KORSEM'24

16th International Corrosion Symposium

6 May 2024

Dear Assoc. Prof. Dr. Serkan Öztürk;

On behalf of the KORSEM'24 Organizing Committee, I am delighted to inform you that your submission has been accepted for presentation at the 16th International Corrosion Symposium (KORSEM'24), themed "Corrosion Protection for a Sustainable Future."

Your contribution has been accepted for **poster** presentation during the symposium, scheduled to take place from May 23-25, 2024, in Karaman, Turkey.

Further details regarding the schedule and logistics will be announced in https://kmu.edu.tr/korsem24

Should you have any questions or concerns, please do not hesitate to contact us.

Warm regards,

UĞUR KÖKLÜ

Digitally signed by UĞUR KÖKLÜ
Date: 2024.05.06 10:20:58 +03'00'

Prof. Dr. Ugur Koklu

Chair, on behalf of KORSEM'24 Organizing Committee

KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ KARAMAN 2007

EFC EUROPEAN FEDERATION OF CORROSION

1987 Turkish Corrosion Association

16th International Corrosion Symposium
23-25 May 2024, Karaman / Türkiye

KORSEM'24

Certificate of Attendance

Serkan ÖZTÜRK

has attended "16th International Corrosion Symposium" held on May 23-25, 2024 Karaman/TÜRKİYE with poster titled "Synthesis of a Di-cationic Surfactant that Inhibits Metal Oxidation in Low Carbon Steel in 1.0 M HCl Media".

PROF. DR. UĞUR KÖKLÜ
CONFERENCE CHAIRMAN

UĞUR KÖKLÜ

Digitally signed by UĞUR KÖKLÜ
Date: 2024.06.03 09:43:12 +03'00'

Turkey Corrosion Association

KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
KARAMAN 2007

EFC
EUROPEAN FEDERATION OF CORROSION

Turkey Corrosion Association

KARAMANOĞLU MEHMETBEY UNIVERSITY

EUROPEAN FEDERATION OF CORROSION
EVENT NO:504

16th INTERNATIONAL CORROSION SYMPOSIUM

PROCEEDING BOOK

Edited by
Prof. Dr. Uğur KÖKLÜ
Assist. Prof. Dr. Erkin Akdoğan
Dr. Sezer Morkavuk

23-25 May 2024, Karaman / Türkiye

https://kmu.edu.tr/korsem24



Turkey Corrosion Association

EUROPEAN FEDERATION OF CORROSION

16th INTERNATIONAL CORROSION SYMPOSIUM

The 16 International Corrosion Symposium, KORSEM'24, bearing the European Federation of Corrosion (EFC) number 504, is set to be held in collaboration with the Turkish Corrosion Association and Karamanoglu Mehmetbey University.

TOPICS

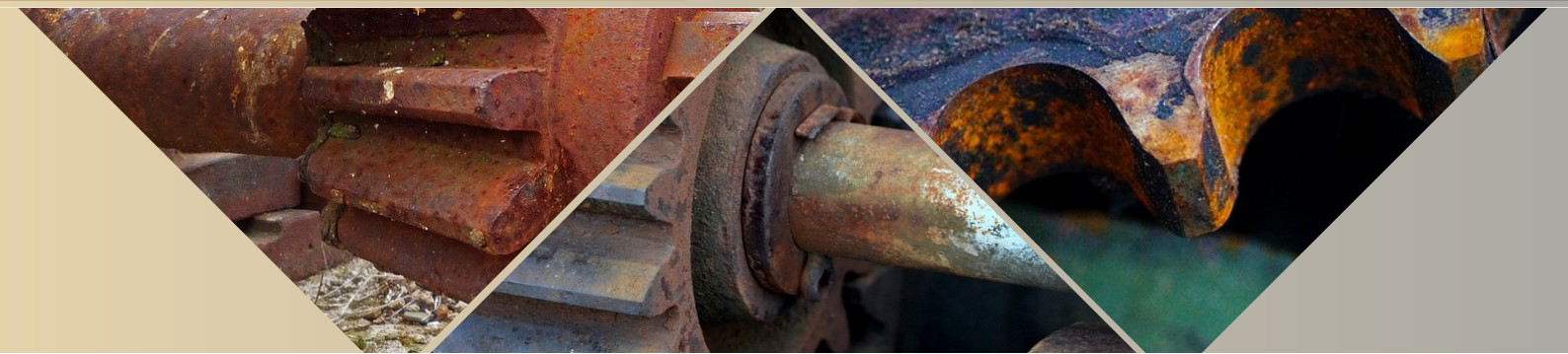
- Cathodic and Anodic Protection
- Corrosion and Energy Efficiency
- Corrosion and Innovation
- Corrosion and Material Selection
- Corrosion and Protection Methods in Archaeological and Historical Artifacts
- Corrosion and Sustainability
- Corrosion and Technological Advances
- Corrosion Control Technologies and Innovations
- Corrosion Data Analytics and Corrosion Engineering
- Corrosion Formation Mechanisms
- Corrosion Inhibitors
- Corrosion in Automotive and Aerospace Applications
- Corrosion in Fresh Water Transportation Systems
- Corrosion in Metal, Polymer and Ceramic Materials
- Corrosion in Nuclear Facilities
- Corrosion in Oil and Natural Gas Production, Transportation Systems and Storages
- Corrosion in Petrochemicals and Refineries
- Corrosion in Protective Coatings
- Corrosion of Biomaterials
- Corrosion of Composite Materials
- Corrosion of Drinking Water
- Corrosion of Hot Gases and Combustion Products
- Corrosion of Polymers
- Corrosion of Steel in Concrete
- Corrosion Prevention and Nanotacnology
- Corrosion Protection Methods and Systems
- Corrosion Test Methods and Standards
- Innovative Coating Technologies for Corrosion Protection
- Marine Corrosion
- Microbiologically Induced Corrosion
- Plating
- Reinforcement Corrosion
- Training and Awareness in Fighting Corrosion
- Training and Computer Applications of Corrosion
- Tribo-Corrosion and Mechanisms

Important Dates:
Deadline for abstract submission: January 31, 2024
Abstract acceptance notification: February 15, 2024
Deadline for full text submission: March 10, 2024
Announcement of the symposium program: April 1, 2024
Symposium dates: May 23-25, 2024

Official symposium language
Turkish and English.

Location:
Karamanoğlu Mehmetbey University, Karaman/Türkiye

Conference website
https://kmu.edu.tr/korsem24



SPONSORS



















Publisher: 16th International Corrosion Symposium Organization Committee

Published as e-book at https://kmu.edu.tr/korsem24

Publishing Year: October 2024.

All rights and responsibilities of the submissions in this book belong to their authors. This publication is free of charge and cannot be sold for money. It may not be copied or reproduced without permission. Can be used as a reference.

All papers and abstracts in this book were presented at the 16th International Corrosion Symposium held at Karamanoğlu Mehmetbey University, Engineering Faculty between 23 and 25 May 2024, after receiving the approval of the blind-peer-review.

General Information

KORSEM'24

16th International Corrosion Symposium
May 23-25, 2024
https://kmu.edu.tr/korsem24

The 16th International Corrosion Symposium, KORSEM'24, bearing the European Federation of Corrosion (EFC) number 504, is set to be held in collaboration with the Turkish Corrosion Association and under the auspices of Karamanoğlu Mehmetbey University, between May 23-25 May, 2024. This event marks the 16th installment in the biennial symposium series, which is jointly organized by a Turkish university and the Turkish Corrosion Association. KORSEM'24's primary objective is to establish a platform for the exchange and thorough discussion of the latest theoretical, experimental, and commercial advancements in the field of corrosion and corrosion control. The overarching theme of KORSEM'24 is **"Corrosion Protection for a Sustainable Future".**

It is anticipated that the sessions dedicated to general corrosion and corrosion within energy systems will promote a more comprehensive understanding of both corrosion-related challenges and the novel techniques and engineering solutions devised to mitigate corrosion. The organizing committee is dedicated to making every conceivable effort to attract globally renowned academics, research and development scientists, practical engineers, and technicians, as well as policymakers actively involved in various facets of corrosion-related matters to participate in the symposium.

In addition to the oral and poster presentations, there is also a planned exhibition to convene a diverse group of device manufacturers and users focused on the recognition, measurement, monitoring, and prevention of corrosion. Participants in the exhibition are strongly encouraged to prepare oral and/or poster presentations to showcase their products.

The conference will be conducted in a **face-to-face format**, but international attendees will have the option to **participate remotely.** Participation in the conference is **free of charge.**

Principal Contact
e-mail: korsem24@kmu.edu.tr
Web page: https://kmu.edu.tr/korsem24

Committees

HONORARY PRESIDENT

Prof. Dr. Mehmet GAVGALI
Rector of Karamanoğlu Mehmetbey University, Türkiye

CHAIRMAN OF THE SYMPOSIUM EXECUTIVE COMMITTEE

Prof. Dr. Uğur KÖKLÜ
Karamanoğlu Mehmetbey University, Türkiye

CO-CHAIRMAN OF THE SYMPOSIUM EXECUTIVE COMMITTEE

Prof. Dr. Burak DİKİCİ
Atatürk University, Türkiye

SYMPOSIUM ORGANIZING COMMITTEE

Elk.Yük.Müh Necil KURTKAYA
Chairman of the Turkish Corrosion Association, Türkiye

Prof. Dr. Hatice CAN
Karamanoğlu Mehmetbey University, Türkiye

Assist. Prof. Dr. Erkin AKDOĞAN
Karamanoğlu Mehmetbey University, Türkiye

Dr. Sezer MORKAVUK
Karamanoğlu Mehmetbey University, Türkiye

TECHNICAL COMMITTEE

Lect. Sümeyye ERDEM
Karamanoğlu Mehmetbey University, Türkiye

Anıl KORKMAZ
Karamanoğlu Mehmetbey University, Türkiye

Aliye DÖGEN
Karamanoğlu Mehmetbey University, Türkiye

Furkan ÜVET
Karamanoğlu Mehmetbey University, Türkiye

Rabia ATAY
Karamanoğlu Mehmetbey University, Türkiye

Iyanuoluwa Samuel LADEJO
Karamanoğlu Mehmetbey University, Türkiye

SCIENTIFIC COMMITTEE

Prof. Dr. Ahmet ÇAKIR
Dokuz Eylül University, Türkiye

Prof. Dr. Ali DAFALI
Mohammed Premier University, Morocco

Prof. Dr. Ali Fuat ÇAKIR,
İstanbul Technical University, Türkiye
(Member of the Corrosion Association)

Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ
Hatay Mustafa Kemal University, Türkiye

Prof. Dr. Arash FATTAH-HOSSEINI
Bu-Ali Sina University, Iran

Prof. Dr. Bilge DEMİR
Karabük University, Türkiye

Prof. Dr. Birgül YAZICI
Çukurova University, Türkiye

Prof. Dr. Bünyamin AKSAKAL
Fırat University, Türkiye

Prof. Dr. Davod SEIFZADEH
Mohaghegh Ardabili University, Iran

Prof. Dr. Esra SUNGUR
İstanbul University, Türkiye

Prof. Dr. Gözen BEREKET
Eskişehir Osmangazi University, Türkiye

Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Çukurova University, Türkiye

Prof. Dr. Güray KILINÇÇEKER
Çukurova University, Türkiye

Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ
Düzce University, Türkiye
(Member of the Corrosion Association)

Prof. Dr. Kemal NİŞANCIOĞLU
Norwegian University of Sci. and Tech., Norway

Prof. Dr. Marina CABRINI
University of Bergamo, Italy

Prof. Dr. Mehmet ERBİL
Çukurova University, Türkiye
(Member of the Corrosion Association)

Prof. Dr. Mitsuo NIINOMI
Tohoku University, Japan

Prof. Dr. Mohamed Abdel SALAM
King Abdulaziz University, Saudi Arabia

Prof. Dr. Mosab KASEEM
Sejong University, South Korea

Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN
İstanbul Teknik University, Türkiye

Prof. Dr. Nurhan CANSEVER
Yıldız Technical University, Türkiye

Prof. Dr. Pawel SLEPSKI
Gdańsk University of Technology, Poland

Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ
Bingöl University, Türkiye

Prof. Dr. Sanja MARTINEZ
Zagreb University, Croatia

Prof. Dr. Semra BİLGİÇ
Ankara University, Türkiye
(Member of the Corrosion Association)

Prof. Dr. Tunç TÜKEN
Çukurova University, Türkiye

Prof. Dr. Vida KHALILI
Ruhr University, Germany

Rsch. Assoc. Prof. Dr. Stevan DIMITRIJEVIĆ
University of Belgrade, Serbia

Assoc. Prof. Dr. Rachid IDOUHLI
Cadi Ayyad University, Morocco

Assoc. Prof. Dr. Torben Lund SKOVHUS
VIA University College, Denmark

Assist. Prof. Dr. Hakan YILMAZER
Yıldız Technical University, Türkiye

Dr. Douaae OU-YAHIA
University of Rennes, France

Dr. Fuad KHOSHNAW
De Montfort University, England

Preface

Greetings, Participants and Colleagues of Universal Corrosion Community,

It was a great pleasure for us to welcome you to the 16th International Corrosion Symposium. This symposium, which presented studies in the field of corrosion, involved many different disciplines. We would like to extend our greetings to all the participants who have shared with us their particular scientific insights and academic knowledge on the subject of corrosion.

During the symposium, a total of 56 papers were presented. Among the papers presented, 43 were abstracts and 13 were full-text papers. 50 of these papers were presented as oral presentations and 6 of them were presented as posters. Participants from abroad had the option of online participation. In this context, 5 participants took part online and 51 participants took part in a face-to-face meeting. Participants from 8 different countries presented at the symposium: Turkey (48), Morocco (2), France (1), Italy (1), Poland (1), Serbia (1), Iran (1) and Egypt (1).

Three invited speakers presented papers at the symposium. The invited speakers were Prof Dr Ali Fuat Çakır (Istanbul Technical University), Prof Dr Mustafa Ürgen (Istanbul Technical University) and Prof Dr Yves Mustafa Günaltun.

KORSEM'24 has been supported by many institutions and companies. We would like to thank the following Karamanoğlu Mehmetbey University Rectorate, Fibrobeton Building Elements Industry and Construction Inc., Kortek Corrosion Technologies Co. Ltd., Radsan Electromechanical Inc., Noksel Steel Pipe Industry Inc., Referans Kimya Lab. Dev. Co. Ltd., Duratek Protective Materials Industry and Trade Inc., PRO-TEK Consultancy Engineering Ind. And Trade Co. Ltd., 4Z Electronic Automation and Welding Systems Co. Ltd., HM Corrosion Engineering Consulting Automotive Industry and Trade Co. Ltd. for their great support to the symposium. My thanks and gratitude to all my colleagues who have been part of this organization.

I hope that KORSEM'24 provides an excellent platform for both academic colleagues and industry partners to engage in both formal and informal discussions and to develop new collaborations.

On the Behalf of Organizing Committee
Prof. Dr. Uğur KÖKLÜ
Chairman of the Symposium

Program

PROGRAM OVERVIEW

23.05.2024 Thursday	
08:00–09:00	**Registration/ Engineering Faculty**
09:00– 10:00	**Opening Speechs** Prof. Dr. Uğur KÖKLÜ (Chairman of the Symposium) Necil KURTKAYA (President of Turkish Corrosion Association) Prof. Dr. Mehmet GAVGALI (Rector of Karamanoğlu Mehmetbey Univ.)
10:00–10:30	**Invited Speaker** Prof. Dr. A. Fuat ÇAKIR *Economy of Corrosion*
10:30 – 10:45	**Coffee Break**
	OPENING SESSION / Chairman: Prof. Dr. Ali Fuat ÇAKIR
10:45-11:45	**Invited Speaker** Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN *Recent Developments on the Design of Corrosion Resistant Materials and Corrosion Research Tools*
	Invited Speaker (Online) Prof. Dr. Mustafa GÜNALTUN *Human Role in Corrosion Failures*
11:45–13:00	**Lunch Break**
13:00-13:30	Ceremony in memory of Prof. Dr. İlyas Dehri
13:30-15:00	Oral Presentations (1st Session) Session A1 and Session B1
15:00–15:20	**Coffee Break**
15:20-17:00	Oral Presentations (2nd Session) Session A2, Session B2 and Session C1 (Online)
17:15 – 19:00	Primary School Museum Gazi Culture and Arts Center
19:30 – 21:00	Dinner
24.05.2024 Friday	
09:00-10:20	Oral Presentations (3rd Session) Session A3 and Session B3
10:00-11:00	Poster Presentations (Poster Session)
10:20–10:40	**Coffee Break**
10:40-12:00	Oral Presentations (4th Session) Session A4 and Session B4
12:00–13:30	**Lunch Break**
13:00–13:30	Corrosion Association internal evaluation meeting with members/ Session A
13:30-15:00	Oral Presentations (5th Session) Session A5 and Session B5
15:00–15:20	**Coffee Break**
15:20-17:00	Oral Presentations (6th Session) Session A6, Session B6, Session C2 (Online)
17:15 – 19:00	Karaman Museum, Aktekke Mosque
19:30 – 21:00	Dinner
25.05.2024 Saturday	
10:00-13:00	Manazan Caves, Taşkale Grain Storage

PROGRAM of PRESENTATIONS

23.05.2024 Thursday	
Session A1– Chairman: Prof. Dr. Semra Bilgiç	
13:30-15:00	**Aleyna Bayatlı** Hibrit Akımsız Nikel Bor Kompozit Kaplamaların Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi
	Okay Özüpek Yenilikçi Yöntemlerle Estenet Telinin Pvc Kaplanmasi ve Korozyona Karşı Direncinin İncelenmesi
	Yelda Meyva Zeybek Hızlandırılmış Yaşlandırmanın Termoplastik Elastomerlerle Toklaştırılan Polilaktitin Fiziksel, Kimyasal ve Mekanik Özelliklerine Etkisi
	Sema Çelik Sodyum Sülfat Çözeltisindeki Yumuşak Çeliğin Korozyon Davranişlarina Varyamin Mavisinin Inhibitör Etkileri
Session B1– Chairman: Prof. Dr. Gözen Bereket	
13:30-15:00	**Alpay Gültekin** Influence of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of an AISI M50 High-Speed Steel
	Gökhan Gece A theoretical study of N-Acetyl cysteine and D-penicillamine as corrosion inhibitors for copper
	Kübra Nur Kabay Corrosion Between EN-GJS-500-14 Ductile Iron and S355JR Steel
	Ahmet Sait Doğaner The Effect of Surface Roughness and Distance on the Corrosion of Ti64-A357-T6 Galvanic Couples in 3.5% wt NaCl Solution
15:00–15:20	**Coffee Break**
Session A2– Chairman: Prof. Dr. Birgül Yazıcı	
15:20-17:00	**Tuğçe Tüccar** Corrosive Effect of Different Microorganisms on Galvanized Steel
	Simge Arkan Özdemir An Overview of Microbiologically Influenced Corrosion: Manganese Oxidizing Bacteria
	Ali Alper Saylan Effects of Atmospheric Corrosion on Steel Structures
	Fevziye Erdem Kumlama Prosesi ile Otomotiv Süspansiyon Burçlarında Kullanılan SAE 1040 Çelik Malzemesinin Korozyon Direncinin Optimize Edilmesi
Session B2– Chairman: Prof. Dr. Nurhan Cansever	
15:20-17:00	**Deniz Kaya** Çinko Metali İçermeyen Yenilikçi Organik Kaplamalar
	Deniz Kaya Korozyona Karşi Yenilikçi Çinko Yüklemeli Epoksi Astar Teknolojisi
Session C1 (Online)– Chairman: Prof. Dr. Mustafa Ürgen	
15:20-16:40	**Marina Cabrini (Italy)** Effect of microstructure and post-processing heat treatment on the corrosion behavior of aluminum alloys obtained by Laser Powder Bed Fusion

	Abdoulmajid Eslami (Iran) Enhancement of Pipeline Integrity Assessment of Buried Unpiggable Pipelines with Non-Contact Magnetic Gradient Tomography Method (MTM-G)
	Mustafa Günaltun (France) Development of CO2 corrosion in wet gas pipelines
24.05.2024 Friday	
Session A3– Chairman: Prof. Dr. Mehmet Erbil	
09:00-10:20	**Cenk Erdogan** Effects Of Different Zinc Containing Nanoparticle Doped Polymethylaniline Coatings Against Corrosion and Biofouling
	Ammar Aksoy Time- and space-resolved lattice strain mapping using in-situ X-ray diffraction for understanding hydrogen diffusion kinetics in high-strength steel
	Burçak Avcı Electrochemical Investigations on the pH-dependent Behavior of Titanium/Steel Galvanic Couple
	Kenza Djebari Investigating the Influence of Multiple Deformation Applications on the Corrosion Resistance of ZW21 Biodegradable Alloy for Orthopedic Implants
Session B3– Chairman: Prof. Dr. B. Doğru Mert	
09:00-10:20	**Handan Üstükarcı** The Corrosion Performance Under Real Sea (Mediterranean) Conditions of Polyaniline When Synthesised in Different Electrolytes
	Evren Çiçek Nanokompozit İçerikli Yüzey Kaplamaların Korozyon Davranışı
	Gökhan Gece Creatine and creatinine as copper corrosion inhibitors: A DFT study
Poster Session	
10:00-11:00	**Nabil Mohamed Hamdy (Egypt)** Pipeline Coating Integrated System (Case Study)
	Nurhan Cansever TiO2 Tüp Büyütülmüş Ti6Al4V Alaşımının Ringer's Çözeltisindeki Korozyon Davranışı
	Ahmet İnce Karboksilik Asit ve Üre Fonksiyonlu Blok Kopolimerin Sentezi ve Asidik Ortamda Korozyon İnhibitörü Olarak Kullanımının Araştırılması
	Gülşen Akgül Synthesis of a Di-cationic Surfactant that Inhibits Metal Oxidation in Low Carbon Steel in 1.0 M HCl Media
	Hatice Can Theoretical Calculations of Potential Eco-friendly Corrosion Inhibitors from Neem Leaf Extract
	Evrim Baran Aydın Inhibition Performance of Original Green Vanillin-Derived (E)-2-Methoxy-4-((Morpholinoimino)Methyl)Phenol Schiff Base For Mild Steel Corrosion In HCl Media
10:20–10:40	**Coffee Break**

Session A4– Chairman: Prof. Dr. Ahmet Çakır	
10:40-12:00	**Şennur Candan** Ortopedik Cerrahi Uygulamalar için AZ31 Mg Alaşımının Ti mikro Alaşımlandırma ile Biyobozunur Özelliğinin Geliştirilmesi
	Fevziye Erdem Yüksek Performanslı Kauçuk-Metal Yapışma Sistemleri için ERD 6222 Çeliklerinde Kumlama Prosesinin Korozyon Etkisinin İncelenmesi
	Ertuğrul Kaya AZ Serisi Magnezyum Alaşımlarının Yapay Vücut Sıvısındaki Korozyon Mekanizmalarının Araştırılması
	Ertuğrul Kaya Polimerize Risinoleik Asitin Amin Modifikasyonlarının Sentezi ve Asidik ve Bazik Ortamda Korozyon İnhibitörü Olarak Kullanımının Araştırılması
Session B4– Chairman: Prof. Dr. A. Tuncay Özyılmaz	
10:40-12:00	**Togan Tülüoglu** Investigation of Corrosive Behavior of Magnesium Oxide Nanoparticles in Solar Salt
	Hasan Yilmaz Effect of Zn-Ni Coating on Corrosion and Corrosion Fatigue Behavior of AISI 4140 steel
	İbrahim Filazi Modelling the Effects of Poly(o-Anisidine) Synthesis Parameters to Corrosion Resistance on ZnNiMo-Coated Cu Surfaces Plated from Varied Mo Salt Concentrations Baths: A Response Surface Methodology Study
12:00–13:30	**Lunch Break**
Session A5– Chairman: Prof. Dr. Esra Sungur	
13:30-15:00	**Begüm Ünveroğlu Abdioğlu** Electrochemical Deposition and Corrosion Resistance of Ni-Co Alloys on Zincated AA7075
	Simge Yıldız Asidik Bir Ortamda Korozyonun Önlenmesi İçin Doğal ve Yeşil İnhibitör Olarak Diospyros Oleifera Ekstraktının Araştırılması
	Simge Yıldız Sürdürülebilir ve Çevre Dostu Helichrysum Arenarium L. Moench Ekstraktının 1 M HCl'de Korozyon İnhibitörü Olarak Kullanılması
	Seyhan Toktur Korozyonun Önlenmesinde Güvenilir ve Çevre Dostu Taraxacum Officinale Ekstraktının Kullanımı
Session B5– Chairman: Prof. Dr. Hüsnü Gerengi	
13:30-15:00	**Silvana B Dimitrijević (Serbia)** Corrosion characteristics of Ag40Cu30Zn30 and Ag25Cu52.5Zn22.5 alloys in natural seawater of Marmara Sea
	Mehmet Topuz Investigation of structural and corrosion characteristics of Ti-matrix biocomposite scaffolds reinforced with hydroxyapatite and ZrO2 metal oxide powders
	Mehmet Topuz In-vitro corrosion response of Hydroxyapatite / Halloysite nanotube / Bismuth reinforced poly– (lactic acid) hybrid coatings on biodegradable Magnesium

	Dominika Parasinska (Poland) Application of quartz crystal microbalance and dynamic impedance spectroscopy to the study of copper corrosion inhibitors
15:00–15:20	**Coffee Break**
Session A6– Chairman: Prof. Dr. Güray Kılınççeker	
15:20-17:00	**Kader Coşkun** Maintenance of corroded silos: A case study
	Kader Coşkun Enhancing Corrosion Resistance of St37 Steel Through Centrifuged Hot-dip Galvanized Coatings
	Büşra Dağ A Comparative Study of Mercapto Group Containing Compounds on Corrosion Inhibition of Steel
	Ahmet Çakır Metalik Biyomalzemeler ve Korozyon
Session B6– Chairman: Prof. Dr. Gülfeza Kardaş	
15:20-17:00	**Goncagül Aksaray** Exploring Usage of Alternative Inhibitors: The Case of Expired Pharmaceutical on Mild Steel
	Evrim Baran Aydın Inhibitory Activity of (E)-4-((4-hydroxyphenylimino)methyl)- 2-methoxyphenol Schiff Base on The Corrosion of Mild Steel in 1 M HCl
	Emir Kibar Yumuşak Çeliğin Asit Korozyonunun Önlenmesinde Yeni Sentezlenen Schiff Bazının Etkisi
	Tuba Ünsal Salda Gölü'nden izole edilen sülfat indirgeyen bakteriler (SRB) içeren karışık bakteri kültürü varlığında alüminyum 7075 (AA7075) alaşımının mikrobiyolojik korozyon davranışının incelenmesi
	Hayrettin Karaca Korozyona Uğramış Hibrit GFRP-Çelik Donatılı Betonarme Kirişlerin Eğilme Davranışında Tasarım Etkisi
Session C2–Online Chairman: Prof. Dr. Tunç Tüken	
15:20-17:00	**Zaidi Kaoutar (Morocco)** (Oral) The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards mild steel corrosion in acid solution: Electrochemical, surface and theoretical studies
	Setti Nawal (Morocco) (Poster) An experimental and theoretical investigation of Tetra-Pz-Ortho and Tetra-Pz-Para for the protection of M-steel surfaces against acidic conditions.

Table of Contents

	Page
General Information	**I**
Committees	**II**
Preface	**IV**
Program	**V**
Table of Contents	**X**
Hızlandırılmış Yaşlandırmanın Termoplastik Elastomerlerle Toklaştırılan Polilaktitin Fiziksel, Kimyasal ve Mekanik Özelliklerine Etkisi *Yelda Meyva-Zeybek, Cevdet Kaynak*	**1**
SODYUM SÜLFAT ÇÖZELTİSİNDEKİ YUMUŞAK ÇELİĞİN KOROZYON DAVRANIŞLARINA VARYAMİN MAVİSİNİN İNHİBİTÖR ETKİLERİ ***Sema ÇELİK, Güray KILINÇÇEKER***	**19**
The Effect of Surface Roughness and Distance on the Galvanic Corrosion of Ti64-A357-T6 Couples in 3.5% wt NaCl Solution *Ahmet Sait Doğaner, Cevat Sarıoğlu*	**25**
An Overview of Microbiologically Influenced Corrosion: Manganese Oxidizing Bacteria *Simge Arkan-Ozdemir, Nurhan Cansever, Esra Ilhan-Sungur*	**41**
Investigating the Influence of Multiple Deformation Applications on the Corrosion Resistance of ZW21 Biodegradable Alloy for Orthopedic Implants *Kenza DJEBARI, Yunus TÜREN, Hayrettin AHLATCI*	**47**
Pipeline Coating Integrated System (Case Study) *Nabil Hamdy*	**63**
Effect of Zn-Ni Coating on Corrosion and Corrosion Fatigue Behavior of AISI 4140 steel *Selçuk Atasoy, Hasan Yılmaz, Recep Sadeler, İbrahim Yurdgülü, Bariş Çetin*	**80**
Corrosion characteristics of Ag40Cu30Zn30 and Ag25Cu52.5Zn22.5 alloys in natural seawater of Marmara Sea *Silvana Dimitrijević, Aleksandra Ivanović, Renata Kovačević, Stefan Đorđievski, Stevan Dimitrijević*	**92**
METALİK BİYOMALZEMELER VE KOROZYON *Ahmet Çakır*	**101**
Exploring Usage of Alternative Inhibitors: The Case of Expired Pharmaceutical on Mild Steel *Goncagül AKSARAY, Mehmet Erman MERT, Başak DOĞRU MERT, Gülfeza KARDAŞ, Birgül YAZICI*	**122**
Inhibitory Activity of (E)-4-((4-hydroxyphenylimino)methyl)- 2-methoxyphenolSchiff Base on The Corrosion of Mild Steel in 1 M HCl *Evrim BARAN AYDIN, Sevgi ATEŞ, Ahmet Çakır, Birgül YAZICI*	**139**
Yumuşak Çeliğin Asit Korozyonunun Önlenmesinde Yeni Sentezlenen Schiff Bazının Etkisi *Emir KİBAR, Selman ÇAM, Emel BAYOL*	**148**

Korozyona Uğramış Hibrit GFRP-Çelik Donatılı Betonarme Kirişlerin Eğilme Davranışında Tasarım Etkisi **163**
Hayrettin Karaca, İlker Kalkan, Handan Adıbelli

Hibrit Akımsız Nikel Bor Kompozit Kaplamaların Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi **179**
Aleyna Bayatlı, Fatih Kılıç, Mustafa Kocabaş

Yenilikçi Yöntemlerle Estenet Telinin PVC Kaplanması ve Korozyona Karşı Direncinin İncelenmesi **180**
Okay ÖZÜPEK, Sezer Can AYDINYER, Ahmet Oğuz BİLGEN, Mesut KEKÜL

Influence of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of an AISI M50 High-Speed Steel **181**
Alpay Gültekin, Furkan Özdemir, Ümmihan Taşkoparan Yılmaz, Yunus Kekeç

A Theoretical Study of N-Acetyl Cysteine and D-Penicillamine as Corrosion Inhibitors for Copper **182**
Gökhan Gece, Semra Bilgiç

Corrosion Between EN-GJS-500-14 Ductile Iron and S355JR Steel **183**
Kübra Nur KABAY, Furkan ÖZDEMİR

Corrosive Effect of Different Microorganisms on Galvanized Steel **184**
Tuğçe TÜCCAR, Esra SUNGUR, Nurhan CANSEVER

Effects of Atmospheric Corrosion on Steel Structures **185**
Ali Alper Saylan, Mutlu Seçer

Kumlama Prosesi ile Otomotiv Süspansiyon Burçlarında Kullanılan SAE 1040 Çelik Malzemesinin Korozyon Direncinin Optimize Edilmesi **186**
Fevziye Erdem, Ali Yazgan, Burak Dikici

Çinko Metali İçermeyen Yenilikçi Organik Kaplamalar **187**
Deniz Kaya

Korozyona Karşı Yenilikçi Çinko Yüklemeli Epoksi Astar Teknolojisi **188**
Deniz Kaya

Effect of Microstructure and Post-Processing Heat Treatment on the Corrosion Behavior of Aluminum Alloys Obtained by Laser Powder Bed Fusion **190**
Marina Cabrini, Sergio Lorenzi, Tommaso Persico, Lorenzo Nani, Tommaso Pastore

Enhancement of Pipeline Integrity Assessment of Buried Unpiggable Pipelines with Non-Contact Magnetic Gradient Tomography Method (MTM-G) **191**
Chukwuma Onuoha, Divine Nnamdi, Abdoulmajid Eslami, Igor Kolesnikov,M. Izuwan Ilmi

Development of CO2 Corrosion in Wet Gas Pipelines **192**
Yves Mustafa Günaltun

Effects of Different Zinc Containing Nanoparticle Doped Polymethylaniline Coatings Against Corrosion and Biofouling **193**
Gul OZYILMAZ, Osman OZKAN, Cenk ERDOGAN, Ali Tuncay OZYILMAZ

Time- and Space-Resolved Lattice Strain Mapping Using in-situ X-ray Diffraction for Understanding Hydrogen Diffusion Kinetics in High-Strength Steel **194**
Ammar Aksoy, Cem Örnek, Bilgehan M Şeşen, Beste Payam, Çağatay Yelkarası, Ulrich Lienert, Malte Blankenburg, Zoltan Hegedüs, Steve Ooi

Electrochemical Investigations on the pH-dependent Behavior of Titanium/Steel Galvanic Couple *Burçak Avcı, Mustafa Ürgen*	**196**
The Corrosion Performance Under Real Sea (Mediterranean) Conditions of Polyaniline When Synthesised in Different Electrolytes *Handan ÜSTÜKARCI, Gül ÖZYILMAZ, A.Tuncay ÖZYILMAZ*	**197**
Nanokompozit İçerikli Yüzey Kaplamaların Korozyon Davranışı *Evren ÇİÇEK, Osman ARSLAN, Yüksel ABALI*	**198**
Creatine and creatinine as copper corrosion inhibitors: A DFT study *Gökhan Gece, Semra Bilgiç*	**200**
TiO2 Tüp Büyütülmüş Ti6Al4V Alaşımının Ringer's Çözeltisindeki Korozyon Davranışı *İrem Cemre Türü, Nurhan Cansever*	**201**
Karboksilik Asit Ve Üre Fonksiyonlu Blok Kopolimerin Sentezi Ve Asidik Ortamda Korozyon İnhibitörü Olarak Kullanımının Araştırılması *Ahmet İnce, Ertuğrul Kaya, İlayda Koramaz, Bünyamin Karagöz*	**202**
Synthesis of a Di-cationic Surfactant that Inhibits Metal Oxidation in Low Carbon Steel in 1.0 M HCl Media *Gülşen AKGÜL, Serkan ÖZTÜRK*	**203**
Theoretical Calculations of Potential Eco-friendly Corrosion Inhibitors from Neem Leaf Extract *Hatice Can*	**204**
Inhibition Performance of Original Green Vanillin-Derived (E)-2-Methoxy-4-((Morpholinoimino)Methyl)Phenol Schiff Base For Mild Steel Corrosion In HCl Media *Sevgi ATEŞ, Evrim BARAN AYDIN, Ahmet ÇAKIR, Birgül YAZICI*	**205**
Ortopedik Cerrahi Uygulamalar için AZ31 Mg Alaşımının Ti mikro Alaşımlandırma ile Biyobozunur Özelliğinin Geliştirilmesi *Şennur Candan, Yunus Türen, Ercan Candan*	**206**
Yüksek Performanslı Kauçuk-Metal Yapışma Sistemleri için ERD 6222 Çeliklerinde Kumlama Prosesinin Korozyon Etkisinin İncelenmesi *Fevziye Erdem, Ali Yazgan, Mehmet Topuz, Murat Arslanoğlu, Burak Dikici*	**207**
AZ Serisi Magnezyum Alaşımlarının Yapay Vücut Sıvısındaki Korozyon Mekanizmalarının Araştırılması *Ertuğrul Kaya, Hüsnü Gerengi*	**208**
Polimerize Risinoleik Asitin Amin Modifikasyonlarının Sentezi Ve Asidik Ve Bazik Ortamda Korozyon İnhibitörü Olarak Kullanımının Araştırılması *Ertuğrul Kaya, Ahmet İnce*	**209**
Investigation of Corrosive Behavior of Magnesium Oxide Nanoparticles in Solar Salt *Togan Tülüoglu, Göksel Hızlı, Selim Ertürk, Mustafa Ürgen, M.Kürşat Kazmanlı*	**210**

Modelling the Effects of Poly(o-Anisidine) Synthesis Parameters to Corrosion Resistance on ZnNiMo-Coated Cu Surfaces Plated from Varied Mo Salt oncentrations Baths: A Response Surface Methodology Study **212**
Ibrahim FILAZI, A. Tuncay OZYILMAZ, Gul OZYILMAZ, Cagla SURMELIOGLU

Electrochemical Deposition and Corrosion Resistance of Ni-Co Alloys on Zincated AA7075 **213**
Begüm ÜNVEROĞLU ABDİOĞLU, Alperen ÇETİN, Mustafa Görkem GARİP

Asidik Bir Ortamda Korozyonun Önlenmesi İçin Doğal ve Yeşil İnhibitör Olarak Diospyros OleiferaEkstraktının Araştırılması **214**
Öztürk, E.N., Şahin, O., Yıldız, S., Dilek, M. and Büyüksağiş, A.

Sürdürülebilir ve Çevre Dostu Helichrysum Arenarium L. Moench Ekstraktının 1 M HCl'de Korozyon İnhibitörü Olarak Kullanılması **215**
Kurt, R.S., Dilek, M. and Büyüksağiş, A

Korozyonun Önlenmesinde Güvenilir ve Çevre Dostu Taraxacum Officinale Ekstraktının Kullanımı **216**
Toktur, S., Durğan, B., Yıldız, S., Dilek, M. and Büyüksağiş, A.

Investigation of Structural and Corrosion Characteristics of Ti-Matrix Biocomposite Scaffolds Reinforced with Hydroxyapatite and ZrO2 Metal Oxide Powders **217**
Mehmet Topuz, Burak Dikici, Mehmet Gavgalı

In-Vitro Corrosion Response of Hydroxyapatite / Halloysite Nanotube / Bismuth Reinforced Poly– (lactic acid) Hybrid Coatings on Biodegradable Magnesium **218**
Mehmet Topuz

Application of Quartz Crystal Microbalance and Dynamic Impedance Spectroscopy to the Study of Copper Corrosion Inhibitors **219**
Dominika Parasinska, Hubert Kwiatkowski, Pawel Slepski

Maintenance of Corroded Silos: A Case Study **220**
Hüsnü Gerengi, Muhammed Maraşlı, Kader Coşkun, Volkan Özdal, İlyas Uygur, *Mecit Aksu*

Enhancing Corrosion Resistance of St37 Steel Through Centrifuged Hot-dip Galvanized Coatings **221**
Hüsnü Gerengi, Muhammed Maraşlı, Doğu Ramzanoğlu, Kader Coşkun, Gozen Bereket

A Comparative Study of Mercapto Group Containing Compounds on Corrosion Inhibition of Steel **222**
Büşra Dağ, Gökmen Sığırcık, Tunç Tüken, Güray Kılınççeker, Mehmet Erbil

Salda Gölü'nden izole edilen sülfat indirgeyen bakteriler (SRB) varlığında alüminyum 7075 (AA7075) alaşımının mikrobiyolojik korozyon davranışının incelenmesi **223**
Tuba Ünsal, Seben Yücel, Nuray Çağlar, Abdullah Aksu, Ömer Suat Taşkın, Mehmet Emre Çetintaşoğlu, İbrahim Raşit Bilgin, Demet Ongan Rabba

The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards mild steel corrosion in acid solution: Electrochemical, surface and theoretical studies **224**
K.Zaidi, C.Boughou, W.Daoudi, O.Dagdag, A.Aouinti, B.Dikici, B. Bouamali, R.Touzani, B.Hammouti

An Experimental and Theoretical Investigation of Tetra-Pz-Ortho and Tetra-Pz-Para for the Protection of M-Steel Surfaces Against Acidic Conditions **225**
N. Setti, A. Barrahi, M. Maatallah, Y. Kaddouri, K. Zaidi, T. Ben Hadda, H. Outada, R. Touzani, B. Dikici, A. Zarrouk, A. Dafali

FULL TEXT PROCEEDINGS

Hızlandırılmış Yaşlandırmanın Termoplastik Elastomerlerle Toklaştırılan Polilaktitin Fiziksel, Kimyasal ve Mekanik Özelliklerine Etkisi

Yelda Meyva-Zeybek[*1], Cevdet Kaynak[2,3]

[1]Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Karaman/Türkiye
[2]Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara/Türkiye
[3]Polimer Bilim ve Teknolojisi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara/Türkiye
[*]Sorumlu Yazar: yeldameyva@kmu.edu.tr

Özet

Polilaktit (PLA) biyouyumlu ve biyobozunur bir polimer olmasının yanı sıra görece yüksek mukavemet ve modül değerleriyle otomotiv parçaları gibi mühendislik uygulamalarında da tercih edilmektedir. Dış mekan kullanımında maruz kalınan ultraviyole ışınları, nem, sıcaklık gibi etkenler polimerlerde de bozunmaya diğer bir deyişle korozyona neden olmaktadır. Bu çalışmada, kırılgan PLA optimum miktarlarda termoplastik poliüretan (TPU) ve polyester (TPE) elastomerlerle toklaştırılarak ISO 4892-3 standardında belirtildiği gibi çeşitli periyotlarda UV radyasyonu ve nem döngüsüne maruz bırakılmış ve bu hızlandırılmış atmosferik yaşlandırmanın saf PLA, PLA/TPU ve PLA/TPE blendleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, saf PLA ve termoplastik blendlerinin hızlandırılmış atmosferik yaşlandırma sonrası (100, 200, 300 saat) kristallenme, renk, kimyasal yapı ve molekül ağırlığında meydana gelen değişimler sırasıyla diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), dijital kamera, FTIR ve SLS spektrometreleri ile incelenmiştir. Bunlara ek olarak, mekanik özelliklerindeki ve kırılma yüzeyinin morfolojisindeki değişimler sırasıyla 3-nokta eğme, Kıc ve Gıc kırılma tokluğu testleri ve SEM ile belirlenmiştir. Saf PLA ve blendlerinin yaşlandırma sonrası kristallenme miktarları artmış ve renk değişimleri gözlenmiştir. PLA matrisinin molekül ağırlığı zincir kırılmalarının etkisiyle önemli derecede azalmış ve bu nedenle hem PLA hem de blendlerinin eğilme mukavemeti ve kırılma tokluğu değerleri düşüş göstermiştir. Sonuç olarak, TPU ve TPE elastomerlerinin korozyon etkilerini azalttığı saptanarak PLA blendlerinin dış mekan kullanımına saf PLA'dan daha uygun oldukları bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Polilaktit, Termoplastik Poliüretan Elastomer, Polyester Elastomer, Hızlandırılmış Yaşlandırma

Abstract

In addition to being a biocompatible and biodegradable polymer, polylactide (PLA) is also preferred in engineering applications such as automotive parts with its relatively high strength and modulus values. Exposure of polymers to factors such as ultraviolet radiation, humidity, and temperature in outdoor use cause degradation, in other words corrosion. In this study, brittle PLA was toughened with optimum amounts of thermoplastic polyurethane (TPU) and polyester (TPE) elastomers and exposed to UV radiation and moisture cycles for various periods as specified in the ISO 4892-3 standard, and the effect of accelerated weathering on neat PLA, PLA/TPU and PLA/TPE blends was investigated. For this purpose, changes in crystallization, colour, chemical structure and molecular weight of neat PLA and thermoplastic blends after accelerated weathering (100, 200, 300 hours) were examined by differential scanning calorimetry (DSC), digital camera, FTIR and SLS spectrometers, respectively. In addition, changes in mechanical properties and morphology of the fracture surface were determined by 3-point bending, Kıc and Gıc fracture toughness tests and SEM, respectively. After weathering, the crystallinity amounts of neat PLA and its blends increased, and colour changes were observed. The molecular weight of the PLA matrix decreased significantly due to the effect of chain scissions, and therefore the flexural strength and fracture toughness values of both PLA and its blends reduced. As a result, it was concluded that TPU and TPE elastomers decreased the corrosion effects and PLA blends were found to be more suitable for outdoor use than neat PLA.

Keywords: Polylactide, Thermoplastic Polyurethane Elastomer, Polyester Elastomer, Accelerated Weathering

1. Giriş

Düşük ve orta moleküler ağırlıklığına sahip Polilaktit (PLA), etkin biyouyumluluk ve biyobozunurluk özellikleri ile halihazırda biyomedikal sektörlerde biyopolimerik malzemeler olarak kabul edilmektedir. Bunun yanı sıra, PLA, birçok geleneksel termoplastiğin mekanik performansıyla karşılaştırıldığında yüksek molekül ağırlıklı türleri yeterli mukavemet ve modül değerlerine sahiptir. Böylece, PLA otomotiv bileşenleri ve elektrikli ekipman gövde parçaları gibi yapısal mühendislik uygulamalarında da kullanılmaktadır. Ancak, PLA'nın doğasında bulunan kırılganlık özelliği sorun olabilmektedir.

PLA'nın bu kırılganlık sorununun üstesinden gelmek için plastikleştirme ve kopolimerizasyon teknikleri dışında en yaygın olarak tercih edilen yöntem "kauçuk toklaştırılması" yaklaşımıdır. Bu yaklaşımda PLA, çeşitli izopren bazlı doğal ve sentetik kauçuklar [1], bütadien bazlı kauçuklar [1-6], etilen bazlı kopolimerler [7-17] ve diğer elastomerik malzemeler [18-21] ile harmanlanmıştır. Bu çalışmalara göre, polimerlerin kauçuksu yapılarından dolayı toklukta artış sağlanabilir, ancak mukavemet ve modül değerlerinden ödün verilmesi kaçınılmazdır.

Bu nedenle, PLA'nın mukavemet ve modül gibi önemli mekanik özelliklerinden ödün vermemek için çeşitli termoplastik elastomerlerle harmanlanmasıyla kauçuk toklaştırma çalışmaları da yapılmıştır. Bu çalışmaların çoğunda, termoplastik poliüretan (TPU) elastomerler [22-25] veya termoplastik polyester elastomerler (TPE) [25,26] kullanılarak harmanlama sağlanmıştır. Bu çalışmalara göre, termoplastik elastomerlerin yapısındaki "sert segmentlerin" güçlendirici etkileri, "yumuşak segmentlerin" toklaştırma etkileriyle birlikte çalıştığından bu termoplastik elastomerle toklaştırılmış PLA karışımlarının mukavemetinden hiçbir ödün verilmeyecektir. Yani, PLA'nın TPU veya TPE ile harmanlanmasıyla optimum tokluk ve mukavemet kombinasyonu elde edilebilir. Ticari olarak temin edilebilen ve mali açıdan uygun olan bu termoplastik elastomerlerin (TPU ve TPE) polimer endüstrisinde çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır.

Öte yandan dış mekan mühendislik uygulamalarında optimum düzeyde tokluk ve mukavemetin elde edilmesi yeterli olmayacaktır. Çünkü, özellikle dış ortamdaki güneş ışınlarından kaynaklanan ultraviyole (UV) radyasyonu ve çeşitli nem formları nedeniyle tokluk ve mukavemet değerlerinde meydana gelen azalmaların düzeyinin belirlenmesi önem arz etmektedir.

Literatürde, belirli PLA blendlerinin ve kompozitlerinin [27-33] doğal yaşlandırma veya hızlandırılmış yaşlandırma testleri sonrasında tokluk ve mukavemetindeki azalmaları belirleyen sınırlı sayıda çalışma olmasına rağmen, termoplastik elastomerle toklaştırılmış PLA blendleri için herhangi bir çalışma henüz rapor edilmemiştir.

Bu nedenle literatürde ilk olan bu çalışmada, TPU veya TPE tipi termoplastik elastomerlerle harmanlanmış PLA'nın hızlandırılmış atmosferik yaşlandırmaya maruz kaldıktan sonra özellikle kırılma tokluğu ve eğilme mukavemetinde meydana gelen kayıpların düzeyinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Materyal ve Test Numunesi Hazırlama

Bu çalışmada kullanılan PLA, enjeksiyon kalıplama sınıfı ve poli(L-laktik asit) tipi ticari malzemedir (NaturePlast, PLI 003, D-content %4, Ifs/Fransa). Bu PLA'nın termoplastik elastomer toklaştırılması, iki farklı ticari termoplastik elastomer ile harmanlanarak elde edildi. Bunlardan ilki "poliüretan" tipi (TPU) (Interplast, Epaflex EL 392 A 25, İstanbul/Türkiye); ikincisi ise "polyester" tipi (TPE) (DuPont, Hytrel RS 40F3 NC010, Wilmington/DE) idi. Çeşitli miktarlarda TPU ve TPE kullanımının etkilerini araştıran önceki çalışmamızda [25], her bir termoplastik elastomerin 10 phr kullanımının, mukavemetten ödün vermeden en yüksek seviyede tokluğu sağladığı bulunmuştur. Bu nedenle, bu çalışmada, saf PLA numuneleri ve 10 phr TPU veya 10 phr TPE'ye sahip iki farklı PLA karışımı için hızlandırılmış yaşlandırma testleri uygulanmıştır.

PLA, TPU ve TPE'nin kurutulması prosedürünün ardından, eriterek karıştırma işlemi, laboratuvar ölçekli 10 mm çapında L/D oranı 20 olan çift vidalı ekstrüderde (Rondol Microlab 400, Nancy/Fransa), 117–185–195–190–165°C sıcaklık profili ve 75 rpm vida hızı ile gerçekleştirildi. Test ve analiz için numuneler, laboratuvar ölçekli enjeksiyon kalıplama cihazında (DSM Xplore Micro, Arendstraat/Hollanda) 180 ve 35°C barel ve kalıp sıcaklıklarında belirli bir basınç-zaman profili altında şekillendirildi.

Hızlandırılmış Atmosferik Yaşlandırma Test Sistemi ile Bozunma

Katkısız PLA ve 10 phr TPU ve TPE katkılı blendlerindeki ortam etkisiyle bozunma derecesini incelemek için, Q-LAB Inc.'in (Westlake/OH) QUV/se modeli hızlandırılmış yaşlandırma sistemi kullanıldı. Yaşlandırma koşulları, SAE J2020 ve ASTM G154-05 standartlarıyla da uyumlu olan ISO 4892-3 standartlarında açıklanan Cycle-C'ye göre uygulandı. 70°C'de 8 saat süreyle UV radyasyonu döngüleri, 310 nm'de 0,49 Wm^{-2} ışınımına sahip UVB-313 floresan lambalarla gerçekleştirildi. Her bir UV radyasyonu döngüsünden sonra 4 saat süreyle 50°C'de nem (yoğunlaşma) döngüleri uygulandı. Sistemin test panellerine sabitlenen tüm numuneler, 100, 200 ve 300 saat olarak belirlenen süreler boyunca bahsedilen UV radyasyonu ve nem döngülerine maruz bırakıldı. Bu nedenle, tablo ve şekillerde numuneleri birbirinden ayırt etmek amacıyla (PLA, PLA/TPU, PLA/TPE) isimlerinin sonuna 0, 100, 200 veya 300 saat eklenmiştir. "0 saat" hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz kalmamış numuneler için kullanılmıştır.

Kristallenme, Renk ve Yapıdaki Değişimlerin İncelenmesi

100, 200 ve 300 saatlik sürelerde hızlandırılmış atmosferik yaşlandırmaya maruz kalma sonrasında PLA matrisinin kristallenme miktarındaki değişimler diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) (SII X-DSC 700 EXSTAR) analizi ile 25 ila 220°C arasında 10 °C/dk tarama hızıyla incelendi. Numunelerin renk değişimleri dijital fotoğraf görüntüleri incelenerek gözlemlendi.

PLA matrisindeki özellikle molekül ağırlığındaki azalma açısından bozunma, Malvern CGS-3 sistemi aracılığıyla statik ışık saçılımı (SLS) spektrometresi ile incelenmiştir. Ayrıca, PLA matrislerinin kimyasal bağlarındaki değişimler Azaltılmış Toplam Yansıma-Fourier Dönüşüm Kızılötesi (ATR-FTIR) spektrometresi (Bruker ALPHA) aracılığıyla değerlendirildi. 550–4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında 4 cm^{-1} çözünürlükle minimum 32 taramanın sinyal ortalaması alındı.

Mekanik Özelliklerdeki Bozunmanın İncelenmesi ve Kırılma Yüzeyi Morfolojisi

Katkısız PLA, 10 phr TPU ve TPE blendlerinin uygulanan hızlandırılmış atmosferik yaşlandırmaya bağlı olarak mekanik özelliklerindeki (özellikle mukavemet ve tokluk) bozunma seviyeleri, üç-nokta eğme testleri (ISO 178 standardı) ve K_{IC} ve G_{IC} kırılma tokluğu testleri (ISO 13586 standardı) ile tespit edilmiştir. Bu testler, Instron 5565A üniversal test sistemi (5 kN) ile gerçekleştirildi. Eğme testleri sırasında kullanılan kafa hızı 1 mm/dk, kırılma tokluğu testleri sırasında ise 10 mm/dk'dır. Kırılma tokluğu testlerinde kullanılan numune tipi tek kenarlı çentikli eğme numuneleridir. Çentik ve ön çatlakların açılması için Ceast Notchvis sistemi kullanıldı. Her bir yaşlandırma periyodu ve numune kombinasyonu için bu testler beş kere tekrarlanmış ve mekanik özellikler, standart sapmalar ile birlikte ortalama değerler olarak belirlenmiştir.

Kırılma yüzeyi morfolojisindeki değişiklikler FEI Nova Nano 430 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gözlemlenmiştir. Numune yüzeyleri altınla kaplanmış ve tarama sırasında kullanılan parametreler; ikincil elektron detektörü, 10 keV voltaj, 3,5 mm nokta boyutu ve x4000 büyütmedir.

3. Bulgular ve Tartışma

Aşağıdaki bölümlerde, katkısız PLA, 10 phr TPU ve TPE blendlerinin davranışında uygulanan hızlandırılmış atmosferik yaşlandırmaya bağlı olarak meydana gelen bozunmalar, kristallenme miktarı, renk, kimyasal yapı, ve mekanik özellikler açısından değerlendirilmiştir.

Kristallenmede Meydana Gelen Değişim

Katkısız PLA'nın kristallenme hızının oldukça yavaş olduğu bilinmektedir; dolayısıyla herhangi bir termal işlem kristallenme miktarını etkileyebilir. Bu nedenle, her yaşlandırma süresinden sonra, hızlandırılmış atmosferik yaşlandırma testleri sırasında özellikle UV radyasyonu döngülerinin numunelerin kristallenmesi üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla, her numunenin ilk ısıtma DSC profili değerlendirildi. Şekil 1'de numunelerin termogramları yalnızca yaşlandırmaya maruz kalmadan öncesi (0 saat) ve sonrası (300 saat) için gösterilmiş; hızlandırılmış atnosferik yaşlandırmaya maruz kalma sürelerine (0, 100, 200 ve 300 saat) ait tüm veriler Tablo 1'de verilmiştir. Tabloda verilen kristallenme miktarı (X_c) aşağıdaki ilişki kullanılarak belirlenmiştir:

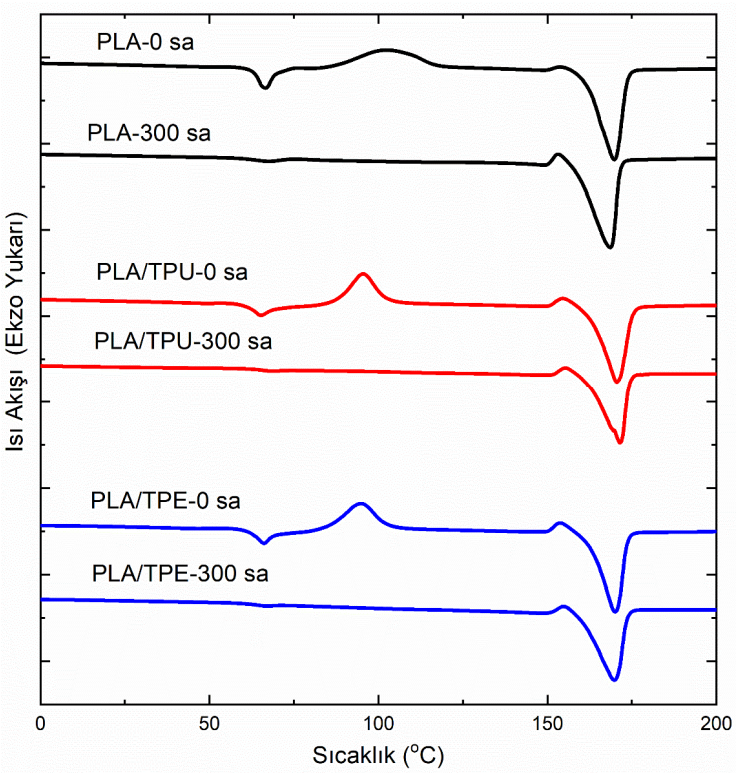
$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{w_{PLA} \Delta H_m^{\,o}} \times 100 \qquad (1)$$

Bu denklemde, w_{PLA}, PLA matrisinin miktarı ağırlık fraksiyonunu ve ΔH_m ise %100 kristal yapıya sahip PLA için erime entalpisini gösterir; bu değer, literatürde [34] 93 J/g olarak kabul edilmiştir.

Şekil 1 ve Tablo 1, yaşlandırmaya maruz kalmadan önce (0 saat) PLA'nın termoplastik elastomerlerle harmanlandığında T_c değerlerinin 7-8°C azaldığını göstermektedir. Bu, esas olarak küçük boyutlu TPU ve TPE bölgelerinin çekirdekleştirici ajan görevi nedeniyle, blendlerin soğuk kristalizasyonunun daha düşük sıcaklıklarda başladığı anlamına gelir. Bu nedenle, yaşlandırma öncesinde PLA'nın harmanlanmasının soğuk kristallenme miktarını %14'ten %22 civarına çıkardığı görülmektedir.

Yaşlandırma sırasında, Şekil 1 ve Tablo 1'de yaşlandırma sürelerinin, T_g, T_c, T_m (camsı geçiş, soğuk kristallenme, erime) sıcaklıkları üzerinde neredeyse hiçbir etkisinin olmadığı; öte yandan

numunelerin entalpileri (ΔH_m ve ΔH_c) ve buna bağlı olarak kristallenme miktarları (X_c) üzerinde önemli etkilerinin olduğu gözlenmiştir. Örneğin, 100 saatlik yaşlandırma süresinden hemen sonra, saf PLA'nın kristallenme miktarı %14'ten %52'ye yükselirken, PLA/TPU ve PLA/TPE blendleri için sırasıyla %22'den yaklaşık olarak %60'a ve %44'e yükselmiştir. Yaşlandırma süresinin artması bu kristallenme miktarlarının giderek azalmasına neden olmuştur; ancak 300 saat boyunca yaşlandırmaya maruz kalan numunelerin kristallenmelerinin, yaşlandırılmamış (0 saat) numunelere göre çok daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 1. Katkısız PLA, PLA/TPU ve PLA/TPE blendlerinin hızlandırılmış atmosferik yaşlandırmaya maruz kalmadan önce (0 saat) ve sonra (300 saat) ilk ısıtma DSC termogramları.

Çünkü, test numunelerinin enjeksiyonla kalıplanması sırasında soğumanın çok hızlı olması PLA zincirlerinin kristallenmesini önleyerek çoğunlukla amorf yapıya neden olur. Öte yandan, hızlandırılmış atmosferik yaşlandırma testleri sırasında, her bir UV radyasyonu döngüsünün sıcaklık seviyesi ve süresi 70°C ve 8 saatti. Daha sonra, PLA makromoleküler zincirleri, kristallenme için gerekli zincirlerin yeterli konformasyonel hareketliliği nedeniyle daha fazla kristallenme fırsatına (enerji ve zaman) sahiptir.

Renkte Meydana Gelen Değişim

Polimerik malzemelerden yapılan parçaların dış mekan uygulamalarında renk değişimi önemli bir sorun olabilir. Bu nedenle, bu çalışmada olası renk değişimlerini değerlendirmek amacıyla numunelerin yaşlandırma test süreleri sonrasında dijital kamera ile görüntüleri alınmıştır. Bu görüntülerin karşılaştırıldığı Şekil 2'de, yaşlandırılmamış PLA (0 saat) numunesinin oldukça şeffaf yani neredeyse renksiz olduğu görülmektedir. Çünkü, yukarıda kristallenme bölümünde tartışıldığı

gibi numunelerin enjeksiyonla kalıplanması sırasında hızlı soğuma gerçekleştiğinden çoğunlukla amorf yapıya yol açmaktadır.

Tablo 1. DSC ilk ısıtma profili sırasında belirlenen her yaşlandırma periyodundan sonra katkısız PLA, PLA/TPU ve PLA/TPE blendlerinin geçiş sıcaklıkları (T_g, T_c, T_m), entalpileri (ΔH_m, ΔH_c) ve kristallenme yüzdesi (X_C)

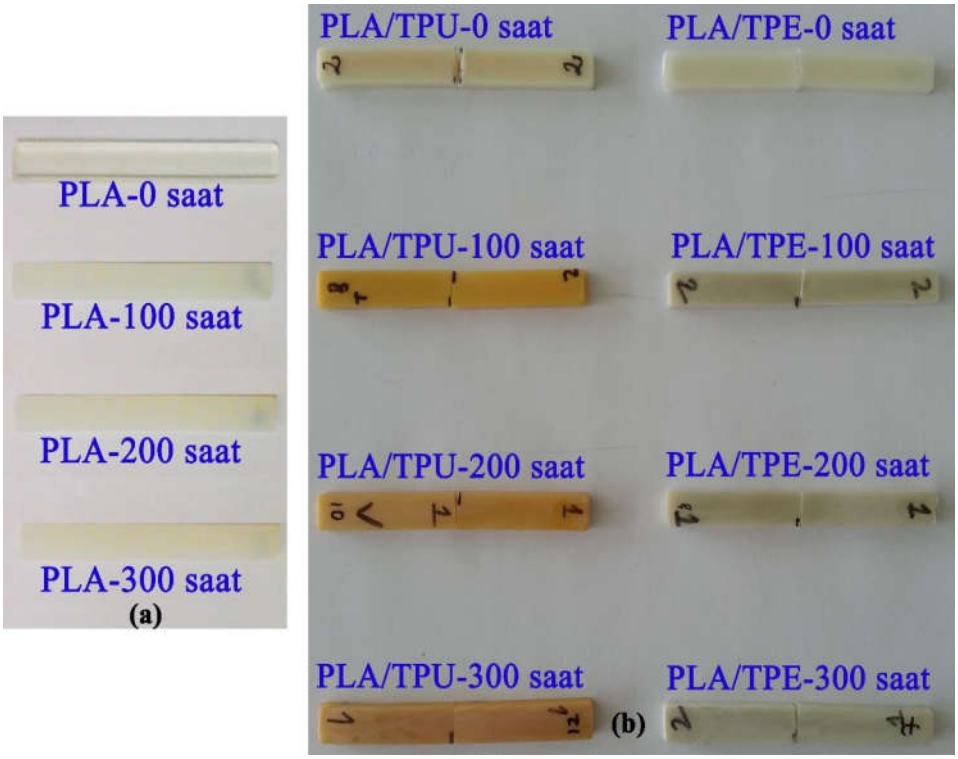
Specimens	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_C (%)
PLA-0 saat	64.0	102.2	169.5	38.2	25.2	13.9
PLA-100 saat	64.3	--	169.1	48.5	--	52.2
PLA-200 saat	64.2	--	168.8	44.3	--	47.6
PLA-300 saat	63.8	--	168.5	43.0	--	46.2
PLA/TPU-0 saat	63.7	94.7	169.9	37.4	18.9	22.1
PLA/TPU-100 saat	66.4	--	169.9	50.1	--	59.8
PLA/TPU-200 saat	63.1	--	169.5	36.9	--	44.1
PLA/TPU-300 saat	64.9	--	169.6	31.3	--	37.4
PLA/TPE-0 saat	63.2	94.9	170.3	35.6	17.5	21.6
PLA/TPE-100 saat	66.1	--	170.2	40.6	--	43.7
PLA/TPE-200 saat	67.3	--	171.2	34.9	--	37.5
PLA/TPE-300 saat	67.1	--	169.8	33.2	--	35.7

Tamamen amorf olan saf malzemelerin, ışığın geçişine hiçbir engel olmayacağından renksiz yani çok şeffaf görünecekleri bilinmektedir. Öte yandan, belirli miktarda kristallenme varsa, ışık amorf ve kristal bölgeler arasındaki ara yüzeylerde dağılacak, emilecek veya yansıtılacaktır. Daha sonra yansıyan ışığın dalga boyuna bağlı olarak belli bir renge sahip opak hale gelirler.

Bu nedenle, 100 saatlik yaşlandırmadan hemen sonra, Şekil 2, daha yüksek soğuk kristallenmeyle sonuçlanan zincirlerin konformasyonel hareketliliğinin artan seviyesinden dolayı PLA numunesinin opak ve beyaz göründüğünü göstermektedir. Yaşlandırma süresinin 200 saate ve daha sonra 300 saate çıkarılması, beyaz renkte hafif gri bir ton oluşmasına neden olmuştur.

Şekil 2, yaşlanmamış PLA/TPU numunelerinin çok hafif sarı tonlu gri-beyaz (kirli beyaz) göründüğünü göstermektedir. 100 saatlik yaşlandırma sonrası rengi tamamen sarımsı kahverengiye

dönmüş, sürenin 200 ve 300 saate çıkarılmasıyla daha koyu sarımsı kahverengi elde edilmiştir. Yaşlandırma öncesinde PLA/TPE numunesi hafif gri-beyaz görünüyorken her yaşlandırma periyodundan sonra beyazlığı azalırken griliği artmıştır.



Şekil 2. (a) Saf PLA ve (b) PLA/TPU ve PLA/TPE blendlerinin renklerinde her yaşlandırma periyodundan sonra gözlemlenen değişim

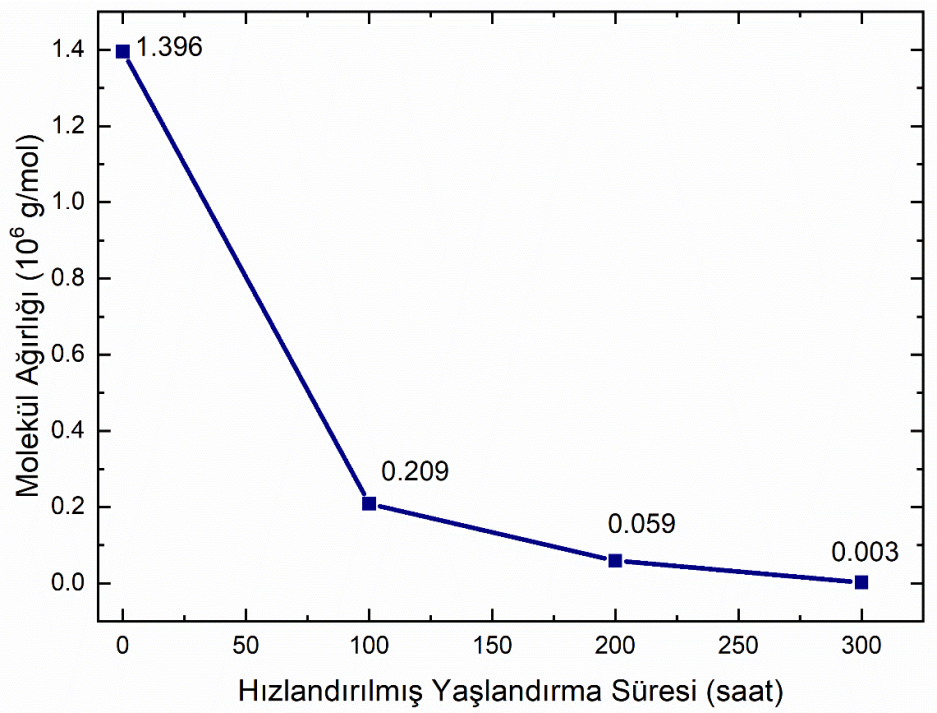
Kimyasal Yapıda Meydana Gelen Bozunma

Hızlandırılmış atmosferik yaşlandırma sırasındaki UV radyasyonu ve nem döngülerinin, zincir kırılma reaksiyonları yoluyla PLA matrisinin kimyasal yapısında özellikle molekül ağırlığı azalması şeklinde bozunmaya yol açtığı bilinmektedir. Bu nedenle, ilk kimyasal analiz tekniği olarak, test periyotları sonrasında yaşlandırmaya maruz kalan numunelerin PLA matrisindeki molekül ağırlığı azalma düzeyini ölçmek için SLS spektrometresi kullanıldı. Şekil 3'teki SLS spektrometresinin sonuçları, yaşlandırılmamış PLA numunesinin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının yalnızca 100 saatlik yaşlandırmaya maruz kalma süresinden hemen sonra 1,396 x 10^6 g/mol'den 0,209 x 10^6 g/mol'e büyük ölçüde düştüğünü göstermektedir; ve bu değer 300 saatlik yaşlandırma sonrasında neredeyse 0,003 × 10^6 g/mol'e düşmüştür.

SLS analizinin yanı sıra, yaşlandırmaya maruz kalan numunelerin kimyasal bağlarındaki değişiklikleri ortaya çıkarmak için ATR-FTIR analizi de yapılmıştır. Şekil 4'te, yaşlandırılmamış (0 saat) ve ardından tamamen yaşlandırmaya maruz kalmış (300 saat) saf PLA, PLA/TPU ve PLA/TPE blendlerinin kızılötesi (IR) spektrumu verilmiştir.

Literatürde [35], PLA'nın kimyasal bağ yapısının temel olarak altı farklı IR bandına sahip olduğu bilinmektedir. Şekil 4'teki ilk spektrum, tüm bu tipik bantların yaşlandırılmamış PLA matrisi (PLA-

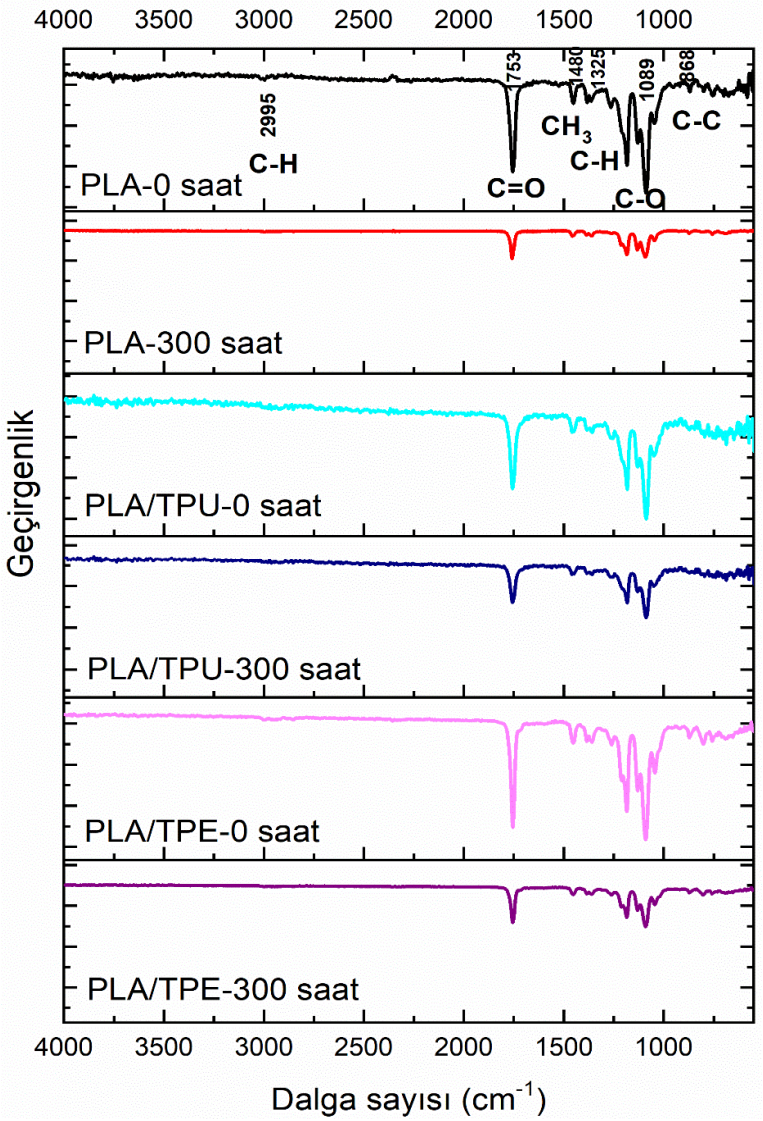
0 saat) için gözlemlendiğini göstermektedir; 868 cm^{-1} dalga boyunda C-C gerilme piki, C-O gerilmesinin tepe noktaları 1089 ve 1185 cm^{-1}'de, C-H deformasyon piki 1325 cm^{-1}'de, CH_3 eğilme absorpsiyon tepe noktası 1480 cm^{-1}'de; ester karbonil C=O gerilme gruplarının piki 1753 cm^{-1}'de ve C-H gerilmesinin tepe noktası 2995 cm^{-1}'dedir.



Şekil 3. Her hızlandırılmış yaşlandırma periyodundan sonra PLA matrisinin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığındaki bozunma.

TPU'nun literatürdeki ayırt edici IR bantları, 1220, 1530 cm^{-1}'de O=C-N-H amid bandı (üretanda), 1528–1504 cm^{-1}'de -NH amin bandı (üretanda), 1475–1600 cm^{-1}'de aromatik halkalarda bulunan -C=C ve 2340 cm^{-1} civarında –N=C=O izosiyanat grubudur. PLA/TPU blendinin IR spektrumu, yalnızca yukarıda bahsedilen tipik PLA bantlarını değil, aynı zamanda tipik TPU bantlarını da gösterir; bunlar 1233 cm^{-1}'de –C-N, 1499 cm^{-1}'de -NH ve 1591 cm^{-1}'de –C=C'dır. Ancak, yeni bir pik oluşumu gözlenmedi; bu, PLA ve TPU arasında doğrudan bir birincil kimyasal reaksiyon olmadığı anlamına gelebilir, ancak PLA'nın karbonil, hidroksil uç grupları ve karbonil grupları ile özellikle TPU'nun rijit segmentinin polar grupları (üretandaki diizosiyanat) arasında belirli düzeyde ikincil kimyasal etkileşimlerin beklendiği anlamına gelebilir.

TPE'nin butilen tereftalat grubunun literatürde verilen ayırt edici IR bantları şunlardır: C=O eğilmesi, C-O gerilmesi, CH_2 eğilmesi ve C=O gerilmesi piklerinin dalga boyları sırasıyla 900, 1220, 1455 ve 1720 cm^{-1} civarındadır. PLA/TPE blendinin IR spektrumu, yalnızca PLA'nın tipik bantlarını değil, aynı zamanda TPE'nin rijit segmentinin tipik bantlarını da gösterir; yani C=O eğilmesi, C-O gerilmesi, CH_2 eğilmesi ve C=O gerilmesi pikleri sırasıyla yaklaşık 871, 1210, 1455 ve 1721 cm^{-1} dalga boylarındadır. Ancak, yeni bir pik de gözlemlenmedi. Dolayısıyla, PLA ve TPE arasında herhangi bir birincil kimyasal reaksiyon olmadığı; ancak PLA'nın karbonil, hidroksil uç grupları ile özellikle TPE'nin rijit segmentinin polar grupları (bütilen tereftalat) arasında belirli düzeyde ikincil kimyasal etkileşimlerin olabileceği ifade edilebilir.



Şekil 4. Katkısız PLA ile PLA/TPU vePLA/TPE blendlerinin ATR-FTIR spektrumlarının yaşlandırma öncesi (0 saat) ve sonrasının (300 saat) karşılaştırılması.

PLA'nın omurga yapısında bir fotonun absorpsiyonu yoluyla meydana gelen UV radyasyonunun en önemli bozunmasının, özellikle ester C-C ve C-O bağlarında meydana gelen "zincir kırılmaları" olduğu tartışılmıştır [36-39]. Mekanizma genel olarak "fotoliz" veya bozunma reaksiyonlarının türü olan "Norrish II tipi fotobölünme reaksiyonu" ve "fotooksidasyon reaksiyonu" olarak adlandırılır. Bu nedenle, Şekil 4, PLA'nın ester omurga yapısındaki önemli seviyedeki zincir kırılmaları nedeniyle, yalnızca C-C ve C-O gerilme piklerinin değil aynı zamanda yaşlandırılmamış PLA yapısının diğer tipik piklerinin IR yoğunluklarının yaşlandırma sonrası önemli ölçüde azaldığını gösterir. Ancak, en belirgin düşüş ester C-O bandında gözlenmiştir. Şekil 4'te 300 saatlik hızlandırılmış yaşlandırma sonrasında; katkısız PLA numunesinin pik şiddetlerindeki düşüşler, PLA/TPU ve PLA/TPE blendlerinin pik şiddetlerindeki düşüşlerinden daha fazladır.

Hızlandırılmış atmosferik yaşlandırma testleri sırasında, UV radyasyon adımlarının yanı sıra, PLA matrisinin sadece şişmesine ve plastikleşmesine değil, aynı zamanda "hidroliz" adı verilen önemli

düzeyde kimyasal bozunmasına da yol açan nem (yoğunlaşma) adımları da vardı. Hidroliz sırasında, PLA yapısının özellikle C-O ester bağlarının parçalandığı ve bunun da molekül ağırlığında yine önemli düşüşlere yol açtığı belirtilmiştir [36,39,40]. Ayrıca, hidroliz ve fotoliz reaksiyonlarının sonuçlarının oldukça benzer olduğu açıklanmıştır. Dolayısıyla, yukarıda tartışılan yaşlandırılmış numunelerin IR spektrumlarında meydana gelen değişiklikler hidroliz için de geçerli olacaktır.

Mekanik Özelliklerde Meydana Gelen Bozunma

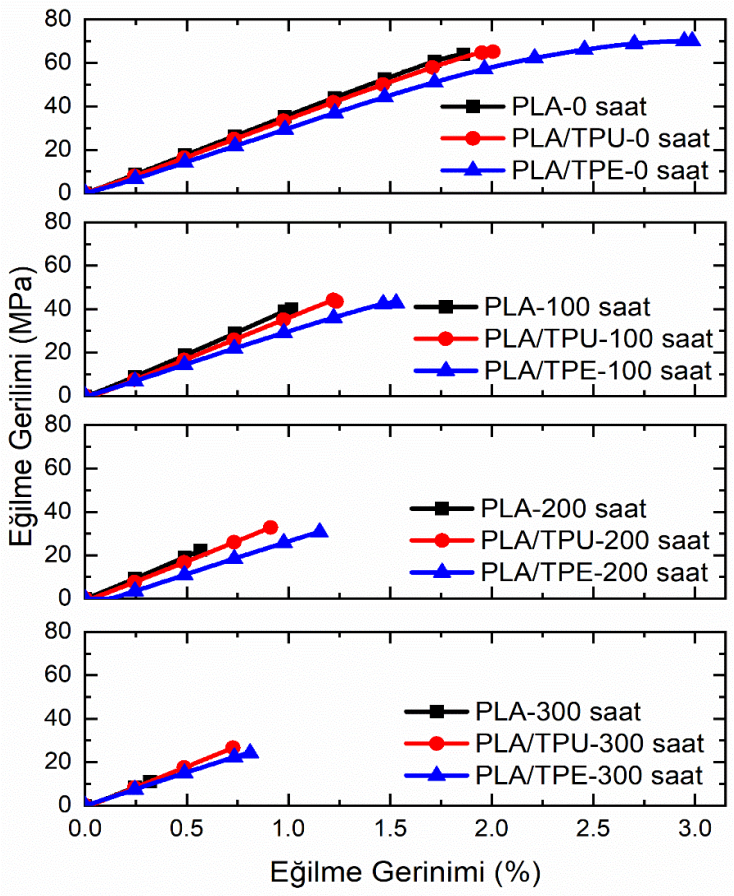
Numunelerin mekanik özelliklerinde her yaşlandırma periyodu öncesinde (0 saat) ve sonrasında (100, 200, 300 saat) meydana gelen değişimler, üç-nokta eğilme ve kırılma tokluğu testleri yapılarak belirlendi; ve eğilme modülü (E_{Flex}), eğilme mukavemeti (σ_{Flex}) ve kırılma tokluğu (K_{IC} ve G_{IC}) değerleri açısından sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir. Önceki çalışmada [25] ayrıntılı olarak tartışıldığı gibi, Tablo 2, 10 phr TPU veya TPE ile harmanlandığında, PLA'nın yaşlandırma öncesi (0 saat) kırılma tokluğu değerlerinin, mukavemet değerlerinden ödün vermeden önemli ölçüde arttığını göstermektedir. Ancak, numunelerin hızlandırılmış atmosferik yaşlandırmaya maruz kalması sonrasında durum böyle değildir.

Tablo 2. Katkısız PLA, PLA/TPU ve PLA/TPE blendlerinin her yaşlandırma periyodundan sonra eğilme modülü (E_{Flex}), eğilme mukavemeti (σ_{Flex}) ve kırılma tokluğu (K_{IC} ve G_{IC}) değerleri

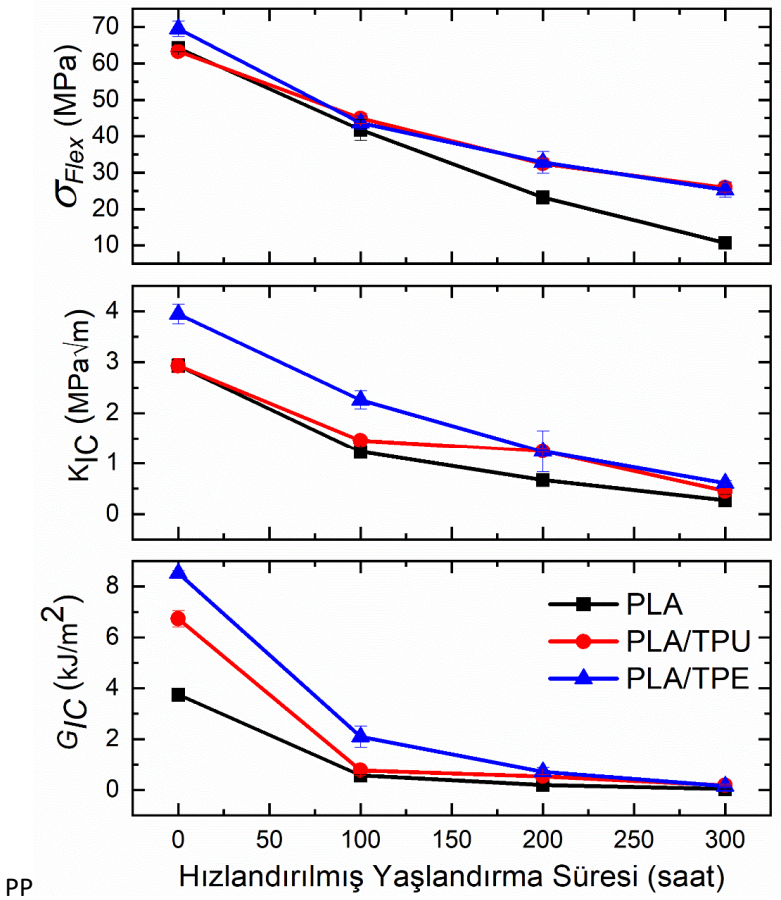
Specimens	E_{Flex} (GPa)	σ_{Flex} (MPa)	K_{IC} (MPa$\sqrt{m}$)	G_{IC} (kJ/m^2)
PLA-0 saat	3.72 ± 0.03	64.2 ± 1.1	2.93 ± 0.14	3.75 ± 0.02
PLA-100 saat	4.08 ± 0.13	41.77 ± 2.8	1.23 ± 0.10	0.57 ± 0.03
PLA-200 saat	4.12 ± 0.03	23.17 ± 1.4	0.67 ± 0.10	0.20 ± 0.02
PLA-300 saat	3.82 ± 0.16	10.76 ± 0.32	0.27 ± 0.11	0.04 ± 0.02
PLA/TPU-0 saat	3.40 ± 0.11	64.1 ± 1.3	3.64 ± 0.47	6.73 ± 0.32
PLA/TPU-100 saat	3.76 ± 0.08	44.9 ± 1.4	1.46 ± 0.00	0.78 ± 0.01
PLA/TPU-200 saat	3.88 ± 0.05	32.5 ± 1.3	1.25 ± 0.03	0.54 ± 0.05
PLA/TPU-300 saat	3.74 ± 0.11	25.9 ± 1.3	0.45 ± 0.05	0.19 ± 0.03
PLA/TPE-0 saat	3.00 ± 0.14	69.5 ± 2.1	3.94 ± 0.19	7.29 ± 0.05
PLA/TPE-100 saat	3.12 ± 0.03	43.7 ± 1.8	2.26 ± 0.18	2.09 ± 0.42
PLA/TPE-200 saat	3.17 ± 0.09	32.8 ± 3.0	1.24 ± 0.41	0.72 ± 0.17
PLA/TPE-300 saat	3.06 ± 0.06	25.3 ± 2.1	0.61 ± 0.05	0.16 ± 0.03

Yaşlandırmadan kaynaklanan bozunmanın etkileri ilk olarak Şekil 5'te verilen üç-nokta eğilme testlerinden elde edilen eğilme gerilim-gerinim verilerinin eğrileri karşılaştırılarak değerlendirildi. Bu gerilim-gerinim eğrilerinin uzunluğunu yani nihai gerilme ve gerinim değerleri, yaşlandırma testlerinin her periyodundan sonra azalır. Ancak, Şekil 5'te bu eğrilerin eğiminde önemli bir değişiklik olmadığı da görülmektedir. Bu eğimler eğilme modülü (E_{Flex}) özelliğini temsil ettiğinden; numunelerin elastik modülünde yaşlandırma sırasında herhangi bir bozunma olmadığı söylenebilir. Bu E_{Flex} değerlerinin tam olarak korunmasının ana nedeni, yukarıda tartışıldığı gibi yaşlandırma sırasında oluşan daha yüksek miktarda PLA kristallenmesi olabilir.

Malesef, dış mekan yapısal uygulamaları için yaşlandırmaya karşı elastik modül değerlerini korumak yeterli değildir; daha da önemlisi mukavemet ve tokluk değerleridir. Bu nedenle, her hızlandırılmış yaşlandırma periyodundan sonra eğilme mukavemeti (σ_{Flex}) değerlerinde ve ayrıca kırılma tokluğu (hem K_{IC} hem de G_{IC}) değerlerinde bozunma düzeyi Şekil 6'da ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

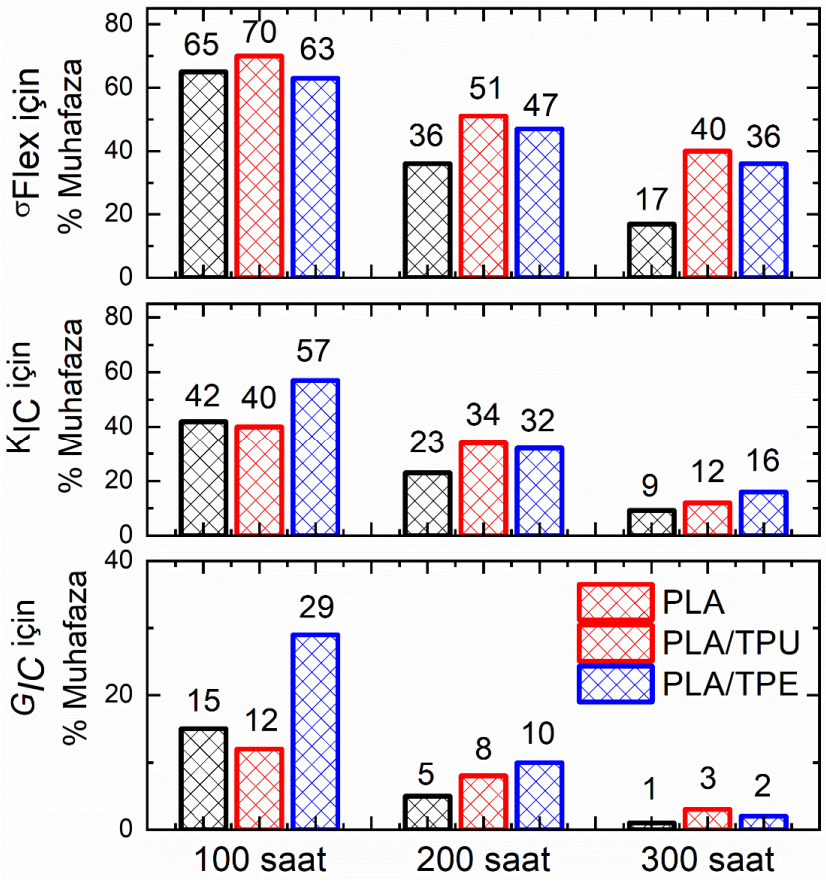


Şekil 5. Her yaşlandırma periyodundan sonra katkısız PLA, PLA/TPU ve PLA/TPE blendlerinin eğilme gerilim-gerinim eğrilerindeki bozunma.



Şekil 6. Hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz kalma sürelerinin, katkısız PLA, PLA/TPU ve PLA/TPE blendlerinin mukavemetindeki (σ_{Flex}) ve kırılma tokluğundaki (K_{IC} ve G_{IC}) bozunma seviyesi üzerindeki etkileri.

Tablo 2 ve Şekil 6'da görüldüğü gibi, yüksek kristallenme, yaşlandırma dönemlerinde numunelerin elastik modülün korunmasına yardımcı olsa da, mukavemet ve tokluk açısından durumun böyle olmadığı görülmektedir. Yaşlandırma testlerinin her periyodunda meydana gelen fotoliz ve hidroliz reaksiyonlarının ana zincir kırılması eylemleri nedeniyle; yani PLA matrislerinin molekül ağırlığındaki ciddi düşüşler nedeniyle; eğilme mukavemeti ve kırılma tokluğu değerlerinde önemli bozunmalar kaçınılmazdı. Örneğin, σ_{Flex} değerlerindeki azalma 100 saat sonra %30-37, 200 saat sonra %49-64 ve 300 saat sonra %60-83 aralığındaydı. Tokluk değerlerindeki azalmaların çok daha kritik olduğu gözlendi. Örneğin, K_{IC} kırılma tokluğu değerlerindeki azalma 100 saat sonra %43-60, 200 saat sonra %66-77 ve 300 saat sonra %85-91 aralığındaydı.



Şekil 7. Her hızlandırılmış yaşlandırma periyodundan sonra katkısız PLA, PLA/TPU ve PLA/TPE blendlerinin mukavemetindeki (σ_{Flex}) ve kırılma tokluğundaki (K_{IC} ve G_{IC}) % Muhafaza.

Katkısız PLA, PLA/TPU ve PLA/TPE blendlerinin mukavemet ve tokluk değerlerinde farklı düzeylerde bozunmalar olduğundan; veriler, aşağıdaki basit ilişki kullanılarak her hızlandırılmış yaşlandırma sonrası özelliklerdeki "% Muhafaza" belirlenerek Şekil 7'de yeniden değerlendirildi:

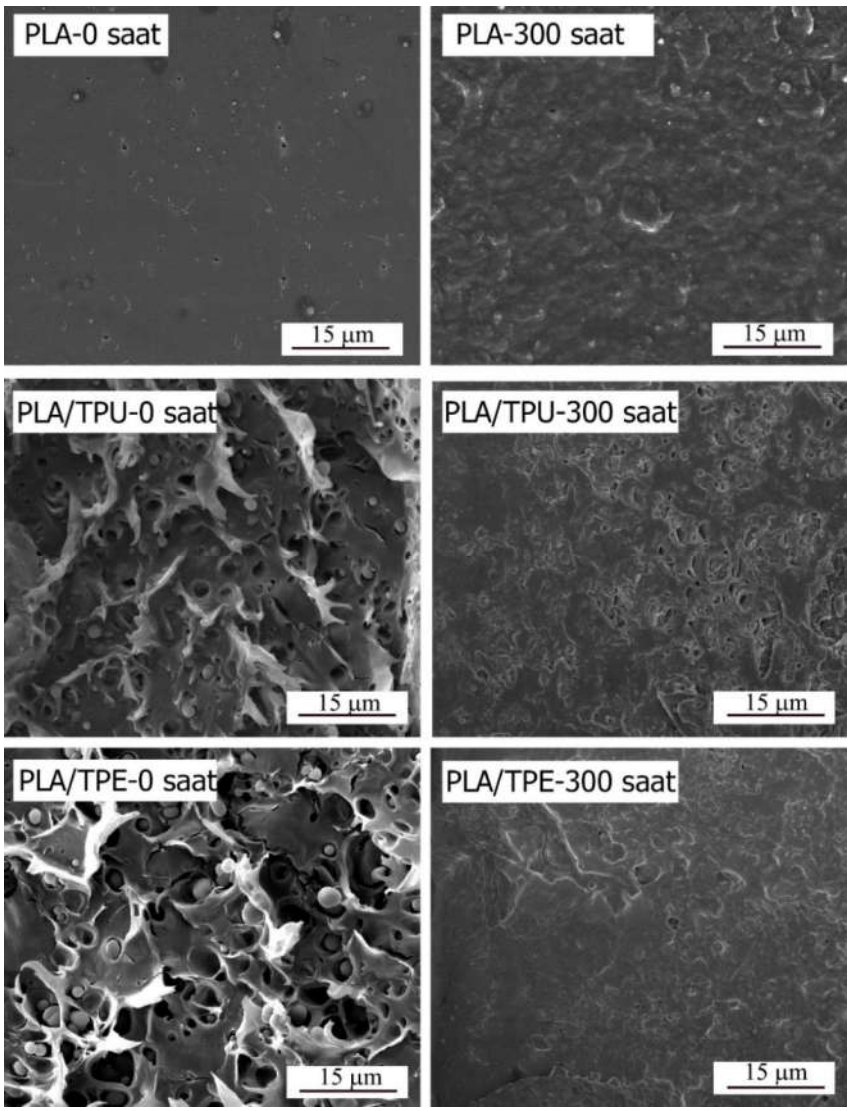
$$x\ saat\ sonra\ özellikteki\ \%\ muhafaza = \frac{x\ saat\ sonra\ özellik}{0\ saatteki\ özellik} \times 100 \qquad (2)$$

Şekil 7, özellikle 200 ve 300 saatlik hızlandırılmış yaşlandırma periyotlarından sonra, PLA/TPU ve PLA/TPE blendlerinin mukavemet ve tokluk değerlerindeki muhafaza yüzdesinin, saf PLA numunesi için belirlenen % Muhafaza değerlerine kıyasla çok daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 7 ayrıca "mukavemet muhafaza yüzdesi" açısından PLA/TPU karışımlarının PLA/TPE'ye göre daha yüksek performansa sahip olduğunu, buna karşılık "tokluk muhafaza yüzdesi" açısından durumun tam tersi olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, yapı mühendisliği uygulamalarında katkısız PLA kullanımı yerine 10 phr TPU veya TPE blendlerinin kullanılmasının hem "iç ortam koşulları" hem de "dış ortam koşulları" açısından avantajlı olacağı söylenebilir.

