri evrensel olarak uygulanamaz. Elde edilen etki ile inhibitörün ekonomik gideri arasında tatmin edici bir ilişki olmalıdır. İnhibitör molekülünün kimyasal yapısı ve molekül geometrisi çok önemlidir. Yapılan araştırmalar, inhibitör seçiminde aşağıdaki faktörlerin son derece belirleyici olduğunu göstermiştir [9].

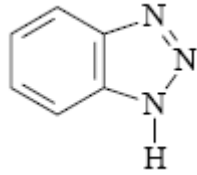
- ✓ Organik molekülün hacmi,
- ✓ Aromatik veya konjuge olup olmadığı,
- ✓ Fonksiyonel grupların sayısı ve bağ cinsi (σ ve π),

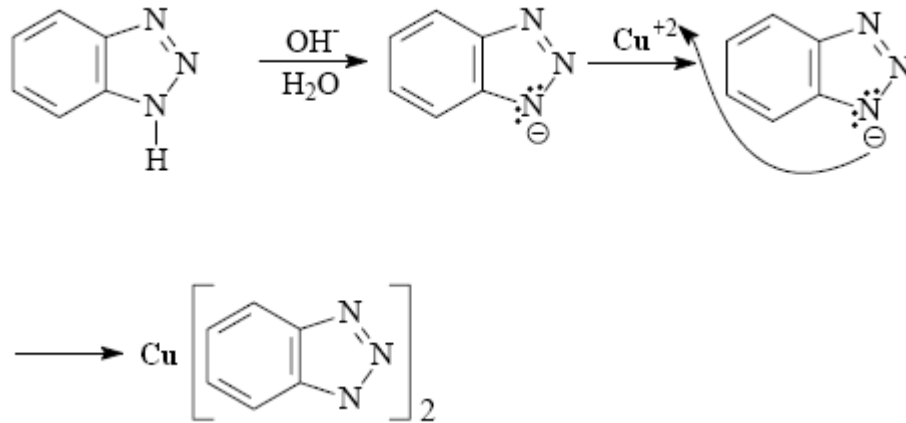
- ✓ Metale bağlanma kuvveti,
- ✓ Karbon zincirinin uzunluğu,
- ✓ İnhibitörün sistemdeki çözünme oranı,

Bir maddenin inhibitör olarak etkili olup olmadığı çok iyi araştırılmalı, etkinliği artırıcı özel gurupların moleküllerde bulunmasına özen gösterilmelidir. Benzotriazol bileşiğinin inhibitör etkinliği, bakır [10], çinko metalleri [11] ve pirinç alaşımları üzerinde [12] farklı ortamlar için farklı yöntemlerle araştırılmıştır. Benzotriazol bileşiğine ait bazı özellikler Tablo 1’de gösterilmiştir.

Yapay deniz suyunda veya değişik derişimdeki NaCl ortamında benzotriazol (BTA) bileşiğinin inhibitör mekanizmasına dair sayısız çalışma yapılmıştır. Yaygın bilimsel görüş [13] pirinç alaşımında bulunan bakır elementinin, BTA ile $[Cu^+ BTA^-]_n$ şeklinde bir kompleks yapı oluşturarak pirinç metalini kapladığı yönündedir. Bu veriler neden $[Cu^+ BTA^-]_n$ yapısının oluştuğunu açıklamaktadır [14]. Buna dair öngörülen reaksiyon Şekil 1’de gösterilmiştir [15]. Pirincin %3 ’lük klorürlü ortamda korozyon mekanizmasını açıklayan benzer çalışmalar da Cu ile BTA arasında zamanla oluşan kompleksten söz etmektedir [16].

