

Fe-Si ALAŞIMLARININ PASİFLEŞME ÖZELLİĞİ ÜZERİNE BAZI İNCELEMELER

Yıldırım OMURTAG ve Mustafa DORUK*)

ÖZET :

Sİ-miktarı % 8-20 arasında değişen Fe - Sİ alaşımlarının İNH SO₂ , 25 °C içindeki pasifleşme özelliği potansiyodinamik polarizasyon ve potansiyel düşme eğrilerinin yardımı ile İncelendi. Kazanılan bulgulardan aşığdaki sonuçlamalan çıkarmak mümkündür. Sİ - miktarı % 14 üzerinde bulunan alaşımların pasifleşme tutumunu kontrol eden faktör alaşım üst yüzeyini örten SIO tabakasıdır. Sİ - miktarı bu değerin aşığısına düşen alaşımların pasifleşme tutumunu İse, dana çok demir oksit tabakasının var sayımı ile tariflemek mümkündür. Gözlemler bu görüşü destekler niteliktedirler. Örneğin, Si - miktarı % 14 üzerinde bulunan alaşımların traaspassif alandaki potansiyel - akım yoğunluğu eğrileri artan Si - miktarı ile eğimlerini değiştirerek potansiyel ek-senine yaklaşırlar. Yani mevcut koşullar pasif oksit tabakası kalınlığını artıracak niteliktedirler. Bu İse SIO gibi elektrik İletkenliği çok düşük pasif tabakalara özgü bir tutumdur. Potansiyel düşme zamanı ve Flade potansiyelinin gözlenen değerleri de aynı sonuçlamaya imkân verirler. % 14 ye 16 Sİ İhtiva eden alaşımların potansiyel düşme eğrilerinde yer alan kısa süreli potansiyel düşüş ve yükselişi, önce çözünerek kaybolmak eğiliminde görünen demir oksit tabakasının yerini SiO₂ tabakasına terkettiğini ve bu nedenle pasif tutumun kazanıldığını göstermesi bakımından ilginçtir. Ayrıca, Fe - Si alaşımlarında pasifleşme olayının tarifi için, alaşım kararlılık sınırı kavramının geçerli olduğu ortaya konuldu.

SUMMARY :

The passivity characteristic of the 8 to 20 % Si containing irons in İNH SO₂ , 25 °C have been studied using the potentiodynamic anodic polarization and the potential decay curves. It is concluded that the alloys with more than 14 % Si have passivity characteristics which are controlled by the formation of SIO on the surface. Below this percentage, however, the behavior is controlled by the passive iron oxide film. This view is supported by many observations. It is at 14 % SI content that the transpassive regions of the polarization curves exhibit a variation in slope approaching the potential axis. This means, that there is a tendency toward the growth of passive film which is mostly characteristic of a film with poor electrical conductivity as SIO . Observed values of decay times and Flade potentials allow conclusions in the same direction. Also the observed recovery of passivity at 14 and 16 % Si contents, after a normal decay, indicates that after the dissolution of passive iron oxide film self passivation occurs due to increased SI content. Finally a tentative explanation is also proposed for the corrosion behavior of Fe-Si alloys in terms of the alloy stability limits.

1. Giriş:

Sİ-miktardan % 14-18 arasında değişen Fe-Si alaşımlarının korozyon ortamlarında dayancılı oldukları bilinen bir gerçektir. Bu alaşımlar sülfürik asit üretim ve demir cevheri zenginleştirme tesislerinde, öncelikle pompa valf ve ısı değiştiricisi gibi asit ortamların etkisine terk edilmiş parça ve kısımların yapımında kullanılırlar.

Fe-Si alaşımlarının korozyon dayancısına ilişkin bulgulardan kullanıcının yararlanabile-

ceği nitelikte olanlar pek çoktur, örneğin, % 14,5 Si ihtiva eden alaşımın çeşitli ortamlardaki korozyon dayancısı Durion Company (Luce, 1954) tarafından açıklanmıştır. Bu tür bilgilerin çokluğu yanında, Fe-Si alaşımlarında gözlenen korozyon dayancısının nedenini konu alan incelemelere rastlamak mümkün değildir. Bu görüşü İleri sürerken konuya dolaylı bir yaklaşım niteliği taşıyan bazı çabaların varlığını belirtmekte fayda vardır, örneğin, yüzdürme ve çökeltme yolu ile demir cevheri zenginleştirmede en elverişli Ferro - silisyum ortamı tanımlamak için Robinson ve Du

•) O.D.T.Ü. Metalürji Mühendislięi Bölümü.

Plesis (1966) tarafından yapılan inceleme katkı niteliğindedir.