Kırılma Yüzeyi Morfolojisinde Meydana Gelen Bozunma

Yaşlandırma sürelerinin numunelerin morfolojisine etkisi, kırılma tokluğu test numunelerine SEM uygulanarak gözlemlendi. Şekil 7'de yalnızca yaşlandırılmamış (0 saat) ve tamamen yaşlandırılmış (300 saat) numuneler gösterilmiştir. PLA'nın doğası gereği kırılgan yapısından dolayı yaşlandırmaya maruz kalmadan önce kırılma yüzeyinin oldukça pürüzsüz olduğu görülmektedir. Blendlerin kırılma yüzeyi morfolojisi, önceki çalışmada [25] ayrıntılı olarak tartışıldığı gibi, mikron boyutlu yuvarlak TPU ve TPE bölgelerinin oldukça etkili "kauçuk toklaştırma" mekanizmaları nedeniyle, tam tersine çok pürüzlüydü.

Öte yandan, 300 saatlik hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz kalma sonrasında, Şekil 8, numunelerin yapısındaki kapsamlı bozunma nedeniyle, kırılma yüzeyi morfolojilerinin, çok sayıda makro düzeyde boşluk, yırtık ve çatlakla birlikte özelliksiz göründüğünü göstermektedir. Büyük ölçüde bozunmuş PLA matrisindeki TPU ve TPE bölgelerini ayırt etmek bile çok zordur.



Şekil 8. Katkısız PLA, PLA/TPU ve PLA/TPE blendlerinin yaşlandırmaya maruz kalmadan önce (0 saat) ve sonra (300 saat) SEM kırılma yüzeyi morfolojileri.

4. Sonuçlar

DSC analizi, yaşlandırma sırasındaki yeterli sıcaklık seviyesi ve her bir UV ışınlama döngüsünün süresi nedeniyle, numunenin PLA matrisindeki kristallenme seviyesinin yaşlandırılmamış numunelere kıyasla çok daha yüksek olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla, eğilme testleri gerilim-gerinim eğrilerinin eğiminde önemli bir değişiklik olmadığını, yani yaşlandırma sırasında numunelerin elastik modülünde bir azalma olmadığını gösterdi.

Öte yandan, kimyasal analiz, yaşlandırma sırasındaki UV ışınımının ve nem döngülerinin, PLA matrislerinin kimyasal bağlarında, özellikle zincir kırılması ile ilişkili önemli moleküler ağırlık azalmaları şeklinde bozunmaya yol açtığını ve bunun da numunelerin eğilme mukavemeti ve kırılma tokluğunda ciddi kayıplara yol açtığını ortaya çıkardı.

Numunelerin özellikle 200 ve 300 saatlik hızlandırılmış yaşlandırma sonrası azalan mekanik özellikleri karşılaştırıldığında, PLA/TPU ve PLA/TPE blendlerinin mukavemet ve tokluk değerlerindeki muhafaza yüzdesinin, PLA numunesi için belirlenen muhafaza değerlerine göre çok daha fazla olduğu görülmüştür. Bu nedenle, TPU ve TPE elastomerlerinin korozyon etkilerini azalttığı saptanarak PLA blendlerinin hem iç mekan hem de dış mekan kullanımına katkısız PLA'dan daha uygun oldukları bulunmuştur.

5. Kaynaklar

1. N. Phruksaphithak, C. Noomhorm, "Polylactic Acid/Impact Modifier Blends", Adv Mater Res., vol. 486, pp. 406-411, 2012.

2. J. Jiang, L. Su, K. Zhang, G. Wu, "Rubber-Toughened PLA Blends with Low Thermal Expansion", J. Appl. Polym. Sci., vol. 128, pp. 3993, 2013.

3. T. Yokohara, M. Yamaguchi, "Structure and Properties for Biomass-Based Polyester Blends of PLA and PBS", Eur. Polym. J., vol. 44, pp. 677-685, 2008.

4. Y. He, T. Masuda, A. Cao, N. Yashie, Y. Doi, Y. Inoue, Polym J., vol. 31, pp. 184, 1999.

5. Y. Li, H. Shimizu, Eur. Polym. J., "Improvement in Toughness of Poly(L-Lactide) (PLLA) through Reactive Blending with Acrylonitrile–Butadiene–Styrene Copolymer (ABS) Morphology and Properties", vol. 45, pp. 738-746, 2009.

6. L. Jiang, M. P. Wolcott, J. Zhang, "Study of Biodegradable Polylactide-Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) Blends", Biomacromolecules, vol. 7, pp. 199-207, 2006.

7. Y. Li, L. Liu, Y. Shi, F. Xiang, T. Huang, Y. Wang, Z. Zhou, "Morphology, Rheological, Crystallization Behavior, and Mechanical Properties of Poly(L-lactide)-Ethylene-co-Vinyl Acetate Blends with Different VA Contents", J. Appl. Polym. Sci., vol. 121, pp. 2688-2698, 2011.

8. P. Ma, D. G. Hristova-Bogaerds, J. G. P. Goossens, A. B. Spoelstra, Y. Zhang, P. J. Lemstra, "Toughening of Poly(Lactic Acid) by Ethylene-Co-Vinyl Acetate Copolymer with Different Vinyl Acetate Contents", Eur. Polym. J., vol. 48, pp. 146-154, 2012.

9. D. Van Cong, T. Hoang, N. V. Giang, N. T. Ha, T. D. Lam, M. Sumita, "A Novel Enzymatic Biodegradable Route for PLA/EVA Blends Under Agricultural Soil of Vietnam", Mater. Sci. Eng. C., vol. 32, pp. 558-568, 2012.

10. J-S. Yoon, S-H. Oh, M-N. Kim, I-J. Chin, Y-H. Kim, "Thermal and Mechanical Properties of Poly(L-Lactic Acid)-Poly(Ethylene-Co-Vinyl Acetate) Blends", Polymer, vol. 40, pp. 2303-2312, 1999.

11. M. Pluta, M. Murariu, A.-L. Dechief, L. Bonnaud, A. Galeski, P. Dubois, "Impact-Modified Polylactide–Calcium Sulfate Composites: Structure and Properties", J. Appl. Polym. Sci., vol. 125, pp. 4302-4315, 2012.

12. H. Liu, W. Song, F. Chen, L. Guo, J. Zhang, "Interaction of Microstructure and Interfacial Adhesion on Impact Performance of Polylactide (PLA) Ternary Blends", Macromolecules, vol. 44, pp. 1513-1522, 2011.

13. J-T. Yeh, C-H. Tsou, Y-M. Li, H-W. Xiao, C-S. Wu, W-L. Chai, Y-C. Lai, C-K. Wang, "The Compatible and Mechanical Properties of Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Ethylene Glycidyl Methacrylate Copolymer Blends", J. Polym. Res., vol. 19, pp. 9766, 2012.

14. H. T., Oyama "Super-tough Poly(Lactic Acid) Materials: Reactive Blending with Ethylene Copolymer", Polymer, vol. 50, pp. 747-751, 2009.

15. T. Baouz, F. Rezgui, U. Yılmazer, "Ethylene-Methyl Acrylate-Glycidyl Methacrylate Toughened Poly(Lactic Acid) Nanocomposites", J. Appl. Polym. Sci., vol. 128, pp. 3193, 2013.

16. X. Zhang, Y. Li, L. Han, C. Han, K. Xu, C. Zhou, M. Zhang, L. Dong, "Improvement in Toughness and Crystallization of Poly(L-lactic acid) by Melt Blending with Ethylene/Methyl Acrylate/Glycidyl Methacrylate Terpolymer", Polym. Eng. Sci., vol. 53, pp. 2498, 2013.

17. Y. Meyva, C. Kaynak, "Influences of Three Different Ethylene Copolymers on the Toughness and Other Properties of Polylactide", Plast. Rubber Compos., vol. 45, no. 5, pp. 189-198, 2016.

18. W. Zhang, L. Chen, Y. Zhang, "Surprising Shape-Memory Effect of Polylactide Resulted from Toughening by Polyamide Elastomer", Polymer, vol. 50, pp. 1311-1315, 2009.

19. J. Odent, J-M. Raquez, E. Duquesne, P. Dubois, "Random Aliphatic Copolyesters As New Biodegradable Impact Modifiers for Polylactide Materials", Eur. Polym. J., vol. 48, pp. 331-340, 2012.

20. I. Noda, M. M. Satkowski, A. E. Dowrey, C. Marcott, "Polymer Alloys of Nodax Copolymers and Poly(lactic acid)", Macromol. Biosci., vol. 4, pp. 269-275, 2004.

21. C-H. Ho, C-H. Wang, C-I. Lin, Y-D. Lee, "Synthesis and Characterization of TPO–PLA Copolymer and Its Behavior as Compatibilizer for PLA/TPO Blends", Polymer, vol. 49, pp. 3902-3910, 2008.

22. J-J. Han, H-X. Huang, "Preparation and Characterization of Biodegradable Polylactide/Thermoplastic Polyurethane Elastomer Blends", Appl. Polym. Sci., vol. 120, pp. 3217-3223, 2011.

23. H. Hong, J. Wei, Y. Yuan, F-P. Chen, J. Wang, X. Qu, C-S. Liu, "A Novel Composite Coupled Hardness with Flexibleness—Polylactic Acid Toughen with Thermoplastic Polyurethane", J. Appl. Polym. Sci., vol. 121, pp. 855-861, 2011.

24. F. Feng, L. Ye, "Morphologies and Mechanical Properties of Polylactide/Thermoplastic Polyurethane Elastomer Blends", J. Appl. Polym. Sci., vol. 119, pp. 2778-2783, 2011.

25. Y. Meyva, C. Kaynak, "Toughening of Polylactide by Bio-Based and Petroleum-Based Thermoplastic Elastomers", Int. Polym. Process.,vol. 30, pp. 593, 2015.

26. H. U. Zaman, J. C. Song, L-S. Park, I-K. Kang, S-Y. Park, G. Kwak, B-S. Park, K-B. Yoon, "Poly(lactic acid) Blends with Desired End-Use Properties by Addition of Thermoplastic Polyester Elastomer and MDI", Polym. Bull., vol. 67, pp. 187-198, 2011.

27. C. Kaynak, B. Sari, "Accelerated Weathering Performance of Polylactide and Its Montmorillonite Nanocomposite", Appl. Clay Sci., vol. 121–122, pp. 86-94, 2016.

28. C. Kaynak, I. Kaygusuz, "Consequences of Accelerated Weathering in Polylactide Nanocomposites Reinforced with Halloysite Nanotubes", J. Compos. Mater., vol. 50, pp. 365-375, 2016.

29. C. Kaynak, A. R. Erdogan, "Mechanical and Thermal Properties of Polylactide/Talc Microcomposites: Before and After Accelerated Weathering", Polym. Adv. Technol., vol. 27, pp. 812-822, 2016.

30. G. H. Yew, W. S. Chow, Z. A. Mohd Ishak, A. M. Mohd Yusof, "Natural Weathering of Poly (Lactic Acid): Effects of Rice Starch and Epoxidized Natural Rubber", J. Elastom. Plast., vol. 41, pp. 369-382, 2009.

31. I. Moura, G. Botelho, A. V. Machado, "Characterization of EVA/PLA Blends When Exposed to Different Environments", J. Polym. Environ., vol. 22, pp. 148-157, 2014.

32. D. V. Cong, N. T. T. Trang, N. V. Giang, T. D. Lam, T. Hoang, "Effect of TiO_2-Crystal Forms on the Photo-Degradation of EVA/PLA Blend Under Accelerated Weather Testing", J. Electron. Mater., vol. 45, no. 5, pp. 2536-2546, 2016.

33. C. Kaynak, B. Dogu, "Effects of Accelerated Weathering in Polylactide Biocomposites Reinforced with Microcrystalline Cellulose", Int. Polym. Proc., vol. 31, pp. 410, 2016.

34. E. W. Fischer, H. J. Sterzel, G. Wegner, "Investigation of Structure of Solution Grown Crystals of Lactide Copolymers by Means of Chemical Reactions", Colloid Polym Sci., vol. 251, pp. 980-990, 1973.

35. S. Kalia, L. Avérous, "Biodegradable and Biobased Polymers for Environmental and Biomedical Applications", Scrivener Publishing LLC., Wiley: Beverly, MA, 2016.

36. M. Niaounakis, "Biopolymers: Reuse, Recycling, and Disposal", New York, USA: William Andrew Publishing, Elsevier, 2013.

37. A. Araújo, G. L. Botelho, M. Silva, A. V. Machado, "UV Stability of Poly(Lactic Acid) Nanocomposites", J. Mater. Sci. Eng. B., vol. 3, no: 2, 75-83, 2013.

38. D. Ishikawa, D. Furukawa, T. T. Wei, K. R. Reddy, A. Motomura, Y. Igarashi, H. Sato, S. G. Kazarian, Y. Ozaki, "High-Speed Monitoring of the Crystallinity Change in Poly(Lactic Acid) During Photodegradation by Using a Newly Developed Wide Area NIR Imaging System (Compovision)", Anal. Bioanal. Chem., 407, 397, 2015.

39. H. Shinzawa, M. Nishida, T. Tanaka, W. Kanematsu, "Accelerated Weathering-Induced Degradation of Poly(Lactic Acid) Fiber Studied by Near-Infrared Hyperspectral Imaging", Appl. Spectrosc., vol. 66, no. 4, pp. 470-474, 2012.

40. M. Deroiné, A. L. Duigou, Y-M. Corre, P-Y. L. Gac, P. Davies, G. Cesar, S. Bruzaud, "Accelerated Ageing of Polylactide in Aqueous Environments: Comparative Study Between Distilled Water and Seawater", Polym. Degrad. Stab., vol. 108, pp. 319-329, 2014.

SODYUM SÜLFAT ÇÖZELTİSİNDEKİ YUMUŞAK ÇELİĞİN KOROZYON DAVRANIŞLARINA VARYAMİN MAVİSİNİN İNHİBİTÖR ETKİLERİ

Sema ÇELİK*[1], Güray KILINÇÇEKER [2]

[1]Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adana/ Türkiye
*sema0celik84@gmail.com

Özet

0,1 M Na_2SO_4 çözeltisinde (pH = 9.0) yumuşak çeliğin korozyon davranışı, varyamin mavisi varlığında ve yokluğunda potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi gibi elektrokimyasal tekniklerle incelenmiştir. En yüksek inhibisyon verimliliğini gösteren çalışılan inhibitörlerin optimum konsantrasyonu da 333 K'de değerlendirildi. İnhibisyon veriminin, varyamin mavisi konsantrasyonundaki yükselişle arttığı bulunmuştur. Adsorpsiyon işlemi için ΔG termodinamik parametre belirlenmiştir. Yumuşak çelik yüzeyin taramalı elektron mikroskobu gözlemleri böyle bir filmin varlığını doğrulamıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal teknikler, Yumuşak çelik, Korozyon, Termodinamik parametreler.

Abstract

The corrosion behavior of mild steel in 0.1 M Na_2SO_4 solution (pH = 9.0) has been studied by electrochemical techniques such as potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the presence and absence of variamine blue. The optimum concentration of the studied inhibitors, which showed the highest inhibition efficiency, was also evaluated at 333 K. It has been found that the inhibition efficiency increases with the increase in the concentration of variamine blue. The ΔG thermodynamic parameter has been determined for the adsorption proces. Scanning electron microscopy observations of the mild steel surface confirmed the existence of such an film.

Keywords: Electrochemical techniques, Mild steel, , Corrosion, Thermodynamic parameters.

1. Giriş

Yıllardır, deniz suyundaki metallerin korozyon oranları hakkında çok sayıda çalışma yapılmıştır. Çeşitli çalışmalardan gemi enkazlarında metal korozyonunu etkileyen başlıca faktörleri belirlemek artık mümkün olmuştur. Bu faktörler, metal bileşimi, su bileşimi, sıcaklık, deniz büyümesi, deniz yatağı bileşimi, diğer batık bileşenlerine göre nesnelerin konumu, deniz yatağının altındaki gömme derinliği ve su hareketinin boyutu olur. Tüm bu karmaşık ve sıklıkla birbiriyle ilişkili faktörlerin birleşik etkisi, her bir nesnenin korozyon geçmişini değerlendirmeye çalışırken veya geri kazanılmış durumunu değerlendirirken ayrı ayrı dikkate alınması gerektiğini ortaya koyar. Korozyon ürünleri şartlara göre metal yüzeyinde hemen uzaklaşabilir ya da hemen tutunabilir. Yüzeyden ürünlerin aniden uzaklaşması, korozyonun devam etmesini göstermektedir. Ürünlerin yüzeyde bulunması durumunda, korozyonun zamana bağlı olarak azalması veyahut

sona ermesi söz konusu olabilmektedir. Metal üzerinde oluşan gözetici oksitlerin, çevre ve metaller arasında yalıtkan olabilme durumları kaynaklı korozyonu önlemeleri söz konusu olmaktadır. Böylelikle metal çevresi ile temas kuramadığı için tepkimeye katılamaz. Diğer yandan yüzeyi bütünüyle kapatamayan poröz yapılı oksitler de oluşabilmektedir. Böyle zamanlarda, oksitin porozitesine bağlı olarak, korozyon önlenmeye çalışılsa da tamamiyle bitmez [1].

İnhibitörler, katodik ve anodik tepkimeler üstüne etkileri, yüzeyde adsorplandığında doğrudan veya dolaylı etkisi, etkime mekanizması, oksitleyici olması ya da olmaması, organik veya inorganik olması ve ortamda yetecek kadar bulunmadığı zaman tehlike durumu gibi etmenler incelenerek sınıflandırılmışlardır [2].

2. Materyal ve Metot

İnhibitör etkinliği araştırılan madde: Varyamin Mavisi

Poliester, hızlandırıcı ve sertleştirici: Elektrotları örtmek için kullanıldı.

0,1 mol/L Na_2SO_4: Merck marka olup, deney ortamlarının hazırlanmasında kullanıldı.

Çalışma Elektrodu: Yüzey alanı 0,50 cm^2 ve bileşimleri bilinen yumuşak çelik [(C (%0,17), Mn (%1,40), P (%0,045), S (%0,045), N (%0,009), ve Fe (%98,376)] kullanıldı.

Karşı Elektrot: 1x1 cm boyutlarında saf platin levha kullanıldı.

Referans Elektrot: Ag/AgCl (3,0 M KCl) kullanıldı.

Potansiyostat (CHI):Elektrokimyasal karekterizasyon ve İmpedans eğrileri, dönüşümlü voltamogramlar ve akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesinde kullanıldı.

Taramalı elektron mikroskobu : Elektrotların, yüzey yapıbilimlerini belirleme amacıyla kullanıldı.

Mekanik parlatıcılı zımpara cihazı: Elektrodun solüsyonu ile temas eden yüzeyini parlatmak için kullanıldı.

Analitik terazi (SCALTEC): Solüsyon hazırlamada kimyasal maddelerin tartılması için analitik terazi kullanıldı.

Termostatlı su banyosu (NÜVE): Çözeltilerin sıcaklıklarını sabit tutmak amacıyla kullanıldı.

pH-Metre: pH'ların belirlenmesi için kullanıldı.

Dijital termometre (NEL): Sıcaklıklarının ölçülmesi amacıyla kullanıldı.

Isıtıcılı manyetik karıştırıcı (VELP): Çözeltileri ısıtmak ve karıştırmak için kullanıldı.

Zımpara kâğıdı: 60,150, 600 ve 1200 (en ince) numara zımpara kâğıtları, elektrotların yüzeylerini parlatmak için kullanıldı.

Anodik/ Katodik Tafel Eğrilerinin Elde Edilmesi

Katodik ve anodik polarizasyon eğrilerinin ölçümleri, üç elektrot tekniği ile CHI 660 cihazında yapılmıştır. Platin karşı elektrot, Ag/AgCl, Cl- (doy.) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Yumuşak çelik elektrodun referans elektrota karşı açık devre potansiyeli ölçülmüştür, 1 mV/s tarama hızıyla önce katodik yöne doğru (-1,8 mV), tarama yapılıp temizlenmiştir. 2,5 saatlik bekleme süresi sonunda anodik yöne doğru (1,8 mV) tarama yapılmıştır.

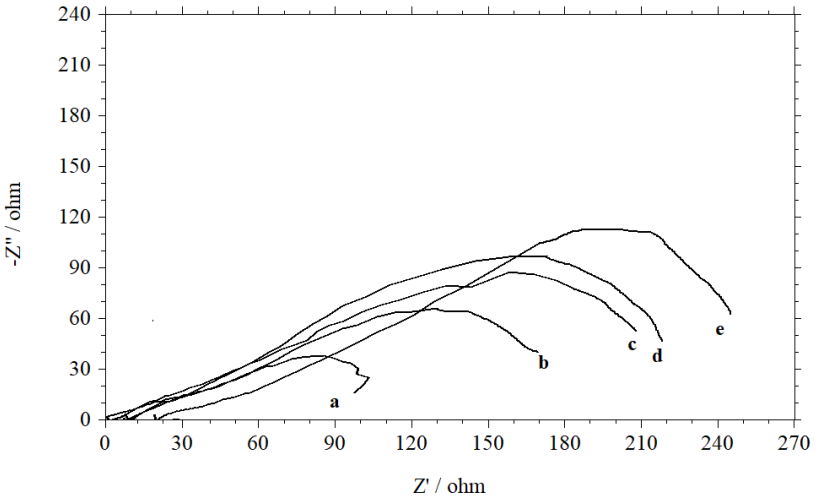
Akım yoğunluğu değerlerinin hesaplanması ($İ_{kor}$): yumuşak çeliğin *0,1 M* Na_2SO_4 çözeltisinde farklı derişimlerde saptanan log(Z/ohm) – log(Freq/Hz) Bode eğrisinden polarizasyon dirençleri hesaplanmıştır. $i_{kor} = B. Rp^{-1}$ eşitliğinden yararlanılarak korozyon akımları hesaplanmıştır. Anodik Tafel eğimi çalışılan çoğu koşullarda 0.060 V/dec olduğu için B sabitinin değeri 0,026 V olarak değerlendirilmiştir.

İmpedans Eğrilerinin Elde Edilmesi

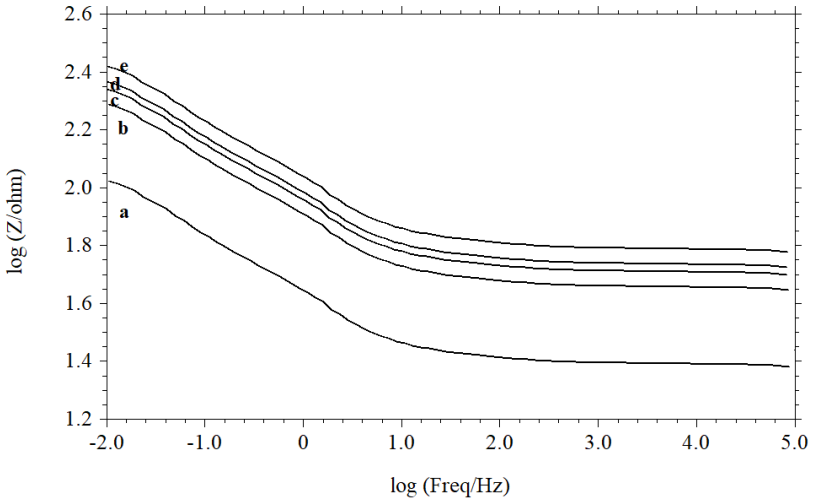
Üç elektrot tekniği ile 333 K'de, inhibitör olarak 0,025;0,050;0,100;0,125 mmol /L varyamin mavisi eklenerek AC impedans yöntemiyle belirlenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

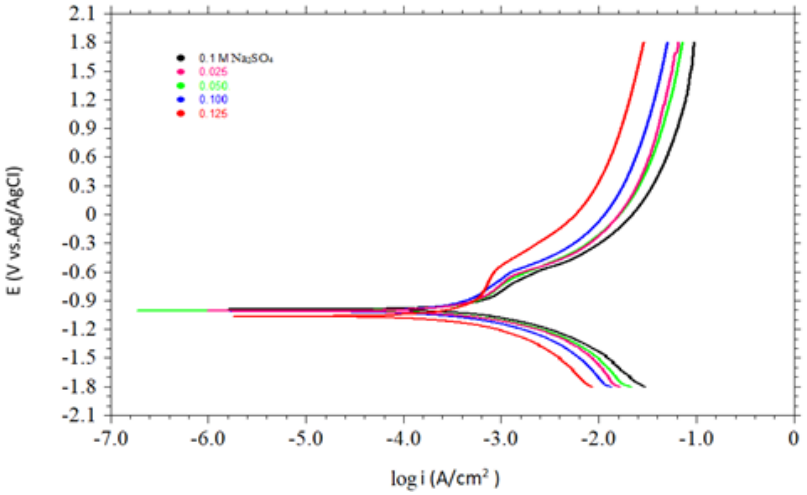
Yüksek inhibitör derişimlerinde metal yüzeyi adsorplanmış ihibitör tabakası ile kapatılır. Böylece korozyona neden olan iyonların metale ulaşması engellenmiş olur.333 K'de pH=9.0 da sülfatlı ortamda Nyquist Eğrisi (Şekil 1), Bode eğrisi (Şekil 2) ve akım potansiyel eğrileri verilmiştir (Şekil 3). İnhibisyon etkinliği, Varyamin Mavisi (VM) derişimindeki artma ile arttığı gözlemlenmiştir.



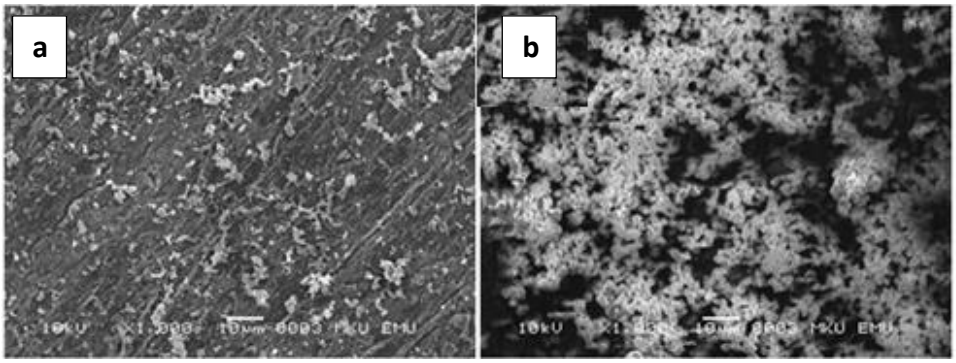
Şekil 1. VM 333 K de pH=9.0'da, Nyquist eğrisi [3].



Şekil 2. VM 333 K de pH=9.0'da, Bode eğrisi [3].



Şekil 3. VM 333 K de pH=9.0'da, Akım-Potansiyel eğrisi [3].



Şekil 4. pH= 9.0' da 0.1M Na_2SO_4 (a) 0.1M Na_2SO_4 + 0.125 mmol/L VM (b) elde edilen sem görüntüleri [3].

Tablo 1. 60 ^{0}C'de, pH= 9.0, korozyon potansiyeli, (Ekor); korozyon akımı, (İkor); polarizasyon direnci, (Rp); inhibitör yüzdesi (İE)

	Konsantrasyon (mmol/L) x 10^{-2}	R_p (Ω)	$İ_{kor}$ (µA/cm^2)	E_{kor} (V/ Ag/AgCl)	İE (%)
0.1M Na_2SO_4	-	103.00	386.49	-0.621	-
VM + Na_2SO_4	2.50	193.00	206.26	-0.641	46.63
	5.00	221.12	180.03	-0.598	53.42
	10.00	229.01	173.83	-0.671	55.02
	12.50	255.33	155.91	-0.665	59.66

4. Sonuçlar

Yumuşak Çeliğin pH=9.0, 333 K sıcaklıklarda, Sülfat ve Sülfat + xM Varyamin Mavisi içeren çözeltilerdeki davranışı ile ilgili olarak çıkan sonuçlar aşağıdaki gibidir:

İnhibisyon etkinliği, Varyamin Mavisi derişimindeki artma ile artmıştır. En yüksek inhibisyon etkinliği VM ortamında 333 K'de % 59.66 olarak ölçülmüştür.

Akım yoğunlukları artan konsantrasyon ile azalmıştır.

Varyamin Mavisinin 333 K sıcaklıkda inhibisyon etikinliklerine göre Langmuir, adsorpsiyon izotermine uygun olduğu kanıtlanmıştır. Her ne kadar kimyasal adsorpsiyon izotermine R^2 değerine

göre daha yakın olsa da ΔG değerlerine göre -20kj/mol civarında olduğu için fiziksel adsorpsiyon söz konusudur.

Elektrotlar, SEM tekniği ile irdelenmiş, 1000 kez büyütülmüş yüzey mikrografları Şekil 4'de gösterilmiştir. Kolayca görüldüğü gibi eklenen inhibitörlü ortamlarda yüzeylerin düz bir görünüm aldığı, kara lekelerin ve çukurcukların yok olduğu gözlemlenmiştir.

5. Kaynaklar

[1] M. Erbil, Korozyon İnhibitörleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması, Segem, Ankara, s: 3–146, 1984

[2]. Üneri, S., Korozyon İnhibitörlerinin Prensipleri ve Pratiği, Segem, Ankara, s: 121, 1984.

[3] S. Çelik, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, 2022.

[4] G. Kılınççeker, S. Çelik,F. Zarifi,K.Sayın,"Experimental and computational investigation of variamine blue as an inhibitor for copper in chloride solution" Journal of ispersion science and technology, 2020.

[5] S. Çelik, Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi, 2012.

[6] G. Kılınççeker, S. Çelik, "Electrochemical adsorption properties and inhibition of copper corrosionin chloride solutions by ascorbic acid :experimental and theoretical investigation". Ionics,19(11),1655-1662,2013.

The Effect of Surface Roughness and Distance on the Galvanic Corrosion of Ti64-A357-T6 Couples in 3.5% wt NaCl Solution

Ahmet Sait Doğaner[1], Cevat Sarıoğlu [1]

[1] Marmara University, Faculty of Engineering, Metallurgical and Materials Engineering Department, İstanbul/Türkiye

*ahm98is@gmail.com, *cevat.sarioglu@marmara.edu.tr

Abstract

In this study, the corrosion behavior of Ti64 and A357 alloys, which are important materials in aviation applications, were investigated. The study aimed to investigate the effects of surface roughness and the distance between galvanic couples on galvanic corrosion. For these purposes, polarization experiments (by the Tafel technique) and galvanic current measurements between couples using a potentiostat in a 3.5% NaCl solution were carried out.

To comprehensively analyze the effects of surface roughness, some of the samples were prepared by epoxy coating followed by grinding with varying grit sizes such as 80 and 800 grit. After preparation, the samples were kept in a desiccator for 24 hours before being subjected to experiments. The distance between galvanic couples was selected as 4 mm, 1 cm, and 5 cm. Optical and SEM characterization techniques were used to analyze the surfaces of Ti64 and A357-T6 before and after corrosion.

Polarization test results showed that grinding with 80 and 800 grit did not have a significant effect on the corrosion rate of all samples. In galvanic corrosion experiments, the samples ground with 80 grit exhibited more galvanic current than those ground with 800 grit. Additionally, in galvanic corrosion experiments, the maximum galvanic current was observed at 1 cm distance. The results were discussed with respect to electrochemical parameters and microstructural characterization results.

Keywords: *Galvanic corrosion, Ti64 alloy, A357-T6 alloy, Aerospace materials, Tafel method, Galvanic current, Corrosion rates, Sample distances, Surface roughness.*

1. Introduction

Corrosion is a serious problem in various areas of industry, including aviation, maritime, and other fields. Among various types of corrosion, galvanic corrosion is particularly noteworthy due to its potential to cause serious problems, especially in high-risk sectors where different metals come into contact, such as aviation. Examining the galvanic behavior of A357-T6 and Ti64 alloys, which are commonly used in aviation applications, can provide valuable insights in this regard. This study aims to investigate the effects of surface roughness and the distance between the alloys on their galvanic corrosion behavior.

While corrosion has been extensively studied in the literature, there is a lack of detailed research on how the galvanic corrosion behavior of these two alloys changes with surface

roughness and distance in a 3.5% NaCl solution. This study aims to fill this gap by examining the effect of surface roughness and distance on the corrosion behavior of Ti64-A357 T6 galvanic couples. Given that this alloy combination is frequently used in critical applications such as aircraft components and marine structures, a deeper understanding of the corrosion mechanisms in this specific system has important practical implications.

In this study, different surface roughness levels were created on the surface of the alloys using SiC papers with grit sizes of 80 and 800, and their corrosion properties were compared. Tafel tests and galvanic corrosion tests were performed on all samples. The results obtained from the experiments were analyzed together with SEM images of the samples to reveal the effects of distance and surface roughness.

2. Material and Method

Sample Preparation

There are numerous critical parameters that can influence corrosion, such as electrolyte type, temperature, impurities, anode material type and surface treatments. Research indicates that the surface roughness of the working electrode (anode) resulting from grinding techniques is a crucial parameter affecting Tafel slopes and, consequently, the corrosion rate. Additionally, the roughness of the metal surface significantly impacts overall corrosion, metastable pitting formation, and pitting potential. This study compared the corrosion properties of Ti64 and A357-T6 alloys, commonly used together in aviation applications, by employing SiC papers to create various surface roughness levels.

Specimens were obtained by cutting Ti64 and A357-T6 alloys into circular shapes with a diameter of 15 mm. Subsequently, the samples were wired with copper cables and epoxied to protect them from external factors and enable corrosion experiments on only a single surface. Following these procedures, the samples were sanded using various grit sizes of sandpaper, ranging from 80 to 800, or solely 80 grit, depending on the experimental requirements. After grinding, a thorough cleaning procedure was conducted, involving washing with soapy water, ultrasonic cleaning with acetone, and final rinsing with distilled water, to remove any contaminants or debris. Finally, the samples were dried using compressed air spray. After the cleaning process, all samples were placed in a desiccator for 24 hours to stabilize (passivate) the surfaces before commencing the corrosion experiments. After 24 hours, each sample was removed from the desiccator and masked to expose only a 0.30 cm2 surface area.

Before the test, the steady-state potential was achieved by applying the Open Circuit Voltage technique for 24 hours. Subsequently, the Tafel test was conducted with a scan rate of 0.170 mV/s. Additionally, at the onset of the galvanic corrosion tests, the open circuit voltage technique was applied for 15 minutes, followed by measuring the galvanic current for 24 hours. All experiments were performed using the Biologic VMP3 model potentiostat. Characterization techniques such as XRD, optical microscopy, and SEM were employed to investigate microstructure and corrosion events.

3. Findings and Discussion

3.1 XRD, Optical and SEM characterization of A357 and Ti64 alloys

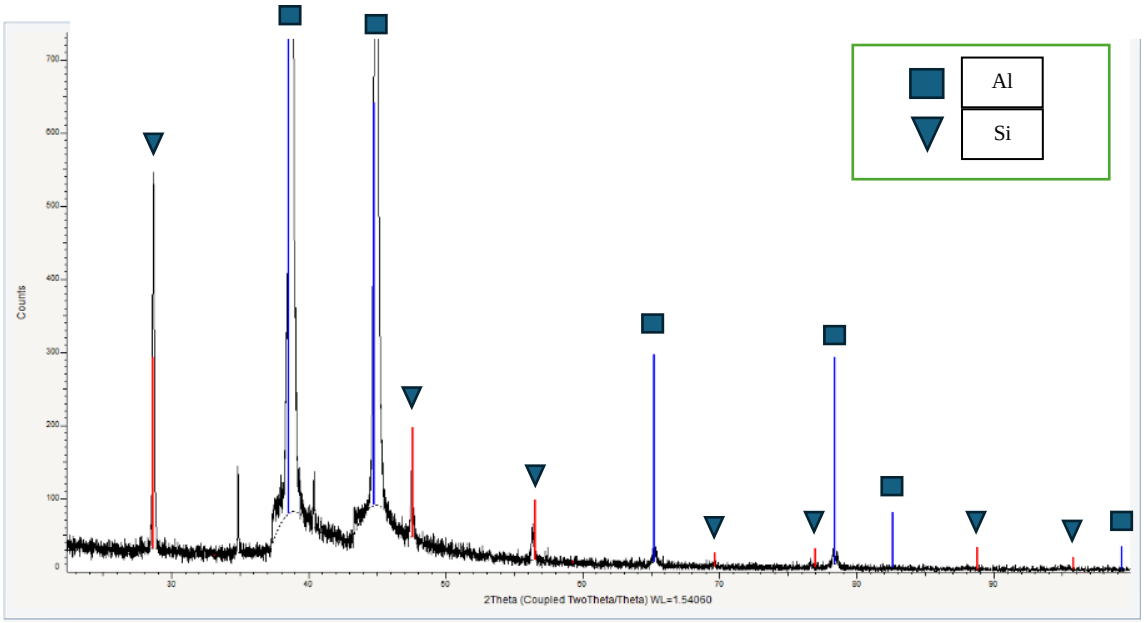
Table 1: Composition of A357 T6 alloy

A357 T6	Silicon (Si)	Beryllium (Be)	Iron (Fe)	Copper (Cu)	Magnesium (Mg)	Titanium (Ti)	Zinc (Zn)	Manganese (Mn)	(Al)
%wt	6.5% - 7.5%	0.04% - 0.07%	0.2%	0.2%	0.4% - 0.7%	0.04% - 0.2%	0.1%	0.1%	Bal.

Table 2: Composition of Ti64 Alloy

Ti64	Titanium (Ti)	Aluminium (Al)	Vanadium (V)
%wt	90%	6%	4%

The chemical compositions of A357 T6 and Ti64 alloys given in Table 1 and Table 2.



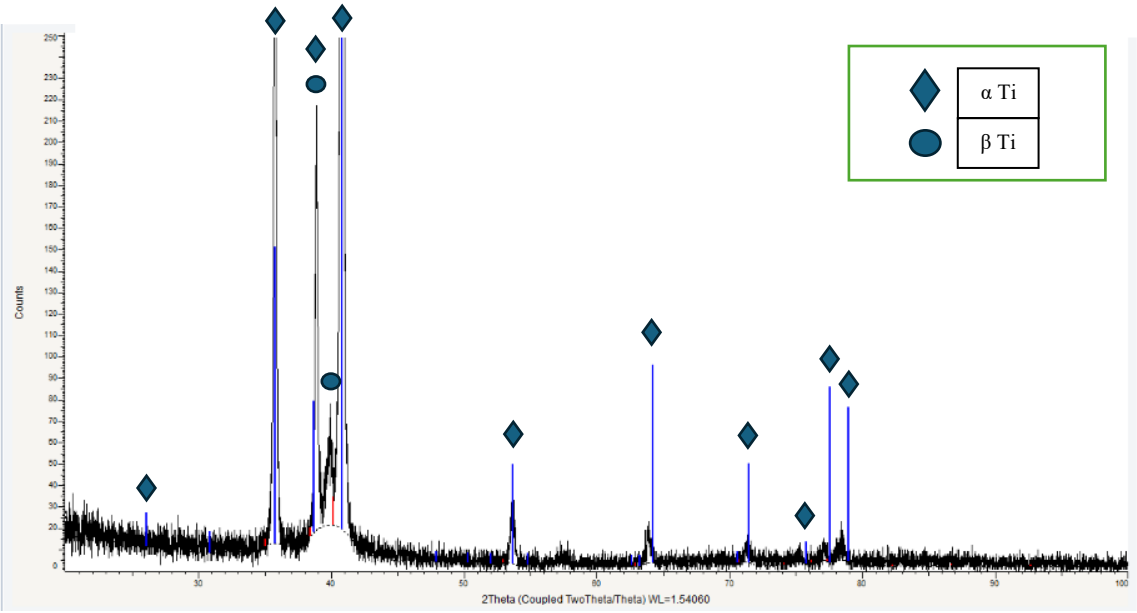


Figure 1: XRD patterns of A357 T6 (top) and Ti64 (bottom)

Intermetallic compounds have a significant impact on the initiation of corrosion in Al-Si-Mg alloys (such as A357 or A356 alloy). XRD analysis of the A357 T6 alloy given in Figure 1 reveals the presence of Al and Si rich phases as the main peaks. Similar XRD results available in literature [1-2].

As can be seen in Figure 1 Ti64 is a dual-phase alloy comprised of an alpha (α) phase, with a hexagonal close-packed (HCP) structure, stabilized by Al, and a beta (β) phase, with a body-centred cubic (BCC) phase, stabilized by V.

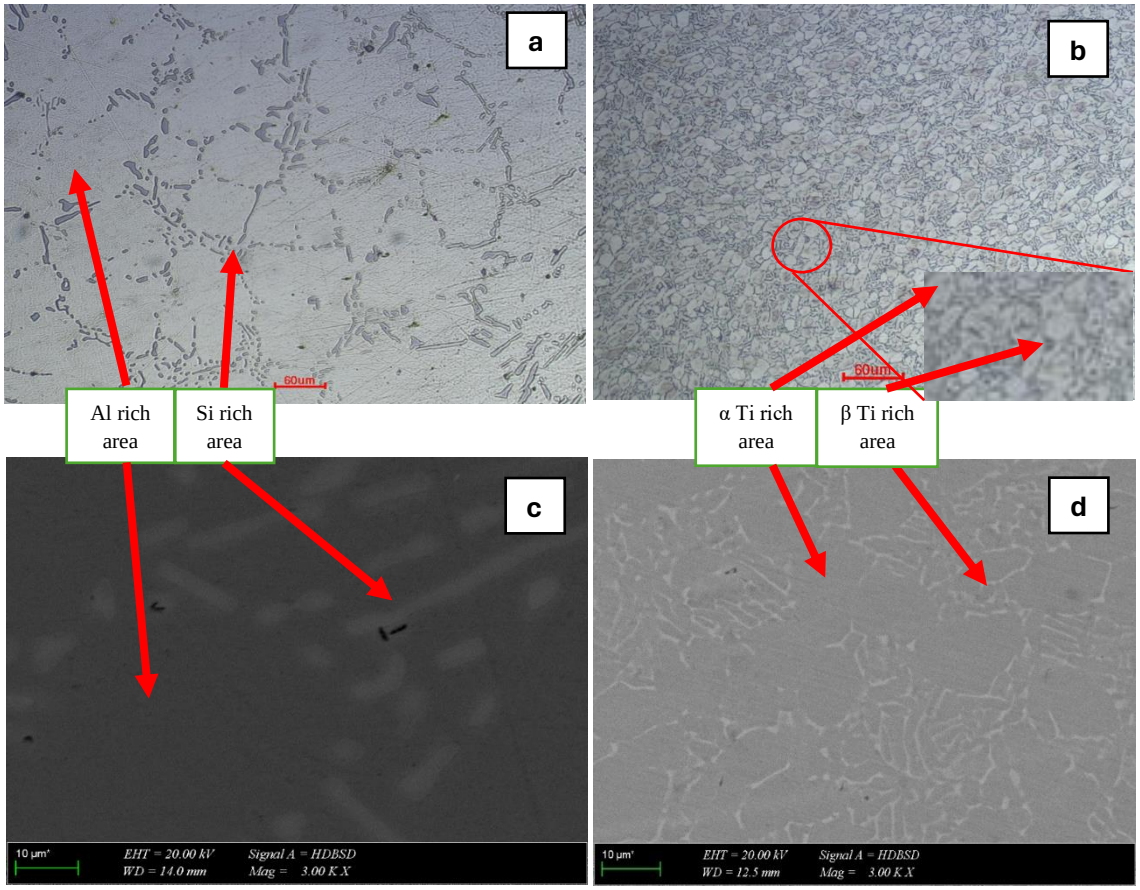


Figure 2: Optical micrograph of A357 T6 (a) and Ti64 (b), SEM images of Ti64 alloy (d,), and A357 T6 alloy (c)

SEM and Optical images of T6 tempered A357 and Ti64 alloys are shown in Figure 2a and 2c. When SEM images are examined, a Si-rich phase is seen on the A357 T6 surface. EDS analysis also shows that the white areas are rich in Si.

Additionally, the presence of beta (in white regions) and alpha phases can be seen on the Ti64 surface (Figure 2b,2d). In addition, the EDS analysis showed the presence of Al and V in the beta phase along with the alpha phase, which forms the main matrix, which is also compatible with the XRD results.

3.2 The Effect of Surface Roughness on Corrosion Based on Polarisation Experiments:

Corrosion refers to the chemical or electrochemical transformation of a metal, typically initiated at its surface. Surface roughness plays a significant role in this process as it determines the micro-topography of the metal's surface, thereby affecting corrosion susceptibility. A rougher surface provides more surface area, facilitating the initiation of corrosion. Additionally, corrosion products are easier to accumulate on a rough surface,

which can cause corrosive environments to remain on the surface longer and increase the rate of corrosion [3].

Tafel analysis and galvanic current plots are common techniques used to understand the corrosion behaviour of a metals generally anticipated that a rougher surface would result in a higher corrosion rate, leading to elevated current values in Tafel analysis and galvanic current plots. However, the extent of this effect may vary depending on factors such as alloy properties, the corrosive environment, and other factors.

Table 3: Average Values of Surface Roughness Measurements Repeated Three Times for Both Alloys

Alloy	***Grit Number***	***Measured Average Ra (µm) Value***
Ti64	*P80*	*1.181*
	P800	*0.157*
A357.T6	*P80*	*1.367*
	P800	*0.202*

Table 3 shows the average values of surface roughness measurements repeated three times for the Ti64 and A357 T6 alloys used in this study. As can be observed from the values in the Table 3, there is a notable difference (7 times) between the surface roughness of samples sanded only with 80 grit and those sanded 800 grit.

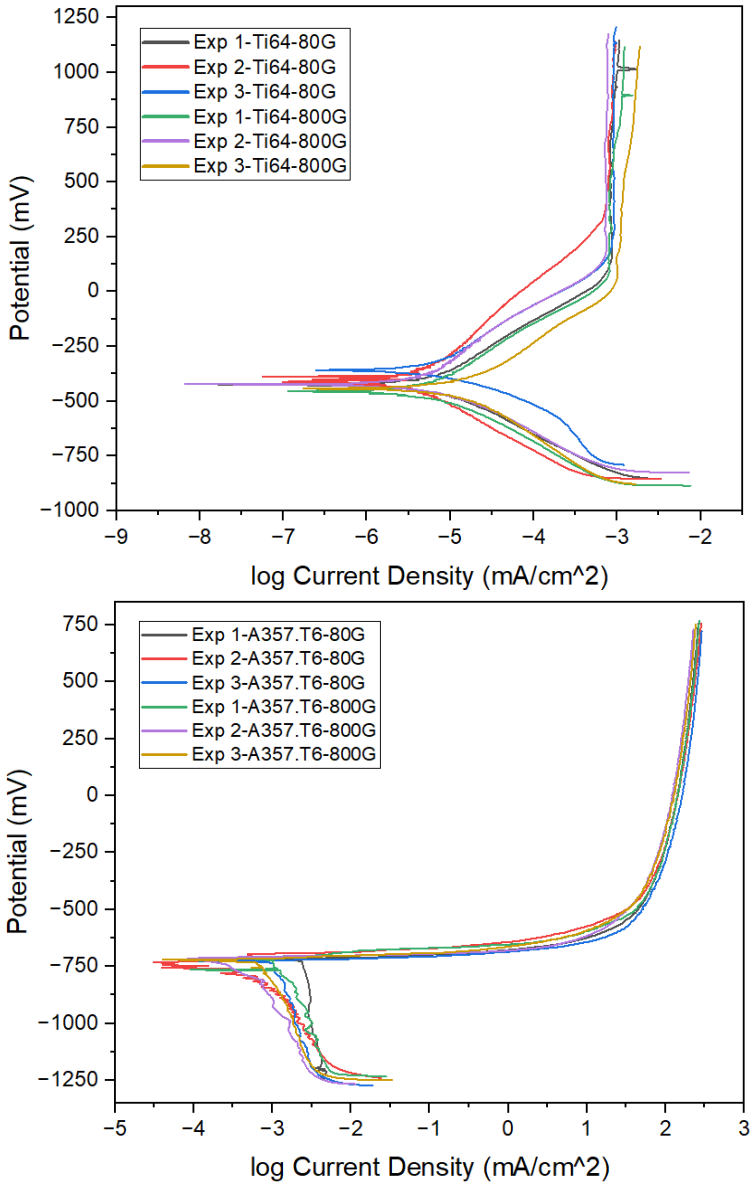


Figure 3: Tafel Test Result repeated three times for 80 grit and 800 grit Ti64 samples (top) and Tafel Test Result repeated three times for 80 grit and 800 grit A357.T6 samples (bottom) in 3.5 wt% NaCl solution.

In polarization tests after 20-hour OCV test, it was observed that the corrosion potential reached a steady state and the Tafel test was performed in 3.5% NaCl solution. In Figure 3 (top), the passive behavior of Ti64 alloy can be clearly seen in the graph. At the same time, it is seen in Figure 3(bottom) that the A357 T6 alloy has suffered severe corrosion, as can be understood from the rapidly increasing current during anodic polarization.

The corrosion rates of the experiments were calculated in accordance with Faraday's law and can be seen in Table 4 and Table 5.

$CR = I_{corr}\ K\ EW / d\ A$ [4]

(K is a constant and its value is $3.27x10^{-3}$(mm g/µA cm yr), where d is density (gr/cm3) and A is surface area, its unit is cm^2. I_{corr} is the corrosion current value determined by Tafel method and its unit is specified as microampere.)

Table 4: Data obtained as a result of OCV and Tafel tests performed on Ti64 samples

Specimen	***OCV (Steady State Potential) (mV vs SCE)***	***Corrosion Potential E_{corr} (mV vs SCE)***	***Corrosion Current I_{corr} (µA)***	***Corrosion Rate (µm /yr)***
Exp 1-Tİ64-80G	*-354*	*-423*	*0.002*	*0.0588*
Exp 2-Tİ64-80G	*-353*	*-387*	*0.001*	*0.0294*
Exp 3-Tİ64-80G	*-293*	*-358*	*0.002*	*0.0588*
Average	*-333*	*-389*	*0.0016*	*0.0490*
Exp 1-Tİ64-800G	*-385*	*-453*	*0.002*	*0.0588*
Exp 2-Tİ64-800G	*-325*	*-423*	*0.002*	*0.0588*
Exp 3-Tİ64-800G	*-382*	*-443*	*0.005*	*0.1471*
Average	*-364*	*-440*	*0.003*	*0.0882*

Table 5: Data obtained as a result of OCV and Tafel tests performed on A357.T6 samples.

Specimen	***OCV (Steady State Potential) (mV vs SCE)***	***Corrosion Potential E_{corr} (mV vs SCE)***	***Corrosion Current I_{corr} (µA)***	***Corrosion Rate (µm /yr)***
Exp 1-A357.T6-80G	*-751*	*-716*	*0.71*	*24.803*
Exp 2- A357.T6-80G	*-743*	*-732*	*0.08*	*2.138*
Exp 3- A357.T6-80G	*-777*	*-726*	*0.28*	*9.762*
Average	*-757*	*-725*	*0.36*	*12.234*
Exp 1- A357.T6-800G	*-735*	*-709*	*0.14*	*5.107*
Exp 2- A357.T6-800G	*-766*	*-715*	*0.07*	*2.327*
Exp 3- A357.T6-800G	*-750*	*-721*	*0.23*	*8.233*
Average	*-750*	*-715*	*0.15*	*5.222*

When the results in Table 4 and Table 5 are examined, the results obtained show that, in both Ti64 and A357 T6 alloys, different degrees of surface roughness has no significant effect on corrosion rate. The corrosion rate changed about two times as the surface roughness increased seven times for all samples (Table 3,4 and 5).

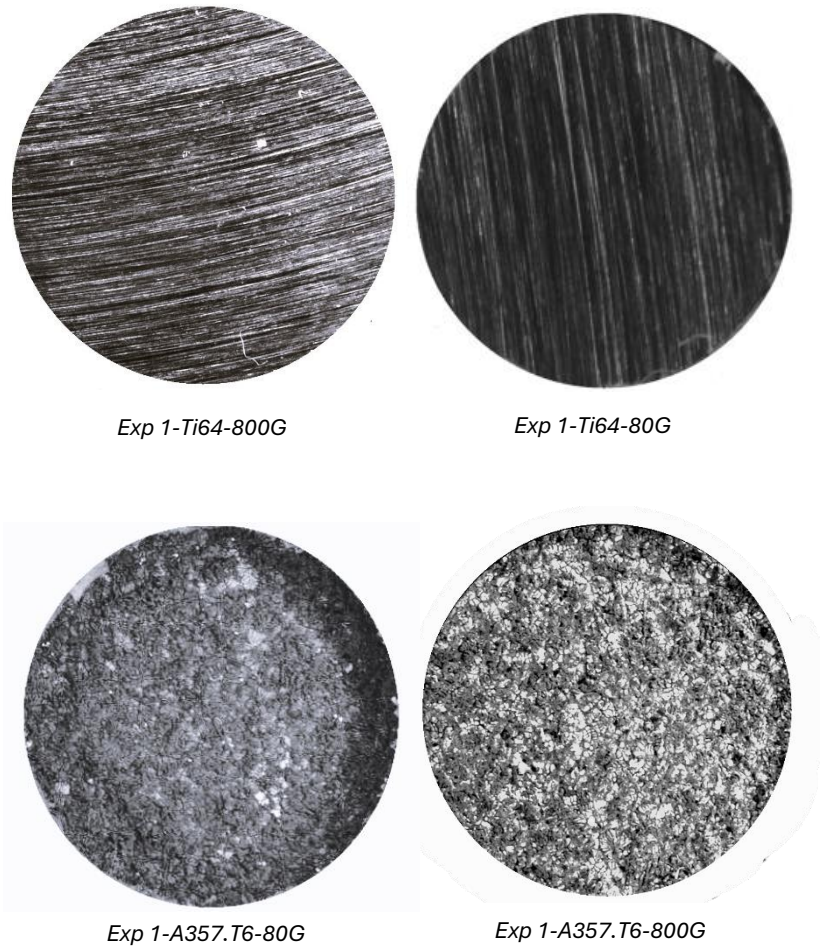


Figure 4: Images of the First Experiments Performed in Each Experimental Set (10x magnification) (a) Exp 1-Ti64-800G, (b) Exp 1-Ti64-80G, Exp 1-A357.T6-80G, Exp 1-A357.T6-800G.

Stereo microscope images of the first experiments performed in each experimental set are given in Figure 4. As can be seen in the Figure 4, all A357.T6 alloys were severely corroded, while no corrosion was observed in Ti64 alloys. The fact that no significant difference is seen in the stereo microscope images supports the interpretation made on the Tafel graphs that there is no significant change in the corrosion behaviour of the samples sanded 80 and 800.

This may be because, despite varying surface roughness, especially for Ti64, the formation of these passive oxide layers dominates the electrochemical behaviour and overshadows the effect of surface roughness, or the measured range of surface roughness is insufficient to produce an effect.

The A357 T6 alloy comprised Al rich and Si rich phases, as illustrated in Figure 2. The corrosion process surrounding the Al-Si crystals is probably due to the more cathodic behavior these crystals exhibit compared to the aluminum matrix and this may have led to the formation of galvanic cells. This phenomenon can be intensified by the presence of defects in the Al-Si interphase and separation of alloying elements. The deep pits observed in A357-T6 samples suggest that pitting corrosion has occurred. This type of corrosion can be caused by the presence of chloride ions, which have the potential to degrade the passive film and initiate local pitting attacks.

Previous studies in the literature support the notion that corrosion tends to concentrate around silicon rich (Si) particles within A357 alloys. Buarzaiga and Thorpe [5] stated that these compounds produced the most prominent local galvanic cells, especially within the microstructure of the A356 alloy which has similar composition to A357. In particular, corrosion tends to preferentially target the interface between these intermetallic compounds and the aluminium alloy matrix. Similar to the situations in the literature, a significant possibility emerges that especially Si-rich regions in the microstructure in A357 profoundly shape the corrosion behaviour of aluminium alloys [6]. Yu et al. [7] conducted an investigation into the corrosion behavior of A357 alloys, highlighting that corrosion predominantly occurs in the vicinity of Si particles, which possess a higher nobility compared to the aluminum (Al) matrix. Additionally, intermetallic compounds are commonly observed within the primary Al interdendritic regions. Similarly, according to Pedersen and Arnberg [8], the precipitation of Si particles within dendrites has been demonstrated.

On the other hand the reason why titanium alloys generally have good corrosion resistance is that they protect themselves against corrosion by forming a passive oxide layer. Microstructure is one of the important determinants of the corrosion resistance of Ti64 alloy. As seen in Figure 2, a homogeneous microstructure consisting of alpha and beta phases increases the corrosion resistance of the alloy. The homogeneous microstructure supports the formation of the passive oxide layer thanks to phases distributed in an orderly and controlled manner. The fact that no corrosion was observed in the microscope examinations made after the Tafel test supports that the microstructure has a homogeneous and balanced structure. This may indicate that a smooth and protective oxide layer has formed on the surface of the alloy and that this layer provides an effective barrier against corrosion.

3.3 Galvanic Corrosion:

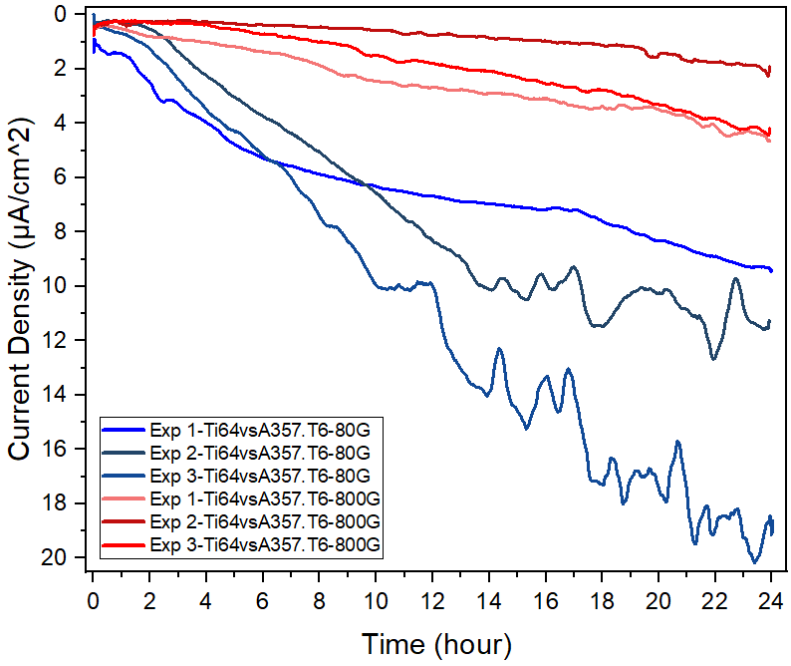


Figure 5: Galvanic Corrosion Test Results repeated three times for 80 grit and 800 grit Ti64-A357.T6 couples in 3.5 wt% NaCl solution

The galvanic corrosion experiment was carried out in 3.5% NaCl solution after the OCV test was applied for 15 minutes. All experiments were carried out with equal cathode-anode area ratio and 1 cm anode-cathode distance. Figure 5 shows that the galvanic current is higher in all samples sanded with 80 grit. Although no significant difference was seen in the corrosion behaviour of the materials in the Tafel tests applied to the alloys, it was observed that the surface roughness had a significant effect on the corrosion behaviour when the alloys became galvanic couples.

Table 6: Data obtained as a result of Galvanic Corrosion tests performed on Ti64-A357.T6 couples.

Galvanic Couple	***Galvanic Current Density (µA/cm²)***	***Corrosion Rate (µm /yr)***
Exp 1-Ti64vsA357.T6-80G	*6.24*	*65.50*
Exp 2- Ti64vsA357.T6-80G	*7.04*	*73.36*
Exp 3- Ti64vsA357.T6-80G	*10.21*	*106.40*
Average	*10.60*	*81.75*
Exp 1- Ti64vsA357.T6-800G	*2.48*	*25.85*
Exp 2- Ti64vsA357.T6-800G	*0.83*	*8.65*
Exp 3- Ti64vsA357.T6-800G	*1.89*	*19.70*
Average	*1.73*	*18.07*

As can be seen in Table 6, the galvanic current density increased with increasing surface roughness. In addition, the average corrosion rate of the galvanic couple obtained from the experiments sanded with 80 grit is about 5 times higher than the average corrosion rate obtained from the experiments sanded with 800 grit.

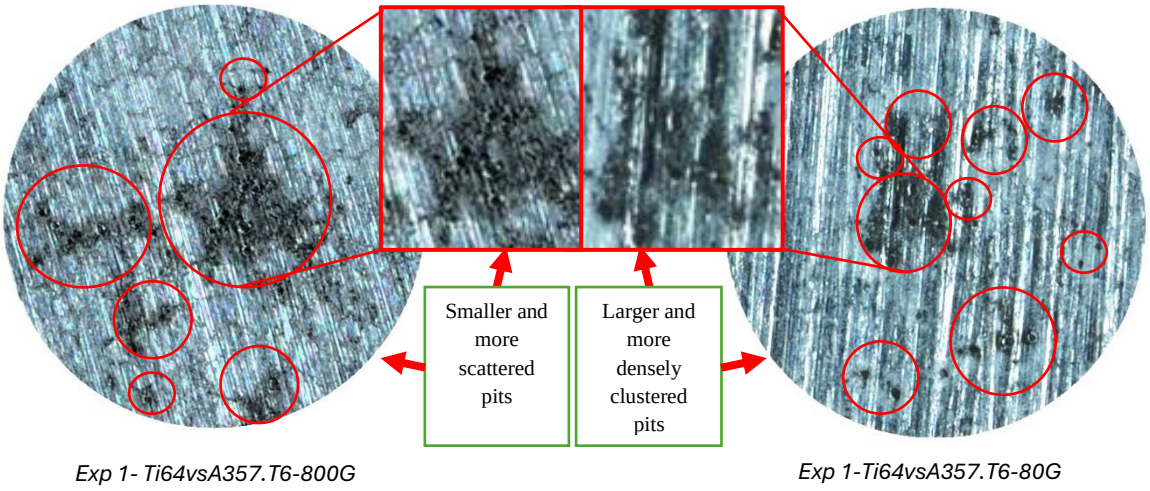


Figure 6: Images of the First Experiments Performed in Each Experimental Set (50x magnification) (a) Exp 1-Ti64vsA357.T6-800G, (b) Exp 1-Ti64vsA357.T6-80G

Figure 6 shows the images of the anodes of the galvanic couples taken under a stereo microscope (magnified 50 times) after the experiments. Although there was not a big difference in the general examinations, it was observed that the pitting corrosion areas formed in the anode samples (A357 T6) of the experiments sanded with 80 grit were more densely clustered and the pits were slightly larger.

As a result, when the effect of surface roughness was examined when Ti64 and A357 T6 alloy were in galvanic couples, it was observed that increasing the surface roughness increased the galvanic current density significantly. This may have occurred because the increased surface area with increasing surface roughness provides more active sites for electrochemical reactions and microscopic irregularities created by deeper cavities trap electrolytes and promote local pitting corrosion mechanisms in which corrosion activity increases as anode surface is polarized due to more noble Ti alloy surface.

3.4 Effect of Distance

In this study, all experiments were carried out in 3.5% NaCl aqueous solution, with equal anode-cathode area ratio in Ti64-A357 T6 galvanic couples and all samples were sanded with 80 grit sandpaper in order to see the maximum effect. In the experiments, the distance between the anode and cathode was changed to 4 mm, 1 cm and 5 cm and the galvanic current was measured for 24 hours. Each experiment was repeated four times to ensure reproducibility.

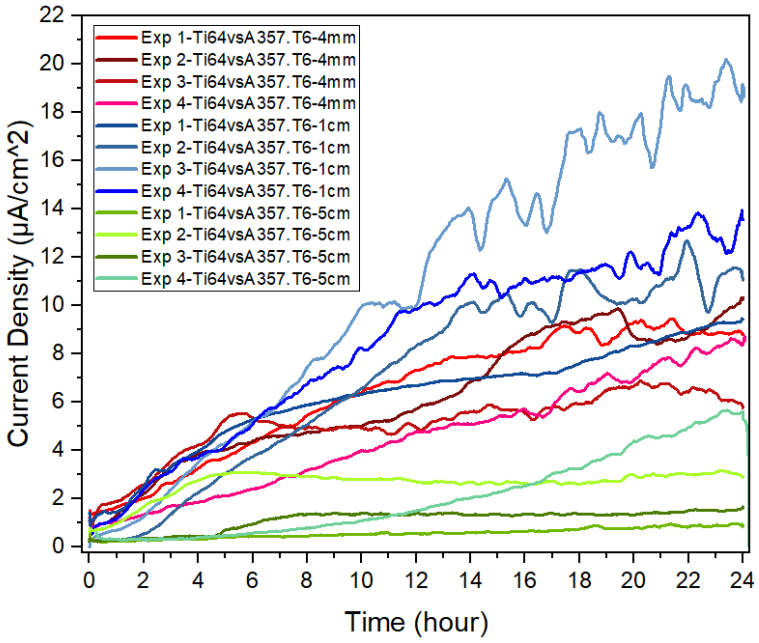


Figure 7: Galvanic corrosion test results repeated three times at different anode-cathode distances (4mm, 1cm, 5cm) in 3.5% aqueous NaCl solution.

As can be seen in Figure 7, the lowest current values were measured when the distance between the anode and cathode was 5 cm, and contrary to expectations, the highest current was measured at 1 cm, not 4 mm. The results show that the most risky distance for corrosion to occur within the measured values is 1 cm.

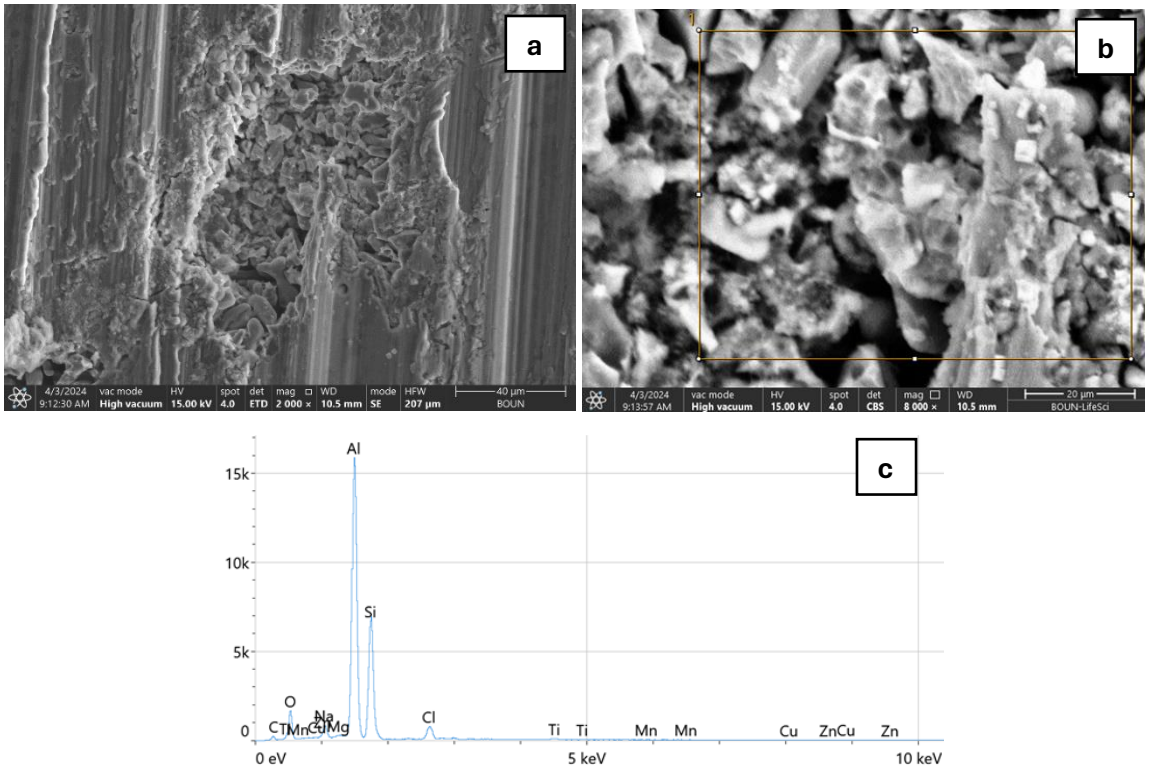


Figure 8: SE (a),BSE (b) image and EDS spectrum (c) of a pit formed as a result of corrosion observed in the A357 T6 sample, which was the anode in the Exp 4- Ti64vsA357.T6-1 cm experiment.

When the A357 T6 and Ti64 alloys made into galvanic couples are examined, the deep pits formed in the A357 T6 alloy, which is the anode, can be seen in Figure 8. When the EDS spectrum is examined, it can be interpreted that it is effective in the formation of corrosion in local regions caused by Si-rich particle, as well as the corrosion occurring at the anode due to the effect of more noble Ti64 couple.

Table 7: Data obtained as a result of Galvanic Corrosion tests performed on Ti64-A357.T6 pairs to see the effect of distance.

Galvanic Couple	***Galvanic Current Density (μA/cm²)***	***Corrosiin Rate (μm /yr)***
Exp 1-Ti64vsA357.T6-4mm	*6.41*	*66.80*
Exp 2- Ti64vsA357.T6-4mm	*6.16*	*64.20*
Exp 3- Ti64vsA357.T6-4mm	*5.10*	*53.14*
Exp 4- Ti64vsA357.T6-4mm	*4.55*	*47.41*
Average	*5.89*	*57.88*
Exp 1- Ti64vsA357.T6-1cm	*6.24*	*65.50*
Exp 2- Ti64vsA357.T6-1cm	*7.04*	*73.36*
Exp 3- Ti64vsA357.T6-1cm	*10.21*	*106.40*
Exp 4- Ti64vsA357.T6-1cm	*8.39*	*87.44*
Average	*10.60*	*83.18*
Exp 1- Ti64vsA357.T6-5cm	*0.57*	*5.94*
Exp 2- Ti64vsA357.T6-5cm	*2.63*	*27.41*
Exp 3- Ti64vsA357.T6-5cm	*1.13*	*11.77*
Exp 4- Ti64vsA357.T6-5cm	*2.11*	*21.99*
Average	*1.44*	*16.78*

Experiments performed using different anode-cathode distances have revealed that a distance of 1 cm between the measured intervals is the most suitable distance for galvanic corrosion to occur. While the corrosion rate is expected to increase as the two alloys get closer to each other, it is interesting that the highest galvanic current is measured at a distance of 1 cm instead of a distance of 4 mm (Table 7). The reasons for this situation may be:

- During the experiments carried out at a distance of 4 mm, the oxygen concentration between the anode and cathode was rapidly depleted and could not be renewed quickly enough. It has also been stated in the literature that the presence of dissolved oxygen in corrosive environments significantly affects corrosion processes. Specifically, higher dissolved oxygen levels tend to be associated with increased corrosion rates due to the cathodic reduction reaction of oxygen-consuming electrons in the cathodic region. Interestingly, as discussed in the literature, there is a critical threshold of dissolved oxygen content beyond which corrosion rates rise rapidly [9].

This phenomenon is consistent with our observations that corrosion rates may be affected by changes in the distance between the anode and cathode affecting the local oxygen concentration.

4. Conclusion

The primary objective of this study was to investigate potential correlations between surface roughness and corrosion, as well as between anode-cathode distance and galvanic corrosion, for Ti64 and A357 T6 alloys. Various experiments were designed and conducted to assess the conditions of the alloys both when uncoupled and when in the galvanic couple state.

1) Polarization tests showed that Ti64 is effectively protected from corrosion thanks to its rapidly formed passive layer. It was observed that the A357 T6 alloy suffered severe pitting corrosion and that the local galvanic cells formed as a result of the interaction of the Al matrix with the Si-rich phase contributed to the corrosion behaviour.
2) The results of the experiments showed that within the measured ranges, the effect of surface roughness was minimal when the alloys were not in galvanic couples.
3) As a result of galvanic current tests to evaluate the effect of surface roughness, it was revealed that surface roughness significantly affects corrosion behaviour when alloys are galvanically coupled. Specifically, the increase in surface roughness led to a noticeable increase in galvanic current density. Additionally, the average corrosion rate of the galvanic couple obtained from experiments involving surfaces sanded with 80 grit was approximately five times higher than that obtained from experiments involving surfaces sanded with 800 grit.
4) In the galvanic current tests conducted to assess the impact of the distance between the anode and cathode, the lowest current values were recorded when the distance between the anode and cathode was 5 cm, while the highest current was observed at 1 cm, rather than the anticipated 4 mm. The results indicate that the most risky distance for corrosion formation among the measured values is 1 cm.

In future studies, it would be interesting to include higher roughness and distance ranges in the investigation. This approach will provide a more comprehensive perspective on the subject and allow these factors to be examined together with other controlled corrosion parameters.

5. References

[1] Lakshmikanthan, Avinash, et al. "The effect of heat treatment on the mechanical and tribological properties of dual size SiC reinforced A357 matrix composites." *Journal of Materials Research and Technology* 9.3 (2020): 6434-6452.

[2] Aversa, Alberta, et al. "Effect of process and post-process conditions on the mechanical properties of an A357 alloy produced via laser powder bed fusion." *Metals* 7.2 (2017): 68.

[3] Almansour, Ahmad, et al. "Effect of surface roughness on corrosion behavior of aluminum alloy 6061 in salt solution (3.5% NaCl)." International Journal of Academic Scientific Research 3.4 (2015): 37-45.

[4] ASTM Standard G 102, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements

[5] Buarzaiga, Mohamed M., and S. J. Thorpe. "Corrosion behavior of as-cast, silicon carbide particulate-aluminum alloy metal-matrix composites." *Corrosion* 50.3 (1994): 176-185.

[6] Yang, Ching-Yi, et al. "Effects of Be and Fe on the mechanical and corrosion behaviors of A357 alloys." Materials Chemistry and Physics 93.2-3 (2005): 412-419.

[7] Yu, Youngbin, et al. "Phenomenological observations on mechanical and corrosion properties of thixoformed 357 alloys: A comparison with permanent mold cast 357 alloys." Metallurgical and Materials Transactions A 33 (2002): 1399-1412.

[8] Pedersen, L., and L. Arnberg. "The effect of solution heat treatment and quenching rates on mechanical properties and microstructures in AlSiMg foundry alloys." Metallurgical and Materials Transactions A 32 (2001): 525-532.

[9] Yan, Xuanqi, et al. "Research progress on factors affecting oxygen corrosion and countermeasures in oilfield development." E3S Web of Conferences. Vol. 131. EDP Sciences, 2019.

.

An Overview of Microbiologically Influenced Corrosion: Manganese Oxidizing Bacteria

Simge Arkan-Ozdemir [*1,2], Nurhan Cansever [3], Esra Ilhan-Sungur [4]

[1] Istanbul University, Institute of Graduate Studies in Sciences, Department of Biology, Istanbul/Türkiye

[2] Uskudar University, Vocational School of Health Services, Istanbul/ Türkiye

[3] Yıldız Technical University, Faculty of Chemistry-Metallurgy, Metallurgical and Materials Engineering Department, Istanbul/Türkiye

[4] Istanbul University, Faculty of Science, Department of Biology, Istanbul/Türkiye

[*]simge_arkan@hotmail.com

Abstract

Microbiologically influenced corrosion (MIC) is a phenomenon of global concern that is associated with safety issues and serious maintenance costs across various industries. MIC is a collective term for all mechanisms by which the presence or activities of microorganisms influence the kinetics of corrosion reactions. Microorganisms found in biofilms on the metal surface can initiate anodic and cathodic reactions and increase the severity of existing corrosion. It is impossible to reveal a standard mechanism for MIC, since MIC mechanisms are based on the interactions of components such as the diversity of causative microorganisms, susceptible materials and life-supporting environments. Manganese oxidizing bacteria (MOB) are a group of microorganisms responsible for the MIC process directly. They cause oxidation of soluble Mn ions (Mn^{+2}) and form Mn oxides on the metal surface. Metals are oxidized by the corrosive metabolites, leading to corrosion. Recently published research have shown that MOB species isolated from several industrial systems corrode different kinds of metals. Yılmaz [1] reported for the first time that manganese oxidizing Enterobacter tabaci YIM Hb-3, isolated from hydroelectric power plants, microbiologically corroded martensitic stainless steel as frequently used material in the turbines of hydroelectric power plants. In another study, it was determined by electrochemical methods that Bacillus zhangzhouensis, isolated from produced water in oil fields and determined to have the ability to oxidize manganese, increased the corrosion rate of API 5L X65M steel [2]. In the most recent research conducted by Arkan-Ozdemir [3], it was also found that Sphingomonas sp., isolated from jet A-1 fuel and capable of oxidizing manganese, enhanced the corrosion of 7175-T7351 aluminum alloy, which is widely used as aircraft fuel tank material. These findings clearly demonstrate that the MOB effect should be taken into account in MIC studies of industrial systems, regardless of the material type. Furthermore, each circumstance involving the destructive activity of MOB needs to be considered individually. This overview provides a clear picture of how different metals are affected by the MIC of MOB species.

Keywords: Microbiologically influenced corrosion (MIC), manganese oxidizing bacteria (MOB), martensitic stainless steel, API 5L X65M steel, 7175-T7351 aluminum alloy.

1. Introduction

1.1. Microorganisms and Microbiologically Influenced Corrosion (MIC)

Microorganisms are found everywhere, and 99% of them live in communities in self-formed biofilms on the surfaces of different materials, including metals [4]. The presence of biofilm in industrial systems is undesirable since it catalyzes chemical and biological reactions thanks to a

variety of different microorganisms and changes the conditions of the relevant environment. Moreover, biofilm formation on the material surfaces causes microbiologically influenced corrosion (MIC) [5]. It is a phenomenon of global concern that is associated with safety issues and serious maintenance costs in equipment and infrastructure across various industries such as, port facilities [6], aviation fuel systems [7], gas and oil industry [8], water systems [9], nuclear waste storage facilities [10].

MIC is a collective term for all mechanisms by which the presence or activities of microorganisms influence the kinetics of corrosion reactions. Microorganisms found in biofilms on the metal surface can initiate anodic and cathodic reactions or increase the severity of existing corrosion [11, 12]. It is impossible to reveal a standard mechanism for MIC, since MIC mechanisms are based on the interactions of components such as the diversity of causative microorganisms, susceptible materials and life-supporting environments [13]. Depending on the environmental conditions, sulfate reducing prokaryotes (SRP), sulfur oxidizers, manganese oxidizing bacteria (MOB), acid producer bacteria (APB), iron oxidizing bacteria (IOB), slime formers and iron reducing bacteria (IRB) are the microorganisms involved in MIC [14, 15]. These microorganisms can be involved in the corrosion process directly (active MIC) through their metabolic activities as well as, indirectly (passive MIC) by setting the stage for an abiotic corrosion process or by causing the loss of protective conditions for a metal [16].

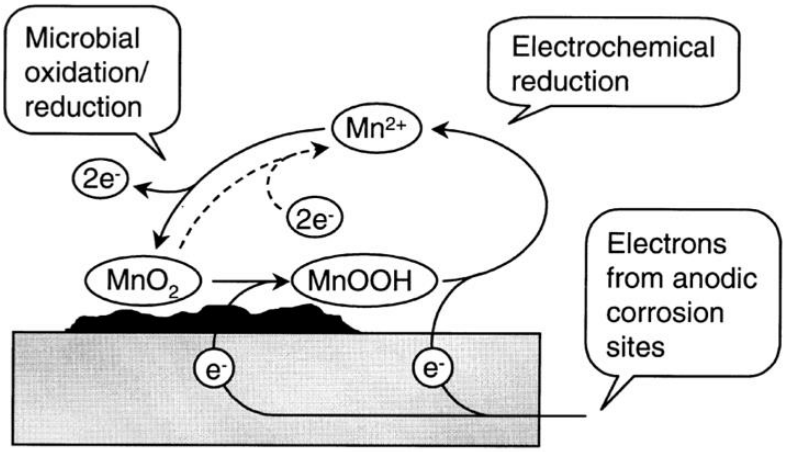
1.2. Relationship Between MOB and MIC

The corrosive effect of MOB depend primarily on the adhesion to the metal surface in an aerobic aqueous environment and then on the presence of dissolved Mn^{+2} ions [15]. In their presence, MOB catalyze the oxidation of Mn^{+2} ions, producing MnOOH and MnO_2, which form deposits on the metal surface (Equation 1.1 and 1.2) [18, 19].

$$Mn^{+2} + 2H_2O \rightarrow MnOOH + 3H^+ + e^- \quad (1.1)$$

$$MnOOH \rightarrow MnO_2 + H^+ + e^- \quad (1.2)$$

The corrosion mechanism of MOB in metals is characterized by two stages: biotic and abiotic. In the biotic process, free Mn^{+2} ions in the environment are oxidized by MOB to produce MnO_2 and related compounds in the presence of oxygen. Compounds accumulated on the metal surface may change the electrochemical properties of the metal. In the abiotic process, solid Mn oxides accumulated on the metal surface are reduced back to Mn^{+2} ions. Thus, cathodic reactions in the metal increase and corrosion occurs in the metal (Figure 1.1). Mn oxides can also cause pitting corrosion by changing the anodic potential of the metal. It has also been reported that Mn oxide deposits may promote the growth of SRB and other anaerobes responsible for MIC by causing the formation of differential aeration cells [20, 21].



Şekil 1.1. Schematic representation of the Mn cycle on the metal surface [22].

2. An Overview of MIC Investigations by MOB

The MIC of MOB in various metals has been reported in the literature for many years [22-25]. The substantial microbial diversity in industrial systems leads to a preponderance of MIC-related problems. In fact recently published research has shown that MOB species isolated from several industrial systems corrode different kinds of metals.

Yılmaz [1] investigated the MIC of manganese oxidizing *Enterobacter tabaci YIM Hb*-3, isolated from biofilm and water samples taken from a hydroelectric power plant, on martensitic stainless steel as frequently used material in the turbines of hydroelectric power plants. For the MIC evaluation, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analyses were used, as well as gravimetric method. In the study, first of all, MOB specific medium used for corrosion experiments was prepared with different Mn concentrations and the highest Mn concentration that could not limit the growth of *Enterobacter tabaci YIM Hb*-3 was determined. A lab-scale test system was set up with *Enterobacter tabaci YIM Hb*-3 and AISI 415 martensitic stainless steel coupons in the MnOB medium at a final Mn concentration of 3 g/l, and operated for 33 days. A lab-scale sterile control system without bacteria was also set up simultaneously. The MIC of *Enterobacter tabaci YIM Hb*-3 on AISI 415 martensitic stainless steel was discovered with data obtained from lab-scale systems.

It was reported that the weight loss of the coupons in the test system increased over time, and the weight loss and corrosion rates were significantly higher than the values in the control system. The data of the investigation presented that manganese oxidizing *Enterobacter tabaci YIM Hb*-3 microbiologically corroded AISI 415 martensitic stainless steel. SEM analysis also confirmed the MIC by demonstrating the formation of biofilm layer and the cavities occured by corrosion on the coupon surface. Moreover, detection of Mn_3O_4 (hausmannite), a type of Mn oxide, in all samples taken from the test system by XRD analysis revealed that Mn oxidation occured in the presence of *Enterobacter tabaci YIM Hb*-3.

Yılmaz [1] reported with the investigation for the first time that the *Enterobacter tabaci YIM Hb*-3, which has the ability to oxidize manganese, microbiologically corrodes the AISI 415 martensitic stainless steel. Although there have been studies reporting different bacterial groups that cause the MIC of martensitic stainless steel [26, 27], the only study available in the literature investigating the effect of MOB isolate on the MIC of martensitic stainless steel, belongs to Yılmaz [1]. Moreover, the research of Yılmaz [1] has been important because a problem clearly demonstrated in the literature describing pitting corrosion caused by MOB in hydroelectric power plants [17, 23, 28], was investigated under laboratory conditions with a long-term exposure experiment.

Ou-Yahia [2] investigated the MIC of manganese oxidizing *Bacillus zhangzhouensis*, isolated from produced water samples in oil fields, on carbon steel API 5L X65M used in oil pipelines. MIC was evaluated by electrochemical and surface analysis (SEM and electron dispersive spectroscopy (EDS)) techniques. In the study, first of all, MOB specific medium used for corrosion experiments was prepared with different Mn concentrations and the highest Mn concentration that could not limit the growth of *Bacillus zhangzhouensis* was determined. A lab-scale test system was set up with *Bacillus zhangzhouensis* and carbon steel API 5L X65M coupons in the K medium at a final Mn concentration of 0.5 g/l, and operated for 37 days. A lab-scale sterile control system without bacteria was also set up simultaneously. The MIC of *Bacillus zhangzhouensis* on carbon steel API 5L X65M was discovered with data obtained from lab-scale systems by electrochemical and surface analysis techniques.

The images obtained from the SEM analysis showed that, unlike the mineral film layer formed on the surface of the control coupons, a well-developed, porous, heterogeneous biofilm layer and corrosion products were formed on the surface of carbon steel API 5L X65M in the presence of *Bacillus zhangzhouensis.* EDS analysis revealed the presence of manganese and high iron content in the biotic conditions, unlike the sterile one. It demonstrated the accumulation of corrosion products dissolve from the metal and Mn oxides occur by the oxidation of Mn ions by bacteria, on the surface. The electrochemical results showed that the biofilm formed by *Bacillus zhangzhouensis* on the surface of the steel has induced an accumulation of corrosion products, a decrease in charge transfer resistance and an increase of the corrosion potential which leaded to an acceleration of the corrosion rate of the carbon steel API 5L X65M. Indeed, Olesen et al. [22], Dickinson et al. [24] and Anandkumar et al. [29], reported that the accumulation of Mn oxides on the stainless steel surface resulting from the oxidation of Mn ions by the manganese oxidizing *Leptothrix discophora* is responsible for the increased corrosion potential of the metal. Similar to inverstigation of Ou-Yahia [2], Ashassi-Sorkhabi et al. [25] also isolated manganese oxidizing *Pseudoxanthomonas* sp. from a different industrial facility (waste treatment plant) and demonstrated by electrochemical techniques that MOB isolate accelerated the corrosion of carbon steel after 30 days.

Arkan-Ozdemir [3] investigated whether manganese oxidizing *Sphingomonas* sp., isolated from the jet A-1 fuel taken from a aircraft fuel tank, cause the MIC of 7175-T7351 aluminum alloy, which is frequently used as an aircraft fuel tank material. For this purpose, corrosion experiments were carried out in a lab-scale test system set up with the 1 g/l final Mn concentration for 160 days. The MIC of the aluminum coupons was determined by the gravimetric method as well as by investigating the Mn oxidation ability of *Sphingomonas* sp. during the experiment. However, analyses of imaging (SEM) and/or characterization (XRD) were not applied in the study.

It was reported that the weight losses of the 7175-T7351 aluminum alloy coupons exposed to the bacterial culture varied during the experiment and were significantly higher than the control system values during the experiment. It was determined that the corrosion ratio (2.27) at the end of the experiment was 2 times higher than the ratio (1.01) at 4 days of exposure as the first sampling day. The data obtained from the culture showed that while the bacteria did not oxidize Mn at 4 days of exposure, they oxidized it after 25 days of exposure and continued to oxidize until the end of the experiment. Arkan-Ozdemir [3] reported for the first time that manganese-oxidizing *Sphingomonas* sp. microbiologically corroded the 7175-T7351 aluminum alloy. Similar to Arkan-Ozdemir [3], there has only found an investigation by Vejar et al. [30] in the literature about microbial corrosive effect of *Bacillus megaterium* isolated from discharge valve of the C130 aircraft main fuel tank on aluminum alloy 7075 as aircraft fuel tank material. However, no information was reported in the study regarding the ability of bacteria to oxidize Mn or the effect of Mn oxidation on corrosion.

3. Conclusions

The inferences obtained from the overview, which provides a clear picture of how different metals are affected by the MIC of MOB species, are as follows:

- MOB are responsible for the MIC of various metals such as martensitic stainless steel, carbon steel and aluminum alloy.
- In MIC studies of industrial systems, the effects of MOB should be taken into account regardless of the material type.
- The final Mn concentration in the MOB-specific medium to be used in MIC studies of MOB should be selected not to suppress the growth and Mn oxidation ability of the bacterial isolate.
- In order to evaluate MIC in the most accurate way, gravimetric, electrochemical, surface imaging and characterization analyses should be performed together.
- Each situation involving the destructive activity of MOB should be handled separately.

4. References

[1] P. Yılmaz, Isolation of manganese oxidizing bacteria and investigation of their corrosive effects on martensitic steel, Master Thesis (Turkish), 2019.
[2] D. Ou-Yahia, 2021, Etude des mécanismes de biocorrosion de l'acier au carbone des pipelines pétroliers influencée par une bactérie mangano-oxydante et son inhibition en utilisant des principes actifs des huiles essentielles, PhD Thesis (French), 2021.
[3] S. Arkan-Ozdemir, T. Tüccar, N. Cansever, E. Ilhan-Sungur, Microbiologically Induced Corrosion of Aluminum Alloy by Manganese Oxidizing Bacterium, European Corrosion Congress-EUROCORR'2022, 28 August-01 September, Berlin, Germany, 2022.
[4] H.C. Flemming, J. Wingender, U. Szewzyk, P. Steinberg, S.A. Rice, S. Kjelleberg, "BIOFILMS: AN EMERGENT FORM OF BACTERIAL LIFE", Nature Review Microbiology, 14, pp. 563-575, 2016.
[5] D. Xu, R. Jia, Y. Li, T. Gu, "ADVANCES IN THE TREATMENT OF PROBLEMATIC INDUSTRIAL BIOFILMS", World Journal of Microbiology and Biotechnology, 33(5), pp. 97, 2017.
[6] D.F. Aktas, K.R. Dorrell, K.E. Duncan, B. Wawrik, A.V. Callaghan, J.M. Suflita, "ANAEROBIC HYDROCARBON BIODEGRADATION AND BIOCORROSION OF CARBON STEEL IN MARINE ENVIRONMENTS: THE IMPACT OF DIFFERENT ULTRA LOW SULFUR DIESELS AND BIOAUGMENTATION", International Biodeterioration and Biodegradation, 118, pp. 45-56, 2017.
[7] X. Dai, H. Wang, L.K. Ju, G. Cheng, H. Cong, B.M.Z. Newby, "CORROSION OF ALUMINUM ALLOY 2024 CAUSED BY *ASPERGILLUS NIGER*", International Biodeterioration and Biodegradation, 115, pp. 1-10, 2016.

