

Turba Ortamında Titanyumun Korozyonunun Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ile İncelenmesi

Ayhan ORHAN¹, Nurettin ÇEK^{2,3,*}

¹ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Teknoloji Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye

² Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Teknolojileri, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye

³ OSTİM Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye

¹ ayorhan@firat.edu.tr, ² nurettincek001@gmail.com, ³ nurettin.cek@ostimteknik.edu.tr

(Geliş/Received: 26/12/2024;

Kabul/Accepted: 21/01/2025)

Öz: Elektrokimyasal korozyonun oluşumunda önemli rol oynayan toprak türlerinden biri olan turba, dünya kara yüzeyinin yaklaşık %8'ini kaplamaktadır. Ancak literatür, turbaların metalik malzemeler üzerindeki korozyon davranışını incelemeye oldukça yetersizdir. Özellikle boru hatlarının metalik malzemelerden imal edildiği düşünüldüğünde, turbanın metalik malzemeler üzerindeki korozyon etkisinin araştırılması ve buna göre stratejiler geliştirilmesi önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Bu çalışmada, yeraltı boru hattı imalatında yaygın olarak kullanılan metal malzemelerden biri olan titanyumun turba ortamındaki korozyon davranışı açık devre potansiyeli ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. 24 saatlik açık devre potansiyel gözleminin başlangıcında -0,845 mV olan potansiyel, deneylerin sonunda -0,532 mV olarak ölçülmüş ve böylece daha pozitif bir yöne kaymıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi testlerinden elde edilen Nyquist eğrisi yarım daireseldi ve bu da titanyum metalinin yüzeyinde bir bariyer tabakasının oluştuğunu göstermiştir. Her iki test de titanyum metalinin turbanın korozyon saldırısına karşı direnç gösterdiğini ortaya koymuştur.

Anahtar kelimeler: Titanyum, korozyon, turba, elektrokimyasal empedans spektroskopisi.

Investigation of Corrosion of Titanium in Peat Environment by Electrochemical Impedance Spectroscopy

Abstract: The peat that one of the soil types that plays an important role in the formation of electrochemical corrosion, covers almost 8% of the world's land surface. However, the literature is rather insufficient in studying the corrosion behavior of peats on metallic materials. Especially considering that pipelines are manufactured from metallic materials, investigating the corrosion effect of peat on metallic materials, and developing strategies accordingly has become an important research topic. In this study, the corrosion behavior of titanium, one of the metal materials widely used in underground pipeline manufacturing, in peat environment was investigated by open circuit potential and electrochemical impedance spectroscopy. The potential, which was -0.845 mV at the beginning of the 24-hour open circuit potential observation, was measured as -0.532 mV at the end of the experiments, thus shifting to a more positive direction. The Nyquist curve obtained from the electrochemical impedance spectroscopy tests was semicircular, indicating that a barrier layer was formed on the surface of the titanium metal. Both tests revealed that the titanium metal resisted the corrosion attack of the peat.

Key words: Titanium, corrosion, peat, electrochemical impedance spectroscopy.

1. Giriş

Turba, zengin organik madde içeriği ile anaerobik koşullar sunan bir toprak türü olup doğal ve asidik bir ortamdır [1,2]. Dünya kara yüzeyinin yaklaşık %8'i turba ile kaplıdır ve tropikal iklimlerin hâkim olduğu bölgelerde önemli bir varlığa sahiptir [2]. Ayrıca, turba deniz ortamlarında da mevcuttur [3]. İlâveten, göl ve bataklık ortamları da turbanın mevcut olduğu alanlardır [4]. Örneğin, Dünya Enerji Konseyi'nden alınan bilgilere göre Rusya Federasyonu'ndaki turba yataklarının alanı 1.390.000 km²'ye ulaşırken, turba kalıntı rezervlerinin 30,8 milyar ton olduğu tahmin edilmektedir ve bu (uzman değerlendirmelerine göre) dünya çapındaki yatakların %40'ını içermektedir [5]. Turba ortamları son yıllarda yeraltı boru hatları için aşındırıcı ortamlardan biri olarak dikkat çekmektedir. Geniş bir alanı kaplayan turba ortamlarından geçen petrol ve doğal gaz boru hatlarının en çok etkilendiği sorunlardan biri de bu ortamların neden olduğu korozyondur. Yeraltı boru hatlarında turba korozyon özelliklerini inceleyen bir çalışmada, X70 boru hattı çeliği turba içine yerleştirilmiş ve 60 güne kadar bu ortama maruz bırakılmıştır. Deneyler sonunda, X70 çeliğinin dış yüzeyi çeşitli analitik yöntemlerle (Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağıtıcı X-ışını analizi, X-ışını Kırınımı analizi ve Lazer Raman spektroskopisi) karakterize

* Sorumlu yazar: nurettincek001@gmail.com. Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0002-7648-2566, ² 0000-0001-6120-9228

edilmiştir. Analiz sonuçları, X70 çeliğinin turba ortamında korozyona uğrayabileceğini göstermiştir [2]. Ancak potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak korozyon davranış testleri yapılmadığından X70 çeliğinin turba ortamındaki korozyon davranışı veya mekanizması hakkında bilgi verilmemiştir. Başka bir çalışmada, X70 boru hattı çeliğinin turba ortamındaki durumu incelenmiş ve korozyon morfolojisi hakkında bilgi bulunurken, korozyon davranışı veya mekanizması hakkında bilgi bulunmamıştır [6]. Başka bir çalışmada, turba ortamındaki çelik borunun korozyon özelliği, sadece çelik boruda oluşan çukurların derinliği ölçülerek anlaşılmaya çalışılmıştır [7]. Ancak potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak korozyon davranışı veya mekanizması hakkında hiçbir çalışma yapılmamıştır. Önceki çalışmalardan da görülebileceği gibi [2, 6, 7], turba ortamında yeraltı boru hattı çeliğinin korozyon davranışı ve mekanizması hakkında yapılan çalışmalar oldukça yetersizdir. Özellikle, potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak korozyon davranışını mekanizmalarıyla birlikte açıklama ihtiyacı hala devam etmektedir. Ayrıca, turba yataklarının işletilmesinde kullanılan çelik esaslı kesici takım malzemesinin korozyonu hala büyük bir endişe kaynağı ve çözüm bekleyen bir sorun olmaya devam etmektedir. Bu nedenle, kesici takım malzemesinin seçimi için ek gereksinimler ortaya çıkmaktadır [5].