Fe-Si alaşımlarının korozyon dayancını pasifleşme özelliğine borçluyuz. Bu yönden yorumlanabilecek bulgular değerlendirilince varılan sonuç şudur: Fe-Si alaşımlarında gözlenen pasif tutumu, SiO₂ bakımından zengin örtücü bir tabakanın varlığına bağlamak mümkün görünür. Bu çok genel sonuçlamanın sağlam temellere indirilebilmesi için, Fe-Si alaşımlarının pasifleşmesi ve pasif tutumun kararlılığı sorunlarına eğilmek gerekir. Bu sorunlara ışık tutmak amacı ile hazırlanmış ve yürütülmüş bu çalışmada, Si-miktan % 8 - 20 arasında değişen Fe-Si alaşımlarının INH₂SO₄, 25°C içindeki potansiyodinamik tutumları ve potansiyel düşme Özellikleri incelendi. *)

2.. Deney Yönetimi :

Bu çalışmada kullanılan Fe-Si alaşımlarının kimyasal bileşimleri Tablo I de görülür. Numunelerin hazırlanmasında transformatör demiri ile % 99,9 aralığında Si kullanıldı. Alaşımlar 1600°C'a kadar ısılabilen bir laboratuvar elektrik direnç fırınında ve argon atmosferi altında ergitildiler. Deneyler için gerekli olan 50 x 20 mm,ük silindirik numune ergimiş alaşımı uygun çaptaki quarz boru içine emerek elde edildi.

*) Korozyon ölçme usulleri ile yakinen ilgilenme imkânını bulamamış okurların bu yazıyı incelemeye önce aşağıda kısaca özetlenen bilgileri edinmelerinde fayda olabilir : Metal ve alaşımlarının pasifleşme özelliklerini konu alan İncelemelerde Anodlk Potansiyel - Akım yoğunluğu İlişkisi esastır. Genellikle bir eğri olarak ifade edilen bu ilişkinin deneysel olarak tanımlanmasında iki usulden yararlanılır. Galvanostatik usulde serbest değişken akım yoğunluğudur. Akım yoğunluğunun her değeri için belirli bir «Sürekli Durum Potansiyeli» mevcut olmalıdır. Ne varki bu koşul Potansiyel - Akım yoğunluğu İlişkinin sadece kararlı olduğu alanlar için geçerlidir. Galvanostatik usulle Anodlk Potansiyel - Akım yoğunluğu eğrisinin aktif ve kısmen de transpaslf alanlarını İzlemek mümkündür (Şekil 6). Bu nedenle galvanostatik usul paslvi İncelemeleri için yetersizdir, özellikle pasif akım yoğunluğu ile sökme potansiyelinin (transpaslf alanın başladığı potansiyel) tesbiti mümkün değildir. Potansiyostatik usul paslvi İncelemelerinde öncelikle kullanılır. Bu usulde serbest değişken numune elektrodun elektrokimyasal potansiyelidir. Elektrot potansiyelinin ayarlanan her değeri için belirli bir «Sürekli Durum Akım Yoğunluğu» mevcuttur. Diğer bir deyişle potansiyel - akım yoğunluğu İlişkisi Şekil 6 da aktif, pasif ve transpaslf olarak gösterilen bütün potansiyel alanlarında kararlılık gösterir. Böylece, potansiyostatik usul, anodik potansiyel - akım yoğunluğu eğrisinin eksiksiz olarak tesbitine İmkân sağlar. Bu usulde potansiyelin serbest değişken olarak kontrolü farklı özelliklerle gerçekleştirilebilir. Potansiyelin sabit bir hızla değişimini sağlayan deney düzeni «Potansiyodinamik» olarak tanımlanır.