[8] H.A. Videla, "PREVENTION AND CONTROL OF BIOCORROSION", International Biodeterioration and Biodegradation, 49(4), pp. 259-270, 2002.
[9] W.J. Rhoads, A. Pruden, M.A. Edwards, "INTERACTIVE EFFECTS OF CORROSION, COPPER, AND CHLORAMINES ON *LEGIONELLA* AND *MYCOBACTERIA* IN HOT WATER PLUMBING", Environmental Science and Technology, 51, pp. 7065-7075, 2017.
[10] A.F. Forte Giacobone, S.A. Rodriguez, A.L. Burkart, R.A. Pizarro, "MICROBIOLOGICAL INDUCED CORROSION OF AA 6061 NUCLEAR ALLOY IN HIGHLY DILUTED MEDIA BY *BACILLUS CEREUS*", International Biodeterioration and Biodegradation, 65, pp. 1161-1168, 2011.
[11] K.A. Natarajan, "BIOFOULING AND MICROBIALLY INFLUENCED CORROSION OF STAINLESS STEELS", Advanced Materials Research, 794, pp. 539-551, 2013.
[12] N. Kip, J. A. van Veen, "THE DUAL ROLE OF MICROBES IN CORROSION", The ISME Journal, 9(3), pp. 542-551, 2015.
[13] B. J. Little, D. J. Blackwood, J. Hinks, F. M. Lauro, E. Marsili, A. Okamato, S. A. Rice, S. A. Wade, H. C. Flemming, "MICROBIALLY INFLUENCED CORROSION-ANY PROGRESS?", Corrosion Science, 170, 108641, 2020.
[14] R. B. Eckert, T. L. Skovhus, "Failure Analysis of Microbiologically Influenced Corrosion", CRC Press, 2021.
[15] M. Lv, M. Du, "A REVIEW: MICROBIOLOGICALLY INFLUENCED CORROSION AND THE EFFECT OF CATHODIC POLARIZATION ON TYPICAL BACTERIA", Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 17(3), pp. 431-446, 2018.
[16] T. R. Jack, "BIOLOGICAL CORROSION FAILURES", In: ASM Handbook, Failure Analysis and Prevention, W. T. Becker, R. J. Shipley., Materials Park, OH: ASM International, Volume 11, pp. 881-898, 2002.
[17] P. Linhardt, "TWENTY YEARS OF EXPERIENCE WITH CORROSION FAILURES CAUSED BY MANGANESE OXIDIZING MICROORGANISMS". Materials and Corrosion, 61(12), pp. 1034-1039, 2010.
[18] Z. Lewandowski, H. Beyenal, "MECHANISMS OF MICROBIALLY INFLUENCED CORROSION", In: Marine and Industrial Biofouling, Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 35-64, 2009.
[19] B.J. Little, J.S. Lee, "Microbiologically Influenced Corrosion", John Wiley & Sons, New York, 2007.
[20] W.H. Dickinson, Z. Lewandowski, "MANGANESE BIOFOULING AND THE CORROSION BEHAVIOR OF STAINLESS STEEL", Biofouling, 10(1-3), pp. 79-93, 1996.
[21] W.H. Dickinson, C.L. Wiatr, "MANGANESE RELATED CORROSION AND FOULING IN WATER SYSTEMS", The Analyst, 20, pp. 1-30, 2013.
[22] B.H. Olesen, R. Avci, Z. Lewandowski, "MANGANESE DIOXIDE AS A POTENTIAL CATHODIC REACTANT IN CORROSION OF STAINLESS STEELS", Corrosion Science, 42(2), pp. 211-227, 2000.
[23] P. Linhardt, "MANGANESE-OXIDIZING BACTERIA AND PITTING OF TURBINE COMPONENTS MADE OF CrNi STEEL IN A HYDROELECTRIC POWER PLANT", Werkst. Korr, 45, pp. 79-83, 1994.
[24] W.H. Dickinson, F. Caccavo, B. Olesen, Z. Lewandowski, "ENNOBLEMENT OF STAINLESS STEEL BY THE MANGANESE-DEPOSITING BACTERIUM *LEPTOTHRIX DISCOPHORA*", Applied and Environmental Microbiology, 63(7), pp. 2502-2506, 1997.
[25] H. Ashassi-Sorkhabi, M. Moradi-Haghighi, G. Zarrini, "THE EFFECT OF *PSEUDOXANTHOMONAS* SP. AS MANGANESE OXIDIZING BACTERIUM ON THE CORROSION BEHAVIOR OF CARBON STEEL", Materials Science and Engineering: C, 32(2), pp. 303-309, 2012.
[26] S. Wakai, N. Eno, H. Mizukami, T. Sunaba, K. Miyanaga, Y. Miyano, "MICROBIOLOGICALLY INFLUENCED CORROSION OF STAINLESS STEEL INDEPENDENT OF SULFATE-REDUCING BACTERIA", Frontiers in Microbiology, 13, pp. 982047, 2022.
[27] D.A. Moreno, J.R. Ibars, C. Ranninger, "INFLUENCE OF MICROSTRUCTURE ON THE MICROBIAL CORROSION BEHAVIOUR OF STAINLESS STEELS", Revista Metalurgia, 36, pp. 266-278, 2000.
[28] P. Linhardt, A. Nichtawitz, MIC in Hydroelectric Powerplants, Corrosion, 16- 20 March, San Diego, California, pp. 1-8, 2003.
[29] B. Anandkumar, S. Maruthamuthu, "MOLECULAR IDENTIFICATION AND CORROSION BEHAVIOUR OF MANGANESE OXIDIZERS ON ORTHODONTIC WIRES", Current Science, 94, pp. 891-896, 2008.
[30] N.D. Vejar, J. Sacre, B. Collao, J. Perez-Donoso, M.A. Páez, F. Pineda, B. Worker, M. Sancy. "ENHANCED CORROSION OF 7075 ALLOY BY THE PRESENCE OF *BACILLUS MEGATERIUM*", International Journal of Electrochemical Science, 11, pp. 9723-9733, 2016.

Investigating the Influence of Multiple Deformation Applications on the Corrosion Resistance of ZW21 Biodegradable Alloy for Orthopedic Implants

PhD student, Kenza DJEBARI
Karabük Üniversitesi, kenzadjebari@gmail.com, 05526019046, ORCID. 0000-0003-0158-4741

Assoc. Prof. Dr. Yunus TÜREN
Necmettin Erbakan Üniversitesi, yunus.turen@erbakan.edu.tr 05055033642, ORCID. 0000-0001-8755-1865

Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI
Karabük Üniversitesi, hahlatci@karabuk.edu.tr, 05055033634, ORCID. 0000-0002-6766-4974

Abstract

Magnesium (Mg) alloys are gaining prominence as potential materials for orthopedic implants due to their biodegradability and suitable mechanical properties. In this study, we explore the impact of multiple deformation applications on the corrosion resistance of ZW21 alloy. Through die casting followed by homogenization at 400°C, extrusion, and multi-directional forging, we aimed to enhance the alloy's suitability for orthopedic applications. Corrosion behavior was evaluated using potentiodynamic technique, along with immersion tests in Hank's solution simulating physiological conditions. Results revealed significant variations in corrosion resistance among different mechanical treatments. Notably, the immersion test unveiled a faster corrosion rate for the extruded alloy compared to the as-cast state, indicating differing corrosion behaviors. Each mechanical mechanism induced distinct changes in microstructure and grain refinement, resulting in varied corrosion resistance properties. Homogenization at 400°C led to reduced microstructural inhomogeneities and enhanced corrosion resistance. Extrusion further refined the grain structure and exhibited better corrosion resistance in potentiodynamic tests. Multi-directional forging contributed to additional mechanical strengthening and microstructure refinement, thereby enhancing hardness. However, it unexpectedly showed weak corrosion resistance in immersion tests compared to all the investigated alloys.

Keywords: Mg Alloys, ZW21, Corrosion Resistance, Mechanical heat Treatments, Extrusion, Multi-Directional Forging, Potentiodynamic Analysis, Immersion Tests.

Çoklu Deformasyon Uygulamalarının ZW21 Biyobozunur Alasımının Ortopedik İmplantlar için Korozyon Direnci Üzerindeki Etkisinin Araştırılması

Özet

Magnezyum (Mg) alaşımları, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri ve uygun mekanik özellikleri nedeniyle ortopedik implant malzemeleri olarak potansiyel kazanmaktadır. Bu çalışmada, ZW21 alaşımının korozyon direnci üzerindeki etkisini çeşitli deformasyon uygulamalarının incelenmektedir. Döküm kalıplama ile başlayarak 400°C'de homojenleştirme, ekstrüzyon ve çok yönlü dövme ile alaşımın ortopedik uygulamalar için uygunluğunu artırmayı amaçladık. Korozyon davranışı, fizyolojik koşulları simüle eden Hank solüsyonunda daldırma testleri ile birlikte potansiyodinamik teknik kullanılarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar, farklı mekanik işlemler arasında korozyon direncinde önemli farklılıklar ortaya koymuştur. Özellikle, daldırma testi, ekstrüzyon işlemi ile işlenmiş alaşımın döküm haline göre daha hızlı bir korozyon hızı ortaya çıkardı, bu da farklı korozyon davranışlarını göstermektedir. Her mekanik mekanizma, mikroyapıda ve tahıl inceltmede farklı değişikliklere neden oldu ve çeşitli korozyon direnci özelliklerine yol açtı. 400°C'de homojenleştirme, mikroyapısal homojenliklerin azalmasına ve korozyon direncinin artmasına yol açtı. Ekstrüzyon, tahıl yapısını daha da iyileştirdi ve potansiyodinamik testlerde daha iyi korozyon direnci gösterdi. Çok yönlü dövme, ek mekanik güçlendirme ve mikroyapı iyileştirmesine katkıda bulundu, böylece sertliği artırdı. Ancak, beklenmedik bir şekilde, tüm incelenen alaşımlarla karşılaştırıldığında daldırma testlerinde zayıf korozyon direnci gösterdi.

Anahtar kelimeler: Mg Alaşımları, ZW21, Korozyon Direnci, Mekanik İşlemler, Ekstrüzyon, Çok Yönlü Dövme, Potansiyodinamik Analiz, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi, Daldırma Testleri.

1. Introduction

As promising biodegradable materials with nontoxic degradation products, magnesium (Mg) and its alloys have received more and more attention in the biomedical field very recently. Having excellent biocompatibility and unique mechanical properties, magnesium-based alloys currently cover a broad range of applications in the biomedical field such as orthopedic implants. The use of Mg-based biomedical devices eliminates the need for biomaterial removal surgery after the healing process and reduces adverse effects induced by the implantation of permanent biomaterials. However, their poor mechanical properties limit the applications of as-cast Mg alloys (Liao et al., 2020). In addition, the high corrosion rate of Mg-based implants leads to unexpected degradation, structural failure, hydrogen evolution, alkalization, and cytotoxicity (Amukarimi & Mozafari, 2021). Hence, As biocompatibility is an important factor when designing an Mg alloy for degradable biomaterials, it is thus imperative that designers use alloying elements found in the body such as calcium (1100 g in the body), zinc (2 g in the body), manganese (12 mg in the body), strontium (0.3 g in the body), lithium (2–4 ng/g in blood serum), zirconium (<250 mg in the body), yttrium and lanthanides (<47 μg in blood serum).

However, the concentration of alloying elements utilized in the production of different Mg alloy biomaterials should be assessed because toxic elements (e.g., Al) may induce no deleterious effects in an adequate low concentration, whereas excess amounts of essential trace elements (e.g., Fe) can cause poisoning (Amukarimi & Mozafari, 2021). To overcome these limitations, alloying Mg with suitable alloying elements and surface treatment come highly recommended (Amukarimi & Mozafari, 2021). Recently, the addition of rare earth (RE) elements to magnesium alloys has been widely reported to improve the microstructure and enhance mechanical properties of these alloys (Liao et al., 2020). As calcium, zinc, and manganese are vital for human health, these elements should be the first option for designing biomaterials made of Mg alloys Zn at a content below 5% enhances the corrosion resistance and strength of Mg alloys; reduces the accumulation of H2 gases; and improves the mechanical properties (Amukarimi & Mozafari, 2021). It has been reported that wrought Mg–Zn–Y alloys exhibit significantly improved mechanical properties at room temperature as well as at elevated temperatures (Lee, D.H. Kim, 2005). A new Mg–Zn–Y alloy named ZW21 has been developed through orthogonal experiment method. It has the ultimate tensile strength of 205 MPa and elongation of 18.25% (Chen et al., 2013).As-cast monolithic Mg–Zn–Y alloys have yield stress from 180 to 480 MPa at room temperature, depending on their compositions. So, Mg–Zn–Y system is an ideal candidate for developing new magnesium alloys with high performance. This alloy has different types of reinforced phases, In general, there are three kinds of ternary equilibrium phases in the Mg–Zn–Y system alloys, i.e. I phase (Mg_3Zn_6Y, icosahedral quasicrystal structure, quasi-periodically ordered), W phase ($Mg_3Zn_3Y_2$, cubic structure) and Z or X phase ($Mg_{12}ZnY$) (Chen et al., 2013).

To obtain the microstructural refinement, it is necessary to develop secondary processing techniques as hot mechanical workings and severe plastic deformation (SPD) at high temperatures, that can effectively refine the grains of magnesium alloys and produce complex engineering components directly from the cast materials (Nie et al., 2015)Hot mechanical workings, such as extrusion, influence both the mechanical properties and bio-corrosion behavior of magnesium alloys. Dynamic recrystallization and grain refinement during extrusion provide a more homogeneous microstructure and cause the formation of basal texture, resulting in improved strength and corrosion resistance of magnesium alloy. Extrusion temperature and extrusion ratio are reported as the influential factors in the degradation. The reports reveal that the increase in extrusion ratio and/or the reduction in extrusion temperature cause a decrease in the final grain size, leading to intensification of basal texture, in parallel side of the samples with extrusion line, and to lower volume fraction and size of precipitates in magnesium alloys. These all lead to improving the bio-corrosion resistance of the magnesium alloy implants (SHIRI et al., 2022)In previous reports, (K. Máthis, 2005), (A. Bussiba, 2001). Both the grain structure and the morphology of precipitates in the magnesium alloys have been changed by various methods of severe plastic deformation (SPD) at high temperatures. Among them, multidirectional forging (MDF) seems to be especially attractive for its potential for scaling up of relatively large samples that can be suitable for industrial applications. And most investigations of MDF have concentrated on using this procedure to process pure metals or metallic alloys. Previous work has investigated the microstructures and mechanical properties of micron SiCp/AZ91 magnesium matrix composite processed by MDF. The authors found that

the uniformity of the particle distribution was significantly improved, and the ultimate tensile strength and yield strength of the composite increased with increasing the MDF passes (Nie et al., 2015)This review aims to gather information on how the extrusion and MDF influence the bio-corrosion performances of ZW21 magnesium alloys by comparing to the cast ones. An extensive study was carried out by investigating the microstructure and bio-corrosion of the alloys after the casting, extrusion and MDF processes. Thus, the material properties of Mg-Zn- Y magnesium alloy types, which are thought to increase in importance in the close future, will be improved, and their commercial use will be expanded and contributed to the scientific literature.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

The compositions of the alloys were devised by utilizing 99.9 wt. % pure magnesium, zinc, and magnesium–30 wt. % yttrium in the form of master alloys. The ZW21 alloy was acquired from three distinct companies: BDM Bilginoglu, 4D Machine and Technology, and Nanography Nano Technology Inc. The alloys were melted in an induction furnace under a controlled atmosphere. Casting took place at temperatures of 750 °C for the alloys and 300 °C for the molds, utilizing temperature-controlled heating plates. Gravity casting was conducted using a permanent mold, and to prevent oxidation, the process was shielded with (CO2 + 1 vol. % SF6) gas.

2.2. Microstructural Characterization

The surfaces of the samples were prepared for etching using standard metallographic techniques, utilizing a sanding and polishing device from the 'Mikrotest' brand. Etching was carried out using a picral solution composed of 0.4 g picric acid, 2.5 ml acetic acid, 2 ml pure water, and 4 ml ethanol. Microstructure images were captured using an optical microscope from the 'Zeiss' brand. The chemical compositions of the alloys underwent analysis utilizing the Rigaku ZSX Primus II device, utilizing the XRF (X-ray fluorescence) technique. The analysis results, inclusive of detailed chemical compositions, are tabulated in Table I. For the cast states of the alloys, X-ray diffraction (XRD) profiles were generated employing a Rigaku Ultima IV instrument, scanning within a range of 90 degrees at a rate of 3 degrees per minute. Utilizing the XRD method facilitated the identification of various phases within the structure of each alloy. The hardness of the metallographically prepared samples was assessed using the 'BMS 3000-HB Brinell' Brinell hardness tester. In the Brinell hardness test, a 2.5 mm diameter ball indenter was pressed against the sample surfaces with a load of 187.5 kgf for a duration of 10 seconds. Following the test, the hardness values were determined by averaging six measurements for each sample.

2.3. Mechanical heat treatments.

Homogenization (430 °C, 48 h) annealing was applied to eliminate defects such as small amounts of segregation, nonhomogeneous grain size, and distribution that may occur in the as-cast parts after casting. The extrusion process, on the other hand, was carried out at a temperature of 400 °C approximately, when the required extrusion temperature was reached, the punch attached to the press was moved at a rate of 0.3 mm/s, applying pressure to the cylindrical billet with a diameter of 32 mm and a height of 50 mm in the mold. This process

resulted in obtaining rectangular extrusion samples with dimensions of 20x20x105 mm and an extrusion ratio of 2.24:1.

The extruded samples were further processed by being cut into dimensions of 30x20x20 mm with finely gridded surfaces. First, the billets were heated to 420 ◦C in a furnace for 3 h. Through systematic preliminary experiments, the optimum forging temperature was determined to be 400℃. According to the concept of similar temperatures, it was established that forging at this temperature constituted a hot working process (Zhu, 2017). Once the sample temperature reached 400℃, the forging process commenced, carried out at a stamp speed of 1mm/s in a hydraulic press with a force of 30 tons. During each pass of the forging process. As shown in Figure 1a, the initial forging direction is parallel to the extrusion direction. After the first pass, the sample was rotated 90° so that the long edge was on top, and then the second and third passes were carried out to complete one cycle. after that the samples were cooled to room temperature in air, as shown in Fig.1b.

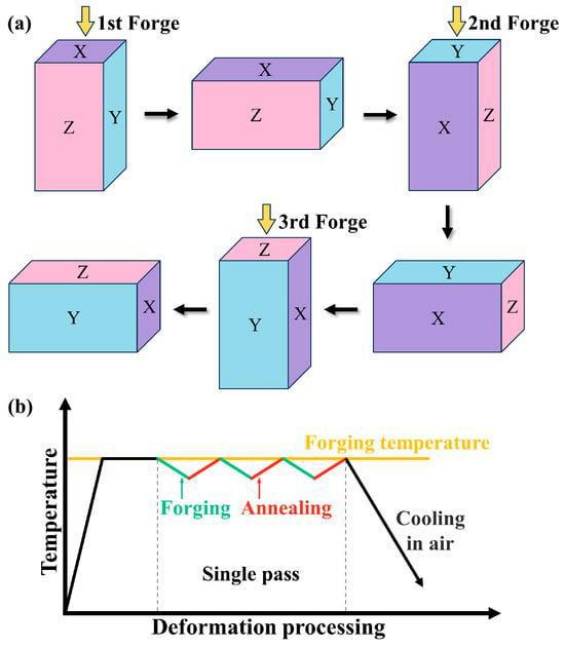


Fig.1. (a) Schematic illustration and (b) flow diagram of the MDF process.

2.4. In-Vitro tests

The corrosion tests of the as-cast, extruded and MDF samples were carried out at ~36.5 °C, in Hank's fluid, which has a value of pH 7.4 and consists of the composition: NaCl 8.0 g/l, KCl 0.4 g/l, CaCl2 0.14 g/l, NaHCO3 0.35 g/l, C6H6O6 (glucose) 1.0 g/l, MgCl2·6H2O 0.1 g/l, MgSO4·7H2O 0.06 g/l, KH2PO4 0.06 g/l, Na2HPO4·12H2O 0.06 g/l.

2.4.1. Immersion Tests

Immersion tests were performed at ~36.5 °C in Hank's fluid, which has a value of pH 7.4. The immersion test was carried out at 24-, 48-, and 72-h intervals. After each test, the corrosion products of the samples were cleaned by immersion in 182 g l−1 aqueous chromic acid solution

in an ultrasonic cleaner for 5 min. It was then washed with de-ionized water and placed in an ultrasonic bath in ethyl alcohol for 3 min. After the immersion corrosion test, SEM images and EDX analyzes were taken from the surfaces of all samples.

2.4.2. Electrochemical Measurements

The required samples for the potentiodynamic polarization test were taken perpendicular to the extrusion direction after hot extrusion. The test samples were wrapped with copper wire and molded with epoxy resin. The front surface of the samples, excluding the epoxy resin, was sanded with 1200 grit SiC paper to obtain a clean surface. A suitable adhesive tape with a perforated area of 0.19 cm2 was applied to the sample surface to create an exposed surface to the atmospheric environment, and finally, corrosion tests were standardized for each sample. As for the working electrode, the test sample was placed appropriately inside the test cell (Isotherm Boro 3.3, 250 ml beaker), serving as the counter electrode with a graphite rod and as the reference electrode with a saturated calomel electrode (SCE). The change in corrosion potentials between these two electrodes in mV was measured for all test samples at room temperature and with no current flowing through the system, immersed in Hank's solution at 36.5°C for 300 seconds. After reaching the equilibrium potential (Ecorr), potentiodynamic polarization curves were obtained in the range of -0.25 V to +0.25 V at a scan rate of 1 mV.s-1 and recorded from the cathodic to the anodic direction. Corrosion current density (Icorr) and corrosion potential (Ecorr) were determined using Tafel plots. Potentiodynamic polarization tests were conducted using the Gamry PC4/300 mA potentiostat/galvanostat software with DC105 corrosion analysis, and the arithmetic average of the obtained results was calculated by conducting 3 tests for each parameter.

3. Results and Discussion

Table 1. Chemical compositions of the as- cast ZW21 alloy.

Chemical compositions, % wt.							
Alloy	Mg	Zn	Y	Mn	Na	Al	Si
ZW21	Bal.	1.963	0,964	0,048	0,013	0,019	0,144

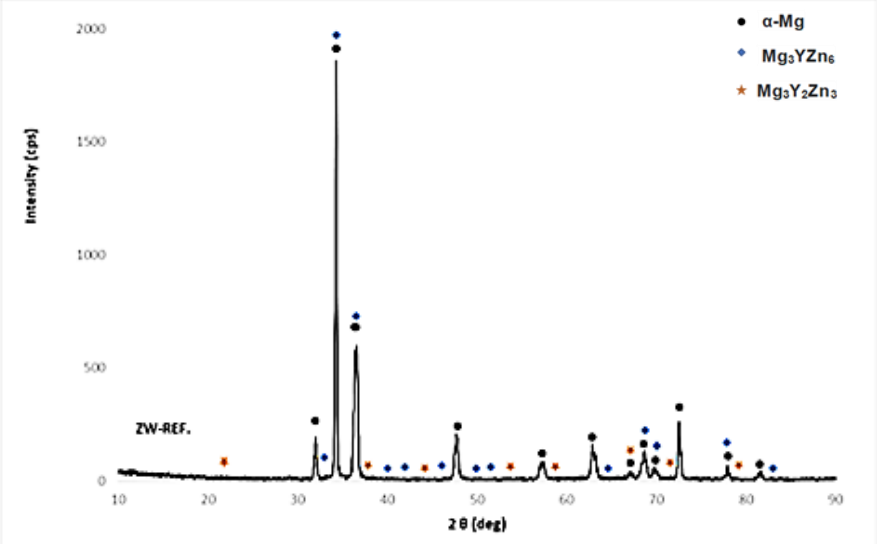


Fig. 2. XRD analysis of as-cast ZW21 alloy.

The XRD phase analysis results of the alloys are presented in Figure 2. According to the obtained results, in the structure of ZW21, the presence of α-Mg main matrix along with the phases I: (Mg3YZn6) and W: (Mg3Y2Zn3) has been identified. Increasing interest in Mg-Zn-Y alloys stems from three ternary phases with specific properties. These three phases, namely the I phase (Mg3Zn6Y), W phase (Mg3Zn3Y2), and Z or X phase (Mg12ZnY), all exhibit high hardness. The I and Z phases are compatible with the α-Mg matrix, thus the interfacial bonding with the matrix is very strong, effectively delaying basal slip. Therefore, alloys containing the I and/or Z phases exhibit high mechanical properties, especially good mechanical properties at high temperatures. However, for the W phase, most current research indicates that it is incompatible with the Mg matrix and the interface separation is easy. Additionally, the W phase is also prone to fracture. Consequently, alloys containing the W phase generally exhibit relatively low mechanical properties. Nevertheless, some studies have shown that the W phase can be beneficial for improving mechanical properties; it can enhance ductility. When the volume fraction is between 11.2% and 17.5%, alloys with a strong bond interface between the W phase and Mg matrix exhibit superior strength. Alloys containing both W and Z phases have demonstrated more comprehensive mechanical properties compared to those containing only unique I or Z phases (Tahreen & Chen, 2016).

Upon examination of the optical microscope images, grain boundaries are clearly discernible, with secondary phases (β-eutectic) observed distributed in a network-like pattern along these boundaries, in addition to some inclusions maybe occurred in the casting process. As illustrated in Fig. 3a, the microstructure of the as-cast ZW21 alloy consists of small equiaxed dendrites, with dendrite arms within a grain separated by dendritic eutectic structure (T.J. Chen, 2012). Additionally, the microstructure of the ZW21 alloy primarily comprises primary α-Mg dendrites and interdendritic eutectic structures, with one phase of the eutectics identified as the W and/or I phase. Consequently, the interdendritic eutectic in the ZW21 alloy must primarily consist of eutectic components of the Mg-Zn-Y ternary alloy (Li et al., 2005). SEM image of as-cast ZW21 alloy are provided in Figure 4a. EDX analyses obtained from grain interiors and grain boundaries revealed that the magnesium content in the matrix is as high as 96.51% in the 1st EDX analysis. The 2nd spectrum, however, indicates the presence of intermetallic phases containing (in atomic %): Mg: 32.23, Zn: 43.10, and Y: 24.66. Previous XRD investigations have identified this as the I and W intermetallic phases.

As can be seen from Fig. 3b, the extruded ZW21 alloy completed dynamic recrystallization, and the grains were uniform and fine equiaxed grains with completely absence of the inclusions which observed in the as-cast image. Meanwhile, many second phases were almost similar in size and distributed along the grain boundaries. the grain size was reduced through the elimination of secondary dendrite particle by hot extrusion (Y. Dai, 2018). In the forged sample, the optical image (Fig. 3c) showed uneven structure and existence of a small number of coarse grains. The grain boundary of the forged ZW21 alloy was irregular bending.

In Figure 5, Brinell (HB) hardness test results of the as-cast, extruded and MDF ZW21 alloys are given. According to these results, a significant increase was observed in the hardness values after extrusion and multidirectional forging respiectively. It is thought that deformation mechanisms of the investigated alloys, by their grain refining effects and the distribution of β-

intermetallic eutectic phases at grain boundaries, increased the hardness values compared to the as-cast ZW21 alloy.

In Figure 6, we present Tafel curves that depict the corrosion behavior of alloys undergoing various deformation processes, including casting, extrusion, and Multidirectional Forging (MDF). These curves, derived from potentiodynamic polarization tests, provide valuable insights into the corrosion potential and current density of the alloys, as shown in Figure 7. Particularly noteworthy is the MDF ZW21 alloy, which undergoes extensive deformation during Multidirectional Forging, displaying a significantly more negative corrosion potential compared to its counterparts. This indicates a heightened susceptibility to corrosion, especially in aggressive environments such as Hank's solution at body temperature, underscoring the substantial influence of deformation on the alloy's corrosion behavior.

Conversely, the extruded ZW21 alloy exhibits the most noble corrosion potential value, indicating superior resistance to corrosion. This suggests that corrosion can be effectively managed through the extrusion process, potentially leading to a more balanced corrosion rate across products. The high potential values imply the stability and protective nature of the surface layer formed on the alloy. It is speculated that, following the extrusion process, the anodic curves of most alloys are lower than those of the as-cast alloys, resulting in a more balanced corrosion rate. This is likely due to the reduction or elimination of agglomerations rich in additional elements on the primary matrix, which can destabilize corrosion rates (Elen et al., 2022). Furthermore, while the poor corrosion resistance of the as-cast ZW21 alloy was anticipated, the extruded ZW21 alloy demonstrates superior corrosion resistance compared to the forged ZW21 alloy. This improvement can be attributed to the synergistic effect of microgalvanic corrosion behavior and the formation of a protective surface film, consistent with findings from prior research (Liu et al., 2022).

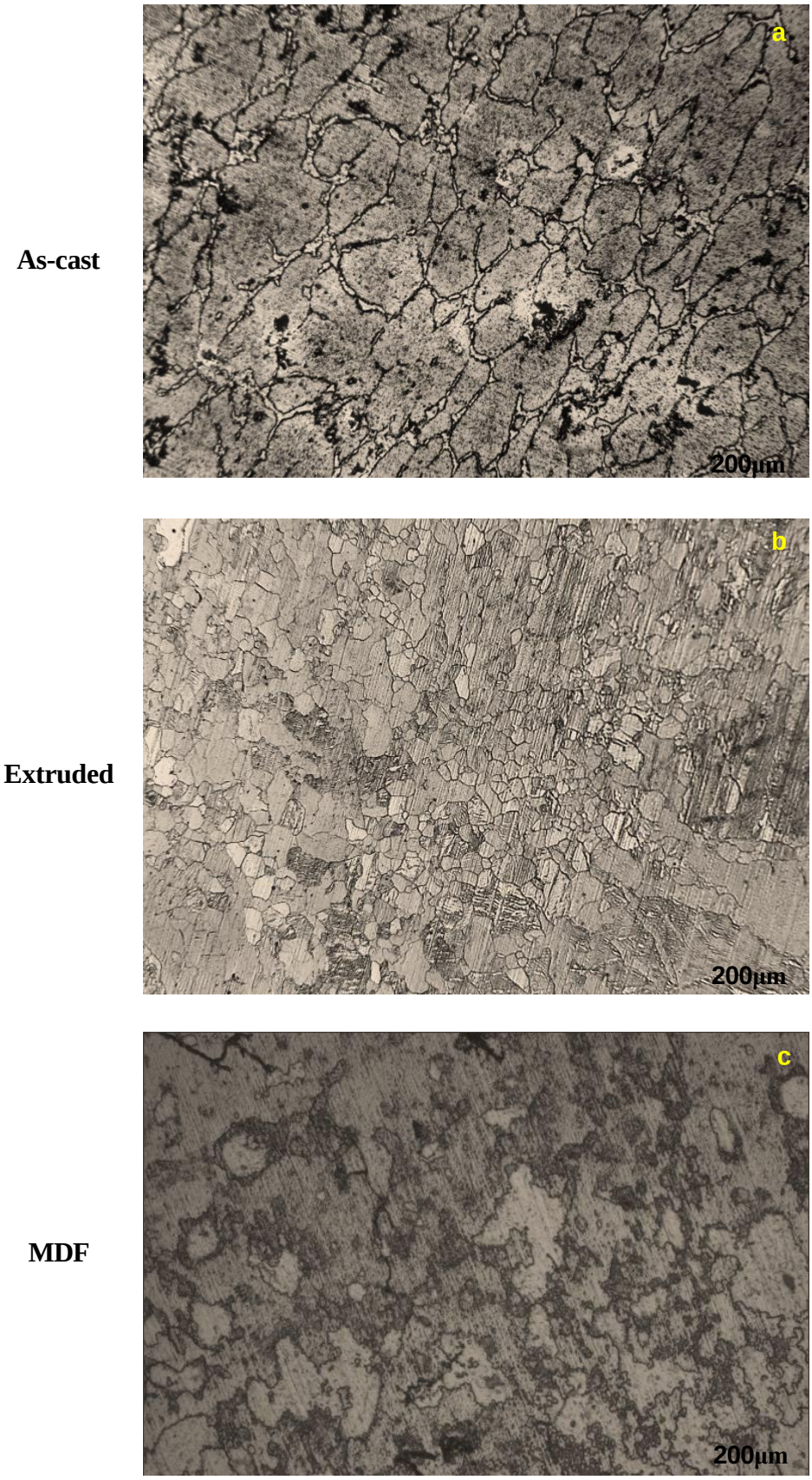
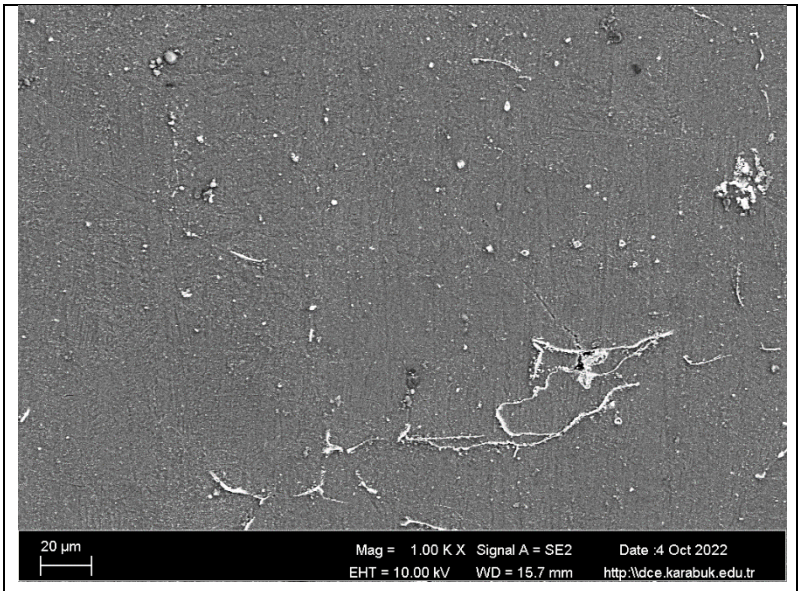


Fig.3. OM Micrographs of the as-cast (a), (b) Extruded, and (c) MDF ZW21 alloys.



Spectrum	Mg	Zn	Y
1	96.51	3.21	0.28
2	32.23	43.10	24.66

Fig.4. SEM Micrograph and EDX results of the as-cast ZW21 alloy.

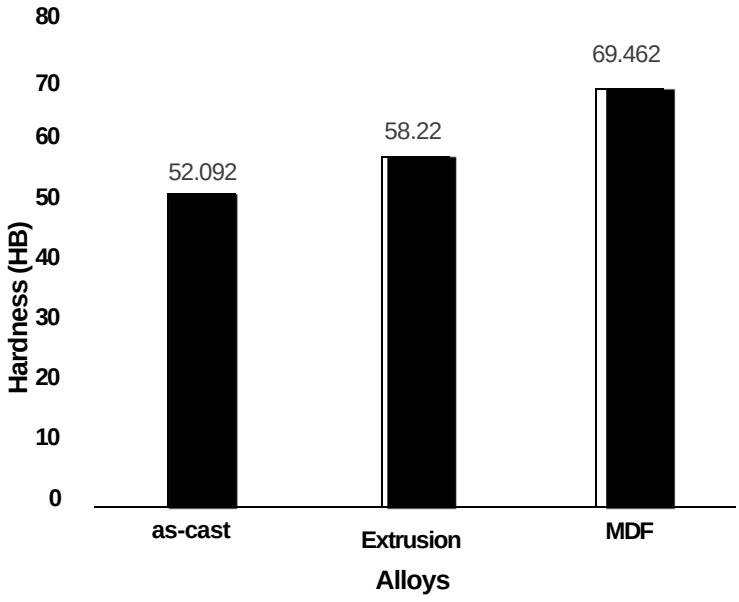


Fig.5. Brinell (HB) hardness test results of the as-cast, extruded and MDF ZW21 alloys.

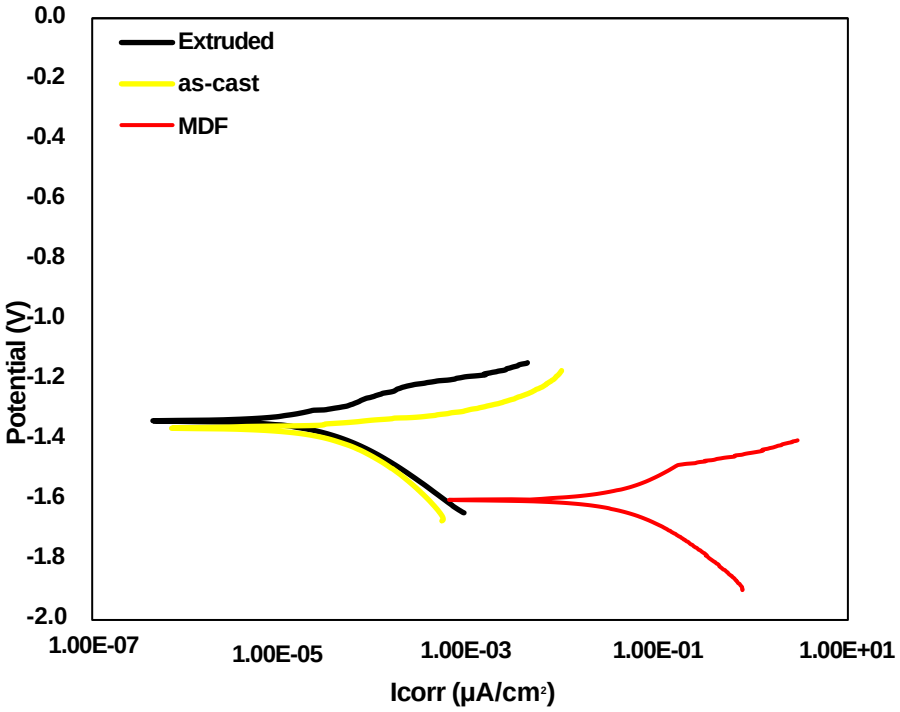


Figure 6. Tafel curves of the as-cast, Extruded and MDF ZW21 alloys after potentiodynamic polarization test.

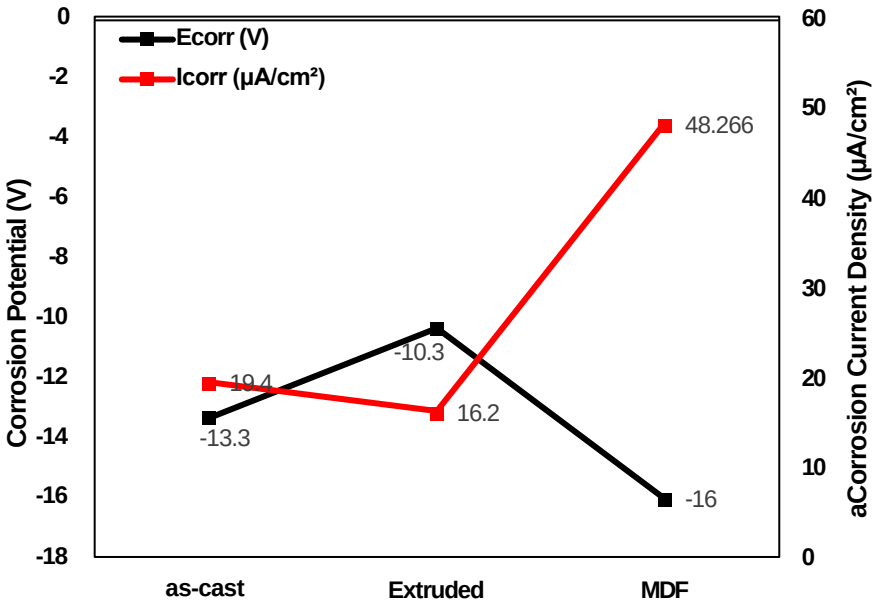
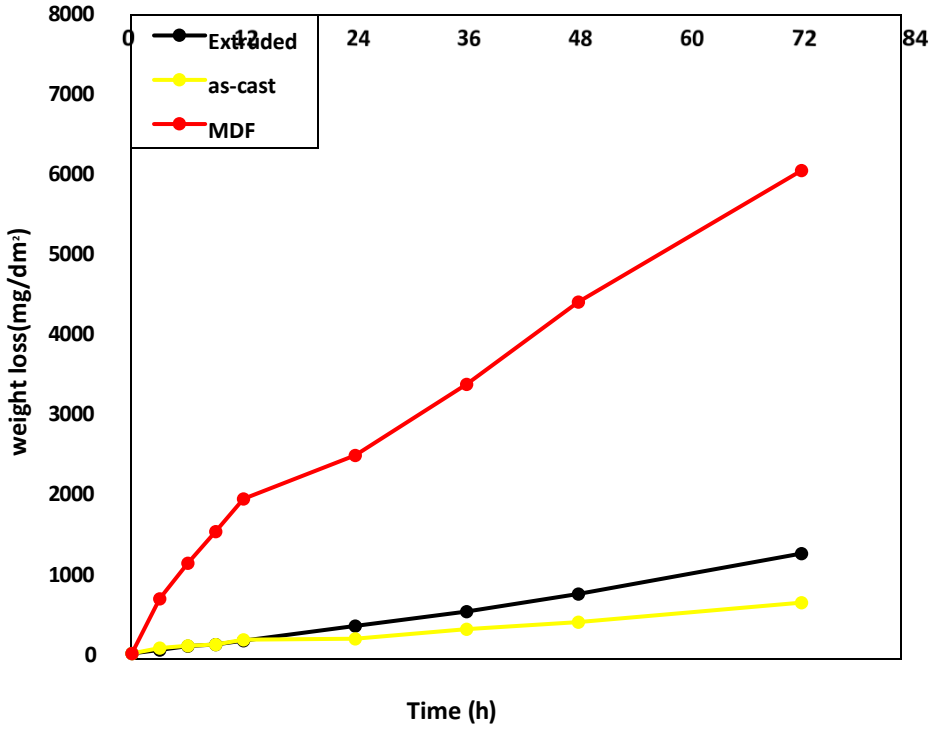


Figure 7. The comparison between I_{corr} (10^{-6} A/cm^2) and E_{corr} (V) values obtained from the Tafel curves of the as-cast, Extruded and MDF ZW21 alloys.



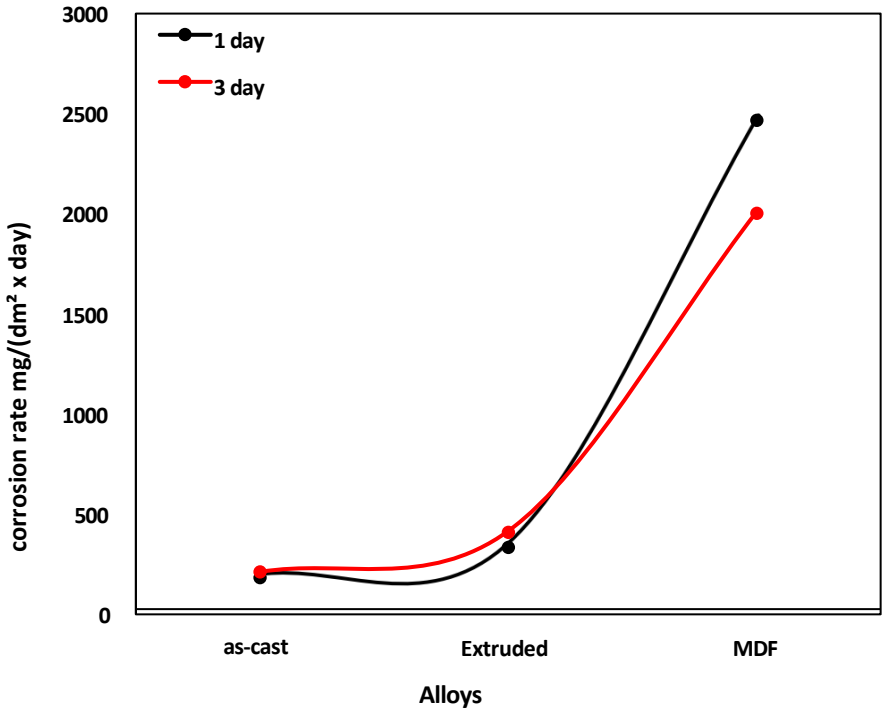
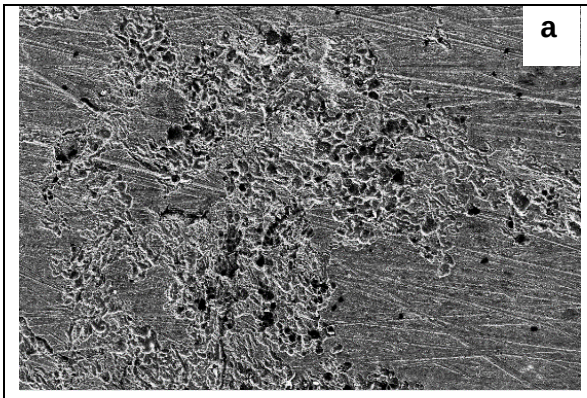


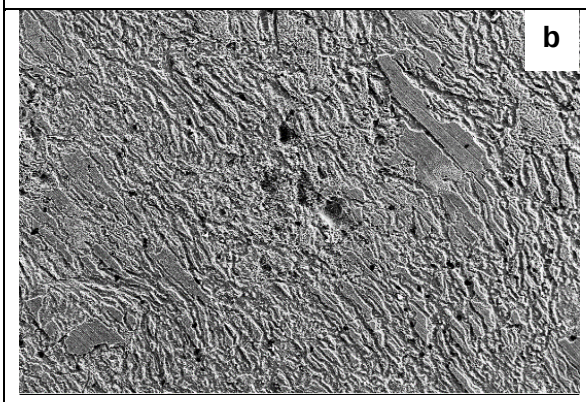
Fig. 8. (a) Weight loss graphs due to time (hours), (b) the corrosion rate (mdd) after the 1 and 3 days of immersion tests in the Hank's fluid, of the as-cast, extruded and forged ZW21 alloys,

Upon examination of the results from the 72-hour (3-day) immersion corrosion test conducted on the alloys (refer to Fig. 8), it was observed that a higher corrosion rate (refer to Fig. 8(b)) gradually manifested in the extruded and MDF alloys. Conversely, a notable increase was observed in the forged alloy's corrosion rate when compared to both the as-cast and extruded ZW21 alloys. It is hypothesized that the rate of decomposition tends to linearly increase with a higher amount of precipitate, and these precipitates may induce local decomposition. Initially, weight loss rates remained stable within the first 24 hours for both the as-cast and extruded alloys, after which they continued to escalate. Notably, the extruded alloy exhibited a faster rate of increase. However, it was observed that the weight loss of the MDF progressed quite rapidly within the initial 48 hours, followed by a further substantial increase.



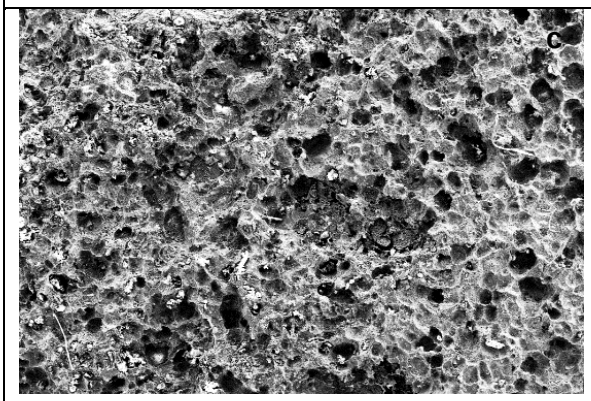
Mass percent (%)

Spectrum	O	Na	Mg	S	Cl	K	Ca	Zn	Y
1	5.08	0.34	91.43	0.00	0.00	0.04	0.18	2.82	0.11
2	3.35	0.00	91.65	0.10	0.08	0.00	0.00	4.18	0.64
3	58.84	4.96	22.63	1.50	3.96	3.46	1.01	2.63	1.03



Mass percent (%)

Spectrum	O	Na	Mg	S	Cl	K	Ca	Zn	Y
1	4.11	0.00	91.11	0.18	0.07	0.00	0.00	4.08	0.46
2	8.47	0.27	85.12	0.27	0.26	0.00	0.43	4.83	0.35
3	4.71	0.00	90.54	0.00	0.08	0.11	0.00	4.37	0.20



Mass percent (%)

Spectrum	O	Na	Mg	S	Cl	K	Ca	Zn	Y
1	29.73	0.88	62.48	2.02	1.69	0.00	0.16	3.04	0.00
2	7.52	0.00	85.46	0.12	0.09	0.02	0.00	5.79	1.00
3	32.21	0.55	57.39	1.37	1.89	0.70	0.00	3.40	2.49

Figure 9. SEM images and EDX Analysis of the corroded as-cast, Extruded and MDF ZW21 alloys.

SEM and EDX analyses following the immersion corrosion test are depicted in Figure 9. The corrosion morphology of the examined cast sample displayed a porous oxide appearance, albeit non-uniformly distributed across the surface, it is clear in the EDX results which revealed a very high amount of oxygen in areas and very small in others. In contrast, the extruded samples exhibited a smoother, less porous oxide layer, indicating a more uniform corrosion behavior throughout the surface. This accounts for the convergence in weight loss observed between the cast and extruded alloys. The forged ZW21 alloy displayed more porous oxide appearance over the surface which explains the rapidity in weight loss.

4. Conclusion

- Deformation mechanisms influenced the microstructure, thereby progressively enhancing the hardness of the ZW21 alloys.
- Potentiodynamic polarization tests indicate that the extruded alloy exhibited the best corrosion resistance. However, immersion tests revealed that the deformation mechanisms did not improve corrosion resistance as observed in hardness enhancement. The evaluation of corrosion resistance cannot conclusively favor the as-cast alloy due to the uneven formation of oxide films on the surface, as revealed by SEM analysis. Discrepancies were observed in oxide levels, with some areas showing excessive accumulation while others displayed insufficient levels. Therefore, drawing a definitive conclusion based solely on surface oxide characteristics is challenging.
- These findings necessitate further investigation, potentially using solution strengthening methods involving the addition of rare earth elements. It appears that the combination of Zn and Y alone may not suffice to achieve the desired results.

Acknowledgment

This research is supported by The Scientific And Technological Research Council Of Turkey (TUBITAK) with1002 - Short Term R&D Funding Program, project no 222M438.

References

A. Bussiba, A. Ben Artzy, A. Shtechman, S. Ifergan, M. Kupiec, Mater. Sci. Eng. A 302 (2001)56-62. . (n.d.).

Amukarimi, S., & Mozafari, M. (2021a). Biodegradable magnesium-based biomaterials: An overview of challenges and opportunities. *MedComm*, *2*(2), 123–144. https://doi.org/10.1002/mco2.59

Amukarimi, S., & Mozafari, M. (2021b). Biodegradable magnesium-based biomaterials: An overview of challenges and opportunities. *MedComm*, *2*(2), 123–144. https://doi.org/10.1002/mco2.59

Chen, T. J., Wang, W., Zhang, D. H., Ma, Y., & Hao, Y. (2013). Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of ZW21 magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, *546*, 28–40. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.058

Elen, L., Turen, Y., Ahlatci, H., Unal, M., & Ergin, D. (2022). Microstructural, mechanical, and *in vitro* corrosion properties of biodegradable Mg-Ag alloys. *Biointerphases*, *17*(4). https://doi.org/10.1116/6.0001858

J.Y. Lee, D.H. Kim, H.K. Lim, D.H. Kim, Mater. Lett. 59 (2005) 3801 3805. (n.d.). *J.Y. Lee, D.H. Kim, H.K. Lim, D.H. Kim, Mater. Lett. 59 (2005) 3801 3805*.

K. Máthis, J. G. N. H. N. J. A. Compd. 394 (2005) 194-199. (n.d.). *K. Máthis, J. Gubicza, N.H. Nam, J. Alloys Compd. 394 (2005) 194-199*.

Li, Q., Wang, Q., Zhou, H., Zeng, X., Zhang, Y., & Ding, W. (2005). High strength extruded Mg–5Zn–2Nd–1.5Y–0.6Zr–0.4Ca alloy produced by electromagnetic casting. *Materials Letters*, *59*(19–20), 2549–2554. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.03.044

Liao, H., Kim, J., Lee, T., Song, J., Peng, J., Jiang, B., & Pan, F. (2020a). Effect of heat treatment on LPSO morphology and mechanical properties of Mg–Zn–Y–Gd alloys. *Journal of Magnesium and Alloys*, *8*(4), 1120–1127. https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.06.009

Liao, H., Kim, J., Lee, T., Song, J., Peng, J., Jiang, B., & Pan, F. (2020b). Effect of heat treatment on LPSO morphology and mechanical properties of Mg–Zn–Y–Gd alloys. *Journal of Magnesium and Alloys*, *8*(4), 1120–1127. https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.06.009

Liu, G., Xu, J., Feng, B., Liu, J., Qi, D., Huang, W., Yang, P., & Zhang, S. (2022). Comparison of Corrosion Performance of Extruded and Forged WE43 Mg Alloy. *Materials*, *15*(5), 1622. https://doi.org/10.3390/ma15051622

Nie, K. B., Deng, K. K., Wang, X. J., Xu, F. J., Wu, K., & Zheng, M. Y. (2015). Multidirectional forging of AZ91 magnesium alloy and its effects on microstructures and mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A*, *624*, 157–168. https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.11.076

SHIRI, M., JAFARI, H., & SINGH, R. (2022). Effect of extrusion parameters on degradation of magnesium alloys for bioimplant applications: A review. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, *32*(9), 2787–2813. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)65984-3

Tahreen, N., & Chen, D. L. (2016). A Critical Review of Mg–Zn–Y Series Alloys Containing I, W, and LPSO Phases . *Advanced Engineering Materials*, *18*(12), 1983–2002. https://doi.org/10.1002/adem.201600393

T.J. Chen ⇑, W. W. D. H. Z. Y. M. Y. H. (n.d.). , *Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of ZW21 magnesium alloy*.

Y. Dai, H. Liu, Y. Tang, X. Xu, H. Long, Y. Yan, Z. Luo, Y. Zhang,K. Yu, Y. Zhu, Metals 8 (11), 948 (2018).. . (n.d.).

Zhu, Q.F., Wang, J., Li, L., Ban, C.Y., Zhao, Z.H. ve Cui, Effect of Forging Temperature on Deformability and Structure Evolution of High Purity Aluminium during Multi-Directional Forging Process, Materials Science Forum, 877, 371-379, 2017. (n.d.).

Pipeline Coating Integrated System (Case Study)

Nabil Hamdy[1]

[1] PETROJET, Cairo/Egypt
[1]NabilHamdy@Petrojet.com.eg

Abstract

The ever-increasing oil and gas exploration and production cost requires highly efficient and safe operation. At the same time, a large number of facilities and parts of the infrastructure are quickly approaching or have exceeded their originally designed service life. Many fields, however, still have large amount of remaining recoverable oil and gas reserve which can be profitable if current production equipment's service life can be extended beyond their nominal design, otherwise economic penalty of stopping production or installing new equipment will be too high.

On the other hand according to middle east governments visions 2030 (one of the Sustainability goals) water pipelines EPC projects plans duplicated several times (for example total water pipelines planed for KSA total length more then 10000 km up to 2030 in the same time oil / gas pipelines not more than 2000 km), Pipeline coating integrity management is to operate pipelines in a fit-for-service condition while extending their life time in the most reliable, safe and cost effective manner. Pipeline coating one of project corrosion management plan, to define all necessary activities to assure the integrity of the pipelines by control of corrosion, this will ensure consistent availability and safe operation of the transmission pipelines throughout the specified design life.

This paper provides an actual coating case study for asset integrity assessment of pipeline transportation systems life extension, performed by PETROJET Engineering team and NEOM (SWT-West Pipeline 80" 37 km / NIC Gayal Water Transmission Pipeline 80" 210 km Projects team. The study includes the asset integrity condition assessment based on specifications and design documentation, operations data, maintenance and inspection analysis data, risk assessment and recommended mitigation of identified threats, engineering critical analysis of high risk equipment, and proposed NDT & destructive lab testing of parts retrieved, Study FEED data and all available alternatives for main pipeline coatings systems and field joints coating systems to select the integrated coating system selection criteria including fittings / HDD considered all factors (Total cost – applicability – compatibility – Performance – Application Duration – Environmental factor – Avalibility - Safety factors - Co2 emissions - Energy saving - Thermal emissions ...).

Keywords: Pipeline coating, Field joint coating, FBE, 3LPE, Epoxy, PUR, HSS, CAT, Visco Elastic *Tape*

1. Introduction:

In the Water Transportation Pipeline Project' case study, we explore a holistic engineering strategy for corrosion prevention. This approach synergizes material selection and development with advanced protective coatings—both factory-applied and field-installed—and CP systems. By harmonizing the interplay of fundamental materials, optimal coating applications, and precise CP intensities, we demonstrate the efficacy of our comprehensive protection paradigm against distinct corrosion challenges.

2. Abbreviations:

API: American Petroleum Institute

ASTM: American Society for Testing and Materials

BS: British Standard

CP: Cathodic Protection

CAT: Cold Applied Tapes

CWC: Concrete Weight Coating (over 3LPE)

DNV: Det Norske Veritas

DT: Destructive Tests

EPC: Engineering Procurement Construction

FBE: Fusion Bonded Epoxy

FEED: Front End Engineering Design

FJC: Field Joint Coating

GEOPIG: Geometry Pipeline Inspection Gauge

GIS: Geographic Information System

HDD: Horizontal Direction Drilling

HSS: Heat shrinkable Sleeve

IJ: Isolation Joint

ISO: International Organization for Standardization

NACE: National Association of Corrosion Engineers

NDT: Non Destrictive Tests

PIMS: Pipeline Integrity Management System

PPT: Pre Production Teating

PQT: Production\Procedures Qualification Testing

Project Client\ Project Owner: NEOM

Project EPC Main contractor: PETROJET

PUF: Poly Urethan Foam Heat Insulation coating with PE jacting

PUR: Poly urithan Resin

ROW; Right Of Way

SASO, SSD, SBC : Saudi Arabian Standards

The Project: SWT-West Pipeline 80” 37 km / NIC Gayal Water Transmission Pipeline 80” 210 km

UV: Ultra-Violet

3LPE: 3 Layer Polyethylene

3LPP: 3 Layer Polypropylene

Project Data (NEOM, potable water transmission pipelines) :

1- SWT-West Pipeline 80" 37 km
2- NIC Gayal Water Transmission Pipeline 80" 210 km

Which will be laid within a Utility Culvert. Ultimately, the scope of works includes the concept design of all civil and electromechanical works related to the proposed pipeline conveyance system, Utility Culvert, and Pumping Station. The overall objective of the project is to provide the necessary infrastructure required to transfer potable water. It is also proposed to connect to an existing Saline Water Conversion Corporation pipeline and a number of reservoirs and connection provisions along the route.

The project site (Figure 1.) is situated in the coastal region of NEOM. NEOM is the planned independent economic zone, born from the ambition of Saudi Arabia's Vision 2030, in the northwest of the Kingdom of Saudi Arabia.

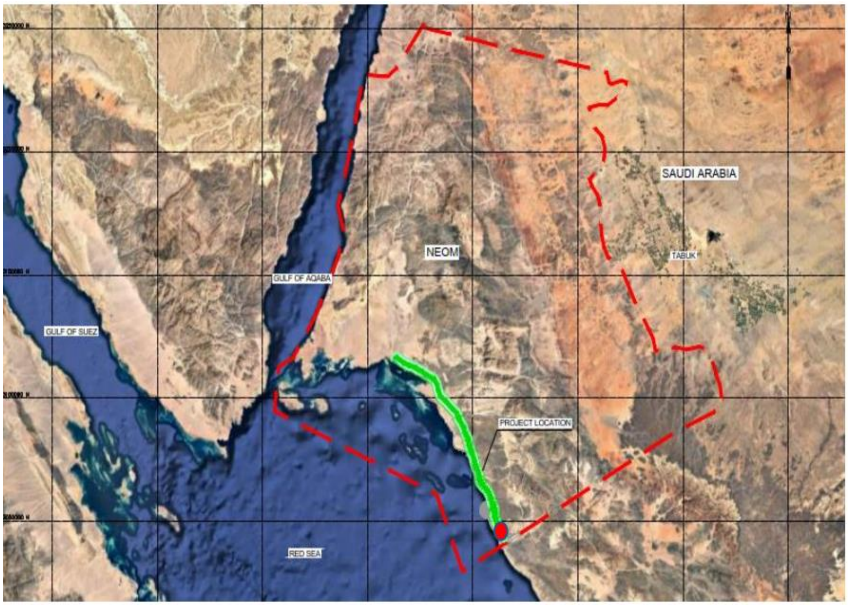


Figure 1. Project location

The NEOM Climate Data Acquisition Report and map below (Figure 2.) shows the annual average air temperature throughout the Neom region. Low coastal terrains have an approximate annual average temperature of ~ 25°C, while eastern high desert lands have an approximate annual average temperature of ~ 17- 20°C. High parts of the mountainous terrains can reach low annual average temperatures of ~ 10 - 12.5°C.

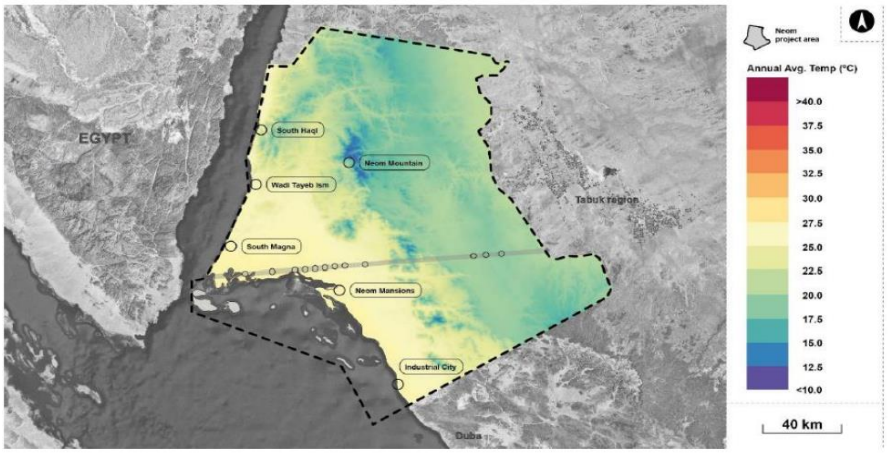


Figure 2. Climate Data

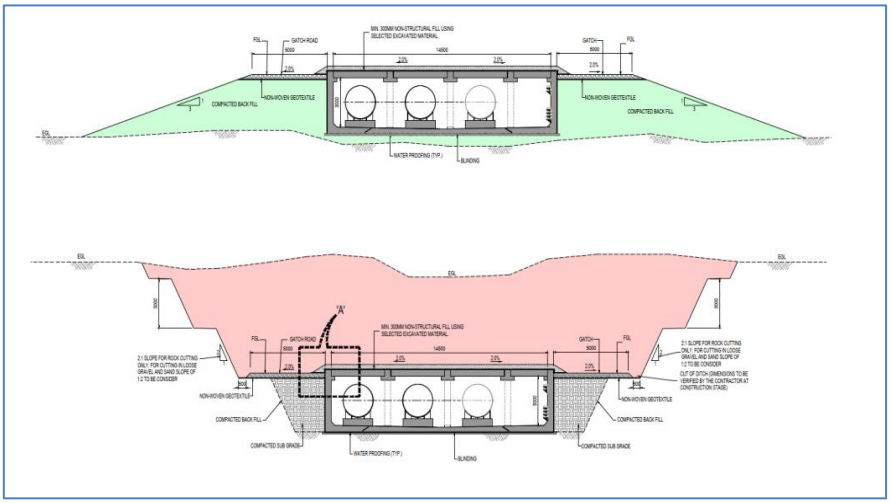


Figure 3**.** Culvert

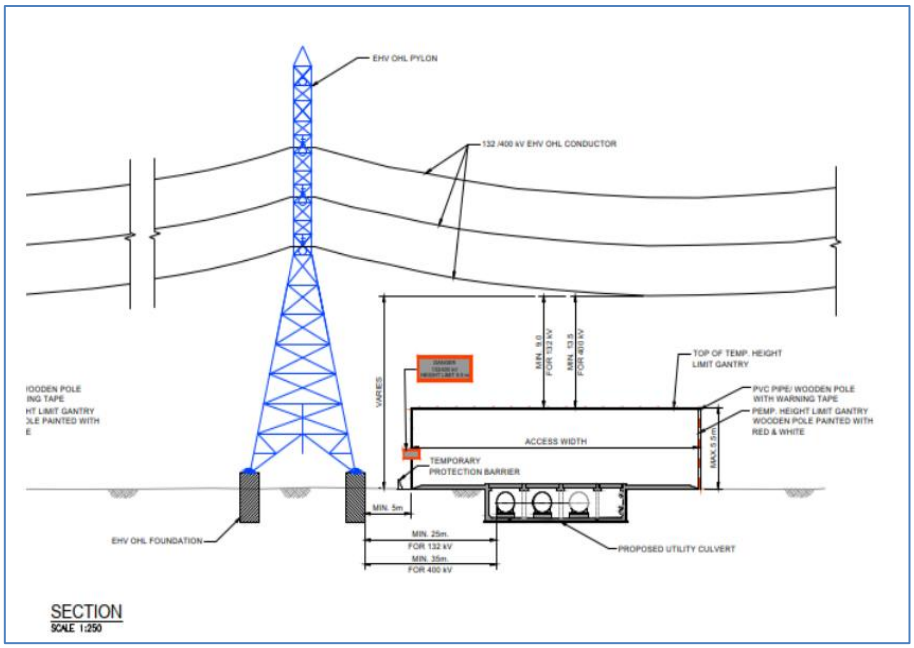


Figure 4. Electrical Pylons (132 kV \ 400kV)

3. Project Design Parameters and Material Selection Criteria

In this section, we delve into the selection of integrated coating systems for the project. Our focus will be on evaluating various parameters and their respective significance (project's FEED phase) . This assessment is encapsulated in the Basic Selection Matrix, as illustrated in Table 1.

The matrix serves as an initial strategic tool, guiding us through a systematic evaluation of potential coating systems. It ensures that our selection aligns with the project's overarching goals, while also factoring in the unique environmental and operational challenges we anticipate.

This study comprehensively evaluates all performance properties in line with international codes and standards, ensuring a robust assessment of pipeline coatings. It includes a detailed examination of critical field trial tests conducted at the worksite to validate the coatings' effectiveness and suitability for purpose. Furthermore, the study juxtaposes various field joint coating systems, scrutinizing their technical specifications, cost-efficiency, and application feasibility in field conditions.

Table 1. Basic Selection Matrix:

Parameters		The Project Weigt factor	Element Weight					
			External Coating			Internal Coating		CP
			Main Pipes	FJC	HDD	Main Pipes	FJC	
1	Project Design lifetime	1	+++	+++++	++	++++	+++++	+++++
2	Project Budget	1	+++	++++	+++++	++++	+++++	+++++
3	Project Location	1	+++++	+++++	+++++	+	+	+
4	Soil resistivity \ UV conditions	1	+++++	+++++	+++++	+	+	+++++
5	Service Corrosive	1	+	+	+	+++++	+++++	+++++
6	Pipe Corrosion Allowances	1	+++	+++	++++	++++	+++++	+++++
7	Hot Operation Conditions	1	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++

8	Hot Services	1	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
9	Application Time	5	++	+++++	+	++	+++++	+
10	Availability	5	++	++++	++	++	++++	+
11	Projects Reference list	5	++	+++++	++++	++	+++++	+++++
12	Applicability at site \ at yard	5	++	+++++	++++	++	+++++	+
13	Fabrication & Delivery Time	5	++	++++	++	++	++++	+
14	HSE and sustainable development goals concept	5	+	++++	++++	+	++++	++++
15	Compatibility factor	5	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
16	Interference with exist Facilities	1	++	++	++++	++	++	+++++
17	Repairing Procedure \ Inspections	4	++	+++++	++	+++++	++	++
18	Application Equipment	4	++	+++++	++	+++++	++	++
19	Energy Consumption	4	++	+++++	++	+++++	++	++
20	Handling \ Storage	3	++++	+++	+++	+++	+++	++

1= as minimum required in client specs
5= maximize factor as project requirements
(+\++\+++\++++\+++++) = Weight factor effected for each coating

4. Main Pipe Coating Systems:

The main pipe coating is an important factor to field joint coating type selection. in the following the most commune pipe types:

A. Cold Applied Tape (CAT)
B. Liquid Epoxy
C. Three Layers Polyolefin's:
   - Three Layers Polyethylene (3LPE)
   - Three Layers Polypropylene (3LPP)
D. Fusion Bonded Epoxy (FBE)
E. Rigid Polyurethane Resin (PUR)
F. Polyurethan foam (PUF) with PE jackets
G. 3LPE with Concrete Weight coating (CWC)

5. Welded Joint Area:

The welded joint is the weakest structural area in a pipeline. Unless it has been stressed relieved, it can have a much higher stress concentration than the surrounding metal and thus be more susceptible to cracking. Its corrosion resistance, measurable by its critical pitting temperature (CPT), is also usually less than the parent metal. It therefore requires excellent protection. For this reason, the quality of the field joint coating should be at least as good as the rest of pipeline's factory coating. Otherwise, the combination of the weld and inferior field joint coating can present a double weak spot in the pipeline. The desert environment, with high temperatures, humidity and frequent sandstorms make field coating application very difficult. All belief that surfaces preparation is critical to the success of any coating, particularly in severe environments. The performance of field joint coatings has been directly related to surface cleanliness.

6. FACTORS EFFECT FJC SELECTION

- Main pipeline coating system: Compatibility of the field-applied coating with the plant-applied mainline coating
- Handling - safety characteristics and requirements of OSHA, EPA, FDA
  - Mixing and Mixing ratio
  - VOC
  - Solids content
  - Flammability
  - Application methods
  - Hazardous ingredients
  - Risk assessment.
- Field application and repair attributes
  - Curing temperature and cure time
  - Application under specific field and environmental conditions
  - Space limitation
  - Working during pipeline sis in service or not (for rehabilitation)
- Surface preparation and surface conditions
  - Poor surface preparation equal poor bonding strength of coating
- Physical performance requirements
  - Adhesion to pipe substrate (ASTM D 4541)
  - Penetration resistance / Hardness / impact resistance / Abrasion resistance (ASTM G 13 / G 14 / G 17 / G 19 / D 785 / D 5/ D 2240)
  - Chemical - MIC - Corrosion and Environmental resistance (ASTM D 117 / D 543 / G 20 / D4541/ G 9 / E 96 / D 570)
  - Dielectric strength and resistance to cathodic disbondment (ASTM D 149 / G 95 / G 8 – CSA Z 245)
  - Flexibility / Bendability / MIC / corrosion / environmental resistance (ASTM D 522 / G 10)
  - Stability @ low or elevated temperatures and service conditions / MIC / corrosion / environmental resistance (ASTM G 8 / D 870 / D 2485)
  - Water absorption or water vapor permeability (ASTM D 570 / D 1653)
- Case histories
  - For the coating system and for the suppler
- Cost analysis (Total Cost)
  - Materials cost
  - Application cost
  - Maintenance cost
  - Hidden cost

7. Filed Joint Coatings:

For years, the transmission pipeline industry has required effective field-applied corrosion protection coating system with excellent application and performance properties and ability to withstand corrosive environments for girth welded joints. In order to meet these requirements, a field-applied coating system has to be able to meet the challenges below :

- Environmental and safety regulations
- Economics Factor
- Field application conditions
- Effectiveness
- High performance

The ideal field-applied coating system shall be environmentally friendly, worker-safe, durable and able to expose little or no metal/substrate surface to the environment. It must be resist to its environment, mechanical, chemical and biological effects, easy to handling and applicable in field conditions, effective through to its designed service life. Finally, it should come at a reasonable cost. In the following section we will discuss briefly field joint coating systems which common used with most pipelines and which we almost meet it in our projects.

1. **Heat Shrinkable Sleeves (HSS):**

HSS is used for coating about 80% of the total on shore pipeline field joints. It's a cross-linked sleeve composed of backing layer and adhesive. Often plus epoxy primer layer (as anticorrosion).
Compost of radiation cross-linked polyolefin's backing and high shearing strength melt adhesive and have the function of Shape Memory. The hot melt adhesive is squeezed into the joint by the shrink power to form a perfectly sealed surface, after being heated. Then the sleeve will wrap closely on the joint of the pipeline or antisepticised components. The products are ideal material for corrosion prevention and insulation, and they perform well at water-proof, anti chemic corrosion, and anti-aging.

HSS types:

- According to pipeline design operating temperature:
  HSS up to 60°C / 80 °C / 100 °C / 120 °C .
- According to materials:
  HSS with Polyethylene backing or with Polypropylene backing.
- According to thickness: total installation thickness 2.5 mm / 3 mm / more
- Special types: Used for HDD techniques (reinforced with fabric mat, or has special form).

HSS Coating Standards:

- DIN 30 672

Compatibility:

HSS compatible with most types of main pipes coating including

- 3LPE
- 3LPP
- CTE
- FBE.

Processing Guidelines :

A- Surface Preparation :

- FJA surface must be free of mill scale and corrosion products, and meet the Swedish Standards St 3 (mechanical tools acceptable) .
- FJA surface must be free of extraneous matter and contaminants .
- Surface profile 75 micron (average) .

B- Heating :

- Electrical induction heating not recommended .

C- Coating Application :

- Preheat the FJA and the lap joint of anti-corrosion layer (according to HSS supplier operation instruction guide-almost to about 80 C by blowtorch heater).
- Appling epoxy primer (according to according to HSS supplier operation instruction guide and to deified DFT).
- Wrapping the sleeve (according to HSS supplier operation instruction guide-almost use blowtorch heater).
- Manual wrapping using simple tools .
- The coat overlap the factory applied main coating by about 25 mm (1 ") .

D- Coating Inspection:

- Impact resistance.
- Visual inspection to 100 % of FJC.
- Adhesion test (Peeling).
- Holiday detection must be done on 100 % of FJC (at 15 K.v.).

C- Repairing Application:

- Using repair patch - melt stick – repair mastic.

2. **Cold Applied Tape (CAT) :**

Tape coating is a very poor coating system (anticorrosion and mechanical protection), almost used for coating of rehabilitation of pipelines or to small pipelines and network, that it have limited use. Composed of tape/s plus suitable primer.

Types:

Tape types are almost PE packing with butyl rubber adhesive, or PVC packing with adhesive, or according to pipeline design operating temperature: up to 45 ^{o}C/ 65 ^{o}C / 80 ^{o}C / 100 ^{o}C .

The most common cold applied tape system is: One layer of primer + Inner wrapping layer of anticorrosion tape (PE / Butyl R) + Outer layer of mechanical protection tape (PE / Butyl R), with overlapping of 50% per each layer .

CAT Coating Standards:

- AWWA C 209
- AWWA C 214
- DIN 30 672

Processing Guidelines:

A- Surface Preparation:

- Surface must be free of mill scale and corrosion products and meet the Swedish Standards St 3 (mechanical tools acceptable).
- Surface must be free of extraneous matter and contaminants.
- Surface profile 75 micron (average).
- No need for Preheating.

B- Heating:

- No pre heating required.

C- Coating Application:

- Appling epoxy primer (according to according to supplier operation instruction guide and to deified DFT).
- Wrapping the tape (cold application).
- Using manual wrapping machine (for small DIN of pipe or in small area)
- Using automatic wrapping machine (for large DIN of pipe)
- The overlapping from 10% to 50% according to project specification.

D- Coating Inspection:

Impact resistance.

- Visual inspection to 100 % of pipes.
- Adhesion test (Peeling).
- Holiday detection must done on 100 % of pipe (at 10 Kv).

C- Repairing Application:

- Using repair patch or melt stick.

3. Fusion Bonded Epoxy (FBE) :

FBE composite of thermosetting epoxy primer in powder form, applied by electrostatic method using negative charge, Be suitably stabilized against aging at maximum application temperature and withstands temperature up to 110 ºC / 130 ºC / 170 ºC (maximum continues service temperature of the pipeline) . FBE coating average thickness about 500 microns .

Types:

- FBE one layer
- FBE dual system (two layers - mechanical protection system)

FBE Coating Standards:

- CANADIAN/ CSA - Z245.20/21 MO2
- GERMANY DIN 30670
- FRENCH NF A 49-710
- BRITISH GAS BGC/PS/CW6
- NACE RP0394
- AWWA C213
- AUSTRALIA / AS 3862

Processing Guidelines:

A- Surface Preparation:

- FJA surface must be free of mill scale and corrosion products, and meet the Near White standard as stipulated by SSPC-SP 10 (NACE No. 2 - BS 2ND Quality), and the Swedish Standards SA 2 1/2 (Abrasive blasting required) .
- FJA surface must be free of extraneous matter and contaminants.
- FJA surface must be free of salt contaminants.
- FJA surface must have a suitable anchor pattern.
- Surface profile 100 micron (average).
- Chemical cleaning needed.

B- Heating:

- Electrical induction heating is strongly recommended .
- Heating to the temperature according to materials technical data sheets (MTDS) .

C- Coating Application:

- 12" and over pipe DN should be coated with automatic or semi-automatic application equipment. For smaller DN, flocking by hand spray may be used.
- FBE recommended DFT according to MTDS and Project specification.
- The coat must overlap the factory applied coating by at least 25 mm (1 ") .

D- Coating Inspection:

- Impact resistance - MEK resistance - DSC measurement must done at start up to sure of FBE curing.
- Visual inspection to 100 % of FJC.
- DFT by use a calibrated DFT gauge (minimum of 10 positions over each joint)
- Film adhesion tests must be periodically performed (V shape test).
- Holiday detection must be done on 100 % of FJC, field jeeping voltage is recommended to be 200v below the specified factory coating jeeping voltage.
- In MPS (mechanical protection system) over coat is applied in the same manner as standalone FBE.

C- Repairing Application:

- Using suitable two-component liquid epoxy (fast dray) according to recommended by supplier MTDS.

4. Polyurethane Resin (PUR) :

There are many types of polyurethane coatings available and already utilized in various conditions, today's PU coatings for pipeline applications refer only to the materials that 100% solids and are defined by ASTM D 16 as Type V. PU has excellent handling and safety attributes. They are safer and more environmentally friendly than traditional equivalent anti-corrosion coatings. They contain no solvent, VOC's, styrene, amine, tar or other carcinogens. They are generally not affected by EPA. OSHA, and DOT scrutiny over the health and safety hazards associated with other polymer systems. Rapid curing speed (coated area to be holiday detected than buried within an hour .

Types :

- Elastomeric PU - (Mix Ratio = 1:1)
- Rigid PU (Spray) - (Mix Ratio = 4.5:1)
- Rigid PU (Cast) - (Mix Ratio = 1:1)

Processing Guidelines:

A- Surface Preparation:

- FJA surface must be free of mill scale and corrosion products, and meet the Near White standard as stipulated by SSPC-SP 10 (NACE No. 2 - BS 2ND Quality), and the Swedish Standards SA 2 1/2 (Abrasive blasting required) .
- FJA surface must be free of extraneous matter and contaminants.
- FJA surface must be free of salt contaminants.
- FJA surface must have a suitable anchor pattern.
- Surface profile 75 micron (average) .

B- Pre Heating :

- recommended. Also need heater for mixing

C- Coating Application:

- Coating by spraying (use brushing to repair or Tie-ins points
- Recommended DFT is according to MTDS and Project specification.
- Must heated.
- The coat must overlap the factory applied coating by at least 75 mm .

D- Coating Inspection:

- Impact resistance
- MEK resistance
- DSC measurement must do at start up to sure of PU curing.
- Visual inspection to 100 % of FJC.
- DFT by use a calibrated DFT gauge (minimum of 10 positions over each joint)
- Film adhesion tests must be periodically performed (V shape test).
- Holiday detection must be done on 100 % of FJC, field jeeping voltage is recommended to be 200v below the specified factory coating jeeping voltage.

C- Repairing Application:

- Using suitable two-component liquid PU (fast dray) according to recommended by supplier MTDS.

5. Other coating systems:

A- Flame Sprayed PE / PP (FSPE / FSPP)
This system uses a special gun to spray the PE / PP and its adhesive on an FBE primer. We have not used this system yet. Its advantages are its ease to use, compatibility of field joint coating with pipeline coating and its applicability to weld joints, bends and tees.

B- Coal Tar Epoxy
Has limited application due to its environmental effect and less performance.

C- Coal Tar Enamel (CTE)
Not allowed due to its environmental effect and less performance.

D- Polyurethane Foam (PUF)
Applied for thermal insulation for the FJA to thermal insolated pipeline.

F- PP - Polyurethane Foam (PUF)
Applied for thermal insulation for the FJA to thermal insolated pipeline.

G- Horizontal Direction Drilling Systems (HDD)

Using special systems of FJC

Table 2. CHARACTERISTIC OF VARIOUS JOINT COATING SYSTEMS:

Characteristic	**(HSS)**	**(CAT)**	**(FBE)**	**(PU)**
A- General Characteristic :				
1-Total Thickness (Average)	2.5 mm	1.25 mm	450 microns	1.5 mm
2- Compatibility with main pipe coatings	+++	-	+++	+
3- Design Operating Temperature (higher)	++	-	+++	-
4- Corrosion Protection	++	-	+++	+
5- Pipeline Life Time (years)	25	10	30	20
6- Environmental Compatibility	+	+	-	-
7- CP Compatibility	++	+	+++	++
8- Mechanical Protection	++	-	+	+++
B- Dry Cost :				
1- Materials Cost (estimated) (materials only $/FJ for 12" pipe 80 C)	12	10	10	8
2- Application Cost (estimated) (for one joint 12" to average length)	8	8	30	15
3- Total Dry Cost $/FJ	20	18	40	23
C- Application :				
1- Surface Preparation Requirement	Sa 2.5 / St 3	Sa 2.5 / St 3	Sa 2.5 / 3	Sa 2.5 / 3
2- Productivity (speed of application)	++	+++	+	++
3- Coating Defects area %	0.1%	0.5%	0.25%	0.25%
4- Machines / Equipments / Tools	Limited	Average	Complicated	Average
5- Pre Heating need ^{o}C	40 to 120	non	Above 200	non
6- Special Experience needed	Limited	Limited	need	need
D- Inspection and Testing :				
1- Field Tests	Easy	Easy	Average	Average

2- Laboratory Tests	Average	Average	Complicated	Average

(-) Poor (+) Good (++) Very Good (+++) Excellent

Table 3. PERFORMANCE PROPERTIES OF VARIOUS JOIT COATING SYSTEMS

Properties	**(HSS)**	**(CAT)**	**(FBE)**	**(PU)**
Total Thickness (Average)	2.5 mm	1.25 mm	450 microns	1.5 mm
E- Performance:				
1- Prequalification trail test	need	need	need	need
2- Adhesion : • Between coat and steel • Between different coat layers • In same coat (Cohesion)	++ ONE COAT +++	- + ++	+++ ONE COAT NO LAYERS	+++ ONE COAT NO LAYERS
3- Holiday Detection Test	+++	++	+	+
4- Visual Inspection	+	-	++	++
5- Removal Test	++	-	+++	+++
6- Impact Test	++	-	+	+
7- Cathodic Disbonding Low Temp. High Temp.	 + +	 - -	 +++ +++	 ++ ++
8- Soil Stress & Mechanical Resistance	++	+	++	++
9- Shielding Potential	+++	++	+	+
10- Environmental Concerns	+++	++	+	+
11- Safety Concerns	++	+++	+	+

Table 4. : TEST PERFORMANCE

Properties	**(HSS)**	**(CAT)**	**(FBE)**	**(PU)**
Total Thickness (Average)	2.5 mm	1.25 mm	450 microns	1.5 mm
F- Test Results:				

1- Adhesion to steel [ASTM D 4541] - Peel @ 23C [ASTM D 1000]	30 PLI	15 PLI	1650 PSI	2000 PSI
2- Abrasion resistance [ASTM D 4060]	NIL	NIL	120 mg loss	80 mg loss
3- Flexibility [ASTM D 522]	Pass @ 180 ^{0}	Pass @ 180 ^{0}	Failed @ 180 ^{0}	Pass @ 180 ^{0}
4- Elongation [ASTM D 638]	500 %	500 %	4.8 %	4.8 %
5- Cathodic disbondment [CSA 245.20M - -3.5 V / 48 hrs]	4 mm R	6 mm R	2 mm R	2 mm R
6- Dielectric strength [ASTM G 149]	20 kv	20 kv	20.7 kv	22 kv
7- Hardness [ASTM D2240]	50 Shore D	25 Shore D	85 Shore D	72 Shore D
8- Impact resistance [ASTM G 14]	95 in-lbs	65 in-lbs	160 in-lbs	50 in-lbs
9- Penetration resistance [ASTM G 17]	NIL	NIL	NIL	5.0 %
10 – Stability (wet) ASTM D 870	80 C	65 C	Up to 130 C	65 C
11- Water absorption [ASTM D 570]	0.05 %	0.5 %	0.8 %	1.4 %
12- Water vapor permeability [ASTM D 1653]	NIL	NIL	7.5 g / m2 for 24 hrs	12 g / m2 for 24 hrs
13- Salt spray [ASTM B 117 - 2000 hrs]	Pass	Pass	Pass	Pass
14- Chemical resistance [CSA 245.20M - 10% HCL 10% Na OH 5% Na Cl]	Pass	Pass	Pass	Pass
15 - Holiday test	@ 15 kv Pass	@ 15 kv Pass	@ 10 kv Pass	@ 10 kv Pass

6. Findings and Discussion

For any given pipeline installation there are usually several field joint external coating types which can be expected to provide satisfactory long-term performance. However, the final selection should not be seen as the simple application of a standard, but rather the summary of many considerations. The field joint coating should be tailored to the operating and geographic characteristics of the pipeline, to the methods of construction, and to the equipment and personnel available.

7. Conclusion

From the integrated study for nominated project according to all data and parameters with relative weights our selection was as the following in line with previous projects and lessons learned reports for similar mega projects:

Table 5. Coating Selection:

External Coating			Internal Coating	
Main Pipes	FJC	HDD	Main Pipes	FJC
3LPE 3.5 mm thickness	HSS (PE) 3 mm Thickness	Composite Material	Solvent Free Epoxy Lining 500 Microns	

Acknowledgment

I would like to take this opportunity to express my gratitude to Mr. Waleed Lotfy, Eng (PETROJET Chairman & CEO) for supporting R&D rule and our vision: To be the most trusted international builder contributing to a better tomorrow.

References

[1] ISO Standards (15741 / 20340 / 21809)
[2] EN ISO Standards (21809-1/ 3 / 5)
[3] NACE Standards (RP0303 / RP0304 / RP0394 / RP0402 / SP0185 / TM0102 / TM0174)
[4] API Standards (RP 5L9 / RP 5L2 / RP 5L7-1160 / 2217A)
[5] ANSI/AWWA Standards (C210 / C218 / C209 / C213)
[6] ASTM Standards (06.02 / G 8 / G14 / G17)
[7] DNV Guidelines (RP-F102 / RP–F106)
[8] EN Standards (10289 / 10290 / 10301 / 10310 / 10329)
[9] RONALD L. BIANCHETTIPETROJER PEABODY'S,CONTROLOFPIPELINECORROSION,2nd Edtion,
[10] NACE International specifications and guidelines (Issued 2023)
[11] NEOM specifications and guidelines (Issued 2023).

Effect of Zn-Ni Coating on Corrosion and Corrosion Fatigue Behavior of AISI 4140 steel

Selçuk Atasoy[1], Hasan Yılmaz[2*], Recep Sadeler[3], İbrahim Yurdgülü[4], Bariş Çetin[5]

[1] Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Giresun University, Giresun, Türkiye

[2] Giresun Municipality, Giresun, Türkiye

[3,4] Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Ataturk University, Erzurum, Türkiye

[5] FNSS Defense Systems Inc, Ankara, Türkiye

ABSTRACT

In this study, the effect of Zinc-Nickel alloy coating on the corrosion and corrosion fatigue behavior of AISI 4140 steel was investigated. An electrolyte composed of a 5% aqueous solution of NaCl was utilized. Tafel method was used to compare the corrosion properties of the materials. Fatigue tests were performed on a four-point loaded (R=-1) bending test machine at room temperature. Corrosion fatigue tests were performed with a "corrosion cell system" integrated into the fatigue machine. The corrosive environment reduced the fatigue life of AISI 4140 steel. The applied coating increased the corrosion fatigue resistance of the base material by an average of 7%. In the experiments conducted in air environment, the application of Zn-Ni coating reduced the fatigue strength and fatigue limit up to 9%.

Keywords: Zn-Ni Coating, AISI 4140, corrosion, corrosion fatigue

*Corresponding author. Tel.: +90 542 297 7097; Fax: +90 454 216 3327.
E-mail address: hasan.yilmaz@atauni.edu.tr

1. Introduction

Corrosion and corrosion fatigue are critical failure modes affecting the structural integrity and service life of metallic components in various engineering applications. Among the numerous strategies employed to mitigate these issues, surface coatings have emerged as effective measures to enhance the corrosion resistance and fatigue performance of steel alloys. In particular, the application of Zn-Ni coatings has garnered significant attention due to its remarkable protective properties and potential to mitigate corrosion-induced fatigue failure in steel substrates [1, 2]

AISI 4140 steel, known for its high strength, toughness, and versatility, finds widespread use in industries such as automotive, aerospace, and machinery manufacturing. However, its susceptibility to corrosion and corrosion fatigue limits its utility in aggressive environments. To address these challenges, researchers have explored the efficacy of Zn-Ni coatings as a protective barrier against corrosive attack and fatigue-induced failure of AISI 4140 steel [3]

Studies conducted by [4]have demonstrated the superior corrosion resistance of Zn-Ni coatings compared to traditional zinc coatings, attributing this enhancement to the synergistic effect of zinc and nickel. The formation of a dense and adherent corrosion product layer, comprising zinc oxide and nickel hydroxide, effectively retards the penetration of corrosive species, thereby mitigating the onset and progression of corrosion in steel substrates [5].

Furthermore, investigations into the corrosion fatigue behavior of Zn-Ni coated AISI 4140 steel have revealed promising results. Research by [6] elucidated the role of Zn-Ni coatings in reducing the susceptibility of steel to fatigue crack initiation and propagation in corrosive environments. The sacrificial protection provided by the Zn-Ni layer inhibits localized corrosion at defect sites, thereby minimizing stress corrosion cracking and corrosion fatigue damage accumulation [7].

Despite the considerable progress in understanding the protective mechanisms offered by Zn-Ni coatings, challenges persist in optimizing their composition, microstructure, and deposition techniques to achieve optimal performance in specific operating conditions. Additionally, the influence of environmental factors such as temperature, humidity, and chemical composition on the corrosion and corrosion fatigue behavior of Zn-Ni coated AISI 4140 steel warrants further investigation.

In this study, we aim to investigate the effect of Zn-Ni coating parameters on the corrosion resistance and corrosion fatigue behavior of AISI 4140 steel under varying environmental conditions. By systematically evaluating the microstructural characteristics, electrochemical properties, and fatigue performance of Zn-Ni coated specimens, we seek to provide insights into the design and optimization of protective coatings for enhanced durability and reliability of steel components in demanding applications.

2. Materials and Methods

2.1.Materials

Chemical properties of AISI 4140 substrate is given in Table 1 and the tensile results are listed in Table 2. Shape and dimensions of the test sample is shown in Figure 1.

Table I. Chemical composition of AISI 4140 steel (%wt)

Cr	Si	Mn	Fe	Mo	C	P	S
0.91	0.276	0,86	Balance	0,232	0.41	0.0338	0.032

Table II. Tensile results of AISI 4140 (% wt.)

E(GPa)	YS (MPa)	UTS (MPa)	El(%)
205	415	655	25.7

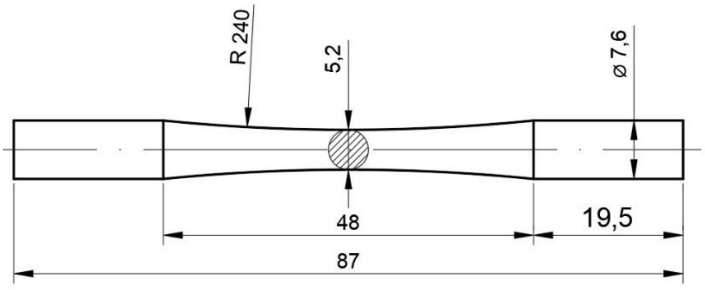


Fig.1. Corrosion fatigue test specimen used, dimensions in millimeters.

The ZnNi coating was deposited on steel material from a chloride bath. The anode electrode consisted of pure Zn, and distilled water along with analytical grade chemicals were utilized to formulate the electrodeposition solution. The constituents of the bath included 120 g/L $ZnCl_2$, 90 g/L $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 130 g/L NH_4Cl, and 25 g/L H_3BO_3. Additionally, either 1 g/L sodium dodecyl sulfate (SDS) or 1 g/L hexadecyltrimethylammonium bromide (HTAB) was employed

as a surfactant, with SDS being an anionic surfactant and HTAB a cationic surfactant. The solution had a pH of 4 and a temperature of 25°C. In the initial surface preparation stage, steel specimens underwent ultrasonic cleaning in acetone, followed by mechanical polishing using sandpaper grades 800, 1000, 1500, and 2000, sequentially. Afterward, they underwent degreasing in a hot alkaline solution of 50 g/L NaOH for 5 minutes, followed by rinsing with distilled water. Subsequently, all samples were activated in a 10% H_2SO_4 solution for 5 seconds and rinsed again with distilled water. A current density of 3 A/dm2 was used and the coating time for all samples was 30 minutes. The Zn-Ni coatings used contain about 85% zinc and 15% nickel.

2.2.Potentiodynamic polarization measurements

The electrochemical corrosion characteristics of both coated and uncoated samples were examined in a 5% NaCl solution at room temperature. Corrosion experiments were carried out in a Metrohm Autolab 128 potentiostat/galvonostat device with three electrodes (working, Ag/AgCl reference and platinum counter electrode) in a cell using the Tafel extrapolation method. Measurements were taken at a scan rate of 1 mV/s over a potential range of -600 $mV_{(OCP)}$ to 300 $mV_{(ref)}$. The reproducibility of the polarization curves showed a variance of ±5 mV.

2.3.Corrosion fatigue tests

Fatigue tests were performed at room temperature on a four-point loaded flexural testing machine (RR Moore) under constant stress amplitude at a rotational speed of approximately 1.000 rpm. Fatigue curves (S-N curves) were obtained using JSME S002 standard.