Tablo 1. Benzotriazol bileşiğine ait bazı fiziksel özellikler

Molekül şekli	
	
Kaba formülü	C ₆ H ₅ N ₃
Molekül ağırlığı	119.13 g/mol
Yoğunluğu	1.36 g/cm ³
pH değeri	6-7 (20 ⁰ C de)
Renk	Renksiz
Erime noktası	97 ⁰ C
Kaynama noktası	204 ⁰ C
Sudaki çözünürlüğü	(Orta; Kısmen) 19 g/l (20 ⁰ C de)
Etil alkolde çözünürlüğü	Çok iyi (20 ⁰ C de)
Kloroform	Çok iyi



Şekil 1. Bakır ile BTA arasında gerçekleşen reaksiyon

Yapılan çalışmalar, bakır elementi ile pirinç alaşımlarının benzer elektrokimyasal yapıya sahip olduğunu belirtmektedir [17]. Pirinç alaşımlarının korozyonunda çinko metalinin miktarı son derece önemlidir. Çinko (Zn) oranının %30 dolayında olması, seçimli korozyon sürecini başlatmaktadır. Bu durumda pirinç, bakırdan daha çok korozyondan etkilenir [18]. Pirinç-118 adlı pirinç numunemizde Zn oranı belirtilen değer (%30) altında olduğu için çinkonun korozyonu söz konusu değildir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Harmonik Analiz Yöntemi (HA)

Rangarajan S.K. [19], tarafından bulunan bu yöntem Devay ve Meszaros adlı iki bilim adamı tarafından [20], korozyon çalışmalarında ilk defa kullanılmıştır. Polonya, Gdansk Teknik Üniversitesinden, Darowicki K. ve Krakowiak A. tarafından, sistem daha basitleştirilerek, korozyon çalışmalarında çok daha kolay bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır [21]. 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 sinüzoidal sinyale karşı, okunan akım değeri esas olan bir çalışma prensibine sahiptir. Elde edilen akım değerleri kullanılarak, aşağıdaki matematiksel bağıntılar yardımıyla korozyon hızı değeri bulunmuş olur. Sinüzoidal sinyalin genliği, U_0 ; i_f, i_{2f}, i_{3f} ise sırasıyla okunan üç akım değerini ifade etmektedir [22].

$$i_f = i_{corr} \left(\frac{1}{b_a} - \frac{1}{b_c} \right) U_0 \quad (1)$$

$$i_{2f} = \frac{i_{corr}}{4} \left(\frac{1}{b_a^2} - \frac{1}{b_c^2} \right) U_0^2 \quad (2)$$

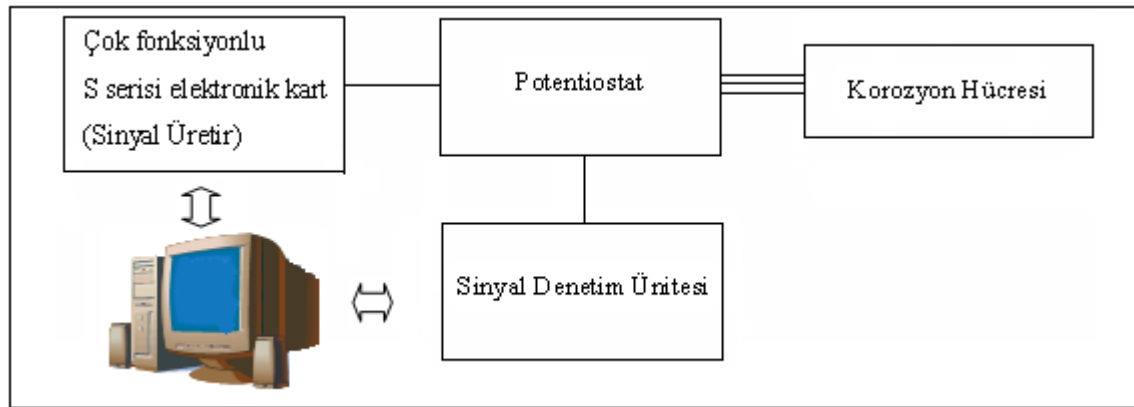
$$i_{3f} = \frac{i_{corr}}{24} \left(\frac{1}{b_a^3} - \frac{1}{b_c^3} \right) U_0^3 \quad (3)$$