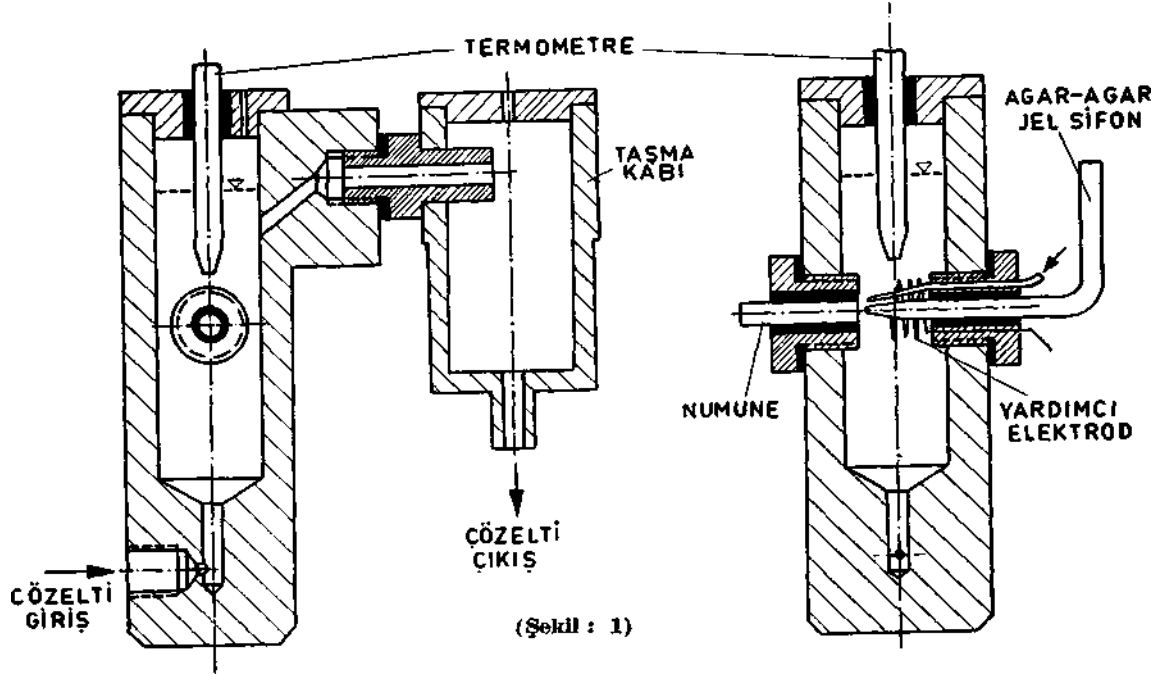
TABLO : 1
Kimyasal Analizle Bulunan Numune Bileşimleri

Numune No.	Si (%)	Mn(%)	C (%)	P (%)	S (%)
8	8.0	0.096	0.048	0.017	0.018
10	10.0	0.093	0.045		
12	12.3	0.090	0.045		
14	14.1	0.090	0.045		
16	15.9	0.085	0.043		
18	18.2	0.085	0.043		
20	20.0	0.085	0.043		

Potansiyodinamik ve potansiyel düşme incelemelerinde ortak kullanılmış hücrenin yapısı Şekil: 1 de ayrıntılı olarak görülür. Hücre pleksiglas adıyla tanınan ve cam saydamlığında polisaja imkân veren plastik malzemeden ve sadece talaş kaldırma işlemiyle imâl edilmiştir. 5 mm. çapında ve 20 mm. uzunluğundaki silindirik numune, bir plastik boru yardımıyla ve sızdırmaz olarak numune tutucu elemana monte edilir. Böylece numune elektrodun çözelti ile temas eden yüzeyi yaklaşık olarak 0,2 cm² ile sınırlanmış olur. Numune elektrodun tam karşısında yardımcı elektrot ve mukayese elektrodunun hissedici

Metal ve alaşımlarında pasifleşme eğilimi, pasif tutumun başladığı akım yoğunluğu (Kritik Akım Yoğunluğu) ile ölçülür. Bunun yanında pasifleşmenin başladığı potansiyel (Kritik Potansiyel) pasif tutumun kararlılığını göstermesi bakımından önem taşır. Aslında kritik potansiyel metal ve pasifleştirilci oksit tabakasından meydana gelen sistemin denge potansiyelidir. Bu potansiyel, Anodlk Potansiyel - Akım yoğunluğu eğrisinden alınan kritik potansiyelden farklıdır. Çünkü kritik potansiyel ölçme düzeni içindeki elektronik ve elektrolitik dirençlerden İleri gelen potansiyel farklarını da İhtiva eder. Bu nedenle metal ve pasifleştirilci oksit tabakasından meydana gelen sistemin denge potansiyelini akımsız olarak ölçme zorunluğu vardır. Çünkü devrenin kesilmesi, yani akımın sıfıra düşürülmesi ile yukarıda sözü edilen etkenleri yok etmek mümkündür. Devrenin kesilmesi üzerine pasif alanda tutulmakta olan bir elektrodun yüzeyinde yer alacak olay hiç şüphe yok ki, bir pasif - aktif dönüşümüdür (Şekil 5). Bu dönüşümü tanımlayan potansiyel metal ve pasifleştirilci oksit tabakasından meydana gelen sistemin denge potansiyelidir ve «Flade Potansiyeli» olarak adlandırılır. Flade Potansiyeli Şekil 5 de gösterilen potansiyel düşme eğrilerinden alınır.

Daha önce de belirtildiği gibi, Flade potansiyeli pasif tutumun kararlılığı için bir ölçü niteliği taşır. Flade potansiyelinin soylaşması pasif tutumda artan kararsızlık olarak yorumlanabilir. Çünkü soy potansiyellerde pasifleştirilci oksit tabakanın kararlı olması beklenemez. Örneğin krom (Flade potansiyeli = -0,2 Volt), saf demire (Flade potansiyeli = 0,63 Volt) oranla daha çok pasifleşmeye meyleder.