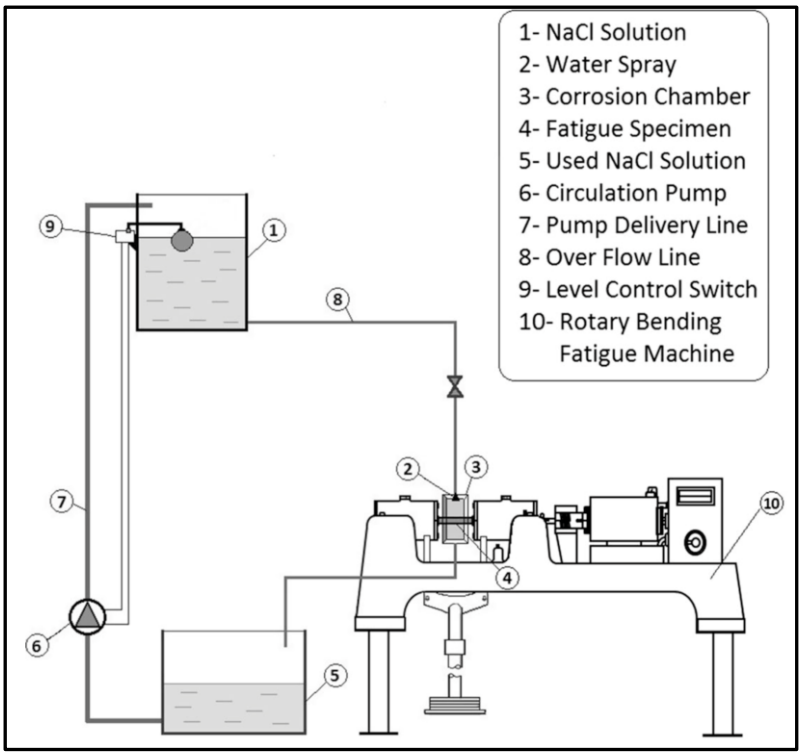


Fig. 2. Schematic representation of the experimental system

In Figure 2, the "corrosion cell system" integrated into the RR Moore Fatigue Tester (R= -1), where corrosion fatigue tests were performed, is schematized together with the fatigue machine. An image of the corrosion fatigue tests is shown in Figure 3 together with the corrosion cell.

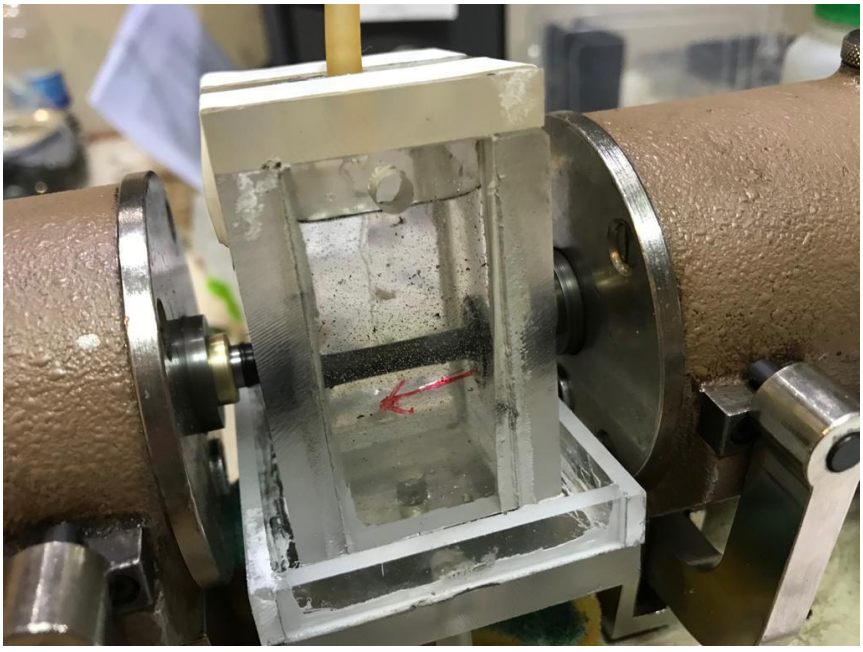


Fig. 3. Image of corrosion cell with fatigue specimen inside

3. Results and Discussion

3.1.Electrochemical scan

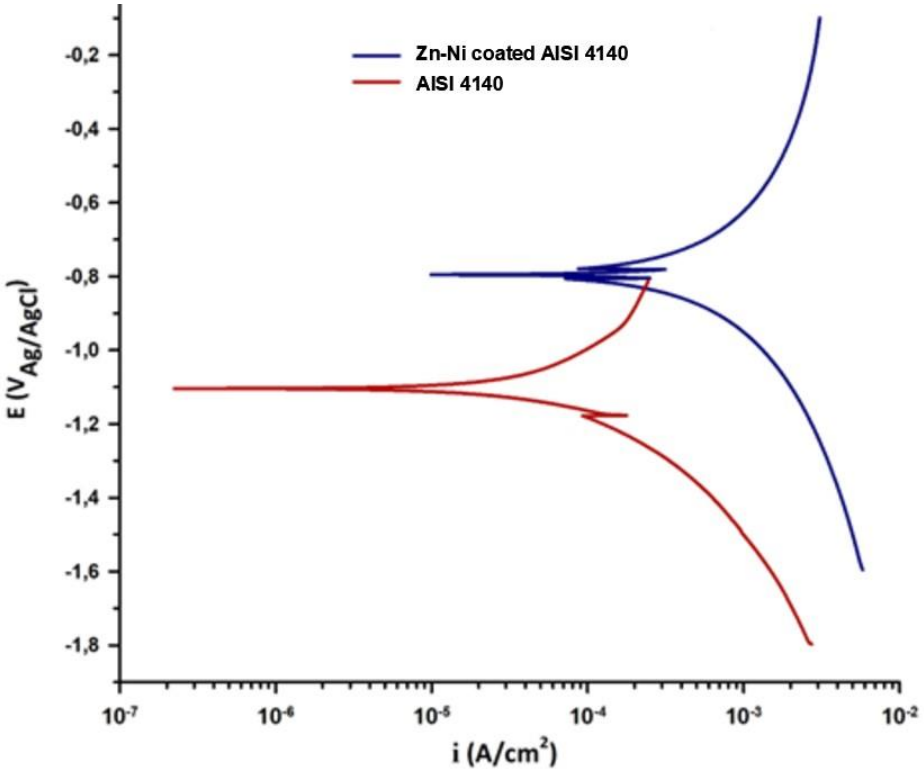


Fig. 4. Polarization curves of Zn-Ni coated and uncoated AISI 4140 specimens tested in 5pct NaCl

Fig. 4. shows the Tafel curves obtained from Zn-Ni coated and uncoated samples. From the curve obtained, it is observed that the corrosion potential values of the Zn-Ni coated sample are higher than the uncoated sample. In accordance with the literature [8, 9], no passive behavior occurred in the anodic potential regions of AISI 4140 and Zn-Ni coating material. The Ecorr value of AISI 4140 was measured as -1140 mV, while that of Zn-Ni coating was measured as -720 mV. This shows that Zn-Ni surface coating improves the corrosion properties of AISI 4140 base material and increases its corrosion resistance.

3.2.Fatigue and corrosion fatigue curves

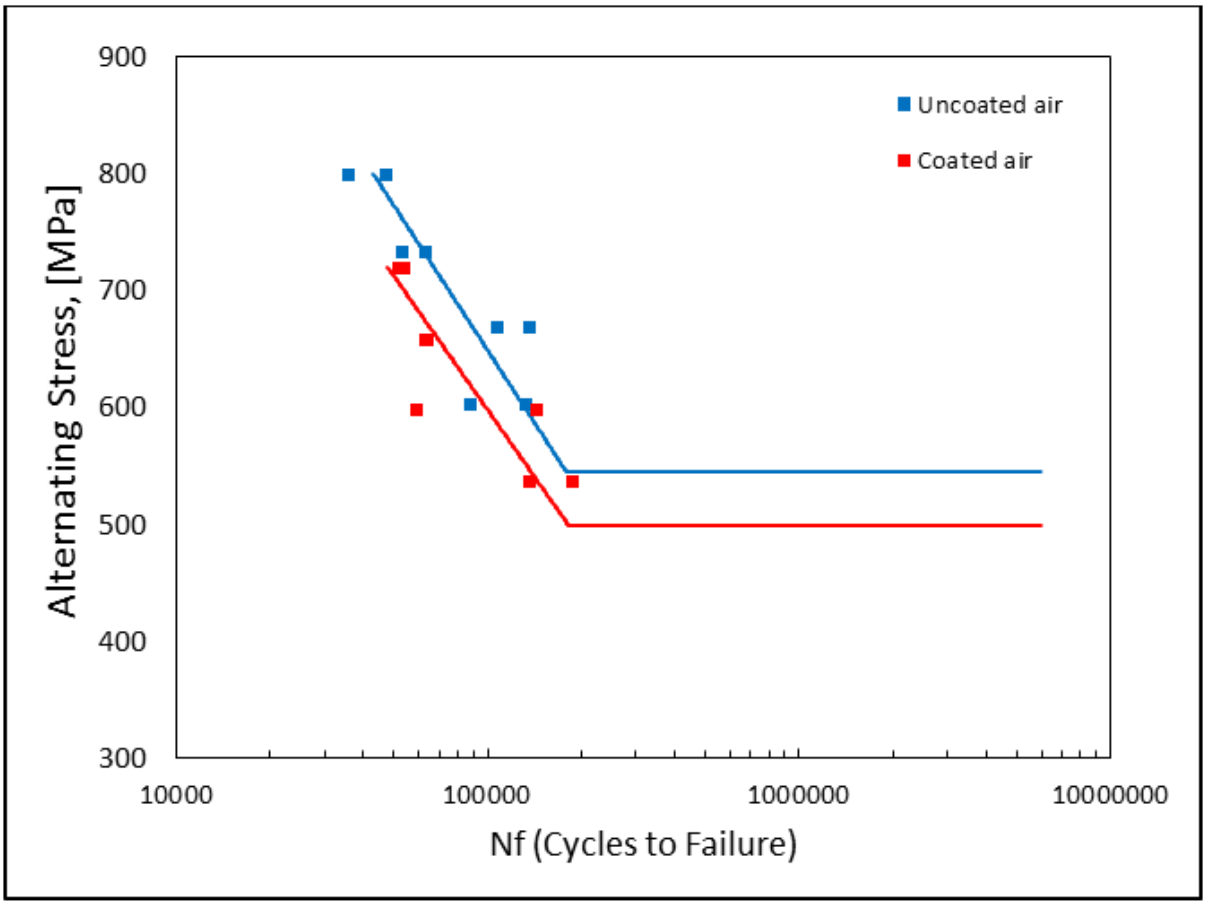


Fig. 5. S-N curve of the coated and uncoated samples in the air environment

Figure 5 shows the fatigue test data (S-N curves) of uncoated and coated specimens in air. The applied Zn-Ni coating reduced the fatigue limit and fatigue strength of AISI 4140 in air by 9% on average. When similar studies [10] are examined, the reason for this decrease can be explained as follows: In Zn-Ni coating, there is a direct relationship between the coating thickness and the Ni content in the alloy. As the Ni content increases, the internal tension residual stresses increase at the interface between the coating and the base material. Theoretically, we know that tension and compressive residual stresses exist in a static equilibrium within the structure and that compressive residual stresses have a positive effect on fatigue by delaying crack formation and propagation, whereas tension residual stresses worsen fatigue properties.

In summary, we suggest that in this type of coating application, the fracture properties of the base material, the hardness value and the residual stress state are very decisive parameters in

improving the fatigue properties, so the Ni ratio and the coating thickness should be optimized and applied accordingly.

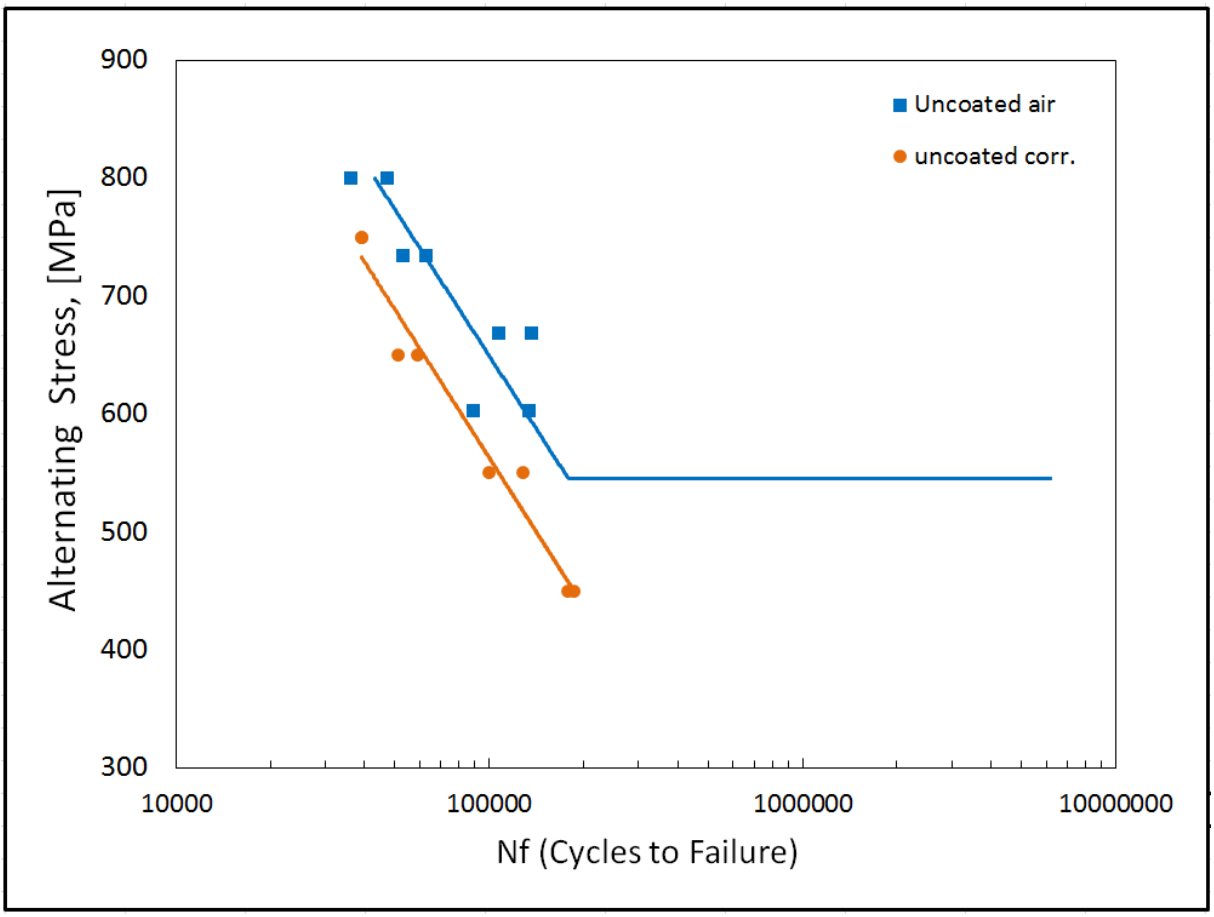


Fig. 6. S-N curve in air and corrosion environments of uncoated AISI 4140 samples

Figure 6 shows the fatigue-life curve (S-N curve) of AISI 4140 steel material in uncoated condition in air and 5% NaCl aqueous solution. From the fatigue data of the uncoated steel material both in air and in 5% NaCl solution, it is clearly seen that the corrosion environment reduces the fatigue life. NaCl solution caused a loss of about 9% in fatigue strength values under the same cycle, close to the values [11, 12] in studies.

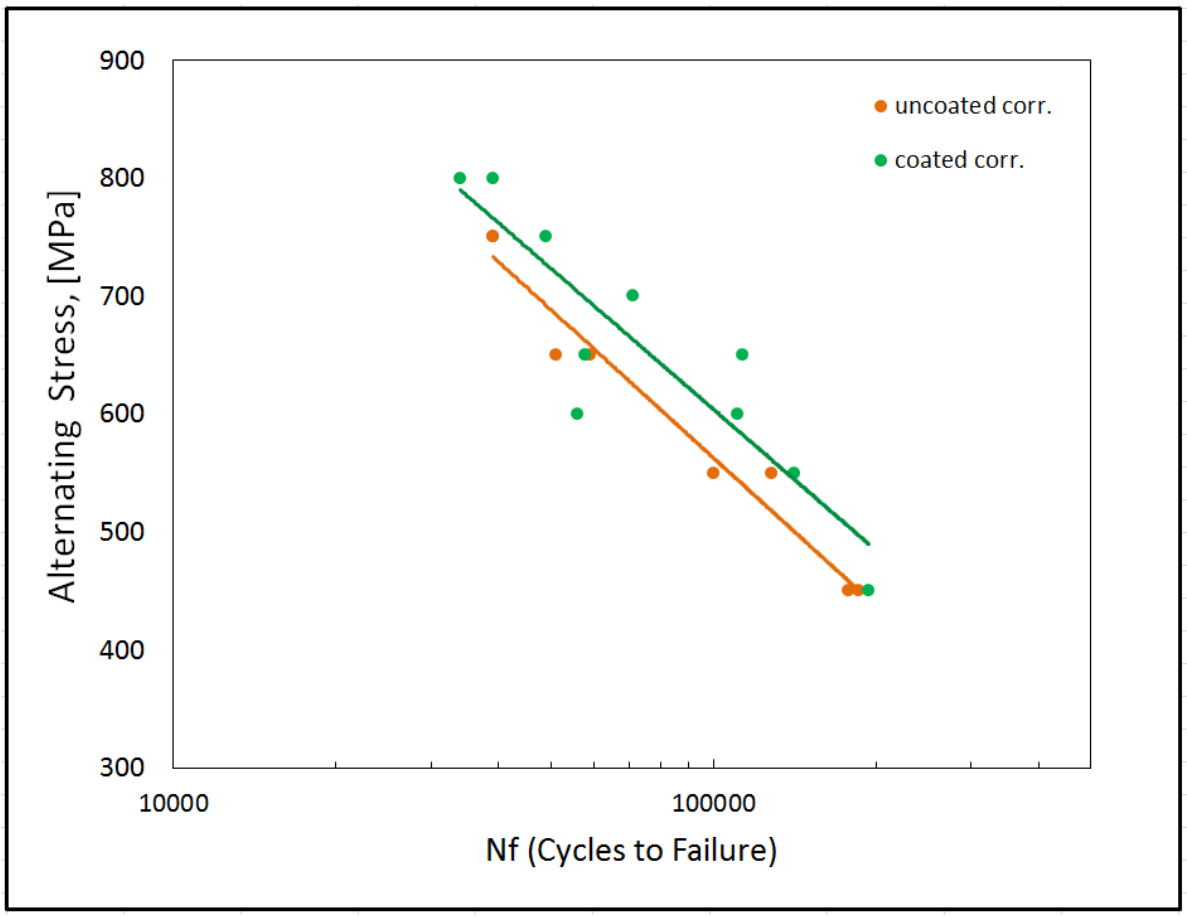


Fig. 7. S-N curve of the Zn-Ni coated and uncoated AISI 4140 samples in 5 pct NaCl

Figure 7 shows that Zn-Ni coating increases the corrosion fatigue resistance of the base material by 7% on average in aggressive corrosion environment. When the studies in the literature [10, 13, 14] are examined, these results can be explained as follows; First of all, the fatigue limit (horizontal asymptote of the curve) in the S-N curve does not appear in the corrosive environment. In addition, in uncoated specimens, in 5% NaCl aqueous solution, the aggressive corrosion liquid forms pitting on the surface and accelerates crack initiation, resulting in a significant decrease in the total fatigue life.

In the Zn-Ni coated samples, the applied coating protected the surface of the base material in the corrosive environment by preventing contact with the corrosion fluid. In corrosion fatigue loading, dynamic loads cause cracks to form on the coating. In the following fatigue cycles, the corrosion fluid leaking from these cracks reaches the base material and causes the formation of pitting on the surface and fatigue cracking occurs. In a corrosive environment, the propagation of this crack (crack propagation) is accelerated and fatigue fracture occurs [15]

In studies on the corrosion resistance of zinc-nickel coatings, in addition to many parameters affecting the corrosion properties, especially the Ni ratio in the compound is also very effective in corrosive fatigue. An optimization of the Ni ratio in particular will probably increase the fatigue life in corrosive environments even more. In summary, the Zn-Ni coating delays the contact of the corrosion fluid with the base material, resulting in increased fatigue life [16]

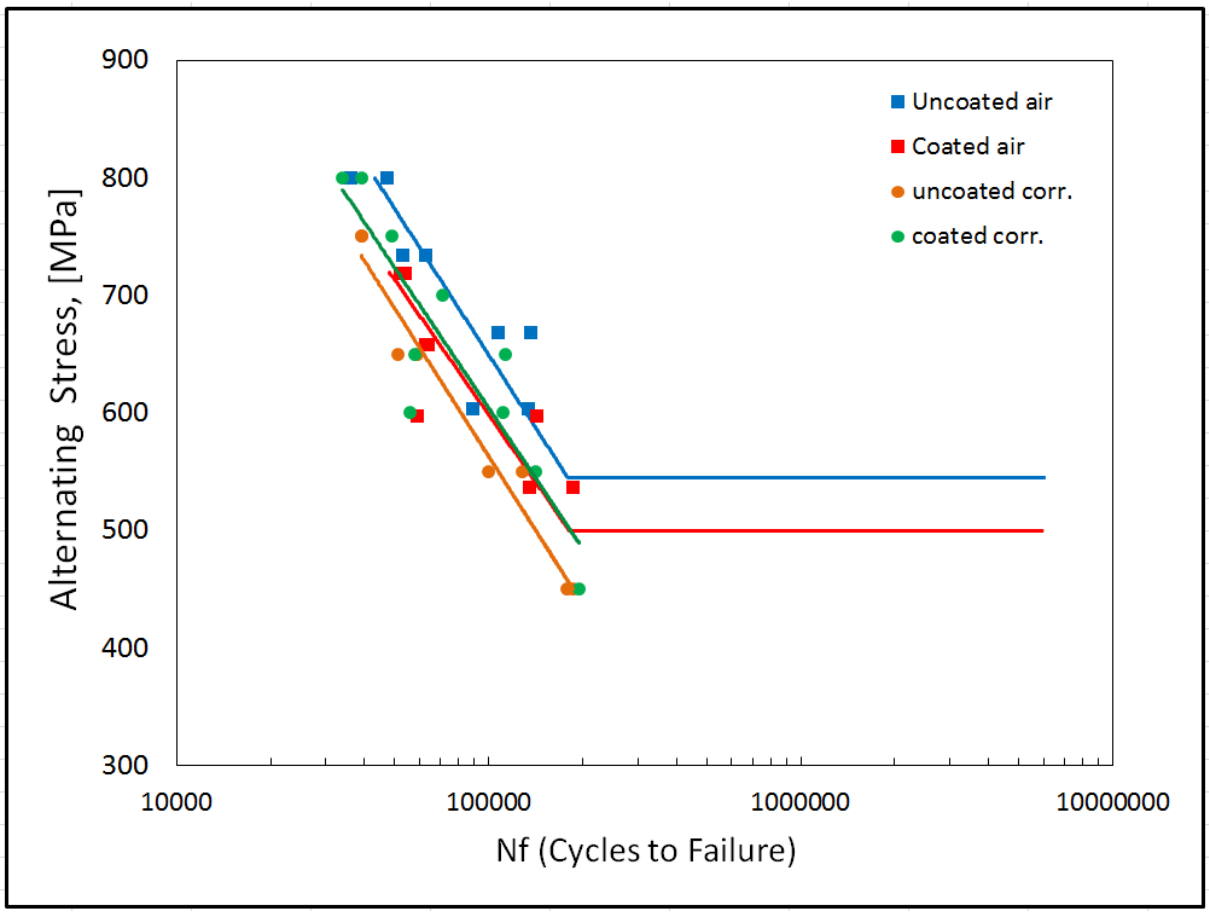


Fig. 8. S-N curves uncoated and Zn-Ni coated AISI 4140 in air and 5% NaCl aqueous solution

Figure 8 shows all fatigue data obtained in the tests on the same S-N fatigue curve for easy comparison. Fracture process involved single crack propagation in all samples.When the S-N curves for Zn-Ni coated specimens in air and in corrosive environment (in 5% NaCl) are analyzed from Figure 8, it is understood that unlike the uncoated condition, the Zn-Ni coating prevents the fatigue life reduction in corrosive environment. This result shows how effective the Zn-Ni coating is even in a very aggressive corrosion environment of 5% NaCl solution.

4. Conclusion

- The corrosion fatigue performance of AISI 4140 steel in a 5% NaCl aqueous solution was influenced by both alternating stress and applied coating.
- In all specimens, the fracture process entailed the propagation of a singular crack.
- Zn-Ni coating application reduced the fatigue limit and fatigue strength up to 9% in experiments conducted in air environment. The reason for this reduction is the relationship between the coating thickness and the Ni content in the alloy. As the Ni content increases, the internal shrinkage residual stresses increase at the interface between the coating and the base material. Therefore, it is recommended to optimize the coating thickness and Ni ratio.
- In corrosion fatigue experiments, 5% NaCl solution significantly decreased the fatigue strength and fatigue life of AISI 4140 steel. These results can be explained by the fact that the fatigue limit does not appear in the corrosion environment and the total fatigue life decreases by accelerating crack initiation in the corroded environment.
- Zn-Ni coating was observed to increase the corrosion fatigue resistance of the base material in aggressive corrosion environment in contrast to the experiments in air. The applied Zn-Ni coating increased the corrosion fatigue strength of AISI 4140 in 5% NaCl solution by an average of 7%.

References

[1] P. Gilbert, *Metall. Rev.*, p. 379–417., 1956.

[2] G. Hsu, "Zinc-Nickel Alloy Plating: An Alternative to Cadmium," *Plat. Surf. Finish.*, pp. 52-55, 1984.

[3] E. Dobruchowska, A. Gilewicz, B. Warcholinski, L. Libralesso, D. Batory and L. Szparag, "Al-Mn based coatings deposited by cathodic arc evaporation for corrosion protection of AISI 4140 alloy steel," *Surface and Coatings Technology*, pp. 345-354, 2019.

[4] G. Sundaramali, J. Aiyasamy, S. Karthikeyan, T. Kandavel, B. Arulmurugan and S. Rajkumar, "Experimental investigations of electrodeposited Zn–Ni, Zn–Co, and Ni–Cr–Co–based novel coatings on AA7075 substrate to ameliorate the mechanical, abrasion, morphological, and

corrosion properties for automotive applications," *Reviews on Advanced Materials Science*, 2023.

[5] N. Stein, F. Claudel, N. Allain, A. Tidu and D. Close, "Anticorrosive performance and corrosion mechanisms of Zn–Mn-coated steel," *Materials and corrosion*, pp. 585-596, 2022.

[6] K. Jyotheender, M. Mathai, S. Makineni and C. Srivastava, "Nickel partitioning in ZnNi coatings (Ni less than 4 wt.%) and its effect on the coating corrosion behaviour," *Philosophical Magazine*, pp. 1701-1716, 2023.

[7] L. Lee, P. Behera, K. Sriraman and R. Chromik, "Effects of humidity on the sliding wear properties of Zn–Ni alloy coatings," *Rsc Advances*, pp. 22662-22671.

[8] R. Gnanamuthua, S. Mohanb, G. Saravananb and C. Leea, "Comparative study on structure, corrosion and hardness of Zn–Ni alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 449-454, 2012.

[9] R. Oliveiraa, D. Bertagnolli b, L. da Silvac, E. Ferreira b, A. Paula d and d. F. G.S., "Effect of Fe and Co co-deposited separately with Zn-Ni by electrodeposition on ASTM A624 steel," *Applied Surface Science*, pp. 53-62, 2017.

[10] H. J. C. Voorwald, I. M. Miguel, M. Peres and M. O. H. Cioffi, "Effects of electroplated zinc-nickel alloy coatings on the fatigue strength of AISI 4340 high-strength steel," *Journal of materials engineering and performance*, pp. 249-257, 2005.

[11] M. Fernandes, J. dos Santos, V. Velloso and H. Voorwald, "AISI 4140 Steel Fatigue Performance: Cd Replacement by Electroplated Zn-Ni Alloy Coating," *Journal of Materials Engineering and Performance*, pp. 1567-1578, 2020.

[12] W. Dean, B. Sanford, M. Wright and J. Evans, "Influence of De-icers on the Corrosion and Fatigue Behavior of 4140 Steel," *Journal of Materials Engineering and Performance*, pp. 2340-2344, 2012.

[13] A. M. Alfantazi and U. Erb, "Corrosion Properties of Pulse-Plated Zinc-Nickel Alloy Coatings," *Corrosion*, pp. 880-888, 1996.

[14] S. M. Kudva and D. Duquette, "Effect of surface residual stresses on the fretting fatigue of a 4130 steel," *Astm International*, 1982.

[15] A. Poonguzhali, M. Pujar, C. Mallika and M. U.K., "Corrosion Fatigue Behavior of 316LN SS in Acidified Sodium Chloride Solution at Applied Potential," *JOM*, pp. 162-75, 2015.

[16] A. Farooq, S. Ahmad, K. Hamad and K. Deen, "Effect of Ni Concentration on the Surface Morphology and Corrosion Behavior of Zn-Ni Alloy Coatings," *Metals*, pp. 1-17, 2022.

Corrosion characteristics of Ag40Cu30Zn30 and Ag25Cu52.5Zn22.5 alloys in natural seawater of Marmara Sea

Silvana Dimitrijević [*1], Aleksandra Ivanović [1], Renata Kovačević [1], Stefan Đorđievski [1], Stevan Dimitrijević [2]

[1] Mining and Metallurgy Institute Bor, Bor/Serbia
[2] Innovation Centre, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade/Serbia
[*] silvana.dimitrijevic@irmbor.co.rs

Abstract

Investigation of factors affecting the similar corrosion behaviour of two silver brazing alloys with different silver content was the primary goal of this study. The comparative study aims to present and explain why different compositions of the alloys that belong to the same ternary Ag-Cu-Zn system lead to a very similar corrosion resistance in the natural seawater. Electrochemical methods used in the research were open circuit potential (OCP), linear polarization resistance (LPR), linear sweep voltammetry (LSV) and Tafel extrapolation. The water of the Sea of Marmara was analyzed by ICP-OES, pH meter and conductometer. The determined corrosion current densities for both alloys were similar and under 10 μA/cm2. This similarity, despite the significant difference in silver content, could be mainly ascribed to the difference in the phase composition of these two alloys.

Keywords: silver brazing alloys, phase composition, corrosion tests, seawater, Sea of Marmara.

1. Introduction

Silver brazing alloys have versatile industrial applications and have been used for almost a century [1]. They can join very dissimilar materials that other brazing alloys cannot do to that extent [2]. Some examples are carbon steel, stainless steel, most nonferrous metals and alloys, hard metal, titanium alloys, and ceramics, which are between each other and are the same material. They are applied as excellent fillers that can join wide gaps between two parts [1, 2].

These alloys are mainly multicomponent (four or more components), and Ag-Cu-Zn is often the base for them. The fourth ingredient is usually Ni, Ti, Sn, and In. The first two raise the melting point and narrow the difference between the liquidus and solidus points, while the last two decrease the hardness and strength of the alloy. Because of that, they usually have content below 5% [3]. Historically, Cd was the most used alloying metal, but its use has been highly restricted worldwide, especially in the EU, since the 2000s because of its high toxicity [4]. The Ag-Cu-Zn system has excellent mechanical and technological characteristics and high corrosion resistance in atmospheric conditions, water, and moderately corrosive solutions [5]. The primary corrosion problem with Ag-Cu-Zn alloys is that they are prone to dezincation. It is similar to the brass in non-complexing environments like diluted sulphuric acid or even synthetic tap water [6, 7] but more complicated in the presence of chloride ions. Generally, only higher than 40% silver content leads to relatively high dezincation resistance in seawater, mainly when it contains a small concentration of Sn (45% Ag

and 2.5% Sn [8]). The silver content of 50% and the addition of a small amount of the fourth component lead to enough resistance even for biomedical applications like dental [9]. However, it mostly depends on the jointed materials, when in the case of some dissimilar Ti alloys, even binary Ag-Cu (Cu 30%) alloy was not adequate for brazing them for use in marine environments [10].

Although NaCl solutions (3-5%) could roughly replace natural seawater, they often produce very different results from natural and artificial seawaters [11, 12]. Artificial seawater is far more suitable for this purpose, with very close results in short-term corrosion tests [11]. However, even they could not be an adequate substitute for natural seawater since some studies demonstrated subtle differences, especially for prolonged corrosion tests, mostly due to microbes and other natural influences [13, 14]. These investigations suggest that the use of natural seawater in laboratory tests still has its justification and could be recommended whenever possible, especially in the case of the seawater of closed seas (like the Marmara Sea), which had a different composition than the standard (ocean) seawater [15, 16].

The trend in the industry is the design of the Ag-braze with a lower silver content with similar properties [17]. The paper aims to support those efforts with suitable corrosion tests. The study's primary goal is to determine similarities between Ag40 and Ag25 alloys in terms of corrosion resistance in marine environments with an explanation of that comparison. The idea of the research would lead to easier changes in the composition of standard Ag-brazing alloys. Additionally, it will determine the corrosion rates of both alloys and their susceptibility to use with seawater.

2. Material and Method

The alloy samples were prepared by the ingot metallurgy method from high-purity (4N) base metals (silver, copper, and zinc) and annealed at 600 °C for 24 h (homogenisation annealing) in a high-grade (5N) nitrogen protection atmosphere. The detailed procedure can be found in one of the authors' previous studies [18].

Chemical characterisation of the Sea of Marmara, the solution from electrochemical tests and the alloys were performed with the use of an Agilent 7900 ICP-MS. Open circuit potential (OCP), linear polarisation resistance (LPR), and Tafel extrapolation were used for the corrosion characterisation of the alloys. Experiments were performed using three electrodes electrochemical cell (working, reference, and counter). The Gamry Interface 1000 potentiostat/galvanostat/ZRA served as the instrument for electrochemical measurements. The electrochemical measurements and analysis of the results were controlled with Gamry Framework and Echem Analyst software, respectively. The area of the working electrode was 0.50 cm^2. A platinum sheet with a surface of 2 cm^2 was used as a counter electrode. The working electrode's potential was measured against a saturated calomel reference electrode (SCE), with +241 mV vs standard hydrogen electrode (SHE). The pH was measured using the WTW 3110 portable pH meter. Turbidimeter WTW Turb 550 IR was used for the turbidity measurements.

The research was conducted in a natural Marmara. The samples were ground with a series of SiC papers up to P2500 and were polished using the 3 μm and 1 μm diamond paste. The experiments were performed at room temperature, which was 20±1 °C. Open circuit potential (OCP) was

measured for 60 minutes. LPR potential limits were ±20 mV related to OCP at a potential change rate of 0.1 mV/s. Tafel polarisation curves were measured at potentials of ±200 mV from OCP and a potential change rate of 0.25 mV/s. LSV was performed with a scan rate of 0.5 mV/s in the range of potentials from –300 mV vs OCP up to 1000 mV vs SCE.

The chemical analysis of the samples and the composition of the corrosive environment (natural seawater) are given in the tables below.

Table 1. The composition of the alloys (wt.%)

Alloy	Ag	Cu	Zn
Ag25Cu52.5Zn22.5	25.37	52.40	22.23
Ag40Cu30Zn30	40.90	30.84	28.26

The natural seawater sample was taken in a nearby coastal site, in the Kumburgaz area (Istanbul Vilayet; the coordinates 41.0256° North, 28.4672° East), at about 100 m from the shore and 2 m deep. Coordinate data was obtained using the Google Maps service. The sample details are given below in the Findings and Discussion section. The seawater was filtered through a series of filter papers and finally through an MF-Millipore® microfiltration membrane (0.22 mm pore size). It was not sterilized with the aim of preserving its chemical composition and equilibrium (pH value), which could be disturbed by chemicals or heating [19, 20].

3. Findings and Discussion

Marmara Sea water was the corrosion environment in corrosion tests. The main seawater characteristics are given in Table 2.

Table 2. The significant physico-chemical parameters of natural seawater

Cl^- concentration, g/L	pH	TDS (110 °C), g/L	Salinity*, ‰	Electrical conductivity, mS/cm (at 25 °C)	Density, kg/m^3 (at 20 °C)	Turbidity**, NTU
12.135	8.043	23.27	21.92	33.800	1015.268	0.18

*by the concentration of chloride ions **after coarse filtering

The salinity was calculated using the obtained (by chemical analysis) concentration of chloride ions, the appropriate equation, and batch P75 standardized seawater as the reference [21-23]. The salinity expressed in this way is more accurate than that obtained by evaporation of the seawater (especially when performed at the lower temperature of 110 °C), which is much higher, mainly due to the crystallization of hydrated salts. The obtained value is usual for the surface waters in the sampling area, and the density of seawater is similar. It was higher than streams of Black Sea waters through the Bosfor strait but by a small margin [24]. It is good to point out that density did not increase much with eventual colloids due to careful filtration, including microfiltration of the large colloidal particles and low turbidity before it.

With the defined corrosion solution, series of the electrochemical tests were applied. The OCP time dependence of the specimens in natural Marmara seawater is shown in Figure 1.

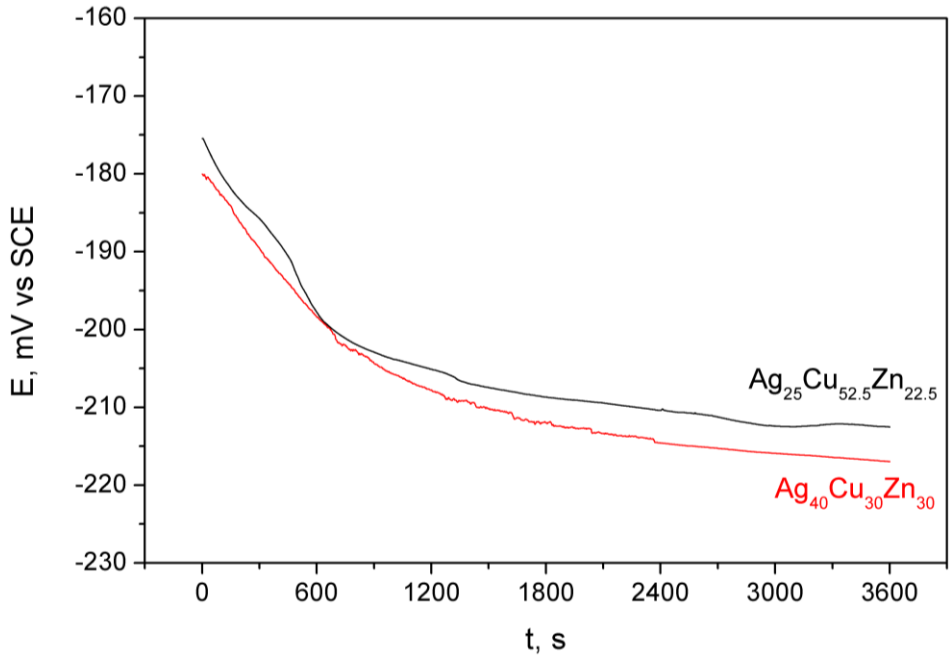


Figure 1. OCP of the alloys of the Ag-Cu-Zn system in the natural sea water (Sea of Marmara)

Both curves have a similar appearance. Characteristically for these curves is that the values of the OCP monotony decrease by about 40 mV during the experiment. The differences in the OCP's values are minimal (identical after approximately 600 s) and could be considered insignificant. The Final OCP was –212.5 mV for Ag25Cu52.5Zn22.5 and –217.0 mV for Ag40Cu30Zn30. These almost identical OCPs indicate very similar corrosion behaviour of the alloys in the corrosion environment. Interestingly, an alloy with lower silver content had a more positive OCP value, which will be explained in the continuation of the text. Figure 2 presents the results from the LPR measurements.

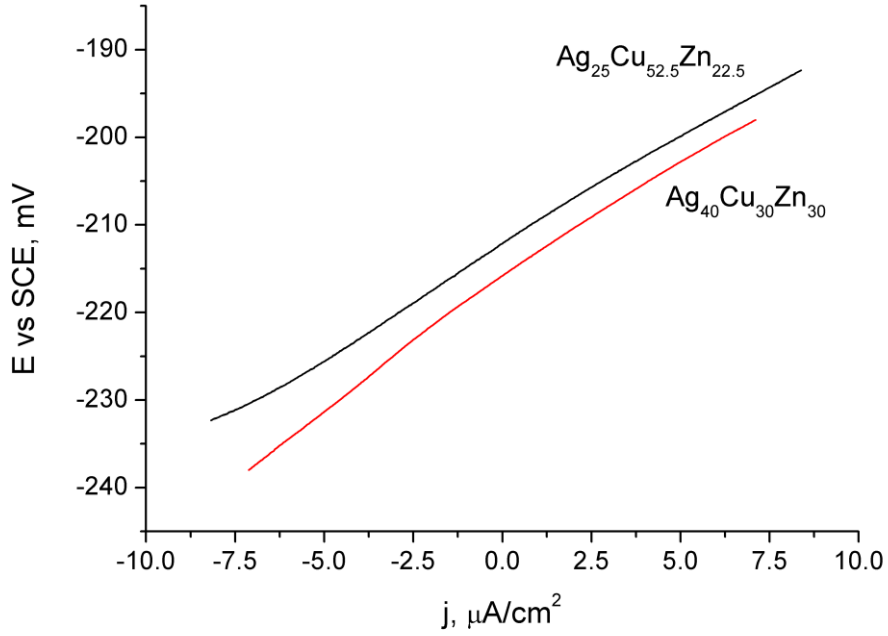


Figure 2. The LPR method applied for two silver alloys in the seawater (Sea of Marmara)

LPR determination also led to very similar results. As can be seen from Figure 2, similar potential-current dependence for both alloys is obvious. Due to the more positive OCP, the alloy with 25% silver content shows an upper curve and has a slightly lower slope (resulting in a lower resistance) than the alloy with 40% Ag. Excellent linearity for both samples is apparent, confirming that the LPR test is appropriate for determining the corrosion current density in this electrochemical system. Detailed results are shown in Table 3. Tafel extrapolation was carried out from the polarisation curves in close proximity to the OCP, which are presented in Figure 3.

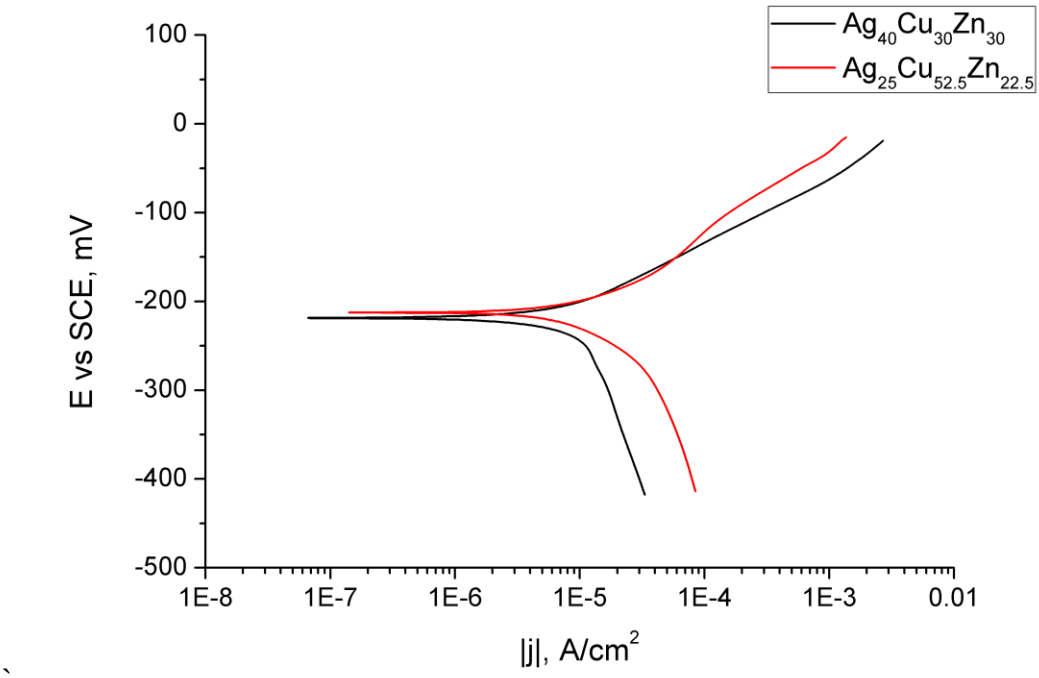


Figure 3. Polarisation curves in the apparent Tafel Region for the silver alloys in natural seawater

The Tafel region is narrowed in these corrosion systems because of the appearance of the pronounced peak at about 0.0 V potential, which will be discussed for the LSV experiments. In Figure 3, the whole measured range (±200 mV vs OCP) is shown, although it is clear that potential is nearly linear in a much shorter range, especially in the anodic direction. The results are given in Table 3, together with other corrosion parameters.

Table 3. The results from the corrosion tests

Alloy	OCP, mV	β_a , mV/dec	β_k , mV/dec	B, mV	Tafel Icorr. , μA·cm^{-2}	Rp, kΩ·cm^2	LPR Icorr. , μA·cm^{-2}
Ag40Cu30Zn30	–216.96	68.0	–126.9	19.22	6.310	3.167	6.069
Ag25Cu52.5Zn22.5	–212.51	62.7	–109.3	17.30	7.303	2.568	6.737

The corrosion parameters shown in Table 3 confirm the similarity between these two alloys that were subjected to the research. The alloy with a higher silver content has a slightly higher corrosion

resistance in natural seawater since the corrosion current density was determined to be 10% to 14% lower, depending on the method used; the smaller difference is for LPR. Tafel slopes, and consequently proportionality constant (B) from the Stern–Geary equation, are very close to the usual for most metals and alloys in general, including similar corrosion environments (60 mV/dec and −120 mV/dec for the anodic and the cathodic slope respectively; 17.37 mV for B) including Cu in chloride solutions [25]. An anodic slope close to 70 mV/dec, observed for the Ag40Cu30Zn30 alloy, is characteristical of copper and brass in simulated seawaters or simple 3.5% NaCl solutions [26]. Finally, agreement in results between LPR and Tafel methods has been sufficiently good.

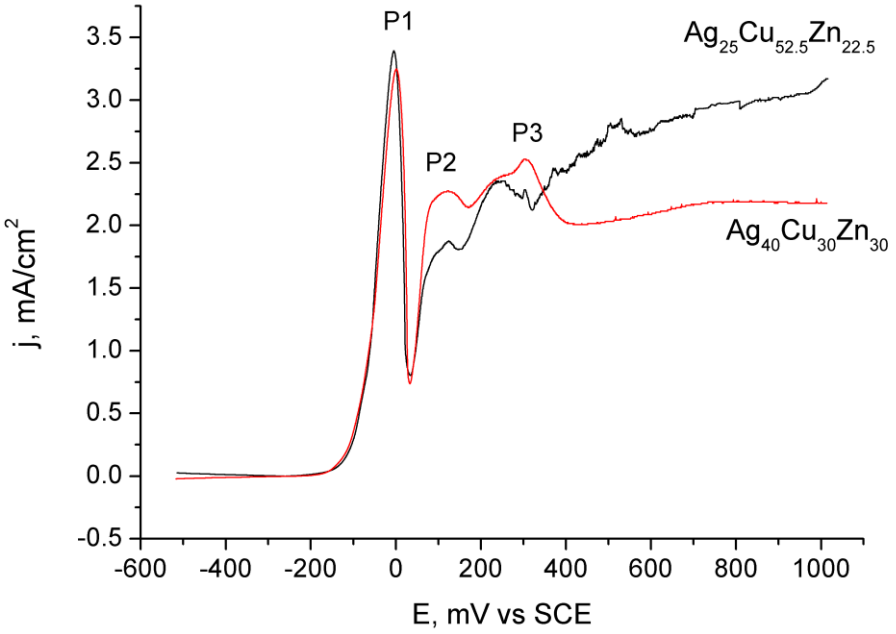


Figure 4. The LSV method applied on two Ag brazing alloys in Marmara Seawater

In Figure 4, we can see the characteristic shape of the curves for the Ag-Cu-Zn system. The two main peaks are very easy to identify. The most prominent at a potential of about –5 mV represents $Cu + Cl^- \rightleftharpoons CuCl + e^-$ oxidation reaction, while the second peak at about +120 mV corresponds to the formation of AgCl, during voltammetric recording, through the following reaction: $Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + e^-$ [27]. The peak 3 is not easy to identify but due its position (potential, ~+0.31 V) is probably oxidation of copper to Cu(II) oxidation state (Cu^{2+} ion formation), mostly by: $CuCl + e^- \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cl^-$ reaction but in limited extent since the relatively low bulk concentration of chloride ions (0.342 M). It can be also simple $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$ oxidation but limited on the small uncovered surfaces of the alloys. Relatively high current densities in Figure 4 is the sign that formed films at the surface of the alloys are porous and do not provide enough protection for the further reactions, possibly paralel reactions of film formation and dissolution with other side reactions in the pores of the anodic film.

Similar corrosion currents despite 40% Ag vs 25% Ag (60% higher silver content) can be explained by the phase compositions of the alloys. Both alloys consist of two phases, Ag-rich and Cu-rich

phases. The Cu phase compositions for both alloys are given in Table 4. This phase is significantly less corrosion resistant (see below) and corrodes more, especially at lower anodic potentials.

Table 4 Chemical composition of the Cu-rich phase in equilibrium at 350 °C [28]

Ag40Cu30Zn30	Ag25Cu52.5Zn22.5
Atomic % ; weight %	Atomic % ; weight %
x[Ag] = 1.616 ; wt[Ag] = 2.680	x[Ag] = 0.808 ; wt[Ag] = 1.354
x[Cu] = 59.14 ; wt[Cu] = 57.83	x[Cu] = 72.45 ; wt[Cu] = 71.49
x[Zn] = 39.24 ; wt[Zn] = 39.49	x[Zn] = 26.75 ; wt[Zn] = 27.16

The data in Table 4 show that the alloy with more silver (but also zinc) has the Cu phase, which corresponds to duplex (α-β) brass, but the same phase for the one with less silver corresponds to pure α brass (and with a small amount of silver in both cases). Additionally, Ag40Cu30Zn30 alloy has 4.4% of the intermetallic phase β' (54-46 atomic portion). As the Cu phase is more prone to corrosion, it reduces the difference between these alloys. At the same time, Ag with 40% silver retains better corrosion characteristics due to a smaller proportion of the Cu phase (56.1% vs 66.8%) and a larger proportion of the Ag phase in the alloy (on the surface of the alloy).

4. Conclusion

This study investigated the corrosion properties of the two silver brazing alloys (with content of Ag of 40% and 25%) in the water of the Sea of Marmara. The major findings are summarized below.

1) Marmara seawater has some characteristics that are different from standard seawater. The salinity is much lower (~22 ppt against 35 ppt), and the pH is a bit lower but similar (8.04 vs. 8.10), which represents a different and challenging environment for research and possible artificial Marmara seawater design.

2) The OCP value of the Ag25Cu52.5Zn22.5 was more stable and more positive, -212.5 mV vs. -217.0 mV, than that of the Ag40Cu30Zn30, indicating comparable or even better corrosion resistance of the alloy with the lower Ag content.

3) The corrosion tests showed that Ag-richer alloy has only about 12% lower corrosion current density; 6.19 μA/cm^2 vs. 7.02 μA/cm^2, as the average values from two methods (LPR and Tafel).

4) The LSV method shows very similar behavior for both alloys, with an almost identical first peak on the diagram (CuCl formation) and with lower peak values, peak 2 (AgCl formation) and (conditionally) peak 3, of 25% Ag alloy but with a higher j value at potentials above +0.35 V.

5) Overall results suggest similar corrosion resistance of the alloys. The significantly lower concentration of silver (25% vs. 40%) did not considerably affect the corrosion parameters, which was explained by the phase compositions of the alloys. The absence of the intermetallic Cu-Zn, the higher Cu %, and the pure a-brass structure (with low Ag content) of the Cu-rich phase in Ag25Cu52.5Zn22.5 lead to matching corrosion parameters for this alloy despite the Ag deficiency.

Acknowledgment

This work was financially supported by the Ministry of Science, Technological Development and Innovation of the Republic of Serbia, contracts number: 451-03-66/2024-03/ 200052, 451-03-65/2024-03/200135 and 451-03-66/2024-03/200287 and the COST action CA20130 (Euro-MIC).

References

[1] M. Way, J. Willingham, and R. Goodall, "BRAZING FILLER METALS," International Materials Reviews, vol. 65, no. 5, pp. 257–285, 2020.
[2] F. Habibi, A. Mostafapour, and K. Heydarpour, "MICROSTRUCTURAL EVALUATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF WC-6%Co/AISI 1045 STEEL JOINTS BRAZED BY COPPER, BRASS, AND Ag-BASED FILLER METALS: SELECTION OF THE FILLER MATERIAL", Journal of Advanced Joining Processes, vol. 9, 100212, 2024.
[3] https://www.jmmetaljoining.com/products/silver-flo (Access date: 13.03.2024)
[4] A. Turner, "CADMIUM PIGMENTS IN CONSUMER PRODUCTS AND THEIR HEALTH RISKS," Science of The Total Environment, vol. 657, no. 20, pp. 1409–1418, 2019.
[5] N. Lamla, P. Kwaśniewski, G. Kiesiewicz, M. Sadzikowski and K. Franczak, "RESEARCH OF THE ALLOYING ADDITIVES CONTENT IN HIGH-SILVER SOLDERS ON THEIR SUSCEPTIBILITY TO SOLDERING PROCESS AND BASIC PERFORMANCE PROPERTIES," Metalurgija, vol. 63, no. 2, 275–278, 2024.
[6] S. M. Awadh, F. M. Al Kharafi, and B. G. Ateya, "SELECTIVE DISSOLUTION OF ALPHA BRASS IN ACID NONCOMPLEXING MEDIA," Journal of The Electrochemical Society, vol. 156, no. 3, pp. C114–C121, 2009.
[7] P. Zhou, M.J. Hutchison, J.W. Erning, J.R. Scully and K. Ogle, An in situ kinetic study of brass dezincification and corrosion, Electrochimica Acta, vol. 229, pp. 141–154, 2017.
[8] http://www.jmmetaljoining.com/pdfs-products/Silver-flo%20452.pdf (Access date: 13.03.2024)
[9] A. Ntasi, Y. S. Al Jabbari, N. Silikas, T. Eliades, and S. Zinelis, "MULTITECHNIQUE CHARACTERIZATION OF CONVENTIONAL AND EXPERIMENTAL Ag-BASED BRAZING ALLOYS FOR ORTHODONTIC APPLICATIONS," Dental Materials, vol. 34, no. 3, pp. e25–35, 2018.
[10] A. Benedetti, S. Gambaro, F. Valenza, et al., "Ag and AgCu AS BRAZING MATERIALS FOR Ti6Al4V-$Y_3Al_5O_{12}$ JOINTS: DOES ENNOBLEMENT AFFECT THE GALVANIC BEHAVIOUR IN SEAWATER?," Electrochimica Acta, vol. 283, pp. 155–166, 2018.
[11] Y. Xu, Q. Zhou, L. Liu, Q. Zhang, S. Song, and Y. Huang, "EXPLORING THE CORROSION PERFORMANCES OF CARBON STEEL IN FLOWING NATURAL SEA WATER AND SYNTHETIC SEA WATERS," Corrosion Engineering, Science and Technology, vol. 55, no. 7, pp. 579–588, 2020.
[12] F. Cao, C. Zhao, J. You, J. Hu, D. Zheng, and G.-L. Song, "THE INHIBITIVE EFFECT OF ARTIFICIAL SEAWATER ON MAGNESIUM CORROSION," Advanced Engineering Materials, vol. 21, 1900363, 2019.
[13] J. Wu, P. Wang, J. Gao, F. Tan, D. Zhang, Y. Cheng, and S. Chen, "COMPARISON OF WATER-LINE CORROSION PROCESSES IN NATURAL AND ARTIFICIAL SEAWATER: THE ROLE OF MICROBES," Electrochemistry Communications, vol. 80, pp. 9–15, 2017.
[14] A. L. Ma, S.L. Jiang, Y.G. Zheng, and W. Ke, "CORROSION PRODUCT FILM FORMED ON THE 90/10 COPPER–NICKEL TUBE IN NATURAL SEAWATER: COMPOSITION/STRUCTURE AND FORMATION MECHANISM," Corrosion Science, vol. 91, pp. 245–261, 2015.
[15] H. Yang, H. Lu, L. Ruffine, "GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF IRON IN SEDIMENTS FROM THE SEA OF MARMARA," Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, vol. 153, pp. 121–130, 2018.
[16] K. Bayrak, E. Kam, Z. Ü. Yümün, M. Önce, "INVESTIGATION OF HEAVY METAL CONCENTRATIONS IN THE GULF OF IZMIT (MARMARA SEA) ALTINOVA SHIPYARD REGION," JOTCSA., vol. 9, no. 4, pp. 1263–1276, 2022.
[17] https://www.umicore.de/en/media/press-releases/umicore-sets-new-standards-with-its-innovative-silver-brazing-alloy-bluebraze-less-silver-more-brazing/ (Access date: 14.03.2024)
[18] S. P. Dimitrijević, D. Manasijević, Ž. Kamberović, et al., EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURE AND PHASE TRANSITIONS IN AG-CU-ZN BRAZING ALLOYS. Journal of Materials Engineering and Performance, vol. 27, pp. 1570–1579, 2018.
[19] P. Rahmadi, and Y. R, Kim, "EFFECTS OF DIFFERENT LEVELS OF OZONE ON AMMONIA, NITRITE, NITRATE, AND DISSOLVED ORGANIC CARBON IN STERILIZATION OF SEAWATER", Desalination and Water Treatment, vol. 52, no. 22-24, pp. 4413–4422, 2014.
[20] B. Little, S. Gerchakov, and L. Udey, "A METHOD FOR STERILIZATION OF NATURAL SEAWATER," Journal of Microbiological Methods, Vol. 7, no. 4-5, pp. 193–200, 1987.
[21] E. L. Lewis, "THE PRACTICAL SALINITY SCALE 1978 AND ITS ANTECEDENTS," IEEE Journal of Oceanic Engineering, vol. 5, no. 1, pp. 3–8, 1980.

[22] R. Pawlowicz, "A MODEL FOR PREDICTING CHANGES IN THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY, PRACTICAL SALINITY, AND ABSOLUTE SALINITY OF SEAWATER DUE TO VARIATIONS IN RELATIVE CHEMICAL COMPOSITION," Ocean Science,vol. 6, no. 1, pp. 361–378, 2010.
[23] R. Pawlowicz, D. G. Wright, and F. J. Millero, "THE EFFECTS OF BIOGEOCHEMICAL PROCESSES ON OCEANIC CONDUCTIVITY/SALINITY/DENSITY RELATIONSHIPS AND THE CHARACTERIZATION OF REAL SEAWATER", Ocean Science, vol. 7, no. 3, pp. 363–387, 2011.
[24] S. Şehriban, E. Tarkan, and Ş. Olgay, "SALINITY DISTRIBUTION AT CANAL ISTANBUL AND ITS POSSIBLE IMPACTS ON THE NORTHERN MARMARA SEA," China Ocean Engineering, vol. 34, pp. 881–888, 2020.
[25] S. Gudić, L. Vrsalović, A. Radeljić, et al., "COMPARISON OF CORROSION BEHAVIOUR OF COPPER AND COPPER ALLOYS IN AQUEOUS CHLORIDE SOLUTION," Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, Vol. 27, no. 4, 383–394, 2021.
[26] L. Xinyi, J. Yue, J. Zhonghao, et al., "IMPROVEMENT OF CORROSION RESISTANCE OF H59 BRASS THROUGH FABRICATING SUPERHYDROPHOBIC SURFACE USING LASER ABLATION AND HEATING TREATMENT", Corrosion Science, vol. 180, 109186, 2021.
[27] Y. Wan, Y. Hua, M. Liu, et al., "HIGHLY SELECTIVE ELECTROANALYSIS FOR CHLORIDE IONS BY CONDUCTANCE SIGNAL OUTPUTS OF SOLID-STATE AGCL ELECTROCHEMISTRY USING SILVER-MELAMINE NANOWIRES," Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 300, 127058, 2019.
[28] https://phaidrabg.bg.ac.rs/view/o:11244 (Access date: 15.03.2024), S. P. Dimitrijević, ELCTROCHEMICAL AND SURFACE CHARACTERIZATION OF TERNARY ALLOYS OF THE SYSTEM Ag-Cu-Zn IN NEAR NEUTRAL CHLORIDE SOLUTIONS, Doctoral Dissertation, TF in Bor, Belgrade University, Serbia, 2015.

METALİK BİYOMALZEMELER VE KOROZYON

Emekli Prof. Dr. Ahmet Çakır

Dokuz Eylül Üniversitesi Müh. Fak., Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Böl.,
Bornova/İZMİR ahmet.cakir@deu.edu.tr

Özet

316L SS, Ti ve Alaşımları, Co tabanlı alaşımlar ve Nitinol şekil hafizalı alaşımlar, seramik ve polimerler dışında yaygın olarak kullanılan metalik implant malzemelerdir. Bu alaşımlar fizyolojik ortama ve ortam şartlarına bağlı olarak farklı ölçülerde korozyona hassaslık gösterirler. Bu yazıda önemli metalik implantlar, bunların kritik özellikleri kısa olarak ele alınacak, vücutta maruz kaldıkları fizyolojik ortamlarda korozyon davranışları ve korozyonun insan sağlığına etkileri incelenecektir. Bunun yanı sıra korozyonun önemli bir yönü olan yüzeylerdeki oksit baskası oluşumu, vücudun verdiği tepkiler ışığında değerlendirilirken, implant malzemelerin korozyon davranışlarını ve yüzeylerinin biyoaktivitelerini iyileştirmek için değişik yüzey modifikasyon işlemleri kısaca konu edilecektir.

Anahtar kelimeler: Metalik Biyomalzemeler, Özellikler, Korozyon ve Etkileri

Abstract

316L SS, Ti and its alloys, Co based alloys and Nitenol, memory shape alloy, besides ceramic and polymers are commonly used metallic biomaterials. These materials are prone to corrosion in various degrees, depending on physiologic media to which they are exposed. This paper present in short, their critical and corrosion properties in physiological environments of human body, together with the effect of corrosion to human health. In addition to these, formation of oxide layers being the most important and critical parameter of corrosion protection will be assessed in view of the host response. Surface modification processes also will be shortly presented.

Keywords: Metallic biomaterials, Their properties, Corrosion and its effect

İÇERİK

GİRİŞ

1. Metalik Biyomalzemelerin sınıflandırılması ve özellikleri

- **1.1. Paslanmaz Çelikler**
- **1.2. Co-Cr Alaşımları**
- **1.3. Ti ve Alaşımları**
- **1.4. Magnezyum ve Alaşımları**

2. Biyomalzemelerden Beklenen Özellikler

- **2.1.Biyouyumluluk**
- **2.2. Biyoaktiflik**
- **2.3. İyi Mekanik Özellikler**
- **2.4. İyi Osseointegrasyon Özellikler**
- **2.5. Yüksek Korozyon Direnci**
- **2.6. Yüksek Aşınma Direnci**

3. Metalik İmplantlara Biyolojik Tepki

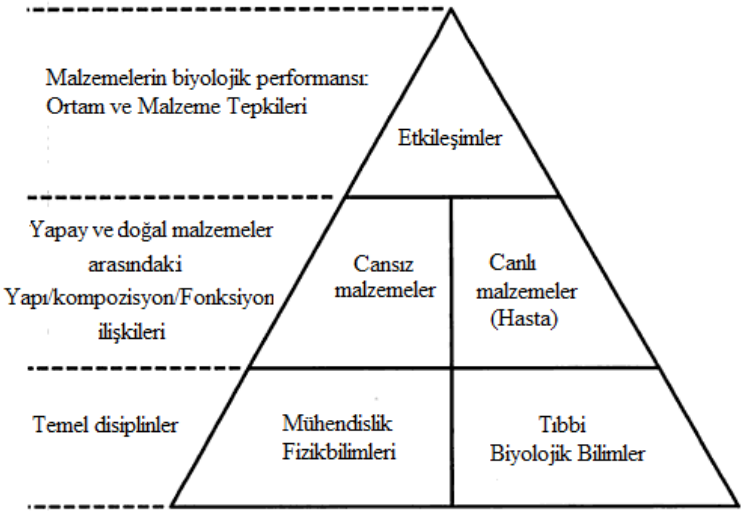
- **3.1 Metalik İmplantlarda Korozyon**
  - **3.1.1. In vitro ve in vivo Şartlarında Korozyon**

3.1.2. Korozyonun İnsan Vücuduna Etkisi
4. Biyomalzemelerde Yüzey Özellikleri
4.1. Yüzey Topoğrafyası
4.2. Biyomalzemelerde Tüzey Modifikasyonu

GİRİŞ

İnsan vücudunda bulunan doğuştan hastalıklı veya hasar görmüş organları yenilemek, kaybolan doku fonksiyonlarını iyileştirmek ve yaşam kalitesini yükseltmek için yeni malzeme ve cihaz geliştirme uğraşları uzun yıllardır devam etmektedir. Metal ve/veya alaşımlarından, seramiklerden, biyocamlardan, polimerlerden ve biyobozunur malzemelerden uygun biyomalzeme geliştirme konusundaki çalışmalarda önemli başarılar elde edilmektedir [1,2]. Biyomalzemelerin tanımı "*Canlı organizmaların doku ve organlarının malzeme özelliklerinin araştırıldığı organize bir çalışma konusu*" olarak yapılmıştır [3]. Bu tanıma göre biyomalzemelerin esas alanı yapay ve dokular dahil doğal (tabii) biyomalzemelere malzeme biliminin yaklaşımlarını içerir. Alanın temel özelliği, biyomalzemelerin içinde bulundukları ortamın (host) malzemelere ve malzemelerin içinde bulundukları biyolojik ortama tepkisi olarak tanımlanan biyolojik performans çalışmalarını kapsamasıdır. Buradan hareketle biyomalzeme bilimi canlı ve cansız malzemeler arasındaki etkileşimin mühendislik ve tıbbi bilimler açısından değerlendirildiği bir bilimdir. Buna göre biyomalzemelerin grafiksel olarak tanımı Şekil 1'deki gibi yapılmıştır [3].

Metalik biyomalzemelerin korozyonu bu malzemelerin cerrahi işlemlerde kullanılmaya başlamasıyla birlikte gündeme gelmiş ve halen önemini koruyan bir husustur. Yirminci yüzyıl başlarına kadar geri giden bu malzemelerin vücuttaki cerrahi tamirlerde kullanılmaya başlamasından beri önemli gelişmeler yaşanmış ancak başta biyouyumluluk ve korozyon olmak üzere bunların kullanımı ile ilgili problemler ve kaygılar devam etmektedir [4]. Tekrarlı yükleme şartları altında çalışan eklemlerin yenilenmesinde kullanılan bu malzemelerin vücut sıvısındaki aşınma, yorulma ve fretajlı yorulma korozyonu davranışları bu problemlerin



Şekil 1. Biyomalzemelerin disiplin yapısı [3]

başında geli yirminci yüzyılın başlarına kadar gider. O günden günümüze kadar bu alanda yapılan çalışmalar klasik anlamda paslanmaz çelik, Co-Cr-Mo ve Ti alaşımlarının gelişmesini beraberinde getirmiştir. Bunlardan paslanmaz çelik

ve Co esaslı alaşımların implant malzemesi olarak kullanımları 20. yüzyılın başlarında kadar uzanırken, uçak endüstrisinde öncelikle kullanıma giren Ti alaşımlarının implant malzemesi olarak kullanımı ise ancak 20. yüzyılın ikinci yarılarında (1960'lı yıllarda) başlamıştır. Ti alaşımlarından Ti–6Al–4V alaşımı özellikle yüksek mukavemet ve korozyon direnci gerektiren ortopedik ve omur cerrahisinde birinci derecede alaşım olarak kullanılmaya devam etmektedir. Ti tabanlı implant alaşımların elastik modülü, korozyon direnci ve biyouyumluluk gibi özelliklerini geliştirmek için sürdürülen gayretler son on yıldır hızla devam etmektedir [12]. Ti–6Al–4V içindeki vanadyum ve alüminyum, vücutta istenmeyen tepkiler yarattığından, biyouyumluluk özelliklerini geliştirmek açısından daha çok kabul gören zirkonyum, niyobyum ve tantal gibi elementlerle yer değiştirmiş durumdadır. Bu elementler β-kararlaştırıcı olarak elastisite modülünü küçültmek suretiyle etki ederler. Bu valf metaller değişik pH, solüsyon ve sıcaklıklarda oksit filmi oluşturarak korozyon dirençlerini artırırlar. Zirkonyum alaşımları, Tantal, Niyobyum [13-16] ve biyobozunur özellikleri ile Magnezyum alaşımları [17-21] gibi yeni sayılabilecek metalik implant malzemelerle yapılan çalışmalar ikili, üçlü ve dörtlü alaşım geliştirmede yoğunlaşmış durumdadır.

Biyomalzemeler	**Amaç**	**Hasar nedeni**	**Uygulamalar**
Metaller/alaşımlar SS316L, Co–Cr alaşımları, Ti and Ti alaşımları Ni–Ti alaşımları	Yük taşıma	Korozyon ve mekanik hasar	Çatlak tamir plakaları, vidalar, pim, çivi, eklem değiştirme, ortodontik teller, femur sapı, kalp pilleri, kalp kapakçık destekleri, dental implantlar, dental kron, köprüler, dolgular ve iç kulak kemik yenileme
Seramik karbon kaplamalar, alümina, oksitler, zirkonya, cam, cam seramikler ve Hidroksiapatit (HAP)	Yüksek sertlik, Aşınma direnci, Kemikle daha iyi bağ yapma	Korozyon ve mekanik hasar	Kalp kapaklarında Karbon, dental implantlar, eklem implantları, dental ve eklem implantlarında kaplama, kemik boşluklarını HAP ile doldurma, doku skafoldları, ilaç salınım sistemleri ve içkulak implantları
Polimer Ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen, polyester, PTFE, PMMA, hidrojeller, silikon, PGA/ PLA, kolajen, selüloz ve kitosan	Eklem yüzeyleri	Aşınma, Şişme, Liç, Kimyasal bozunma	Eklem değiştirme, kas doku nakli, kemik çimentosu, ortodontik cihazlar (ör. plakalar, protez damak ve diş) kontak mercekler, kataterler, el ve ayak eklemler, yapay tendon ve bağ dolusu, rekonstrüktif cerrahi, dikiş iplikleri, tel zımbalar, doku skafoldları, ilaç salınım sistemleri ve kan durdurucu bantlar, kalp pili kabloları.

Tablo 1. Biyomedikal malzeme tipleri ve uygulamaları [22].

Çeşitli biyomalzeme tipleri, uygulamaları ve önemli hasar mekanizmaları Tablo 1 de verilmektedir [22]. Bunların her birisinin kullanımında belirli kısıtlamalar vardır. Tek bir malzeme biyomalzemelerden beklenen tüm özellikleri karşılayamadığı için bunlar kaplama olarak veya birlikte kullanılırlar. Kalp kapakçıkları, yapay kalp ve kalça protezi gibi birçok cihaz birden fazla malzemeden üretiliyor. Bunların birleşme metotları malzemelerde

mukavemet kaybı, yorulma ömrü ve biyokararlılık gibi malzeme özelliklerine etki eder. Ayrıca malzemenin şekli ve boyutu, vücutla nasıl etkileşime girdiği ve beklenen kullanım süresi bu malzemelerden beklenen özellikleri belirler. Bir malzemen özelliğinin tek başına başarılı ve uzun ömürlü bir cihaz için yeterli olması genellikle söz konusu değildir. Temel özelliklerden birini eksikliği hasara neden olabilir.

Malzeme	**E (GPa)**	**σ_{Akma}(MPa)**	**$\sigma_{Ç}$(MPa)**	**% uzama**
Fe-bazlı	200–205	170–690	540–1000	12–40
Co-bazlı	220–230	450–1500	655–1900	5–30
Ticari saf Ti	100–115	170–480	240–550	15–24
Ti-bazlı	100–110	585–1050	690–1150	10–15
Ta	188	140–345	205–480	1–30
Ni-Ti (Ms)	28–41	70–140	895	~9
UHMWPE	0.5	-	~3	800
Al_2O_3	350–380	-	400 (Bükülme)	-
PS-ZrO_2	200	-	800 (Bükülme)	-
Kortikal Kemik	10–20	-	100–300	1-2

Tablo 2. Metalik biyomalzemelerin mekanik özellikleri. E değerindeki küçük sapmalar farklı ölçme metotlarına bağlanabilir [2].

Malzeme	**ASTM Gösterili şi**	**İşlem Şartları**	**Young Modülü (GPa)**	**Akma Gerilmesi (Mpa)**	**Çekme Gerilmesi (MPa)**	**Yorulma Dayanımı Limit Mukavemet (10^7 çevrim, $R = -1$) (MPa)**
Paslanmaz Çelik	F745 F55, F56, F138, F139	Tavlanmış Tavlanmış 30% soğuk defor. *Soğuk dövme*	190 190 190 190	221 331 792 1213	483 586 930 1351	221–280 241–276 310–448 820
Co–Cr Alaşımları	F75 F799 F90 F562	Döküm/Tavlanmış P/M HIPb Sıcak dövme Tavlanmış 44% soğuk defor. Sıcak dövme Soğuk defor., yaşlandırma	210 253 210 210 210 232 232	448–517 841 896–1200 448–648 1606 965–1000 1500	655–889 1277 1399– 1586 951–1220 1896 1206 1795	207–310 725–950 600–896 Veri yok 586 500 689–793 (Eksenel gerilme, R = 0.05, 30 Hz)
Ti Alaşımları	F67 F136	30% soğuk defor. Grade 4 Dövme, Tavlanma Dövme, ısıl işlem	110 116 116	485 896 1034	760 965 1103	300 620 620–689

Tablo 3. İmplant malzemelerin tipik mekanik özellikler [25].

Yaygın olarak kullanılan metalik biyomalzemelerin bazı mekanik özellikleri Tablo 2 ve 3'te özetlenmiştir. Elastisite modüllerinde yaklaşık kesin değerler görülürken, diğer mekanik özelliklerinin geniş aralıklara yayıldığı dikkati çekmektedir. Bu diğer özelliklerin belli değer aralıklarında olmasının nedeni bunların malzemelerin mikro yapılarına bağlı olmasındandır. Mikro yapıların ise malzemenin şekillendirilmesinde kullanılan üretim metotlarının fonksiyonu olduğu, üretim biçimi-mikroyapı-özellik ilişkilerinden bilinen bir husustur. Yani bu özellikler elastisite modülünün aksine malzemenin mikro yapısına bağlıdır. Tablo 2'de polimer ve

seramik gibi bazı biyomalzemelerin ve kemiğin elastisite sabitleri verilirken, Tablo 3'te ise Tablo 2'ye ek olarak metalik biyomalzemelerin işlem şartlarına bağlı olarak mekanik özellikleri verilmektedir. Ortopedik uygulamalarda kemikle ara yüzeye sahip implantların üretiminde kullanılan metallerle (Paslanmaz çelik, Co-bazlı alaşımlar, Ti ve Ti alaşımları) kemiğin elastik sabitleri arasında büyük farkların olması dikkat çekicidir. Elastisite modülleri arasındaki bu

Özellik	Paslanmaz çelikler	Kobalt bazlı alaşımlar	Ti ve Ti-bazlı alaşımlar
Gösterim	ASTM F-138 (316 LDVMO)	ASTM F-75 ASTM F-799 ASTM F-1537 (döküm ve dövme)	ASTM F-67 (ISO 5832/II) ASTM F-136 (ISO 5832/II) ASTM F-1295 (döküm ve dövme)
Temel alaşım elementleri (wt)	Fe (denge) Cr (17–20) Ni (10–14) Mo (2–4)	Co (denge) Cr (19–30) Mo (0–10) Ni (0–37)	Ti (denge) Al (6) V (4) Nb (7)
Avantajları	Maliyet, erişilebilirlik, işlenebilirlik Uzun süreli davranış	Aşınma direnci, korozyon direnci, yorulma mukavemeti	Biyouyumluluk, korozyon direnci, minimum E modülü, yorulma mukavemeti,
Dezavantajları	Yüksek E modülü	Yüksek E modülü	Düşük aşınma direnci
Uygulama	Total Kalça Protez (TKP) saplarında kullanılan geçici parçalar (çatlak plakaları, vidalar, kalça çivileri)	Dental dökümler, TKP lerde yük taşıyıcı protez sapları ve parçalarında (dövme alaşımlar)	TKP lerde (modüler Co-Cr-Mo veya seramik) femur başları, uzun dönem kalıcı cihazlar (çiviler, kalp piller)

Tablo 4. Stratejik ortopedik metalik malzemelerin özellikleri [1]

büyük fark metalik implanta bitişik olan kemikte istenmeyen yapısal değişmelere neden olur ki, sonuçta daha büyük E değerine sahip metal kemik üzerinde gerilme perdelemesi meydana getirir. Bu durum kemiğin fonksiyonlarının körelmesine ve zaman içinde önemli kemik kayıplarına neden olur. Bu açıdan bakıldığında implant korozyonu kadar olumsuz olan bu durumun üstesinden gelmek için düşük elastisite modülüne sahip biyomalzeme üretme konusundaki araştırmalar aktif olarak sürmektedir.

Biyomedikal uygulamalarda kullanılan metalik alaşımların önemli alaşım bileşenleri, uygulama alanları, avantaj ve dezavantajları Tablo 4 de verilmiştir. Metalik alaşımlar yüksek mukavemetleri ve iyi işlenebilirlikleri nedeniyle biyomalzemelerin önemli bir bölümünü meydana getirirler. Ancak bunların biyolojik reaksiyonlara verdiği tepkiler ve korozyon eğilimleri bunların ortopedik kullanımında önemli kaygı ve endişe kaynağıdır [23,24].

1. Metalik Biyomalzemelerin Sınıflandırılması ve Özellikleri

Metalik Biyomateryaller dört grupta incelenebilirler. Bunlar sırasıyla;

1.1. Paslanmaz Çelikler

Metalik malzemeler tıbbi biyomalzemeler olarak hasarlı sert dokuların yenilenmesi, implant ve tıbbi cihazların v.b üretiminde yaygı olarak kullanılmaktadır [26,27]. Paslanmaz çelikler metalik biyomalzemelerin ilk neslidir. Mekanik özellikleri açısından yeterli olmakla birlikte biyouyumluluk ve korozyon davranışlar bakımından yetersiz kalmaktadırlar.

1.2. Co-Cr Alaşımları

İkinci nesil metalik implant malzemeler, yüksek aşınma direncine sahip olmaları nedeniyle, kalça ve diz protezleri imalatında kullanılan Co-Cr alaşımlarıdır. Ancak Ni alerjisi olarak bilinen rahatsızlık nedeni ile Nikelsiz Co-Cr alaşımının üretilmesi gerekmektedir. Bu alaşımların aşınma dirençlerini artırmak için yüzey sertliklerinin artırılması gereklidir. Bu sayede eklem protezlerindeki aşınmalar optimize edilip, iyonik salınımlar en aza indirgenebilir. Sertlik artırıcı olarak iyon implantasyonu [28], yüzey kaplamaları [29,30], doplama [31] işlemleri uygulanabilir.

1.3. Ti ve Alaşımları

Üçüncü nesil implant malzemeleri yaygın olarak incelenen Ti-esaslı alaşımlardır. Yaygın olarak incelenen, α ve α+β allotropları olan bu alaşımlar, yüksek mekanik özellikleri, iyi biyokompatibiliteleri ve yüksek aşınma dirençleri nedeniyle yapay kemik implantı olarak kullanılırlar [32-3] Hegzagonal sıkı paketli olan α allotropunu Aluminyum, Hacim Merkezli Kübik kristal yapısnadaki β allotropunu karalı yapan alaşım elementleri Vanadyum, Nikel, Molibden ve Tantal elementleri. Bu Fazların miktarı ve dağılımı malzemenin özelliklerini belirler ve bu özellikler ön ısıl işlemlerle değiştirilebilir. β-tipi titanyum alaşımları Co-Cr tabanlı alaşımlar ve α ve α+β ile karşılaştırıldığında daha düşük elastik modülüne sahiptir. Bu sebepten gerilim perdeleme (stress shielding) söz konusu olduğundan son çalışmalar β tipi Titanyum üzerinde yoğunlaşmıştır. Co-Cr esaslı alaşımlarda olduğu gibi bilim insanları yüzey işlemleri [38,39], kaplamalar [40], lazer işlemi [41], plazma nitrürleme [42] ve mekanik işleme, iyon ışınlama ve kimyasal dağlama gibi değişik yüzey tekstürleme [43] işlemleri dahil farklı metotlar kullanarak Ti alaşımlarının özelliklerini geliştirmeye çalışmışlardır. Tribolojik özelliklerin geliştirilmesinde lazer işleminin çok etkili olduğu ifade edilmiştir.

1.4. Magnezyum ve Alaşımları

Dördüncü nesil metalik implantlar vücutta biyobozunur özellik gösteren Magnezyum ve alaşımlarıdır. Bunlar elastik modülünün çok düşük olması nedeni ile gerilim perdelemesi bakımından en çekici olan malzemelerdir. Bu alaşımlar mekanik özellikler açısından, implant uygulamanın erken aşamasında çözünmenin yavaşlatılması suretiyle, yeterli dirence sahip olacak şekilde geliştirilmiş, ancak korozyon nedeniyle Mg iyon salınımını kontrol eden yüzey özelliklerinin geliştirilmesine, kendilerini saran canlı dokular içinde alaşım elementlerinin bio-uyumsuz davranışları nedeniyle kemik tamirindeki olumsuz davranışları önlenmeye çalışılmaktadır. Kemik yerine geçen malzeme olması açısından kemik tamiri ve yeniden yapılanmasında bozunmayı kontrol edecek, Sr, Ca ve P içeren, yüksek adhezyona MAO kaplamaları geliştirilmiştir [44].

In vitro ve in vivo şartlarda yapılan testler, kaplama çalışmalarlarıyla korozyon direncini artırmanın yanısıra, değişik klinik uygulamalarda biyobozunurluğu kontrol etme, osseointegrasyonu geliştirme ve mekanik sürdürülebilirliği sağlama başarısının mümkün olduğunu göstermiştir. Bunun için farklı klinik uygulamalarda Mg alaşımlarından beklenen klinik gereksinimleri karşılamak için farklı yüzey modifikasyon metotları geliştirme çalışmaları devam etmektedir [45,46]. Alaşımların üretim ve işleme metotlarının özellikler üzerinde etkili olduğu ifade edilmiştir: Bu çalışmalar Döküm Mg-Sr alaşımının ekstrüzyon alaşımına göre daha hızlı bir bozunmaya uğradığını göstermiş, bunun taneler arasına dağılan ikincil fazların yarattığı mikro-galvanik korozyondan kaynaklandığı dile getirilmiştir.

2. Biyomalzemelerden Beklenen Özellikler

Eklem kıkırdakları gibi insan vücudundaki doğal biyomalzemeler tribolojik performanslar açısından mükemmel olup, düşük aşınma ve sürtünme özellikleri ile insanoğluna

en azından 70-80 yıl ömür sağlarlar. İnsan vücudundaki bu mükemmel malzemelerin çeşitli nedenlerle hasara uğraması, tamirinin hemen hemen imkânsız olması ve artrit veya romatizmal artrit gibi hastalıklara yol açması nedeni ile, bunların yapay tıbbi malzemelerle ikame edilmesini gerekli ve kaçınılmaz kılmaktadır. Bu ise yeni tıbbi biyomalzemelerin geliştirilmesini gerektirmektedir.

Biyomalzemelerden beklenen temel özellikler, herhangi bir ters etki göstermeden doğal organların veya dokuların fonksiyonlarını yerine getirmek olarak tanımlanabilir [26]. Bunun için biyomalzemelerin sahip olması gereken genel özellikler alttaki şekilde sıralanır:

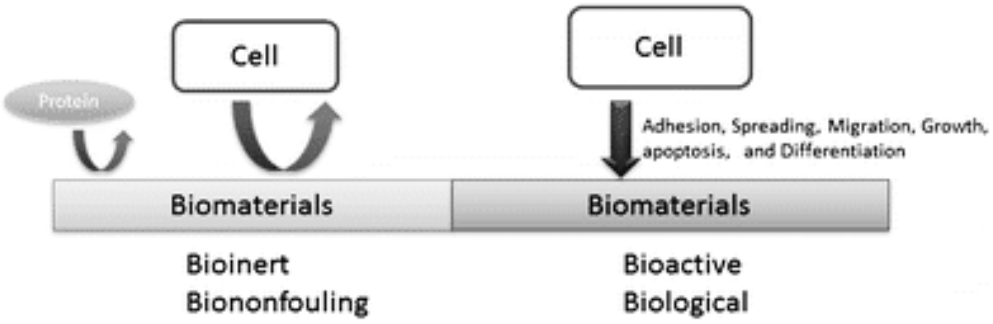
2.1. Biyouyumluluk,
2.2. Biyoaktiflik,
2.3. İyi mekanik özellikler,
2.4. İyi osseointegrasyon özellikler,
2.5. Yüksek korozyon direnci,
2.6. Yüksek aşınma direnci.

2.1. Biyouyumluluk

Biyomalzemelerin başarısı insan vücudu ile implant arasındaki reaksiyonlara bağlı olup, bu husus biyomalzemelerin uyumunun ölçüsüdür [27]. Malzemelerin biyouyumuna etki eden iki hususdan birincisi vücudun malzeme tarafından uyarılan reaksiyonlara gösterdiği tepki, diğeri ise malzemelerin vücut içindeki bozunmasıdır. İmplant malzemelerin biyouyumunu üç sınıfta toplamıştır [28] (i) biyotolerans (distant osteogenesis: Malzemeye indirek temasla kemik oluşumunun sağlanması), (ii) biyoinert (contact osteogenesis: Malzemeye direk temasla kemik oluşumunun sağlanması) ve (iii) Biyoaktif (Bonding osteogenesis: Malzemeye kimyasal ve biyolojik olarak bağlanarak kemik oluşumunun sağlanması).

2.2. Biyoaktivite:

Doku-implant malzeme arayüzeyindeki biyolojik tepkiye bağlı olarak kemik oluşumu ile sonuçlanan bir özelliktir. Başka bir ifade ile canlı olan ve olmayan malzemeler arasında oluşan doğal bağ yapısı ile kemik oluşumunun sağlanması özelliğidir. Canlı ve cansız malzemeler



Şekil 2. Hücre ve biyomalzeme arasındaki ilişki [30]

arasında doğal bağ oluşumunu teşvik eden, osteogenesis (kemik oluşumu) ve mineralizasyon ile uyumlu, biyoaktif özelliğe sahip malzemeler, implant malzemelerin yüzeyinde gelişen bu minealizasyon sayesinde kemiğe tutunur ve entegre olurlar [29]. Geniş bağlanma hızına ve arayüzeydeki bağ tabakası kalınlıklarına erişen bu malzemeler çok geniş malzeme grubunu içerisine alır. Bu ilişki Şekil 2 de şematize edilmiştir [30]

2.3. Mekanik Özellikler:

Biyomalzeme seçiminde en önemli parametrelerden birisi sertlik ve çekme mukavemetidir. Özellikle iskelet sisteminde sertlik ve çekme mukavemeti başta gelmektedir.

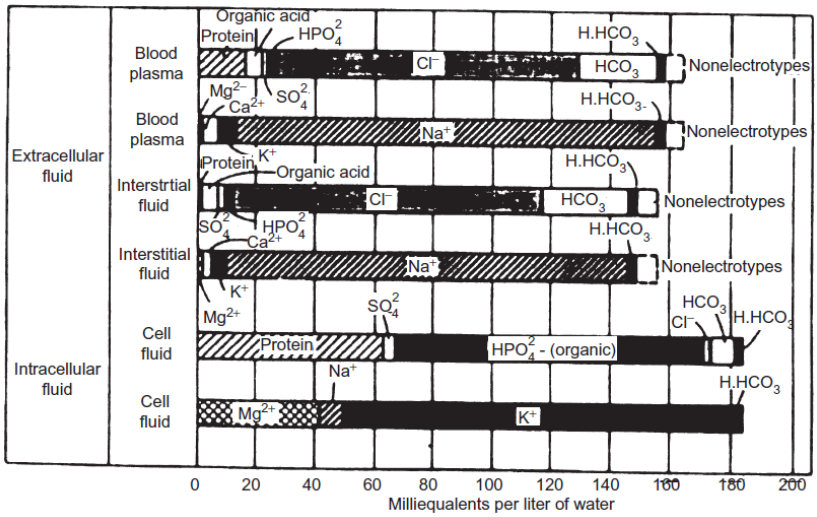
Metalik biyomalzeme tipleri, bunların mekanik özellikleri, kullanım alanları ve bu alanlardaki hasar nedenleri geniş olarak ele alınmıştır [31].

2.4 Osseointegrasyon:

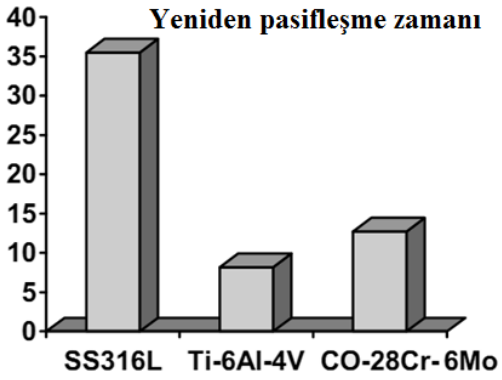
İlk olarak Branamark, 1983 tarafından tanımlanan bu kavram implant yüzeyi ile canlı kemik doku arasındaki doğruden temas olarak tanımlanmıştır. Klinik anlamda herhangi bir belirtisi olmadan (asymptomatic) implantın sabitlenmesini ve kullanım koşulları altında bu durumunu koruması olarak belirlenmiştir [31]. Bu kavram ilk defa olarak Ti ve kemik arasındaki bağı tespit etmek için kullanılsa da bağlanmanın vücut içinde ters bir reaksiyona maruz kalmadan, başka malzemeleri kullanarak da gerçekleştirilebileceği ifade edilmiştir [33].

2.5. Korozyon Direnci:

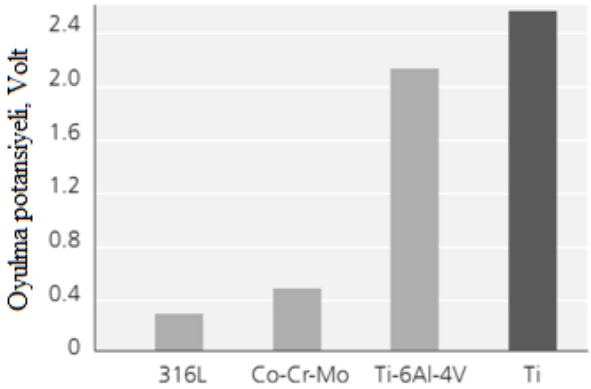
Vücuda yerleştirilen metalik implantlar iyonize olarak korozyona uğraması iki sebepten dolayı uygun değildir [1]. Korozyona bağlı bozulma implant malzemenin bütünlüğünü zayıflatacaktır, [2] bozunma ürünlerinin vücut a salınımı olumsuz doku reaksiyonlarına sebep olarak vücuda yerleştirilen implantın fonksiyonlarını yerine getirememesine neden olacaktır [34]. Metalik implantların bozunması elektrokimyasal çözünme ve aşınmanın tek-tek veya sinerjik etkisiyle meydana geldiği dile getirilmiştir [35,36]. Vücuda yerleştirilen implantlar sürekli olarak Şekil 4 de verilen, korozyon etkisi yüksek hücre dışı ve hücre içi, zengin organik ve inorganik iyonlar içeren vücut sıvısına maruz kalmaktadır [38]. Aşınan ve korozyon direnci yüksek olan pasif filmlerin hasara uğraması ile başlayan korozyonun seyri, tamamen koruyucu oksit filminin yenilenme süresine (yeniden pasifleşmesine) bağlıdır. Yeniden pasifleşme tamamlanıncaya kadar iyon salınım devam edeceğinden bu sürenin uzaması dezavantaj yaratacaktır. Bu yeniden pasifleşme zamanı değişik metlik implantlar için Şekil 5 de gösterilmiştir [38]. Buna bakarak paslanmaz çeliklerin yeniden pasifleşmesinin Ti6Al4V alaşımına göre daha uzun sürdüğü, bu sebeple Ti ve alaşımlarının özellikle ortopedik cerrahisinde neden fazla tercih edildikleri anlaşılacaktır. Diğer bir elektrokimyasal kriter olarak Şekil 6 da görülen yüksek oyulma potansiyel değerleri bakımından Ti ve alaşımlarının öne çıktığı görülecektir [39].



Şekil 4 Kan plazmasının hücre içi (Extracellular) ve dışındaki (Intracellular) iyonik bileşim [37].



Şekil 5 Değişik alaşımlarda yüzey pasif filmlerinin yeniden pasifleşme zamanları [38].