Bu üç denklem yardımıyla sistemin korozyon akım yoğunluğu değeri bulunur;

$$i_{corr} = \frac{i_f^2}{(48)^{0.5} (2i_f i_{3f} - i_{2f}^2)^{0.5}} \quad (4)$$

Harmonik Analiz metodunun çalışma şeması Şekil 3'te gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ve Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Yöntemi (DEIS) yöntemlerinde kullanılan araçlara ek olarak sadece sinyal denetleme ünitesi denen bir elektronik kart kullanılmaktadır. Harmonik Analiz yönteminde esas olan eşitlik (1), (2) ve (3) te gösterilen sinüzoidal 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.

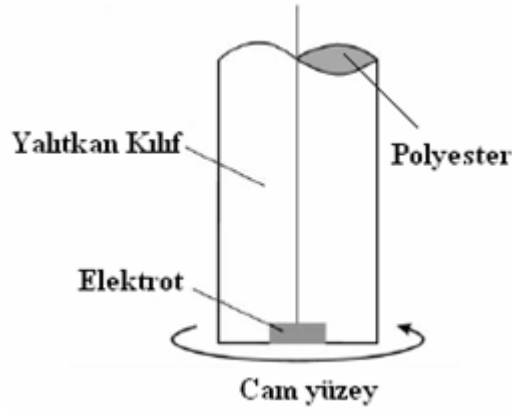
Harmonik analiz yöntemi birbirini periyodik takip eden üç tane ayrı frekansta ölçülen korozyon akımlarının bulunması mantığına dayanmaktadır. Bulunan üç korozyon akımı değeri eşitlik (4)'te yerine konduğunda, sistemin asıl korozyon akım değeri ortaya çıkmaktadır [23].



Şekil 3. Harmonik Analiz metodunun çalışma prensibi

2.2. Numunenin Hazırlanması

Tablo 2’de gösterilen bileşime sahip numunelerimiz, 0.20 cm² alana sahip şekilde, silindirik diskler şeklinde kesilerek hazırlanmıştır. Her bir disk yalnızca silindirin taban alanlarından bir tanesi açıkta kalacak şekilde yalıtkan boru içersine konup üzerinde ve etrafında kalın bir polyester tabakanın oluşması sağlanmıştır. Bu işlemin nasıl yapıldığı, Şekil 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. Deneide kullanılan elektrotların hazırlanış şekli

Tablo 2. Pirinç-118 ve Pirinç-MM55 ticari ismiyle bilinen alaşımların bileşimi

Pirinç-118		Pirinç-MM55	
Bileşimdeki Element	Bulunma Yüzdesi (%)	Bileşimdeki Element	Bulunma Yüzdesi (%)
Cu	79	Cu	55
Zn	1	Zn	39.4
Mn	1	Mn	4
Fe	5	Fe	1
Al	10	Al	0.6
Ni	4	Ni	-

2.3. Kullanılan İnhibitörün Hazırlanması

Deneysel çalışmalarımızın tümünde, Budapeşte-Macaristan’da üretim yapan Roanal firmasının 02070 kodlu ticari benzotriazol ürünü kullanılmıştır. Benzotriazol’ün çözünürlüğü yavaş olduğu için [24], çözülmenin tam olabilmesi amacıyla oluşturulan çözelti uzun bir süre magnetik çubuk ile karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltilerden dört değişik derişimde sırasıyla; 0.010 M, 0.0134 M, 0.0201 M ve 0.0268 M çözeltiler elde edilmiştir.