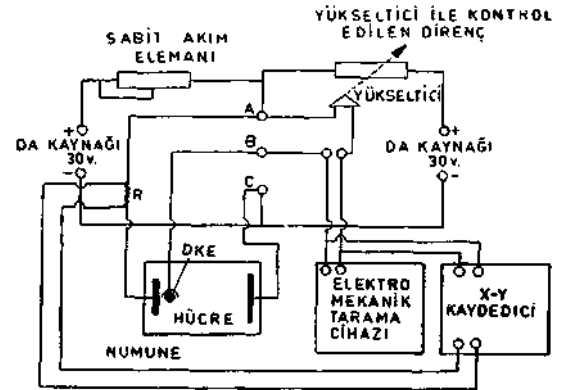


ucu gene bir tutucu elemana monte edilmiş olarak yer alır (Mukayese elektrodu olarak KCl ile doyurulmuş kalomel elektrodu kullanıldı. Bu elektrodun 25 °C daki potansiyeli 0,2415 Volttur). Numune elektrot ile kalomel elektrodun hissedici ucu arasındaki uzaklık arzuya uygun olarak ayarlanır. Yardımcı elektrot spiral haline getirilmiş platin teldir. Kalomel elektrodun yapısı bilinenlere karşı herhangi bir özellik taşımaz. Bu çalışmada sıvı tuz köprüsü yerine KCl ile doymuş agar-agar jel sifonu kullanıldı. Ayrıca yoğunluk polarizasyonunu sınırlamak ve çözelti bileşimini sabit tutmak için çözeltinin hücre üzerinden 10 ml/d. hızla dolaşması sağlandı.

Potansiyodinamik incelemelerde kullanılan deney tertibinin ana elemanı «potansiyostat» dır. Potansiyostatın görevi numune elektrot potansiyelini hücreden geçen akım şiddetine bağlı olmaksızın önceden ayarlanan belli bir değerde sabit tutmaktır. Bu çalışmada kullanılan transistorlu potansiyostatın çalışma düzeni Şekil: 2 de görülmüştür. Dış devre birbirlerini karşılıklı destekleyen 30 Voltluk iki doğru akım kaynağı, sabit akım elemanı ve bir de değişken dirençten meydana gelir. Transistorlu yükseltici tarafından kumanda edilen değişken direnç devreye seri olarak bağlıdır. A ve B uçları arasındaki potansiyel farkı numune elektrodun mukayese elektroduna karşı ölçülen potansiyelidir. Bu potansiyelle sisteme verilmek üzere ayarlanmış ön

potansiyel arasındaki fark transistorlu yükselticiyi besleyen hata sinyalidir. Sürekli durum koşulu yerleşir yerleşmez bu fark sıfıra indirgenir ve devreye seri olarak giren direnç sabit bir değere ulaşır. Sürekli durum koşulu altından hücreden geçen akımın şiddeti bir ölçücü ile tespit edilir.

Potansiyel - akım yoğunluğu eğrilerinin X-Y kaydedicileri ile sürekli olarak alınabilmesi için, ön potansiyelin önceden tayin edilen iki sınır arasında ve kademesiz olarak değiştirilmesi gerekir. Bu amaçla elektro - mekanik tarama sistemi adım verdiğimiz besleme elemanı kullanılır. Potansiyostat, elektromekanik tarama sistemi ve X-Y kaydedicisinden kurulu ölçme tertibinin elektrik devre şeması Şekil: 2 de verilmiştir.



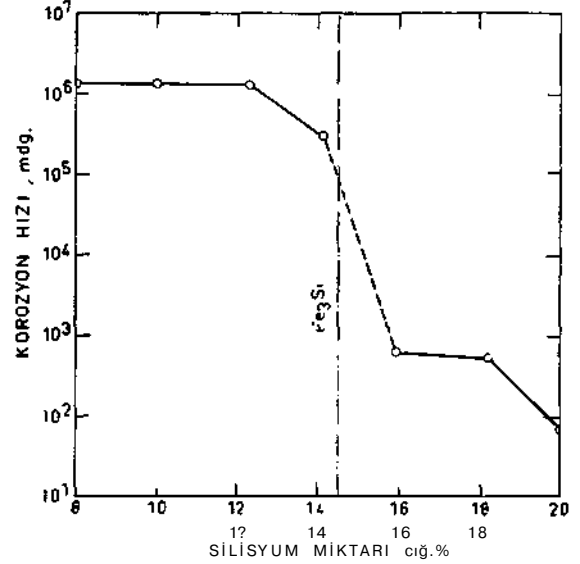
Anodik potansiyel-akım yoğunluğu eğrilerinin alınmasından önce numune elektrot kısa bir süre katodik olarak polarize edildi. Bu işlem, numune yüzeyinde bulunabilecek oksit tabakasının indirgenmesi için gerekli bulundu. Tarama hızı bütün deneyler için 150 mV/dak. ile sabit tutuldu. Potansiyelin zamana bağlı düşüşünü takip için numune önce pasif alana polarize edildi. Pasif alanda uzunca bir süre beklemeden sonra akım kesildi ve potansiyel-akım eğrisi aynı kaydedici ile alındı.