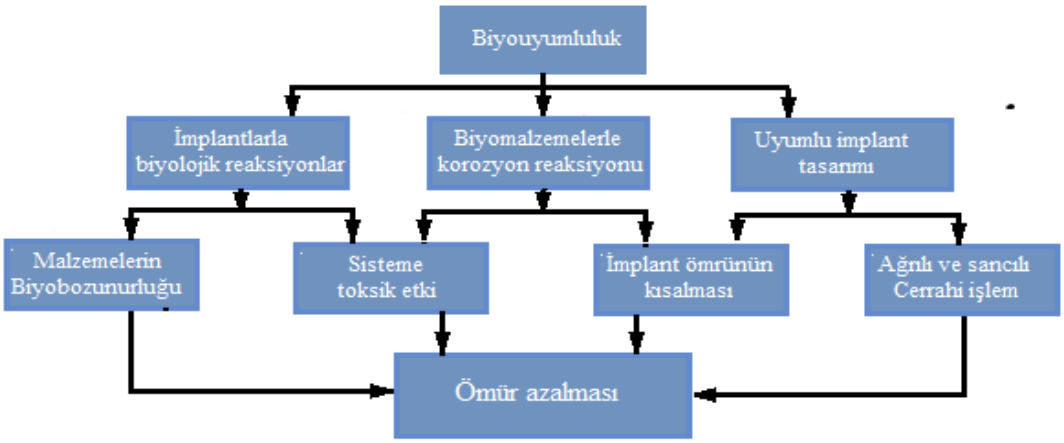
Şekil 6 İmplant malzemelerin 37 C^0 'deki Hank çözeltisinde Oyulma potansiyelleri [39].

2.6. Yüksek Aşınma Direnci:

Yapay eklem mafsalları karışık yağlama rejimlerinden dolayı aşınırlar. Yapay bir total kalça mafsalı göz önüne alındığında femur başı ve kap arasındaki hareketliliğe bağlı olarak arayüzeyde mikroskobik seviyede parçacıklar kopacaktır. Pasif film tabakasının aşınmasına paralel olarak, aşınmanın hareketlendiği korozyon reaksiyonları da hız kazanacaktır. Aşınmaya bağlı olarak korozyon reaksiyonları da hız kazanacak, protezin kemiğe sabitlendiği yerlerde biriken aşınma artıkları protezin erken hasarı ile sonuçlanacaktır.

3. Metalik implantlara Biyolojik Tepki

Geleneksel anlamda güvenilir ve emniyetli bir medikal cihaz geliştirmek için gerekli bir özellik olan biyouyumluluk, biyomalzemelerde birinci derecede önemli gereksinimdir ve Şekil 7 de gösterildiği gibi bunların biyouyumluluğu sonuçta implantın performansına etki eden çeşitli faktörlere bağlıdır [22]. İmplant tasarımındaki hata, istenmeyen bozulma ve korozyon, vücutta istenmeyen doku reaksiyonlarının gelişmesi cihazın hasarına neden olacaktır. Yabancı bir malzeme vücuda yerleştirildiğinde dokular bu malzeme ile değişik şekillerde reaksiyona girerler [Şekil 7]. Bunlar genellikle istenmeyen reaksiyonlardır ve kronik iltihaplanma veya aşırı duyarlılık gibi reaksiyonlara sebep olma potansiyeline sahiptirler. Aşırı duyarlık, metallerin korozyon ürünleri veya metalik tuzlarla teması sonucu ya hemen veya gecikmeli olarak meydana gelir ve bir ülkede nüfusun ~%15'ini etkiler [47,45]. Vücuda salınan metal iyonları vücut ortamıyla girdiği ilişkilerde canlı hücrelerde sitotoksisite (zehirleme) yaratma, hücresel DNA larda hasar meydana getirerek mutasyon yaratma (genotoksisite), kanserojenik v.s gibi istenmeyen problemler yaratabilirler.



Şeki 7 Biyouyumluluk üzerine etkili olan faktörler [22].

Bu ilişkiler değişik elementlerin hücresel seviyede enzimatik metabolik işlemleri engellemesi ile hücre zarı ölümlerine/değişimine sebep olarak, sitotoksisite yaratırlar. Genetik toksisite genleri ve kromozomları hasara uğratan veya değiştiren genetik mutasyonlara sebebiyet verir. Metal iyonlarının kanserojenik potansiyeli onların oksitlenme durumlarına, çözünürlüklerine ve konsantrasyonlarına bağlıdır. Ancak metal iyonlarının kanserojen etki yaratması altında yatan moleküler mekanizmalar henüz tam anlaşılmış değildir. Bu bilgiler ışığında yabancı elementlerin dokularla girdikleri reaksiyonların mekanizmasını bilmek, biyomedikal malzeme seçiminde vazgeçilmezdir [22].

Dile getirilen problemlere hassasiyet yaratan o kadar çok metalik element var ki, bunlar belirli limitlerin ötesinde istenmez ve tahammül edilmezler. İmplantların üretiminde kullanılan metalik malzemelerde bulunan Ti, Co, Cr, Ta, Mo, W gibi metallere vücutta çok düşük miktarlarda izin verilir [22]. Bakır ve demir hücre fonksiyonlarında gerekli olmakla beraber vücuttaki birikimlerine çok izin verilmezken, Mg vücudun biyolojik dengesinin (homeostasis) sağlanmasında mutlaka gereklidir ve vücut içinde çok miktarda bulunması sakıncalı değildir, kolayca dışarı atılabilir [22,50]. Metal iyonlarının çoğu doğal proteinlerle metalo-organik kompleksler oluştururlar. Bunlar vücutta alerjen olarak davranır veya alerjiye sebep olurlar. Bunlar arasında en yaygın olarak bilinenler Ni, Co ve Cr [23, 51, 52] ve daha az derecede Be, Ta, Ti ve V sayılabilir. Bu hassaslaştırıcılar Tablo 2 de görüleceği gibi biyomedikal alaşımlarda yaygın olarak bulunurlar.

3.1. Metalik İmplantlarda Korozyon

Metallerin elektrokimyasal çözünmesi ve mekanik aşınıma uğraması biyoyumlu metalik implant aygıtlarının bozunmasının iki önemli nedenidir [71,72]. Korozyon malzemelerin çevresi ile girdiği kimyasal reaksiyonlar sebebi ile kendilerini oluşturan atomlara bozulması (dejenerasyon) olarak tanımlanabilir. Başa bir ifadeyle korozyon malzemelerin termodinamik durumlarında kararsız metal değişim işlemi ve metallerin oksijenle girdikleri elektrokimyasal oksitlenmedir. Çoğu durumda metallerin korozyonu farklı şekillerde korozyonlara sebep olan elektrokimyasal hücrelerin etkileşimleri ile meydana gelir [55,56]. İlk olarak genel veya üniform korozyon lokal korozyon sırasında metal yüzeyinin tamamen katodik reaktantlara maruz kaldığında meydana gelir. Üniform korozyon solüsyonların etkisi ile katodik ve anodik pozisyonların hemen hemen birbirine birleştiği noktalarda öncül fazların oluşumu, ikincisi korozyon ürünlerinin devam eden üniform korozyon etkisiyle tamamen metalin yüzey

bölgesine yayınmasıdır [57]. Bu olaylar zinciri başladığında koruyucu filmin pasifleşmesi bloke olur. Oksitlenme işlemini daha da sınırlandırmak için pasif filmlerin belirli özelliklere sahip olması gerekir: (a) Birincisi porözlü veya gözenekli yapıda olmaması, (b) yüksek aşınma direnci göstermesi ve son olarak (c) oksit/solüsyon arayüzeyinden elektronların ve iyonların geçişini sınırlandıran bir yapıda olması [58,59]. Üniform korozyon, etkileşimde olan metal yüzeyinde korozyonun yaklaşık olarak aynı hızda olmasını ifade eder.

İkinci korozyon tipi metal yüzeyinde bölesel olarak meydana gelen oyulma korozyonudur. Oyulma, yüzeydeki noktasal çözülmelerin başlangıçta elektrokimyasl etki yaratan klor iyonları vasıtasıyla meydana gelir. Metal yüzeyinde birkaç noktada pasifleşemeyen çıplak metal oluşumu ile başlayan oyulma, altta kalan yüzeyde yeniden pasifleşebilen kararsız olyulmaların oluşumu ile devam eder. Çözülen metal bölgesi oyuk embriyosu olarak (veya başlangıcı) olarak bilinir. Bu başlangıç oyuklarının pasifleşmesi ya kararlı oyukcukların oluşumu veya yeniden pasifleşmesi ile devam eder. Kararlı oyukcukların gelişmesi vasıtasıyla meydana gelen hasar birikimi yarı kararlı oyukcukların yeniden pasifleşmesi ile devam eder.

Gerilmeli korozyon çatlaması (GKÇ) sürtünme, yorulma gibi mekanik işlemler ve elektrokimyasal reaksiyonların etkileşimi sonucu meydana gelen bir korozyon tipidir. Korozyon reaksiyonları koruyucu gerilme kalkanı ile etkileşerek, erken bozulmalara sebep olan gerilme birikimlerini teşvik ederler. Bu şartlar yapısal ve mekanik özellikerin değişimine yol açarak, geniş kapsamlı metal partikülleri ve iyon kayıplarına yol açarlar. Dinamik vücut şartları altında çevrimsel ve değişken yüksek gerilmelere maruz insan vücudundzki metalik biyoimplantlar öncelikle yorulmaya maruz kalırlar [60-62]. Yorulma aşınmasının sebep olduğu, istenmeyen parçacık deplasmanının artması ile aşınma atıklarının oluşumu basit yorulma prosesini hızlandırır [63]. Metalin korozyon ortamına maruz alanı gerilme korozyonu çatlamasına sebep olur. Bütün bunlara ek olarak kemik ve implant arasında meydana gelen sürtünme yorulmanın hızlanmasına yol açar. Çünkü sürtünme ile yeniden pasifleşme olayı zorlanacaktır.

3.1.1 In vitro ve in vivo Şartlarında Korozyon

İnsan vücudunda kullanılması düşünülen implant imalatında kullanılacak protez malzemesinin insan vücut ortamıyla uyumlu olması gerekir [65]. İmplantlar gerçek hayatta uygulamaya konmadan önce in vitro ve in vivo şartlarında belirli prosedürlere uygun iki ayrı deneyden geçirilmesi gerekir. İn vtro deneysel çalışmaları yaşayan organizma veya hücreler dışında kontrollü ortamlarda yürütülen çalışmalardır [66,68]. Bu çalışmanın zayıf yanı organizma ve hücre şartlarının benzer koşullar altında tekrarlanamamasıdır. Halbuki in vivo çalışmaları yaşayan organizmaya doğrudan uygulanan teknikleri işaret eder. Bu testler yaygın olarak klinik denemeler için kullanılan hayvanlar üzerinde yapılırlar [66-68].

Bu sebepledir ki in vivo en çok tercih edilen bir tekniktir. Şu sıralarda implantların korozyon davranışlarını inceleyen araştırmalar, vücut benzeri çözeltiler olan Ringer veya Hank çözeltilerinde devam etmektedir. İnsan vücut ortamını simüle eden ortam sıcaklığı yaklaşık 37 °C, pH değeri de 37,35-37,45 civarındadır. Bunun için de diş implant malzemelerinin korozyon performansları yapay tükürük salyası kullanılarak değerlendirilir. Literatür bilgilerine göre biyomalzeme implantlarında kabul edilen korozyon hızı 0,13 mm/sene'dir. Ancak bunun yanında metalik implantlarda rapor edilen korozyon hızları $2{,}5 \times 10^{-4}$ mm/sene'dir. Diğer

yandan hayvan modelleri kullanılarak yapılan in vivo çalışmalarında implantın gerçek özelliklerin kesin ortam şartlarında değerlendirilir [68].

3.1.2. Korozyonun İnsan Vücuduna Etkisi

İnsan vücudunda korozyona uğrayan implantlar Fe, Cr, Ni, Co, ve Ti gibi [52] çok zararlı ve zehirli metal iyonlarını vücut sıvısı içine salarlar. Vücuda salınan bu metal iyonlarının vücuttaki klinik hasar ve alerjik reaksiyonları meydana getiren ana sebeplerin başında yer aldıkları ifade edilmiştir [53]. İmplantı taşıyan hastanın kanında bulunan yüksek konsantrasyonlardaki Cr, Ni, Co, Ti ve V gibi metal iyonlarının önemli sağlık problemlerine sebep oldukları rapor edilmiştir [54]. Metalik implantlardaki bu elementlerden vücuda salınan iyonlar başlangıçta zararlı olmayabilir. Ancak implant korozyona uğramaya başladığında saldırgan olan bu iz elementler vücuda yayınır, insan vücudunda ters etkiler yaratmaya başlar. Örneğin bütün canlı organizmalar için gerekli olan Fe, oksijeni ciğerlere taşıyan hemoglobinin vazgeçilmez bir bileşeni olmasına rağmen önemli miktarlarda kanda bulunması protein, DNA, yağdan oluşan lipidler ve diğer hücresel bileşenlerin zara görmesine neden olur [55]. Aşırı miktardaki demir karaciğerdeki ve kalpteki hücreleri hasara uğratarak, karaciğer yetmezliği, şok, pıhtılaşma(coagulopath) bozukluğu,uzun vadede organ hasarları eğer tedavi edilmezse ölüme sebep olur [54-56].

Kandaki şeker seviyesini düzenleyen, kofaktör (cofactor)olarak adlandırılan, başka bir iz elementi olan Cr, hücrelere girmeden Cr (IV)'den Cr (III)'e indirgenir. Hücrelerdeki yüksek (CrIII) konsantrasyonu hemolizle sonuçlanarak DNA, böbrek, karaciğer ve kan hücrelerini hasara uğratır [51,52]. Co ve Ni bazlı implantlarda implantasyondan 4-5 sene sonra implant zehirliliği (toxycity) tespit edilmiş, Ni bazlı implantlarda deri iltihabı (dermatitis) tespit edilmiş, Ni bazlı implantlarda deri iltihabı (dermatitis), deri kızarıklığı (red skin) ve kaşıntı rapor edilirken, Co bazlı implantlarda bütün vücudu etkileyen sistemik (systemic) ve nörolojik (neruological) semptomlar(belirtiler) rapor edilmiştir [56]. Bunlardan başka insan vücudunda yüksek düzeydeki Co seviyesinin aşırı kas yorulmaları ve kramplara, nefes darlığı veya solunum güçlüğüne, basit hareket kaslarında performans yetersizliğine, zihinsel fonksiyonlarda gerileme veya düşüş, hatırlama zorluklarına, şiddetli baş ağrısı ve iştahsızlık (anorexcia) yarattığı rapor edilmiştir [52-54].

4. Biyomalzemelerde Yüzey Özellikleri

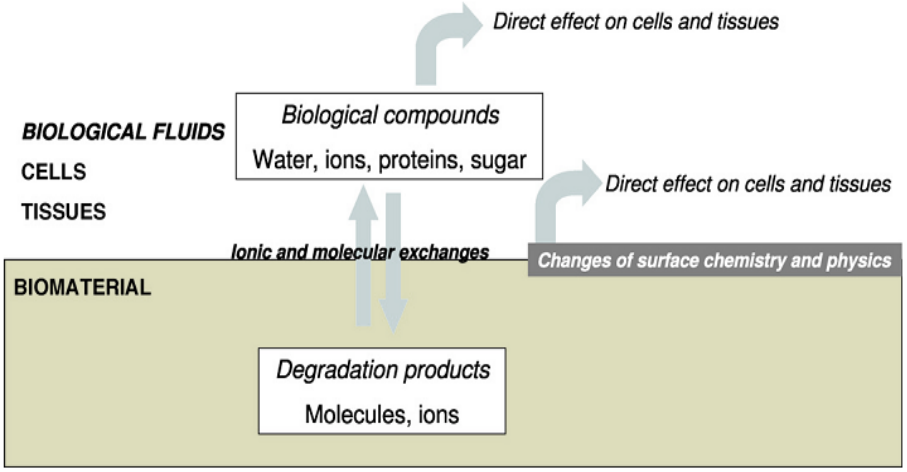
Biyomalzemeler yüzeylerinde biyolojik sistemlerle etkileşirler. Bu bakımdan temasta oldukları dokularla entegre olabilmeleri için biyomalzemelerin yüzey özelliklerinin kontrolü oldukça önemlidir. Biyouyumlu malzeme yüzeyleri önem kazanır. Organik ince filmler ve kaplamalar, özellikle polimerik olanlar, yüzeyle birleşebilen (doku-biyomalzeme etkileşimini kontrol eden) kimyasal gruplar içinde çok yönlülükleri ile çok çekici biyomalzeme kaplamalarıdır. Kaplamalar aynı zamanda yumuşak biyolojik dokulara olan benzer mekanik özellikleri ile dikkat çekerler. İmalat ve uygulamalarının göreceli kolaylıkları da bunları çekici kılar. Biyomalzeme yüzeyleri derin daldırma, sprey kaplama, spin kaplama veya solvent döküm gibi basit teknikler kullanarak polimerlerle kaplanabilirler. Moleküllerin biyomalzeme yüzeyine kimyasal aşılama teknikleri ile kaplanması da mümkündür. Çeşitli kimyasal molekül ve grupların yerlerinin ve yönlenmelerinin, tabaka-tabaka dizilme esasına bağlı çok katmanlı kaplamalar düzenlenmesi ile, tam olarak kontrolüne imkân verir. Biyouyumlu kaplamalar, doku mühendisliğinde polimer ince filmler ve ilaç salınımı ve gen tedavisinde kullanılan ince polimer filmler kaplama malzemeleri, işleme hususları, kaplamaların fiziko-kimyasal

özellikleri, protein soğrulması ve hücre yapışma özellikleri ön plana alınarak, kapsamlı şekilde ele alınmıştır [66].

Yüzey modifikasyonu malzemelerin bulk özelliklerini koruyarak, yüzey özelliklerini değiştirmek ve geliştirmek amacıyla uygulanır. Örneğin malzemenin bulk özellikleri onun biyolojik performansını belirlerken, implant malzemeye olan biyolojik tepki onun yüzey özelliklerince belirlenir [67]. Bu sebeple implant malzeme yüzeylerin uygulanan değişikliklerin birden fazla sebebi vardır [68].

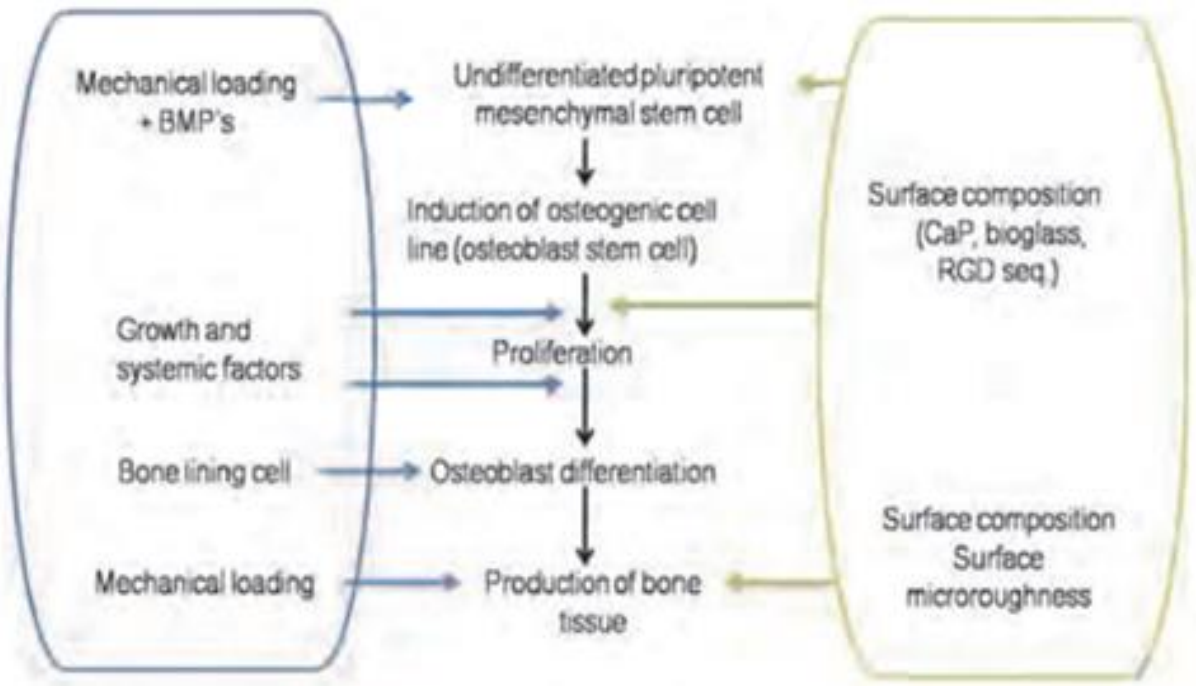
1. İmplantasyon öncesinde yüzeyde oluşan kirlilik ve süreksizliklerin giderilerek, temiz bir yüzey elde etmek,
2. İmplantasyon sonrasında biyoaktiviteyi, hücre büyümesini ve doku bağlanmasını artırmak,
3. Yüzeyin sertliğini artırarak, mafsallardaki aşınma direncini ve yüzey sertliğine bağlı yorulma direncini artırmak.
4. Aşırı iyon salınımını önlemek ve korozyona karşı direnci artırmak için yüzeyde pasif bir film yaratmak,
5. Antibakteriyel etkiyi teşvik etmek.

Vücuda yerleştirilen implant malzeme yüzeyi ile vücut arasında meydana gelecek reaksiyonlar bu malzemenin vücut tarafından kabul edilebilirliğini belirleyecektir. Bu reaksiyon türleri Şekil 8 de şematik olarak gösterilmektedir [69].



Şekil 8 Vücuttaki implant yüzeyinde meydan gelen reaksiyonların şematik gösterilişi [69].

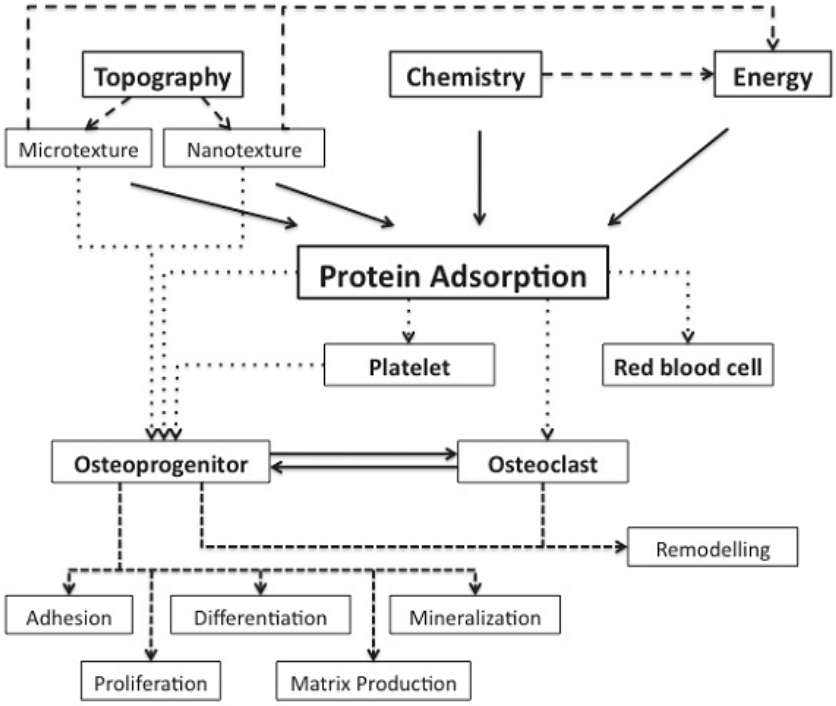
Hücresel yapışma ve büyüme, protein soğrulması, hücre-doku oluşumu (Bone morphogenetic protein: BMP – Hücre oluşum başlangıcı) gibi olaylar implantasyon başlangıcında sonraki birkaç dakika, hatta saniye içinde meydana geldiği için [70]) bu hücre-malzeme arayüzeyindeki hücresel olaylar yüzey kimyası ve yapısı tarafından control edilecektir [71]. Bunun da ötesinde hücreler ve yüzey özellikleriyle ilgili olan olarak, farklı aşamalarda meydana gelecek kemik oluşum reaksiyonları Şekil 9'da şematize edilmiştir [90].



Şekil 9 Yüzey kompozisyonuna, pürüzlülüğüne ve topografyasına bağlı olarak gösterilen biyolojik tepkileri şematize eden ve implantı iyileştiren kemik oluşum aşamaları.

4.1 Yüzey Topoğrafyası

Yüzey topoğrafyası, hücresel düzeyde memeli hücrelerin farklılaşması, çoğalması, yönlenmesi, yapışması ve morfolojileri gibi hücre davranışlarının düzenlenmesinde önemli rol oynar. Ancak yüzey pürüzlülüğünü kontrol etmede en önemli parametrelerden biri olan kumlama istenmiyen sonuçlar doğurabilir. Aşındırıcı partiküllerin kemik dokuları içinde çözünmesi, implant yüzeyinin bozunması ve korozyonu ile sonuçlanan, iltihaplı reaksiyonlara neden olabilir [91]. Hücreler özel nano ve mikro skalada topoğrafyaya sahip altlıklara karşı çok hassatırlar: Nano-mikro-skaladaki özelliklerle etkileşime giren hücrelerde hücre yapışması, -morfoloji, -yönlenmesi ve -phagocytotic aktivitesinde değişikliklere sebep olur [92,93]. Yüzeydeki girinti ve çıkıntılar, sivri uçlar, oyuklar, tüneller ve benzeri yüzey özelliklerinin fibroblasts (callogen ve elastic fiberleri meydana getiren proteinleri ve bağ dokularının hücreleri arasındaki maddeyi salgılayan büyük, yassı hücre), macrophages (bakterileri, virüsleri ve antijenleri yiyen hücre), osteocytes (kemikte sürekliliğ sağlayan gelişmiş kemik hücresi), endothelial (birçok organın en iç yüzeyini kaplayan hücre) and muscle cells (kas hücreleri) etkilediği ispat edilmiştir [11]. İmplantların uzun dönem başarılarının yüzeyin morfolojisi ve kimyası yanında ıslatılabilirlik ve yüzey enerjisinin de önemli olduğu, hücreler ve yüzey özellikleri arasındaki etkileşim mekanizmasının bunlara bağlı olarak değişeceği ve Şekil 10'da görüleceği gibi şematize edildiği dile getirilmiştir [13].



Şekil 10 Yüzey özelliklerinin osteogenic tepki (hücre bölünmesi) üzerindeki etkisi [95]

Yüzey kimyası:

Yüzey kimyası, yüzey topografyası kadar kemik yakınlaşmasında önemlidir. Çünkü yüzeyin fonksiyonel guruplarının değişimi, yüzeyin ıslanabilirliği ve yüzey enerjisi biyomalzemenin yüzey kimyasının değişikliği ile ilgili olup [96], yüzey kimyasını değiştirmenin hücre davranışları için yararlı olduğu gösterilmiştir [97]. Yüzeyin ıslatılabilirliği yüzeyin enerjisine bağlı olup, fizyolojik ortamla temasını etkiler. Buna göre artan ıslatılabilirliğin implant yüzeyi ile biyolojik ortam arasındaki etkileşimi kuvvetlendirdiği, ıslatılabilirlik ve yüzey enerjisinin kemik hücrelerinin yüzeye yapışmasını etkilediği [96], başlangıç hücre yapışması ve çoğalmasında belirleyici rol oynadığı [98] gösterilmiştir. Bu anlatılanlara bakıldığında kemik-implant bütünleşmesinin sağlanması için birçok faktörün birlikte göz önüne alınması gerektiği sonucuna varılabilir.

4.2. Biyomalzemelerde Yüzey Modifikasyonu

Yaygın kullanımda olan implant malzemelerden aşınma, biyouyumluluk, osseointegrasyon, düşük elastisite modülü ve yüksek dayanım özelliklerinin aynı anda karşılanması beklenmektedir. İmplant kalite 316L çeliğin mukavemeti ve biyouyumluluğu yeterli seviyedeyken, osseointegrasyonu, sertliği ve aşınma direnci düşüktür [99]. Bu nedenle yeterli mukavemete sahip implant malzeme yüzeylerine, aşınma direnci, biyouyumluğu ve kemiğe bağlanma kapasitesi yüksek özellik kazandıracak bir yüzey işlemi uygulanır.

Biyomalzemelere yüzey işlemlerinin uygulanmasını gerektiren, daha önce açıklanan nedenler, bu malzemelerin yüzey özelliklerinin optimize edilerek implant ve kemik dokusu arasında sağlıklı bir mekanik bağlanmanın gerçekleşmesine yöneliktir. Bu amaçla, PVD, CVD gibi yöntemleri içeren buhar fazında kaplamalar, elektrokimyasal yöntemler (anodik oksidasyon, mikro ark oksidasyon) ve sol-jel'i kapsayan kimyasal kaplamalarla plazma veya termal olarak yapılan püskürtmeyle gerçekleştirilen kaplama yöntemleri uygulanarak, yetersiz olan osseointegrasyon, aşınma ve korozyon direnci gibi olumsuzluklar giderilmeye çalışılmaktadır. Genellikle oksidasyon ve plazma püskürtme yöntemleriyle büyütülen

kaplamalar poröz yapıya sahipken, PVD ile büyütülenler daha sert, iyi bir adezyon ve daha yoğun bir yapı sergilerler [99,100]. Bu tür kaplamaların tamamının korozyon ve aşınma direncini artırma yönünde etkili oldukları bilinmektedir.

Teşekkür:

Bildirinin teslim aşamasında yaşanan gecikme için gösterdikleri anlayış ve hoşgörü için Korozyon Derneği başkanımız sayın Elk. Yük. Müh. Necil Kurtkaya ve Kongre yürütücüsü sayın Prof. Dr. Uğur Köklü hocamıza ayrı ayrı teşekkür ederim.

Kaynaklar

[1] Long M. ve Rack H.J., "Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective", Biomaterials, Vol.19(18), pp.1621-1639, September 1998.
[2] Pilliar, R. M., "Chapter 2. Metallic Biomaterials, in Narayan R. (ed.) Biomedical Materials,", pp.41-81, 2009 http://www.springer.com/978-0-387-84871-6.
[3] Black, J., "Biological performance of materials: Fundamentals of biocompatibility, Chapter 1- Biocompatibility: Definitions and Issues pp:3-15, (CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006).
[4] Gilbert J. L. ve Mali S. A., "Chapter 1: Medical Implant Corrosion: Electrochemistry at Metallic Biomaterial Surfaces, in N. Eliaz (ed.) Degradation of Implant Materials,", DOI 10.1007/978-1-4614-3942-4_1, pp.1-28, http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4614-3942-4_1#page-1, Springer Science+Business Media, New York, 2012.
[5] Witte, F., "The history of biodegradable magnesium implants: a review". Acta Biomater. V.6(5), pp.1680-1692, 2010.
[6] Witte, F. ve Eliezer, A., "Biodegradable metals, In: Eliaz N (ed) Degradation of implant materials", pp.359-369, Springer, New York, 2012.
[7] Fleck, C., ve Eifler, D., "Corrosion, fatigue and corrosion fatigue behaviour of metal implant materials, especially titanium alloys" Int. J. of Fatigue, Vol.32, pp.929-935, 2010.
[8] Pellier, J., et al., "Fretting-corrosion between 316L SS and PMMA: Influence of ionic strength, protein and electrochemical conditions on material wear. Application to orthopaedic implants", Wear, Vol.271 1563-157, September 2011.
[9] Marjan, B. N. ve Mohd R. H., "Metallic_Biomaterials_of_Knee_and_Hip_-_A_Review", Trends Biomater. Artif. Organs, Vol. 24(1), pp 69-82, January 2010.
[10] Swaminathan, V. ve Gilbert, J. L., "Fretting corrosion of CoCrMo and Ti6Al4V interfaces", Biomaterials Vol.33, pp. 5487-5503, May 2012.
[11] Ehrensberger, M. T., Gilbert,J. L., "The Effect of Static Applied Potential on the 24-Hour Impedance Behavior of Commercially Pure Titanium in Simulated Biological Conditions ", J. Biomed. Mater. Res. Part B: App. Biomat., Vol.93B (1), pp. 106-112, April 2010.
[12] Milosevic, I., et al., "Quaternary Ti–20Nb–10Zr–5Ta alloy during immersion in simulated physiological solutions: formation of layers, dissolution and biocompatibility", J Mater. Sci.: Mater. Med., Vol. 25(4), pp. 1099-1114, April 2014.
[13] Thomas, N. P., et al., "Characterization and bioactive properties of zirconia based polymeric hybrid for orthopaedic applications", J Mater. Sci.: Mater. Med., Vol.25(2), pp. 347-354, February 2014.
[14] Sanchez, A. G., et al., "Surface modification of zirconium by anodisation as material for permanent implants: in vitro and in vivo study", J Mater. Sci.: Mater. Med., V.24(1), pp. 161-169, January 2013.

[15] Rosalbino, F., et.al., "Study of the in vitro corrosion behavior and biocompatibility of Zr-2.5Nb and Zr-1.5Nb-1Ta (at%) crystalline alloys", J Mater. Sci.: Mater. Med., V.22(5), pp.1293-1302, May 2011.
[16] Dorn, U., et al., "Corrosion Behavior of Tantalum-Coated Cobalt–Chromium Modular Necks Compared to Titanium Modular Necks in a Simulator Test", J Arthroplasty, Vol.29(6), pp.831–835, April 2014.
[17] Huan, Z. G., "In vitro degradation behaviour and cytocompatibility of Mg–Zn–Zr alloys", J Mater. Sci.: Mater. Med., Vol.21(9), pp.2623–2635, September 2010.
[18] Shadanbaz, S., et al., "Monetize and brushite coated magnesium: in vivo and in vitro models for degradation analysis", J Mater. Sci.: Mater. Med., Vol.25(1), pp.173–183, January 2014.
[19] W. F., "Effect of pH on the in vitro corrosion rate of magnesium degradable implant material", Mater. Sci. Eng.: C, Vol.30(6), pp.898–903, July 2010.
[20] Yin, P., "Effects of Ca on microstructure, mechanical and corrosion properties and biocompatibility of Mg–Zn–Ca alloys", J. Mater. Sci.: Mater. Med., Vol.24(6), pp.1365–1373, June 2013.
[21] Kubasek, J. ve Vojteˇch, D., "Structural characteristics and corrosion behavior of biodegradable Mg–Zn, Mg–Zn–Gd alloys", J. Mater. Sci., Mater. Med., Vol.24(7), pp.1615–1626, July.
[22] Singh, R. ve Dahotre, N. B., "Corrosion degradation and prevention by surface modification of biometallic materials", J Mater. Sci., Mater. Med. Vol.18(5), pp.725-751, May 2007.
[23] Mears, D. C., "Metals in medicine and surgery", Int. Met. Rev., Vol 22(1), pp. 119-155, January 1977.
[24] Bundy, K.J., "Corrosion and other electrochemical aspects of biomaterials", Crit. Rev. Biomed. Eng., Vol.22(3-4), pp.139-251, 1994.
[25] Brunski, J.B., "Section I.2.3 METALS: BASIC PRINCIPLES, in Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine, Third edition, by: Ratner, B. D., et al.", pp.111, Society for Biomaterials, January 2012.
[26] Andrew, W. B. ve Chandrasekaran, M., Service characteristics of biomedical materials and implants. London: Imperial College Press, 2004.
[27] Williams, D. F., On the mechanisms of biocompatibility. Biomaterials, 29(20), 1941-2953, 2008.
[28] Heimke, G. ve Stock, D., Clinical application of ceramic osseo - or soft tissue - integrated implant. Orthopedic Ceramic Implants, 4, 1-19,1984.
[29] Cao, W., ve Hench, L. L., Bioactive materials. Ceramics International, 22, 493-507,1996.
[30] Joddar, B., ve Ito, Y., Biological modifications of materials surfaces with proteins for regenerative medicine. Journal of Materials Chemistry, 21, 13737-13755, 2011.
[31] Çakır, A., Metalik implantlarda korozyon ve yüzey modifikasyonları, Korozyon dergisi, 2015.
[32] Albrektsson, T., ve Johansson, C., Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration. European Spine Journal, 10(2), 96-101, 2001.
[33] Wenz, H. J., Bartsch, J., Wolfart, S. ve Kern, M., Osseointegration and clinical success of zirconia dental implants: A systematic review. International Journal of Prosthodontics, 21(1), 27-36 ,2008.
[34] Mudali,U.K., Shridhar,T.M ve Raj,S.B., Corrosion of bio implants, Sadhana, 28(3-4), 601-637, 2003.
[35] Black, J., Orthopaedic biomaterials in research and practice. New York: Churchill Livingstone Press, (1988).

[36] Jacobs, J. J., Gilbert, J. L. ve Urban, R. M., Corrosion of metal orthopaedic implants, Journal of Bone and Joint Surgery, 80, 268-282, 1998.
[37] Pholer, O. E. M., Failure of orthopaedic metallic implants. ASM handbook on failure analysis and prevention (9th ed.) (670). Metals Park, OH: ASM International, 1986.
[38] Hanawa, T., Reconstruction and regeneration of surface oxide film on metallic materials in biological environments. Corrosion Reviews, 21(2-3), 161-181, 2003.
[39] Disegi, J., Implant materials-unalloyed titanium. Synthes catalogue (6th ed), US., 2008
[40] Nomura, N. "recent progress in metals and ceramics", J.Artif.Organs: Off.J.Jpn. Soc. Artif. Organs 13 (2010), 10.
[41] Werner, Z., Barlak, M., Grądzka-Dahlke,M., Diduszko, R M., Szymczyk,W., Dąbrowski, J., Piekoszewski, J., Borkowska,K. "The effect of ion implantation on the wear of Co–Cr–Mo alloy", Vacuum 81(2007), 1191-1194
[42]. Klepper, C.C. Williams, J.M. TruhanJr.J.J., Qu, J. Riester, L., Hazelton, R.C., Moschella, J.J., Blau, P.J., J. P Anderson.,. Popoola, O.O., Keitz, M.D., "Tribo-mechanical properties of thin boron coatings deposited on polished cobalt alloy surf aces for orthopaedic applications", Thin Solid Films, 516 (2008) ,3070-3080.
[43] Sheeja, D. Tay, B.K., Lau, S.P., Nung, L. N "Tribological characterisation of diamond-like carbon coatings on–Cr–Mo alloy for orthopaedic applications", Surf.Coat.Technol.,146, (2001), 410-416
[44] Grądzka-Dahlke, M., Dąbrowski, J.R., Dąbrowski, B., "Modification of mechanical properties of sintered implant materials on the base of Co–Cr–Mo alloy", J.Mater.Process.Technol., 204 (2008), 199-205
[45] Alam, M.O. Haseeb, A. "Response of Ti–6Al–4V and Ti–24Al–11Nb alloys to dry sliding wear against hard ened steel", Tribol.Int.,35 (2002), 357-362.
[46] Li, B.Y., Rong, L.J., Li, Y.Y., "The influence of addition of TiH2 in elemental powder sintering porous Ni–Ti alloys", Mater.Sci.Eng.A, 281 (2000), 169-175

[47] Gawkrodger D.J., "Nickel sensitivity and the implantation of orthopaedic prostheses", Vol.28(5), pp.257-259, May1993.
[48] Hallab, N., et al., "Hypersensitivity to metallic biomaterials: a review of leukocyte migration inhibition assays", Biomaterials Vol21(13), pp.1301-14, Luly 2000.
[49] Park. J. ve Lakes, R.S., "Biomaterials-An Introduction" Third edition, Springer, Newyork, 2007.
[50] Lyndon, J. A., et al., "Metallic implant drug/device combinations for controlled drug release in orthopaedic applications", Vol.179, pp. 63-75, April 2014.
[51] Linden, C., et al., "Metal Toxicology", edited by R. A. Gayer, pp. 447-464 (Academic Press: New York, 1995).
[52] Parker, A.W., et al., "Titanium dermatitis after failure of a metal-backed patellas", Am. J. Knee Surg., Vol. (6), pp.129-131, 1993.

[53] Taddeo, E., Henriquez, V., Silva, C., Cairo, C., Production of new titanium alloy for orthopedic implants, Mater. Sci. Eng. C 24 (2004) 683–687.
[54] Singh, G., Singh, S., Prakash, S., Surface characterization of plasma sprayed pure and reinforced hydroxyapatite coating on Ti6Al4V alloy, Surf. Coat. Technol. 205 (2011) 4814–4820 (7/15).
[55] Sun, Y., Huang, Y., H. Fan, Wang, Y., Ning, Z., Liu, F., et al., In vitro and in vivo biocompatibility of an Ag-bearing Zr-based bulk metallic glass for potential medical use, J. Non-Cryst. Solids 419 (2015) 82–91 (7/1).

[56] Sanchez, A.H.M., Luthringer, B.J.C., Feyerabend, F., Willumeit, R., Mg and Mg alloys: how comparable are in vitro and in vivo corrosion rates? A review, Acta Biomater. 13 (2015) 16–31 (2).
[57] Wang, Y.B., Li, H.F., Cheng, Y., Zheng, Y.F, Ruan, L.Q., In vitro and in vivo studies on Tibased bulk metallic glass as potential dental implant material, Mater. Sci. Eng. C 33 (2013) 3489–3497 (8/1).
[58] Shamir, G.A., Validation of high-performance liquid chromatography methods for pharmaceutical analysis: understanding the differences and similarities between validation requirements of the US Food and Drug Administration, the US Pharmacopeia and the International Conference on Harmonization, J. Chromatogr. A 987 (2003) 57–66.
[59] Bryant, M., Farrar, R., Freeman, Brummitt, R.K., Neville, A., Fretting corrosion characteristics of polished collarless tapered stems in a simulated biological environment, Tribol. Int. 65 (2013) 105–112.
[72] P. Hou, C. Shi, L. Wu, X. Hou, Chitosan/hydroxyapatite/Fe3O4 magnetic composite for metal-complex dye AY220 removal: recyclable metal-promoted Fenton-like degradation, Microchem. J. 128 (2016) 218–225 (9).
[73] D. Li, N. Qin, L. Zhang, J. Lv, Q. Li, Y. Luo, Effects of different concentrations of metal ions on degradation of adenosine triphosphate in common carp (Cyprinus carpio) fillets stored at 4 °C: an in vivo study, Food Chem. 211 (2016) 812–818 (11/15).
[74] Singh, S., . Lien Lo, S. Catalytic performance of hierarchical metal oxides for per-oxidative degradation of pyridine in aqueous solution, Chem. Eng. J. 309 (2016) 753–765.
[75] Jirarungsatian, C., Prateepasen, A., Pitting and uniform corrosion source recognition using acoustic emission parameters, Corros. Sci. 52 (2010) 187–197.
[76] G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, A. Rajamanickam, Biomedical implants: corrosion and its prevention-a review, Recent Pat. Corros. Sci. 2 (2010) 40
[59] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – a review, Prog. Mater. Sci. 54 (2009) 397–425 (5)
[60] H. Breme, V. Biehl, N. Reger, E. Gawalt, Metallic biomaterials: introduction, Handbook of Biomaterial Propert ies, Springer 2016, pp. 151–158.
[61] D.A. Hollander, M. Von Walter, T. Wirtz, R. Sellei, B. Schmidt-Rohlfing, O. Paar, et al., Structural, mechanical and in vitro characterization of individually structured Ti– 6Al–4V produced by direct laser forming, Biomaterials 27 (2006) 955–963.
[62] W. Gao, Y. Zhang, D. Ramanujan, K. Ramani, Y. Chen, C.B. Williams, et al., The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering, Comput. Aided Des. 69 (2015) 65–89 (12).
[63] S. Bruschi, R. Bertolini, A. Bordin, F. Medea, A. Ghiotti, Influence of the machining parameters and cooling strategies on the wear behavior of wrought and additive manufactured Ti6Al4V for biomedical applications, Tribol. Int. 102 (2016) 133–142 (10)
[64] B. Kasemo, J. Lausmaa, Surface science aspects on inorganic biomaterials, CRC Crit. Rev. Clin. Neurobiol. 4 (1986) (United States).
[65] G. Singh, S. Singh, S. Prakash, Surface characterization of plasma sprayed pure and reinforced hydroxyapatite coating on Ti6Al4V alloy, Surf. Coat. Technol. 205 (2011) 4814–4820 (7/15).
[66] Y. Sun, Y. Huang, H. Fan, Y. Wang, Z. Ning, F. Liu, et al., In vitro and in vivo biocompatibility of an Ag-bearing Zr-based bulk metallic glass for potential medical use, J. Non-Cryst. Solids 419 (2015) 82–91 (7/1).
[67] A.H.M. Sanchez, B.J.C. Luthringer, F. Feyerabend, R. Willumeit, Mg and Mg alloys: how comparable are in vitro and in vivo corrosion rates? A review, Acta Biomater. 13 (2015) 16–31 (2).

[68]. Y.B. Wang, H.F. Li, Y. Cheng, Y.F. Zheng, L.Q. Ruan, In vitro and in vivo studies on Tibased bulk metallic glass as potential dental implant material, Mater. Sci. Eng. C 33 (2013) 3489–3497 (8/1).
[69] N. Espallargas, C. Torres, A.I. Muñoz, A metal ion release study of CoCrMo exposed to corrosion and tribocorrosion conditions in simulated body fluids, Wear 332-333 (2015) 669–678
[70] C. Delaunay, I. Petit, I. Learmonth, P. Oger, P. Vendittoli, Metal-on-metal bearings total hip arthroplasty: the cobalt and chromium ions release concern, Orthop. Traumatol. Surg. Res. 96 (2010) 894–904.
[71]. L.S. Morais, G.G. Serra, C.A. Muller, L.R. Andrade, E.F. Palermo, C.N. Elias, et al., Titanium alloy mini-implants for orthodontic anchorage: immediate loading and metal ion release, Acta Biomater. 3 (2007) 331–339.
[72] Matusiewicz, H., Potential release of in vivo trace metals from metallic medical implants in the human body: from ions to nanoparticles – a systematic analytical review, Acta Biomater. 10 (2014) 2379–2403 (6).
[73] Unsal, T., Ilhan-Sungur, E., Arkan, S., N. Cansever, Effects of Ag and Cu ions on the microbial corrosion of 316L stainless steel in the presence of Desulfovibrio sp, Bioelectrochemistry 110 (2016) 91–99.
[74] H.D. Hussain, S.D. Ajith, P. Goel, Nickel release from stainless steel and nickel titanium archwires – an in vitro study, J. Oral Biol. Craniofac. Res. 6 (2016) 213–218 (9)
[75] S. Wang, F. Wang, Z. Liao, Q. Wang, Y. Liu, W. Liu, Study on torsional fretting wear behavior of a ball-on-socket contact configuration simulating an artificial cervical disk, Mater. Sci. Eng. C 55 (2015) 22–33 (10/1).
[76] B. Sivakumar, R. Singh, L.C. Pathak, Corrosion behavior of titanium boride composite coating fabricated on commercially pure titanium in Ringer's solution for bioimplant applications, Mater. Sci. Eng. C 48 (2015) 243–255 (3/1).
[77] S. Kumar, T.S.N.S. Narayanan, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri, Surface modification of CP-Ti to improve the fretting-corrosion resistance: thermal oxidation vs. anodizing, Mater. Sci. Eng. C 30 (2010) 921–927 (7/20).
[78] J.A. Williams, Wear and wear particles—some fundamentals, Tribol. Int. 38 (2005) 863–870.
[79] Y. Chen, Y. Li, S. Kurosu, K. Yamanaka, N. Tang, A. Chiba, Effects of microstructures on the sliding behavior of hot-pressed CoCrMo alloys, Wear 319 (2014) 200–210.
[80] M. Bryant, R. Farrar, R. Freeman, K. Brummitt, A. Neville, Fretting corrosion characteristics of polished collarless tapered stems in a simulated biological environment, Tribol. Int. 65 (2013) 105–112.
[81] P. Hou, C. Shi, L. Wu, X. Hou, Chitosan/hydroxyapatite/Fe3O4 magnetic composite for metal-complex dye AY220 removal: recyclable metal-promoted Fenton-like degradation, Microchem. J. 128 (2016) 218–225 (9).
182] D. Li, N. Qin, L. Zhang, J. Lv, Q. Li, Y. Luo, Effects of different concentrations of metal ions on degradation of adenosine triphosphate in common carp (Cyprinus carpio) fillets stored at 4 °C: an in vivo study, Food Chem. 211 (2016) 812–818 (11/15).
[83] S. Singh, S. Lien Lo, Catalytic performance of hierarchical metal oxides for per-oxidative degradation of pyridine in aqueous solution, Chem. Eng. J. 309 (2016) 753–765.
[84]. Wang, J. Xu, W. Shen, W. Liu, An investigation of the friction and wear properties of nanometer Si3N4 filled PEEK, Wear 196 (1996) 82–86.
[85] Q. Wang, J. Xu, W. Shen, Q. Xue, The effect of nanometer SiC filler on the tribological behavior of PEEK. Wear, 209 (1997) 316–321.
[86] K. Friedrich, Z. Zhang, A. K. Schlarb, Effects of various fillers on the sliding wear of polymer composites. Compos. Sci. Tech., 65(15–16), (2005), 2329–2343.

[87] Q.J.Xue, Q.H. Wang, Wear mechanisms of polyetheretherketone composites filled with various kinds of SiC, Wear, 213, (1–2), (1997), 54-58.
[88] Y. J. Zhong, et al, "Poly (ether ether ketone) composites reinforced by short carbon fibers and zirconium dioxide nanoparticles: Mechanical properties and sliding wear behavior with water lubrication", J.Appl.Polym.Sci.,119 (2011), 1711-1720.
[89] Song H.J., et al., Preparation and tribological properties of graphene/poly (ether ether ketone) nanocomposites, J Mater Sci 47, (2012), 6436–6443.
[90] S.F. E, et al., The recent progress of tribological biomaterials, Biosurface and Biotribology 1, (2015), 81–97.
[91] M. Chellappa, U. Vijayalakshmi, Electrophoretic deposition of silica and its composite coatings on Ti-6Al-4V, and its in vitro corrosion behaviour for biomedical applications, Mat. Sci. and Eng. C, 71(2), (2017), 879-8 90.
[92] S. Höhn., et al., Albumin coatings by alternating current electrophoretic deposition for improving corrosion resistance and bioactivity of titanium implants, Mat. Sci. and Eng. C, 73, (2017), 798–807.
[93] S.R. Ge, S.B. Wang, X.L. Huang, Increasing the wear resistance of UHMWPE acetabular cups by adding natural biocompatible particles, Wear 267 (2009) 770–776.
[94] L.Xiong, et al., Friction, wear, and tensile properties of vacuum hot pressing crosslinked UHMWPE/nano-HAP composites J. Biomed. Mater. Res. Part. B—Appl. Biomater. 98B (2011) 127.
[95] H. Bodugoz-Senturk, et al., Poly (vinyl alcohol)–acrylamide hydrogels as load-bearing cartilage substitute, Biomaterials 30, (2009), 589-596
[96] H. Bodugoz-Senturk, et al., The effect of polyethylene glycol on the stability of pores in polyvinyl alcohol hydrogels during annealing, Biomaterials 29, (2008), 141-149.
[97] Venkat K. Vendra, Lin Wu, and Sitaraman Krishnan, Polymer Thin Films for Biomedical Applications, in Nanomaterials for the Life Sciences Vol.5: Nanostructured Thin Films and Surfaces. Edited by Challa S. S. R. Kumar, ISBN: 978-3-527-32155-1.
[98] Anderson, J. M., Biological responses to materials, Annual Review of Materials Research, 31, (2001), 81-110.
[99] Izman, S., and et. al., Surface modification techniques for biomedical grade of titanium alloys: Oxidation, carburization and ion implantation processes, in book "Titanium Alloys-Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications" edited by A.K.M. Nurul Amin, ISBN 978-953-51-0354-7, Intech., 16th March (2012), DOI: 10.5772/36318.
[100] Dhert, W. J. et al., Integration of press-fit implants in cortical bone: a study on interface kinetics. Journal of Biomedical Materials Research, 41, (1998), 574-583.

Exploring Usage of Alternative Inhibitors: The Case of Expired Pharmaceutical on Mild Steel

Goncagül AKSARAY[*1], Mehmet Erman MERT[2], Başak DOĞRU MERT[3], Gülfeza KARDAŞ[4], Birgül YAZICI[5]

[1,4,5] Çukurova University, Science and Letters Faculty, Chemistry Department, 01330 Balcalı, Adana/Turkey
[2]Adana Alparslan Türkeş Science and Technology University, Advanced Technology Research and Application Center, 01250, Adana/Turkey
[3]Adana Alparslan Türkeş Science and Technology University, Energy Systems Engineering Department, 01250, Adana, Turkey
[*]Corresponding author's e-mail address: goncagulaksaray@gmail.com

Abstract

The use of expired pharmaceuticals as corrosion inhibitors has the potential to provide benefits in terms of sustainability, cost-effectiveness, and the development of new inhibitors, but safety, regulatory considerations, and a thorough evaluation of their effectiveness are required [1]. The investigation into the adsorption mechanism and inhibition efficiency of an expired majezic drug (EMD) on mild steel (MS) corrosion in an acidic solution was conducted through a comprehensive approach combining quantum chemical calculations and electrochemical measurements. To delve into the molecular aspects, complete geometry optimizations of the molecules were carried out utilizing Density Functional Theory (DFT) with the B3LYP. The 6-311++G (d, p) basis set of atomic orbitals was employed during these optimizations. The electronic properties, including the energy of the highest occupied molecular orbital (E_{HOMO}), energy of the lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}), energy gap (ΔE) between LUMO and HOMO, dipole moment, and charges on the backbone atoms, were rigorously determined in the water phase. The NBO charges of atoms in the backbone of the molecule were determined. Based on the theoretical insights gleaned from this data, specific molecules were identified as suitable inhibitors for mild steel corrosion in 0.1 M HCl. Subsequently, an experimental study was conducted employing electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic measurements at various concentrations. The surface morphology was monitored after a 168 h immersion period with SEM analysis. This dual-method approach aimed to provide a comprehensive understanding of the inhibition process and corrosion behaviour of mild steel in the presence of the identified molecules. The results obtained from both theoretical calculations and experimental investigations contribute to a more profound comprehension of the corrosion inhibition potential of the expired drug on mild steel in acidic environments. During a 1 hour immersion period at a 5 mM concentration, the inhibition efficiency was almost 93%. This notable effect was attributed to the presence of flurbiprofen and thiocolchicoside within the drug. The adsorption of the molecule obeyed the Langmuir isotherm, the K was $3.3x10^3$ and ΔG^o_{ads} was 30.02 kJ mol^{-1}.

Keywords: DFT, EIS, expired drug, inhibitor.

1. Introduction

Investigating the corrosion phenomenon is of paramount importance for scientists due to its wide-ranging implications across multiple domains. Fundamentally, knowledge of corrosion helps create materials that are more resistant to deterioration and long-lasting, which is important for sectors of the economy where structural integrity is critical [1, 2]. Understanding corrosion mechanisms is essential to maintaining the integrity of vital infrastructure, such as bridges and pipelines, as it enables scientists to develop materials and preventive measures that can survive environmental conditions [3, 4]. Additionally, because corrosion affects the environment by releasing toxic compounds, studying corrosion aids in the assessment and mitigation of the effects corrosion has on ecosystems and human health [5, 6]. Economically, corrosion-related damages and maintenance can be fairly costly. For this

reason, research into corrosion helps develop preventative strategies that are affordable, which in turn saves resources and lowers financial losses [7, 8]. Corrosion compromise the safety of many systems, especially those involved in transportation and energy production. To reduce risks, it is helpful to recognize potential hazards and devise solutions to address them. Beyond its applications, corrosion research stimulates creativity and leads to the development of novel materials, coatings, and preventative techniques that have the potential to completely transform a number of sectors [9-11]. Furthermore, corrosion-induced inefficiencies impair energy efficiency, hence corrosion studies is essential to the development of sustainable technology [12]. Lastly, corrosion directly affects human health in applications like pharmaceutical manufacture and medical implants, highlighting the urgent need for in-depth research in these fields [13-15]. Fundamentally, corrosion research is essential to solving actual issues, developing technology, and guaranteeing the sustainability, quality, and safety of many applications and systems [16]. In conducting these investigations, the zero-waste approach can be integrated by repurposing expired medications as corrosion inhibitors. Expired drugs, such as "Majezic duo," containing flurbiprofen and thiocolchicoside, can be utilized in corrosion tests on metal surfaces. The active ingredients in these medications may exhibit corrosion inhibiting properties, contributing to environmental sustainability by repurposing pharmaceutical waste for a practical application [17]. This approach aligns with the principles of circular economy and responsible waste management while exploring innovative solutions in corrosion prevention research.

In this study, we explored the adsorption mechanism and inhibitory effectiveness of an expired Majezic drug (EMD) on mild steel (MS) corrosion in an acidic environment. This investigation utilized a comprehensive approach involving quantum chemical calculations and electrochemical measurements. Molecular geometry optimizations were performed using Density Functional Theory (DFT) with the B3LYP and 6-311++G (d, p) basis set. Electronic properties such as EHOMO, ELUMO, ΔE, dipole moment, and atom charges were determined in the water phase. The NBO charges of backbone atoms were also assessed. Theoretical insights identified specific molecules as effective inhibitors for mild steel corrosion in 0.1 M HCl. Experimental studies included electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic measurements at various concentrations. Surface morphology changes were analyzed via SEM after a 168-hour immersion period.

2. Material and Method

Electrochemical measurements were conducted utilizing a CHI 660b electrochemical analyzer, employing a three-electrode setup. The counter electrode consisted of a platinum sheet (2 cm2), and the reference electrode was Ag/AgCl (3 M KCl). Working electrodes were fabricated from MS alloy, offering a surface area of about 0.5 cm2. The MS alloy's chemical composition in weight percent included 0.09645% C, 0.22423% Si, 0.41797% Mn, 0.02095% P, 0.04229% S, 0.02533% Cu, 0.03594% Ni, 0.01396% Cr, 0.00271% Mo, 0.00591% V, 0.00216% Sn, with Fe comprising the remaining balance. Before each experiment, the MS electrodes were mechanically cleaned by using sandpaper up to 1200 grit. The drug "Majezic duo" contains flurbiprofen (100 mg per tablet) and thiocolchicoside (8 mg per tablet). For corrosion tests, MS electrodes were immersed in 100 mL 0.5 M HCl solutions with varying amounts of active ingredients (expired Majezic drug - EMDI: 25 mg flurbiprofen + 2 mg thiocolchicoside; EMDII: 50 mg flurbiprofen + 4 mg thiocolchicoside; EMDIII: 75 mg flurbiprofen + 6 mg thiocolchicoside; EMDIV: 100 mg flurbiprofen + 8 mg thiocolchicoside).

EIS measurements were conducted without stirring the electrolyte, applying a 5 mV amplitude in the frequency range of 10^5 - $6x10^{-2}$ Hz. Current potential curves were obtained using a scanning speed of 1 mV s^{-1}. The experiments were done at a temperature of 293 K. The ZView program was utilized to fit each EIS measurement. Density functional theory (DFT) calculations were performed using Gaussian 03W with a 6-311++G (d,p) basis set.

3. Findings and Discussion

The electrochemical impedance spectra (EIS) of mild steel (MS) were acquired in a 0.5 M HCl solution with varying concentrations of an EMD. Figures 1 and 2 illustrated these spectra, respectively. In Figure 1, the Nyquist plots display semi-elliptical curves that originate in the high frequency region, extend through the mid-frequency region, and conclude in the low-frequency region. It typically represents the charge transfer resistance at the interface between the metal surface and the electrolyte solution. This phenomenon is often associated with the corrosion process, where the diameter of the semi-circle correlates with the rate of charge transfer and, consequently, the extent of corrosion [18]. The decrease in the semi-circle diameter with increasing immersion period suggests a reduction in the charge transfer resistance, implying an accelerated corrosion rate of the MS [19]. This phenomenon underscores the susceptibility of mild steel to corrosion in the aggressive acidic environment, exacerbated by the presence of chloride ions [20]. The equivalent circuits of EIS results were given inset the Figures 1 and 2 (a). The fitted curve parameters were presented in Tables 1 and 2.

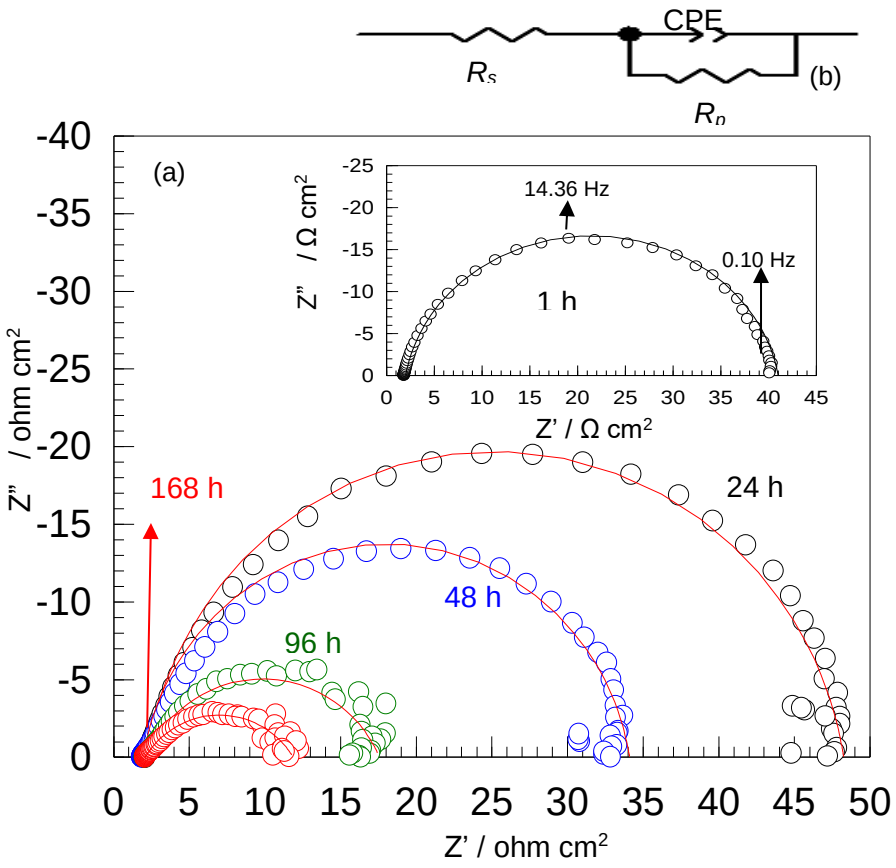


Figure 1. Nyquist plots of MS in 0.5 M HCl for various exposure times (a), equivalent circuit (b)

As seen in Figure 1 and Table 1, the polarization resistance (R_p) values of MS were 39; 46.1 and 9.8 ohm cm^{-2} for 1; 24 and 168 hours immersion period, respectively. The constant phase element (CPE) values were $0.69x10^{-3}$; $1.08\ x10^{-3}$ and $9.97x10^{-3}$ s^n ohm $^{-1}$ cm^{-2} respectively.

Table 1. Electrochemical parameters for MS in 0.5 M HCl solution

Time (h)	R_p (ohm cm^2)	CPE (10^{-3} s^n ohm $^{-1}cm^{-2}$)
1	39.0	0.69
24	46.1	1.08
48	32.2	2.93
96	15.5	7.94
168	9.8	9.97

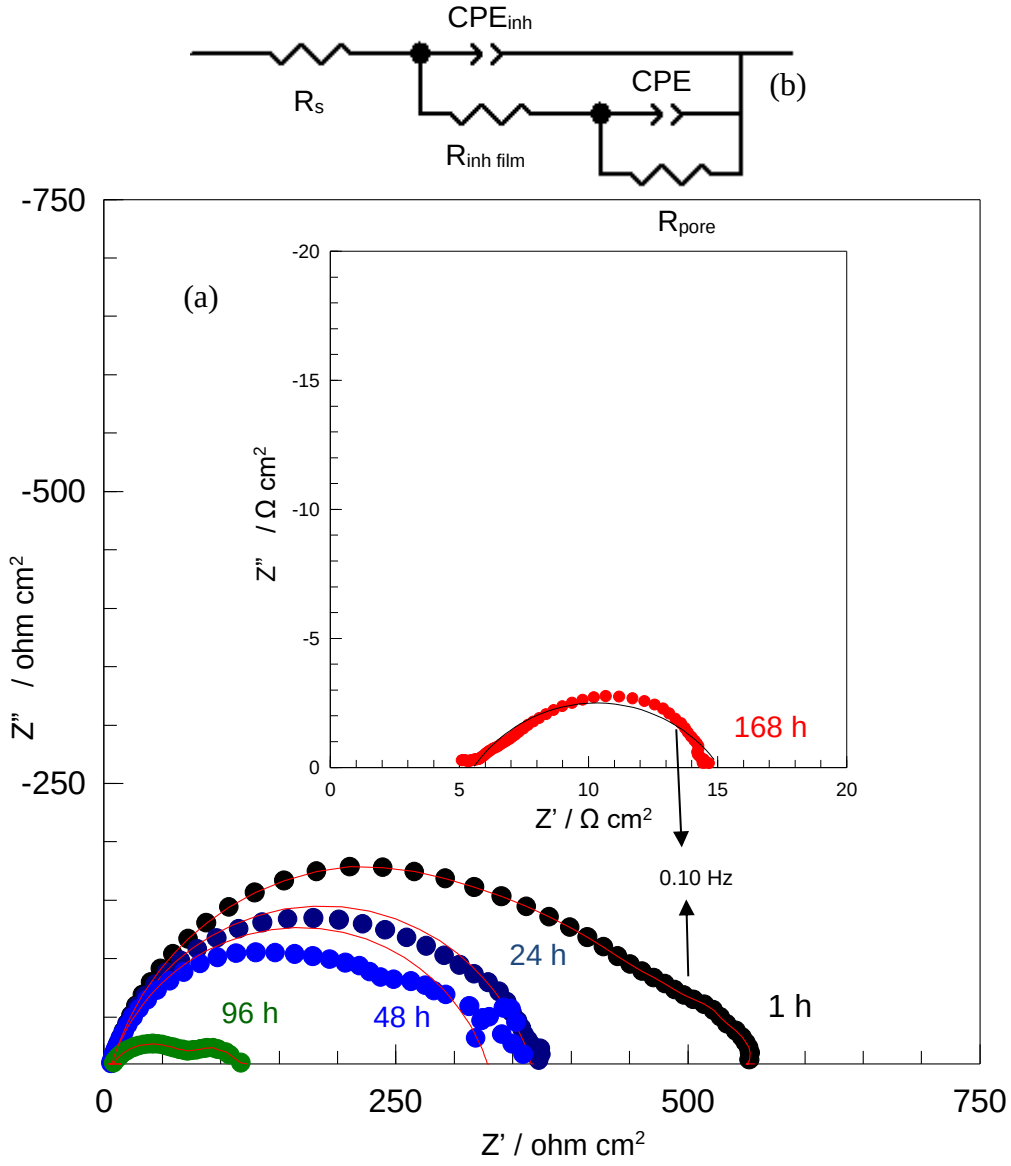


Figure 2. Nyquist plots of MS in EMDIV for various exposure times (a), equivalent circuit (b)

In Figure 2, the corrosion resistance of MS increased considerably in the presence of EMD. The polarization resistance values of MS were 557; 385.2 and 11.6 ohm cm^{-2} for 1; 24 and 168 hours immersion periods, respectively. The constant phase element values were $1.04x10^{-5}$; $8.5\ x10^{-5}$ and $16.8\ x10^{-3}\ s^n$ ohm $^{-1}$ cm^{-2} respectively. Despite the fact that resistance values decreased with increasing immersion time, the presence of EMD provided improved corrosion prevention for almost hundred hours but unfortunately over a hundred hours, it decreased not protection (NP) value.

Table 2. Electrochemical parameters for MS in EMDIV solution

Time (h)	R_p (ohm cm^2)		CPE ($10^{-5}\ s^n$ ohm $^{-1}cm^{-2}$)		%η
	R_{inh}	R_{pore}			
1	497.2	59.8	1.04	0.02	93
24	352.1	33.1	8.5	1.51	88
48	235.4	32.3	87.1	1.62	88
96	51.2	45.1	194.6	87.7	84
168	11.6		1680		NP

The quasi-substitution mechanism described in Equation (1) governs the competitive adsorption process at the interface between the inhibitor molecules and water or chloride ions, occurring at the electrode/electrolyte interface [21]. This mechanism plays a pivotal role in regulating corrosion processes. It involves the replacement of water or chloride ions by inhibitor molecules on the metal surface, thereby influencing the adsorption dynamics and subsequently altering the corrosion behavior [22]. In essence, the competitive adsorption process mediated by the quasi-substitution mechanism dictates the effectiveness of inhibitors in mitigating corrosion, shedding light on the intricate interplay between inhibitor molecules and corrosive species at the metal-electrolyte interface [22].

$$Inh_{sol} + n(H_2O \text{ or } Cl^-)_{ads} \leftrightarrow Inh_{ads} + n(H_2O \text{ or } Cl^-)_{sol} \quad (1)$$

In this context, Inh_{sol} represents the inhibitor molecules present within the aqueous solution, while Inh_{ads} denotes the inhibitor molecules that have been adsorbed onto the surface of the mild steel. This distinction highlights the dynamic equilibrium established between the inhibitor molecules in the solution phase and those that have adsorbed to the mild steel surface. It elucidates the pivotal role of adsorption in the corrosion inhibition process, as the presence and behaviour of inhibitor molecules at the metal-electrolyte interface significantly influence the corrosion rate and protection effectiveness of the inhibitor [22]. The adsorption phenomenon is intricately associated with the formation of a barrier-shielding layer on the electrode surface, denoted by θ. Various adsorption isotherm models, including Temkin, Frumkin, Flory-Huggins, and Langmuir, were employed to analyse the measurements. These models aim to establish a relationship, as described in Equation (2), between the inhibitor concentration (C_{inh}) and the extent of surface coverage (θ). Among these models, the Langmuir adsorption isotherm stands out as the most suitable, as evidenced by its superior

performance in fitting the experimental data, as depicted in Figure 3. This preference was justified by the high correlation coefficient (R^2 =0.9996).

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (2)$$

where C_{inh} was the concentration of inhibitor, Θ was the degree of surface coverage values for various concentrations of the inhibitors in acidic solution [23]. The K_{ads} was the adsorption equilibrium constant, which was $3.3x10^3$ M^{-1}, and for EMD that signed the adherent adsorption ability of inhibitor molecules on the MS surface. The standard free energy of adsorption ΔG^o_{ads} value was calculated according to the following equation [23];

$$\Delta G^o_{ads} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (3)$$

where R was universal gas constant and T was the absolute temperature, the calculated value was -30.02 kJ mol^{-1} for EMD. The fact that the value of ΔG^oads for EMD was less than 40 kJ mol^{-1} indicated physical adsorption in addition to electrostatic interactions [24].

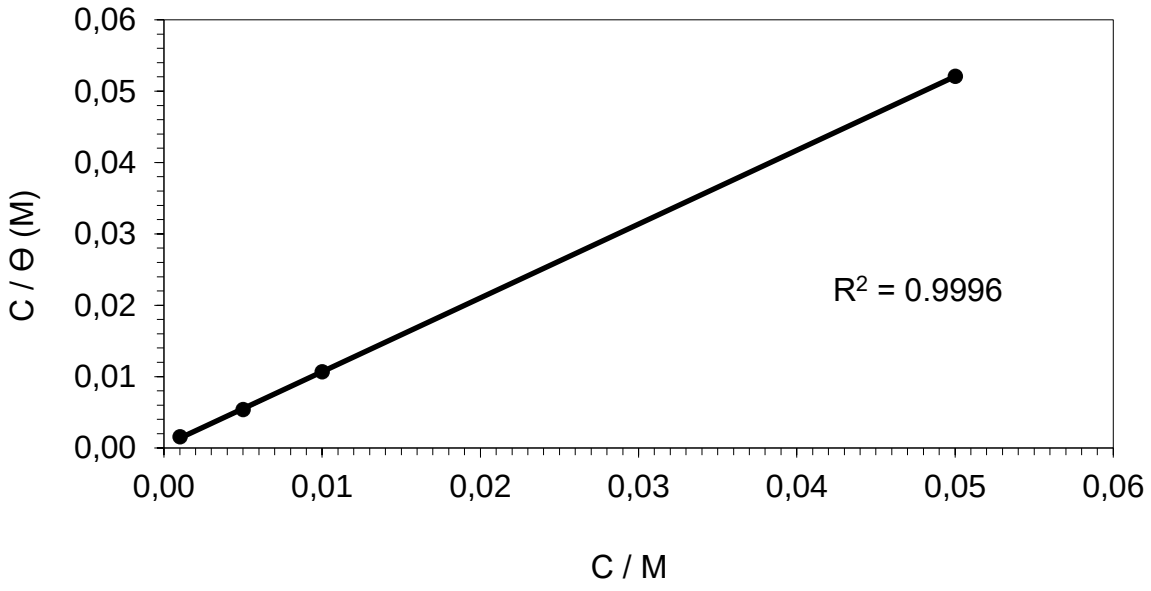


Figure 3. Langmuir adsorption plot for the MS in the presence of various EMD solutions

Further, the potentiodynamic polarization measurements were achieved in the absence and presence of EMD and obtained results were presented in Figure 4. As shown in Figure 4, it was found that the values of the cathodic and anodic current densities decreased. Furthermore, the values of the corrosion potential kept comparatively constant, suggesting that it had a similar effect on anodic and cathodic reactions. As a result, it appears from the behavior seen that EMD can be classified as a mixed-type inhibitor [25].

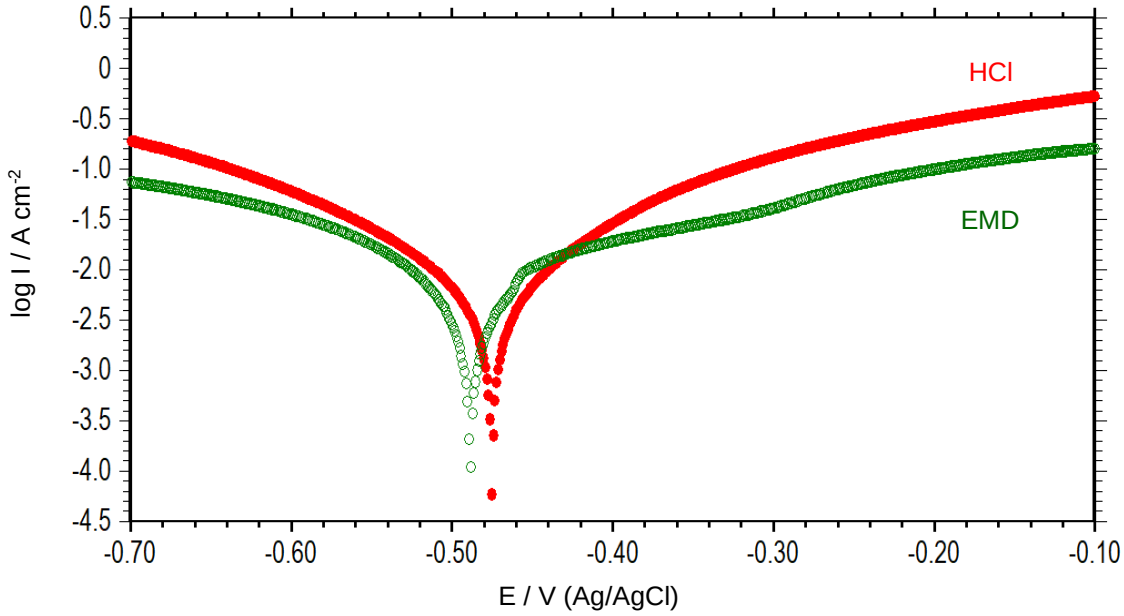


Figure 4. The potentiodynamic polarization curves for the MS electrode in 0.5 M HCl and EMDIV for 168 h exposure time

The surface images acquired by SEM examination following a 168-hour exposure time were given in Figure 5. Corrosion-related defects and pits can be seen on both electrode surfaces. Nevertheless, In Fgiure 5 a, these defects were far more prevalent and the surface was heterogeneous with deep pits in the solution without EMD. The narrow-diameter pores observed in Figure 5b were reported in the literature to originate from Cl^- ions present in the corrosive environment [26-28].

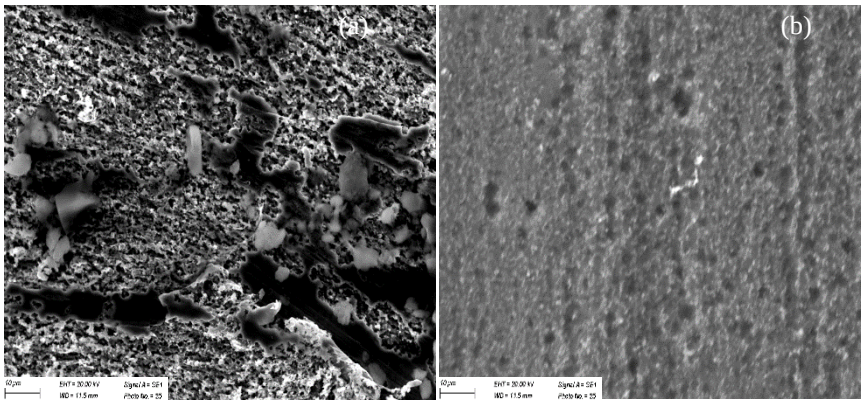


Figure 5. The SEM images of MS electrode obtained in 0.5 M HCl solution (a) and EMDIV for 168 h exposure time

Considering that this material (EMD) is a waste product and involves challenging and costly processes for disposal, it has been deemed feasible to utilize MS for the preservation and corrosion prevention in acidic environments, even with prolonged exposure durations. The effectiveness of corrosion protection can be correlated with the molecular structure, and quantum chemical theoretical calculations were utilized for more in-depth investigations.

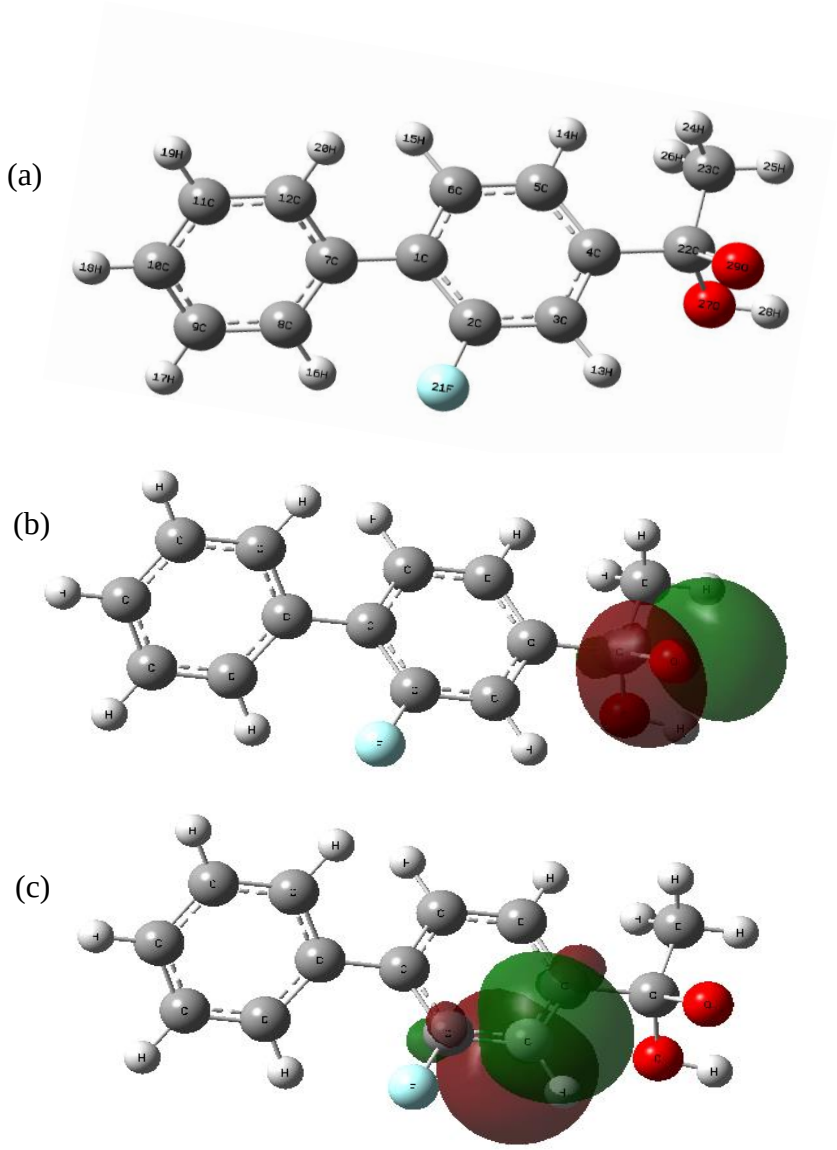
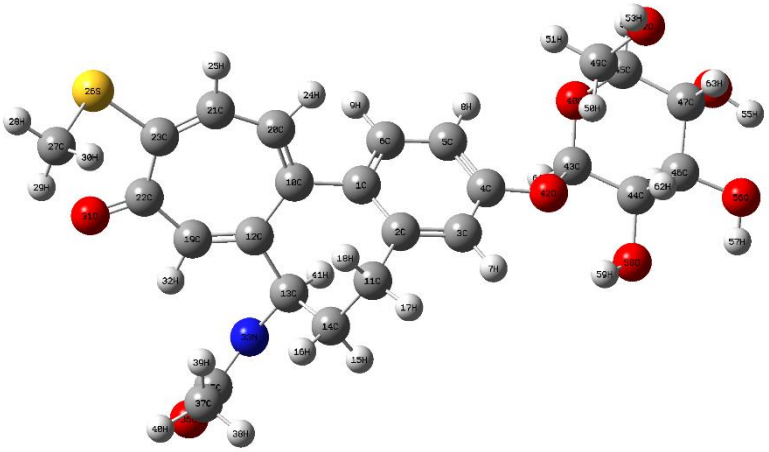


Figure 6. The 1st main ingredient of EMD (flurbiprofen), the molecular structure (a), LUMO (b) and (HOMO) orbitals

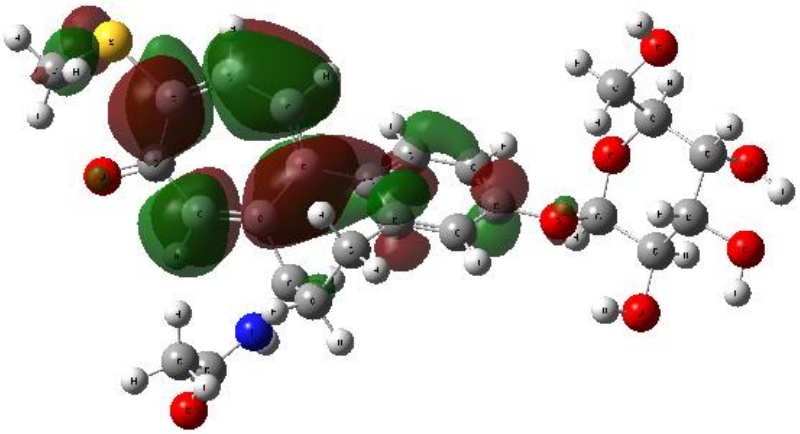
EMD consists of two main components: flurbiprofen and thiocolchicoside. Flurbiprofen is a nonsteroidal anti-inflammatory drug belonging to the propionic acid class, commonly used for its analgesic and anti-inflammatory properties (Figure 6a). It functions by inhibiting the synthesis of prostaglandins, thereby reducing pain and inflammation. On the other hand, thiocolchicoside is a muscle relaxant derived from colchicine, a naturally occurring compound found in plants of the "Colchicum" genus (Figure 7a). It acts primarily on the central nervous system, exerting muscle-relaxing effects by enhancing the inhibitory neurotransmitter gamma-aminobutyric acid transmission. Both flurbiprofen and thiocolchicoside have been extensively studied for their pharmacological activities and potential therapeutic applications. But the quantum chemical characteristics have not been investigated yet. The features of molecules and atoms that are explained by the concepts of quantum mechanics are known as quantum chemical properties. These characteristics include energy levels, electronic structures, molecular geometries, and more. Comprehending these attributes is essential as they offer valuable perspectives on molecular behavior, including stability, reactivity, and interactions with other molecules [29]. Researchers can precisely anticipate the properties of

molecules, create new compounds with desired features, optimize chemical reactions, and investigate intricate phenomena at the atomic level by using quantum chemical calculations [30]. In the end, this information makes it possible to create novel medications, materials, catalysts, and technologies that work better and more efficiently [31]. In this investigation, the geometric arrangements characterizing the LUMO and HOMO pertaining to flurbiprofen and thiocolchicoside were delineated as depicted in Figures 6 and 7 and respectively.

(a)



(b)



(c)

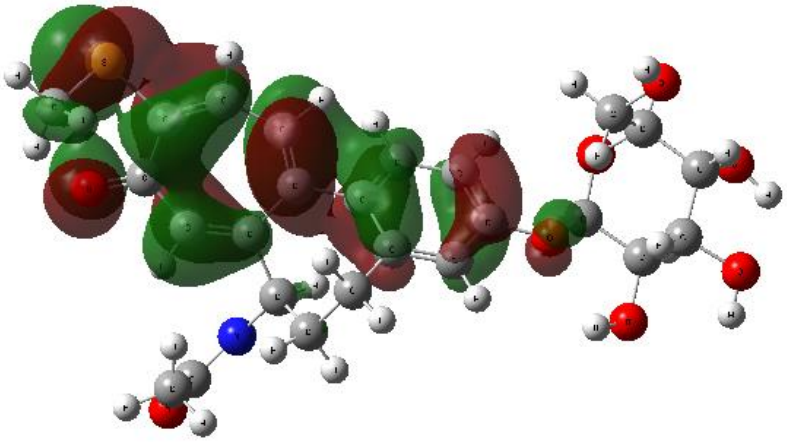


Figure 7. The 2nd main ingredient of EMD (thiocolchicoside), the molecular structure (a), LUMO (b) and (HOMO) orbitals

In the field of corrosion research, the energy differential between the HOMO and LUMO assumes paramount importance in elucidating the propensity of molecules to interface with metal surfaces, thereby influencing corrosion mechanisms [16]. Molecules characterized by diminished energy differentials are predisposed to engaging in electron transfer reactions with metal ions or surfaces, thereby potentially diminishing corrosion processes [32, 33]. The molecules featuring wider energy gap are less inclined to partake in such interactions, thereby manifesting lower resistance against corrosion [34]. Furthermore, the maximal HOMO energy value signifies the energy level of the most occupied orbital, which directly correlates with the molecule's propensity for electron donation. Conversely, the minimal LUMO energy value denotes the energy level of the least occupied orbital, thereby reflecting the molecule's proclivity for electron acceptance.

Table 3. The quantum chemical parameters for flurbiprofen and thiocolchicoside

Molecule	E_{HOMO}/ eV	E_{LUMO}/ eV	ΔE/ eV	Electronegativity eV	Hardness eV	Softness eV^{-1}	Dipole moment/ D
Flurbiprofen	-6.960	-3.557	3.403	5.259	1.701	0.588	3.9793
Thiocolchicoside	-8.584	1.133	9.718	3.725	4.859	0.206	7.337

As seen from Table 3, thiocolchicoside exhibited a significantly larger energy gap compared to flurbiprofen, indicating that it requires more energy to promote electron transitions. Thiocolchicoside exhibited greater hardness compared to flurbiprofen, with flurbiprofen being relatively softer. According to the Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) theory [35], the reactivity and corrosion inhibition potential of molecules can be predicted based on their relative hardness or softness. In the realm of corrosion inhibition, hard acids and bases tend to favor interactions with other hard species, forming strong bonds with metal surfaces. In contrast, soft acids and bases have a preference for interacting with other soft species, potentially forming weaker but more reversible bonds. Therefore, thiocolchicoside, being harder, may have a propensity to interact more strongly with metal surfaces, potentially forming stable complexes and providing efficient corrosion protection, while flurbiprofen, being relatively softer, might engage in more reversible interactions, modifying the electronic properties of the metal surface without inducing significant structural changes. In acidic media, thiocolchicoside's significantly higher dipole moment compared to flurbiprofen suggests potential advantages in corrosion protection for metals. A higher dipole moment indicates greater charge separation within the molecule, implying stronger polarity and enhanced interactions with charged species or surfaces. This characteristic could lead to several benefits for corrosion inhibition. Firstly, thiocolchicoside's higher dipole moment may facilitate increased adsorption onto metal surfaces, forming a protective layer that impedes the access of corrosive agents. Additionally, its strong polarity could contribute to the formation of a dense and stable protective film on the metal surface, acting as a barrier against further corrosion. Overall, while both thiocolchicoside and flurbiprofen may offer some degree of corrosion protection, thiocolchicoside's higher dipole moment suggests it may provide more effective inhibition by forming stronger interactions with metal surfaces and offering enhanced barrier properties against corrosive agents in acidic environments. The adsorption centre of these two molecules can be identified via NBO charge analysis, which was given in Tables 4 and 5.

Predicting the effects of molecules as corrosion inhibitors in the context of corrosion events requires an understanding of the adsorption centers of molecules on metal surfaces. Researchers can find areas with greater electron densities, which are probably going to interact more strongly with metal surfaces, by using NBO charge analysis, which offers useful insights into the distribution of electron density within molecules. It can was gained a better understanding of how corrosion inhibitors, such flurbiprofen and thiocolchicoside, bond to metal surfaces and prevent corrosion processes by locating these adsorption centers. By using this knowledge, corrosion inhibitors can be designed and optimized more effectively, which will result in the creation of more effective methods for shielding metals from corrosion in a variety of scenarios. Therefore, utilizing NBO charge analysis to identify the adsorption centers of molecules plays a crucial role in advancing our understanding of corrosion phenomena and in the development of effective corrosion inhibition strategies.

Table 4. The NBO charges of flurbiprofen's atoms

Atom	No	NBO Charge
C	1	-0.09523
C	2	0.42123
C	3	-0.25922
C	4	-0.06093
C	5	-0.22313
C	6	-0.19994
C	7	-0.06142
C	8	-0.21860
C	9	-0.23966
C	10	-0.23895
C	11	-0.23915
C	12	-0.22555
H	13	0.27290
H	14	0.26067
H	15	0.26192
H	16	0.25402
H	17	0.25076
H	18	0.25020
H	19	0.25101
H	20	0.25040
F	21	-0.34299
C	22	0.47632
C	23	-0.67739
H	24	0.24438
H	25	0.25207
H	26	0.25077
O	27	-0.79212
H	28	0.51635
O	29	-0.33862

In acidic environments, the corrosion process involves the dissolution of metal ions, resulting in a positive charge on the metal surface. Specific adsorption of chloride ions then occurs on these positively charged metal surfaces. However, in a competitive scenario, positively charged inhibitor molecules are also adsorbed onto the metal surface, simultaneously with the chloride ions. Meanwhile, the negatively charged atoms of flurbiprofen also attack the positively charged metal surface. Consequently, the metal surface becomes enveloped akin to a blanket, as both the chloride ions and the negatively charged inhibitor molecules compete for adsorption sites. This phenomenon reduces the interaction between the electrode and the electrolyte, effectively slowing down the corrosion process. The negative charges observed on certain atoms of flurbiprofen, particularly oxygen (O) and fluorine (F), suggest regions of electron density. In acidic environments, where metal ions develop positive charges, these negatively charged regions are attracted to the positively charged metal surface. Specifically, the negative NBO charges on oxygen atoms (O27, O29) and fluorine atom (F21) indicate electron-rich regions capable of interacting with positively charged metal ions on the surface. Simultaneously, Cl- ions present on the metal surface can act as bridging agents, forming a bridge between the positively charged atoms of flurbiprofen. This bridging effect facilitates the adsorption of flurbiprofen onto the metal surface in a manner that enhances its corrosion inhibition properties. Therefore, in the presence of Cl^- ions, the positively charged atoms of flurbiprofen play a crucial role in adsorbing onto the metal surface, contributing to the formation of a protective layer that mitigates corrosion processes in acidic environments.

Table 5. The NBO charges of thiocolchicoside's atoms

Atom	No	NBO Charge
C	1	-0.64719
C	2	-0.1256
C	3	1.22756
C	4	2.07388
C	5	1.56971
C	6	0.20816
H	7	1.64817
H	8	2.23009
H	9	-0.1888
C	10	-2.11493
C	11	-1.08642
C	12	-3.05862
C	13	-2.41527
C	14	-1.92543
H	15	-1.32668
H	16	-2.76397
H	17	-0.55064
H	18	-1.74669
C	19	-4.36806
C	20	-2.44368
C	21	-3.72617
C	22	-5.33412
C	23	-4.9477

H	24	-1.62698
H	25	-3.66556
S	26	-6.29205
C	27	-7.53541
H	28	-8.34719
H	29	-7.85959
H	30	-7.06631
O	31	-6.49878
H	32	-4.88172
N	33	-3.20971
H	34	-2.95355
C	35	-4.21758
O	36	-4.62247
C	37	-4.81436
H	38	-4.24101
H	39	-4.86181
H	40	-5.80944
H	41	-1.53128
O	42	3.41746
C	43	4.28734
C	44	5.53087
C	45	5.46902
C	46	6.25635
C	47	6.663
O	48	4.56815
C	49	4.6658
H	50	4.26485
H	51	3.8418
O	52	5.59698
H	53	5.17174
O	54	7.55955
H	55	8.25452
O	56	7.48395
H	57	7.29898
O	58	5.20597
H	59	4.43061
H	60	6.19136
H	61	3.79681
H	62	5.62875
H	63	7.12734
H	64	5.84342

The atoms of thiocolchicoside exhibit varying degrees of NBO charges, indicating regions of electron density within the molecule. Notably, sulfur (S26) exhibits a substantial negative charge, suggesting an electron-rich region that may interact favorably with positively charged metal ions on the surface.