2.4. Yapay Deniz Suyunun Hazırlanması

Deniz suyunun yaklaşık stokiyometrik yapısı [25] tablo 3’te gösterilmiştir. Bu çözeltinin oluşturulması esnasında maddelerin iyi çözülmesi için, çözelti 40 °C sıcaklığa kadar ısıtılmış ve sürekli magnetik çubuk ile çözelti karıştırılmıştır. Homojen bir çözelti elde edilinceye kadar bu işlemlere devam edilmiştir. Hazırlanan bu çözelti bir gün boyunca dinlendirilmiş, ertesi gün çözülmenin tam olup olmadığı kontrol edildikten sonra çözelti deneylerde kullanılmıştır. Hazırlanan yapay deniz suyunun pH değeri 8.10 iken, iletkenlik derecesi “Nilsson Çözelti İletkenliği Ölçme Cihazı Model-400” ile 25 Ω-cm olarak ölçülmüştür.

Tablo 3. Kullanılan yapay deniz suyunun stokiyometrik yapısı

Madde	Derişim, g/l
NaCl	24.53
MgCl ₂	5.20
Na ₂ SO ₄	4.09
CaCl ₂	1.16
NaHCO ₃	0.201
KBr	0.101
H ₃ BO ₃	0.027

2.5. Deneyin Yapılışı

Numuneler, deney öncesi 400 ila 1800 numaralı zımpara kâğıtları ile iyice zımparalanarak yüzeyin pürüzsüz olması sağlanmıştır. Bu işlemlerden sonra, numunenin yüzeyi saf suyla yıkanarak, asetonla silinip iyice kurutulmuştur. Bütün çalışmalarımız oda sıcaklığında ve magnetik karıştırıcı (500 rot/min) kullanılarak yapılmıştır.

Harmonik Analiz deneyleri, Solarton Inst. SI 1280 B elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu cihaz, alınan üç empedans değerinin, kullanılan yazılım tarafından birinci, ikinci ve üçüncü harmonik korozyon akım yoğunluğu şeklinde hesaplanmasını sağlamaktadır. Tüm deneysel çalışmalarda 100 mV genlik (U_0) uygulanmıştır [26]. Numune deney hücresine konduktan 60 dakika sonra sisteme bağlanıp Harmonik Analiz (HA) verileri elde edilmiştir. Bu kadar süre beklememizin sebebi ortam ile pirinç numuneleri arasında bir dengenin kurulmasını yani sistemin ortalama sabit hale gelmesini beklemektir [27].

3. Bulgular ve Yorum

Pirinç-118 alaşımının, inhibitörsüz ve dört farklı derişimde inhibitör ilave edilerek hazırlanan sistemlerde elde edilen Harmonik Analiz verileri Tablo 4., Tablo 5., Tablo 6., Tablo 7 ve Tablo 8’de gösterilmiştir.

Pirinç-MM55 alaşımının, inhibitörsüz ve dört farklı derişimde inhibitör ilave edilerek hazırlanan sistemlerde elde edilen Harmonik Analiz verileri Tablo 9., Tablo 10., Tablo 11., Tablo 12 ve Tablo 13’te gösterilmiştir.

Tablo 4. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyundaki korozyonuna dair elde edilen Harmonik Analiz verileri

Harmonik	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Z_{Re}	Z_{im}	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	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	$-2.98 \cdot 10^{-6}$	$2.76 \cdot 10^{-3}$		

Tablo 5. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda, 0.010 M BTA ilavesiyle elde edilen Harmonik Analiz verileri

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	$-9.65 \cdot 10^{-6}$	$9.50 \cdot 10^{-5}$		

Tablo 6. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda, 0.0134 M BTA ilavesiyle elde edilen Harmonik Analiz verileri

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	$-7.14 \cdot 10^{-6}$	$4.95 \cdot 10^{-5}$		

Tablo 7. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda, 0.0201 M BTA ilavesiyle elde edilen Harmonik Analiz verileri

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	$-2.72 \cdot 10^{-5}$	$-1.07 \cdot 10^{-5}$		

Tablo 8. Pirinç-118 alaşımının yapay deniz suyunda, 0.0268 M BTA ilavesiyle elde edilen Harmonik Analiz verileri