3. Sonuçlar :

Numunelerin, kaynar % 35 H_2SO_4 içinde ve ağırlık kaybı olarak tesbit edilen çözeltim hızları Şekil: 3 de görülür. Şekil: 4 demir ve alaşım numunelerinin $1NH_2SO_4$, $25^\circ C$ içinde potansiyodinamik usulle alınan anodik polarizasyon eğrilerini gösterir. Aynı ortam içindeki potansiyel düşme eğrileri Şekil: 5 de verilmiştir. Eğrilerden yeterli doğrulukla alınmasına imkân görülemiyen kritik akım yoğunluğu kritik potansiyel, Flade potansiyeli ve potansiyel düşme zamanının değeri Şekil: 3,4,5 ve Tablo: 2 den alınabilir.

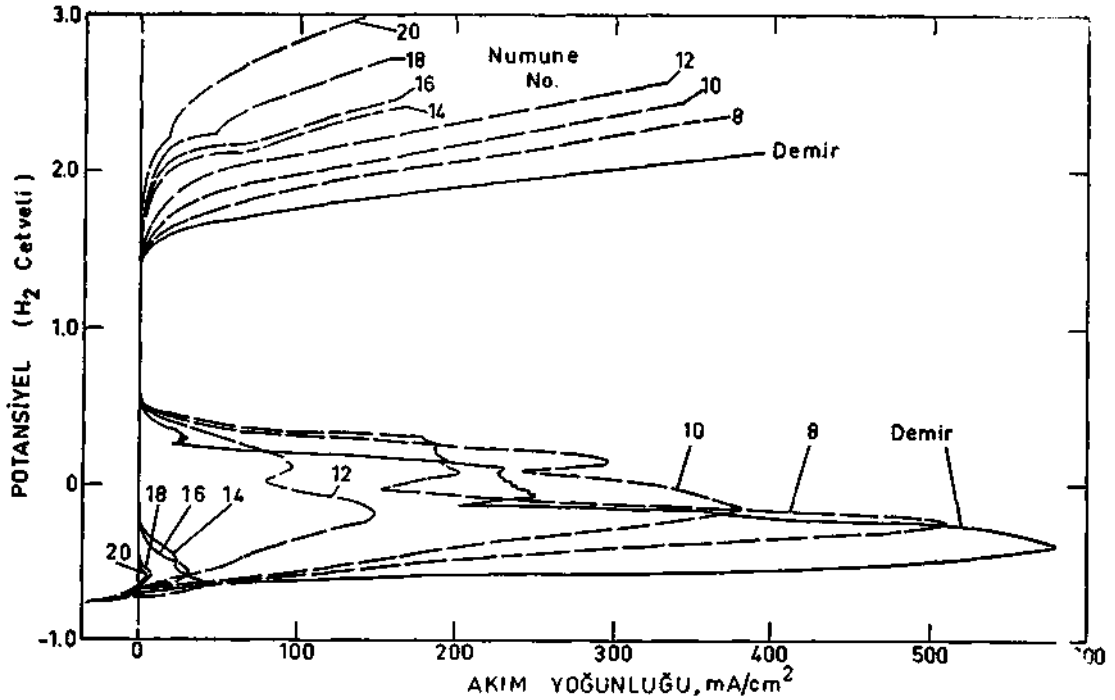
Elde edilen sonuçlardan önemli olanlar aşağıdadır :

- (a) Kaynar % 35 H_2SO_4 içinde bulunan korozyon hızlarından bu ortam içindeki korozyon dayanımın ancak % 14 üstündeki

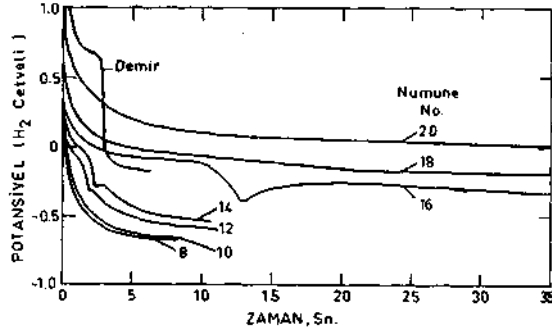


(Şekil : 3)

- Si-miktarlarında gelişebildiği açıkça görülür. Diğer bir deyişle Fe-Si sistemi için pasifleşmeyi sağlayan kritik Si-miktar % 14 yakınında olmalıdır. Bu bulgu Fe-Si sistemi ile daha evvel yapılmış gözlemlerle (Brian, 1948) tam uyuşma içindedir.
- (b) % 14 Si sınırının aşılmasından sonra potansiyel-akım yoğunluğu eğrisinin trans-