Additionally, oxygen atoms (O) with negative NBO charges (e.g., O31, O36, O42, O48, O52, O54, O56, O58) also present electron-rich regions that can potentially interact with positively charged metal ions. Adjacent hydrogen atoms (H) to these negatively charged atoms, such as H7, H8, H24, H25, H32, H38, H39, H40, H53, H55, H57, H59, H60, H61, H62, H63, and H64, may contribute to the adsorption process by facilitating hydrogen bonding interactions and further enhancing the adsorption of thiocolchicoside onto the metal surface. The negatively charged atoms of thiocolchicoside, particularly sulfur and oxygen atoms, along with adjacent hydrogen atoms, may likely to play a significant role in facilitating its adsorption onto the metal surface, potentially contributing to its corrosion inhibition properties.

4. Conclusion

The corrosion resistance of MS significantly improved in the presence of expired mazejic drug (EMD), containing flurbiprofen and thiocolchicoside as evidenced by the considerable increase in polarization resistance values and the decrease in constant phase element values over varying immersion periods. In the absence of the EMD, polarization resistance was notably lower, as 39, 46.1, and 9.8 ohm cm^{-2} for immersion periods of 1, 24, and 168 hours, respectively. It recorded as 557, 385.2, and 11.6 ohm cm^{-2} for immersion periods in presence of EMD for 1, 24, and 168 hours, respectively. Correspondingly, the constant phase element values were measured at $1.04x10^{-5}$, 8.5 $x10^{-5}$, and 16.8 $x10^{-3}$ s^n ohm^{-1} cm^{-2}, respectively. Despite a gradual decrease in resistance values with prolonged immersion, the presence of EMD provided enhanced corrosion prevention for nearly a hundred hours, indicating its efficiency as an inhibitor. The adsorption obeyed the Langmuir isotherm, the K_{ads} value was measured to be $3.3x10^3$ M^{-1}, and the calculated ΔG^o_{ads} value was -30.02 kJ mol^{-1} for EMD. The K_{ads} and the ΔG^o_{ads} for inhibitor suggested physical adsorption with electrostatic interactions contributing to its adherence on the MS surface. SEM images revealed fewer corrosion-related defects and pits on the MS surface treated with EMD, highlighting its potential as a corrosion inhibitor in acidic solution. The effectiveness of corrosion protection correlates with molecular structure, where thiocolchicoside exhibited greater hardness and dipole moment compared to flurbiprofen, indicating potentially stronger interactions with metal surfaces and enhanced barrier properties against corrosive agents in acidic environments. NBO charge analysis further elucidates the adsorption centers of these molecules, facilitating a deeper understanding of their corrosion inhibition mechanisms. The presence of negative charges on specific atoms of flurbiprofen, notably oxygen (O) and fluorine (F), indicates areas with elevated electron density. Also the negatively charged atoms within thiocolchicoside, notably those of sulfur and oxygen, as well as the nearby hydrogen atoms, are anticipated to have a substantial impact in aiding its adsorption onto the metal surface. This interaction holds the potential to enhance its corrosion inhibition capabilities.

Thus, while both thiocolchicoside and flurbiprofen offer important degree of corrosion protection, thiocolchicoside's characteristics suggest it may provide more effective inhibition by forming stronger interactions with metal surfaces in acidic media.

5. References

[1] A. N. Acar, R. N. Mutlu, A. K. Ekşi, A. Ekicibil,B. Yazıcı, Effect of temperature and pressure on mechanical, surface and electrochemical properties of Al-1.5Cu-5.5Zn-2.5Mg (Alumix-431), Anti-Corrosion Methods and Materials 65 (6) (2018) 558-571, https://doi.org/10.1108/acmm-03-2018-1909.

[2] E. Baran, A. Cakir,B. Yazici, Inhibitory effect of Gentiana olivieri extracts on the corrosion of mild steel in 0.5 M HCl: Electrochemical and phytochemical evaluation, Arabian Journal of Chemistry 12 (8) (2019) 4303-4319, https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.06.008.

[3] S. Ateş, E. Baran Aydın,B. Yazıcı, The corrosion behavior of the SnO2-coated mild steel in HCl solution at different temperature, J. Adhes. Sci. Technol. 35 (4) (2020) 419-435, https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1807240.

[4] S. Ateş, E. Baran,B. Yazıcı, The nanoporous anodic alumina oxide formed by two-step anodization, Thin Solid Films 648 (2018) 94-102, https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.01.013.

[5] R. Solmaz, A. Salcı, Y. A. Dursun,G. Kardaş, A comprehensive study on the adsorption, corrosion inhibition efficiency and stability of acriflavine on mild steel in 1 M HCl solution, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects 674 (2023) https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131908.

[6] C.-J. Wang, P. Kusdiyarto,Y.-H. Li, Potentiodynamic polarization analysis with various corrosion inhibitors on A508/IN-182/IN-52M/308L/316L welds, Kuwait Journal of Science 51 (2) (2024) https://doi.org/10.1016/j.kjs.2024.100202.

[7] P. Wongpanya, T. Wongpinij, P. Photongkam,J. Siritapetawee, Improvement in corrosion resistance of 316L stainless steel in simulated body fluid mixed with antiplatelet drugs by coating with Ti-doped DLC films for application in biomaterials, Corros. Sci. 208 (2022) https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110611.

[8] S. Yalçinkaya, T. Tüken, B. Yazici,M. Erbil, Electrochemical synthesis and characterization of poly(pyrrole-co-o-toluidine), Progress in Organic Coatings 63 (4) (2008) 424-433, https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.07.002.

[9] B. Dogru Mert, M. E. Mert, G. Kardas,B. Yazici, The experimental and quantum chemical investigation for two isomeric compounds as aminopyrazine and 2-amino-pyrimidine against mild steel corrosion, Anti-Corrosion Methods and Materials 63 (5) (2016) 369-376, https://doi.org/10.1108/acmm-12-2014-1480.

[10] R. Solmaz, Y. A. Dursun, E. A. Şahin, İ. H. Gecibesler, M. Doğrubaş, M. Tunç, N. Çağlayan, İ. Şahin, İ. Dursun, S. Bayındır, İ. Y. Erdoğan,G. Kardaş, Bingöl propolis self-assembled monolayer films: Preparation, characterization and application as corrosion inhibitors for copper protection in NaCl environment, Materials Chemistry and Physics 315 (2024) https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.128956.

[11] B. Tan, Z. Gong, W. He, J. Xiong, L. Guo,R. Marzouki, Insight into the anti-corrosion mechanism of crop waste Arachis hypogaea L. leaf extract for copper in sulfuric acid medium, Sustainable Chemistry and Pharmacy 38 (2024) https://doi.org/10.1016/j.scp.2024.101449.

[12] B. El Ibrahimi, A. Baddouh, R. Oukhrib, S. El Issami, Z. Hafidi,L. Bazzi, Electrochemical and in silico investigations into the corrosion inhibition of cyclic amino acids on tin metal in the saline environment, Surfaces and Interfaces 23 (2021) https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100966.

[13] C. N. Njoku, B. N. Enendu, S. J. Okechukwu, N. Igboko, S. O. Anyikwa, A. I. Ikeuba, I. B. Onyeachu, I.-I. N. Etim,D. I. Njoku, Review on anti-corrosion properties of expired antihypertensive drugs as benign corrosion inhibitors for metallic materials in various environments, Results in Engineering 18 (2023) https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101183.

[14] S. Shojaee, M. Shahidi Zandi,N. Rastakhiz, The effect of Tetracycline drug as a green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl media, J. Indian Chem. Soc. 99 (10) (2022) https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100700.

[15] X. Wang, H. Guo, S. Cai,X. Xu, Expired antihypertensive drugs as eco-friendly and efficient corrosion inhibitors for carbon steel in CO2-saturated oilfield water: Experimental and theoretical approaches, Journal of Molecular Structure 1294 (2023) https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136555.

[16] K. H. Rashid, A. A. Khadom, S. H. Abbas, K. F. Al-azawi,H. B. Mahood, Optimization studies of expired mouthwash drugs on the corrosion of aluminum 7475 in 1 M hydrochloric acid: Gravimetrical, electrochemical, morphological and theoretical investigations, Results in Surfaces and Interfaces 13 (2023) https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2023.100165.

[17] M. M. Motawea, S. Melhi, Electrochemical and computational studies of an expired vilazodone Drug as environmentally safe corrosion inhibitor for aluminum in chloride medium, J. Indian Chem. Soc. 100 (6) (2023) https://doi.org/10.1016/j.jics.2023.101013.

[18] C. Machado Fernandes, R. C. S. Lessa, D. C. S. Costa, L. Guedes, V. Martins, A. A. Al-Rashdi, V. Francisco Ferreira, F. de C. da Silva, J. C. M. Silva, M. C. de Moraes, H. Lgaz,E. A. Ponzio, Experimental and theoretical evaluation of the anticorrosive proprieties of new 1,2,3-triazolyl-acridine derivatives, Arabian Journal of Chemistry 17 (1) (2024) https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105401.

[19] M. Abdallah, E. M. Kamar, S. Eid,A. Y. El-Etre, Animal glue as green inhibitor for corrosion of aluminum and aluminum-silicon alloys in sodium hydroxide solutions, Journal of Molecular Liquids 220 (2016) 755-761, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.062.

[20] N. Alia Atiqah Alias, S. Ahmad Izaddin Sheikh Mohd Ghazali, S. Syaida Sirat, E. Nadia Md Yusof, I. Sharif,N. Nadia Dzulkifli, Synthesis and corrosion inhibitory mechanism study of butyltin(IV) dithiocarbamate in 1 M HCl: Weight loss, electrochemical, langmuir isotherm, surface and DFT analysis, Polyhedron 252 (2024) https://doi.org/10.1016/j.poly.2024.116857.

[21] D. Özkır, K. Kayakırılmaz, The Inhibitor Effect of (E)-5-[(4-(benzyl(methyl)amino)phenyl)diazenyl]-1,4-dimethyl-1H-1,2,4-triazol-4-ium zinc(II) Chloride, an Industrial Cationic Azo Dye, onto Reducing Acidic Corrosion Rate of Mild Steel, Journal of Electrochemical Science and Technology 11 (3) (2020) 257-272, https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00703.

[22] A. Fattah-alhosseini, M. Noori, Corrosion inhibition of SAE 1018 carbon steel in H2S and HCl solutions by lemon verbena leaves extract, Measurement 94 (2016) 787-793, https://doi.org/10.1016/j.measurement.2016.09.029.

[23] A. Kokalj, On the use of the Langmuir and other adsorption isotherms in corrosion inhibition, Corros. Sci. 217 (2023) https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111112.

[24] S. Akkoç, D. Özkır, E. Başaran, S. Kaya,A. Berisha, A combined experimental and theoretical approach effect of a benzimidazolium salt as a new corrosion inhibitor on mild steel in HCl solution, Ionics 29 (9) (2023) 3813-3827, https://doi.org/10.1007/s11581-023-05058-z.

[25] J. Zhang, W. Li, X. Zuo, Y. Chen, W. Luo, Y. Zhang, A. Fu, B. Tan,S. Zhang, Combining experiment and theory researches to insight into anti-corrosion nature of a novel thiazole derivatives, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 122 (2021) 190-200, https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.04.035.

[26] A. Ongun Yüce, B. Doğru Mert, G. Kardaş,B. Yazıcı, Electrochemical and quantum chemical studies of 2-amino-4-methyl-thiazole as corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution, Corros. Sci. 83 (2014) 310-316, https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.029.

[27] K. Muthamma, P. Kumari, M. Lavanya,S. A. Rao, Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Media by N-[(3,4-Dimethoxyphenyl)Methyleneamino]-4-Hydroxy-Benzamide, J. Bio- Tribo-Corros. 7 (10) (2020) 1-19, https://doi.org/10.1007/s40735-020-00439-7.

[28] A. M. Mustafa, F. F. Sayyid, N. Betti, L. M. shaker, M. M. Hanoon, A. A. Alamiery, A. A. H. Kadhum,M. S. Takriff, Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid environment by 1-amino-2-mercapto-5-(4-(pyrrol-1-yl)phenyl)-1,3,4-triazole, S. Afr. J. Chem. Eng. 39 (2022) 42-51, https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.11.009.

[29] F. E. Abeng, V. C. Anadebe, Combined electrochemical, DFT/MD-simulation and hybrid machine learning based on ANN-ANFIS models for prediction of doxorubicin drug as corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H2SO4 solution, Computational and Theoretical Chemistry 1229 (2023) https://doi.org/10.1016/j.comptc.2023.114334.

[30] Y. Pan, W. Zhu,H. Xiao, DFT studies on trinitromethyl- or dinitromethyl-modified derivatives of RDX and β-HMX, Computational and Theoretical Chemistry 1019 (2013) 116-124, https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.07.010.

[31] N. O. Obi-Egbedi, I. B. Obot,S. A. Umoren, Spondias mombin L. as a green corrosion inhibitor for aluminium in sulphuric acid: Correlation between inhibitive effect and electronic properties of extracts major constituents using density functional theory, Arabian Journal of Chemistry 5 (3) (2012) 361-373, https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.002.

[32] Bhaskaran, P. D. Pancharatna, S. Lata,G. Singh, Imidazolium based ionic liquid as an efficient and green corrosion constraint for mild steel at acidic pH levels, Journal of Molecular Liquids 278 (2019) 467-476, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.068.

[33] J. Haque, V. Srivastava, C. Verma,M. A. Quraishi, Experimental and quantum chemical analysis of 2-amino-3-((4-((S)-2-amino-2-carboxyethyl)-1H-imidazol-2-yl)thio) propionic acid as new and green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution, Journal of Molecular Liquids 225 (2017) 848-855, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.011.

[34] N. Tiwari, R. K. Mitra,M. Yadav, Corrosion protection of petroleum oil well/tubing steel using thiadiazolines as efficient corrosion inhibitor: Experimental and theoretical investigation, Surfaces and Interfaces 22 (2021) 100770, https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100770.

[35] O. S. Al-Qurashi, N. Wazzan, Molecular and periodic DFT calculations of the corrosion protection of Fe(1 1 0) by individual components of Aerva lanata flower as a green corrosion inhibitor, Journal of Saudi Chemical Society 26 (6) (2022) https://doi.org/10.1016/j.jscs.2022.101566.

Inhibitory Activity of (E)-4-((4-hydroxyphenylimino)methyl)- 2-methoxyphenolSchiff Base on The Corrosion of Mild Steel in 1 M HCl

Evrim BARAN AYDIN[*1,2], Sevgi ATEŞ[1], Ahmet Çakır[3], Birgül YAZICI[4]

[1]Advanced Technology Application and Research Center (ATARC), Kilis 7 Aralık University/Kilis

[2]Faculty of Science, Department of Chemistry, Kilis 7 Aralık University, Kilis/Turkey

[3]Faculty of Science, Department of Chemistry, Kilis 7 Aralık University, Kilis/Turkey

[4]Department of Chemistry, Science and Letters Faculty, Çukurova University, Adana/ Turkey

[*]evrimbaran@kilis.edu.tr

Abstract

Abstract

Recently, important studies have been carried out to find new, environmentally friendly and effective corrosion inhibitors. According to recent research, the use of organic inhibitors to protect metals against corrosion is becoming increasingly common. Schiff bases, one of these organic molecules, are preferred over other organic molecules and are broadly utilized as inhibitors due to their features such as cost-effective starting materials, low toxicity, high purity, easy synthesis route, and environmental friendliness. In this work, the effect of the new Schiff base ((E)-4-((4-hydroxyphenylimino)methyl)-2-methoxyphenol)) (V4-AFL) derivatives from p-vanillin with 4-aminophenol, whose neuroprotective effects have been previously reported, was investigated on the corrosion of MS (Mild steel) in 1 M HCl media. For this purpose, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization techniques were used at various inhibitor concentrations (1 x10^{-3}M;2.5x10^{-3}M;5x10^{-3}M;1x10^{-2} M) and various temperature conditions (25-55 °C). EIS results showed that the inhibition efficiency reached 92.94% at 1.0 × 10^{-2} M V4-AFL at 25 °C, and the inhibition efficiency increased with the increase of inhibitor concentration. Moreover, isotherms and thermodynamic parameters of adsorption were examined.

Keywords: Corrosion, Mild steel, Schiff base, EIS

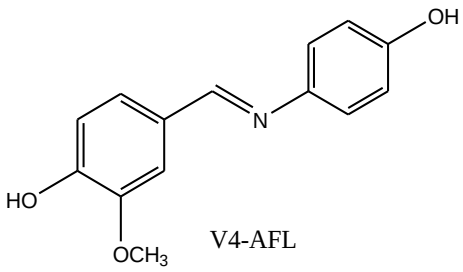
.

1. Introduction

Research and efforts are constantly being made to prevent the corrosion processes of metals that are broadly utilized in many industrial areas and liquid transportation. Recently, organic compounds have emerged as promising candidates for preventing corrosion of metals. Particularly among these organic compounds, Schiff bases are frequently preferred in preventing metal corrosion because they are easy to synthesize, have smaller toxicity, are inexpensive, have superior purity and are less harmful to the environment [1-4].Schiff base compounds provide a rich electron platform that facilitates their adsorption to the metal surface. Thus, it can reduce the corrosion of the metal in an acidic solution by creating a bond between the N-electron pair and/or π-electron cloud in its structure and the metal surface [5].It is predicted that the inhibitor molecule is adsorbed to the surface of the metal in two ways. One is chemical adsorption, which involves charge transfer from the organic molecule to the empty and low-energy orbit of the metal surface, and the other is physical adsorption, which involves the interaction between charged inhibitor molecules and the electrically charged metal surface [6].Schiff bases are synthesized by the condensation reaction

between an amine and an aldehyde or ketone [7]. In addition to being used as corrosion inhibitors, Schiff bases are broadly utilized in many industrial fields as catalysts, dyestuffs, pigments and polymer stabilizers [2].

In this study; The inhibitory effect of a new Schiff base derivative obtained from p-vanillin and 4-aminophenol on the corrosion of MS in a 1 M HCl environment was researched. For this reason, the inhibitory performance of the Schiff base was tested at different inhibitor concentrations 1 $x10^{-3}$M;$2.5x10^{-3}$M; $5x10^{-3}$M;$1x10^{-2}$ M) and at various temperatures (25-55°C) using electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization measurement techniques.



V4-AFL

(*E*)-4-(((4-hydroxyphenyl)imino)methyl)-2-methoxyphenol
Chemical Formula: $C_{14}H_{13}NO_3$

Figure 1. The V4-AFLandchemicalstructure of V4-AFL

2. Material and Method

V4-AFL were synthesized using the condensation reaction of p-vanillin with 4-aminophenol followed by the reduction reaction [2]. In their study, Yuldasheva and his colleagues [2] reported that the chemical structure of the Schiff base synthesized by this method was successfully synthesized by elucidating it with characterization methods. The mild steel (MS) electrode used has the following chemical composition: 0.173 wt.% C, 0.046 wt. % Si, 0.435 wt.% Mn, 0.026 wt.% P and 99.32 wt.% Fe. The metal electrode, which has a surface area of 0.441 cm^2, is covered with polyester everywhere except the lower surface. The surface of the MS electrode was mechanically polished using 320, 600 and 1200 grade sand papers. Corrosion experiments were performed at various V4-AFLconcentrations ($1x10^{-3}$M; $2.5x10^{-3}$M; $5x10^{-3}$M; $1x10^{-2}$ M) and different temperature conditions (25-55°C) using electrochemical measurement techniques (EIS and potentiodynamic polarization measurement) with a three-electrode technique in 1 M HCl solution.

3. Findings and Discussion

3.1 .Electrochemical Impedance Spectroscopy Studies

The Nyquist and Bode curves for the MS in 1 M HCl environment without and with the addition of different concentrations of the V4-AFLare shown in Fig. 2.From Figure 2 (a), it can be seen that there is a single capacitive region in the Nyquist curves. This indicates that the corrosion of MS in 1 M HCl environment occurs under charge transfer control. Nyquist curves obtained from EIS measurement results are utilized to found polarization resistance (R_p). The polarization resistance is the sum of charge transfer resistance (R_{ct}), and diffuse layer resistance (R_d).When the Nyquist curves were examined, it was determined that as the V4-AFL concentration rised, the R_p values also incremented. As the V4-AFL concentration increased, more V4-AFL molecules were adsorbed onto the metal surface, causing an increase in polarization resistance values. As can be seen from the Bode curves given in Figure 2 (b), there is a single loop.

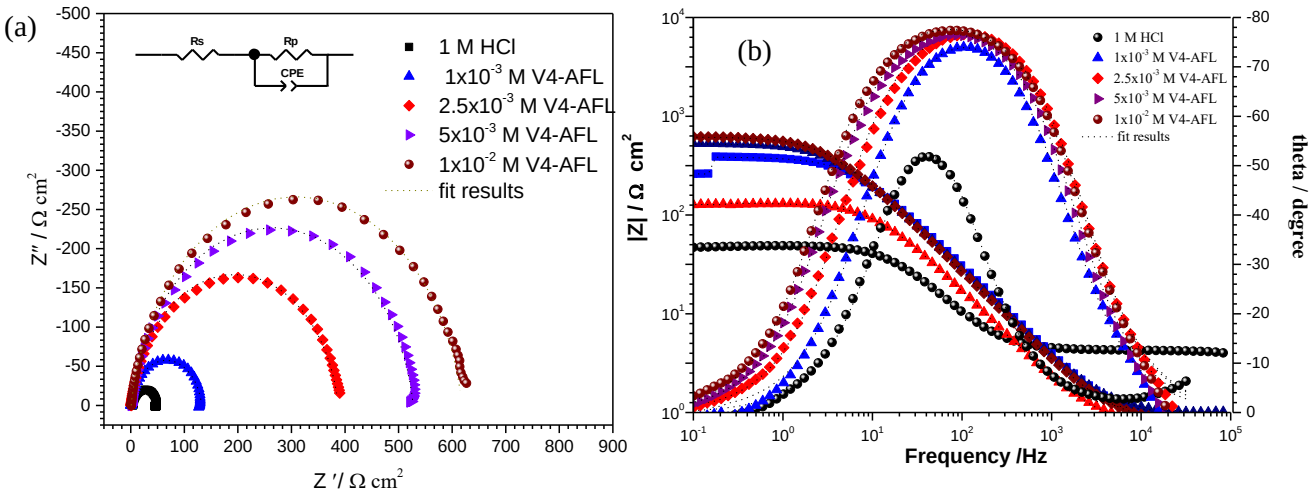


Figure 2. The Nyquist (a) and Bode (b) curves of MS in 1 M HCl media (■) and containing $1x10^{-3}$ M (▲),$2.5x10^{-3}$ M (◆) , $5x10^{-3}$ M (‣),$1x10^{-2}$ M (●)the V4-AFL, and The equivalent circuit utilized to identify and fit the EIS results (c).

The equivalent circuit model utilized to fit the metal/solution interface is given in Figure 2(a). Here, Rs and Rp indicate the solution and polarization resistances, respectively. The CPE used in the equivalent circuit is a fixed-phase element. This equivalent circuit model was utilized to calculate the relevant parameters by fitting the EIS results. The CPE is described using the relation:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(jw)^n} \quad (1)$$

Where Y_0 is a proportionality factor, *w* is an angular frequency, j^2= -1 is an imaginary number, and n is the phase shift (Eq. (1)). The double-layer capacitances (Cdl) were calculated with the help of

Equation (2) with the parameters of the CPE (Y_0, n) and the frequency value at which the imaginary impedance reaches the maximum value (f_{max}).

$$C_{dl} = Y_0(2\pi f_{max})^{n-1} \quad (2)$$

Additionally, the inhibition efficiency (*n%)* was determined with the help of the following equation (3):

$$\eta\% = \left[\frac{R_{P(inh)} - R_P}{R_{P(inh)}}\right] x\ 100 \quad (3)$$

In the equation given in equation 3, $R_p(inh)$ and R_p are the polarization resistance values obtained from Nyquist curves in the environment with and without V4-AFL, respectively.

Table 1. The parameters obtained from fitting the EIS data in 1 M HCl media without and with the addition of different concentrations of the V4-AF L

C_{inh} (M)	*Rp* (cm^2)	Y_0 ($s^n\ \Omega^{-1}cm^{-2}$)	*n*	*Cdl* ($\mu F\ cm^{-2}$)	η (%)
-	43.48	$2.67x10^{-4}$	0.93	191.94	0
$1x10^{-3}$	131.4	$1.50x10^{-4}$	0.91	103.34	66.91
$2.5x10^{-3}$	386.3	$9.46x10^{-5}$	0.90	66.24	88.74
$5x10^{-3}$	526.2	$1.04x10^{-4}$	0.90	75.67	91.74
$1x10^{-2}$	617.3	$1.08x10^{-4}$	0.90	80.10	92.96

The values obtained from EIS measurement of MS in 1 M HCl media in conditions without and containing at various V4-AFLconcentrations are given in Table 1.When Table 1 was examined, it was determined that the R_p value was 43.48 Ωcm^2 in a 1 M HCl environment. It is seen that the R_p value increment with the addition of the V4-AFLto the 1 M HCl environment. The highest R_p value was obtained as 617.3 Ωcm^2 in a $1x10^{-2}$ M V4-AFLenvironment.This increase in Rp value shows that the V4-AFLhas a protective effect against the corrosion of MS.

3.2 .Potentiodynamic polarization measurements

The potentiodynamic polarization plots of MS obtained in 1 M HCl environment without and with various V4-AFLconcentrations are displayed in Figure 3.Kinetics factors such as the corrosion current density (i_{corr}), corrosion potential (E_{corr}), inhibition efficiency ($\eta\%$), cathodic Tafel slope (βc), and activation energy (E_a) values were calculated by the extrapolation of linear Tafel segments of the cathodic plot. All results are listed in Table 2.The inhibition efficiency ($\eta\%$) was calculated with the help of Eq. (4) given below:

$$\eta = \left[\frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}}\right] x\ 100 \quad (4)$$

i_{corr} and i'_{corr} values are the corrosion current densities with and without V4-AFL, respectively.

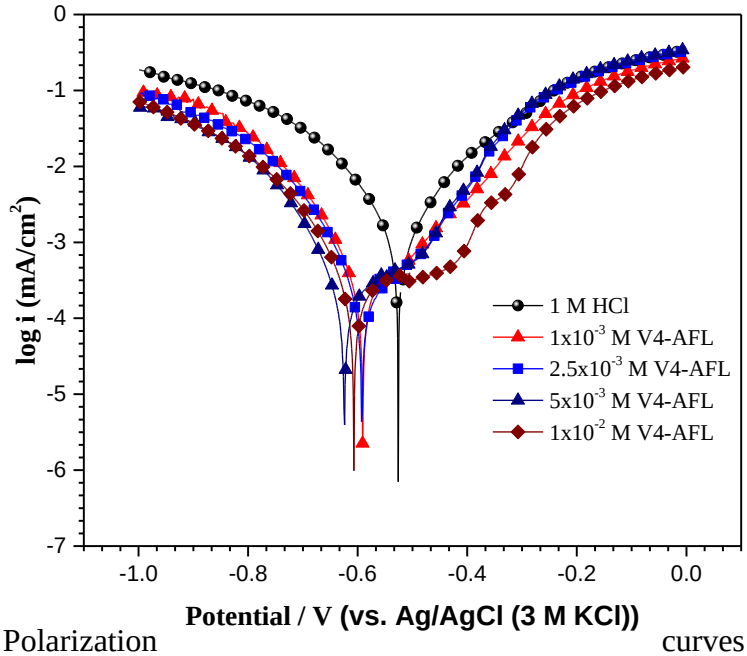


Figure 3. The Polarization curves of MS in 1 M HCl (●) and containing $1x10^{-3}$ M (▲), $2.5x10^{-3}$ M (■), $5x10^{-3}$ M (▲), $1x10^{-2}$ M (◆) the V4-AFL.

Table 2. Electrochemical parameters calculated from polarization plots in 1 M HCl media in the absence and presence of various concentrations of V4-AFL

C_{inh} (M)	E_{corr} (Ag/AgCl)	i_{corr} (mA cm^{-2})	βc ($mVdec^{1}$)	η (%)
-	-0.526	0.425	49.8	-
$1x10^{-3}$	-0.591	0.135	54.03	68.23
$2.5x10^{-3}$	-0.592	0.131	58.47	69.17
$5x10^{-3}$	-0.624	0.126	60.25	70.35
$1x10^{-2}$	-0.607	0.103	52.36	75.76

When Figure 3 and Table 2 are examined; the i_{corr} values at all V4-AFLconcentrations decreased compared to the i_{corr} value in the environment without V4-AFL.At the same time, it was determined that i_{corr} values decreased with increasing V4-AFLconcentration.This decrease in current density shows that the V4-AFLhas a protective effect against corrosion of mild steel. The Ecorr is bigger than ±85 mV with respect to E_{corr} of blank solution, the inhibitor can be classified as cathodic or anodic type, while if the value of Ecorr is less than ±85 mV/SCE, the inhibitor can be classified as mixed type. Thus, the V4-AFL can be categorized as cathodic inhibitors.

Effect of Temperature

The corrosion prevention ability of V4-AFL in 1 M HCl media was studied at different temperature conditions (25-55 °C) by EIS and potentiodynamic polarization measurements. The Nyquist plots for the MS in 1 M HCl media without and containing V4-AFL at temperatures between 25°C and 55°C are given in Fig.4.The EIS data obtained from Nyquist diagrams are listed in Table 3.It can be seen from Table 3 and Fig. 4 a and b, the Rp values of MS in blank solution considerably reduce with increasing temperature. However, the Rp values of MS in V4-AFL solution is less decreased with increasing temperature compared to in blank solution. The decrease in the polarization

resistance at high temperatures demostrates an rise in the corrosion rates of MS. The rising rate of metal dissolution and the shift of the adsorption/desorption equilibrium towards inhibitor desorption led to reduce in the degree of the surface coverage.

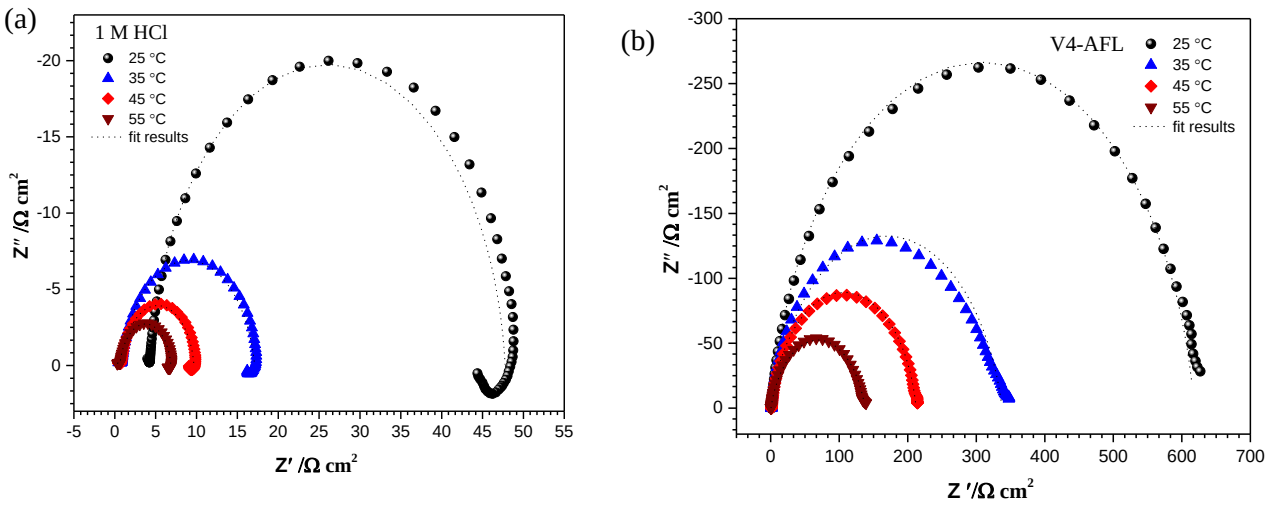


Figure 4. The Nyquist curves of mild steel in 1 M HCl (a) and containing 1x10^{-2} M (b) the V4-AFL at different temperature conditions (25-55 °C)

Table 3. The parameters obtained from fitting the EIS data in 1 M HCl media without and containing V4-AFL at different temperatures

C_{inh} (M)	T (°C)	Rp (Ω cm^2)	Y_0 (s^n Ω^{-1}cm^{-2})	n	Cdl (µF cm^{-2})	η (%)
Blank	25	43.48	2.6x10^{-4}	0.93	191.94	-
	35	16.28	6.8x10^{-4}	0.89	396.35	-
	45	8.91	9.0x10^{-4}	0.92	597.77	-
	55	6.20	9.2x10^{-4}	0.91	561.66	-
1x10^{-2}	25	617.3	1.1x10^{-4}	0.9	80.10	92.96
	35	336.9	1.5x10^{-4}	0.85	85.39	95.17
	45	211	1.3x10^{-4}	0.89	84.21	95.78
	55	133.4	1.1x10^{-4}	0.89	65.48	95.35

Fig. 5 displays the potentiodynamic polarization plots of MS in 1 M HCl solution without and containing V4-AFL at temperatures between 25°C and 55°C.The values of i_{corr}, E_{corr}, βc,η% and E_a values obtained by the extrapolation of linear Tafel segments of cathodic plots are listed in Table 4.As displayed in Figure 5 and Table 4, low current density values in the anodic and cathodic sections of the curves in the presence of an inhibitor show that V4-AFL inhibits the dissolution of the metal and hydrogen evolution. Moreover,The increased inhibition efficiency with rising

temperature indicates that the inhibitor molecule is chemically adsorbed on the MS surface.The activation energy (E_a) of corrosion was determined utilizing the Arrhenius equation (Eq. 5)

$$i_{corr} = A\exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \quad (5)$$

where i_{corr} is the corrosion current density determined from the polarization curves, A is a constant, T is the temperature and R is the universal gas constant. According to the results obtained, the Ea value in presence V4-AFL was lower than in blank solution.This result supports the idea that V4-AFL molecules are chemically adsorbed on the MS surface.

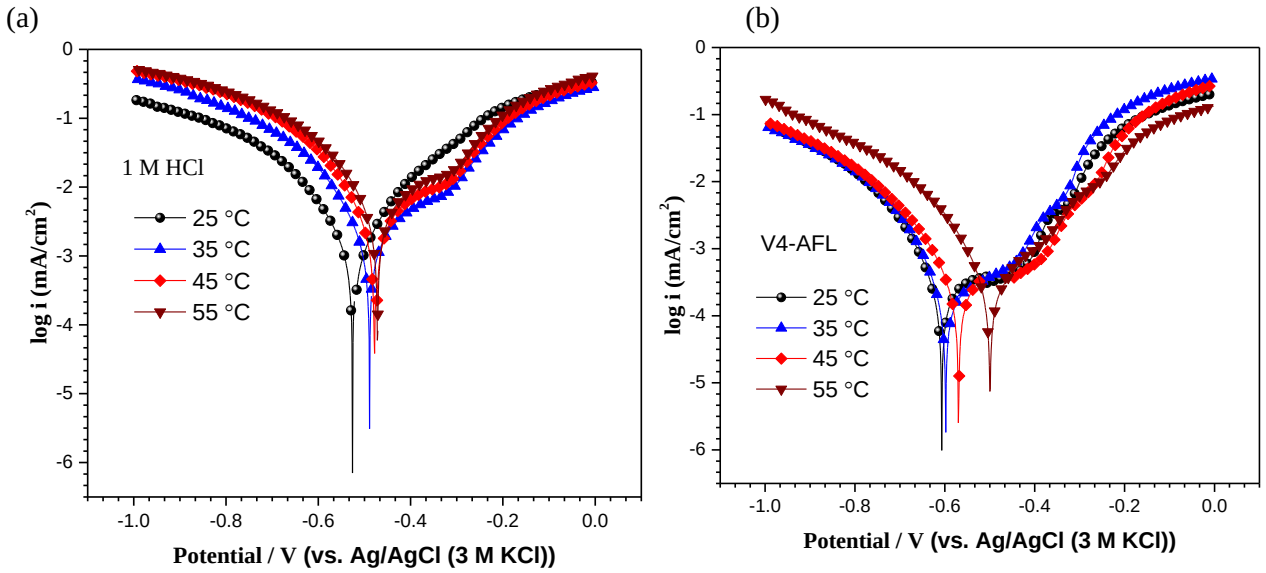


Figure 5. The Polarization curves of MS in 1 M HCl (a) and containing 1x10^{-2} M (b) the V4-AFL at different temperature conditions (25-55 °C).

Table 4. The activation and polarization parameters of the MS immersed in 1 M HCl containing test solution for the absence and presence 1x10^{-2} M V4-AFL at different temperatures.

C_{inh} (M)	T (°C)	E_{corr} (V vs. Ag /AgCl)	i_{corr} (mA cm^{-2})	β_c (mV dec^{-1})	η (%)	E_a (kJ mol^{-1})
Blank	25	-0.526	0.425	49.8	-	33.33
	35	-0.489	0.599	53.1	-	
	45	-0.478	0.944	54.6	-	
	55	-0.471	1.435	55.7	-	
1x10^{-2}	25	-0.607	0.103	52.3	75.76	9.03
	35	-0.598	0.125	63.5	79.13	
	45	-0.570	0.130	64.9	86.22	
	55	-0.499	0.147	61.9	89.75	

3.3.Adsorption isotherms

Adsorption isotherms provide important information for understanding the interactions between inhibitor molecules and metal surfaces. Through the use of the correlation coefficient (R^2), the experimental results were determined to be most suitable through the Langmuir adsorption isotherm. Langmuir isotherm is expressed as given in Eq. 6.

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \tag{6}$$

In Eq. (6), C_{inh} is the concentration of the inhibitor and K_{ads} is the adsorption equilibrium constant. θ is the surface coverage calculated using the $\eta/100$ ratio obtained from EIS experiments at various inhibitor concentrations. The linear curves of the resulting Langmuir isotherm model are shown in Figure 6. From the results, the K_{ads} value was found to be 3333 L/mol (14.23 L/g).Furthermore, K_{ads} was related to the standard adsorption energy (ΔG°) according to the given in Eq. 7.

$$\Delta G^0_{ads} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \tag{7}$$

Using Eq. 7, the ΔG° value was determined as -30.06 kJ/mol. In the literature, ΔG^0 values less than -20 kJ mol^{-1} indicate that there are electrostatic interactions between the inhibitor molecules and the metal and therefore the event is physical adsorption, while values greater than -40 kJ mol^{-1} indicate chemisorption due to electron sharing. The ΔG° value of -30.06 kJ/mol indicates that both physisorption and chemisorption occur in the interaction between the inhibitor molecules and the MS surface. When combined with the results obtained from the Ea values, it can be said that the formation of an adsorptive film with electrostatic character first occurs due to the water molecules adsorbed on the MS surface and then chemical interaction occurs between the metal and inhibitor molecules with the removal of water molecules from the surface. In addition, the negative value of ΔG° indicates that the adsorption of the inhibitor on the MS surface is spontaneous.

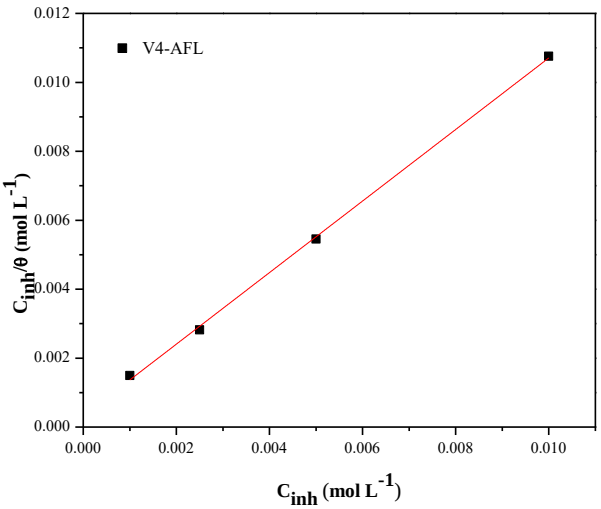


Figure 6. Langmuir adsorption plots for MS in 1 M HCl containing various concentrations of the V4-AFLat 25℃.

4. Conclusion

Electrochemical measurement results show that; the V4-AFL Schiff base exhibited good inhibition activity on the corrosion of MS in 1 M HCl solution. From the EIS results, it was determined that Rp resistance values increased with increasing V4-AFL concentration and accordingly the corrosion rate of MS decreased. The polarization curves indicated that the V4-AFL can be classified as cathodic inhibitors. Langmuir adsorption isotherm model was found to be suitable for the adsorption process of the studied inhibitor. The standard free energy of adsorption V4-AFL on MS surface and Ea results indicated that the interaction between the inhibitor molecule and the surface of the mild steel involves both physisorption and chemisorption.

5. References

[1] M. Lashgari, M.R. Arshadi, S. Miandari, "THE ENHANCING POWER OF IODIDE ON CORROSION PREVENTION OF MILD STEEL IN THE PRESENCE OF A SYNTHETIC-SOLUBLE SCHIFF-BASE: ELECTROCHEMICAL AND SURFACE ANALYSES", ElectrochimActa 55, 6058-6063, 2010.

[2] N. Yuldasheva, N. Acikyildiz, M. Akyuz , L. Yabo-Dambagi, T. Aydinc , A. Cakir, C. Kazaz, "THE SYNTHESIS OF SCHIFF BASES AND NEW SECONDARY AMINE DERIVATIVES OF P-VANILLIN AND EVALUATION OF THEIR NEUROPROTECTIVE, ANTIDIABETIC, ANTIDEPRESSANT AND ANTIOXIDANT POTENTIALS," Journal of Molecular Structure, 1270, 133883, 2022.

[3] M. Hegazy, A.M.Hasan, M.Emara, M.F. Bakr,andA.H. Youssef, "EVALUATİNGFOURSYNTHESİZEDSCHİFFBASES AS CORROSİONİNHİBİTORS ON THECARBON STEEL İN 1 M HYDROCHLORİCACİD", CorrosionScience, Vol. 65, pp. 67-76, 2012.

[4] S.K.Saha, A.Dutta, P. Ghosh,D. Sukul, andP.Banerjee, "NOVELSCHİFF-BASE MOLECULES AS EFFİCİENTCORROSİONİNHİBİTORSFORMİLD STEEL SURFACE İN 1 M HCLMEDİUM: EXPERİMENTALANDTHEORETİCALAPPROACH", PhysicalChemistryChemicalPhysics, Vol. 18 No. 27, pp. 17898-17911, 2016.

[5] S. Issaadi T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G.Bouet, "NOVELTHİOPHENESYMMETRİCALSCHİFF BASE COMPOUNDS AS CORROSİONİNHİBİTORFORMİLD STEEL İN ACİDİC MEDİA", / CorrosionScience, 53, 1484-1488, 2011.

[6] H. Heydari, M. Talebian, Z. Salarvand, K. Raeissi, M. BagheriandM.A. Golozar, "COMPARISON OF TWOSCHIFFBASESCONTAINING O-METHYLANDNITROSUBSTITUTESFORCORROSIONININHIBITING OF MILD STEEL IN 1 M HClSOLUTION," J. Mol. Liq., vol. 254, pp. 177–187, 2018.

[7] S. Boukerche, H. Ferkous, A. Delimi, et al. "ANTİ-CORROSİONPERFORMANCE OF DEHYDROACETİCACİDTHİOSEMİCARBAZONE ON XC38CARBON STEEL İN AN ACİDİCMEDİUM"ArabianJournal of Chemistry, 16, 105061, 2023.

Yumuşak Çeliğin Asit Korozyonunun Önlenmesinde Yeni Sentezlenen Schiff Bazının Etkisi

Emir KİBAR[1*], Selman ÇAM[2], Emel BAYOL[1]

[1]Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, NİĞDE, TÜRKİYE

[2]Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, NİĞDE, TÜRKİYE

[*]emirkibar71@gmail.com

Özet

N-(4-aminofenil)asetamid ile 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu N-4-((2-hidroksi-5-metoksibenziliden)amino)fenil)asetamid (HMA) Schiff bazı sentezlenmiştir. Yeni sentezlenen Schiff Bazının inhibitör içermeyen ve inhibitör olarak 0,1 mM, 0,5 mM, 1 mM ve 5 mM içeren 1,0 M HCl ortamlarında yumuşak çeliğin korozyon davranışı üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu ortamlarda 298 K'de bir saat bekleme süresi sonunda elektrokimyasal impedans (EIS), lineer polarizasyon direnci (LPR) ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca Schiff Bazı'nın korozyon davranışı üzerine sıcaklığın etkisini araştırmak için 293 K, 303 K, 313 K ve 323 K sıcaklıkta en yüksek derişimde inhibitör içeren ortamlarda elektrokimyasal korozyon testleri yapılmıştır. İmpedans bulgularına göre inhibitör derişimi arttıkça yumuşak çelik yüzeyine adsorplanan Schiff Bazı molekül sayısı artmış dolayısıyla CPE değerleri azalmış ve R_p değerleri artmıştır. Asidik ortamda HMA derişiminin artması hem anodik hem de katodik akım yoğunluğunu azaltmakta ve korozyon potansiyelini fazla değiştirmemektedir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri HMA'nın karma tip inhibitör olduğunu açıkça ortaya koymuştur. Schiff Bazının metal yüzeyine adsorsiyonu Langmuir adsorsiyon izotermine uymuş ve ΔG°_{ads} değeri - 32,49 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon mekanizması hakkında daha fazla bilgi edinmek için, sıfır yük potansiyeli (PZC) belirlenmiştir. 5 mM inhibitörlü ve inhibitörsüz 1,0 M HCl çözeltisine daldırılmış yumuşak çeliğin yüzey morfolojisi 120 saat bekleme süresi sonunda taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Yumuşak Çelik, Schiff Bazı, Langmuir Adsorpsiyon İzotermi, EIS

Effect of a Newly Synthesized Schiff Base on the Inhibition of Acid Corrosion of Mild Steel

Emir KİBAR[1*], Selman ÇAM[2], Emel BAYOL[1]

[1]Niğde Ömer Halisdemir University, Faculty of Science and Art, Department of Chemistry, NİĞDE, TÜRKİYE

[2] Niğde Ömer Halisdemir University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry, NİĞDE, TÜRKİYE

[*]emirkibar71@gmail.com

Abstract

N-(4-((2-hydroxy-5-methoxybenzylidene)amino)phenyl)acetamide (HMA) Schiff base was synthesized by the condensation reaction of N-(4-aminophenyl)acetamide with 2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde. The effect of the newly synthesized Schiff Base on the corrosion behavior of mild steel was investigated in 1.0 M HCl media without inhibitors and containing 0.1 mM, 0.5 mM, 1 mM and 5 mM as inhibitors. Electrochemical impedance (EIS), linear polarization resistance (LPR) and potentiodynamic polarization measurements were performed at 293 K. In addition, electrochemical corrosion tests were carried out at 293 K, 303 K, 313 K and 323 K with the highest concentration of inhibitor to investigate the effect of temperature on the corrosion behavior of Schiff base. According to the impedance findings, as the inhibitor concentration increased, the number of Schiff base molecules adsorbed on the mild steel surface increased, thus CPE values decreased and R_p values increased. The corrosion potential did not change much with the increase of HMA concentration in acidic medium and both anodic and cathodic current density decreased. Potentiodynamic polarization measurements clearly showed that HMA is a mixed-type inhibitor. The adsorption of Schiff Base on the metal surface obeyed the Langmuir adsorption isotherm. The adsorption of Schiff base on the metal surface obeyed the Langmuir adsorption isotherm and $\Delta G^{\circ}ads$ value was calculated as - 32.49 kJ/mol. In order to gain more information about the adsorption mechanism, the potential of zero charge (PZC) was determined. The surface morphology of the mild steel after its exposure to 1.0 M HCl solution with and without 5 mM inhibitors, after 120 h of immersion was examined by scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: Mild Steel, Schiff Base, Langmuir Adsorption Isotherm, EIS

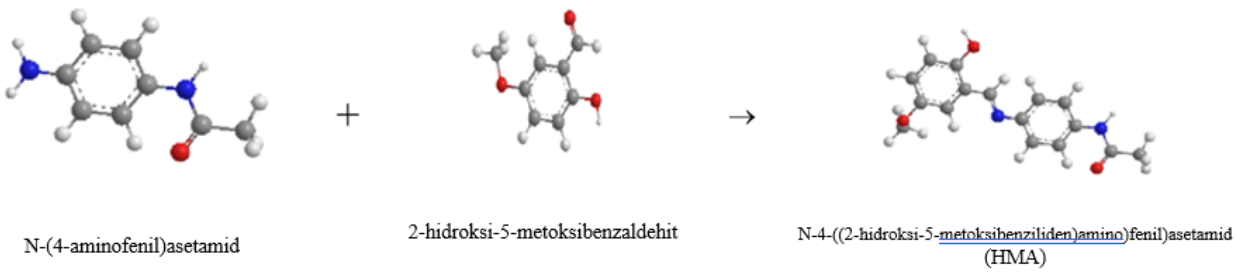
1. Giriş

Korozyon, metal ve alaşımların çevreleriyle etkileşime girerek fazla enerjilerini dışarı vermeleri, entropilerini azaltmaları ve doğadaki kararlı bileşiklerine dönmeleri sonucu ortaya çıkan doğal bir olaydır [1]. Asit çözeltileri endüstrinin farklı alanlarında ve farklı teknolojik proseslerde kullanıldığından metallerin asidik ortamlardaki korozyonu ve bu ortamlardaki inhibisyonu oldukça önemlidir. İnhibitör, korozif ortama eklendiğinde korozyon hızını azaltan maddelerdir. Etkileri anodik ve / veya katodik tepkimeleri yavaşlatarak korozyon hızını azaltmaktır. İnhibitör özelliğine sahip maddelerin öncelikle metal yüzeye adsorbe edilmesi gerektiğinden, absorplanabilme özelliklerinin yapıları ve adsorpsiyon potansiyelleri ile ilişkisi önemlidir. İnhibitörlerin yapısındaki aromatik halka ve çoklu bağlarda bulunan π–elektronları ile O, N, P, S vb. heteroatomlar içeren fonksiyonel gruplardaki bağ yapmamış elektron çiftleri, geçiş metallerinin boş d-orbitalleri ile etkileşime girerek bu moleküllerin metal yüzeyine kimyasal ve/veya fiziksel olarak tutunmalarını sağlar. Ayrıca inhibitör moleküller metal yüzeyine çökme, kompleks oluşumu, fiziksel tutunma vb. mekanizmalarla da bağlanır. Schiff bazları, aldehit veya ketonların aminlerle nükleofilik katılma reaksiyonuyla elde edilen ve karbon azot çift bağı (- CH=N-) içeren bileşiklerdir [2]. Kararlı ve kolay sentezlenebiliyor olması Schiff bazlarına duyulan ilgiyi artırmaktadır.

Araştırmamızda, sentezlenen Schiff bazının yumuşak çeliğin korozyonu üzerindeki inhibitör etkisi ve en verimli ortam koşulları belirlendi. Molekülün yumuşak çeliğin yüzeyindeki adsorpsiyonu, sıcaklığa ve konsantrasyona bağlı deneylerden kinetik parametrelere geçilerek araştırıldı.

2. Materyal ve Metot

N-(4-aminofenil)asetamid ile 2-hidroksi-5-metoksibenzaldehit'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu N-4-((2-hidroksi-5-metoksibenziliden)amino)fenil)asetamid (HMA) Schiff bazı sentezlenmiştir.



Şekil 1. N-4-((2-hidroksi-5-metoksibenziliden)amino)fenil)asetamid (HMA) sentezi

Elektrokimyasal çalışmalar üç elektrot tekniği ile CHI 660B model elektrokimyasal analizör kullanılarak yapılmıştır. Çalışma elektrodu olarak ağırlıkça kimyasal bileşimi C (%0,173), Si (%0,046), Mn (%0,435), P (%0,026), S (%0,023), Cr (%0,064), Ni (%0,091), Cu (%0,397), Mo (%0,023), Sn (%0,002), Al (%0,009), V (%0,024) ve Fe (kalan) olan 0,5024 cm^2 yüzey alanlı bakır tel ile iletkenliği sağlanmış olan silindirik demir çubuk kullanılmıştır. Karşı elektrot platin tel, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır.

Yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı, üç elektrot tekniği ile 293 K'de 1,0 M HCl çözeltisine inhibitör katılmadan ve 1,0 M HCl içerisine inhibitör olarak 0,1 mM, 0,5 mM, 1 mM ve 5 mM HMA içeren ortamlarda belirlendi. Bir saat bekleme süresi sonunda yumuşak çeliğinin referans elekroda karşı açık devre potansiyeli belirlendikten sonra 5 mV genlikte ve 10^5 Hz ile $1x10^{-2}$ Hz frekans aralığında tarama yapılarak impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir.
İnhibitörsüz ve inhibitörlü her çözeltide, 0,1 mV/s tarama hızıyla, ± 10 mV'luk potansiyel değişimi sağlanarak, akım potansiyel (I-E) grafikleri elde edilerek lineer polarizasyon direnci hesaplanmıştır.
Yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri, yumuşak çelik elektrotun referans elektrota karşı açık devre potansiyeli ölçüldükten sonra, 1 mV/s tarama hızıyla önce katodik yöne doğru (-300 mV), daha sonra anodik yöne doğru (+300 mV) tarama yapılarak elde edilmiştir. Korozyon potansiyelleri (E_{kor}), korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}), katodik Tafel sabiti ($-\beta_c$) değerleri belirlenmiştir. Ayrıca en yüksek derişimde inhibitör içeren ve içermeyen ortamlara 303 K, 313 K ve 323 K'de elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır.
Yumuşak çelik elektrodun yüzey yükünü belirlemek için 1,0 M HCl çözeltisinde 5 mM inhibitör içeren ortamda bir saat bekleme süresi sonunda korozyon potansiyelinde ve farklı potansiyellerde EIS ölçümleri yapıldı. Bu ölçümlerden bulunan R_p değerleri potansiyele karşı grafiğe geçirildi. Elde edilen eğrinin maksimum noktası sıfır yük potansiyelini (E_{pzc}) göstermektedir.
Elektrotların yüzey morfolojileri 5 mM inhibitör içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 293 K'de 120 saat süreyle bekletilen yumuşak çelik elektrotların yüzeyi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülendi.

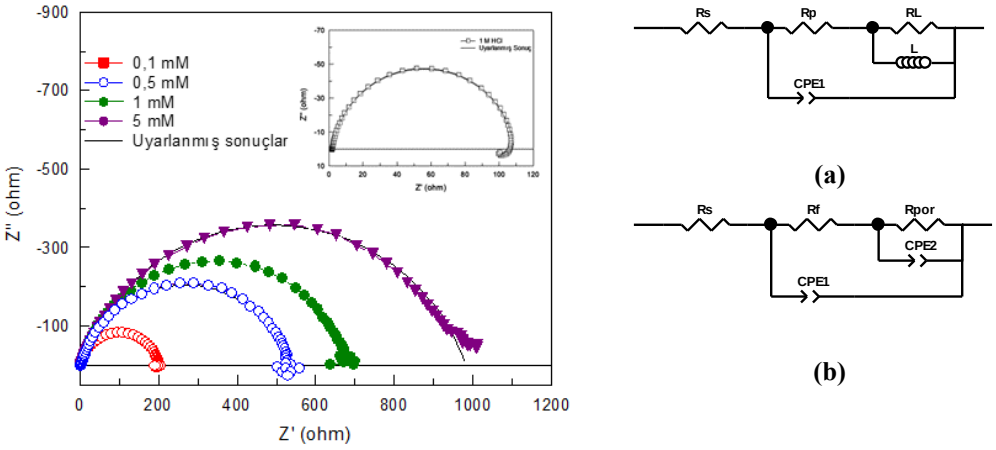
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. EIS Bulguları ve Değerlendirilmesi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi metaller üzerinde organik inhibitörlerin koruyucu özelliklerinin araştırılmasında kullanılan hızlı ve kolay bir yöntemdir. Metal/çözelti ara yüzeyini bozmadığı için bu yöntemle daha güvenilir sonuçlar elde edilmektedir [3]. Bu nedenle, yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışını belirlemek için; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 0,1 mM, 0,5 mM,1

mM ve 5 mM Schiff bazı içeren 1,0 M HCl ortamlarında impedans diyagramları (Nyquist eğrileri) elde edilmiştir. CHI 660B model elektrokimyasal analizör cihazından elde edilen deneysel verilerin ZView yazılımı yardımıyla eşdeğer devresi oluşturulmuş ve Şekil 2'de verilmiştir.

Bu eşdeğer devrede bir takım elemanlar tanımlanmıştır ve bu elemanların değerleri yüzey filminin özelliklerine bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Nyquist eğrilerinden elde edilen impedans parametreleri; çözelti direnci (R_s), polarizasyon direnci (R_p), sabit faz elementi katsayısı (inhomogeneity factor = n), sabit faz elementi (CPE) ve inhibisyon etkinliği değerleri (% İE) Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 2. Değişik derişimlerde HMA içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 1 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri, (a) İnhibitörsüz ortam için eş değer devre (b) İnhibitörlü ortam için eş değer devre (R_s: Çözelti direnci, R_{ct}: Yük transfer direnci, R_d: Difüz tabaka direnci, R_f: Film direnci, R_{por}: Por direnci, CPE_1: Film kapasitansı, CPE_2: Çift tabaka kapasitansı , L: İndüktans, R_L: indüktif direnç($R_p = R_f + R_{por}$ ($R_{por} = R_{ct} + R_d$))

Şekil 2'de görüldüğü gibi inhibitörlü çözeltilerde Nyquist eğrilerinde, biri yüksek diğeri düşük frekans bölgesinde hafif bozulmuş iki kapasitif lup görülmektedir. Yüksek frekans bölgesindeki birinci lup R_{ct} ve R_d, ikinci lup ise R_f ve diğer birikmiş türleri (korozyon ürünleri, inhibitör molekülleri vb.) göstermektedir [4].

İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda bir saat bekleme süresi sonunda elde edilen impedans diyagramları ideal yarım daire şeklinde değil yarım elips şeklinde olmuştur. Şekil 2'den net bir şekilde görüldüğü gibi tüm inhibitörlü ortamlarda yüksek frekans bölgesinde oluşan yarım dairelerin yarıçapları, inhibitörsüz ortamlardakinden daha büyük olmuş ve inhibitör derişimi

arttıkça yarıçaplar da artmıştır. İnhibitör içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde R_p değeri 108 Ω olmuştur. Bu ortama inhibitör eklendikçe, R_p değerleri de artmıştır.

Tablo 1. HMA içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin impedans parametreleri

Derişim	E_{kor} (V)	R_s (Ω)	R_p (Ω)	CPE (μF/cm²)	n	İE (%)	*R_{lp} (Ω)	İE (%)
1,0 M HCl	-0,481	1,9	108	197	0,91	-	89	-
0,1 mM	-0,477	1,2	197	69	0,86	45,2	202	55,9
0,5 mM	-0,452	1,6	533	62	0,93	79,7	420	78,8
1 mM	-0,455	4,3	677	24	0,77	84,0	690	87,1
5 mM	-0,464	1,7	980	17	0,87	89,0	1079	91,8

*Lineer polarizasyon direnci

Sabit faz elementi katsayısı (n), inhibitörsüz ortamda 0,91 iken inhibitörlü ortamlarda daha küçük değerler almıştır. Bu düşme organik moleküllerin çift tabakaya yerleşmesi sonucu ideal kapasitörden sapmasını göstermektedir.

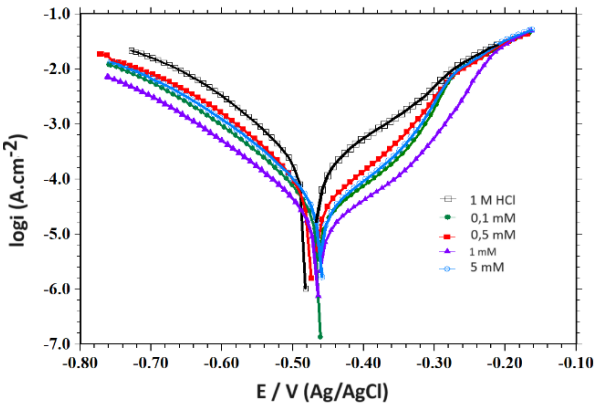
HMA derişimi artıkça R_p değerleri artmış, CPE ve n değerleri azalmıştır. İnhibitör konsantrasyonu arttıkça metalik yüzeyde daha fazla inhibitör molekülü adsorbe olmuş ve koruyucu filmin kalınlığı artmış, dolayısıyla yük transferi gecikmiş ve metalin korozyon hızı azalmıştır [5, 6].

Ayrıca, bir saat bekleme süresi sonunda LPR yöntemi ile de ölçümler yapılmış ve derişim arttıkça lineer polarizasyon direnci değerleri ve % İE değerleri artmıştır.

3.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Bir başka elektrokimyasal yöntem olan potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle, yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışı; inhibitörsüz 1,0 M HCl ve 1,0 M HCl + X mM inhibitörlü ortamlarda 293 K'de yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri elde edilerek incelenmiştir. Elde edilen eğriler Şekil 3'de ve bu eğrilerden hesaplanan parametreler Tablo 2'de verilmiştir.

Korozyon potansiyelleri inhibitör derişimi arttıkça biraz anodik potansiyelere kaymıştır. İnhibitörsüz ortamda i_{kor} değeri 195 μA/cm² iken, inhibitör derişimi arttıkça azalmış sırasıyla 69 μA/cm², 45 μA/cm², 32 μA/cm² ve 23 μA/cm² olmuştur.



Şekil 3. HMA içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 273 K'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Tüm çözeltilerde, inhibitör derişimi arttıkça korozyon akım yoğunluğu değerleri düşmüş inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır. En yüksek derişimde i_{kor} değerlerinden hesaplanan % İE değeri % 88 olmuştur. Katodik Tafel sabiti ($-\beta_c$) inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda 90 mV/dec dolayında hesaplanmıştır. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda hesaplanan katodik Tafel sabitlerinin fazla değişmemesi, katodik Tafel eğrilerinin paralel olması hidrojen oluşum mekanizmasının aktivasyon kontrollü olduğunu ve hidrojen indirgeme reaksiyon mekanizmasının HMA ilavesinden sonra değişmediğini göstermektedir [7].

Tablo 2. HMA içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

Derişim	E_{kor} (V)	$-\beta_c$ (mV/dec)	$İ_{kor}$ ($\mu A/cm^2$)	%İE
1 M HCl	-0,482	99	195	-
0,1 mM	-0,474	91	69	65
0,5 mM	-0,459	97	45	77
1 mM	-0,461	96	32	84
5 mM	-0,464	102	23	88

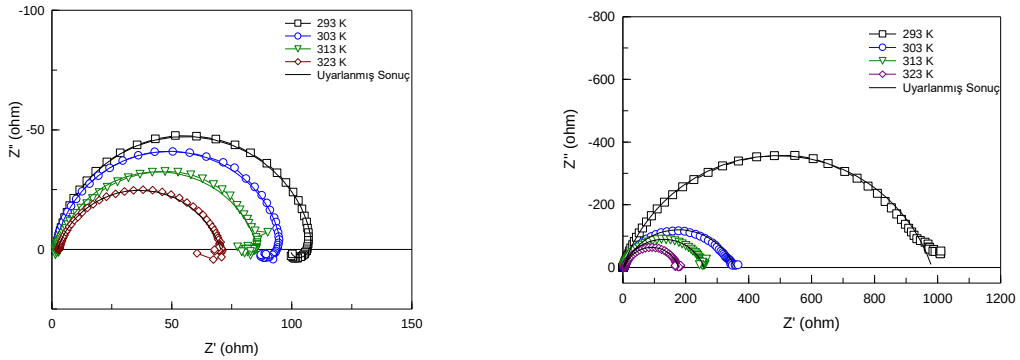
Asidik ortamda HMA'nın derişiminin artması hem anodik hem de katodik akım yoğunluğunu azaltmakta (Şekil 3) ve korozyon potansiyeli maksimum 0,018 V anodik potansiyele kaydırmaktadır. Bu sonuçlar HMA'nın 1 M HCl'li ortamda karma tip inhibitör olarak davrandığı göstermektedir. Anodik bölgede ise özellikle en yüksek derişim hariç akım yoğunluğunun – 0,300 V'a kadar azaldığı ve bu potansiyelden sonra potansiyel ne kadar arttırılırsa arttırılsın elde edilen eğrilerin akım yoğunluğu değerlerinin değişmediği ve inhibitörsüz çözeltide elde edilen eğrinin akım yoğunluğu değerine yaklaştığı görülmektedir. Bu potansiyel, HMA moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyinden desorpsiyon hızının yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyon hızından daha yüksek

olduğu desorpsiyon potansiyeli olarak bilinir. Bu aynı zamanda HMA'nın yumuşak çelik yüzeyindeki adsorpsiyonunun elektrot potansiyeline bağlı olduğunu gösterir.

Elde edilen sonuçlar HMA moleküllerinin yumuşak çelik yüzeyinde adsorbe olarak yumuşak çeliğin çözünmesini ve H^+ iyonlarının H_2 gazına indirgenmesini engelleyen koruyucu bir film oluşturduğu şeklinde yorumlanmıştır [8].

3.3. Farklı Sıcaklıklarda Saptanan EIS Bulguları

İnhibitörsüz ortamda ve en yüksek derişimde HMA içeren ortamlarda 293 K, 303 K, 313 K ve 323 K'de elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4'te ve korozyon parametreleri; R_s, R_p, n, CPE ile %İE değerleri Tablo 3'de verilmiştir.



(a) **(b)**

Şekil 4. Farklı sıcaklıklarda (a) HMA içermeyen ve (b) içeren 1,0 M HCl çözeltilerinde 1 saat bekleme süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

İnhibitörsüz ortamda ve 5 mM HMA içeren ortamlarda sıcaklık arttıkça R_p değerleri azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkinliği değeri 293 K'de en yüksek HMA içeren ortamda saptanmıştır (%89).

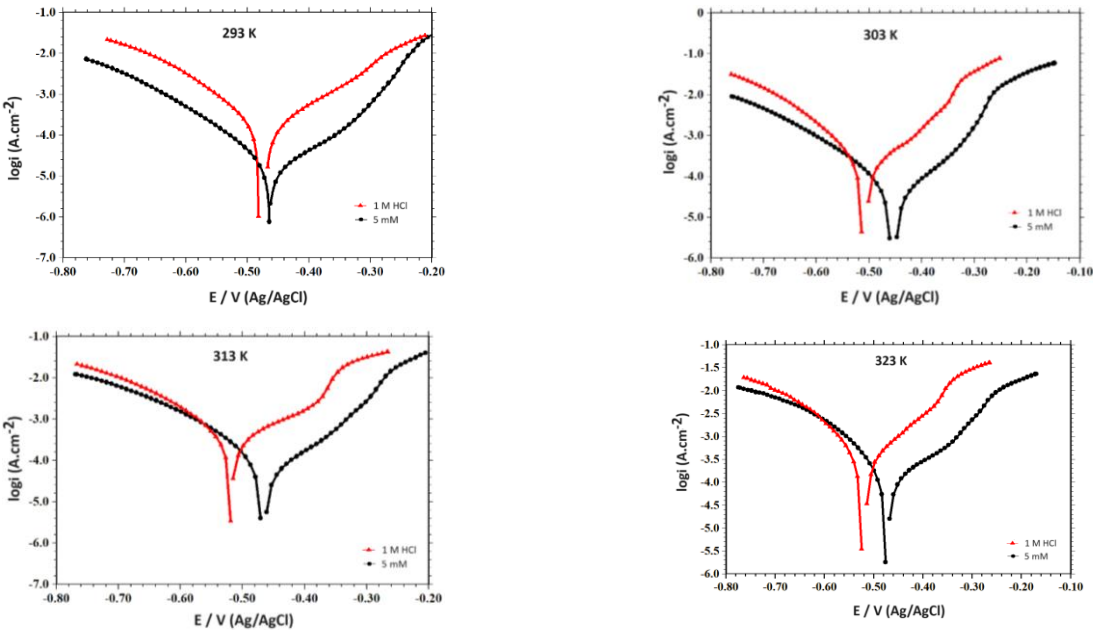
Tablo 3. Farklı sıcaklıklarda inhibitörsüz ve HMA içeren ortamlarda yumuşak çeliğin impedans parametreleri

Derişim	Sıcaklık (K)	R_s (Ω)	R_p (Ω)	CPE (μF/cm^2)	n	İE (%)
1,0 M HCl	293	1,8	108	197	0,92	-
5 mM	293	1,6	982	133	0,80	89
1,0 M HCl	303	3,3	94	251	0,89	-
5 mM	303	3,8	343	158	0,78	73
1,0 M HCl	313	1,5	86	243	0,90	-
5 mM	313	2,0	255	137	0,79	67
1,0 M HCl	323	2,7	73	225	0,83	-
5 mM	323	4,1	173	85	0,84	58

İnhibitörsüz ortamda sabit faz elementi (CPE) değeri 293 K'de 197 μF/cm², 303 K'de 251 μF/cm², 313 K'de 143 μF/cm² ve 323 K'de 225 μF/cm² iken, ortama HMA ilave edildiğinde çalışılan tüm sıcaklıklarda CPE değerleri azalmıştır (Tablo 3). Çalışılan tüm sıcaklıklarda inhibitör içeren ortamlarda CPE değerleri daha düşük olmuştur. Çalışılan tüm sıcaklıklarda "n" değerleri inhibitörlü ortamlarda inhibitörsüz ortamdakinden daha düşük olmuştur. En yüksek derişimde inhibitör içeren ortamlarda sıcaklık arttıkça inhibisyon etkinliği değerleri azalmıştır.

3.4. Farklı Sıcaklıklarda Saptanan Potansiyodinamik Polarizasyon Bulguları

Dört farklı sıcaklıkta 1 M HCl ve 1 M HCl + 5 mM HMA içeren ortamlarda elde edilen yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri Şekil 5'de ve bu eğrilerden hesaplanan korozyon parametreleri Tablo 4'de verilmiştir.



Şekil 5. HMA içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltilerinde 293–323 K'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Sıcaklık 293 K'den 323 K'e arttırıldığında, hem inhibitörsüz hem de inhibitörlü ortamda, iyonik iletkenlik arttığından, i_{kor} değerleri de artmıştır (Tablo 4). İnhibitörlü ortamlarda bulunan i_{kor} değerleri inhibitörsüz ortamlarda elde edilenlerden daha küçük olmuştur. İnhibitörlü ortamda sıcaklık artışıyla i_{kor} değerlerinin artışının daha az olması, inhibitör moleküllerinin, metalin çözünmesi sonucu oluşan korozyon ürünleriyle birlikte metal yüzeyini kapattığı şeklinde düşünülebilir.

Tablo 4. Değişik sıcaklıklarda HMA içeren ve içermeyen 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin potansiyodinamik polarizasyon parametreleri

Sıcaklık	Derişim	E_{cor} (V)	β_c (mV/dec)	$İ_{cor}$ ($\mu A/cm^2$)	%İE
293	1 M HCl	-0,482	96	197	-
293	5 mM	-0,464	95	25	87
303	1 M HCl	-0,514	95	313	-
303	5 mM	-0,461	82	71	77
313	1 M HCl	-0,519	80	435	-
313	5 mM	-0,470	80	138	68
323	1 M HCl	-0,525	77	564	-
323	5 mM	-0,476	76	245	57

Korozyon akım yoğunluğu değerlerinden hesaplanan % İE değerleri sıcaklık arttıkça azalmış ve en yüksek sıcaklıkta %57 olmuştur. Çalışılan tüm sıcaklıklarda inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlarda hesaplanan katodik Tafel sabitlerinin fazla değişmemesi hidrojen oluşum mekanizmasının sıcaklık ve inhibitörden etkilenmediğini göstermektedir [9].

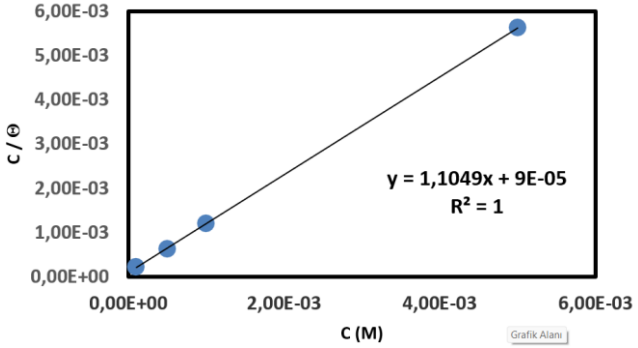
3.5 Adsorpsiyon İzotermi

Metal/çözelti ara yüzeyindeki moleküler adsorpsiyonun, temel olarak korozyon inhibisyonu şeklindeki bir mekanizmaya dayandığı düşünülerek, metal yüzeyi ile inhibitör arasındaki ilişkiyi tanımlamak için adsorpsiyon izotermi belirlenmiştir.

Adsorpsiyon izotermlerinden en basiti Langmuir izotermidir. Bu izotermde, bütün adsorpsiyon bölgelerinin (sit) eşdeğer olduğu ve adsorplanan parçacığın komşu bölgelerin dolu veya boş olmasından etkilenmediği kabul edilmektedir. Langmuir denklemi aşağıdaki eşitlikle verilmektedir:

$$C/\theta = 1/K + C$$

HMA molekülünün yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur.



Şekil 6. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir adsorpsiyon izoterminden hesaplanan K_{ads} değerinden adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG^{o}_{ads}) değeri aşağıda verilen formül ile hesaplanmıştır.

$$K_{ads} = \frac{1}{55{,}5} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right)$$

K_{ads} değerleri $1{,}11 \times 10^{4}$ ve $-\Delta G^{o}_{ads}$ 32,47 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Metal/çözelti ara yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon kimyasal ya da fiziksel olabilir. Genellikle ΔG°_{ads} değerinin -40 kj/mol'den daha negatif değerler aldığı durumlarda, organik molekülden metal yüzeyine koordine tip bağ yapmak için yük transferini gerektiren etkileşimler olduğu ve adsorpsiyonun kimyasal olduğu kabul edilir. $\Delta G°_{ads}$ değerinin -20 kj/mol veya daha düşük olduğu durumlarda yüklü metal ile yüklü organik moleküller arasında elektrostatik etkileşimler olduğu ve adsorpsiyonun fiziksel olduğu kabul edilir [10]**.** K_{ads} değerinin büyük olması ve ΔG^{o}_{ads} değerinin negatif ve büyük olması, inhibitör molekülünün yumuşak çelik yüzeyine *kendiliğinden* ve güçlü fiziksel adsorsiyon yoluyla adsorplandığını göstermektedir [11].

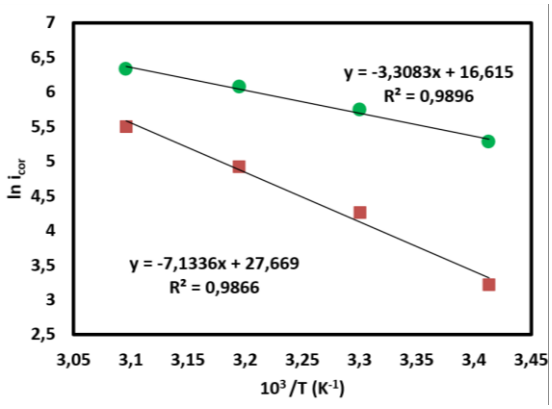
3.6 Aktivasyon Enerjisi Bulguları ve Değerlendirilmesi

İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda aktivasyon enerjisi (E_a^*) değerleri potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen i_{kor} değerlerinden hesaplanmıştır.
Arrhenius denklemi aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$k = A \exp(-E_a^* / RT)$

Bu denklemde; "k" tepkime hızı (inhibitör varlığında veya yokluğunda korozyon hızı), "A" Arrhenius sabiti (frekans faktörü), "E_a^*" aktivasyon enerjisi, "R" Rydberg gaz sabiti, "T" ise mutlak sıcaklığı göstermektedir.

HMA içeren ve içermeyen 1 M HCl ortamlarında çizilen, akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen i_{cor} (korozyon hızı) değerleri kullanılarak, ln i_{cor}'a karşı 1/T grafiği çizilerek Arrhenius doğruları elde edildi (Şekil 7). Arrhenius doğrularının denklemleri, R^2 değerleri ile birlikte aynı şekiller üzerinde gösterildi. Doğruların eğiminden, E^*_a değerleri hesaplandı.

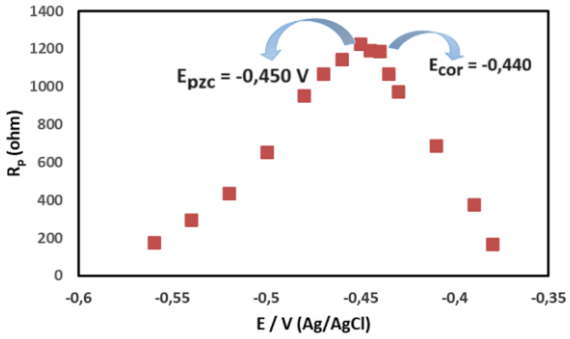


Şekil 7. İnhibitör içermeyen (●) ve içeren (■) asidik ortamlarda elde edilen Arrhenius doğruları

İnhibitörsüz ortamda E_a^* değeri 27,505 kJ/mol, HMA içeren ortamlarda E_a^* değeri 57,308 kJ/mol olmuştur. Buna göre, inhibitör moleküllerinin artan sıcaklıkla metal yüzeyine fiziksel olarak adsorplandıkları sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlar literatürde, inhibitörlü çözeltilerdeki E_a^* değerinin inhibitörsüz çözeltiye göre daha yüksek çıkması, metal yüzeyinde inhibitörün fiziksel olarak adsorplanması yorumuyla uyumludur [12].

3.6. Sıfır Yük Potansiyelinin (PZC) Belirlenmesi ve Değerlendirilmesi

Bir çözelti içinde inhibitörün metal yüzeyine adsorplanabilmesi o metalin sıfır yük potansiyeline (E_{pzc}) bağlıdır. Yumuşak çelik elektrodun yüzey yükünü belirlemek için 1,0 M HCl çözeltisine 5 mM inhibitör ilave edilerek bir saat bekleme süresi sonunda korozyon potansiyelinde ve farklı potansiyellerde EIS ölçümleri yapıldı. Bu ölçümlerden bulunan R_p değerleri elektrodun yüzey alanıyla çarpılarak potansiyele karşı grafiğe geçirildi ve Şekil 8 elde edildi. Elde edilen eğrilerde maksimum nokta E_{pzc}'yi göstermektedir.



Şekil 8. HMA içeren 1,0 M HCl çözeltisinde uygulanan elektrot potansiyeline karşı direnç eğrisi

İnhibitör içeren ortamda elektrodun korozyon potansiyeli (E_{kor}) - 0,440 V, sıfır yük potansiyeli (E_{pzc}) - 0,450 V olarak belirlendi.

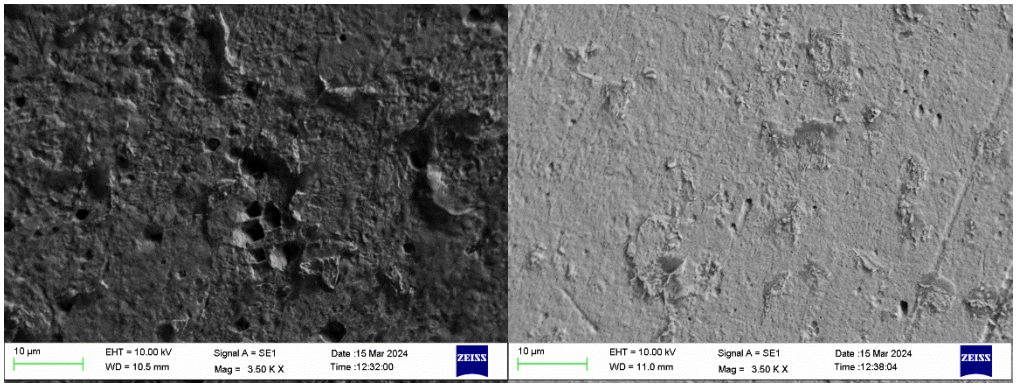
$\psi = E_{kor} - E_{pzc}$

ψ = - 0,440 - (- 0,450) = 0,01 V olarak hesaplandı. Aradaki farkın pozitif olması yumuşak çelik elektrodun yüzeyinin pozitif yüklü olduğunu göstermektedir.

Protonlanmış moleküller yumuşak çelik yüzeyine Cl^- iyonlarının vasıtasıyla adsorplanmakta bu şekilde klorür iyonları protonlanmış organik inhibitörler ve pozitif yüklü metal yüzeyi arasında bağlantı köprüleri oluşturmaktadır.

3.7. Yumuşak Çelik Elektrotların SEM Görüntüleri

Elektrotların SEM tekniğiyle belirlenen yüzey mikrografları Şekil 9'da verilmiştir. Bu mikrograflardan kolayca görüldüğü gibi asidik inhibitörsüz ortamda bekletilmiş elektrot yüzeylerinde girintili-çıkıntılı, çukurcuk görünümünde büyük kara lekeler gözlenmektedir.



Şekil 9. (a) İnhibitörsüz ve (b) 5 mM inhibitör içeren asidik ortamlarda 120 saat süreyle bekletilmiş yumuşak çelik elektrotların yüzey mikrografları

Asidik ortama inhibitör eklendiğinde yüzeyin daha düzgün bir görünüm aldığı, çukurcukların hem sayıca azaldığı hem de küçüldükleri izlenmektedir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada; yeni sentezlenen HMA Schiff bazının 1,0 M HCl ortamındaki yumuşak çeliğin korozyon davranışına inhibitör etkilerini belirlemek amacıyla farklı derişimlerde ve sıcaklıklarda elektrokimyasal yöntemle çalışmalar yapılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. İmpedans bulgularının sonuçlarına göre; R_p değerlerindeki artış, CPE değerlerindeki azalma, dolayısıyla inhibisyon etkinliğindeki artış, inhibitör derişimi arttıkça yumuşak çelik yüzeyine tutunan organik molekül sayısının arttığının bir kanıtı olarak ileri sürülmüştür.
2. HMA derişiminin artması hem anodik hem de katodik akım yoğunluğunu azaltmakta ve korozyon potansiyelini fazla değiştirmemektedir. Bu nedenlerle HMA'nın 1,0 M HCl'li ortamda karma-tip inhibitör olarak davrandığı sonucuna varılmıştır.
3. Metal yüzey üzerine inhibitor moleküllerinin adsorpsiyonu Langmiur adsorpsiyon izotermine uymuştur. $-\Delta G^{\circ}_{ads}$ ve K_{ads} değerlerinden HMA'nın metal yüzeyine kendiliğinden ve güçlü fiziksel adsorpsiyon ile adsorplandığı belirlenmiştir.
4. PZC ölçümleri asidik çözeltide yumuşak çelik yüzeyinin pozitif yüklü olduğunu göstermiştir.
5. Asidik inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlardaki SEM görüntülerinden inhibitörün metal yüzeyini koruduğu görülmüştür.

5. Kaynaklar

[1] M. Erbil, "KOROZYON İNHİBİTÖRLERİ VE İNHİBİTÖR ETKİNLİKLERİNİN SAPTANMASI, "Segem, Ankara, s: pp. 3–146, 1984.

[2] B. F. Luana, R.C. Nascimento, Fabio J.F.S. Henrique, Maria Jos´e O.C. Guimaraes, J.C. Rocha, J.A.C. Ponciano, Peter R. Seidl, "EFFECTS OF TEMPERATURE, CONCENTRATION AND SYNERGISM ON GREEN SCHIFF BASES SYNTHESIZED FROM VANILLIN IN APPLICATIONS AS CORROSION INHIBITORS FOR CARBON STEEL İN WELL STIMULATİON," Journal of Petroleum Science and Engineering, 213, 110401, 2022.

[3] M. Erbil, "ALTERNATİF AKIM (A.C.) İMPEDANSI YÖNTEMİYLE KOROZYON HIZI BELİRLENMESİ, " Doğa, TU Kim. D.C., 11/3, pp. 100–111, 1987.

[4] R. Solmaz, Kardas¸ G., Yazıcı, B., Erbil, M., "ADSORPTİON AND CORROSION İNHİBİTİVE PROPERTİES OF 2-AMİNO-5-MERCAPTO-1,3,4-THİADİAZOLE ON MİLD STEEL İN HYDROCHLORİC ACİD MEDİA," Colloids and Surface A, 312, pp. 7–17, 2008.

[5] M. S. Al-Sharif, "2,4-DİHYDROXYBENZALDEHYDE BASED SCHIFF BASE DERİVATİVES AS AN EFFECTİVE CORROSION İNHİBİTOR FOR STEEL CORROSION İN 1 M HYDROCHLORİC ACİD SOLUTİON," International Journal of Electrochemical Science 18, 100384, 2023.

[6] L. Xiaolong, C. Luo, X. Bin, L. Chuan, H. Jiayu, F. Jianshen, Y. Yugeng, J. Runwu, L. Mengnan, "TWO SEMİ FLEXİBLE NONPLANAR DOUBLE SCHIFF BASES AS CORROSION İNHİBİTORS FOR MİLD STEEL İN HCL SOLUTİON: EXPERİMENTAL AND THEORETİCAL İNVESTİGATİONS," Journal of Environmental Chemical Engineering 11, 110077, 2023.

[7] M. M. H. Sliem, N. M. ElBasiony, E. G. Zaki, M. A. Sharaf, A. M. Abdullah, "CORROSION INHIBITION OF MILD STEEL IN SULPFURIC ACID BY A NEWLY SYNTHESIZED SCHIFF BASE: AN ELECTROCHEMICAL, DFT, AND MONTE CARLO SİMULATİON STUDY," Electroanalysis, 32, pp. 3145–3158, 2020,

[8] D. Ataş, E. Bayol, "INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF THE PROTECTİVE FILM FORMED BY THE NOVEL SCHIFF'S BASE ON THE CARBON STEEL SURFACE IN ACID MEDIA: TEMPERATURE EFFECTS AND THERMODYNAMIC PARAMETERS," Russian Journal of Physical Chemistry A, Colloid Chemistry And Electroc, 93, pp. 359–36, 2019.

[9] K. G. Sujata, R. K. Mitra, M. Yadav, O. Dagdag, A. Berisha, B. B. Mamba, T. I. Nkambule, E. E. Ebenso, S. K. Singh, "ELECTROCHEMICAL, SURFACE MORPHOLOGICAL AND COMPUTATIONAL EVALUATION ON CARBOHYDRAZIDE SCHIFF BASES AS CORROSION INHIBITOR FOR MILD STEEL IN ACİDİC MEDIUM," Scientifc Reports, 13, 15108, 2023.

[10] S. Satpati, A. Suhasaria, S. Ghosal, S. Dey, D. Sukul, "INTERACTION OF NEWLY SYNTHESIZED DIPEPTIDE SCHIFF BASES WİTH MILD STEEL SURFACE IN AQUEOUS HCl: EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY ON THERMODYNAMICS, ADSORPTION AND ANTI-CORROSION CHARACTERİSTICS," Materials Chemistry and Physics, 296, 127200, 2023.

[11] H. Hamani, D. Djamel, S. Benabid, T. Douadi, "ELECTROCHEMICAL, DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT) AND MOLECULAR DYNAMİC (MD) SIMULATİONS STUDIES OF SYNTHESIZED THREE NEWS SCHIFF BASES AS CORROSION INHIBITORS ON MILD STEEL IN THE ACIDİC ENVIRONMENT," Journal of the Indian Chemical Society, 99, 100492, 2022.

[12] X. Bin, Y. Wenzhong, L. Ying, Y. Xiaoshuang, G. Weinan, C. Yizhong, "EXPERİMENTAL AND THEORETİCAL EVALUATİON OF TWO PYRİDİNECARBOXALDEHYDE THİOSEMİCARBAZONE COMPOUNDS AS CORROSION İNHİBİTORS FOR MİLD STEEL İN HYDROCHLORİC ACİD SOLUTİON," Corrosıon Science, 78, pp. 260–268, 2014.

Korozyona Uğramış Hibrit GFRP-Çelik Donatılı Betonarme Kirişlerin Eğilme Davranışında Tasarım Etkisi

Hayrettin Karaca[*1], İlker Kalkan[2], Handan Adıbelli[3]

[1]Yozgat Bozok Üniversitesi, Yozgat/ Türkiye
[2]Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale/ Türkiye
[3] Yozgat Bozok Üniversitesi, Yozgat/ Türkiye
[*]hayrettin.karaca@yobu.edu.tr

Özet

Korozyona uğramış hibrit GFRP (Cam Lifli Polimer)-çelik donatılı ve korozyona uğramış salt çelik donatılı betonarme kirişlerin eğilme davranışının araştırılması için deneysel çalışma yapılmıştır. Bu kapsamda, çelik donatıların iç donatı katmanı (ikinci sıra çekme donatısı) ve GFRP donatıların dış/iç donatı katmanı (birinci/ikinci sıra çekme donatısı) olarak yer aldığı 4 adet hibrit donatılı kiriş deney elemanları olarak üretilmiştir. GFRP ve hibrit donatıların betonarme kirişlerde geleneksel çelik donatılara göre avantajları araştırılmıştır. Özel hazırlanmış korozyon havuzunda, betonarme kiriş içerisindeki toplam çelik donatı kütlesinin %20 oranında korozyona uğraması hedeflenmiştir. Gerçek korozyon seviyeleri ise hilti ile betonun kırılması ve çelik donatıların betondan ayrılarak hassas terazide tartılmasıyla elde edilmiştir. Çalışma kapsamında kirişlerin dört noktalı eğilme testi gerçekleştirilmiştir. Eğilme testi ile kirişlerin yük-deplasman kapasiteleri, süneklik oranları, akmadaki rijitlik ve maksimum yükteki rijitlik değerleri elde edilmiştir. Korozyon etkisinin de içinde olduğu durumda daha yüksek taşıma kapasitesi değerlerini hibrit tasarımın sağladığı görülmüştür. Süneklik açısından salt çelik donatılı kirişin süneklik değerine de yakın değerler elde edilmiştir. Hibrit tasarım ile kirişlerin deformasyon kabiliyetinin arttığı tespit edilmiştir. GFRP donatının düşük elastisite modülü nedeniyle rijitlik konusunda beklenen değerler elde edilmiştir. Kirişlerin yüksek oranda korozyona maruz kalması ile hasar analizleri sırasında aderans kaynaklı eğilme göçmesi ile karşılaşılmıştır. Her iki donatının olumlu özelliklerini öne çıkaran, olumsuz özelliklerini en aza indirgeyen hibrit tasarımın korozyona karşı etkili olacağı değerlendirilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, hibrit tasarım, GFRP donatı, hızlandırılmış korozyon yöntemi.

Abstract

An experimental study was conducted to investigate the bending behavior of corroded hybrid GFRP (Glass Fiber Polymer)-steel reinforced and corroded pure steel reinforced reinforced concrete beams. In this context, 4 hybrid reinforced beams, with steel reinforcement as the internal reinforcement layer (second-row tensile reinforcement) and GFRP reinforcement as the external/internal reinforcement layer (first/second-row tension reinforcement), were produced as test elements. The advantages of GFRP and hybrid reinforcement over conventional steel reinforcement in reinforced concrete beams were investigated. In the specially prepared corrosion pool, it is aimed to corrode 20% of the total steel reinforcement mass in the reinforced concrete beam. Actual corrosion levels were obtained by breaking the concrete with a concrete breaker, separating the steel reinforcement from the concrete and weighing it on a precision scale. Within the scope of the study, a four-point bending test of the beams was carried out. With the bending test, the load-displacement capacities, ductility ratios, yield stiffness and maximum load stiffness values of the beams were obtained. It has been observed that the hybrid design provides higher bending capacity values including the corrosion effect. In terms of ductility, values close to the ductility value of the pure steel reinforced beam were obtained. It has been determined that the deformation ability of the beams increases with the hybrid design. Due to the low elasticity modulus of GFRP reinforcement, the expected values of stiffness were obtained. As the beams were exposed to high rates of corrosion, adherence-induced bending failure was encountered during damage analysis. It is evaluated that the hybrid design, which highlights the positive features of both reinforcements and minimizes the negative features, will be effective against corrosion.

Keywords: Corrosion, hybrid design, GFRP rebar, accelerated corrosion method.

1. Giriş

İnşaat mühendisliği uygulamalarında yer alan çelik donatı, beton ile sağlamış olduğu mekanik uyum sayesinde betonarme yapılar için tercih edilmektedir. Her türlü hava şartları ve iklim koşullarına maruz kalan özellikle havaalanları, tüneller, köprüler, yollar, iskeleler, deniz ve kıyı yapıları gibi birçok betonarme yapı ciddi korozyona maruz kalmakta ve uzun süreli hizmet süresi boyunca yük taşıma kapasitesinde ve sismik performansında azalma meydana gelmektedir [1]. Betonun karbonatlaşması ya da klorürlerin betona girmesi nedeniyle betonun alkali özelliği azalır, çelik donatıda pasifleşme meydana gelir ve bu da korozyonla birlikte çelik donatıda önemli kesit kaybına yol açar [2-3]. Çelik donatının korozyona karşı dirençli olmaması nedeniyle donatı kesit alanının azalması beton ile arasındaki aderansı da azaltmaktadır. Yüksek korozyon seviyelerinde ise donatıda kopma meydana gelmektedir. Bununla birlikte, çelik donatı etrafında oluşan korozyon ürünlerinin etkisiyle betonda hacimsel genleşme, çatlamalar ve kopmalar oluşmaktadır. Betonun çatlamasına neden olan korozyon kaynaklı pas hacminin, korozyonsuz çelik donatı hacminden 2-4 kat daha büyük olduğu bilinmektedir [4]. Korozyonun, çelik donatı ve betonun mekanik özellikleri üzerindeki olumsuz etkisi betonarme yapıların yük taşıma kapasitesinin yanında sünekliğini, aderans dayanımını, durabilitesini ve hizmet ömrünü azaltmaktadır.