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	$-7.31 \cdot 10^{-6}$	$2.86 \cdot 10^{-5}$		

Tablo 9. Pirinç -MM55 alaşımının, yapay deniz suyundaki korozyonuna dair elde edilen Harmonik Analiz verileri

Harmonik	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Z_{Re}	Z_{im}	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
I_1	4.89	$4.40 \cdot 10^{-3}$	$-2.15 \cdot 10^{-3}$		
I_2	0.02	$7.55 \cdot 10^{-7}$	$-2.10 \cdot 10^{-5}$	54.87	-494.08
I_3	0.01	$2.17 \cdot 10^{-7}$	$-1.02 \cdot 10^{-5}$		

Tablo 10. Pirinç -MM55 alaşımının yapay deniz suyunda, 0.010 M BTA ilavesiyle elde edilen Harmonik Analiz verileri

Harmonik	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Z_{Re}	Z_{im}	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
I_1	5.40	$5.13 \cdot 10^{-3}$	$-1.69 \cdot 10^{-3}$		
I_2	0.01	$-1.68 \cdot 10^{-5}$	$-7.87 \cdot 10^{-5}$	27.47	-486.50
I_3	0.05	$2.03 \cdot 10^{-5}$	$-5.05 \cdot 10^{-5}$		

Tablo 11. Pirinç -MM55 alaşıminın yapay deniz suyunda, 0.0134 M BTA ilavesiyle elde edilen Harmonik Analiz verileri

Harmonik	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Z_{Re}	Z_{im}	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
I_1	4.22	$3.62 \cdot 10^{-3}$	$-2.17 \cdot 10^{-3}$		
I_2	0.02	$1.60 \cdot 10^{-5}$	$2.06 \cdot 10^{-5}$	18.10	-457.02
I_3	0.05	$5.54 \cdot 10^{-5}$	$2.27 \cdot 10^{-5}$		

Tablo 12. Pirinç -MM55 alaşıminın yapay deniz suyunda, 0.0201 M BTA ilavesiyle elde edilen Harmonik Analiz verileri

Harmonik	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Z_{Re}	Z_{im}	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
I_1	2.88	$1.06 \cdot 10^{-3}$	$-2.68 \cdot 10^{-3}$		
I_2	0.01	$7.16 \cdot 10^{-6}$	$1.03 \cdot 10^{-5}$	8.75	-489.11
I_3	0.08	$-4.93 \cdot 10^{-6}$	$8.12 \cdot 10^{-5}$		

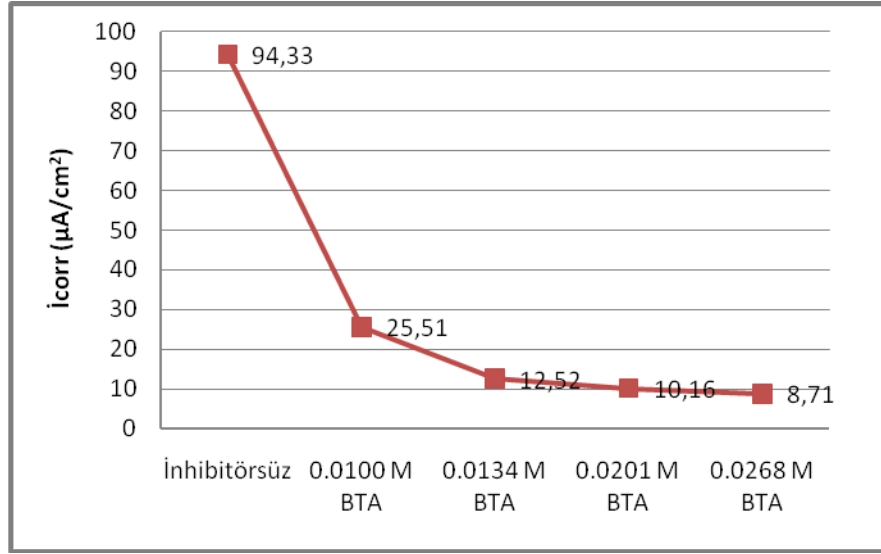
Tablo 13. Pirinç -MM55 alaşıminın yapay deniz suyunda, 0.0268 M BTA ilavesiyle elde edilen Harmonik Analiz verileri