Hem ekonomik hem de doğal kaynakların endişe verici bir israfı olarak sunulan korozyon, metal veya metal esaslı malzemelerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinde bir değişikliktir [8]. Korozyondan en çok etkilenen uygulamalardan biri olan yeraltı boru hatları, 50 ila 100 yıllık bir hizmet ömrü sağlamak üzere tasarlanmıştır, ancak gerçek hayatta çok fazla arızalanır ve daha kısa bir hizmet ömrü sağlarlar. Bilimsel çalışmalarda bu arızaların en büyük nedeninin toprak kaynaklı korozyon olduğu bildirilmiştir. Üstelik, bu arızaların herhangi bir uyarı olmaksızın aniden meydana geldiği vurgulanmıştır. Dahası, arızaların tekrarlaması sorunu daha da artırmaktadır. Buradan da anlaşılacağı üzere yeraltı boru hattı arızaları ile ilgili güncel bilgiler maalesef yetersizdir [9]. Yeraltı boru hatlarında korozyonun zararları genel olarak; borunun kendisine doğrudan zarar vermesi, borunun uzunlamasına gerilmeye maruz kalması, metal kaybı, boru duvarının delinmesi, servis ömrünün azalması, varsa kaplamanın parçalanması ve hidrojen gevrekleşmesi olarak sunulmaktadır. Tüm bunlar servis kalitesini düşürmekte ve rehabilitasyon giderleri, onarım ve değiştirme ücretleri, bakım maliyetleri ve işçilik maliyetleri ortaya çıkarmaktadır [10]. Yeraltı boru hatlarında korozyona neden olan faktörlerin ana omurgasını %67 oranında doğrudan toprak, %12 oranında farklı metaller/toprak, %10 oranında kaplama hasarları/bozulmaları, %10 oranında diğer faktörler ve %4 oranında kaçak akımlar oluşturmaktadır. Öte yandan, gelişmiş korozyon koruma teknolojileri kullanılsa bile yeraltı boru hatlarındaki korozyonun tam olarak kontrol altına alınamadığı, bu nedenle de boru hattı ortamında metalik boru hatlarının korozyon nedenlerinin anlaşılması ve belirlenmesinin, uygun koruma ve kontrol tekniğinin seçilmesinde ilk adım olduğu bildirilmiştir. Yeraltı boru hatlarının imalatında kullanılan malzemeler çoğunlukla çelik esaslı metal malzemeler olup, toprak korozyonuna karşı dirençlerinin gerçek dünya koşullarında istenilen seviyeye ulaşmadığı açıktır. Boru malzemesinin en doğru şekilde seçilmesinin sadece korozyonu önlemede değil, aynı zamanda boru hattında taşınan ürünün kalitesini korumada da etkili olduğu düşünüldüğünde, çelik malzemelere yeni alternatifler bulunması gerekliliği ortaya çıkmaktadır [11].

Ayrıca, yeraltı boru hattı korozyonu ve kesici takım malzemesi konuları göz önüne alındığında, turba ve korozyona dayanıklı metalik malzemelerin neden olduğu korozyon davranışı konusunda hala araştırmaya ihtiyaç olduğu açıktır. Korozyona dayanıklı metal malzemeler arasında yer alan titanyum (Ti) ve alaşımları, çoğunlukla yüksek korozif ortamlarda kullanıma uygundur ve ince, kompakt, iyi yapışmış bir oksit tabakası oluşturma eğilimleri nedeniyle çoğu ortamda mükemmel korozyon direnci sunmaktadırlar [12]. Diğer taraftan, yeraltı boru hatlarında kullanılan çelik malzemeler gibi titanyum ve alaşımları da kaynaklanabilirlik özelliklerine sahiptir [13]. Tüm bu bilgilerden yola çıkarak yapılan bir çalışmada, X80 boru hattı çeliği olarak tanıtılan malzemeye Ti eklendiğinde elde edilen malzemenin mekanik özelliklerinin %8 oranında iyileştirildiği ve korozyon ağırlık kaybı oranının %28 oranında azaltıldığı belirlenmiştir [14]. Yeraltı metal boru hatlarının toprak korozyon ortamlarında giderek daha fazla kullanılan titanyum esaslı malzemeler üzerinde yapılan bir çalışmada, toprak çözeltilerinin Ti-3Mo alaşımı üzerindeki korozyon etkisi incelenmiştir. Çalışmanın sonuçları, Ti-3Mo alaşımının toprak çözeltilerine karşı dirençli olduğunu göstermiş, ancak sonunda kaçınılmaz olarak korozyonun meydana geldiğini de açıkça göstermiştir [15]. Titanyum malzeme, iyi korozyon direnci sağladığı ve korozyona karşı koruma açısından olumlu sonuçlar ürettiği için, yer altındaki depolama tankı için kullanılan etkili akım katodik koruma sisteminde iletken çubuk ve metal ızgara olarak tercih edilmiştir [16].

Olumlu özelliklerine rağmen, turba içindeki titanyumun korozyon davranışı hakkında herhangi bir çalışmaya rastlamadık. Özellikle, titanyum ve alaşımlarının yeraltı boru hatlarında turbanın neden olduğu korozyona karşı etkili bir metal bazlı malzeme olarak başarılı bir şekilde kullanılması oldukça ümit vericidir. İlâveten, turba içindeki titanyumun korozyon davranışı merak konusu olmaya devam etmektedir.