(Şekil : 4)



(Şekil : 5)

TABLO : 2
1N H₂SO₄, 25°C içindeki Potansiyodinamik Polarizasyon ve Potansiyel Düşme İncelemelerinin Sonuçlarına İlişkin Bazı Değerler

Numune No.	Kritik Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Kritik Potansiyel (Volt)	Flade Potansiyeli (Volt)	Pasivite kaybolma zamanı (Sn.)
Demir	580	-0,40	0,60	3
8	520	-0,26	-0,10	1
10	380	-0,135	-0,10	1
12	140	-0,10	-0,10	1,5
14	45	-0,57	-0,15	2,5
16	30	-0,52	-0,20	13
18	7	-0,54	-0,20	20
20	3	-0,63	< -0,20	> 60

pasif alandaki kısmı, artan Si-miktarı ile eğimini değiştirerek potansiyel eksenine yaklaşmaktadır,

- (c) % 14 ve 16 Si ihtiva eden alaşımların potansiyel düşme eğrilerinde anî bir düşüş yer almakta fakat kısa bir süre sonunda potansiyel, Flade potansiyeli üstündeki soy değerine ulaşmaktadır. Potansiyel düşüşünün başlangıç safhasında gözlenen bu durum % 16 üstündeki Si-miktarlarda tamamen kaybolmaktadır.

4. Yorum ve Sonuçlama :

Sonuçların değerlendirilmesinde, pasifleşmenin teorileri yanında aşağıdaki hususların da dikkate alınmasında fayda vardır :

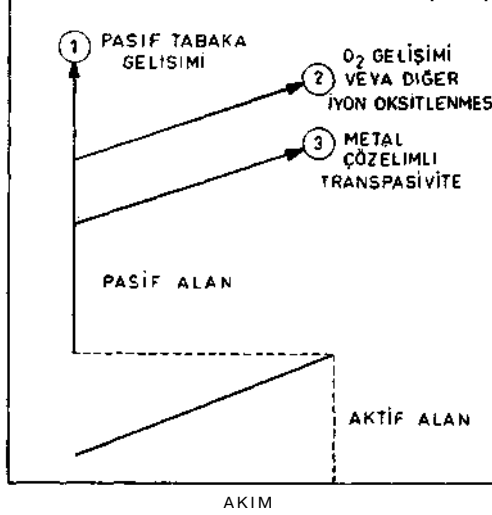
- (a) SiO₂ nin elektrik iletkenliği çok düşüktür, Direnci 10^{1*} ohm. cm.den daha yüksek olmalıdır (C.R.C., 1955-56).

- (b) Alaşımın kimyasal bileşimi Fe₃Si nin bileşimine (% 14,36 Si) yaklaşınca Fe-Si sisteminde düzenlik hali yer alır (Hansen, 1958).

Deney sonuçlarını ve yukarıda değinilen hususları esas alarak Fe-Si alaşımlarının 1N H₂SO₄, 25°C içindeki pasifleşme mekanizmasını tariflemek mümkün görünür : Alaşım elemanı olarak katodik ilâve niteliği taşıyan Si alaşım yüzeyinde anodik ve katodik alanların doğmasına ve böylece lokal korozyon hücrelerinin yerleşmesine yol açar. Lokal korozyon akımları pasifleşme için gerekli olan kritik akım yoğunluğu seviyesine ulaşır ulaşmaz aktif-pasif dönüşümü yer ahr. Alçak Si-miktarlarda pasif tabakamın çoğunlukla demir oksitten meydana geldiğini kabullenmek mümkündür. Diğer yandan Si-miktarı % 14 üstünde bulunan alaşımlarda demir oksit tabakasının yerini SiO₂ tabakasına terkettiği ve böylece pasif tutumun çoğunlukla SiO₂ tabakası tarafından kontrol edildiği görülür. Bu görüşü kritik akım yoğunluğunun % 14 Si-miktarda raslayan ani düşüşü ve potansiyel-akım yoğunluğu eğrilerinin transpasif alandaki eğimleri ile desteklemek mümkündür.

önce potansiyel-akım yoğunluğu eğrilerinin transpasif alandaki eğimlerinde Si-miktarna bağlı olarak gözlenen değişimleri yorumlayalım: Pasifleşmiş bir elektrodun potansiyeli yükseltince alaşım ve ortamın özelliğine uygun olarak bazı elektrot olaylarının öncelik kazanması mümkündür (Hoar, 1964). Pasif tabakamın yeterli elektrik iletkenliğinden yoksun olması halindeki önemli gelişme pasif tabakamın kahnlaşmasıdır. Bu durum Şekil 6 da 1 numaralı doğrultu ile belirlenir. Buna karşılık pasif tabakanın yeterli ölçüde iletken olması O₂ gelişimine yol açar. Veya çözelti içinde mevcut herhangi bir iyon elektrot-çözelti ara yüzeyinde oksitlenir. Akım yoğunluğunun devamlı yükselişi yanında elektrot pasif tutumunu korur. Bu koşullar altında metal çözeltim hızında herhangi bir artış beklenemez. Ancak mevcut ortamda çözünür bazı oksitlerin oluşumu ile metal çözeltimi yeniden başlar. Şekil: 6 daki 3 numaralı doğrultu bu gelişimi belirler.