Harmonik	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Z_{Re}	Z_{im}	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)
I_1	2.27	$7.60.10^{-4}$	$-2.14.10^{-3}$		
I_2	0.01	$-8.15.10^{-6}$	$-1.72.10^{-5}$	5.34	-461.22
I_3	0.1	$-1.03.10^{-4}$	$2.82.10^{-5}$		

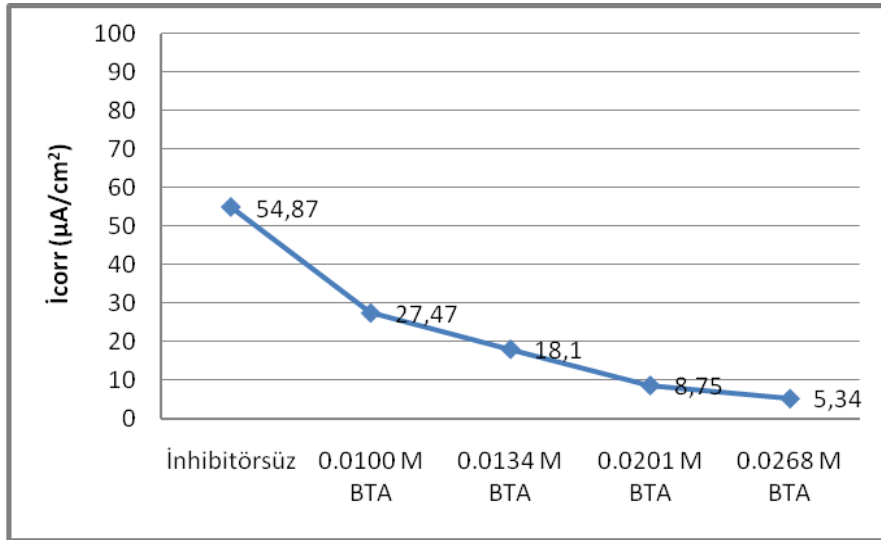
Elde edilen korozyon akımları değerlerinin (I_{corr}), BTA derişimine bağlı olarak değişimi pirinç-118 için Şekil 4 ve pirinç-MM55 için Şekil 5 ile gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, BTA miktarındaki artışa bağlı olarak korozyon akım yoğunluğu değerinde azalma gözlemlenmektedir. Korozyon potansiyellerine bakılarak BTA nın hem anodik hem de katodik inhibitör olarak davrandığını göstermektedir. Tablo 14’te ise kullanılan farklı BTA miktarına karşı eşitlik (5) ile hesaplanan inhibisyon yüzdeleri verilmektedir. Formülde: I_{corr} , inhibitörsüz ortamda; $I_{\text{corr(inh)}}$, inhibitörlü ortamda bulunan korozyon akım yoğunluğunu ifade etmektedir.

$$IE(\%) = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr(inh)}}}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (5)$$

Tablo 14’te görüldüğü gibi kullanılan inhibitörün derişimi arttıkça inhibisyon yüzdesi değeri (IE%) artmaktadır. BTA, pirinç-118 ile diğer örneğe nazaran daha hızlı bir reaksiyon vermiştir. Bunun sebebi, yapısında bulunan bakır (Cu) oranının fazla olması ve Cu-BTA arasında oluşan kompleks yapıdır. Fakat 0.0134 M BTA kullanılmasından sonra IE% değeri pirinç-118 için pek değişmemiştir. Pirinç-118 için BTA konsantrasyonu %100 arttırılmasına rağmen IE% değeri yaklaşık %4.66 artmıştır. Bu veriler pirinç-118 için kullanılan 0.0134 M BTA değerinin yüzeyde film oluşturmak için yeterli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. Pirinç-118 alaşımının, harmonik analiz yöntemiyle elde edilen I_{corr} değerinin BTA derişimine bağılı olarak değişimi