Korozyon çalışmalarında kullanılan test yöntemlerinden birisi olan elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES), metalik malzemelerin farklı ortamlardaki elektrokimyasal davranışlarını değerlendirmek için kullanılan bir

tekniktir. Bu teknik tahribatsız test tekniği olup korozyon tepkime mekanizmalarını araştırmak ve korozyon performansını tahmin etmek için kısa bir test süresi içinde güvenilir veriler sağlamaktadır [17].

Bu çalışma esas olarak turba içindeki yüksek saflıktaki titanyumun korozyonuna odaklanmakta ve turbaya maruz kalan titanyum malzemelerin korozyon davranışını, bir tahribatsız test yöntemi olan EES testi ile açıklamaktadır. Dolayısıyla, turba içindeki titanyum malzemelerin korozyon davranışı hakkında bilgiler ortaya çıkarmak önemli bir bilimsel adım olup gelecekteki çalışmalar için büyük bir vizyon kapısı açma potansiyeline sahiptir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, turbanın titanyum üzerindeki korozyon mekanizmasının anlaşılmasında ve turba korozyonunun genel prensiplerinin ortaya çıkarılmasında faydalı olma potansiyeline sahiptir.

2. Malzemeler ve Yöntem

Piyasada orkide toprağı olarak satılan bir turba türü turba materyali olarak kullanıldı. Turba materyalinin özellikleri hakkında üretici tarafından sağlanan bazı katalog değerleri kullanıldı ve Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Turba malzemesinin kimi özellikleri.

Parametre	Değer
PH değeri	5,4-5,9
Organik madde oranı	%99
Elektrik iletkenliği	~270 μ S/cm
Azot	100-180 mg/L
Fosfor	120-200 mg/L
Potasyum	140-220 mg/L

Turba malzemesi 50 gram olarak tartıldı ve 50 mL saf suya konuldu. Daha sonra, turba ve suyun homojen bir karışımını sağlamak için yaklaşık 10 dakika elle mekanik olarak karıştırıldı ve karışım küp şeklindeki bir cam kutuya aktarıldı. Daha sonra, bir platin elektrot, bir gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrot ve çalışma elektrodu olarak saf titanyum, üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre oluşturmak için cam (5 x 5 x 5 cm) kutuya yerleştirildi. Çalışma elektrodu olarak adlandırılan titanyum malzeme, Çin’de faaliyet gösteren bir şirket olan Shanghai Metal’den satın alındı. Şirketin sağladığı katalog verilerine göre, yüksek saflık değerlerine (%99,9) sahiptir. Titanyum malzeme, 0,956 gram ağırlığında, 68,2 mm uzunluğunda ve 2 mm çapında bir tel formundadır. Titanyumun turba ortamındaki korozyon davranışını anlamak için gerekli testler, bir potansiyostat/galvanostat (Ivium, Vertex.1A (Hollanda)) cihazı kullanılarak üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede gerçekleştirildi. Bu elektrokimyasal hücre platin yardımcı elektrot, gümüş/gümüş klorür referans elektrot ve titanyum çalışma elektrotundan oluşmaktadır [18,19]. Buradaki korozyon davranışını anlamak için ilk adım olan açık devre potansiyeli (ADP) ölçümü, 24 saat boyunca her saniyeye karşılık gelen ADP değerinin kaydedilmesiyle gerçekleştirildi [20]. Kararlı bir ADP elde edildikten sonra, tahribatsız bir test yöntemi olan EES testi yapılarak Nyquist eğrisi elde edildi. EES testleri 100 kHz ila 0,01 Hz frekans aralığında ve 10 mV alternatif akım genliğinde gerçekleştirildi [17, 21, 22].

3. Bulgular ve Tartışma

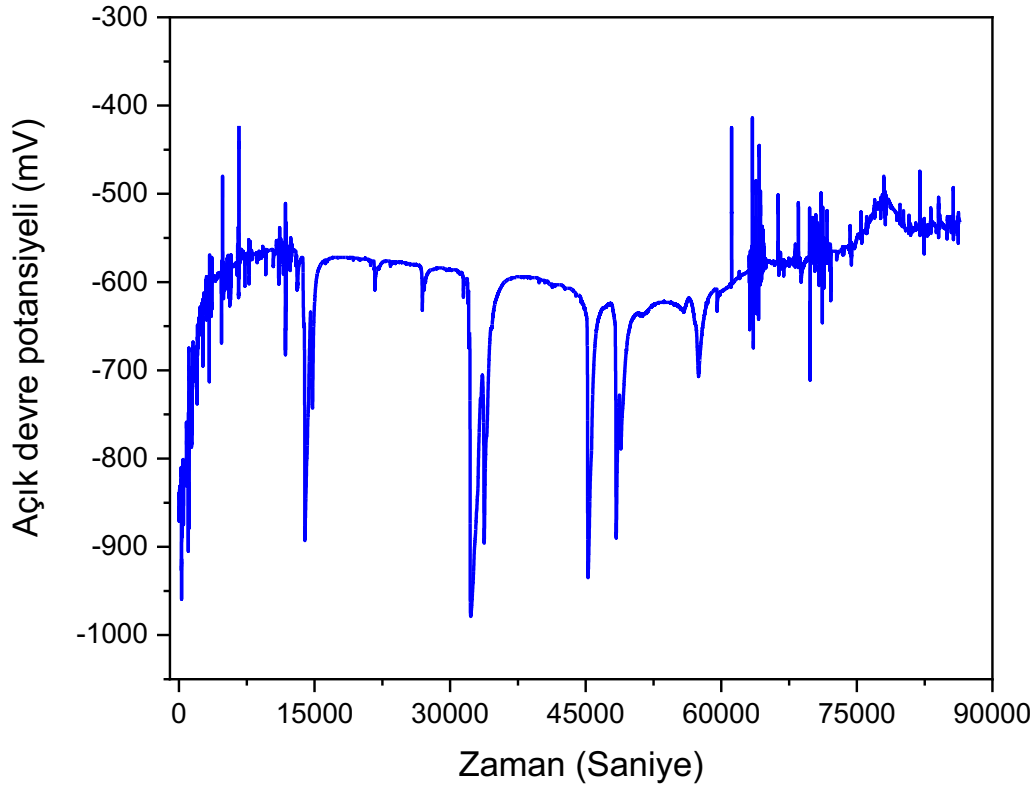
Üç hücreli elektrokimyasal hücre, titanyum metal malzemenin turba çözeltisi ortamındaki elektrokimyasal performansını değerlendirmek için başarıyla kullanıldı. Elektrolit (çözelti) içerisine daldırılan metal malzemede ölçülen elektrot potansiyelinin değerinin esasen çözelti ortamına daldırılan metalin yüzey durumunu yansıttığı bilinmektedir. ADP, metal korozyon eğilimini tahmin etmede önemli parametrelerden biri olarak kabul edildiğinden elektrokimyasal ölçümlerin ilk aşaması olarak ADP ölçümü gerçekleştirildi. Bir başka deyişle, ADP bir malzemenin korozyon direncini değerlendirmek için yapılan testlerden birisidir. Titanyum malzemenin turba ortamında istikrarlı bir ADP göstermesi amacıyla 24 saat boyunca ADP gözlemlenmiştir [23].