Yapı malzemesi teknolojisinin ilerlemesiyle Cam Lifli Polimer (GFRP) donatı, çelik donatıya alternatif olarak geliştirilmiştir. Lifli polimer (FRP), çekme dayanımı yüksek lifler ile polimer reçine matrisinin birleşimiyle elde edilir. Yüksek çekme dayanımına sahip lifler yükleri taşırken polimer reçine matris, lifleri bir arada tutma, koruma ve yükleri liften life kayma gerilmeleri aracılığıyla aktarma gibi özelliklere sahiptir. FRP donatılarda genellikle cam, karbon, bazalt ve aramid lifler kullanılır. Cam lifli FRP (GFRP) donatının daha ekonomik olması tercih sebebidir. FRP malzemelerde kullanılan matrisler genellikle termoset polimer reçinelerdir. Reçine türlerinden epoksinin ise, yüksek korozyon direncine sahip olması nedeniyle bu çalışmada epoksi reçine esaslı cam lifli polimer donatı kullanılmıştır [5-6].

GFRP donatıların, köprü tabliyeleri ve kirişleri, yer altı işleri, demiryolları, MR hastane odalarında kullanımı ile çelik donatıya göre çok daha uzun bir hizmet ömrüne sahip olduğu ve agresif ortamlarda betonarme yapıların dayanıklılığını artırmak için uygun bir malzeme olduğu görülmüştür. 2001 yılında ilk olarak çelik donatılı olarak inşa edilen bir dalgakıranın, 2012 yılında GFRP donatılı olarak tekrar inşa edilmesi görülmektedir (Şekil 1) [7]. GFRP donatı, korozyona karşı dirençli, durabilitesi yüksek, yüksek boyuna (anizotropik) çekme dayanımlı, yüksek yorulma dayanımlı, hafif, akım iletmeyen, manyetik olmayan bir kompozit malzeme olarak avantaj sağlamaktadır. GFRP donatının çelik donatıya göre düşük elastisite modülüne sahip olması, lineer gerilme-şekil değiştirme davranışı, sınırlı deformasyon kapasitesi, süneklik problemi, basınç altındaki davranışının çekme davranışı kadar iyi olmaması, beton ile aderansının çelik donatıya göre iyi olmaması ve salt GFRP donatılı betonarme elemanlarda çatlama sonrası rijitlikte önemli azalmanın olması ile servis yükleri altında sehim ve çatlak oluşumu dezavantaj olarak görülmektedir.



Şekil 1. GFRP donatı ile tekrar inşa edilen bir dalgakıran [7]

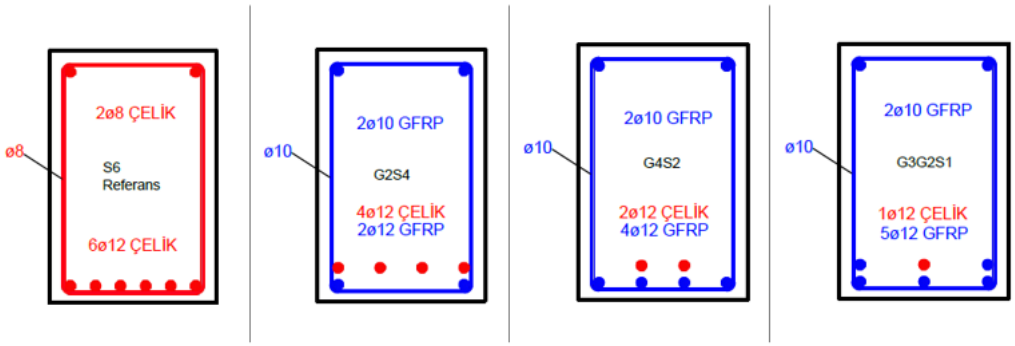
GFRP ve çelik donatıların olumsuz özelliklerini aşmak için hibrit donatılandırma yöntemi ile çelik donatının sünekliliğinden ve kullanılabilirliğinden, GFRP donatının korozyona dayanıklılığından ve durabilitesinden faydalanılmaktadır. Bu yöntemde, GFRP donatılar beton yüzeyine daha yakın yerleştirilmesiyle daha düşük bir beton örtüsüne sahip olurken çelik donatılar daha iç katmanda yer alarak korozyondan korunabilir. Her iki donatının da çekme bölgesinde aynı sırada yer aldığı ya da GFRP donatıların daha iç katmanda yer aldığı tasarımlar da bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda kirişlerin eğilme davranışı, ideal süneklik, çatlak mekanizması, donatı oranları, donatı dizilimleri, rijitlik ve kullanılabilirlik gibi konular incelenmiştir [8-11].

Hibrit FRP-çelik donatılı betonarme kirişleri korozyona maruz bırakarak eğilme davranışlarının araştırıldığı çalışmalar literatürde son derece azdır [12-14]. Önceki çalışmaların büyük çoğunluğu, hibrit donatılı kirişlerin korozyonsuz koşullar altındaki yapısal davranışları üzerinde durmuştur. Korozyona uğramış hibrit donatılı betonarme kirişlerdeki donatı tasarımının etkinliğini eğilme davranışı açısından incelemek, hibrit donatı tasarımını geliştirmek, betondaki çatlak mekanizmasını dikkate almak ve literatüre katkı sağlamak için korozyon etkisi ayrıntılı olarak ele alınmalıdır. Bu çalışma korozyona uğramış hibrit donatılı betonarme kirişlerin eğilme davranışını incelemeyi amaçlamaktadır. Betonarme kirişlerin dört noktalı deneysel eğilme testleri gerçekleştirilmiştir. Kirişler, hibrit donatı tasarımının etkinliğini ortaya koymak için salt çelik donatılı ve hibrit GFRP-çelik donatılı olarak test edilmiştir. Testler sonucunda, yük-deplasman değerleri elde edilerek, eğilme testi üzerinden hasar analizi yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Malzeme özellikleri ve deney düzeneği

Betonarme kirişlerde hazır C25 brüt beton kullanılmıştır. Beton basınç dayanımını belirlemek için beton döküm esnasında alınan küp numunelerin kürü yapıldıktan sonra basınç testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre betonun ortalama basınç dayanımı 30,66 MPa olarak belirlenmiştir. Çalışma kapsamında 4 farklı donatı düzenine sahip hibrit donatılı ve salt çelik donatılı kirişler üretilmiştir. Salt çelik donatılı kirişin çekme bölgesinde 6 adet 12 mm çaplı çelik donatı kullanılmıştır. Basınç bölgesinde, 2 adet 8 mm çaplı çelik donatı kullanılmıştır. 8 mm çaplı çelik etriyeler 10 cm aralıklarla yerleştirilmiştir. Hibrit donatılı kirişlerin çekme bölgesindeki GFRP ve çelik donatıların çapları 12 mm olarak seçilmiştir. Basınç bölgesindeki donatılar 10 mm çaplı GFRP donatı olarak seçilmiştir. 10 mm çaplı GFRP etriyeler 10 cm aralıklarla yerleştirilmiştir. Hibrit donatılı kirişlerin birbirlerinden farkı ise, çekme bölgesinde kullanılan GFRP ve çelik donatıların sayısı ve konumundan kaynaklanmaktadır. G2S4 kirişi için, 1. sırada 2 adet GFRP donatı, 2. sırada 4 adet çelik donatı kullanılmıştır. G4S2 kirişi için, 1. sırada 4 adet GFRP donatı, 2. sırada 2 adet çelik donatı kullanılmıştır. G3G2S1 kiriş için, 1. sırada 3 adet GFRP donatı, 2. sıranın kenar konumlarında 2 adet GFRP donatı, orta konumunda 1 adet çelik donatı kullanılmıştır (Şekil 2, Şekil 3). Donatılar kalıplara yerleştirildikten sonra beton 22x30x300 cm boyutundaki kalıplara dökülmüştür. Kür işleminin ardından kirişler kalıplardan çıkartılmıştır. 1. sıra donatılar için beton örtüsü 3 cm, 2. sıra donatılar için beton örtüsü 5 cm seçilmiştir. Etriye ölçüleri 17x27 cm'dir.

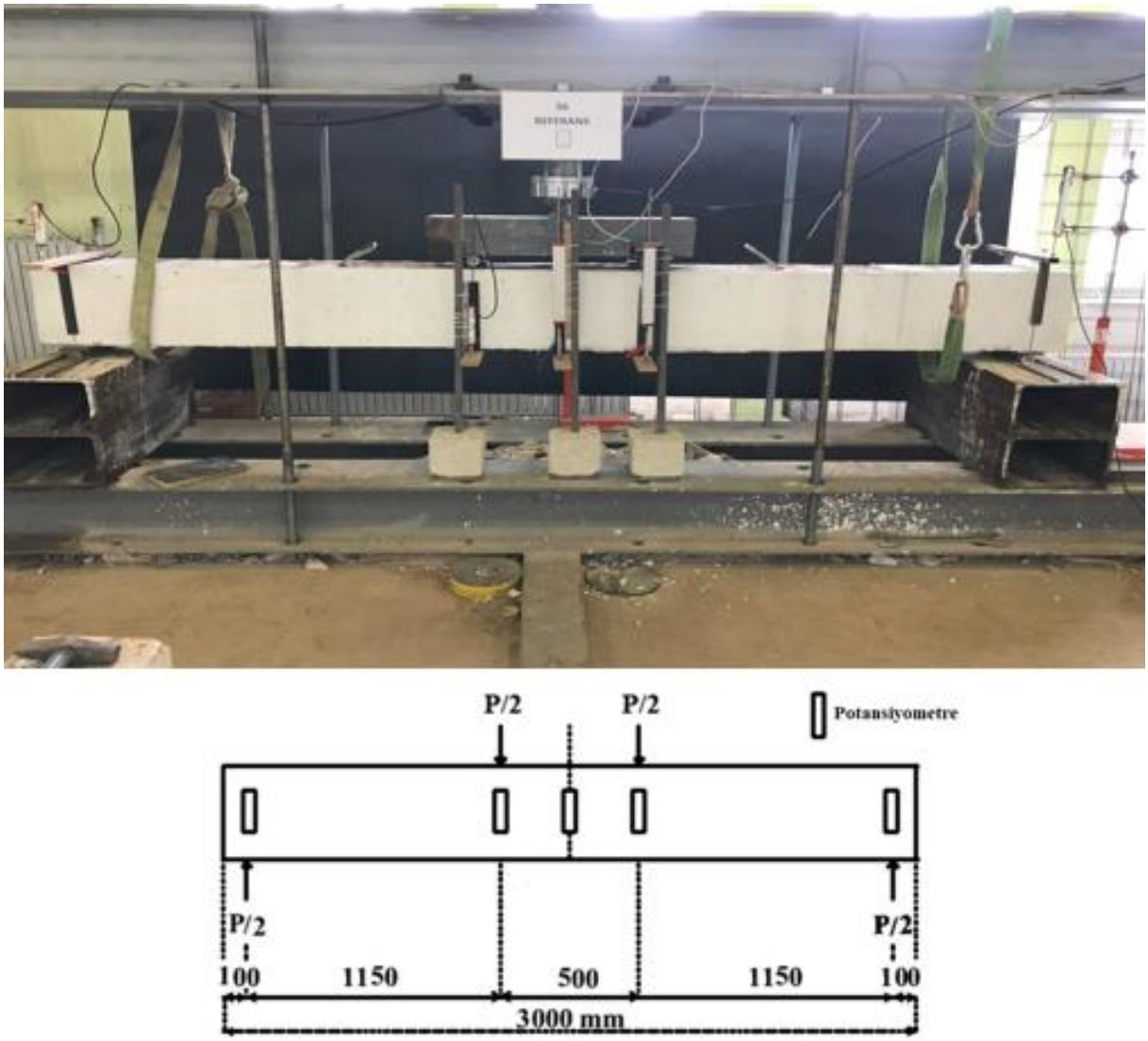


Şekil 2. Kiriş enkesitleri



Şekil 3. Kalıp içindeki donatıların görünüşü

Dört noktalı eğilme testleri için 50 ton kapasiteli deplasman kontrollü hidrolik piston yardımıyla yük uygulanmıştır. Yük, dağıtıcı kirişin üzerine yerleştirilen yük hücresi sayesinde ölçülmüştür. Deplasmanlar ise kiriş üzerindeki 6 noktaya yerleştiren potansiyometreler ile ölçülmüştür. Yük ve deplasman değerleri veri toplama cihazı (datalogger) aracılığıyla kaydedilmiştir. Deneysel çalışma Kırıkkale Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölümü Yapı Mekaniği Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir (Şekil 4). Ayrıca, elemanların kesme kırılması meydana gelmeden eğilme kapasitelerine ulaşabilmeleri amacıyla kirişlerde yeterli oranda enine donatıların kullanılmasına ve a/d oranının olabildiğince yüksek seçilmesine dikkat edilmiştir. Salt çelik donatılı kiriş için a/d oranı 4,26 değerinde ve hibrit donatılı kirişler için 4,42 değerindedir. Bu oranların 3 ile 7 değerleri arasında olması, kesme hasarı yerine eğilme ile kesme veya sadece eğilme hasarı sağlayacaktır.



Şekil 4. Deney düzeneği

2.2. Hızlandırılmış korozyon yöntemi

Donatı bağlama ve beton dökümünden önce tüm boyuna ve enine donatılar önce temizlenerek tartılmış ve kütleleri kaydedilmiştir. Tartım işlemi için hassas terazi kullanılmıştır. Çalışma kapsamında hızlandırılmış korozyon yöntemi için korozyon havuzu yapılmıştır (Şekil 5). Korozyon havuzunun boyutları; yüksekliği 60 cm, genişliği 181 cm, uzunluğu 320 cm'dir. Havuzun, seramik zemin üzerinde olması, duvarlarının bimsten yapılması ve olası elektrik akım kaçaklarını önlemek amacı ile korozyon havuzunun tüm iç yüzeyleri çimento ve akrilik esaslı, çift bileşenli su ve nem yalıtımı sağlayan tam elastik su yalıtım malzemesi ile kaplanmıştır. Her bir betonarme kirişe bağlı ayarlanabilir 30 volt 5 amper kapasitesindeki güç kaynakları betonarme kirişlerdeki çelik enine ve/veya boyuna donatılara pozitif yükleme sağlayacak şekilde bağlanmıştır. Hızlandırılmış korozyon yöntemi kapsamında elektriksel akım devresini sağlayacak ve betonarme elemanların her bir yüzeyinde eşit korozyon oranlarının elde edilmesine imkân sağlayacak negatif yükleme, betonarme kirişlerin çevresindeki bakır levhalar ile sağlanmıştır. Korozyon sürecinde çelik enine ve/veya boyuna donatıya bağlanan artı kutbun tüm çelik donatılara akımı daha iyi iletebilmesi için tüm çelik donatılardan bakır kablolar geçirilmiştir (Şekil 6). Literatürde sabit akım veya sabit voltaj prensibi ile çalışmalar yapılmıştır. Buradaki çalışmada ise sabit akım prensibi tercih edilmiştir. Çünkü bu sayede kirişlerin çekmiş olduğu akım her zaman sabit olacağı için hesaplamalarda kolaylık sağlayacak ve hata yapılmasının önüne geçilecektir.

Korozyon testlerinin ne zaman biteceğinin bilinmesi ile doğru bir planlama yapılabilecektir. Teorik korozyon oranları Faraday Kanunu'na göre hesaplanmıştır.

$$m = t(s) \times I(A) \times 55{,}847 / 2 / 96487 \quad (1)$$

Denklem (1)'de t saniyeyi, I sistemden geçen akımı temsil etmektedir. Korozyon oranının hesaplanmasında kullanılan Faraday Kanunu, çelik donatıların doğrudan elektrik akımına tabi tutularak geliştirildiği bir modeldir. Geliştirilen modelde çelik donatılar beton içerisinde olmadığından ve elektrik akımının verilmeye başlandığı andan itibaren korozyon meydana geldiğinden kütle kaybı doğru olarak ölçülebilmektedir. Ancak donatıların beton içerisinde olması durumunda, korozyonun başlayabilmesi için belirli bir miktar enerji potansiyeline ve süreye ihtiyaç vardır. Bundan dolayı Faraday Kanunu'na göre teorik olarak hesaplanan korozyon oranları gerçek korozyon oranlarından her zaman daha fazladır [15]. Çalışma kapsamında betonarme kirişlerdeki gerçek korozyon oranları, betonarme kirişlerin eğilme testlerinden sonra betonun hilti ile kırılarak içerisindeki çelik donatıların çıkartılıp kütlelerinin ikinci kez tartılarak hesaplanmasıyla elde edilmiştir. Mekanik temizleme yöntemi uygulanarak donatı yüzeyindeki korozyon ürünü kaldırılmış ve tüm donatılar ikinci kez tartılarak gerçek pas oranları elde edilen kütle kayıplarına bağlı olarak hesaplanmıştır. Gerçek pas oranlarının hesaplanması için Denklem (2) kullanılmıştır.

$$C_L = (W_i - W_f) / W_i \times 100 \quad (2)$$

Denklem 2'de C_L korozyon oranını, W_i çelik donatılarının korozyondan önceki kütlesini, W_f ise korozyona uğramış ve ardından korozyon ürünün kaldırılarak ikinci kez tartım ile elde edilen çelik donatıların son kütlelerini ifade etmektedir.



Şekil 5. Korozyon havuzu



Şekil 6. Bakır kabloların çelik donatılara bağlanması

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Gerçek korozyon oranlarının tespit edilmesi

Betonarme kirişler, eğilme testlerinden sonra hilti ile kırılarak çelik donatılar beton içerisinden çıkartılmıştır. İkinci tartım için hazır hale getirilmiştir. Betondan çıkarılan çelik donatıların mekanik temizliği yapılmıştır. Mekanik temizleme için tel fırçalar ile donatı yüzeyinde kütle ölçümünü etkileyecek tüm beton parçaları temizlenmiştir (Şekil 7). Mekanik temizlemenin ardından çelik donatılar ikinci kez tartılarak korozyon oranlarının elde edildiği tartım sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 7. Çelik donatıların ilk tartımı, hilti ile betondan ayırma, mekanik temizleme ve korozyon sonrası son tartım işlemleri

Tablo 1. Çelik donatıların tartım sonuçları ve gerçek korozyon oranları

Kiriş	İlk kütle (gr)	Son kütle (gr)	Gerçek korozyon oranı (%)
S6	30418,5	24730,2	18,70
G2S4	10486	8565	18,32
G4S2	5257,5	4362,1	17,03
G3G2S1	2620,6	2147,4	18,06

3.2. Yük-deplasman sonuçları

Şekil 8'de, 3 adet hibrit GFRP-çelik donatılı ve 1 adet salt çelik donatılı betonarme kirişin yük-deplasman eğrisi gösterilmektedir. Tablo 1'de belirtildiği gibi S6 kirişi için %18,70, G2S4 kirişi için %18,32, G4S2 kirişi için %17,03, G3G2S1 kirişi için %18,06 değerinde olmak üzere korozyon oranları birbirine çok yakındır. Ayrıca, kirişlerin korozyona uğramadan önceki yük taşıma kapasiteleri S6 için 147 kN, G2S4 için 152 kN, G4S2 için 174 kN, G3G2S1 için 178 kN birbirlerine yakın olarak değerlendirilmektedir. Bu durum, çalışmaya konu olan kirişler için incelenecek diğer parametrelerin daha doğru anlaşılmasını sağlamaktadır. Bu parametreler; kirişlerin yük taşıma kapasiteleri, süneklik ve rijitlik olarak ifade edilebilir. S6, G2S4, G4S2 ve G3G2S1 kirişlerinin korozyon etkisindeki yük taşıma kapasiteleri sırasıyla 102,72 kN, 117,45 kN, 164,08 kN ve 172,53 kN'dur.

Maksimum deplasman yapma kapasiteleri ise S6 kirişi için 28,51 mm, G2S4 kirişi için 93,79 mm, G4S2 kirişi için 105,91 mm, G3G2S1 kirişi için 115,06 mm'dir. Süneklik değeri, deplasman sünekliği olarak en yüksek deplasmanın akma deplasmanına oranı olarak tanımlanmıştır. Nihai deplasman, elemanın maksimum yük taşıma kapasitesinin %85 değerine düştüğü noktadaki deplasman değeri olarak kabul edilmiştir. Akma deplasman değeri ise orijin noktasından başlayan ve eleman maksimum yük taşıma kapasitesinin tepe öncesinde %85 değerine ulaştığı noktalar arasında çizilen sekant ile tanımlanmıştır.

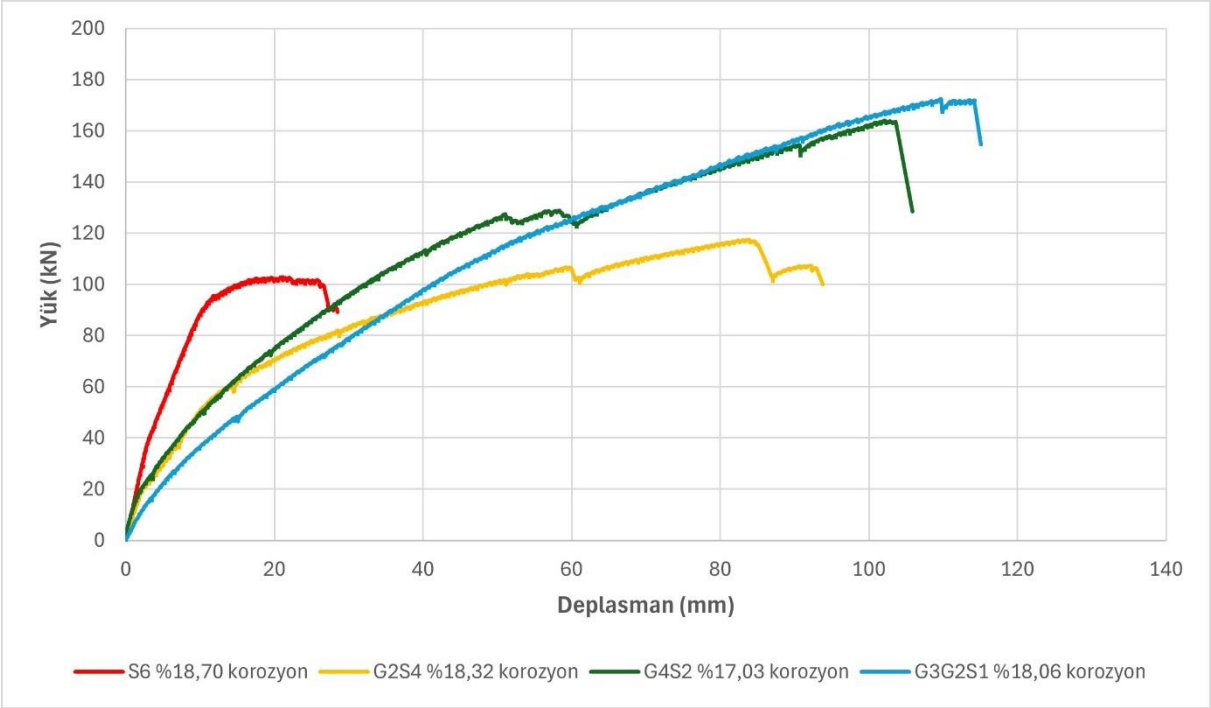
Yük-deplasman verilerinden elde edilen Tablo 2'ye göre; korozyon etkisi sonucunda yük taşıma kapasitesindeki en büyük düşüş %30 ile S6 kirişinde olmuştur. S6 kirişini %23 düşüş ile G2S4 kirişi takip etmektedir. G4S2 kirişi ile G3G2S1 kirişindeki düşüş sırasıyla %6 ve %3,4 oranında olmuştur. Korozyon etkisindeki kirişler için hibrit GFRP-çelik donatı tasarımının yük taşıma kapasitesine katkısı önemli görülmektedir. GFRP donatının korozyona uğramaması ve artan GFRP donatı oranı kiriş taşıma gücünü büyük oranda korumuştur.

Salt GFRP donatılı kirişlerin süneklik problemi olduğu bilinmektedir. G2S4 ve G4S2 kirişlerinin süneklik sonuçlarına göre korozyona uğramış hibrit donatılı kirişlerin süneklik oranları 1,73 - 1,81, korozyona uğramış salt çelik donatılı kirişin süneklik oranına 2,06 yakın çıkmaktadır. Hibrit donatılı kirişlerde akmanın kiriş maksimum yük seviyesinin altında bir yük seviyesinde meydana gelmesi, bu kirişlere bir süneklik güvencesi sağlamaktadır.

Hibrit donatılı kirişlerde GFRP donatı oranı arttıkça ilk çatlama sonrasında rijitliklerde daha büyük düşüşler gözlemlenmektedir. Bunun sonucunda, GFRP donatı oranı fazla olan kirişlerde aynı yük seviyesine karşılık gelen deformasyon değerleri artmaktadır. GFRP donatı oranı arttıkça kirişlerin toplam deformasyon kapasitesi artmaktadır. Akmadaki rijitliği en yüksek eleman ve en düşük eleman sırasıyla S6 kirişi ve G3G2S1 kirişidir. Maksimum yükteki rijitliği en yüksek eleman ve en düşük eleman sırasıyla S6 kirişi ve G2S4 kirişidir. Bu durum GFRP malzemesinin düşük elastisite modülüne sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 2. Deneysel test sonuçları

Kiriş	P_{max} (kN)	Süneklik oranı (δ_u/δ_y)	Akmadaki rijitlik / Maksimum yükteki rijitlik (kN/mm)
S6	102,72	2,06	8,77 / 4,90
G2S4	117,45	1,73	2,06 / 1,40
G4S2	164,08	1,81	2,28 / 1,61
G3G2S1	172,53	1,24	1,75 / 1,57



Şekil 8. Yük-deplasman eğrileri

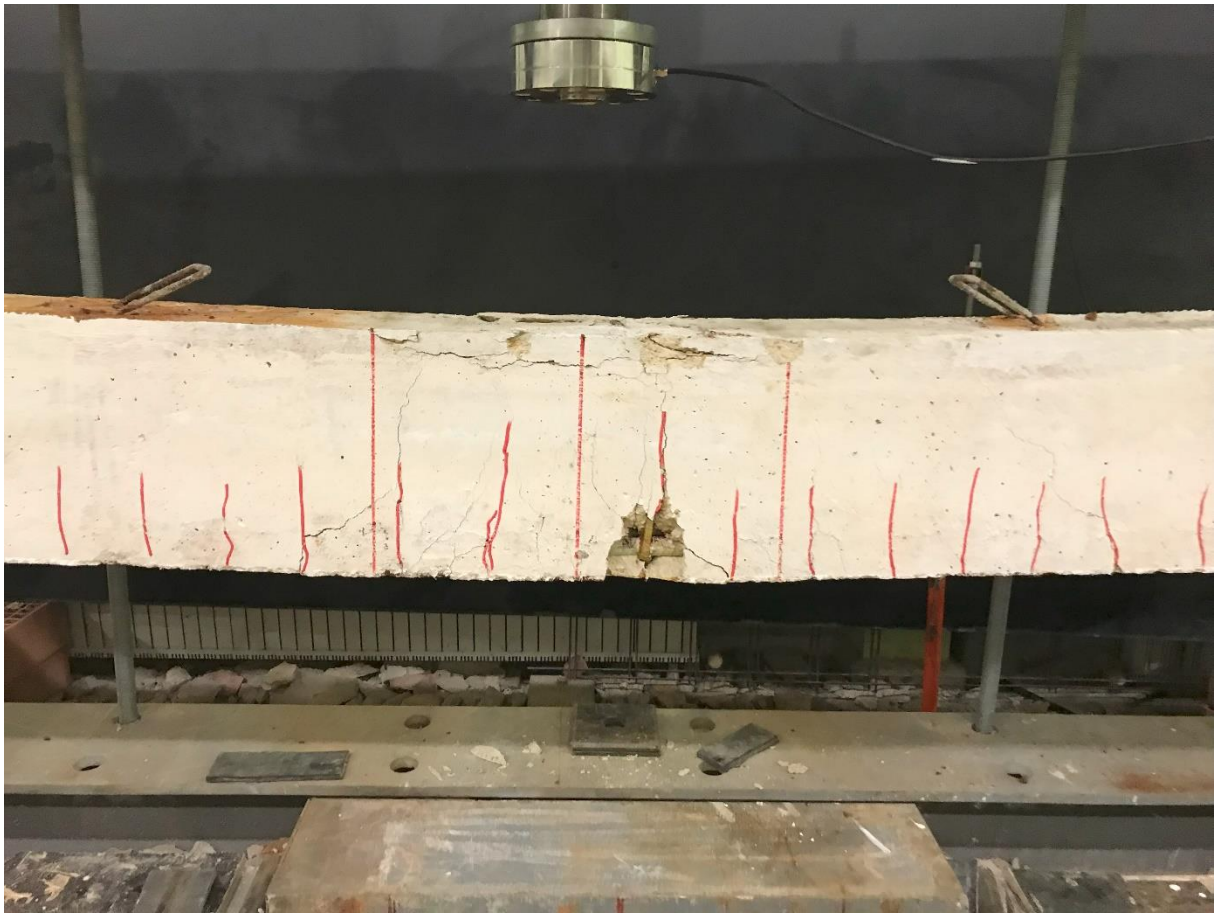
3.3. Hasar analizi

Şekil 9'da S6 kirişinde geçekleşen aderans kaynaklı eğilme hasarı gösterilmiştir. Salt çelik donatılı kirişin yüksek oranda korozyona uğraması, beton ile çelik donatı arasındaki aderansı son derece zayıflatarak kirişin erkenden kapasitesine ulaşmasını sağlamıştır. Çelik donatının akması sonrasında kiriş çekme bölgesinde beton kabuğunu atarken basınç bölgesinin sağ yük noktasında betonun ezilmesiyle taşıma gücüne ulaşmıştır.



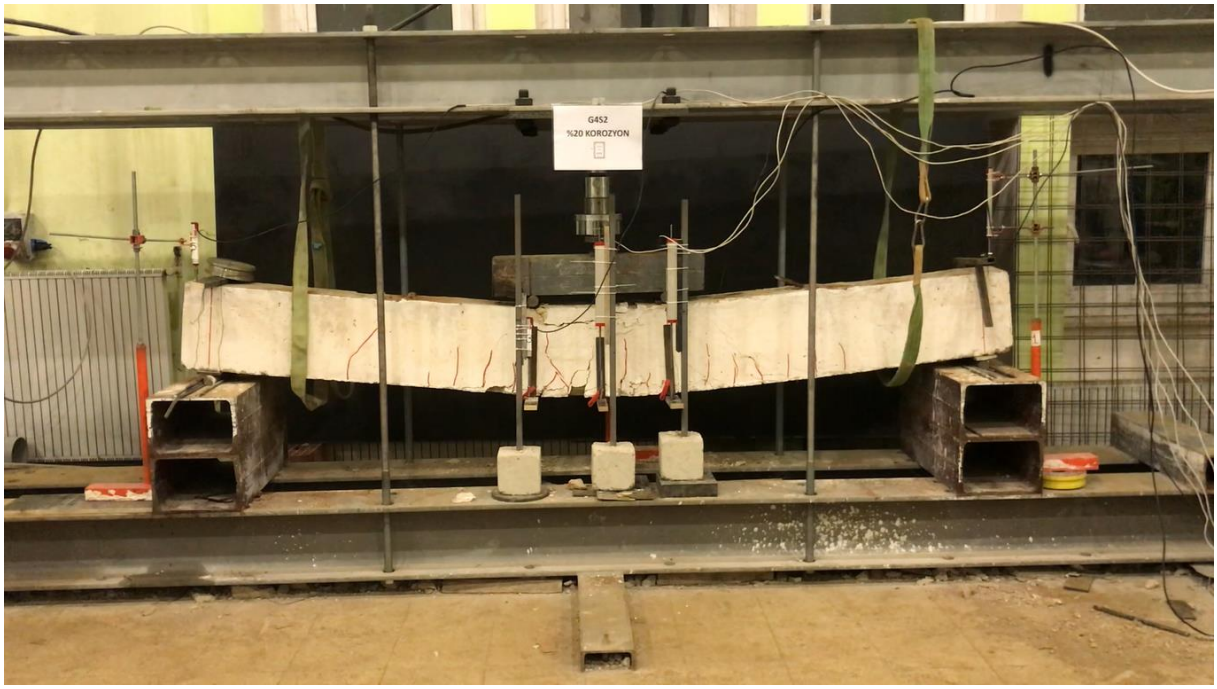
Şekil 9. S6 kirişi eğilme testi

Şekil 10'da G2S4 kirişinde geçekleşen aderans kaynaklı eğilme hasarı gösterilmiştir. Hibrit donatılı kirişteki çelik donatıların yüksek oranda korozyona uğraması, beton ile çelik donatı arasındaki aderansı zayıflatmıştır. Bir önceki testten farklı olarak çekme bölgesi 1. sırada bulunan 2 adet GFRP donatı kirişin erkenden kapasitesine ulaşmasını engellemiştir. Bunun yanında kirişin daha çok deplasman yapmasına katkı sağlamıştır. Çelik donatının akması sonrasında kiriş çekme bölgesinde beton kabuğunu atarken basınç bölgesinin yük noktaları arasında betonun ezilmesiyle taşıma gücüne ulaşmıştır.



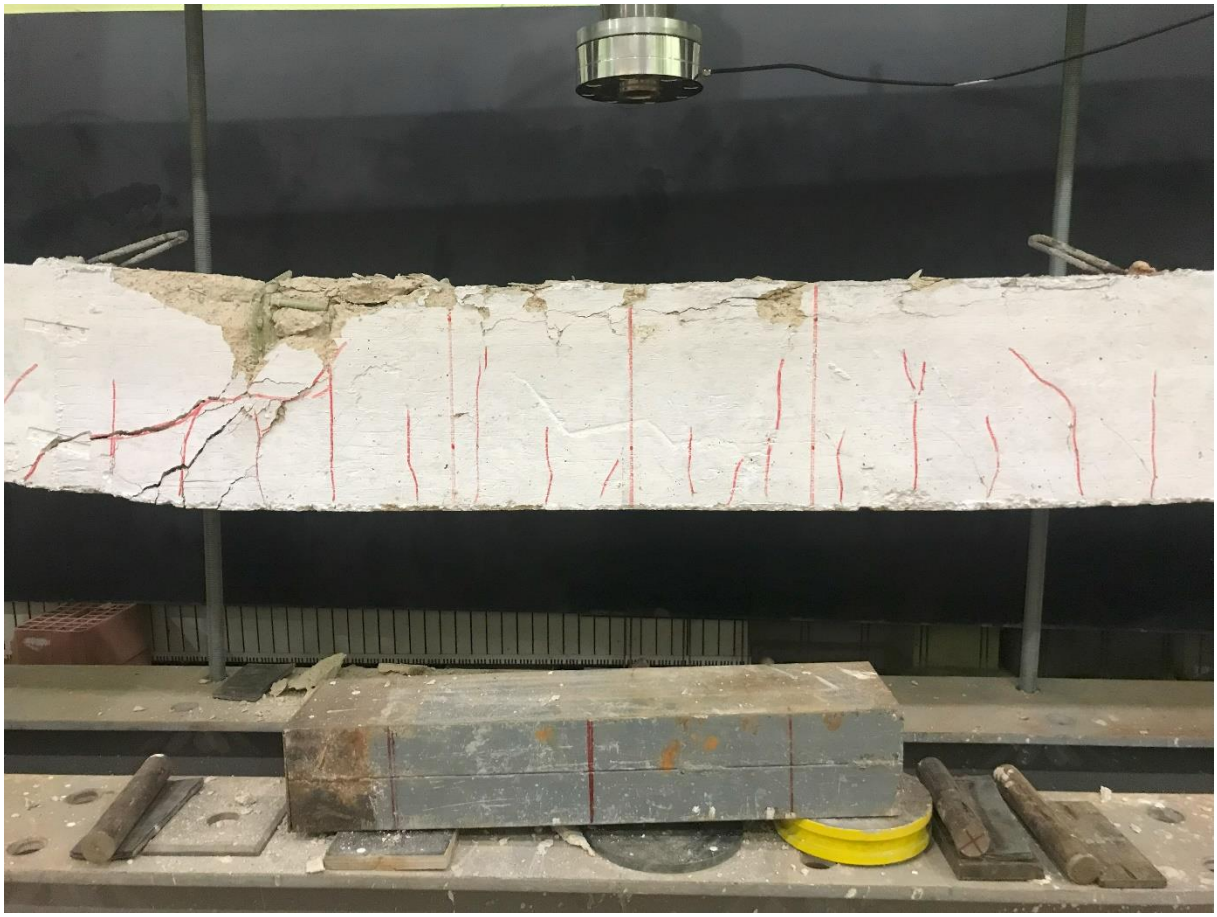
Şekil 10. G2S4 kirişi eğilme testi

Şekil 11'de G4S2 kirişinde geçekleşen aderans kaynaklı eğilme hasarı gösterilmiştir. Hibrit donatılı kirişteki çelik donatıların yüksek oranda korozyona uğraması, beton ile çelik donatı arasındaki aderansı zayıflatmıştır. Bir önceki testten farklı olarak çekme bölgesi 1. sırada bulunan 4 adet GFRP donatı kirişin erkenden kapasitesine ulaşmasını engellemiştir. Bunun yanında kirişin daha çok deplasman yapmasına katkı sağlamıştır. Çelik donatının akması sonrasında kiriş çekme bölgesinde beton kabuğunu atarken basınç bölgesinin yük noktaları arasında betonun ezilmesiyle taşıma gücüne ulaşmıştır.



Şekil 11. G4S2 kirişi eğilme testi

Şekil 12'de G3G2S1 kirişinde geçekleşen az da olsa aderans kaynaklı eğilme hasarı gösterilmiştir. Fotoğrafta her ne kadar kesme hasarı da yer alsa da kesme hasarından önce beton ezilip taşıma gücüne ulaşıldığı için eğilme hasarı olarak değerlendirmek yanlış olmayacaktır. Bir önceki testten farklı olarak çekme bölgesi 1. sırada 3 adet GFRP donatı, 2. Sıra yan konumlarda 2 adet GFRP donatı, orta konumda 1 adet çelik donatı kirişin erkenden kapasitesine ulaşmasını engellemiştir. Bunun yanında kirişin daha çok deplasman yapmasına katkı sağlamıştır. Çelik donatının akması sonrasında basınç bölgesinin yük noktaları arasında betonun ezilmesiyle taşıma gücüne ulaşmıştır.



Şekil 12. G3G2S1 kirişi eğilme testi

4. Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında dört farklı donatı düzenine sahip 3 metre uzunluğundaki betonarme kirişlerin korozyona uğratılmasından sonra dört noktalı eğilme testi yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında yapılan deneyler ile elde edilen bilgi ve deneyimlere göre aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

● GFRP donatının korozyona uğramaması ve GFRP donatı oranının artması ile korozyon etkisindeki hibrit donatılı kirişlere ait yük taşıma kapasitesinin büyük oranda korunduğu tespit edilmiştir.

● Korozyon etkisindeki elemanlardan S6 kirişinin süneklik oranı en yüksek değerde çıkmıştır. Hibrit donatılı kirişler kendi içinde değerlendirildiğinde, G2S4 ve G4S2 kirişlerinin süneklik oranı birbirine ve S6 kirişine yakın çıkarken, GFRP donatı oranının arttığı, çelik donatı oranının azaldığı G3G2S1 kirişi için süneklik oranı en düşük değerdedir.

● Korozyon etkisindeki S6 kirişinin akmadaki ve maksimum yükteki rijitlik değeri diğer kirişlerden daha fazla çıkmıştır. Bununla birlikte en düşük maksimum deplasman değeri de S6 kirişine aittir.

● Yüksek korozyona maruz bırakılan kirişlerde özellikle S6 kirişinde aderans dayanımının son derece zayıfladığı tespit edilmiştir. Eğilme testi esnasında çekme bölgesindeki beton kabuk atarak, kirişin taşıma gücüne kısa sürede ulaşması gözlemlenmiştir. Hibrit donatılı kirişlerde de aderans dayanımında azalma söz konusu olmuştur ancak çekme bölgesindeki GFRP donatının varlığı ile çelik donatıların daha iç katmanda yer alması sonucu maksimum taşıma gücünde ve maksimum deplasman değerinde artış belirlenmiştir.

● Hibrit donatılı kirişlerin donatı düzeni belirlenirken korozyondan mümkün olan en üst seviyede korunma sağlanmalıdır. Bunun için GFRP donatı çekme bölgesi 1. sırada yer almalıdır. Çelik donatılar ise daha iç katmanda yer almalıdır. Etriyeler GFRP donatı seçilmelidir. Taşıma gücü, süneklik ve rijitlik açısından en iyi sonucu veren donatı düzeni tercih edilmelidir. GFRP donatı oranının çok artırılması sünekliği ve rijitliği azaltırken, maksimum yük taşıma kapasitesi ve maksimum deplasman değeri artmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası 2021/088. Teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

[1] A. Guo, H. Li, X. Guan, and H. Li, "EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON THE CYCLIC PERFORMANCE OF REINFORCED CONCRETE PIERS WITH CHLORIDE-INDUCED CORROSION IN MARINE ENVIRONMENT", Engineering Structures, vol. 105, pp. 1–11, 2015.

[2] Böhni H., "Corrosion in reinforced concrete structures", pp. 1-248, Woodhead Publishing Limited, Abington, 2005.

[3] Erdoğdu Ş., "Betonda Donatı Korozyonu Ölçümü ve İrdelenmesinde Yaygın Olarak Kullanılan Yöntemler ve Teknikler", 5. Ulusal Beton Kongresi, pp. 247-259, 2003, İstanbul-Türkiye.

[4] Z. P. Bazant, "PHYSICAL MODEL FOR STEEL CORROSION IN CONCRETE SEA STRUCTURES-THEORY", Journal of The Structural Division, vol. 105, no. 6, pp. 1137-1153, 1979.

[5] Başaran B., "Beton-FRP Donatı Arasındaki Aderansı Etkileyen Faktörler ve Kenetlenme Boyu Bağıntısının Belirlenmesi", pp. 1-228, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 2019.

[6] L. Gemi, E. Madenci ve Y. O. Özkılıç, "ÇELİK, CAM FRP VE HİBRİT DONATILI BETONARME KİRİŞLERİN EĞİLME PERFORMANSININ İNCELENMESİ", Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, vol. 8, pp. 1470-1483, 2020.

[7] ACI 440.1R-15 "Guide for the Design and Construction of Structural Concrete Reinforced with Fiber-Reinforced Polymer (FRP) Bars", pp. 1-83, American Concrete Institute (ACI), MI, USA, 2015.

[8] A. E. Refai, F. Abed and A. Al-Rahmani, "STRUCTURAL PERFORMANCE AND SERVICEABILITY OF CONCRETE BEAMS REINFORCED WITH HYBRID (GFRP AND STEEL) BARS", Construction and Building Materials, vol. 96, pp. 518-529, 2015.

[9] L. Yinghao and Y. Yong, "ARRANGEMENT OF HYBRID REBARS ON FLEXURAL BEHAVIOR OF HSC BEAMS", Composites: Part B, vol. 45, pp. 22-31, 2013.

[10] L. Pang, W. Qu, P. Zhu and J. Xu, "DESIGN PROPOSITIONS FOR HYBRID FRP-STEEL REINFORCED CONCRETE BEAMS", Journal of Composites for Construction, vol. 20, no.4, pp. 1-9, 2016.

[11] M. A. Safan, "FLEXURAL BEHAVIOR AND DESIGN OF STEEL-GFRP REINFORCED CONCRETE BEAMS", ACI Materials Journal, vol. 110, no. 6, pp. 677-685, 2013.

[12] X. Wang, Z. Chen, L. Ding, Y. Shi, Z. Zhu and Z. Wu, "LONG-TERM FLEXURAL BEHAVIOR OF CONCRETE BEAMS WITH HYBRID FRP AND STEEL REINFORCEMENTS IN SIMULATED MARINE ENVIRONMENT", Structures, vol. 33, pp. 4556-4567, 2021.

[13] Y. Zhou, Y. Zheng, L. Sui, B. Hu and X. Huang, "STUDY ON THE FLEXURAL PERFORMANCE OF HYBRID- REINFORCED CONCRETE BEAMS WITH A NEW CATHODIC PROTECTION SYSTEM SUBJECTED TO CORROSION", Materials, vol. 13, pp. 1-16, 2020.

[14] T. H. Nguyen, V. T. Nguyen and M. T. Phan, "EXPERIMENTAL STUDY ON THE FLEXURAL BEHAVIOUR OF CORRODED CONCRETE BEAMS REINFORCED WITH HYBRID STEEL/GFRP BARS", Structure and Infrastructure Engineering, vol. 20, no. 6, pp. 834-845, 2024.

[15] İ. Ertuç, H. Yalcıner ve A. Kumbasaroglu, "KOROZYON ETKİSİNE MARUZ BIRAKILMIŞ BETONARME KİRİŞLERİN EĞİLME DAVRANIŞI", Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, vol. 11, no. 1, pp. 1-10, 2018.

ABSTRACT PROCEEDINGS

Hibrit Akımsız Nikel Bor Kompozit Kaplamaların Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi

Aleyna Bayatlı*[1], Fatih Kılıç[1,2], Mustafa Kocabaş[1]

[1] Konya Teknik Üniversitesi, Konya / Türkiye
[2] Bematek Malzeme Teknolojileri Ltd. Şti., Konya / Türkiye
*abayatli@ktun.edu.tr

Özet

Akımsız nikel bor kaplamalar otomotiv sektörünün yanı sıra ateşli silahlar ve savunma sanayiinde yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Bu yaygın kullanımının başlıca sebepleri yüksek sertliği ve kayganlaştırıcı özelliğidir [1]. Ancak gelişen teknoloji ve artan endüstriyel talepler doğrultusunda daha yüksek sertlik ve aşınma özelliklerinin istendiği ve daha iyi çözümlere ihtiyacın olduğu durumlar da ortaya çıkmaktadır [2]. Bu bağlamda akımsız kompozit kaplamalar, kullanım alanına göre daha yüksek sertliğe ve aşınma direncine sahip ya da yağlayıcılık kapasitesi yüksek ve kayganlaştırıcı kaplama üretimine bir alternatif sunmaktadır [3]. Bu çalışmada farklı iki kompozit kaplama işlemi tek bir proses ile birleştirilerek hibrit bir akımsız nikel bor kompozit kaplama gerçekleştirilmiştir. Hibrit kaplamaların oluşturulmasında en iyi koşulun belirlenebilmesi için farklı yüzey aktif madde konsantrasyonları ve farklı takviye partikül miktarları denenmiştir. Bu amaç ile, bor karbür (B_4C) ve grafit partiküller aynı kaplama banyosu içerisine ilave edilerek hem en fazla yağlayıcılığın hem de en yüksek aşınma direncinin bir arada sağlanabileceği hibrit kompozit kaplamalar amaçlanmıştır. Kompozit kaplamalar, indirgeyici olarak sodyum bor hidrürün kullandığı pH değeri 12-13 aralığında olan akımsız nikel bor kaplama banyolarında 90±2ºC'de ve 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemleri tamamlandıktan sonra kaplamaların yüzey görüntüleri, aşınma ve korozyon davranışları ve mikrosertlik değerleri incelenmiştir. Aşınma deneyleri git-gel (reciprotating) aşınma yöntemi kullanılarak 5000 çevrimde, 15 N yük altında, 50 metre mesafede ve kuru atmosferik ortamda gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların korozif davranışlarını incelemek amacıyla 0,1 molar sodyum klorür (NaCl) çözeltisinde elektrokimyasal ölçümlerden açık devre potansiyeli (OCP), potansiyodinamik polarizasyon (PDP) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre hibrit kaplamaların korozyon direncinin akımsız nikel bor kaplamaların direncine yakın olduğu, ilave edilen takviye partiküllerin galvanik bir etki yapmadığı gözlemlenmiştir. Bununla beraber yapılan sertlik ölçümleri ve aşınma deneyleri sonucunda takviye partikül ilavesinin sertlik ve aşınma direncini olumlu yönde etkilediği gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hibrit kompozit kaplamalar, grafit, bor karbür, akımsız nikel-bor kaplama, korozyon.

Teşekkür

Bu çalışma "Otomotiv ve Savunma Sanayii İçin Yeni Nesil Akımsız Kompozit Kaplama Proseslerinin Geliştirilmesi" isimli, 7220070 numaralı TÜBİTAK-1507 projesi kapsamında Konya Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü ve Bematek Malzeme Teknolojileri iş birliğiyle gerçekleştirilmiştir. Yazarlar desteğinden dolayı TÜBİTAK'a ve Bematek Malzeme Teknolojileri AŞ'ye teşekkürlerini sunar.

Kaynaklar

1. Yazdani, S., R. Tima, and F. Mahboubi, *Investigation of Wear Behavior of As-Plated and Plasma-Nitrided Ni-B-CNT Electroless Having Different CNTs Concentration.* Applied Surface Science, 2018. **457**: p. 942-955.
2. Ekmekci, D. and F. Bülbül, *Preparation and Characterization of Electroless Ni–B/Nano-SiO_2, Al_2O3, TiO_2 and CuO composite coatings.* Bulletin of Materials Science, 2015. **38**: p. 761-768.
3. Cieślak, G. and M. Trzaska, *Structure and Properties of Ni-B/Graphene Oxide Composite Coatings Produced by Chemical Reduction Method.* Journal of Materials Engineering and Performance, 2020. **29**: p. 1550-1557.

Yenilikçi Yöntemlerle Estenet Telinin PVC Kaplanması ve Korozyona Karşı Direncinin İncelenmesi

Okay ÖZÜPEK, Sezer Can AYDINYER, Ahmet Oğuz BİLGEN, Mesut KEKÜL

KAR-EL DEMIR TEL SAN. VE TIC. LTD. ŞTI, Izmir/Türkiye
okay.ozupek@kareltel.com.tr

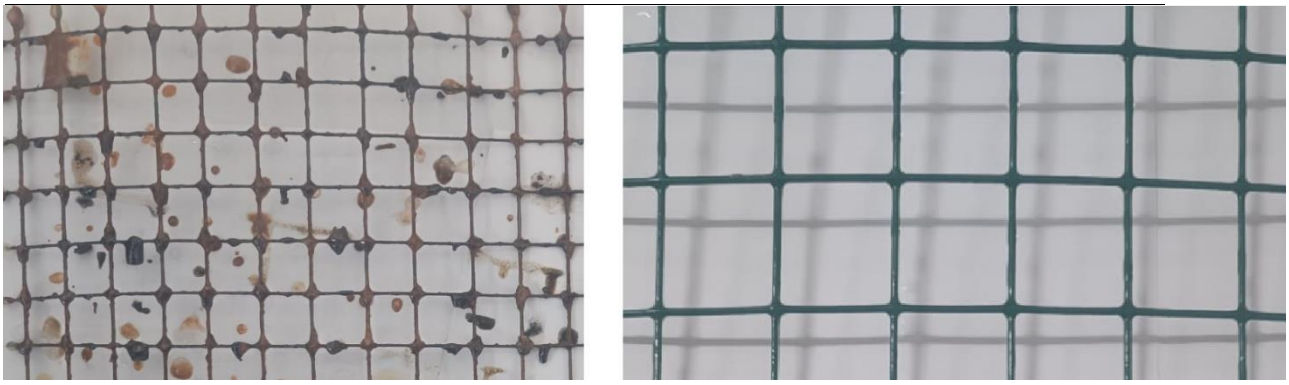
Özet

İnsanlığın varlığından itibaren hayatının her parçasında ve yaşama mücadelesinde en büyük yardımcısı hiç şüphesiz demir ve çelik ürünleridir. Bu değerli maden, diğer metal malzemeler gibi doğada saf halde bulunamaz bileşik halinde bulunmaktadırlar. Bileşik halindeki bu metaller metalürjik işlemlerden geçirildikten sonra saflaştırılır ancak eğilimleri her zaman eski kararlı hallerine dönmeye yöneliktirler. Bu dönüşüme ve sonucunda oluşan zarara korozyon denilmektedir. Güvenlik ve estetik görünüm kazandırmak için kullanılan estenet (hasır şeklinde puntolanmış galvanizli tel) telinin korozyona karşı direncini arttırmak ve kullanım ömrünü uzatmak amacıyla toz granül kullanılarak PVC kaplama hattından geçirilerek estenet telinin yüzeyine PVC kaplanması sağlanmıştır. Tuz korozyon kabininde İthal edilen elektro galvaniz kaplı tel ile birlikte 360 saate kadar yaşlandırma testi uygulanmıştır. İlk 72 saatin sonunda çıkartılan ürünlerde elektro galvaniz kaplı ve estenet PVC kaplı ürünün yüzeyinde korozyon görülmemiştir. 216 saate gelindiğinde ise elektro galvaniz kaplı telin yüzeyinde korozyonun başladığı, PVC kaplı ürünün yüzeyinde ise korozyonun başlamadığı görülmüştür. 360 saate gelindiğinde ise elektro galvaniz kaplı telin yüzeyinde korozyonun son hali Şekil 1'de sol taraftaki fotoğrafta, PVC kaplı ürünün yüzeyinde ise korozyonun son hali Şekil 1'de sağ taraftaki fotoğrafta başlamadığı görülmüştür. Toz halde tel yüzeyine püskürtülerek yapıştırılan toz PVC 'li telin fırından geçerek tel yüzeyine homojen bir şekilde yapışması sonucunda yüzeyde tam koruma sağladığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, Galvaniz Kaplı Hasır, PVC Kaplı Hasır

Tablo 1. Numunelerin Tuz Korozyon Kabinindeki Kalma Süresi ve Fiziksel Bozunum Oranı

Test	Numune Çapı (mm)	Zaman (saat)	Galvaniz Kaplı (Y.dışı)	PVC kaplı
Tuz korozyon	2,00	72	%0	%0
Tuz korozyon	2,00	144	%10	%0
Tuz korozyon	2,00	216	%40	%0
Tuz korozyon	2,00	288	%70	%0
Tuz korozyon	2,00	360	%100	%0



Şekil 1. Sol taraftaki resimde elektro galvanizli kaynak hasırın tuz korozyon kabininden son hali, Sağ taraftaki resimde PVC kaplı ürünün tuz korozyon kabinindeki son hali

Kaynaklar

[1] GÜVEN, V. Sıcak Daldırma Yöntemi İle Sürekli Çinko Kaplama, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, 1999

Influence of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of an AISI M50 High-Speed Steel

Alpay Gültekin[1], Furkan Özdemir[2], Ümmihan Taşkoparan Yılmaz[3], Yunus Kekeç[4]

[1] Ankara Yıldırım Beyazıt University, Ankara/Turkey
[2] Ankara Yıldırım Beyazıt University, Ankara/Turkey
[3] Kırıkkale University, Ankara/ Turkey
[4] Ankara Yıldırım Beyazıt University, Ankara/Turkey

Abstract

High-speed steels (HSS) are recognized for their outstanding performance in cutting, drilling, and bearing applications, owing to their significant hardness, wear and heat resistance. On the contrary, AISI M50 steel classified as an intermediate high speed steel, may not perform as well as standard high speed steels in applications such as lathe tools and drills where the tool is in continuous contact with the workpiece and high surface temperatures are common. AISI M50 high-speed steel can used in aerospace applications for specialized bearing components.The heat treatments performed on AISI M50 high-speed steel for aerospace bearing components aim to produce a part with high hardness, uniform fine grain size, and dimensional stability over a wide temperature range. This study investigates the impact of heat treatment on corrosion behavior of AISI M50 high speed steel specimens that subjected to specific heat treatment parameters. Austenitization performed at 1100°C in a vacuum furnace followed by quenching with N2.Subsequently, tempering was performed in a temperature range of 480-580 °C, with increments of 20 °C. Corrosion behaviour investigated in 3.5 wt% NaCl solution by immersion and electrochemical tests. Herein, by subjecting AISI M50 high-speed steel to different heat treatments, and consequent effects of microstructural modification through are investigated, and their impact on mechanical response are be observed. Microstructure of the various heat treatment conditions was interlinked with corrosion resistance that provides valuable insights into optimizing the material's performance in corrosive environments.

A Theoretical Study of N-Acetyl Cysteine and D-Penicillamine as Corrosion Inhibitors for Copper

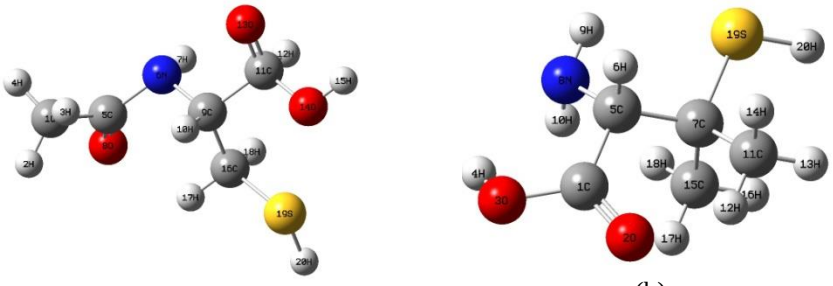
Gökhan Gece[*1], Semra Bilgiç [2]

[1] Bursa Technical University, Bursa/Turkey
[2] Ankara University, Ankara/Turkey
[*] gokhangc@gmail.com

Abstract

The most popular and accessible corrosion inhibitors, i.e., silicates, chromates, phosphates, nitrites, amines, and numerous formulations based on these compounds are toxic and fail to produce a universal effect. Amino acids and their derivatives are non-toxic, relatively cheap, biodegradable compounds, and in this regard, the inhibition efficiency of N-Acetyl cysteine (Fig. 1a) and D-penicillamine (Fig. 1b) as inhibitors of copper corrosion in 3% NaCl solution has been recently studied by Martinović et al. [1]. These molecules can form a barrier through adsorption on the copper surface to reduce the corrosion and it has been observed that the adsorption depends mainly on the coordination of bidentate ligands which occurs through an amino or carboxyl group and thiol group -SH. Quantum mechanical calculations have been largely used as a powerful tool to help elucidating the way these molecules act as corrosion inhibitors in different media. In the recent years, there has been considerable progress in the description of structure and inhibition properties of corrosion inhibitors by using quantum chemical calculations. The geometry of the inhibitors in their ground states, as well as the nature of their molecular orbitals, HOMO (the highest occupied molecular orbital) and LUMO (the lowest unoccupied molecular orbital) are involved in the properties of inhibitors' activity [2]. In this study, the molecular and electronic structures of N-Acetyl cysteine and D-penicillamine have been justified by comparing the theoretical data from the density functional theory (DFT) method with experimental corrosion inhibition efficiencies. Quantum chemical parameters such as highest occupied molecular orbital energy (E_{HOMO}), lowest unoccupied molecular orbital energy (E_{LUMO}), and energy gap (ΔE) have been calculated at the B3LYP/6-311G(d,p) basis set. The theoretical obtained results were found to be consistent with the experimental data reported.

Keywords: corrosion inhibitor, N-Acetyl cysteine, D-penicillamine, DFT



(a) (b)

Figure 1. Optimized structure of (a) N-Acetyl cysteine and (b) D-penicillamine.

References

[1] I. Martinović, Z. Pilić, G. Zlatić, V. Soldo, M. Šego, "N-ACETYL CYSTEINE AND D-PENICILLAMINE AS GREEN CORROSION INHIBITORS FOR COPPER IN 3% NaCl," International Journal of Electrochemical Science 18, 100238, 2023.
[2] G. Gece, "THE USE OF QUANTUM CHEMICAL METHODS IN CORROSION INHIBITOR STUDIES," Corrosion Science, vol. 50, pp. 2981 –2992, 2008.

Corrosion Between EN-GJS-500-14 Ductile Iron and S355JR Steel

Kübra Nur KABAY[1], Furkan ÖZDEMİR [2]

[1] Ankara Yıldırım Beyazıt University, Ankara/Türkiye
[2] Ankara Yıldırım Beyazıt University, Ankara/Türkiye
kabaykubranur@gmail.com

Abstract

S355JR (ST52) steel, recognized for its high-strength micro-alloyed structural composition, known as a significant material in machinery, automotive, and manufacturing sectors due to its effective strength-to-cost ratio. Meanwhile, ductile cast iron, particularly the silicon solution-strengthened ferritic ductile iron, has gained prominence in structural applications for its advantageous properties, including high tensile strength, wear resistance, ductility, low melting temperature, and cost-effective near-net-shape component production and particularly the lower density than steel. However, the interaction of dissimilar materials, such as S355JR steel and EN-GJS-500-14 S.S.F.D. iron, raises concerns about corrosion in industrial settings, posing a significant threat to structural integrity. This study conducts a comprehensive exploration through both experimental and theoretical approaches to understand and mitigate the potential corrosion interactions between these materials. The analysis delves into the primary causes of corrosion, environmental factors, and intricate reactions between the materials. The investigation employs a combination of experimental studies and simulations in various environments to thoroughly analyze the corrosion interaction. In this study, electrochemical corrosion testing is performed, and the evolution of corrosion is investigated through surface and microstructural characterization. The findings aim to provide valuable insights into the corrosion behavior between S355JR steel and EN-GJS-500-14 S.S.F.D. iron, contributing to the development of preventive strategies.

Keywords: S355JR Steel, Corrosion, EN-GJS-500-14 S.S.F.D. iron

Corrosive Effect of Different Microorganisms on Galvanized Steel

Tuğçe TÜCCAR[*1], Esra SUNGUR[2], Nurhan CANSEVER[3]

[1]Istanbul Arel University, İstanbul/ Türkiye
[2] Istanbul University, İstanbul/ Türkiye
[3] Yıldız Technical University, İstanbul/ Türkiye
[*]tugce.tuccar1@gmail.com

Abstract

Biofilm, a microbial life form in the natural environment, is a complex system that can contain different groups of microorganisms (bacteria, archaea, fungi and algae), and can form on various surfaces. Microorganisms in the biofilm can cause damage to the surface of the material either directly through their metabolic activities or indirectly through the reactive products, they secrete. This phenomenon, known as microbiologically influenced corrosion (MIC), causes serious damage and huge economic losses in modern industrial systems.

Galvanized steel, which is considered to be resistant to corrosion and biofouling, is widely used, particularly, in the construction of water tanks and cooling towers. Contrary to the view that zinc is toxic to microorganisms, a limited number of studies have reported that microorganisms colonize on the galvanized steel surface and cause corrosion. For example, sulfate-reducing bacteria (SRB) named as Desulfovibrio sp. isolated from cooling tower water were exposed to galvanized steel coupons for 31 days in a reactor under laboratory conditions, and it was found that SRB formed a biofilm layer and caused MIC on the coupon surface [1]. In addition, in a model recirculating cooling water system operated for 10 months, it was found that biofilm containing mixed groups of microorganisms, including SRB, formed on galvanized steel surfaces, and galvanized steel was corroded by these microorganisms [2]. Furthermore, electrochemical corrosion tests have also reported that SRB, genus of Desulfovibrio sp. and Desulfosporosinus sp., exposed to galvanized steel for 72 hours also corroded galvanized steel [3]. Besides bacteria, fungi can also participate in natural biofilm formation on the surface of galvanized steel and cause corrosion. It has been reported that Fusarium sp., isolated from a biofilm formed on galvanized steel surface under laboratory conditions, caused corrosion on galvanized steel coupons [4]. Apart from laboratory scale systems, it has also been shown that galvanized steel undergoes MIC under real conditions. After 10 months of exposure, SRB and aerobic heterotrophic bacteria in a mixed biofilm formed on the surface of galvanized steel coupons placed in an operating cooling tower were reported to be responsible for corrosion [5].

The results of the prevailing studies indicate that galvanized steels, which are thought to provide protection against corrosion, may not prevent microorganisms from forming biofilms and may be susceptible to MIC. In light of this information, it is concluded that more awareness should be raised about the use of galvanized steels in industrial environments to ensure both economic and environmental sustainability.

Keywords: *Biofilm, Microbiologically Influenced Corrosion, Galvanized Steel*

References

[1] E. Ilhan-Sungur, N. Cansever, and A. Cotuk, "MICROBIAL CORROSION OF GALVANIZED STEEL BY A FRESHWATER STRAIN OF SULPHATE REDUCING BACTERIA (*DESULFOVIBRIO* SP.)", Corrosion Science, vol. 49, pp. 1097–1109, 2007.
[2] E. Ilhan-Sungur, and A. Çotuk, "MICROBIAL CORROSION OF GALVANIZED STEEL IN A SIMULATED RECIRCULATING COOLING TOWER SYSTEM", Corrosion Science, vol. 52, pp. 161–171, 2010.
[3] E. Ilhan-Sungur, T. Ünsal, and N. Cansever, "MICROBIOLOLOGICALLY INFLUENCED CORROSION OF GALVANIZED STEEL BY DESULFOVIBRIO SP. AND DESULFOSPOROSINUS SP. IN THE PRESENCE OF AG-CU IONS", Materials Chemistry and Physics, vol. 162, pp. 839–851, 2015.
[4] D. Kadaifçiler, M. Danışman, D. Arslan-Vatansever, N. Cansever, and E. Ilhan-Sungur, "CORROSION BEHAVIOR OF GALVANIZED STEEL EXPOSED TO *FUSARIUM OXYSPORUM F. SP. CUMINI* ISOLATED FROM A NATURAL BIOFILM", Microbiology 91, 445–453, 2022.
[5] B. Minnos, E. Ilhan-Sungur, A. Cotuk, N. Gungor, and N. Cansever, "THE CORROSION BEHAVIOUR OF GALVANIZED STEEL IN COOLING TOWER WATER CONTAINING A BIOCIDE AND A CORROSION INHIBITOR", Biofouling , vol.29, no.3, 223–235, 2013.

Effects of Atmospheric Corrosion on Steel Structures

Ali Alper Saylan*[1], Mutlu Seçer[1]

[1] Izmir Katip Çelebi University, Izmir/Turkiye

*alialper.saylan@ikcu.edu.tr

Abstract

Steel constructions are particularly exposed to aggressive environments, which may cause a substantial decrease in structural safety, and thus potential failures with catastrophic consequences. Despite its vital importance, the existing design codes do not provide specific provisions for considering the effects of atmospheric corrosion in structural design. In order to overcome this problem, durability-based design approaches and comprehensive studies that focus on evaluating the impact of corrosion on steel structures become substantial. Accordingly, ISO 9223 and ISO 9224 were developed to determine the corrosion depth and thickness loss of steel members by guiding corrosion values that specify the technical content of each of the individual corrosivity categories. These international standards provide classification for different environments and prediction of structural behaviour throughout the service life. In this study, corrosion prediction models given in international standards were presented first. Then, a steel structure from the literature was analysed under atmospheric corrosion using corrosion prediction models. Time-dependent changes in joint displacements, member end moments, base shear, and base moments were determined for the steel structure. In addition, two different corrosion classes were accounted for to evaluate the effects of different corrosivity environments on the steel structure. Analysis results revealed that different corrosion rates affected the structural behaviour remarkably during the exposure time.

Keywords: Atmospheric corrosion, steel structures, carbon steel, numerical analysis.

Kumlama Prosesi ile Otomotiv Süspansiyon Burçlarında Kullanılan SAE 1040 Çelik Malzemesinin Korozyon Direncinin Optimize Edilmesi

Fevziye Erdem[1,*], Ali Yazgan[1], Burak Dikici[2]

[1]Teknorot Otomotiv Ürünleri San. ve Tic. A.Ş., İstiklal OSB, 81060 Düzce/Türkiye
[3]Atatürk Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 25240 Erzurum/Türkiye
*fevziye.altas@teknorot.com

Özet

Süspansiyon burçları, araçların süspansiyon sistemlerinde kritik bir fonksiyona sahiptir. Bu burçlar, aracın süspansiyon parçalarını birbirine bağlayarak titreşimleri ve darbeleri absorbe ederler. Ancak, kullanım ve çevresel faktörlerin etkisiyle zaman içinde bu burçlar korozyona uğrayabilir ve işlevselliğini yitirebilir. Korozyon nedeniyle, metal ve alaşımlarının performansı düşmekte ve fiziksel/mekaniksel özellikleri zayıflamaktadır. Bu durum otomotiv sektöründe ciddi ekonomik kayıplara ve teknik problemlere sebebiyet vermektedir. Burç ürünlerinde korozyon oluşumunu etkileyen temel faktör, çelik malzemenin kaplama operasyonunda dış ortamla temas noktasının açıkta kalmasıdır.

Günümüzde yaygın olarak kullanılan kauçuk-metal yapışma sistemleri, kauçuk-yapıştırıcı-primer-metal arasındaki vulkanizasyon sürecine dayanmaktadır. Özellikle çelik malzeme yüzeyine kaplama malzemesinin vulkanizasyonu en önemli imalat adımıdır ve kaplamanın çelik yüzeyin her noktasına etkili bir şekilde ulaşmasında kritik öneme sahiptir. Bu işlemi etkileyen temel parametre ise kaplama yapılan metale kumlama işleminin yapılmasıdır. Kumlama, geniş bir kullanım alanına sahip olması, etkinliği ve ekonomik olması nedeniyle yüzey temizleme yöntemleri arasında en yaygın tercih edilenidir. Yapılan çalışmalarda kumlama işleminin kaplama esnasında daha güçlü bir yapışma sağlayabileceğini, böylece korozyon oluşum riskini azaltabileceği ifade edilmektedir.

Bu araştırmada, otomotiv süspansiyon burçlarında yaygın olarak kullanılan SAE 1040 (ST34, ST37) çelik malzemesinin yüzey işlemi üzerine odaklanılmıştır. Kumlama operasyonunun çeşitli parametrelerinin (hız, basınç, atılma açısı, kum tane boyutu vb.) uygulanmasının ardından, çeliğin mikro yapısı, yüzey morfolojileri ve korozyon davranışı detaylı bir şekilde incelenecektir. Bu değişimler, çelik yüzeyinin mikroyapısı, optik mikroskop (OM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) gibi analitik yöntemlerle ayrıntılı bir biçimde araştırılacaktır. Korozyon davranışı, potansiyodinamik polarizasyon (PDS) testleri ile oda sıcaklığında %3.5 NaCl çözeltisi içerisinde değerlendirilecektir. Bu analizler, kumlama operasyonunun çelik malzemenin yüzey özellikleri üzerindeki etkilerinin açığa çıkarılmasında ve optimizasyonunda kullanılacaktır.

Anahtar Kelimeler: Burç, Süspansiyon, Vulkanizasyon, SAE1040, Kumlama.

Kaynaklar

[1] https://ukbendustri.com/celik-kumlama/ (Erişim tarihi: 28.01.2024)
[2] https://www.enesdemircelik.com/1040-imalat-celigi (Erişim tarihi: 28.01.2024)
[3] Engin Çevik, Ferhat Sarıçam, "1040 Kalite Çeliğin Korozif Aşınma Davranışına Farklı Oranlarda İlave Edilen Borun Etkisi," Fırat Üniversitesi Müh. Bil. Dergisi, 33(2), 421-430, 2021
[4] Shaoning Geng, Junsheng Sun, "Effect of sandblasting and subsequent acid pickling and passivation on the microstructure and corrosion behavior of 316L stainless steel," Materials & Design, Volume 88, 25 December 2015, Pages 1-7.
[5] Ling Ding, Amir Poursaee, "The impact of sandblasting as a surface modification method on the corrosion behavior of steels in simulated concrete pore solution," Construction and Building Materials, Volume 157, 30 December 2017, Pages 591-599.
[6] Mutlu Uzun, Hasan Gökkaya, Mustafa Refi k Metlioğlu, "St37 Çelik Levhanın Türbinli Kumlama Tezgâhında Kumlanması Esnasında İşleme Parametrelerinin Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisinin Deneysel Olarak İncelenmesi," Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi / Karaelmas Science and Engineering Journal 4 (1), 58-62, 2014.

Çinko Metali İçermeyen Yenilikçi Organik Kaplamalar

Zinc Metal Free Innovative Organic Coatings

Deniz Kaya[1*]

[1] Kansai Altan Boya San. Tic. AŞ, Koruyucu Kaplamalar Ar-Ge Bölümü, 35730, İzmir / Türkiye

[*] deniz.kaya@kansaialtan.com.tr

Özet

Yüksek miktarda çinko tozu içeren kaplamalar on-shore ve off-shore yapısal çelik elemanlarının ve transformatörlerin korozyona karşı korunmasında uzun yıllara dayanan saha tecrübeleriyle tercih edilmektedir. Bu tip organik kaplamalar (boyalar) yüzeylere pnömatik sprey, daldırma ve akıtma gibi yöntemlerle uygulanmaktadır. Çinko tozu-epoksi-poliamid temelli, çinko yüklemeli astarlar, düşük bağlayıcı ve yüksek çinko tozu içeriğinin sonucu olarak hem mekanik dayanım hem uygulanabilirlik açısından bazı kısıtlamalara sahiptir. Bu kısıtlamaların başında transformatör kazan ve radyatörlerinde dolaşan trafo yağının yüksek sıcaklıklara ulaşması nedeniyle, üzerindeki boya filminin esnekliğini koruyamayıp yapışma zafiyetine neden olması ve bu parçalarda çinko yüklemeli astarların çökme eğilimi nedeniyle pnömatik sprey yerine sadece akıtma yöntemiyle uygulama zorunluluğu gelmektedir [1]. Bu çalışmanın amacı, antikorozif pigmentler ve özel olarak formüle edilmiş reçine teknolojisinin sinerjik etkilerini birleştirerek gelişmiş pasivasyon ve bariyer koruması sağlayabilen, çinko tozu içermeyen yüksek performanslı epoksi astar tasarımıdır. Tasarlanan sistemin doğrulaması on-shore yapılarda çok yüksek dayanıklılık için tercih edilen ISO12944-6:2018[2]'e göre, çinko yüklemeli astarlar ile sağlanan performans gereksinimleriyle uyumludur.

Abstract

Coatings containing high amounts of zinc powder are often considered as the gold standard for corrosion protection for on-shore and off-shore structural steel elements and transformer tank and radiators. Zinc rich primers are applied by different methods such as pneumatic spray, dipping and flowing. Nevertheless, zinc powder-epoxy-polyamide based, traditional zinc rich primers have some limitations in terms of both mechanical strength and applicability as a result of low binder and high zinc load. The most important of these restrictions is the poor adhesion of the zinc rich primers due to the lack of inherent flexibility of these films. In addition, transformer components can only be painted via flowing method instead of pneumatic spray, where zinc rich primers are not suitable for spraying due to settling tendency of spherical zinc particles during application[1].The aim of this study is to design a zinc-free high performance primer, which can provide advanced passivation and barrier protection by combining the synergistic effects of a blend of anticorrosive pigments and specially formulated unique resin technology. Designed paint system is compliant with the performance requirements of zinc rich schemes according to ISO12944-6:2018[2], for very high durability in onshore environments.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, çinkoca zengin astar, çinko tozu

Kaynaklar

[1] Hare, C., Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition, (1994)
[2] ISO 12944-6:2018 Paints and varnishes Corrosion protection of steel structures by protective paint systems Part 6: Laboratory performance test methods

Korozyona Karşı Yenilikçi Çinko Yüklemeli Epoksi Astar Teknolojisi

Innovatıve Epoxy Zinc Rich Primer Against Corrosion

Deniz Kaya[1*]

[1] Kansai Altan Boya San. Tic. AŞ, Koruyucu Kaplamalar Ar-Ge Bölümü, 35730, İzmir / Türkiye

[*] deniz.kaya@kansaialtan.com.tr

Özet

Offshore yapılar ve petrokimya tesislerinde kullanılan yapısal çelik elemanlarının atmosferik korozyona karşı korunmasında tercih edilen organik kaplamalar (boyalar) arasında çinko tozlarının teması ile galvanik koruma sağlayabilen astarlar uzun yıllara dayanan saha tecrübesi ile öne çıkmaktadır. Çinko yüklemeli astarlar olarak adlandırılan bu boya sistemlerinde SSPC Paint 20'ye göre galvanik koruma için gerekli çinko tozu ağırlıkça %65'den başlayarak, %90'a kadar değişmektedir. Bu sınıflandırma boya içindeki çinko tozu miktarı ne kadar artarsa, korozyona karşı direncin yükseleceği temelindedir. Çinko yüklemeli astarların uygulandıkları karbon çelik üzerinde galvanik koruma sağlayabilmeleri için kuru filmde gerekli yüksek çinko tozu hacmine sahip olmaları gerekmektedir. Ancak bu durum bu boyaların düşük bağlayıcı hacmine karşı yüksek çinko tozu hacmine sahip olmaları nedeniyle yapışma ve düşük kohezif dayanım gibi mekanik özelliklerinde ve yüksek viskozite gibi uygulanabilirlik pencerelerinde kısıtlamalara neden olmaktadır. Diğer taraftan literatürde bu tip boyalarda kullanılan çinko tozlarının sadece yüzey yakın alanlarda etkin bir korozyon dayanımı sağladığı araştırılmıştır[2]. Hızlandırılmış yaşlandırma testlerindeki bulgular, çinko tozlarının korozyon karşı koruma etkisinin sınırsız olmadığını ve tükenen çinko tozları ile azalan elektrik iletkenliğin, bu boyaların servis koşullarında korozyona karşı galvanik korumadan, galvanik koruma sırasında oluşan çinko-demir yan ürünleriyle bariyer ve pasivasyon koruması yöntemlerine geçtiğini göstermektedir[3]. Bu nedenle artırılan iletkenlik ile daha düşük miktarda çinko tozu kullanımı, bariyer ve pasivasyon korumaya yardımcı dolguların da boya formülüne eklenebilmesini mümkün kılmaktadır. Bu çalışmada, çinko tozu ve epoksi–amin tipi bağlayıcı içeren boya filminin çinko tozu perkolasyon eşik hacminin, çinko tozlarının elektriksel iletkenliği artırılarak düşürülmesi hedeflenmiş ve elde edilen filmlerin mekanik dayanımındaki ve korozyona karşı performansındaki iyileşme tuzlu sis maruziyeti (ISO 9227 NSS) ve döngüsel korozyon testleri (ISO 12944-9) gibi hızlandırılmış yaşlandırma testleri ile kanıtlanmıştır.

Abstract

Among the organic coatings (paints) preferred for the protection of structural steel components used in offshore structures and petrochemical plants against atmospheric corrosion in the harshest environments, primers that can provide galvanic protection through internal contact of zinc powders has an unparalleled track record. In these paint systems, also called zinc-rich primers, the zinc load required for galvanic protection varies from 65% to 90% by weight, according to SSPC Paint 20. This classification is based on the fact that the more the amount of zinc powder used in the paint film, the higher the resistance of the paint film against corrosion. The high volume of zinc powder required in the dry film to provide galvanic protection on the carbon steel also causes some limitations in mechanical properties of the paint film such as poor adhesion and low cohesive strength as well as in paint applicability window such as high viscosity due to the high pigment volume with respect to low binder volume. On the other hand, literature review shows that zinc powder used in this type of paints provide effective corrosion resistance only in areas close to the substrate. Accelerated aging test results show that the finite galvanic protection of these paints due to depleted zinc powder in time, reduces electrical conductivity. Galvanic activity is taken over by barrier and passivation activity by virtue of zinc-iron by-products formed during galvanic protection. Based on this fact, increased conductivity with less zinc powder makes it possible to add fillers that enhance barrier and passivation activity to the paint formula. In this work, it was aimed to reduce the zinc powder percolation threshold of the epoxy-amine-zinc powder paint film by increasing the electrical conductivity of film and improvement in the mechanical strength and corrosion performance of the films was proven by accelerated aging tests such as salt fog exposure (ISO 9227 NSS) and cyclic corrosion tests. (ISO 12944-9).

Anahtar Kelimeler: Korozyon koruması, çinko yüklemeli astar, çinko tozu, ISO 12944, ISO 9227

Kaynaklar

[1] SSPC-Paint 20-2019, Zinc-Rich Coating (Type I – Inorganic, and Type II – Organic)
[2] Weinell, C. et. al. Advancement in Zinc Rich Epoxy Primers for Corrosion Protection, NACE 2007
[3] Hare, C. H., Steele, M. and Collins, S.P. Zinc loadings, cathodic protection, and post-cathodic protective mechanisms in organic zinc-rich metal primers, JPCL (2001), pp. 54-72.

Effect of Microstructure and Post-Processing Heat Treatment on the Corrosion Behavior of Aluminum Alloys Obtained by Laser Powder Bed Fusion

Marina Cabrini[1*], Sergio Lorenzi[1], Tommaso Persico[1], Lorenzo Nani[1], Tommaso Pastore[1]

[1] Università degli Studi di Bergamo – Dipartimento di Ingegneria e Scienze Applicate
[*] marina.cabrini@unibg.it

Abstract

Laser Powder Bed Fusion (LPBF) is the most well consolidated Additive Manufacturing (AM) technique to obtain aluminum alloys. AM refers to all the innovative manufacturing technologies to produce near net shaped products starting from a three-dimensional model with a layer-by-layer deposition strategy.

The use of different additive manufacturing techniques involves different cooling rates, resulting in micro-structures different by those of traditionally hot-worked alloys, due to the presence of defects, non-equilibrium phases, differences in composition between the center and the edge of the melt pool, effect of the building direction, not uniform element distribution. The microstructure further changes as a function of the post processing heat treatments. All these parameters influence the corrosion behavior.

The aluminum alloys with high content of silicon, show an increase of the corrosion rate increasing the temperature of post processing heat treatment; the morphology of the corrosion changes as the microstructure evolves during heat treatment, passing from a severe selective attack of the edge of the melt poot to a generalized corrosion for heat treatment performed at temperature higher than 300 °C, where the melt-pools disappear and the silicon particles coalesce.

Nowadays, there is a strong interest on aluminum-copper alloy, due to the higher mechanical properties that could be achieved after a solubilization and aging treatment or direct aging.

The AM2139 alloy can reach high value of hardness after a T4 heat treatment, but, unfortunately, its corrosion behavior is strongly influenced by the presence of second phases reach of copper.

The corrosion behavior of the two alloys will be studied by means of electrochemical and intergranular tests, ad a function of the post-processing heat treatments.

Enhancement of Pipeline Integrity Assessment of Buried Unpiggable Pipelines with Non-Contact Magnetic Gradient Tomography Method (MTM-G)

Dr. Chukwuma Onuoha*[1], Divine Nnamdi[1], Dr. Abdoulmajid Eslami [2], Igor Kolesnikov[3], M. Izuwan Ilmi[3]

[1]Canchuks Corrosion Inc, Edmonton, AB/Canada
[2] Isfahan University of Technology, Isfahan/ Iran
[3] IGSAT FZCO, HQ, Dubai/UAE
*chukwuma.onuoha@canchukscorrosion.com

Abstract

The invention of non-contact magnetic gradient tomography has significantly improved the corrosion assessment of buried oil and Gas pipelines. This technology uses magnetic field strength from aboveground to identify external corrosion metal loss, external stress corrosion cracks and areas of geohazard risks. MTM-G can be effective in the detection of anomalies associated with the mechanical stresses, directly measured by a natural magnetic response from the pipeline material and without necessity assess to the size of each defect. For pipeline integrity management programs, the local stresses are registered directly and conventional safety parameters (like Psafe, Tsafe, SCF, and ERF) are assessed through direct magnetic response measurements.

The invention of this technology would help operators easily prioritize areas of concern and prevent failures, especially on non-piggable pipelines. Combining MTM-G with existing pipeline integrity assessment methods would aid in the management of corrosion in oil and Gas midstream, upstream, and downstream difficult-to-pig pipelines. This technology is also supplemented with inline inspection on piggable pipelines to help pinpoint and prioritize defects, especially on critical assets in high-consequence locations.

This paper presents the usage of this technology to enhance the integrity assessment of both piggable and unpiggable pipelines. The results from these case studies are good news for unpiggable pipeline operators who have been looking for improved ways to ensure effective pipeline integrity management of their unpiggable assets.

Keywords: Corrosion, Direct Assessment, Inspection, Non-contact Magnetic Tomography (M-TMG), Pipeline Integrity.

Development of CO_2 Corrosion in Wet Gas Pipelines

Yves Mustafa Günaltun[1]

[1]Retired from TOTALE ENERGIES Based in Paris/France
mustafa.gunaltun@yahoo.fr

Abstract

CO_2 corrosion prediction models predict generally a uniform corrosion rate, but the CO_2 corrosion is of localised type. Models usually consider that the corrosion rate remains, after the initiation period, unchanged as long as operating and/or production parameters remain unchanged. However, 25 years of field experience and some recent research results confirmed that after an initial phase of high corrosion rates, the CO_2 corrosion rates may significantly decrease with time forming flat-bottom large corrosion features (mesa corrosion) and stabilise in about 12 months. The main driving force is the galvanic action between anodic and cathodic zones. The clustering of corrosion features completes the process of stabilisation. Re-initiation of corrosion, after stabilisation, has not been observed neither in the laboratory nor in field. In the present paper the field experience, the research results and the mechanisms leading to stabilisation are discussed and summarised. The stabilisation process is integrated in the general understanding of CO_2 corrosion mechanism. A new method is proposed to complete the corrosion prediction approaches used by the industry. Stabilization was first used in 2005 for the development of two gas fields with success. The use of costly CRA / cladded pipes was avoided.

Keywords: *CO_2 corrosion, stabilization, prediction, modelling, pipelines*

References

[1] Nyborg Rolf. CO2 corrosion models for oil and gas production systems. NACE Corrosion 2010. Paper Number NACE-10371
[2] Gunaltun Yves. 2015. Field Data Collection, Evaluation and use for Corrosivity Prediction and Validation of Models. NACE Corroson 2015. Paper No. 2015-5723.
[3] Sun Yuhua., and Nesic Srdjan. A Parametric Study and Modeling on Localized CO2 Corrosion in Horizontal Wet Gas Flow.
[4] NACE Corrosion 2004. Paper Number: NACE-04380
[5] GunaltunYves., Chevrot Thierry 1999. Requirements for the inhibition of localized corrosion. NACE Corrosion 1999. Paper No. 99006
[6] Singer, Marc. 2017. Study of the Localized Nature of Top of the-Line Corrosion in Sweet Environment. Corrosion, Volume 73, No. 8.
[7] Gunaltun Yves., Larrey Dominique, Punpruk Suchada., Suryani S. 2013. Design of multiphase offshore gas pipelines with high risk of sweet top of the line corrosion. NACE Corrosion 2013. Paper No. 2013-2290
[8] Gunaltun Y. 1991. Carbon Dioxide corrosion in oils wells. SPE 21330 presented at the SPE Middle East Oil Show held in Bahrain, 16-19 Nov. 1991
[9] Nyborg, R. 1998. Initiation and growth of of mesa corrosion attack during CO2 corrosion of carbon steel. NACE Corrosion paper no. 98048
[10] Dugstad A. Fundamental Aspects of CO2 Metal Loss Corrosion - Part 1: Mechanism. NACE Corrosion 2006. Paper Number: NACE-0611

Effects of Different Zinc Containing Nanoparticle Doped Polymethylaniline Coatings Against Corrosion and Biofouling

Gul OZYILMAZ[1], Osman OZKAN[1], Cenk ERDOGAN[1]* Ali Tuncay OZYILMAZ[1]

[1]Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
*cenk.erdogan@mku.edu.tr

Abstract

Corrosion of metal surfaces used in the marine environment causes significant economic damage to countries [1]. In addition, when bacteria living in the sea attach to these surfaces, colonize and multiply, the carbohydrate structure they produce becomes an indispensable food for the offspring of crustaceans [2]. The larvae of crustaceans attached to this food grow and cause biological pollution on the surface [3]. These two events damage the hulls and parts of ships and reduce fuel performance [4]. Since people have been exposed to corrosion and fouling for centuries, they have done a lot of work to prevent these phenomena. In this study, 304 stainless steel coupons with an area of 3.6 cm^2 were coated with poly-N-methyl aniline (poly-N-mA) using cyclic voltammetry method and their antifouling (ANFO) and anticorrosive (ANCO) properties were determined. Then 5 kinds of zinc-containing nanoparticles (ZnO, ZnTiOx, ZnFeOx, CuZnFeOx, NiZnFeOx) were added to the polymer synyesis medium to modify poly-N-mA and the effect of nanoparticles on ANFO and ANCO properties were investigated. In order to test the corrosion and fouling resistance of the coated steel coupons, they were released into the sea for 6 days at a port in Hatay, Turkey. Impedance and anodic polatization methods were applied to the surfaces to determine the anticorrosive properties of the coatings and Nyquist and AP-tafel curves were compared. In order to determine the ANFO effect, the surface was imaged with SEM and fluorescence microscope and the biofilm formed on the surface was determined visually, while the biofilm formed on the surface was analyzed quantitatively by crystal violet method. The thickness of the biofilm formed on the surface was determined by AFM method. It was determined that the coating with the lowest amount of biofilm was the ZnO doped coating with 55.9%. Microscope images supported this value and it was determined that the highest visual reduction was in the ZnO doped coating. Nyquist curves show that the corrosion resistance is highest in the coating containing ZnO and CuZnFeOx, while AP-tafel curves show that these two coatings have the best ANCO effect.

Keywords: nanoparticle, corrosion, antifouling, stainless stell, polymer

Acknowledgment

This study was supported by MKU Scientific Research Projects Commission (Project No: 22.YL.010).

References

[1] Fang, J., Xu, K., Zhu, L., Zhou, Z., & Tang, H. (2007). A study on mechanism of corrosion protection of polyaniline coating and its failure. *Corrosion Science*, *49*(11), 4232-4242.
[2] Chambers, L. D., Stokes, K. R., Walsh, F. C., & Wood, R. J. (2006). Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surface and Coatings Technology*, *201*(6), 3642-3652.
[3] Callow, M. E., & Callow, J. A. (2002). Marine biofouling: a sticky problem. *Biologist*, *49*(1), 1-5.
[4] Hellio, C., & Yebra, D. (Eds.). (2009). *Advances in marine antifouling coatings and technologies*. Elsevier.

Time- and Space-Resolved Lattice Strain Mapping Using in-situ X-ray Diffraction for Understanding Hydrogen Diffusion Kinetics in High-Strength Steel

Ammar Aksoy[1], Cem Örnek[1,2*], Bilgehan M Şeşen[3], Beste Payam[1], Çağatay Yelkarası[4], Ulrich Lienert[5], Malte Blankenburg[5], Zoltan Hegedüs[5], Steve Ooi[6,7]

[1] Istanbul Technical University, Istanbul, Türkiye
[2] Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien, Bremen, Germany
[3] Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, Germany
[4] Texas A&M University, Texas, USA
[5] Deutsches Elektronen Synchrotron DESY, Hamburg, Germany
[6] Ovako Corporate R&D, Maxwell Centre, Cambridge, UK
[7] Ovako Corporate R&D, Hofors, Sweden
[*]oernek@iwt-bremen.de, tel.: +49 421 285 51369

Abstract

Despite their high mechanical properties, the main issue about low-alloyed, high-strength steels is their low resistance to corrosion and hydrogen embrittlement. Notably, hydrogen absorption can lead to unexpected failures below the yield strength of the steels [1]. In this regard, it is important to study the mechanisms of such failures and the methods to mitigate them. Microstructural engineering by establishing carbide is the most efficient [2]. However, hydrogen diffusion and interactions in the steel microstructure have remained not fully understood

This talk will introduce a novel methodology to investigate hydrogen diffusion in the microstructure of commercial high-strength steel. In-situ high-energy synchrotron X-ray diffraction microscopy was employed to understand the hydrogen diffusion behaviour in double-precipitation-hardened high-strength steel, Ovako's Hybrid steel, in solution annealed (carbide-free) and tempered (containing carbides and aluminides) conditions. Convergent X-rays of a size of 5 µm x 20 µm were used to raster along the thickness of a thin tensile specimen during uniaxial tensile loading and simultaneous electrochemical hydrogen charging. Hydrogen absorption resulted in diffraction peak shifts that quantify the lattice strain evolution over time. The time- and space-resolved strains were used to determine the diffusion kinetics by applying Fick's law. A reasonably good match was found with electrochemical hydrogen permeation measurements according to the Devanathan-Stachurski method.

Two-dimensional strain contour plots in Figure 1, left reveal the homogenous lattice formation along the thickness and hydrogen absorption. The hydrogen-induced strain in the tempered microstructure assumed a Fickian logarithmic profile, resulting in a diffusivity of $3 \cdot 10^{-13}$ $m^2 s^{-1}$. In contrast, the steel devoid of carbides showed a homogeneous strain evolution across the entire specimen thickness, suggesting significantly faster diffusion rates of at least 10^{-11} $m^2 \cdot s^{-1}$. The Devanathan-Stachurski experiments showed similar diffusivities which corroborates with the synchrotron-derived results. Our analysis method highlights the crucial function of carbides, clearly reducing hydrogen permeation by trapping at the carbide/martensite interface regions. A key finding from the microscopy data is that carbides limit strain evolution to the near-surface regions, thereby delaying fracture. This strain confinement effectively alleviates stress formation in the bulk of the material, indicating a nuanced interplay between microstructural components and hydrogen in these high-strength alloys. This insight enhances our understanding of material behaviour in hydrogen-rich environments and is essential for optimizing high-strength microstructure and mechanical properties.