Şekil 5. Pirinç -MM55 alaşımının, Harmonik Analiz yöntemiyle elde edilen I_{corr} değerinin BTA derişimine bağılı olarak değişimi

Tablo 14. Pirinç-118 ve Pirinç -MM55 alaşımının, Harmonik Analiz yöntemiyle elde edilen inhibitör etkinliği (IE%) değerinin, BTA derişimine bağılı olarak değişimi

İnhibitör Derişimi	Pirinç-118 İnhibitör Etkinliği (IE%)	Pirinç-MM55 İnhibitör Etkinliği (IE%)
İnhibitörsüz	-	-
0.0100 M BTA	71.72	49.94
0.0134 M BTA	86.73	67.01
0.0201 M BTA	89.23	84.05
0.0268 M BTA	90.77	90.27

Pirinç-MM55 için optimum koruma 0.0201 M BTA kullanımı ile olmuştur. MM55 örneğinde daha yüksek konsantrasyonda BTA'nın kullanımı ile korunuyor olmasının sebebi, bileşiminde bulunan %39.4 lük çinko (Zn)'nun seçimli korozyona neden olmasıdır. Yapay deniz suyu çözeltisi oldukça korozif bir ortamdır. Dolayısıyla alaşım içerisindeki elementlerden Standart Elektrot Potansiyeli büyük olan Zn (+0.763 V) metali, alaşım içerisinde bulunma miktarının avantajıyla, Cu (-0.334 V) metaline göre daha hızlı korozyona uğramıştır.

4. Sonuçlar

Harmonik Analiz yöntemi, korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) değerini, Tafel polarizasyon yöntemine gereksinim duymadan yaklaşık 3 dakikada veren elektrokimyasal bir yöntemdir. Bu çalışma Harmonik Analiz deneylerinin laboratuvar dışında uygulanacak genliğin değeri (U_0) tespit edildiği takdirde diğer yöntemlere göre daha kısa sürede sonuçlandığı için saha çalışmalarında özellikle on-line (anlık) ölçümlerde başarıyla kullanılabilceğini ortaya koymaktadır. BTA miktarının artışıyla, pirinç-118 ve pirinç-MM55 numuneleri, yapay deniz suyu ortamında korozyona karşı daha iyi korunduğu

saptanmıştır. Cu miktarına bağlı olarak pirinç-118, diğer numunemize göre BTA ile daha iyi reaksiyona girip korozyona karşı korunmuştur.

Kaynaklar

- [1] Stupnisek-Lisac E., Loncaric Bozic A., Cafuk I., “Low-Toxicity Copper Corrosion Inhibitors”, *Corrosion*, 1998; 54; 713-720.
- [2] Zaky A.M., “Electrochemical behaviour of copper-silver alloys in sodium carbonate aqueous solution”, *Br. Corros. J.*, 2001; 36; 59-64.
- [3] North R.F., Pryar M.J., “The influence of corrosion product structure on the corrosion rate of Cu-Ni alloys”, *Corros. Sci.*, 1970; 10; 297-311.
- [4] Rogers T.H., “Marine corrosion book”, (1968) ISBN (T000009540), pp. (68-69)
- [5] <http://www.alstom.com.pl/strona.php5?id=91>
- [6] Quartarone G., Moretti G., Bellami T., “Using Indole to Inhibit Copper Corrosion in Aerated 0.5 M Sulfuric Acid”, *Corrosion*, 1998; 54; 606-618.
- [7] http://www.copper.org/applications/automotive/hydraulic_brake_tube.html#top
- [8] Yanardağ T., 2004, Çinko Korozyonuna Bazı Org. Mad. Etkisi”, *Ankara Üniv., Fen Bil. Ens. Yk. Lisans Tezi*, 2004, s 45-58.
- [9] Nathan C., “Corrosion Inhibitors”, *Nat. Ass. of Corr. Eng., Texas*, 2000, pp. 9-15
- [10] Zhang D., Gao L., Zhou G., “Inhibition of copper corrosion by bis-(1-benzotriazolymethylene)-(2,5-thiadiazoly)-disulfide in chloride media” *Appl. Surf. Sci.*, 2004; 225; 287-293
- [11] Xue G., Ding J., Lu P., Dong J., *J.Phys. Chem.*, 1991; 95; 730