Metal malzemelerin korozyon eğilimini tahmin etmede önemli parametrelerden biri olduğu düşünülen ADP ölçümleri Şekil 1’de verilmiştir. En düşük ADP değeri -0,979 mV, en yüksek ADP değeri ise -0,394 mV olarak ölçülmüştür. Deneyin başında ADP değeri -0,845 mV olarak ölçülürken, deneyin sonunda -0,532 mV olarak ölçülmüştür. Şekil 1’de görüleceği üzere, turba ortamına titanyum malzemenin daldırma süresi arttıkça ADP hafifçe pozitif değerlere kaymıştır. Bu da anodik sürecin güçlü bir şekilde engellendiğini ve koruyucu oksit

filminin oluşmaya başladığını göstermektedir. Bu nedenle, titanyum malzemenin turba ortamındaki elektrot süreci anot prosesi tarafından kontrol edilir ve bu da ADP değerinin pozitif yönde kaymasına yol açmıştır [23]. ADP değeri ne kadar yüksek olursa malzemenin korozyon direncinin de o kadar iyi olduğu bilgisi göz önünde bulundurulduğunda [24], deneylerin sonunda ADP değerindeki artışa bağlı olarak korozyon direncinin deneylerin başlangıcına göre iyileştiği açıkça anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, ADP ölçümleri sırasında potansiyel değerinin dalgalanması, titanyum yüzeyinde oksit filminin oluşumu ile bu filmin çözünmesi arasındaki anlık rekabet ile açıklanabilir. Özellikle, ilk 15000 saniyeye kadar çok dalgalı bir ADP değerinin görülmesi bu süreye kadar titanyum yüzeyinde oksit filminin oluşumu ve çözünmesi arasındaki anlık rekabetin çok ciddi bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Titanyum malzemeyi turba çözeltisine daldırma sırasında, titanyum yüzeyinde yeni oluşan oksit filmi çözülebilir ve daha sonra yerel olarak yeniden oluşabilir. Film oluşumu ve çözünme arasındaki bu eş zamanlı rekabet, titanyum malzeme yüzeyinde kararsız bir elektrokimyasal işlemle sonuçlanır ve dalgalanan ADP değerlerine yol açmıştır [24, 25]. Yaklaşık 15000 saniye ile yaklaşık 32000 saniye arasında daha kararlı bir ADP değeri görülmüştür. Burada, turba çözeltisinde bekleyen titanyum malzeme yüzeyinde oksit filminin daha dayanıklı bir şekilde oluştuğu ve oksit filmi oluşumu ile çözünmesi arasındaki anlık rekabetin oldukça az olduğu söylenebilir. Dolayısıyla, bu süre zarfında titanyum malzeme yüzeyinde kararsız bir elektrokimyasal işlemle sonuçlanmayıp daha kararlı bir elektrokimyasal süreç gözlemlenmiş ve daha az dalgalanan istikrarlı ADP değerlerine yol açmıştır. Yaklaşık 32000 ile 45000 saniye aralığında kararlı ADP değerleri görülmüştür. Bu da, titanyum malzeme yüzeyinde oksit filminin dayanıklılığı koruyarak varlığını sürdürdüğünü ve oksit filmi oluşumu ile çözünmesi arasındaki anlık rekabetin oldukça az bir şekilde devam ettiğini göstermektedir. Bunun sonunda bu süreye dek daha az dalgalanan istikrarlı ADP değerleri ile ölçülmüştür. Yaklaşık 45000 ile 60000 saniye arasında, negatif yönde en düşük değere düşen dikkat çeken keskin 3 adet ADP bandı görülmektedir, bu kısımlarda turba çözeltisindeki titanyum malzeme yüzeyinde oksit tabakası bozulmuş olup hemen tekrar oluşmuştur. Ardından özellikle de yaklaşık 52000 ile 60000 saniye arasında tekrar istikrarlı bir ADP sergilemiştir. Bu da titanyum yüzeyinde oksit tabakasının tekrar oluşarak koruyucu bir bariyer görevi üstlendiğinin bir göstergesi olabilir. Yaklaşık 60000 saniye ile 75000 saniye arasında çok değişken dalgalı bir ADP görülmüştür. ADP en pozitif değerine bu aralıkta ulaşmış olup yaklaşık -412 mV değerine zirve yapmıştır. Lakin, bu değeri koruyamayarak tekrar daha negatif değerlere kaymıştır. ADP değişiminin bu zaman aralığında çok değişken olması titanyumun turba çözeltisine daldırılması sırasında zamanla oluşan oksit filminin çözüldüğüne ve daha sonra yerel olarak yeniden oluştuğuna atfedilmektedir [23, 25]. Bu süre aralığında titanyum yüzeyinde film oluşumu ve çözünme arasındaki eş zamanlı rekabet, titanyum malzeme yüzeyinde kararsız bir elektrokimyasal işlemle sonuçlanmıştır. Bunun sonucunda ADP değerlerinde çok hızlı dalgalanmalar görülmüştür. Yaklaşık 75000 saniye ile 86400 saniye aralığında ADP dalgalanmaları bir önceki zaman aralığına göre daha dar bir potansiyel aralığında gerçekleşmiştir. Özellikle de 7500 ile 82500 saniye aralığında görülen geniş tepe dikkat çekmiştir. Bu tepe, titanyumun turba ortamında ADP değerinin yavaş yavaş pozitif yöne kaydığını ve zirveye ulaştıktan sonra yavaş yavaş tekrar negatif yöne kaydığını göstermiştir. Ardından daha kararlı bir ADP değişimi olmuş ve ölçümün sonuna doğru neredeyse sabit bir durum sergilemiştir. Burada titanyum yüzeyinde film oluşumu ve çözünme arasındaki eş zamanlı rekabetin artık daha kararlı bir şekilde gerçekleştiği söylenebilir. Nihayetinde deneylerin başlangıcına kıyasla deneylerin sonunda ADP değerinin daha pozitif yönde kaydığı görülmüştür. Bu da titanyumun yüzeyinde koruyucu bir oksit tabakası oluştuğuna işaret etmektedir. ADP değerinin pozitif önde kayması sonucunda daha asil bir korozyon potansiyeli sergilediği söylenebilir. Bu nedenle deneylerin sonunda, başlangıca kıyasla daha pasif ve kararlı korozyon davranışı sergilediği anlaşılmaktadır [25].