Fe-Si alaşımlarının yüzeyinde yerleşerek pasifleşmelerine yol açan SiO₂ tabakasının önemli özelliği çok düşük olan elektrik iletkenliğidir. O halde Şekil: 6 da 1 numaralı doğrultu ile belirlenen pasif tabaka gelişiminin O₂ gelişimine oranla daha etkili olduğunu kabullenmek gerekir. Bu nedendirki, potansiyel-akım yoğunluğu eğrilerinin transpasif



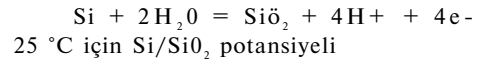
(Şekil : 6)

alandaki eğimleri potansiyel eksenine yaklaşık şekilde değişmektedir. Bu görüşü Fe-Si alaşımlarının Şekil: 5 de verilen potansiyel düşme özellikleri ile de desteklemek mümkündür. Potansiyel düşme zamanı Si-miktan ile artar. Ancak Si-miktarı % 14 ve bu değer altındaki alaşımların potansiyel düşme zamanları demirinkine oranla daha kısadır. Bunu, özellikle % 14 Si yakınında artan demir oksit ve SiO₂ çekişmesine bağlamak mümkündür. Yani elektrokimyasal tutumları farklı bu iki oksit arasında kurulabilecek lokal galvanik hücrelerin faaliyeti pasif tabakanın çözeliğini hızlandırabilir.

Aktif-pasif dönüşümü için gerekli kritik akım yoğunluğunun Si-miktan ile azalması beklenen bir sonuçtur. Çünkü SiO₂ tabakanın oluşum hızı daha çok birim elektrot yüzeyindeki Si-atomlarının sayısına bağlıdır. Bu bağıntı ile kademesiz potansiyel değişiminin etkisine değinmekte fayda vardır, ölçme sistemine verilen ön potansiyelin basamaklı olarak değiştirilmesi halinde her potansiyel artımına uyarlı belirli bir akım artımı mevcut olmalıdır. Fakat bu «sürekli durum artımı» nm yerleşebilmesi için ayarlanmış potansiyel basamağında bir süre beklemek gerekir. Kademeli potansiyel değişimi bu koşulun gerçekleşmesine imkân verir. Sürekli potansiyel değişimi halinde akım yoğunluğu sürekli durum koşuluna uyarlı olanın üstündeki değerlere itilir. Bu nedenle sürekli durum koşulunun yerleşmesine imkân verilmez. Böylece pasifleşmenin başladığı kritik akım yoğunluğu genellikle daha yüksektir. Ayrıca kritik potansiyelin deneylerde gözlenen düşük değerlerindeki de aynı nedene bağlamak mümkün görünür. Sürekli potansiyel değişim metodunun böylece açıklanmış olan özelliği kritik potansiyel ile Flade potansiyeli arasındaki mevcut farklarında bağlıca nedenidir. Yani sürekli durum akımından daha yüksek olan gerçek akım, aktif-pasif dönüşümünün daha alçak bir potansiyelde yer almasına imkân sağlar. Flade potansiyelinin ölçüldüğü koşullar altında bu tür etkiler mevcut olamaz.

Şekil: 5 de verilen potansiyel düşme eğrileri topluca değerlendirilince Fe-Si alaşımlarının Si-miktarı % 14 üstünde ve aşağısında olmak üzere iki grupta toplamak mümkün olur. Bu guruplaşmaya imkân veren neden, % 14 Si-miktarının üstünde ve aşağısında oluşan pasif tabakaların farklı özellikte olmalarıdır. Si-miktarı % 14 sınırının altında bulunan alaşımların pasifleşmesini kontrol eden faktör daha çok demir bakımından zengin bir tabaka olmalıdır. Si-miktarı % 14 sınırını aşınca pasif tabakanın bileşimi SiO₂ lehinde değişir. Böylece büyük kısmı ile SiO₂ den meydana gelen tabakaların pasif tutumu belirledikleri görülür.