- [12] Ravichandran R., Rajendran N., “Electrochemical behaviour of brass in artificial seawater: effect of organic inhibitors”, *Appl. Surf. Sci.*, 2005; 241; 449-458
- [13] Tromans D., Silva J.C., “Anodic Behavior of Copper in Chloride/Tolytriazole and Chloride/Benzotriazole Solutions”, *Corrosion*, 1997; 53; 16-25
- [14] Gerengi H., Darowicki K., Bereket G., P.Slepski, “Evaluation of corrosion inhibition of brass-118 in artificial seawater by benzotriazole using dynamic EIS”, *Corros. Sci.*, 2009; 51; 2573–2579
- [15] Bengough G.D., Jones R.M., Pirret R., *Jour. of the Inst. Metals*, 1920; 32; 65-158.
- [16] Nagiub A., Mansfeld F., “Evaluation of microbiologically influenced inhibition using electrochemical noise analysis”, *Corros. Sci.*, 2001; 143; 2147-2171.
- [17] Kabasakaloğlu M., Kıyak T., Şendil O., Asan A., “Electrochemical Behaviour of Brass in 0,1M NaCl solution” *Appl. Surf. Sci.*, 2002; 193; 167-174.
- [18] Mamas S. , Kıyak T., Kabasakaloğlu M., Koc A. , The Effect of Benzotriazol on Brass Corrosion, *Materials Chemistry and Physics*, 93, 2005, 41-47.
- [19] Rangarajan, S.K., “Non-linear relaxation methods: III. Current-controlled perturbations”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1975; 62; 31-41.
- [20] Devay, J., Meszaros, L., “Study of the rate of corrosion of metals by a faradic distortion method”, *Acta Chim. Acad Hung.*, 1979; 100; 183-202.
- [21] Darowicki, K., Krakowiak, A., “The application of gabor transformation in harmonic analysis corrosion processes”, *Anti-Cor. Meth. Mat.*, 2003; 50; 193-203.
- [22] Bereket G., Gerengi H., “Harmonic analysis for corrosion monitoring”, X. International Corrosion symposium, Çukurova University/Adana, 2006; Oral

presentation/ Presentation book page: 403-406.

- [23] Sathiyarayanan, S., Venkatachari, G., “Evaluation of corrosion inhibitors by harmonic analysis, The journal of Corr. Sci. and Eng., 2004; 7; 13-45.
- [24] T.Kosec, I.Milosev, B.Pihlar, “Benotriazole as an inhibitor of brass corrosion in chloride solution” Appl. Surf. Sci., 2007; 253; 8863–8873.
- [25] Doruk, M., 1975., Korozyon ve Önlenmesi, ODTÜ, 82 s
- [26] Darowicki K., Gerengi H., Bereket G., Slepski P., Zielenski A., “Evaluation corrosion current of low carbon steel in artificial seawater using EIS, DEIS and Harmonic Analysis” Turkish Corrosion Association Journal; 2006; 14; 3-7.
- [27] Darowicki K., Gerengi H., Bereket G., “Investigation effect of BTA on the corrosion of brass-MM55 alloy in artificial seawater by TP and DEIS”, XI. International Corrosion symposium, 2008, Prsnt. book page: 327-335.