ADP, metallerin elektrokimyasal korozyonunun termodinamik eğilimini temsil ederek katodik ve anodik reaksiyonların kuplaj potansiyeli olarak işlev görür. Daha pozitif bir ADP, malzemenin daha iyi termodinamik kararlılığını ve korozyon oluşma eğiliminin daha düşük olduğunu gösterirken daha negatif bir ADP malzemenin daha kötü termodinamik kararlılığını ve korozyon oluşma eğiliminin daha yüksek olduğunu gösterir. Bu bilgi dikkate alınarak turba çözeltisinde titanyumun ADP değerinin zamanla pozitif yöne kayması, termomekanik kararlılığın artmasına ve korozyona karşı daha düşük bir duyarlılığa yol açar. Titanyum malzemesinin deneylerin sonundaki ADP değeri deneylerin başına göre daha pozitif ve daha yüksektir. Bu da turba çözeltisinde titanyum malzemesinin artan termodinamik kararlılığına işaret eder. Bu, deneylerin başlangıcına kıyasla deneylerin sonunda turba çözeltisindeki titanyum malzemesinin korozyon direncinde bir artma olduğunun göstergesi olarak ifade edilebilir. Nihayetinde deneylerin sonunda elektrokimyasal aktivitenin azaldığı ve korozyon direncinin arttığı çıkarımı yapılabilir [26].

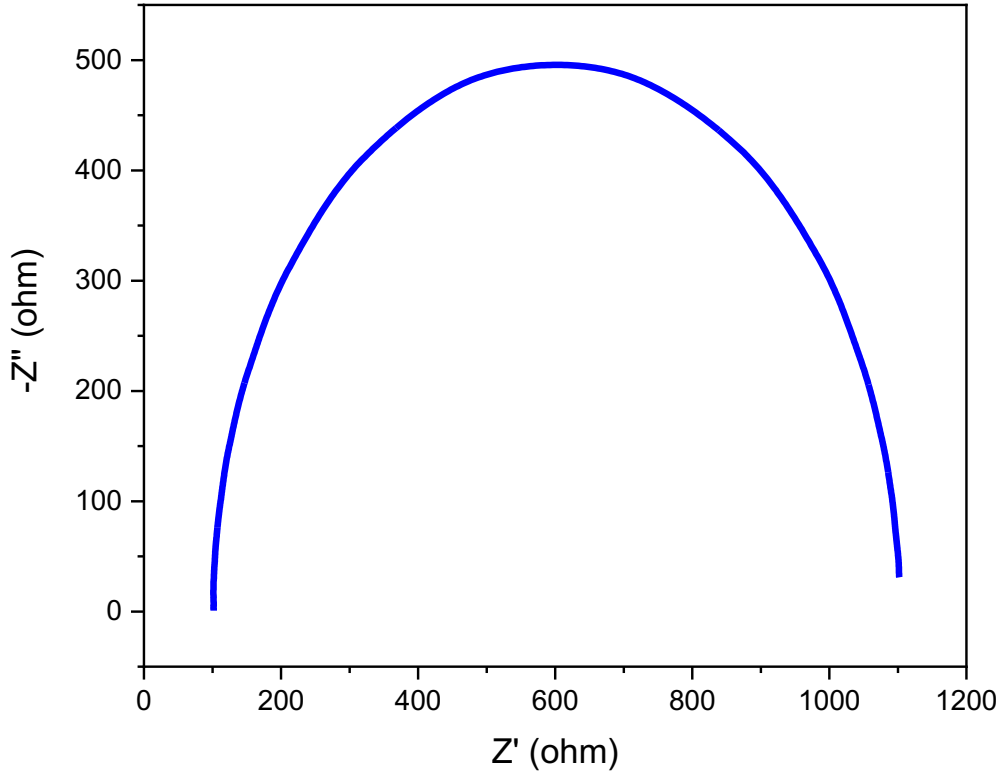
Deneylerin başından sonuna doğru genel bir değerlendirme yapıldığında, turbadaki titanyumun başlangıçtakine kıyasla zamanla daha fazla katodik işlem sergilediği açıktır. Bu, anodik işlemin zamanla güçlü bir şekilde engellendiğini ve koruyucu bir oksit filminin oluşmaya başladığını gösterir. Bu nedenle, ADP değerinde pozitif yönde bir kaymaya yol açmıştır. Bu da korozyona karşı direnç sergilediğinin bir göstergesidir.



Şekil 1. Turba ortamında titanyumun ADP'sinin gözlemlenmesi.