önem taşıyan sorunlardan biride deneylerde gözlenen Flade potansiyeli değerlerinin izahıdır. Si/SiO₂ potansiyelini tanımlayan elektrokimyasal denge aşağıdaki reaksiyona uygun olanıdır (Pourbaix, 1966) :

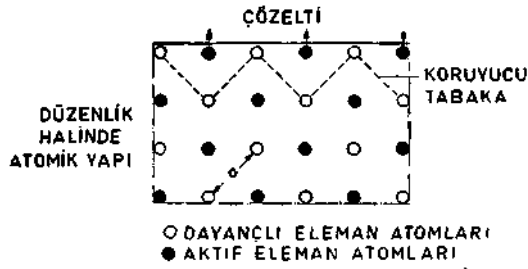


$E_{\text{Si/SiO}_2} = -0,807 - 0,591 \text{ pH}$ eşitliği ile verilirki bu, Si-miktarı % 14 üstünde bulunan alaşımların potansiyel düşme eğrilerinden alınan Flade potansiyellerine oranla fevkalade aktiftir. Mevcut farkların yararlanılabilir bilgi seviyesinde izahı mümkün görünmez. Bu nedenle Flade potansiyeli kavramı ile bu potansiyeli tanımlayan elektrokimyasal dengeyi konu alacak yeni çalışmaların gerekliliği kendiliğinden ortaya çıkar.

% 14 Si sınırının erişilmesi ile potansiyel düşme özelliğinde ilginç bir değişme göze çarpar: Potansiyel önce Flade Potansiyeli altına düşmekte fakat çok kısa bir sürenin sonunda Flade potansiyeli seviyesindeki soy değerine ulaşmaktadır. Potansiyel düşme eğrisinin bundan sonraki şekli bilinenlerinkinden farksızdır. Potansiyel düşüşün başlangıç dönemine raslayan bu görünüşü kendi kendine pasifleşme özelliğinin başlangıcı olarak niteleyebiliriz. Çünkü pasif tabakanın çözülmeye başla-

ması ile Fe ve Si elemanları arasında kurulan lokal hücrelerin ürettiği akımlar pasifleşme için gerekli kritik akım seviyesine ulaşabilirler. Böylece yeniden sağlanan pasif tutum daha uzun sürelerle kalıcı olabilir. % 14 ve % 16 Si-miktarlarında gözlenen bu özellik daha yüksek Si-miktarlarında kaybolur. Bunun nedeni, artan Si-miktan ile, kritik akımların lokal hücre akımlarının altına düşmüş olmalarıdır. Böylece Si bakımından zengin olan alaşımlar kendi kendine pasifleşme özelliğini başlangıçtan itibaren korurlar.

Fe-Si alaşımlarının pasifleşme özelliğini «alaşım kararlılık sınırı» kavramı ile izahlamak mümkün görünür (Thomashow, 1966). Alaşımın kimyasal bileşimi Fe₃-Si nin bileşimine (Si-miktarı = % 14.36) yaklaşınca Fe-Si sisteminde düzenlik hali yer alır. Düzenlik hali ve alaşım kararlılık sınırı ile tanımlanan pasifleşme mekanizmasının şematik izahı Şe-



(Şekil: 7)

kil: 7 de verilmiştir. Alaşım korozif ortamla temasa geçer geçmez aktif eleman atomlarını kaybetmek yolu ile bir süre çözünür. Bu ön korozyon, soy eleman atomlarından kurulu dayançlı divan açığa çıkarırken böylece aktif-pasif dönüşü için gerekli koşul sağlanmış olur. Bu mekanizma oksitleyici anyonların iki komşu soy atom arasından geçemeyecek derecede büyük olmaları ile geçerlilik kazanır. Aksi halde soy eleman atomlarından kurulu koruyucu tabakanın tutunması imkansızlaşır ve korozyon olayı arka sıralardaki aktif eleman atomlarının sözelimi ile devam eder.

BİBLİYOGRAFİK TANITIM

- [1] BBIAN, W.T. (1948) : Corrosion Handbook, 8. 201 (Ed. H. H. Uhle). John Wiley, New York; Chapman. London.
- [2] C-R.C. (1955 -1956) : Handbook of Chemistry and Physics, 37th ed., S. 2331. Chemical Rubber Pub. Co., Cleveland, Ohio.
- [3] HANSEN, M. (1958) : Constitution of Binary Alloys, 2nd. ed., S. 712. McOraw - Hill, New York.
- [4] HOART, T.F. (1964) : The Encyclopedia of Electrochemistry, S. 884 (Ed. CA. Hampel). Beinhold, New York.
- [5] LUCE, WA. (1954) : Chem. Engl. 1, S. 248.
- [6] POURBAIX, M. (1966) : Atlas of Electrochemical Equilibria, S. 459, Pergamon, London.
- [7] ROBINSON, P.P.A. and DJ. DuPLESSIS. (1966) : Corrosion 5. S. 117.
- [8] THOMASHOW, N.D. (1966) : Theory of Corrosion and Protection of Metals, S. 276 (translated and edited by B. Tytell, I. Geld, HJ3. Preiser). Macmillan, New York.