ADP izleme işlemi sonrasında EES testi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Elektrokimya uygulamaları başta olmak üzere çeşitli bilimsel alanlarda etkin bir şekilde kullanılan elektrokimyasal bir teknik olan EES, diğer korozyon analizi yöntemlerine kıyasla geniş frekans aralığında çalışılma olanağı sunar. Bu sayede titanyum çalışma elektrotunda ortaya çıkan tepkimeler analiz edilerek bahse konu tepkimeler hakkında daha çok ve doğru veri elde edilebilmesini mümkün kılar [27]. EES testleri küçük polarizasyondan etkilenen yüzey empedansı hakkında neredeyse anında bilgi sağlar. Bu empedans, korozyon oranıyla ters orantılıdır ve çözünmenin bir göstergesi olarak kullanılabilir. EES testlerinden elde edilen Nyquist grafiği veya eğrisi, malzemenin korozyon direnci hakkında bilgi sağlamaktadır. Bu grafikte malzemenin korozyonuna karşılık gelen elektrokimyasal tepkimeler mevcuttur. Bu tepkimeler nedeniyle yük (elektron) transferi hakkında bilgiler elde edilebilmektedir. Bu kapsamda Nyquist eğrisinde genellikle bir yarıçap ortaya çıkması beklenir ve ortaya çıkan yarıçap, malzemenin korozyon direnciyle ilişkilidir. Sonuç olarak Nyquist grafiklerine göre ortaya çıkan yarıçap ne kadar büyükse, mikro düzeyde elektron transferinin o kadar az mümkün olduğu ifade edilmektedir [28].

Titanyum malzemenin turba çözeltisindeki korozyon davranışının analiz edilmesi sırasında tahribatsız bir analiz imkânı sunmuştur. EIS testlerinden elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 2'de verilmiştir. Bu eğriler, görülen gerçek (Z') ve sanal ($-Z''$) bileşenler arasındaki ilişkiyi ifade etmektedir. Bu ilişki sırasında oluşan eğri, malzemelerin korozyon özelliklerini değerlendirmenin kolay bir yoludur. Nyquist grafiğinde ortaya çıkan yarım dairelerin çapları çok önemli bir parametredir. Dairenin çapı ne kadar büyükse, malzemenin o kadar iyi korozyon direncine sahip olması beklenir [29, 30]. Burada, bu deneysel koşullar altında çift katmana karşılık gelen tek bir kapasitif direnç arkını görülmektedir. Nyquist diyagramı, ölçülen kapasitif direnç arkının tam bir yarım daireye benzediğini göstermektedir. Burada, yalnızca bir kapasitif döngü görülmesi korozyon tepkimesinin yük transfer süreci tarafından kontrol edildiğini göstermektedir [31]. Bu da yük transferinin titanyum ile turba arasında gerçekleştiği anlamına gelir. İlave olarak, Şekil 2'de görülen yarım daire şekli, titanyum metali yüzeyinde bariyer tabakası oluştuğunu göstermektedir. Oluşan bu bariyer tabakası, turbanın sebep olduğu korozyona karşı titanyum metalinin direnç göstermesine olanak tanımıştır [32, 33]. Bu sonuçlar, ADP gözlemi sonuçlarıyla tutarlıdır.



Şekil 2. Turba ortamında titanyumun EES testlerinden elde edilen Nyquist eğrileri.

ADP ve EES testlerinden elde edilen önemli bulgular, turba çözeltisinde titanyumun korozyon davranışı hakkında bilgiler sunmuştur. Bu çalışma, doğal bir malzeme olan turbanın korozyon tepkime ortamı olarak görev yaptığını açıkça göstermiştir. Bu nedenle bu çalışmada, korozyon tepkimesinin turba doğal ortamında bir elektrokimyasal işlem olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Buradan yola çıkarak yapılan EES çalışması, turba çözeltisi ortamında titanyum metali yüzeyinde oksitli film tabakası oluştuğunu açıkça ortaya koyarak bu oksitli film tabakasının metal-çözelti arayüzünde yük transfer tepkimelerine karşı bir bariyer oluşturduğunu doğrulamıştır. Bir başka deyişle, EES testi sayesinde turba çözeltisi ortamındaki titanyum malzemenin yüzeyinde oksitli yapı adsorpsiyonunun oluşumu gösterilmiştir. Bu, titanyum metal malzeme ile çözelti arayüzünde tepkimeleri engellemektedir [34]. Bu sayede, turba çözeltisi ortamında titanyum malzeme korozyona karşı direnç göstermiştir.

Turba çözeltisi ortamında titanyum metal malzeme yüzeyinde oluşan oksitli film tabakası, pasif film olarak da adlandırılmaktadır. Söz konusu pasif film nokta kusurlarına sahiptir. Bu nedenle oksijen (O^{2-}), metal/film arayüzüne doğru göç edebilir. Buna bağlı olarak da pasif film kalınlığı zamanla artabilir ve yeni bir pasif film oluşturabilir. Dikkat çekici bir şekilde, titanyum metal malzeme yüzeyinde pasif davranışın bir çözünme ve bir oluşum süreci olduğu yönünde yaygın bir görüş vardır. Yani, pasif filmin, Denklem 1'deki tepkimeyle pasifleştirme sürecinde çözünmesiyle birlikte üretilmesi olayının söz konusu olduğu bildirilmiştir [35].



Gerek ADP gerek EES testlerinin birbirleriyle tutarlı olması turba çözeltisinde titanyumun korozyon davranışının açıklanması konusunda önemli bir temel sağlamıştır. Titanyumun turba çözeltisi ortamında korozyon sürecinin araştırılmasının, malzemelerin uygulamaya girmesinden önce kritik derecede hayati bir iş olduğu ortaya konulmuştur. Çünkü korozyon, malzemelerin arızalanmasına neden olarak malzemelerin mekanik özelliklerini tehdit edebilir. Bu nedenle, malzemelerin korozyon davranışı üzerine yapılan bu araştırma büyük önem taşımaktadır.

4. Sonuçlar

Yeraltı boru hatlarında meydana gelen korozyon sorununun %67 oranı ile büyük çoğunluğu doğrudan toprak, %12 oranı ile farklı metaller/toprak tarafından oluştuğu bilinmektedir. Bu konudaki korozyon, büyük maliyetlerin ortaya çıkmasına ve yaşam kalitesinin düşmesine sebep olarak ayrı bir sorun olarak varlığını sürdürmekte olup büyük endişeleri beraberinde getirmektedir. Bu bilgiler dikkate alındığında değişik toprak türlerinin korozyon davranışı hakkında araştırmalar yapılması ve korozyon davranışının daha net bir şekilde anlaşılacak ona göre malzeme ve tasarım yapılması gerektiği açık ortadadır. Yeraltı boru hatlarının imalatında büyük çoğunlukla çelik esaslı malzemeler kullanılsa da toprağın sebep olduğu korozyona karşı tahmin edildiği kadar ömür sunamadıkları gerçeği çeliğe alternatif malzemelerin kullanılması gerektiğini açık göstermektedir. Titanyum malzemenin turba ortamındaki korozyon davranışı üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede bir potansiyostat/galvanostat cihazı kullanılarak araştırıldı. İlk aşama olan ADP gözlemi 24 saat boyunca sürdürüldü ve ölçümün başlangıcında -0,845 mV olan ADP, ölçümün bitiminde -0,532 mV olarak ölçülmüştür ve daha pozitif yöne doğru kaymıştır. Bunun nedeninin, turbanın korozif etkisine karşı titanyum yüzeyinde koruyucu bir oksit filminin oluşması olduğu sonucuna varılmıştır. Nihayetinde, ADP testi titanyumun turba ortamında korozyona karşı direnç sergilediğini göstermiştir. 24 saatin sonuna doğru ADP değerlerinin -0,532 mV civarında kararlı bir durum sergilemesi nedeniyle EES spektroskopisi testleri gerçekleştirilmiş ve bu testin tercih edilme sebebi olarak tahribatsız test yöntemi olması belirtilmiştir. EES testinden elde edilen Nyquist eğrisi, titanyumun turba ortamındaki korozyon özelliklerini değerlendirmenin kolay bir yolu olarak tanıtılmıştır. Nyquist eğrilerine göre turba ortamında titanyum malzeme yarım daire şeklinde bir eğri sergilemiştir. Bu durum, yük transferinin titanyum ile turba arasında gerçekleşmesi olarak açıklanmıştır ve görülen yarım daire şekli, titanyum metalinin yüzeyinde bir bariyer tabakası oluştuğunu ortaya koymuştur. Ek olarak, bu bariyer tabakasının oluşumu titanyum metalinin turbanın korozyon etkisine karşı direnç göstermesini sağlamıştır. ADP gözlemi ve EES sonuçları birbirleriyle tutarlıdır.

Teşekkür

Bu çalışma, 24-26 Ekim 2024 tarihlerinde Ankara’da düzenlenen “International Conference on Advanced Materials Science & Engineering and High Tech Device Applications” etkinliğinde genişletilmiş özet olarak sunulmuştur.

Korozyon testleri konusundaki destekleri için Karabük Demir ve Çelik Fabrikaları A.Ş. (KARDEMİR) İleri Teknolojiler Araştırma ve Mühendislik Merkezi’ne teşekkür ederiz.

N.Ç., fikir sahibi ve deneyleri gerçekleştirdi, A.O. ve N.Ç., sonuçları yorumladı, A.O ve N.Ç., makaleyi yazdı.

Kaynaklar

- [1] Erensoy A, Mulayim S, Orhan A, Çek N, Tuna A. Ak N. The system design of the peat-based microbial fuel cell as a new renewable energy source: The potential and limitations. Alexandria Eng J 2022; 61(11): 8743-8750.
- [2] Jafery KM, Embong Z, Othman NK, Yaakob N, Shah M, Hashim NZN. Initial stage of corrosion formation for X70 pipeline external surface in acidic soil (peat) environment. Mater Today: Proc 2022; 51(2): 1381-1387.
- [3] Kreuzburg M, Ibenthal M, Janssen M, Rehder G, Voss M, Naumann M, Feldens P. Sub-marine Continuation of Peat Deposits From a Coastal Peatland in the Southern Baltic Sea and its Holocene Development. Front Earth Sci 2018; 6: 103.
- [4] Graham SA, Craft CB, McCormick PV, Aldous A. Forms and accumulation of soil P in natural and recently restored peatlands—Upper Klamath Lake, Oregon, USA. Wetlands 2005; 25: 594-606.
- [5] Mikhailov AV, Korolyov IA, Lopatiuk AO. Corrosion Stability of Cutting Tool’s Material for Exploitation of Peat Deposits. Procedia Eng 2017; 206: 668-675.
- [6] NorDin NIM, Embong Z. Corrosion Effect of X70 Pipeline External Surface Under Sedentary and Peat Soil Environment. EKST 2022; 2(2): 365-372.
- [7] Velikotskij MA, Marakhtanov VP. Corrosion of the Gas Pipelines of The Field Medvezhiye in The Different Landscape Types. Geography, Environment, Sustainability 2020; 13(3): 6-12.
- [8] Çek N. Galvanic Corrosion of Zinc Anode and Copper Cathode Cell. Turkish Journal of Engineering 2018; 2(1): 22-26.
- [9] Wasim M, Shoaib S, Mubarak NM, Inamuddin, Asiri AM. Factors influencing corrosion of metal pipes in soils. Environ Chem Lett 2018; 16: 861-879.
- [10] Hussein Farh HM, Ben Seghier MEA, Taiwo R, et al. Analysis and ranking of corrosion causes for water pipelines: a critical review. npj Clean Water 2023; 6: 65.
- [11] Hussein Farh, HM, Ben Seghier MEA, Zayed T. A comprehensive review of corrosion protection and control techniques for metallic pipelines. Eng Fail Anal 2023; 143(A): 106885.

- [12] Casanova L, Gruarin M, Pedferri M, Ormellese M. A comparison between corrosion performances of titanium grade 2 and 7 in strong reducing acids. *Mater Corros* 2021; 72(9): 1506-1517.
- [13] Giri SR, Khamari RK, Moharana BK. Joining of titanium and stainless steel by using different welding processes: A review. *Mater Today: Proc* 2022; 66(2): 505-508.
- [14] Gu Y, Li Z, Li J, Wang Q, Zhao Y, Wu C, Su X, Peng H. Effect of Ti addition on mechanical properties and corrosion resistance of X80 pipeline steel. *Int J Press Vessels Pip* 2023; 206: 105003.
- [15] Huang Y, Zheng Z, Fu Z, Zhang Y, Xu J, Chen S, Zhang H. Electrochemical corrosion behavior of Ti-3Mo alloy under different accelerated corrosion tests. *Mater Corros* 2022; 73(11): 1888-1899.
- [16] Dargahi M, Mahidashti Z, Rezaei M. Corrosion prevention of storage tank bottom using impressed current cathodic protection – Experimental and simulation study. *Eng Fail Anal* 2024; 158: 107982.
- [17] Freire L, Ezpeleta I, Sánchez J, Castro R. Advanced EIS-Based Sensor for Online Corrosion and Scaling Monitoring in Pipelines of Geothermal Power Plants *Metals* 2024; 14(3): 279.
- [18] Irving P, Cecil R, Yates M.Z. MYSTAT: A compact potentiostat/galvanostat for general electrochemistry measurements. *HardwareX* 2021; 9: e00163.
- [19] Ansarian I, Taghiabadi R, Amini S, Saboori A. Enhancing the corrosion behavior of Laser Powder Bed Fusion processed CP-Ti via Ultrasonic Peening. *Mater Lett* 2024; 354: 135410.
- [20] Marín-Sánchez M, Gracia-Escosa E, Conde A, Palacio C, García I. Deposition of Zinc–Cerium Coatings from Deep Eutectic Ionic Liquids. *Materials* 2018; 11(10): 2035.
- [21] Pal A, Krishna NG, Shankar AR, Philip J. High contrast corrosion mapping of dissimilar metal weld joints using alternating current scanning electrochemical microscopy: A case study with Zr–Ti–304L SS weld. *Corros Sci* 2023; 221: 111345.
- [22] Zhang F, Qin J, Cai K, Myers JJ, Ma H. Anti-Corrosion Performance of Magnesium Potassium Phosphate Cement Coating on Steel Reinforcement: The Effect of Boric Acid. *Materials* 2024; 17(21): 5310.
- [23] Jin J, Zhou S, Zhang W, Li K, Liu Y, Chen D, Zhang LC. Effect of ceramic types on the microstructure and corrosion behavior of titanium matrix composites produced by selective laser melting. *J. Alloys Compd.* 2022; 918: 165704.
- [24] Meng Z, Shi Y, Qiao Z, Yang J, Wang L. Study on microstructure and corrosion resistance of Ti-doped nickel-based alloy coatings. *J Solid State Electrochem* 2022; 26: 1677-1686.
- [25] Aljohani TA, Albeladi MI, Alshammari BA. Improving pitting corrosion resistance of the commercial titanium through graphene oxide-titanium oxide composite. *Heliyon* 2021; 7 (6): e07289.
- [26] Liu L, Shan X., Bi F., Sun C, Wang M, Tan X., Ren G, Xue Y. Effect of temperature on the electrochemical corrosion behavior of X52 pipeline steel in NS4 simulated solution. *Int J Electrochem Sci* 2025; 20(1): 100883.
- [27] Ünal E, Yaşar A, Karahan İH. Ni-B/TiC Nanokompozit Kaplamaların Korozyon Dayanımlarının Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) Yöntemi ile Analizi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 2023; 38(1): 115-129.
- [28] Gao X, Sun Y, Jia Q, Lee E-S., Jiang HB. Cross-Disciplinary Application for Qualitative Magnesium Corrosion Assays. *Bioinorg Chem Appl* 2022; 2022: 289447.
- [29] Lin CH, Duh CG. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study on corrosion performance of CrAlSiN coated steels in 3.5 wt.% NaCl solution. *Surf Coat Technol* 2009; 204(6–7): 784-787.
- [30] Gupta AK, Mandal N, Nayak S, Moirangthem RS, Reddy SRM, Bhagat AN, Rout TK. Efficient and Cost-Effective Single-Step Thin Overlay Zinc Oxide Nanostructure for Enhanced Corrosion Protection of Galvanized Steel. *Met Mater Int* 2024; 30: 3045-3055.
- [31] El Hamdouni, Y., Bouhlal, F., Kouri, Chellouli M., Benmessaoud M, Dahrouch A, Labjar N, El Hajjaji S. Use of Omeprazole as Inhibitor for C38 Steel Corrosion in 1.0 M H₃PO₄ Medium. *J Fail Anal and Preven* 2020; 20: 563-571.
- [32] Haruna K, Saleh TA. Dopamine functionalized graphene oxide (DGO) as a corrosion inhibitor against X60 carbon steel corrosion in a simulated acidizing environment; An electrochemical, weight loss, SERS, and computational study. *Surf Interfaces* 2024; 44: 103688.
- [33] El-Aouni N, Dagdag O, Amri AE, Kim H, Dkhireche N, Elbachiri A, Berdimurodov E, Berisha A, Rafik M. Hybrid epoxy/Br inhibitor in corrosion protection of steel: experimental and theoretical investigations. *Environ Sci Pollut Res* 2024; 31: 1033-1049.
- [34] Marinescu M. Recent advances in the use of benzimidazoles as corrosion inhibitors. *BMC Chemistry* 2019; 13: 136.
- [35] Lu YJ, Liu XC, Liu YJ, Wu X, Jiang Y, Liu Z, Lin JX, Zhang LC. Corrosion behavior of novel titanium-based composite with engineering 3D artificial nacre-like structures. *Composites, Part A* 2023; 164: 107278.