Keywords: high-energy x-ray diffraction, high-strength steel, hydrogen embrittlement, lattice strain mapping, hydrogen diffusion coefficient, hydrogen trapping

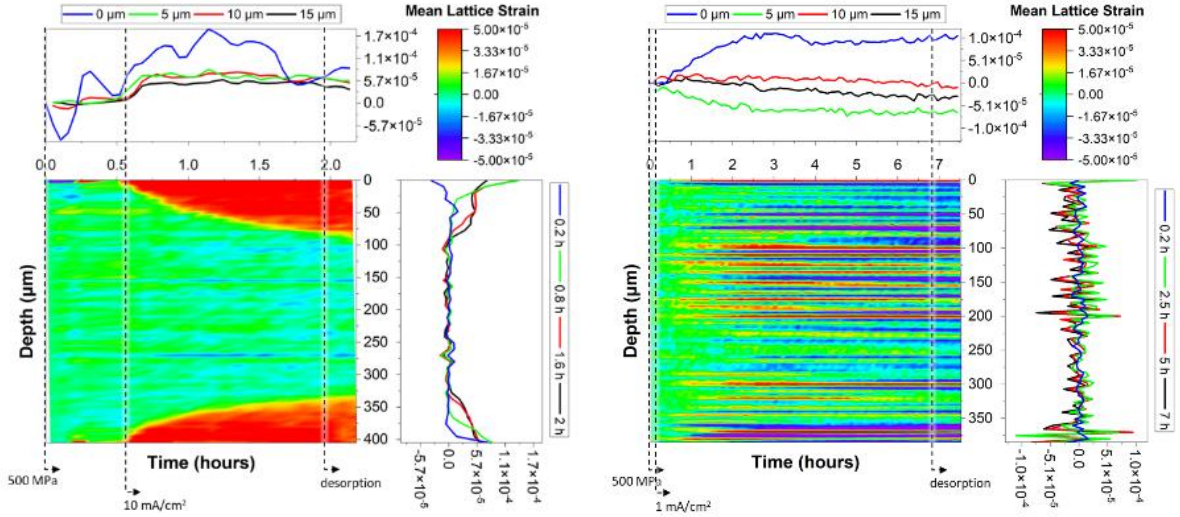


Figure 1. 2-D contour plots showing the local hydrogen-induced mean lattice strain evolution in the entire tensile specimen of the (left) tempered and (right) annealed microstructure. The strain was measured during constant tensile load of 500 MPa and simultaneous electrochemical hydrogen charging at -10 mA/cm².

Acknowledgment

The authors are grateful for the financial support from The Scientific and Technological Research Council of Türkiye (TÜBITAK) under contract number 118C227 within the program 2232: International Fellowship for Outstanding Researchers.

References

[1] O. Barrera et al., "Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: a review of experimental, modelling and design progress from atomistic to continuum," J Mater Sci, vol. 53, no. 9, pp. 6251–6290, May 2018, doi: 10.1007/s10853-017-1978-5.
[2] B. Zhang et al., "Atomic-scale insights on hydrogen trapping and exclusion at incoherent interfaces of nanoprecipitates in martensitic steels," Nat Commun, vol. 13, no. 1, p. 3858, Jul. 2022, doi: 10.1038/s41467-022-31665-x.

Electrochemical Investigations on the pH-dependent Behavior of Titanium/Steel Galvanic Couple

Burçak Avcı[1,2], Mustafa Ürgen [*1]

[1] İstanbul Technical University, Metallurgical and Materials Engineering Department, Istanbul/Turkey
[2] Leibniz-Institute for Materials Engineering - IWT, Bremen/Germany
[*]urgen@itu.edu.tr

Abstract

The passivating ability of valve metals is well-established in the literature. Titanium is considered to be a corrosion resistant metal in a wide range of environments owing to its stable native surface oxide, making it suitable for many engineering applications. However, the stability of this passive film depends strongly on the exposure environment. Furthermore, it's possible for titanium to be in contact with other metallic structures in the real engineering practice, such as in physical contact or in clad-structures.

In this study, we investigated the pH-dependent behavior of titanium/steel galvanic couple to evaluate the synergistic effect of galvanic coupling on titanium's passive film deterioration in chloride-free acids. For this purpose, pH-dependent measurements of open circuit potentials (OCP) and potentiodynamic polarization curves for uncoupled titanium and low alloy carbon steel sheets were obtained. Also, titanium's Mott-Schottky analysis was conducted. Zero-resistance ammeter (ZRA) measurements were done for titanium/steel galvanic couple in H_2SO_4 for pH 0-3. Potentiostatic polarization curves for uncoupled passive titanium were obtained at pH 1 for further verification of ZRA results.

The experiments highlighted the stability of passive titanium in electrolytes in pH>2, regardless of the impact of cathodic polarization due to galvanic coupling. For this condition, titanium was acting continuously as the cathode of the galvanic cell. However, polarity reversal in the titanium/steel couple was observed for lower pH and titanium cathode started acting as the anode during ZRA measurement. The time for reversal was significantly faster at lower pH. This time was also significantly faster than self-activation time (observed during OCP) in the same pH. We also present potentiostatic polarization results in combination with potentiodynamic polarization curve at pH 1 to explain this acceleration effect of titanium's activation with an oxide character transformation mechanism.

Keywords: galvanic coupling, zero-resistance ammeter, titanium/steel couple, passive film.

Comment: Online oral presentation is strongly preferred (B.A. is currently conducting postdoc studies at IWT).

The Corrosion Performance Under Real Sea (Mediterranean) Conditions of Polyaniline When Synthesised in Different Electrolytes

Handan ÜSTÜKARCI[*1], Gül ÖZYILMAZ [2], A.Tuncay ÖZYILMAZ [3]

[1] Avrasya University, Trabzon/ Turkey
[2] Hatay Mustafa Kemal University, Hatay/ Turkey
[3] Hatay Mustafa Kemal University, Hatay/ Turkey
[*]handan.ustukarci@avrasya.edu.tr

Abstract

The Mediterranean Sea is an inland sea surrounded by different continents on three sides. In addition to this feature, it has a saltier environment than the average world seas, with a salinity rate of 0.38%. The average sea water temperature on Turkey's Mediterranean coast is 22°C, making it the warmest part of Turkey. As it is known, while the aqueous environment is a corrosion trigger in itself, the high salt content in this environment, the temperature of the medium, the amount of oxygen in the sea and the biological load increases the corrosive feature. The mobility of water in the real marine environment also contributes to this feature. In this study; electropolymerization of aniline monomers, which are also known to have antimicrobial effects, was carried out on 304 stainless steel coupons using the cyclic voltammetry technique in sodium oxalate, sodium molybdate, sodium salicylate, sodium p-toluene sulfonate and ammonium oxalate mediums. The uncoated coupon and the coupons coated with PANI in 5 different electrolyte medium were placed on fishing lines without touching each other or the cage. The cage was immersed for 12 days, from the sea surface to a depth of 1.5 m in Mersin Fishing Shelter (36°47.446'N - 034.37.522'E). At the end of the period, the coupons taken from the sea were brought to the laboratory in a container filled with sea water and kept in these containers until corrosion tests were performed. Corrosion performances were compared by using open circuit potentials (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel extrapolation methods.

Keywords: polianiline, Mediterranean, corrosion

Nanokompozit İçerikli Yüzey Kaplamaların Korozyon Davranışı

Evren ÇİÇEK*[1], Osman ARSLAN[2], Yüksel ABALI[3]

[1]Manisa Celal Bayar Üniversitesi/Lisansüstü Eğitim Fakültesi, Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı/ Türkiye
[2]İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Gıda Müh. Bölümü/ Türkiye
[3]Manisa Celal Bayar Üniversitesi/Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Bölümü, Manisa/ Türkiye

*evren_cicek@hotmail.com

Özet

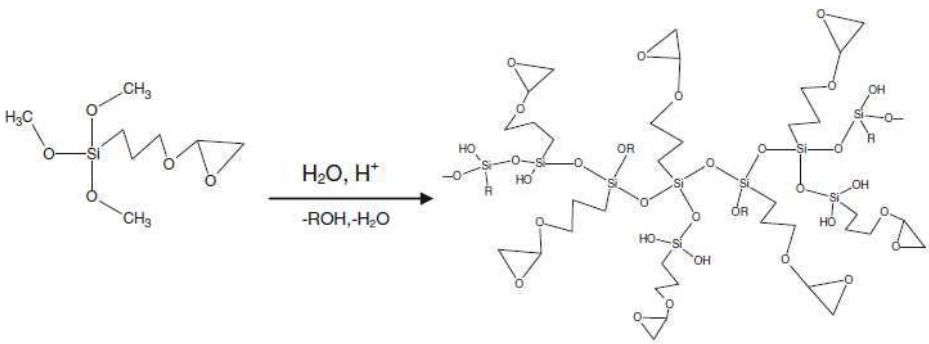
Metallerin korozyona dayanımının arttırılması amaçlı endüstride ve özellikle boya kaplama sektöründe çalışmalar günden güne hız kazanmıştır. Günümüzde farklı amaçlar için kullanılan birçok kaplama ve boya türü geliştirilmiştir. En genel tanımıyla kaplama; uygulandığı katı yüzeyde solventinin uzaklaşması ile kuruyabilen veya kürlenerek yüzeye tutunup ince film tabakası oluşmasını sağlayan malzemedir. Endüstride sektörel olarak sayısız ürün yelpazesine sahip kaplama ve boya çeşitliliğinde amaç, uygulama kolaylığı, maliyet ve kolay üretilebilir olmasının yanı sıra çevreye karşı duyarlı, sürdürülebilir ve korozyona karşı dayanımlı olma gerekliliği giderek artmaktadır. Son yıllarda akıllı kaplama (smart coating) uygulamaları olarak da ifade edilen boya kaplamasının içerisine disperse edilecek olan partiküllerin yapısı ve niteliği kaplamanın korozyon performansını doğrudan etkilemektedir.

Sol-jel metoduyla termal ve ultraviyole ısınları ile kürlenen kaplamaların kullanılması boya endüstrisinde önemli bir dönemi başlatmıştır. Sol-jel metodu; boyalar ve fiberler gibi birçok geniş alandaki ürün üretiminde kullanılmaktadır. Çeşitli uygulama metodu olmakla beraber boya tabancası ile spreyleme metodu en yaygın olanıdır. Genel endüstri boya ve kaplama alanındaki uygulamalarda son yıllardı doğrudan metale uygulanabilen, tek katmanlı uygulamalar tercih edilmektedir. Hibrit yapılarda nanopartikül kullanımının film tabakasının sertliğine olumlu katkı sağladığı aynı zamanda esnekliğinin korunduğu ve bu sonuçla kimyasal dayanımının da arttığı ortaya koyulmuştur. Bu nedenle hibritler ve kompozitler ve modifiye edilmiş organik seramikler (Ormocer) gibi birçok özelliği bir arada bulunduran malzemelerin kullanımı artmıştır.

Bu çalışmada, silan içerikli epoksi ve akrilik yapılar ele alınmış ve malzemelerin polimerizasyonu ile hibrit nanokompozitler üretildi ve metal yüzeye termal ve UV ışığı ile kürlendirildi. Sol-jel metodu ile moleküllerin hidrolizi ve kondenzasyonu sağlanmıştır. Reaksiyon çıktısı olan kompozitlerin karakterizasyonu kapsamında TG-DTA, FT-IR analizleri yapılarak polimerizasyon incelenmiştir. TG-DTA analizi ile %42 oranında malzeme kaybı gözlenmiştir. SEM görüntüleri kompozit yapıların homojen dağılım gösterdiği görülmektedir. Kontak açı ölçümleri, nanopartiküllerinin kompozit yapıya su itici özellik kattığı görülmektedir.

Nihayetinde; çevre dostu davranış gösteren kaplama elde edilmiştir. Yüzey koruyuculuğu ve korozyon direncini arttırılmış, yüzeye tutunması güçlü bir film tabakası elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanokompozit, antikorozif, hibrit, sol-jel



Şekil 1. Epoksi yapısında polimer öncesi malzeme eldesi [Arslan ve diğ., 2010]

Teşekkür

Bu çalışma, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü tarafından 2021-016 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Çalışmanın ilerlemesindeki destek ve katkıları için teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar

[1] Arslan O., Arpaç E., Sayılkan F., and Sayılkan H., 2007: Hybrid sol-gel coating on Al, J.Mater. Sci., Vol. 42, 2138-2142
[2] Boztoprak Y., Kahraman M., Akdemir Z., Güngör A., 2007: UV Işınları yardımıyla kaplanan polikarbonatların mekanik özelliklerinin incelenmesi, 8. Uluslararası Kırılma Konferansı Bildiriler Kitabı,
İstanbul Türkiye, 7 – 9 Kasım 2007
[3] Brinker C.J., Scherer G.W., 1985: Glasses and Ceramics from Colloids, J. Non- Cryst. Solids Vol.73, 661-667
[4] A. T. Özyılmaz, N. Çolak, Ç. Sürmelioğlu, and I. Filazi, "The Influence of polypyrrole coating on corrosion behaivor of ZnNi deposited copper electrode," e-Journal of New World Sciences Academy, vol. 12, no. 1, pp. 16–24, 2017.
[5] Kartal İ., Kahraman M., Akdemir Z., Güngör A., 2009: Üretan modifiye perfloro alkoksisilan oligomer sentezi ve PMMA levhalarının UV ışınları yardımı ile kaplanması. 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu Karabük, Türkiye, 13-15 Mayıs 2009
[6] Schmidt H., Wolter H., Organically modified ceramics and their applications, Journal of Non-crystalline solids, (1990) Vol.121, 428-435.

Creatine and creatinine as copper corrosion inhibitors: A DFT study

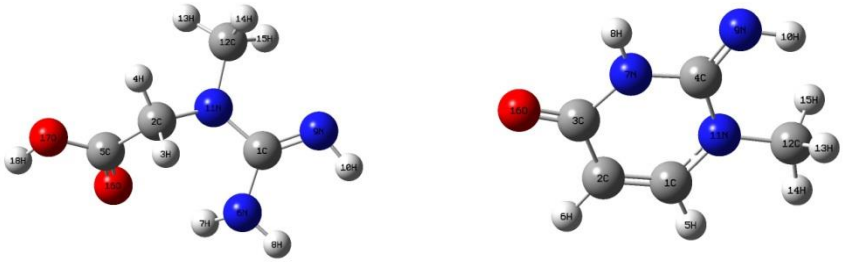
Gökhan Gece*[1], Semra Bilgiç [2]

[1]Bursa Technical University, Bursa/Turkey
[2]Ankara University, Ankara/Turkey
*gokhangc@gmail.com

Abstract

Corrosion inhibition consists of the addition of chemicals known as corrosion inhibitors, which minimize the extent of corrosion. Practically all metallic materials are susceptible to corrosion under biased conditions in humid service environments, especially if aggressive ions are present. Creatine and creatinine are naturally occurring nitrogenous organic compounds (Fig. 1) which are utilized to reduce or hinder the corrosion of copper in aggressive media. These compounds are known to be eco-friendly and cost-effective, and they have high water solubility. Recently, Al Bahir [1] inspected the performances of these two compounds for the corrosion of copper in 0.5 M NaOH solution using potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, and weight loss methods. It has been reported that the values of % inhibition efficiencies of creatine were slightly higher than those acquired for creatinine. Aforementioned experimental methods are incapable of adequately explaining the corrosion inhibition phenomenon from the perspective of electron–electron interaction between the inhibitor molecule and the metal atom. Unlike the experimental methods, quantum chemical methods provide the corrosion analyst with a formidable tool to understand such inhibitor-metal surface electronic interactions [2]. One of the most important quantum chemical methods is the density functional theory (DFT), which measures the electron density p(r)around the organic molecule (corrosion inhibitor) as an index for interpreting its chemical characteristics and interaction with the corroding metal surface [3]. The aim of the present study is to extend experimental investigation by analyzing the inhibitive properties through the calculations of some quantum chemical parameters such as highest occupied molecular orbital energy (E_{HOMO}), lowest unoccupied molecular orbital energy (E_{LUMO}), and energy gap (ΔE) at the B3LYP/6-311++G(d,p) basis set.

Keywords: corrosion inhibitor, creatine, creatinine, DFT



(a) (b)

Figure 1. Optimized structure of (a) creatine and (b) creatinine.

References

[1] A. Al Bahir, "ESTİMATION OF THE PERFORMANCES OF CREATINE AND CREATININE AS ECO-FRIENDLY CORROSION INHIBITORS FOR COPPER IN SODIUM HYDROXIDE SOLUTION," International Journal of Electrochemical Science 18, 100040, 2023.
[2] G. Gece, "THE USE OF QUANTUM CHEMICAL METHODS IN CORROSION INHIBITOR STUDIES," Corrosion Science, vol. 50, pp. 2981 –2992, 2008.
[3] S. Kaya, I. B. Obot, D. Ozkır, G. Serdaroglu, A. Singh, Corrosion Science - Theoretical and Practical Applications. Palm Bay: Apple Academic Press Inc., 2024.

TiO_2 Tüp Büyütülmüş Ti6Al4V Alaşımının Ringer's Çözeltisindeki Korozyon Davranışı

İrem Cemre Türü[1], Nurhan Cansever*[1]

[1] Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34210, Esenler, İstanbul/Türkiye

*ncansever@gmail.com

Özet

Titanyum ve alaşımları, nispeten düşük elastiklik modülü, iyi yorulma mukavemeti, şekillendirilebilirlik, yüksek korozyon direnci ve canlı dokularla iyi biyouyumluluk göstermeleri nedeniyle biyomalzeme olarak başarıyla kullanılmaktadır. Ancak titanyum ve alaşımları, uzun süreli klinik kullanım için hala yeterli değildir. Çünkü bu malzemelerin biyouyumluluğunun ve biyoaktivitesinin geliştirilmesi gerekmektedir. Titanyum ve alaşımları biyolojik olarak soy metalik malzeme olduklarından insan vücuduna implante edildikten sonraki erken aşamada canlı kemiğe doğrudan bağlanamazlar. Yüzeyleri, biyolojik ortamdaki yapay cihazların tepkisine hemen uyum sağlayamaz. Titanyum ve alaşımlarının klinik talepleri karşılayabilmesi için titanyum malzeme yüzenin modifiye edilmesi gerekmektedir. Titanyum implantların biyouyumluluğunu, biyoaktivitesini, osteokondüktivitesini ve osseoentegrasyonunu iyileştirmek için farklı yüzey modifikasyonları geliştirilmiştir [1]. Araştırmacılar, çeşitli geometri ve yüzey özelliklerine sahip TiO_2 nanotüp filmler üretmişlerdir [2, 3, 4]. Bu şekilde insan vücudu ile uyumlu, korozyona dirençli, implant titanyum malzemeler geliştirilmiştir.

Bu çalışmada, anodik oksidasyon işlemiyle yüzeyinde TiO_2 nanotüplerin büyütüldüğü Ti6Al4V numuneler kullanılmıştır. Anodik oksidasyon işleminde, ağırlıkça %0.25 NH_4F ve hacimce %2.5, %5 ve %10 deiyonize H_2O içeren etilen glikol çözeltilerinde oda sıcaklığında 30 V sabit voltajda 3 saat süre kullanılmıştır. Su içeriğine bağlı olarak boyutları değişen nanotüpler, Ringer's çözeltisinde elektrokimyasal korozyon deneyleri yapılmış, bu koşullarda yüzey davranışı incelenmiştir. Değerlendirmeler, TiO_2 büyütülmemiş Ti6Al4V numunelerle de izlenmiştir. Elektrokimyasal analizler, etilen glikoldeki H_2O içeriğinin artmasının, nanotüplerin morfolojisini, yapısını ve boyutlarını etkileyerek korozyon direncini düşürdüğünü ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Ti6Al4V, anodik oksidasyon, TiO_2 nanotüp, Ringer's çözeltisi, elektrokimyasal korozyon.

Kaynaklar

[1] X. Liu, P. K. Chu, C. Ding, "SURFACE MODIFICATION OF TITANIUM, TITANIUM ALLOYS AND RELATED MATERIALS FOR BIOMEDICAL APPLICATION" Materials Science and Engineering: R: Repots, vol. 47, nı. 3-4, pp. 49-121, 2004.

[2] A. Ghicov, H. Tsuchiya, J. M. Macak, P. Schmuki, "TITANIUM OXIDE NANOTUBES PREPARED IN PHOSPHATE ELECTROLYTES", Electrochemistry Communications, vol. 7, no. 5, pp. 505-509, 2005.

[3] C. C. Manole, C. Pirvu, I. Demetrescu, "EVALUATION OF TiO_2 NANOTUBES CHANGES AFTER ULTRASONICATION TREATMENT", Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 521, no. 1, pp. 84-92, 2010.

[4] İ. C. Türü, N. Cansever, "ANODIZATION OF Ti6Al4V IN WATER-ETHYLENE GLYCOL SOLUTION CONTAINING NH_4F AND ITS CORROSION BEHAVIOR IN RINGER'S SOLUTION", International Journal of Electrochemical Science, vol. 17, no. 6, 220624, 2022.

Karboksilik Asit Ve Üre Fonksiyonlu Blok Kopolimerin Sentezi Ve Asidik Ortamda Korozyon İnhibitörü Olarak Kullanımının Araştırılması

Ahmet İnce[*1,2], Ertuğrul Kaya[1], İlayda Koramaz[2], Bünyamin Karagöz[2]

[1]3-S Mühendislik Müşavirlik San. Ve. Tic. A.Ş./Düzce/Türkiye
[2]İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, İstanbul/Türkiye
*ainceᵃ3-s.com.tr

Özet

Polimerler, çeşitli endüstriyel uygulamalarda metal yüzeylerin korozyonunu önleme veya geciktirme amacıyla etkili bir şekilde kullanılan önemli korozyon inhibitörleri olarak öne çıkmaktadır [1]. Bu bağlamda, polimerlerin özellikle korozyon inhibitörü olarak kullanılmasının ardında yatan temel avantajlar, çevre dostu olmaları, yüksek korozyon inhibisyonu göstermeleri, geniş bir uygulama yelpazesine sahip olmaları ve işlemler sırasında kullanım kolaylığı sağlamalarıdır [2]. Polimer tabanlı korozyon inhibitörleri, özellikle metal yüzeylerin agresif çevresel koşullara maruz kaldığı endüstriyel ortamlarda kullanılmak üzere tasarlanmaktadır [3]. Yeni bir blok kopolimer olan POEGMA-b-(PMEEU-co-PMAA), RAFT polimerizasyonu yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir ve korozyon inhibisyonu amacıyla tasarlanmıştır. Blok kopolimerin yapısal özellikleri, FTIR, NMR gibi spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir. Karboksilik asit ve siklik üre birimleri içeren blok kopolimer, metal iyonlarının şelatlanması veya metal yüzeyine adsorpsiyon yoluyla sinerjik bir korozyon inhibisyon etkisi sergilemektedir. SAE 1012 karbon çeliğinin 1 M HCl ortamındaki korozyon inhibisyonu, 5 mM polimer varlığında deneysel (elektrokimyasal empedans spektroskopisi, Tafel polarizasyonu, ağırlık kaybı) ve teorik yöntemlerle değerlendirilmiştir. Ayrıca, SAE 1012 karbon çeliği yüzey morfolojisindeki değişiklikler, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Elektrokimyasal analizler, PMEEU-co-PMAA segmentlerinin asidik çözeltilerde varlığının SAE 1012 karbon çeliğinin korozyonunu etkili bir şekilde engellediğini göstermektedir; inhibisyon etkinliği yaklaşık %85 olarak belirlenmiştir. Tafel polarizasyonu çalışmaları, PMEEU-co-PMAA segmentinin karma tip korozyon inhibitörü olarak işlev gördüğünü ortaya koymaktadır. PMEEU-co-PMAA moleküllerinin metal yüzeyine adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izotermi ile karakterize edilmiştir ve adsorpsiyon sürecinin denge sabiti (K_{ads}) güçlü bir etkileşimi yansıtmaktadır. SEM ve EDAX analizleri, metal yüzeyindeki PMEEU-co-PMAA adsorpsiyonuna dair somut kanıtlar sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, RAFT Polimerizasyonu, Çok fonksiyonlu blok kopolimer, Karbon çeliği

Teşekkür

Bu çalışma İstanbul Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir (BAP Proje Numarası: 39921).

Kaynaklar

[1] H. M. Abd El-Lateef , K. Shalabi, A. R. Sayed, S. M. Gomha and E. M. Bakir, "THE NOVEL POLYTHIADIAZOLE POLYMER AND ITS COMPOSITE WITH A-AL(OH)3 AS INHIBITORS FOR STEEL ALLOY CORROSION IN MOLAR H_2SO_4: EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL EVALUATIONS,". Journal of Industrial and Engineering Chemistry. vol. 105, pp. 238-250, 2022.
[2] Z. Yihang, "APPLICATION OF WATER-SOLUBLE POLYMER INHIBITOR IN METAL CORROSION PROTECTION: PROGRESS AND CHALLENGES," Frontiers in Energy Research, vol. 10, pp. 1-13, 2022.
[3] B. Karagoz, L. Esser , H. T. Duong, J. S. Basuki, C. Boyer and T. P. Davis, " POLYMERIZATION-INDUCED SELF-ASSEMBLY (PISA) – CONTROL OVER THE MORPHOLOGY OF NANOPARTICLES FOR DRUG DELIVERY APPLICATIONS," Polymer Chemistry, vol. 5, pp. 350-355, 2014.

Synthesis of a Di-cationic Surfactant that Inhibits Metal Oxidation in Low Carbon Steel in 1.0 M HCl Media

Gülşen AKGÜL*, Serkan ÖZTÜRK

Bursa Uludağ University, Department of Chemistry, Bursa/Turkey
*081730051@ogr.uludag.edu.tr

Abstract

With the increasing use of low carbon steel in industrial processes, corrosion has become a current problem. Although there are many different forms of corrosion, acid-induced oxidation of metals is the most costly form of corrosion, considering that metals are oxidized more quickly in acidic conditions [1]. Therefore, in this study, a di-cationic surfactant was synthesized against the corrosion of low carbon steel in 1.0 M HCl. The triethylammonium and pyridinium ions in this long carbon chain substance synthesized by the quaternization method gave the final product cationic structures. In order to elucidate the structures of this synthesized material by spectroscopic methods, FT-IR and NMR spectra were taken and the results were interpreted. The inhibition efficiency of the substance was determined based on the weight loss of mild steel coupon [2] immersed in 1.0 M HCl solutions without inhibitor and containing different concentrations of inhibitor (1, 5, 10 and 25 ppm) at different temperatures (20, 40, 60 ºC) for 24 hours. Adsorption isotherm studies were carried out in order to obtain information about how the adsorption event, which appears as the determining factor in protecting the metal surface of the surfactant against corrosion in acidic environment, occurs on the metal surface (physical or chemical adsorption), and within these isotherm studies, compliance with the Langmuir isotherm was determined. Metal surface images were obtained by Scanning Electron Microscopy (SEM) for closer examination of corrosion-induced roughness differences on metal surfaces exposed to inhibitor-free and inhibitor environments. However, in this study, in order to prove that the synthesized inhibitor adheres to the metal surface and forms a hydrophobic surface and thus protects against corrosion in acidic environment, the contact angle of the water dripped on the metal surface with the surface was measured.

Keywords: Synthesis, corrosion inhibitor, weight loss, acidic environment, contact angle

References

[1] I. S. Pohrebova, and T. M. Pylypenko, "INHIBITORS FOR ACID CORROSION OF METALS BASED ON QUARTERNARY PYRIDINIUM SALTS CONTAINING CARBONYL GROUPS", Materials Today: Proceedings, vol. 6, pp. 192–201, 2019.
[2] S. Öztürk, "DÜŞÜK KARBON ÇELİĞİNİN ASİDİK ORTAMDAKİ KOROZYONUNA KARŞI İNHİBİTÖR ÖZELLİĞİ GÖSTEREN 4-OKSO-KİNAZOLİN TÜREVİ KATYONİK YÜZEY AKTİF MADDELERİN SENTEZİ", Sakarya University Journal of Science, vol. 22, no. 3,pp. 986–1000, 2018.

Theoretical Calculations of Potential Eco-friendly Corrosion Inhibitors from Neem Leaf Extract

Hatice Can*[1]

[1]Karamanoğlu Mehmetbey University, Kamil Özdağ Science Faculty, Chemistry Department, Karaman/Türkiye

*haticecan@kmu.edu.tr

Abstract

In this study, the effects of neem extract, which has been previously proven experimentally [1], on the inhibition of corrosion on API 5LX steel in the presence of some bacteria were examined with theoretical methods. These bacterial strains are Bacillus subtilis A1, Streptomyces parvus B7, Pseudomonas stutzeri NA3 and Acinetobacter baumannii MN3. The inhibitory effect of each of the individual components of neem leaf extract on microbial corrosion has not been experimentally examined. Four main individual components of neem leaf extract were determined from the literature data [2].

The aim of this work was to study the molecular interaction of individual components of neem leaf extract with different bacterias to propose possible inhibitors that prevent microbial corrosion of API 5LX steel. The interaction between the bacterias which are indicated above and individual components of neem leaf extract was studied by molecular docking simulations. The highest inhibition affinity of components to the bacterias were showed. Each of the components was theoretically calculated for exploring physicochemical properties to shed in light for analysis of inhibition mechanism. It is assumed that this study will be useful for designing most effective eco-friendly inhibitor against to microbial corrosion.

Keywords: Neem extract, theoretical calculations, microbial corrosion, eco-friendly inhibitor.

References

[1] P. Parthipan, J. Narenkumar, P. Elumalai, P. S. Preethi, A. U. R. Nanthini, A. Agrawal, and A. Rajasekar, "Neem extract as a green inhibitor for microbiologically influenced corrosion of carbon steel API 5LX in a hypersaline environments", Journal of Molecular Liquids, vol. 240, pp. 121-127, 2017.

[2] J. F. Islas, E. Acosta, Z. G-Buentello, J. L. Delgado-Gallegos, M. G. Moreno-Treviño, B. Escalante, J. E. Moreno-Cuevas, "An overview of Neem (Azadirachta indica) and its potential impact on health", Journal of Functional Foods, vol.74, pp. 104171-104183, 2020.

Inhibition Performance of Original Green Vanillin-Derived (E)-2-Methoxy-4-((Morpholinoimino)Methyl)Phenol Schiff Base For Mild Steel Corrosion In HCl Media

Sevgi ATEŞ[*1], Evrim BARAN AYDIN [1,2], Ahmet ÇAKIR[3], Birgül YAZICI[4]

[1] Advanced Technology Application and Research Center (ATARC), Kilis 7 Aralık University, Kilis/Turkey
[2] Faculty of Science, Department of Chemistry, Kilis 7 Aralık University, Kilis/Turkey
[3] Faculty of Science, Department of Chemistry, Kilis 7 Aralık University, Kilis/Turkey
[4] Department of Chemistry, Science and Letters Faculty, Çukurova University, Adana/ Turkey
[*]sevgiiatess@gmail.com

Abstract

Recently, Schiff bases have attracted attention for their use as inhibitors in preventing corrosion of mild steel due to their low cost, simple synthetic route, high yield and purity, and low toxicity [1]. Schiff bases, primary amines and carbonyl compounds are synthesized by condensation of aldehydes or ketones. In this study, the effect of the new Schiff base ((E)-2-Methoxy-4-((Morpholinoimino)Methyl)Phenol) synthesized from 4-aminomorpholine and p-vanillin, whose neuroprotective effects have been previously investigated [2], was researched on the corrosion of mild steel (MS) in 1 M HCl environment. The efficiency inhibition of the novel Schiff-base compound named VAML for corrosion of MS in 1 M HCl media was investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization curves methods. Electrochemical measurements were carried out at the different concentrations (2.5 x10^{-3} M;5x10^{-3} M;7.5x10^{-3} M;1x10^{-2} M) of VAML and the different temperatures (25-55 ℃). EIS results showed maximum inhibition efficiency (92.4%) at the inhibitor concentration of 1x10^{-2} M and 25°C. Furthermore, thermodynamic parameters (Ea, ΔH°, ΔS°, ΔG°) and adsorption isotherms were also examined.

Keywords: Corrosion; Mild steel; Schiff base; EIS

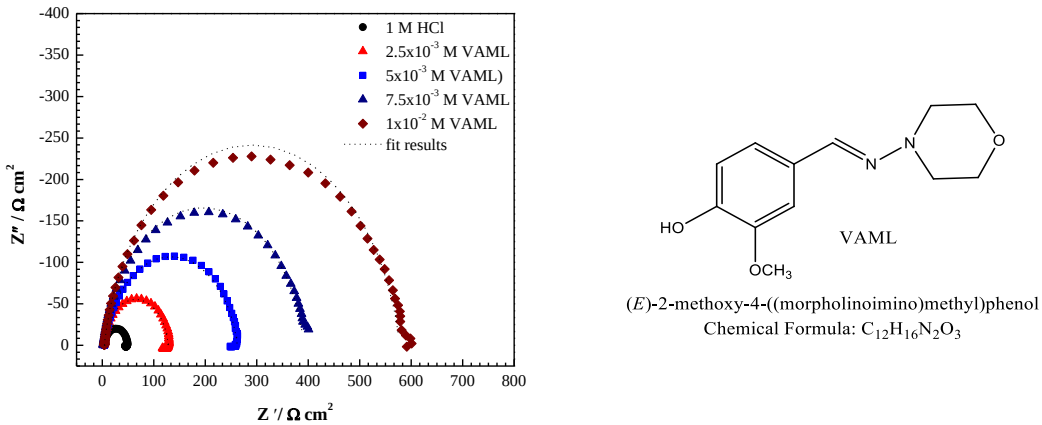


Figure 1. Nyquist plots of MS in 1 M HCl without and with different concentrations of VAML and the chemical structure of VAML

References

[1] A.G. Kalkhambkar, S.K. Rajappa, "Effect of Schiff's bases on corrosion protection of mild steel in hydrochloric acid medium: Electrochemical, quantum chemical and surface characterization studies", Chemical Engineering Journal Advances, 12,100407, 2022.
[2] N. Yuldasheva, N. Acikyildiz, M. Akyuz , L. Yabo-Dambagi, T. Aydinc , A. Cakir, C. Kazaz, The Synthesis of Schiff bases and new secondary amine derivatives of p-vanillin and evaluation of their neuroprotective, antidiabetic, antidepressant and antioxidant potentials," Journal of Molecular Structure, 1270, 133883, 2022.

Ortopedik Cerrahi Uygulamalar için AZ31 Mg Alaşımının Ti mikro Alaşımlandırma ile Biyobozunur Özelliğinin Geliştirilmesi

Şennur Candan[*1], Yunus Türen[2], Ercan Candan[3]

[1]Necmettin Erbakan Üniversitesi Biyomedikal Mühendisliği, Konya/ Türkiye
[2] Necmettin Erbakan Üniversitesi Makine Mühendisliği, Konya/ Türkiye
[3] Necmettin Erbakan Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Konya/ Türkiye
[*]sennur.candan@erbakan.edu.tr

Özet

Biyoinert metalik implantların iyileşme sonrası, özellikle küçük çocuklarda, çıkarılması için ikinci bir operasyona gerek duyulabilmektedir [1]. Biyobozunur magnezyum alaşımlarının kullanımı durumunda ise implantın çıkarılması için ikinci bir operasyonuna gerek duyulmaz. Saf Mg'un vücut sıvısı gibi klor (Cl) içeren solüsyonlarda çok hızlı korozyona uğraması nedeniyle, dokuda yeterince iyileşme gerçekleşmeden mekanik bütünlüğünü kaybetmesi ve korozyon süresinde hidrojen (H_2) gazı birikimi nedeniyle kullanımını sınırlıdır [2]. Diğer taraftan, ticari olarak temin edilebilen Mg alaşımları ise (örn. AZ, AM, AS serileri) otomotiv, elektronik vb. endüstrileri için tasarlandığından, insan vücuduna uygun bileşimde veya bozunma hızına sahip değillerdir. Dolayısıyla, Mg alaşımlarının potansiyel biyomedikal uygulamalar için özelliklerinin iyileştirmesi ve kontrollü bozunması çok önemlidir ve söz konusu alaşımların kontrol edilebilir biyobozunma için yeniden tasarlanması gerekmektedir [1-5]. Bu çalışmanın amacı, ortopedik cerrahi uygulamalar için AZ31 Mg alaşımının Ti mikro alaşımlandırma ile kontrollü biyobozunur özelliğinin geliştirilmesidir. alışma kapsamında, Ti mikro alaşımlandırılmış AZ31 Mg alaşımının hem döküm hem de hadde halinin in vitro biyokorozyona bağlı bozunma süreçleri karşılaştırılmıştır. Mg alaşımlarının (AZ31 ve AZ31Ti) dökümü ve hadde işlemleri yapılarak in vitro korozyon deneyleri için pimler üretilmiştir. Yapay vücut sıvısı ortamında (SBF) in vitro daldırma deneyleri yapılmıştır. Daldırma testleri, numunelerin 1, 3, 7 ve 21 gün süre boyunca 37,5 ^{0}C sıcaklıktaki SBF çözeltisine daldırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Daldırma deneyleri öncesi ve sonrası mikroyapı karakterizasyonları optik (OM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Sonuçlar, Döküm AZ31 alaşımına kıyasla haddelenmiş AZ31 alaşımının daha hızlı korozyona uğradığını buna karşılık Ti mikro alaşımlandırmanın (AZ31Ti) hem döküm hem de haddelenmiş durumlarının biyokorozyon dayanımlarını ciddi oranda arttığını göstermiştir. Daldırma deneyi sonrası yüzey SEM analizleri, Ti mikro alaşımlandırma ile yüzeydeki korozyon morfolojisinin değiştiği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: AZ31 Mg alaşımı, Mg-Ti alaşımı, Mikroyapı, Biyokorozyon.

Kaynaklar

[1] F. Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenberg, C.J. Wirth and H. Windhagen, IN VIVO CORROSION OF FOUR MAGNESIUM ALLOYS AND THE ASSOCIATED BONE RESPONSE, Biomaterials, vol. 26, pp 3557–3565, 2005
[2] Y. Ding, C. Wen, P. Hodgson and Y. Li, EFFECTS OF ALLOYING ELEMENTS ON THE CORROSION BEHAVIOR AND BIOCOMPATIBILITY OF BIODEGRADABLE MAGNESIUM ALLOYS: A REVIEW, J. Mater. Chem. B, vol. 2, pp 1912–1933, 2014
[3] X. Gong, J. Chen, H. Yan, W. Xia, B. Su, Z. Yu and H. Yin, EFFECTS OF MINOR SR ADDITION ON BIOCORROSION AND STRESS CORROİİON CRACKING OF AS-CAST MG-4ZN ALLOYS, Corrosion, vol. 76, p 71–81, 2020
[4] Z. Li, X. Gu, S. Lou and Y. Zheng, THE DEVELOPMENT OF BINARY Mg-Ca ALLOYS FOR USE AS BIODEGRADABLE MATERIALS WITHIN BONE, Biomaterials, vol. 29, pp 1329–1344, 2008
[5]. N. Sezer, Z. Evis, S.M. Kayhan, A. Tahmasebifar and M. Koc¸, REVIEW OF MAGNESIUM-BASED BIOMATERIALS AND THEıR APPLICATIONS, J. Magnes. Alloys, vol. 6, pp 23–43, 2018

Yüksek Performanslı Kauçuk-Metal Yapışma Sistemleri için ERD 6222 Çeliklerinde Kumlama Prosesinin Korozyon Etkisinin İncelenmesi

Fevziye Erdem[1]*, Ali Yazgan[1], Mehmet Topuz[2], Murat Arslanoğlu[1], Burak Dikici[3*]

[1]Teknorot Otomotiv Ürünleri San. ve Tic. A.Ş., Beyköy 81060, Düzce/ Türkiye
[2]Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Tuşba 65080, Van/Türkiye
[3]Atatürk Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Yakutiye 25240, Erzurum/Türkiye
*fevziye.altas@teknorot.com – burakdikici@atauni.edu.tr

Özet

Süspansiyon burçları, araçların süspansiyon sistemlerinde önemli bir rol oynar. Bu burçlar, aracın süspansiyon parçalarını birbirine bağlayarak titreşimleri ve darbeleri absorbe eder. Ancak, zamanla kullanım ve çevresel faktörler nedeniyle bu burçlar korozyona uğrayabilir ve işlevselliğini kaybedebilir. Burç ürünlerinde korozyon oluşumunu etkileyen en önemli etken çelik malzemenin kaplama (vulkanizasyon işleminde) operasyonunda dış ortam ile temas noktalarının açık kalmasıdır. Kaplamanın, çelik yüzeyinin her noktasına ulaşmasındaki en önemli etken ise yüzey işleme adımıdır. Kumlama yaygın, etkin ve ekonomik olması nedeniyle en çok kullanılan yüzey temizleme ve ön hazırlık işlemlerinden biridir. Bu çalışmada, otomotiv süspansiyon burçlarında yaygın olarak kullanılan ERD 6222 çelik malzemesinin yüzey işleminde, kumlama operasyonunun değişken parametrelerin (basınç, atılma açısı) uygulanması sonrasında, çeliğin mikro yapısı, yüzey morfolojisi ve korozyon davranışı incelenmiştir. Çelik yüzeyindeki değişimler, yüzey tabakasının mikroyapısı optik profilmetre ile incelenmiştir. Kauçuk-metal arayüzey yapışması kopma testi ile değerlendirilmiştir. Kumlama ve yapışma işleminin korozyon davranışı üzerine etkisi ise potansiyodinamik polarizasyon tarama (PDS) testleri ve tuzlu sis testleri ile değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Burç, Süspansiyon, Vulkanizasyon, Çelik, Yüzey İşleme, Kumlama, Korozyon*

Kaynaklar

[1] M.A. Fentahun, M.A. Savas, Materials Used in Automotive Manufacture and Material Selection Using Ashby Charts, Int. J. Mater. Eng. 8 (2018) 40–54. https://doi.org/10.5923/j.ijme.20180803.02.
[2] M. Takahashi, Sheet Steel Technology for the Last 100 Years: Progress in Sheet Steels in Hand with the Automotive Industry, ISIJ Int. 55 (2015) 79–88. https://doi.org/10.2355/isijinternational.55.79.
[3] Continuously hot rolled low carbon steel sheet and strip for cold forming - Technical delivery conditions, 2008.
[4] ASTM Norma C1624, Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing, ASTM Stand. (2004) 1–5.
[5] S. Harsimran, K. Santosh, K. Rakesh, OVERVIEW OF CORROSION AND ITS CONTROL: A CRITICAL REVIEW, Proc. Eng. Sci. 3 (2021) 13–24. https://doi.org/10.24874/PES03.01.002.
[6] Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, 2019. https://doi.org/10.1520/B0117-19.
[7] A. Souid, A. Sarda, R. Deterre, E. Leroy, Rheological characterization and modelling of the rubber to metal vulcanization-bonding process, Polym. Test. 36 (2014) 88–94. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.03.020.
[8] K. Kambham, S. Sangameswaran, S.R. Datar, B. Kura, Copper slag: optimization of productivity and consumption for cleaner production in dry abrasive blasting, J. Clean. Prod. 15 (2007) 465–473. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2005.11.024.
[9] G. Gedeon, Pre-Coating Surface Preparation, Course No T02-003 Credit 2 PDH. (n.d.) 1–16.
[10] K. Science, E. Journal, M. Uzun, St37 Çelik Levhanın Türbinli Kumlama Tezgâhında Kumlanması Esnasında İş leme Parametrelerinin Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisinin Deneysel Olarak İncelenmesi, 4 (2014) 58–62.

AZ Serisi Magnezyum Alaşımlarının Yapay Vücut Sıvısındaki Korozyon Mekanizmalarının Araştırılması

Ertuğrul Kaya[*1], Hüsnü Gerengi[1]

[1]Düzce Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Korozyon Araştırma Laboratuvarı, Düzce/ Türkiye
[*]ertugrul.kaya.92@gmail.com

Özet

Metaller, korozyon da dahil olmak üzere çevresel koşullar nedeniyle zaman içinde özelliklerini kaybederler. Korozyon, bir malzemenin çevresiyle kimyasal yollarla özelliklerini kaybetmesine neden olacak şekilde etkileşime girdiğinde ortaya çıkan ve önemli ekonomik kayıplara yol açabilen bir olgudur. Korozyon, dinamik bir süreçtir ve çeşitli ortam şartlarında gerçekleşebildiği gibi insan vücudunda gerçekleşebilmektedir. Vücut sıvısı, çözünmüş oksijen, klorür ve hidroksit gibi çeşitli iyonlar içerdiğinden metaller için aşındırıcı ortamlardan biridir. Bu nedenle, canlı organizmalarda kullanılan biyomalzemelerin biyouyumluluğu dikkate alınması gereken önemli bir faktördür [1]. Metalik malzemeler avantajları nedeniyle biyomalzeme olarak kullanılır, ancak vücut içi de dahil olmak üzere fiziksel ortamda korozyona eğilimlidirler. Bu nedenle, biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerin vücuttaki bütünlüğünün korunması ve ömürlerinin uzatılması kritik önem taşımaktadır. Magnezyum ve alaşımları, kemik sabitleme plakalarında, kardiyovasküler stentlerde, vidalarda ve vücuttaki bağlantı elemanlarında kullanılma potansiyeline sahip üçüncü nesil bir biyomalzeme olarak kabul edilmektedir [2]. Son zamanlarda, birçok çalışma magnezyum alaşımlarının korozyon mekanizmasını anlamaya odaklanmıştır. Bu çalışmada, son yıllarda biyomalzeme olarak çalışılan AZ31, AZ61, AZ63 magnezyum alaşımlarının korozyon mekanizması üzerinde NaOH ve H_2O_2 kimyasal yüzey modifikasyonunun etkisi simüle edilmiş vücut sıvısında (SBF) araştırılmıştır. Korozyon mekanizması, pH ölçümleri, hidrojen gazı çıkışı ölçümleri ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), Tafel Ekstrapolarizasyon (TP) ve Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) gibi elektrokimyasal yöntemler kullanılarak analiz edilmiştir. Bu yöntemlerin ardından alaşımların yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişiklikler, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS), X-Işını Difraktometresi (XRD), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Optik Profilometre (OP) ve Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) gibi tekniklerle incelenmiş ve elde edilen sonuçlar detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyobozunur malzeme, Korozyon, Magnezyum alaşımı, Yüzey Modifikasyonu

Teşekkür

Bu çalışma, Düzce Üniversitesi BAP-2023-06-05-1382 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

Kaynaklar

[1] F. Witte, "THE HISTORY OF BIODEGRADABLE MAGNESIUM IMPLANTS: A REVIEW," Acta Biomaterialia, vol. 6, no 5, pp. 1680-1692, 2010.
[2] D. Zhao, F. Witte, F. Lu, J. Wang, J. Li, and L. Qin, "CURRENT STATUS ON CLINICAL APPLICATIONS OF MAGNESIUM-BASED ORTHOPAEDIC IMPLANTS: A REVIEW FROM CLINICAL TRANSLATIONAL PERSPECTIVE," Biomaterials, vol. 112. pp. 287-302, 2017.

Polimerize Risinoleik Asitin Amin Modifikasyonlarının Sentezi Ve Asidik Ve Bazik Ortamda Korozyon İnhibitörü Olarak Kullanımının Araştırılması

Ertuğrul Kaya*[1], Ahmet İnce[1]

[1]3-S Mühendislik Müşavirlik San. Ve. Tic. A.Ş./Düzce/Türkiye
*ekaya@3-s.com.tr

Özet

Bitkisel yağ asitleri; yenilenebilir kaynakların üretiminde, çevre dostu olması ve daha az toksik özellikte olması nedeniyle kimya endüstrisinde oldukça önemli bir yere sahiptir ve bu önem gündemde olan AB-Yeşil Mutabakatı çerçevesinde daha da artmaktadır. Risinoleik asit yapısında düz zincir kısmında fazladan bir ek hidroksil grubu bulundurduğu için diğer tüm yağ asitlerinden ayrılmaktadır [1]. Bu durum risinoleik asitin kendi kendine polimerleşmesini sağlayarak bileşiğin yeni kimyasal ve fiziksel özellikler kazanmasını sağlamaktadır [2]. Bu ürün kozmetik, metal işleme, boya, plastik, gıda, metal işleme sıvıları, korozyon koruma sıvıları gibi pek çok farklı sektörde ana bileşen ve katkı maddesi olarak kullanılmasını sağlamaktadır [3]. Bu çalışmada sentezlenen ürünlerin amin modifikasyonları, polimerize risinoleik asit'in kullanım alanını özelleştirmekte ve bu bileşiği daha ilgi çekici hale getirmektedir. Yapılan çalışmada hedeflenen verimde ürün, reaksiyon süresini, reaksiyon sıcaklığını optimize etmek için reaksiyonun sıcaklık ve süre, hammadde stokiyometrik oranları, katalizör cinsi ve miktarı, reaksiyon ortamının viskozitesi ve karıştırma hızı gibi parametrelerin etkisi, reaksiyon sürecince ortamdan alınacak numunelerin (istenen ester bağı oluşumu) analizi, ortamın hidroksil sayısı, asit değeri gibi parametrelerin tayini ile belirlenmiştir. Bu çalışmada polimerize risinoleik asitin Dietanolamin, Trietanolamin ve Morfolin gibi amin modifikasyonu türevleri sentezlenmiş olup orta karbonlu çelik üzerinde 1 M HCl ortamında ve %5'lik metal işleme sıvısı emülsiyonları için korozyon inhibitörü özelliği araştırılmıştır. Ayrıca bu üç amin modifikasyonunun kimyasal yapısı NMR, FTIR, GPC gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 1M HCl ortamında ve %5'lik metal işleme sıvısı emülsiyonlarında polimerize risinoleik asitin amin modifikasyonları %90 üzerinde korozyon inhibitörü özelliği göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, Polimerize risinoleik asit, Amin modifikasyonu, Metal işleme sıvısı

Teşekkür

Bu çalışma TUBİTAK TEYDEB-1501 "3220252" numaralı proje kapsamında 3-S Mühendislik Ar-Ge bölümünde gerçekleşmiştir. Desteklerinden dolayı TUBİTAK'a teşekkür ederiz.

Kaynaklar

[1] R. N. Vadgama, A. A. Odaneth, and A. M. Lali, "NEW SYNTHETIC ROUTE FOR POLYRICINOLEIC ACID WITH TIN (II) 2-ETHYLHEXANOATE," Heliyon, vol. 5, pp. 1-6, 2019.
[2] K. R. Kunduru, A. Basu, M. H. Zada, and A. J. Domb, "CASTOR OIL-BASED BIODEGRADABLE POLYESTERS," Biomacromelecules, vol. 16, pp. 2572-2587, 2015.
[3] H. Ebata, M. Yasuda, K. Toshima, and S. Matsumura, "POLY (RICINOLEIC ACID) BASED NOVEL THERMOSETTING ELASTOMER," Journal of Oleo Science, vol. 57, pp. 315-320, 2008.

Investigation of Corrosive Behavior of Magnesium Oxide Nanoparticles in Solar Salt

Togan Tülüoglu, Göksel Hızlı, Selim Ertürk, Mustafa Ürgen, M.Kürşat Kazmanlı*

Metallurgical and Materials Engineering Department, Istanbul Technical University, Ayazaga, 80626 Istanbul/ Turkey
*kursat@itu.edu.tr

Abstract

In today's world, the need for renewable energy sources is increasing in order to meet the increasing energy needs and reduced carbon emissions. One of the well-established technologies in this context is concentrated solar power plants (CSP). These facilities differ from photovoltaic and wind energy with their ability to preserve the energy obtained for long periods of time at low cost. In the current facilities, this storage period varies between 4 and 12 hours depending on capacities and the content of salts used. Although the molten salts used in these systems support this feature, they require materials with high corrosion resistance. In this case, even though it will cause an increase in system costs, due to the low efficiency of thermal oils used as heat transfer media in cycles and steam turbines, completely converting these media to molten salt systems will cause a serious increase in efficiency in the systems. It has been observed in previous studies that magnesium oxide is added to the solar salts for this purpose, namely eutectic potassium-sodium nitrate salts. This addition increases the heat capacity of the systems, but its contribution to the corrosion phenomena in the system has not yet been investigated in the literature. The aim of this study is to determine the suitability of magnesium oxide additives in industrial systems by examining the corrosion behavior of different steel and coating types in the solar salts. The coatings used in the study were electroless nickel plating and zirconium-nitride coating deposited by physical arc deposition method.

Keywords: Concentrated Solar Energy, Molten salt corrosion, Nanoparticles, Coatings

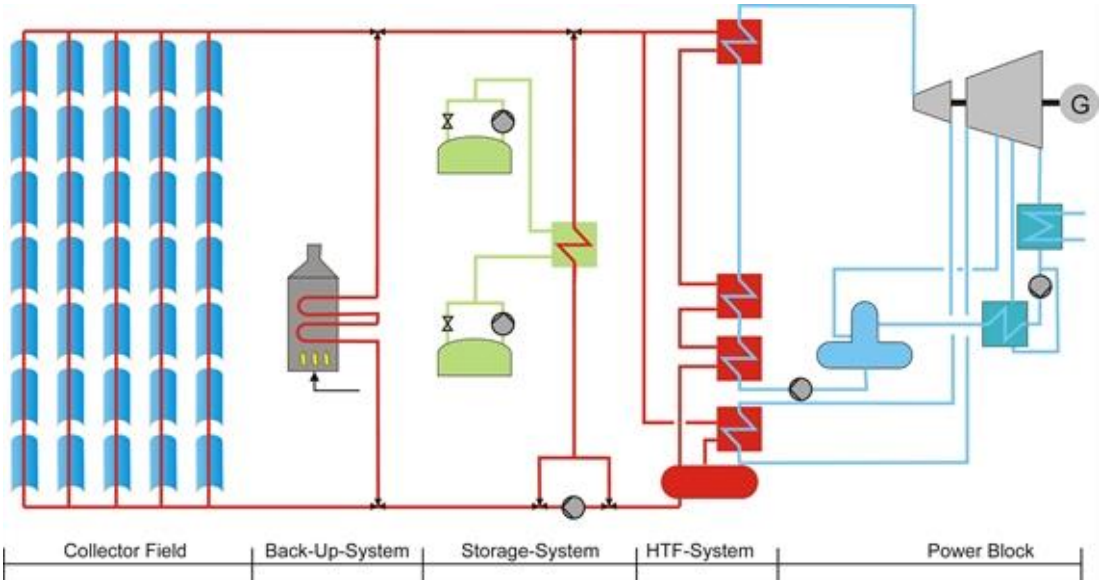


Figure 1. Solar thermal power plant with molten salt as heat transfer as well as storage medium (blue: water/steam, green: molten salt, red: thermal oil) [6]

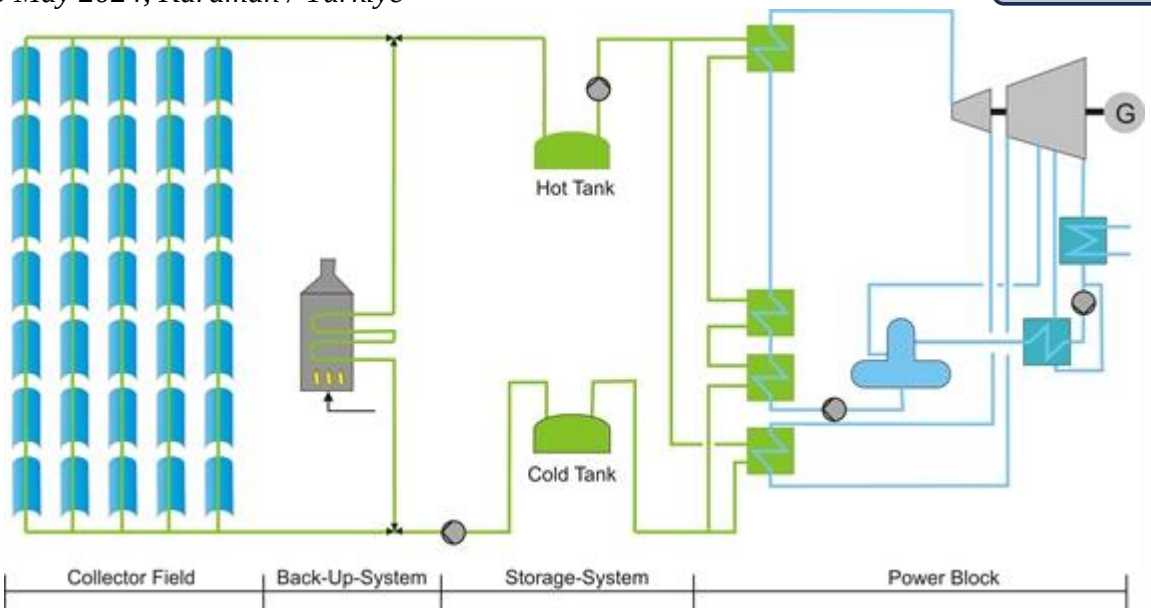


Figure 2. Solar thermal power plant with molten salt as heat transfer as well as storage medium (blue: water/steam, green: molten salt) [6]

References

[1] Orosz, M., & Dickes, R. (2017). Solar thermal powered Organic Rankine Cycles. Organic Rankine Cycle (ORC) Power Systems, 569–612.
[2] Moya, E. Z. (2021). Parabolic-trough concentrating solar power systems. In Concentrating solar power technology (pp. 219-266). Woodhead Publishing.
[3] Dunn, R. I., Hearps, P. J., & Wright, M. N. (2011). Molten-salt power towers: newly commercial concentrating solar storage. Proceedings of the IEEE, 100(2), 504-515.
[4] Ali Solimani,et alElectroless Ni–P coatings on low-Cr steels: A cost-efficient solution for solar thermal applications,Solar Energy Materials and Solar Cells,Volume 231,2021, ISSN 0927-0248
[5] Encinas-Sánchez, V., Macías-García, A., García-Martín, G. et al. Zirconia-based coatings for the protection of ferritic-martensitic steels in a molten salt environment for CSP technology. J Sol-Gel Sci Technol 106, 816–826 (2023). https://doi.org/10.1007/s10971-023-06092-z
[6] https://www.dlr.de/sf/en/desktopdefault.aspx/tabid-10647/18795_read-44147/ (Date of Acces : 25.02.2024)

Modelling the Effects of Poly(o-Anisidine) Synthesis Parameters to Corrosion Resistance on ZnNiMo-Coated Cu Surfaces Plated from Varied Mo Salt Concentrations Baths: A Response Surface Methodology Study

Ibrahim FILAZI [1,2*], A. Tuncay OZYILMAZ [1], Gul OZYILMAZ [1], Cagla SURMELIOGLU [1]

[1] Hatay Mustafa Kemal University, Chemistry Department, Antakya / HATAY / TURKIYE
[2] Cankiri Karatekin University, Central Research Laboratory, Merkez / CANKIRI / TURKIYE
[*]mail@ifilazi.com

Abstract

Corrosion resistance is a critical aspect of material performance, particularly in environments where metals are exposed to challenging environmental conditions. Enhancing the corrosion resistance of materials is of paramount importance in mitigating the economic and environmental impact of metal degradation. Corrosion not only compromises the structural integrity of materials but also leads to increased maintenance costs and a shorter lifespan for critical components. The synergistic effects of combining different coating materials such as conductive polymers and alloys, and optimizing their synthesis parameters present an effective avenue for enhancing the protective properties such as corrosion resistance, of metal surfaces. Conductive polymers not only create a barrier shield against corrosive elements commonly found in various surrounding environment but also incorporates unique electrical characteristics that enhance the ability to resist corrosion. However, in order to create a polymer with these properties, it is very important to correctly select and optimize the synthesis parameters in accordance with the surface being studied. [1] This study aims to model the relationship between the synthesis parameters of the polymer and their influence on corrosion resistance across subtly varied surfaces. Additionally, it aims to assess the impact of surface differences on these parameters in terms of corrosion resistance behaviour by comparing the resulting models.

For this purpose, ZnNiMo coated copper electrodes (Cu/ZnNiMo) obtained from citrate-sulfate baths containing varying concentrations of Mo salts were used as working surfaces. The modelling employed response surface methodology (RSM), which, in contrast to conventional methods, offers a streamlined approach to navigating complex data sets and pinpointing optimal conditions for enhanced outcomes. Polymer syntheses were made from electrolytes containing sodium oxalate (NaOX) and sodium molybdate (NaMOB) salts mixed at a total concentration of 0.20 M, on Cu/ZnNiMo surfaces using the cyclic voltammetry technique. NaMOB concentration in the electrolyte, monomer concentration and scanning speed parameters were studied in box-behnken experimental design, and the polarization resistance obtained by modelling the AC Impedance data obtained after the electrodes remained in a corrosive environment for 168 hours as an equivalent circuit was entered as a response to this design.

As a result of the studies and calculations, the effect of polymer synthesis parameters on corrosion resistance was modelled for different Cu/ZnNiMo surfaces with an accuracy between 67% to 89% and a precision between 48% to 75%. In comparisons between models, it was clearly observed that Cu/ZnNiMo surfaces obtained at different Mo salt concentrations changed the effect of polymer synthesis parameters on corrosion resistance.

Keywords: corrosion, response surface methodology, ZnNiMo, poly(o-anisidine)

Acknowledgment

This research is supported by the Hatay Mustafa Kemal University Coordinatorship of Scientific Research Projects with Project No: 16680 and TUBITAK with Project No: 216Z151.

References

[1] G. Özyılmaz, İ. Filazi, Ç. Sürmelioğlu, and A. T. Özyılmaz, "Application of Response Surface Methodology for Synthesis of Polyaniline Film on ZnNiMo Alloy Coated Copper Surface," in *8th International Advanced Technologies Symposium Full Text Proceedings Book*, 2017, pp. 1288–1295

Electrochemical Deposition and Corrosion Resistance of Ni-Co Alloys on Zincated AA7075

Begüm ÜNVEROĞLU ABDİOĞLU[*1], Alperen ÇETİN[2], Mustafa Görkem GARİP[3]

[1] Ankara Yıldırım Beyazıt University, Department of Metallurgy and Materials Engineering Ankara/TÜRKİYE
[2] Ankara Yıldırım Beyazıt University, Department of Metallurgy and Materials Engineering Ankara/TÜRKİYE
[3] Ankara Yıldırım Beyazıt University, Department of Metallurgy and Materials Engineering Ankara/TÜRKİYE
[*]bunveroglu@aybu.edu.tr

Abstract

The aviation industry heavily relies on different types of alloys, with a significant portion composed of aluminum alloys[1]. Electrochemical coating of 7075 aluminum alloys is commonly performed for ceramic or polymer-reinforced metal bodies[2,3]. Additionally, Cr-based coatings are also widely used in the aluminum alloy industry for their outstanding corrosion resistance and mechanical properties [4]. However, there is a need for alternative coatings for aluminum alloys, not only for the aerospace industry but also for other sectors. Therefore, there is a demand for a material coating that is facile, environmentally friendly, non-toxic, low-cost, and can be applied through non-vacuum techniques. This study focused on the electrochemical formation of Ni-Co coatings on AA7075 alloys as an alternative coating. The first step of the study involved preparing the substrate surface for Ni-Co coating through the zincating process. The study examined different zincating times to obtain the optimum zincated surfaces. The Ni-Co coating was then electrochemically applied to the zincated surfaces after investigating the proper electrochemical deposition parameters via cyclic voltammetry analyses where the electrochemical reduction potentials of metal ions were found. Finally, the study examined the crystal structure, morphology, composition, and hardness of the Ni-Co coatings and assessed their electrochemical corrosion with potentiodynamic polarization tests in salt electrolytes.

Keywords: Al Alloys, Corrosion Resistance, Electrochemical Coatings.

Acknowledgment

The authors thank TÜBİTAK, who supports the 2209-A student project with application number 1919B012305011.

References

[1] Z. Duan et al., "MILLING FORCE MODEL FOR AVIATION ALUMINUM ALLOY: ACADEMIC INSIGHT AND PERSPECTIVE ANALYSIS," Chinese Journal of Mechanical Engineering (English Edition), vol. 34, no.18, 2021.
[2] D. Cheng et al., "PREPARATION AND PROPERTIES OF ELECTRODEPOSITED NI-B-GRAPHENE OXIDE COMPOSITE COATINGS," Materials, vol. 15, no. 6,pp. 1–11, 2022.
[3] D. Cheng et al., "PREPARATION AND PROPERTIES OF NI–W COMPOSITE COATINGS REINFORCED BY GRAPHENE NANOPLATELETS," Advanced Engineering Materials, vol. 23, no. 8, pp. 1–8, 2021.
[4] G. Sundaramali et al., "EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS OF ELECTRODEPOSITED ZN-NI, ZN-CO, AND NI-CR-CO-BASED NOVEL COATINGS ON AA7075 SUBSTRATE TO AMELIORATE THE MECHANICAL, ABRASION, MORPHOLOGICAL, AND CORROSION PROPERTIES FOR AUTOMOTIVE APPLICATIONS," Reviews on Advanced Materials Science, vol. *62, no. 1*, 2023.

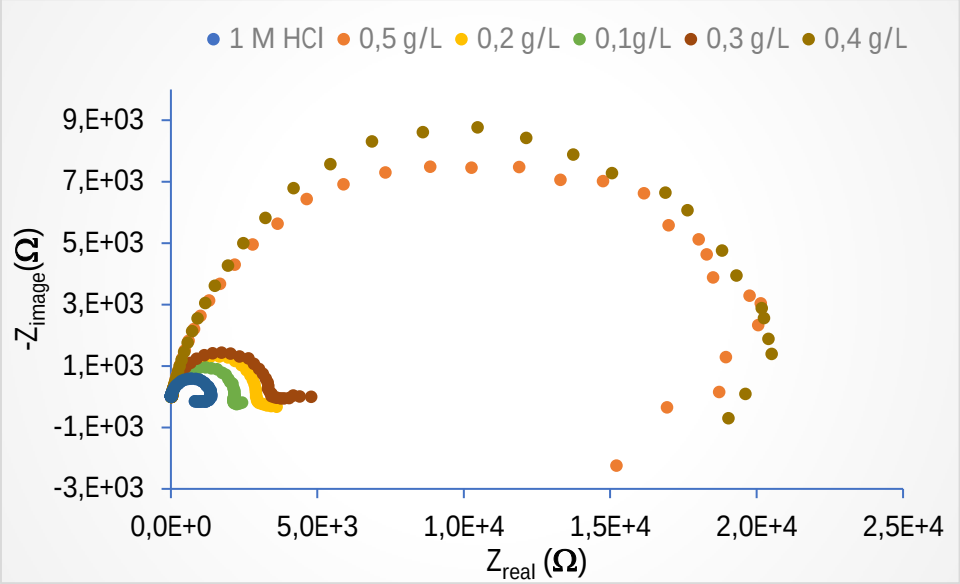
Asidik Bir Ortamda Korozyonun Önlenmesi İçin Doğal ve Yeşil İnhibitör Olarak Diospyros Oleifera Ekstraktının Araştırılması

Öztürk, E.N.[1], Şahin, O.[1], Yıldız, S.[1], Dilek, M.[2], and Büyüksağiş, A.[1*]
[1]Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Afyonkarahisar/Türkiye
[2]Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar/Türkiye
[*]absagis@aku.edu.tr

Özet

Korozyon, çelik yüzeyler için büyük bir sorundur ve onu önlemenin yollarını bulmayı zorunlu kılar. Bu çalışma, Diospyros Oleifera (DO-yeşil hurma) ekstraktındaki organik bileşiklerin güçlü ve uzun süreli bir korozyon önleyici olarak görev yapabileceğini ortaya çıkardı. AISI 304SS çeliğinin 1 M HCl ve 1 M HCl + x g/L farklı DO derişimlerinde korozyon önleyici davranışını incelemek için elektrokimyasal deneyler yapıldı ve SEM görüntüleri alındı. Deneysel çalışmalarda, 1 M HCl çözeltisine DO eklemenin çeliğin korozyonunu önemli derecede azaltığı tespit edilmiştir. Çalışma ayrıca 1 M HCl + 0,5 g/L DO ortamının % 96'lık bir inhibisyon sergilediğini de buldu. Bu, DO'nun sektörde ezber bozabilecek, ekonomik ve çevresel açıdan zararsız bir inhibitör olduğunu göstermektedir. Katodik ve anodik reaksiyonları aynı anda etkileyerek DO, karışık tipte bir inhibitör davranışı sergilemektedir. 1 M HCl ve 1 M HCl + 0,5 g/L TO derişiminde bir hafta bekleyen 304SS çelik yüzeylerinin SEM görüntüleri ayrıca DO varlığında yüzeyin daha düzgün ve daha az korozyona uğradığını göstermektedir. Langmuir adsorpsiyon denklemine göre DO ekstraktı yüzeye fiziksel olarak tutunarak onu çelik yüzeyler için etkili bir inhibitör haline getirir. Özetle, bu çalışmanın bulguları DO'nun çelik yüzeylerin korozyon önleyici özelliklerini önemli ölçüde artırabilen etkili ve uygun fiyatlı bir korozyon önleyici olduğuna dair güçlü kanıtlar sunmaktadır. Çevreye zarar vermeyen bu inhibitör, korozyon endüstrisine fayda sağlama ve büyük bir soruna sürdürülebilir bir çözüm sağlama potansiyeline sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Diospyros Oleifera ekstraktı, doğal ve yeşil korozyon inhibitörü, HCl, adsorpsiyon, elektrokimyasal yöntemler



Şekil 1. 1 M HCl ve 1 M HCl + x gL^{-1} DO ortamında Nyquist eğrileri

Sürdürülebilir ve Çevre Dostu Helichrysum Arenarium L. Moench Ekstraktının 1 M HCl'de Korozyon İnhibitörü Olarak Kullanılması

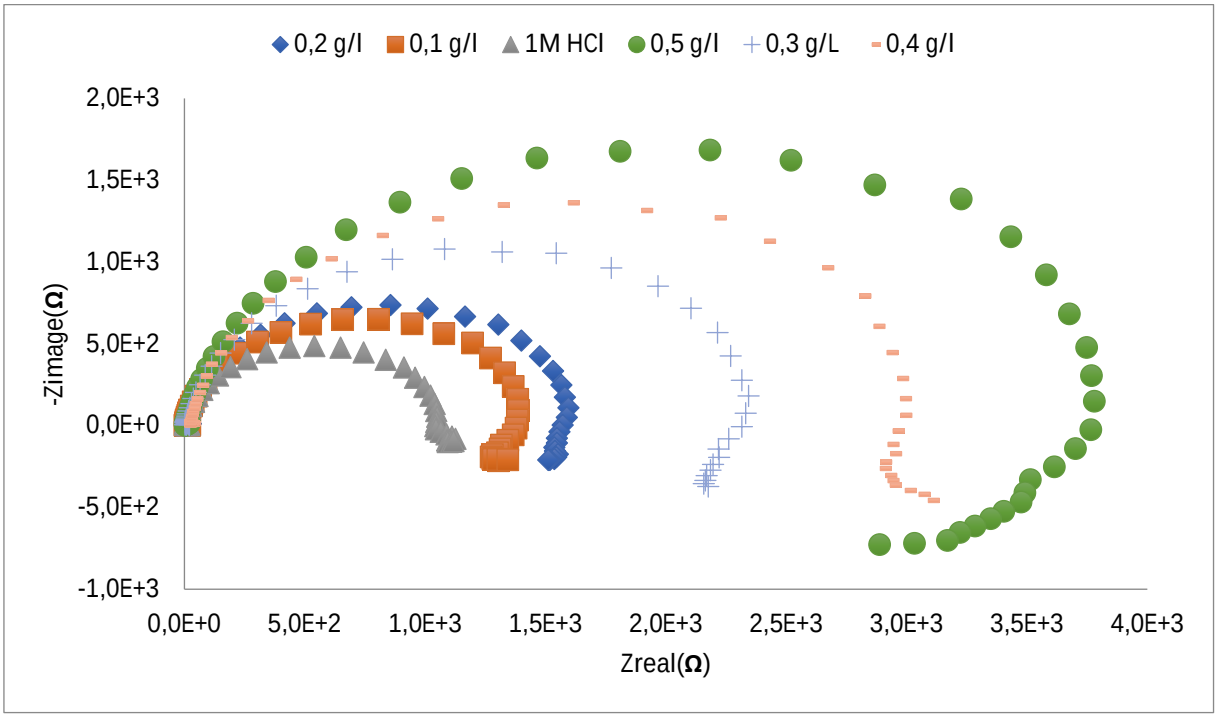
Kurt, R.S.[1], Dilek, M.[1] and Büyüksağiş, A[2,*]

[1]Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar/Turkey
[2]Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Afyonkarahisar/Turkey
[*]absagis@aku.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, Helichrysum arenarium L. Moench (HALM-altın otu) ekstraktının içerdiği organik bileşiklerin etkili ve uzun ömürlü bir korozyon inhibitörü olarak etkinliği test edilmiştir. Ucuz, çevre dostu ve doğal olarak yetişen altın otu ekstraktının, 1 M HCl ve 1 M HCl + x g/L HALM çözeltileri içindeki AISI 304SS çeliğin korozyon davranışına etkisi potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), taramalı elektron mikroskobu (SEM) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Artan HALM derişimiyle korozyon akım yoğunlukları (i_{kor}) değerleri önemli ölçüde azalmıştır. 1 M HCl + 0,5 g/L HALM ortamında % 93 ile en yüksek inhibisyon elde edilmiştir. 1 M HCl ile karşılaştırıldığında inhibitör varlığında Tafel eğrilerinin hem katodik hem de anodik dallarının daha düşük akım değerlerine kaydığı ve şekillerinin değişmediği saptanmıştır. Bu, inhibitörün hem katodik hem de anodik reaksiyonları birlikte etkileyerek karışık tip inhibitör özelliği gösterdiği anlamına gelmektedir. Bunun yanı sıra, 1 M HCl ortamında Nyquist eğrilerinin yarım daire şekli, 1 M HCl + x g/L HALM çözeltilerine benzerdir. Bu, HALM inhibitörünün varlığından veya yokluğundan korozyon mekanizmasının değişmediğini ortaya koymaktadır. SEM görüntüleri inhibitörlü ortamda yüzeyin daha homojen ve düzgün olduğunu göstermektedir. HALM ekstraktı Langmuir adsorpsiyon denklemine göre yüzeyde tutunmaktadır. Sonuçlardan, HALM ilavesinin çelik yüzeylerde yüksek derecede korozyon önleme özelliği oluşturduğu açıktır.

Anahtar Kelimeler: Helichrysum arenarium L. Moench ekstraktı, sürdürülebilir ve çevre dostu korozyon inhibitörü, HCl, adsorpsiyon, elektrokimyasal yöntemler



Şekil 1. 1 M HCl ve 1 M HCl + x gL^{-1} HALM ortamında Nyquist eğrileri

Korozyonun Önlenmesinde Güvenilir ve Çevre Dostu Taraxacum Officinale Ekstraktının Kullanımı

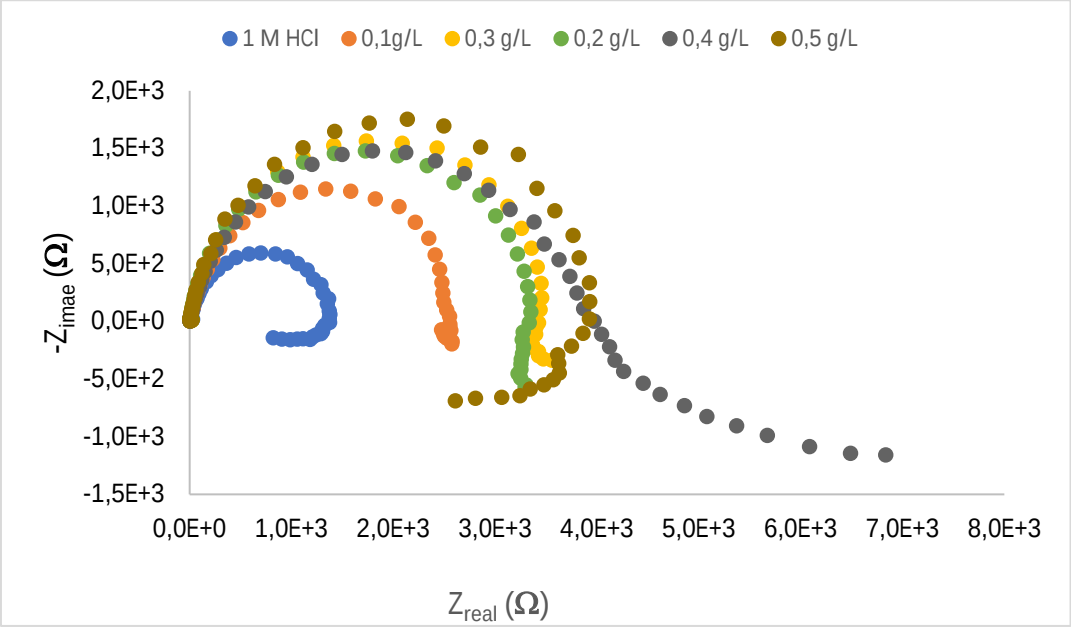
Toktur, S.[1], Durğan, B.[1], Yıldız, S.[1], Dilek, M.[2], and Büyüksağiş, A.[1,*]

[1]Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Afyonkarahisar/Turkey
[2]Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar/Turkey
[*]absagis@aku.edu.tr

Özet

Bu çalışmada Taraxacum officinale (TO-karahindiba) ekstraktının korozyon önleme potansiyeli araştırılmıştır. Amaç, ekstraktta bulunan organik bileşiklerin güçlü ve uzun süreli bir korozyon önleyici olarak görev yapıp yapamayacağını belirlemektir. AISI 304SS çeliğinin 1 M HCl ve 1 M HCl + x g/L TO çözeltileri içindeki AISI 304SS çeliğin korozyon davranışını incelemek ve Taraxacum officinale (TO) ekstraktının koruyucu değerini değerlendirmek için potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi çeşitli teknikler kullanıldı. Çalışmada, artan TO konsantrasyonlarının çelik yüzeyinin korozyon davranışını azaltmada önemli bir etkiye sahip olduğu bulundu. 1 M HCl + 0,5 g/L TO içeren ortamın % 86'lık inhibisyon oranı, TO ekstraktının endüstride umut verici uygulamalar bulabilecek uygun maliyetli, çevreye duyarlı ve doğal olarak oluşan bir inhibitör olabileceğini göstermektedir. Tafel eğrilerinden TO inhibitörünün, hem katodik hem de anodik reaksiyonları aynı anda etkileyen karma tipte bir inhibitör olduğu gözlenmiştir. Ayrıca 1 M HCl+0,5 g/L TO'da bir hafta bekletildikten sonra çelik yüzeyinden alınan SEM görüntüleri, çelik yüzeyinin inhibitörlü ortamda çok daha az korozyona uğradığını göstermiştir. Bu, TO ekstraktının çelik yüzeye adsorbe olarak barier bir film etkisi gösterdiğini düşündürmektedir. TO adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon denklemine uyar ve fiziksel adsorpsiyon davranışı sergiler. Çalışmanın bulguları TO ekstraktının çelik yüzeylerin korozyon önleyici özelliklerini önemli ölçüde artırabildiğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: *Taraxacum officinale* ekstraktı, güvenilir ve çevreye duyarlı korozyon inhibitörü, HCl, adsorpsiyon, elektrokimyasal yöntemler



Şekil 1. 1 M HCl ve 1 M HCl + x gL^{-1} TO ortamında Nyquist eğrileri

Investigation of Structural and Corrosion Characteristics of Ti-Matrix Biocomposite Scaffolds Reinforced with Hydroxyapatite and ZrO_2 Metal Oxide Powders

Mehmet Topuz [*1], Burak Dikici [2], Mehmet Gavgalı [3]

[1] Van Yüzüncü Yıl University, Department of Mechanical Engineering, Van/Türkiye
[2] Atatürk University, Department of Mechanical Engineering, Erzurum/Türkiye
[3] Necmettin Erbakan University, Department of Mechanical Engineering, Konya/Türkiye
[*]mehmettopuz@yyu.edu.tr

Abstract

Compared to other metallic implant materials, titanium (Ti) alloys stand out with their advanced mechanical and highly biocompatible properties [1]. Different methods and materials are used to increase the limited bioactivity of Ti, and the first of these is the production of calcium-phosphate (Ca-P) based composites production [2]. However, low mechanical integrity between Ti and HA needs to be increased. Nowadays, zirconia (ZrO_2) has become one of the most studied metal oxide materials due to its high hardness and superior mechanical properties to overcome this drawback. With the development of porous materials, Young's modulus of the biomaterials is reduced and osteoporosis (stress-shielding effect) can be prevented [3]. In this study, the production, and mechanical-corrosive properties of biocomposite scaffolds (pure Ti, Ti/HA and Ti/HA-ZrO_2, 5 vol% reinforced and 60% theoretical porosity) produced by the powder metallurgy method has been investigated. The characterization of the biocomposite scaffolds has been investigated with scanning electron microscope attached with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), X-ray diffractometer (XRD) and optical microscope (OM). Mechanical properties have determined by compression tests according to ASTM E9 standards. Besides, electrochemical corrosion tests (OCP and PDS) have been performed in simulated body fluid (SBF: Hank's balanced solution) at body temperature (37±1 °C) to investigate the biocompatibility properties of the scaffolds. The results showed that the sintering ability between Ti and HA was decreased with addition of ZrO_2. However, the corrosion rate of the biocomposites increased with the addition of HA and ZrO_2 in the Ti-matrix while the Young's modulus decreased.

Keywords: Titanium, Biocomposite scaffold, Hydroxyapatite-zirconia, In-vitro corrosion.

References

[1] M. Topuz, B. Dikici, M. Gavgali, ''TITANIUM-BASED COMPOSITE SCAFFOLDS REINFORCED WITH HYDROXYAPATITE-ZIRCONIA: PRODUCTION, MECHANICAL AND IN-VITRO CHARACTERIZATION'' Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, vol. 118, pp. 104480, 2021.

[2] M. Topuz, B. Dikici, M. Gavgali, M. Kaseem, ''PROCESSING OF TI/(HA+ZrO_2) BIOCOMPOSITE AND 50% POROUS HYBRID SCAFFOLDS WITH LOW YOUNG'S MODULUS BY POWDER METALLURGY: COMPARING OF STRUCTURAL, MECHANICAL, AND CORROSION PROPERTIES'' Materials Today Communications, vol. 29, pp. 102813, 2021.

[3] M. Topuz, B. Dikici, M. Gavgali, Y. Yılmazer, '' EFFECT OF HYDROXYAPATITE:ZIRCONIA VOLUME FRACTION RATIO ON MECHANICAL AND CORROSIVE PROPERTIES OF TI-MATRIX COMPOSITE SCAFFOLDS'' Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol. 32, pp. 882–894, 2022.

In-Vitro Corrosion Response of Hydroxyapatite / Halloysite Nanotube / Bismuth Reinforced Poly– (lactic acid) Hybrid Coatings on Biodegradable Magnesium

Mehmet Topuz[*1]

[1] Van Yüzüncü Yıl University, Department of Mechanical Engineering, Van/Türkiye
[*]mehmettopuz@yyu.edu.tr

Abstract

Magnesium (Mg) and its alloys have attracted a lot of attention as possible biomedical materials because of their mechanical characteristics that mimic those of real bone, particularly their low Young's modulus and biocompatibility. However, their long-term stability is challenged by the intrinsic sensitivity of magnesium to corrosion in physiological environments [1]. Because of this, researchers are developing smart multifunctional coatings for magnesium biomedical materials that incorporate hydroxyapatite (HA), which has a structure akin to that of human bone, in a synergistic manner. Still being researched, though, are more elements that will show specific features in along with HA [2]. This study offers a viable method for integrating HA, Halloysite nanotubes (HNT), and bismuth (Bi) into a poly–(lactic acid) (PLA) matrix to modify the surface characteristics of magnesium biomedical materials. Two important factors were taken into consideration when designing the coatings: improving biocompatibility and offering corrosion resistance. A bioactive ceramic called HA facilitates osseointegration, while hybrid nanotubes (HNT) provide a special nanostructure for regulated drug release and enhanced mechanical characteristics. Bi, which is well-known for its ability to prevent corrosion, strengthens the coating even more against deterioration in physiological environments [3]. The hybrid coatings are applied to the magnesium substrate using the spin-coating technique after HA, HNTs, and Bi are dispersed within a PLA matrix. The coatings were characterized for surface morphology with a scanning electron microscopy (SEM). In-vitro corrosion features were revealed with using open circuit potential (OCP), potentiodynamic polarization spectroscopy (PDS), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods, respectively. Results indicate that the developed coatings exhibit, leading to enhanced corrosion resistance of the Mg substrate due to the reinforcements (HA, HNTs, and Bi) (Table 1, I_{corr} values). The multifunctional coatings pave up the opportunity to the production of cutting-edge, biocompatible materials for orthopaedic and implant applications and provide an exhaustive solution to the problems posed by magnesium corrosion.

Keywords: *In-vitro* corrosion, Hydroxyapatite, Halloysite nanotube, Bismuth, Poly– (lactic acid) coating

Table 1. Electrochemical corrosion parameters from PDS curves by Tafel extrapolation method

Sample	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($x10^{-9}$, $A \cdot cm^{-2}$)	β_a (V/decade)	β_c (V/decade)	R_p ($\Omega \cdot cm^{-2}$)
Uncoated Mg	-1613,40	13215,00	742,16	213,00	5,44E+03
HH coated	-1347,48	885,25	5426,93	2925,28	9,32E+05
HH-Bi1 coated	-996,42	302,10	38621,41	26799,57	2,27E+07
HH-Bi3 coated	-994,13	6,15	63876,08	84718,40	2,57E+09

References

[1] M. Topuz, ‘’HYDROXYAPATITE – Al2O3 REINFORCED POLY– (LACTIC ACID) HYBRID COATINGS ON MAGNESIUM: CHARACTERIZATION, MECHANICAL AND IN-VITRO BIOACTIVITY PROPERTIES’’ Surfaces and Interfaces, vol. 37, pp. 102724, 2023.

[2] M. Topuz, ‘’INVESTIGATION OF HALLOYSITE NANOTUBE EFFECT IN POLY– (LACTIC ACID)/HYDROXYAPATITE COATINGS ON TI–6Al–4V BIOMEDICAL ALLOY’’ Journal of Polymers and the Environment, vol. 31, pp. 4112-4126, 2023.

[3] Q. Bi, X. Song, Y. Chen, Y. Zheng, P. Yin, and T. Lei, ‘’ZN-HA/BI-HA BIPHASIC COATINGS ON TITANIUM: FABRICATION, CHARACTERIZATION, ANTIBACTERIAL AND BIOLOGICAL ACTIVITY’’ Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, vol. 189, pp. 110813, 2020.

Application of Quartz Crystal Microbalance and Dynamic Impedance Spectroscopy to the Study of Copper Corrosion Inhibitors

Dominika Parasinska[*1], Hubert Kwiatkowski [1], Pawel Slepski [1]

[1] Gdansk University of Technology, Poland
[*]dominika.parasinska@pg.edu.pl

Abstract

Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS) is a modified version of the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) method, which works by examining the system in terms of many frequencies simultaneously, thanks to which the excitation time is limited and the examination of non-stationary systems becomes possible. This impedance technique has much greater possibilities, which allows for a much better understanding of dynamic electrochemical processes [1,2]. Electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) is a mass change detection device that is used to measure very small changes, which is made possible by determining the change in the frequency of a piezoelectric quartz crystal during the measurement. EQCM resolution reaches down to the nanogram and enables simultaneous electrochemical measurements [3-5]. The mechanism of copper corrosion and its inhibition by 5mM Benzotriazole and 10 mM Sodium Folate were studied using 0,1M NaCl solution. The effects were investigated by a 24h chronopotentiometric measurement, during which DEIS and EQCM studies were conducted. The dissolution of copper was modified by addition of both types of inhibitors, the surface characterization of copper electrodes and DEIS results indicates the differences between them.[6] The EQCM results shows that addition of the inhibitor to the solution has no significant effect on mass gain by the electrode, which can be a great guidline in the investigation of mechanism of these reactions. The results obtained allow us to conclude that both DEIS and EQCM technique have handful methods in the interpretation of corrosion and corrosion inhibition mechanisms [7].

Keywords:. EQCM, DEIS, Corrosion inhibition, Copper

References

[1] R. L. Sacci, F. Seland, D. A. Harrington, "DYNAMIC ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY, FOR ELECTROCATALYTIC REACTIONS", Electrochimica Acta, vol. 131, pp. 13-19, 2014,
[2]K. Darowicki, "THEORETICAL DESCRIPTION OF THE MEASURING METHOD OF INSTANTANEOUS IMPEDANCE SPECTRA", Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 486,pp 101-105, 2000.
[3]T. Nomura, M. Okuhara, "FREQUENCY SHIFTS OF PIEZOELECRIC QUARTZ CRYSTALS IMMERSED IN ORGANIC LIQUIDS", Analytica Chimica Acta, vol. 142, pp. 281-284, 1982.
[4] R. J. Horst, A. Katzourakis, B. T. Mei, S. de Beer, "DESIGN AND VALIDATION OF A LOW-COST OPEN-SOURCE IMPEDANCE BASD QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE FOR ELECTROCHEMICAL RESEARCH", HardwareX, vol. 12, pp. 1-18, 2022,
[5] D.Tóth, M. Kasper, I. Alic, M. Awadein, A. Ebner, D. Baney, G. Gramse, F. Kienberger, "HIGH-SENSITIVITY DUAL ELECTROCHEMICAL QCM FOR RELIABLE THREE-ELECTRODE MEASUREMENTS" Sensors, vol. 21, no.8 , 2021
[6] E. Szocs, Gy. Vastag, A. Shaban, G. Konczos, E. Kalman, "INVESTIGATION OF COPPER CORROSION INHIBITION BY STM AND EQCM TECHNIQUES", Journal of Applied Electrochemistry, vol. 29, pp. 1339-1345, 1999,
[7] M. Fonsati, F. Zucchi, G. Trabanelli, "STUDY OF CORROSION INHIBITION OF COPPER IN 0.1 M NaCl USING THE EQCM TECHNIQUE", Electrochimica Acta, vol. 44, pp. 311-322, 1998

Maintenance of Corroded Silos: A Case Study

Hüsnü Gerengi[1], Muhammed Maraşlı[2], Kader Coşkun[*2], Volkan Özdal[2], İlyas Uygur[3], Mecit Aksu[4]

[1]Corrosion Research Laboratory, Department of Mechanical Engineering, Duzce University, 81620 Duzce, Türkiye
[2]Fibrobeton Company R&D Center, 81100 Duzce, Türkiye
[3]Department of Mechanical Engineering, Duzce University, 81620 Duzce, Türkiye
[4]Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry, Duzce University, 81620 Duzce, Türkiye
[*]kader.dikmen@fibrobeton.com.tr

Abstract

Silos used for storing construction chemicals are specialized structures designed to safely contain and dispense various types of chemicals commonly used in the construction industry, such as cement, aggregates, and additives. Most of the materials required for glass fiber reinforced concrete (GFRC) panel production are stored in silos. The required materials are taken from the silos with the help of pumps equipped with an automatic dosage system. Steel is prone to corrosion when exposed to moisture and oxygen in the air, resulting in the formation of rust. In the open air, especially in places with excessive humidity and rainfall, silos corrode faster over time. Therefore, punctured silos due to corrosion can lead to production stoppages and serious financial losses. Painting is one of the primary methods for protecting steel from corrosion as it creates a barrier between the metal surface and the environment, preventing direct contact with corrosive agents and extending the life of the steel structure. In this study, the maintenance work of two heavily corroded silos, which had been in use for 20 years by Fibrobeton GFRC company, was carried out step by step according to ASTM D3276, ISO 8501 and NACE No. 6/SSPC-SP 13 standards. Wet sandblasting was used to remove the paint from the surface, followed by cleaning of the oxide layer with a patented acid solution (TPE Patent Application No: 2017/11354) containing corrosion inhibitors, followed by the application of two coats of surface tolerant ($Zn_3(PO_4)_2$ based) epoxy paint and then acrylic paint with high UV resistance. During this maintenance process, attention was also drawn to the problems caused by not preparing the metal surface in accordance with the standards before painting.

Keywords: Corrosion, silo, paint, maintenance



Figure 1. The appearance of the corroded silos

Enhancing Corrosion Resistance of St37 Steel Through Centrifuged Hot-dip Galvanized Coatings

Hüsnü Gerengi[1], Muhammed Maraşlı[2], Doğu Ramzanoğlu[*2], Kader Coşkun[2], Gozen Bereket[3]

[1]Corrosion Research Laboratory, Department of Mechanical Engineering, Duzce University, 81620 Duzce, Türkiye
[2]Fibrobeton Company R&D Center, 81100 Duzce, Türkiye
[3]Department of Chemistry, Faculty of Arts and Science, Eskisehir Osmangazi University, 26480 Eskisehir, Türkiye

[*]dogu.ramazanoglu@fibrobeton.com.tr

Abstract

St37 steel hooks are used to attach glass fiber reinforced concrete (GFRC) panels to the surface of buildings. The corrosion products formed on the surface of the hooks cause tensile stresses in the surrounding concrete, resulting in cracking of the concrete and may cause a decrease in the load-carrying capacity of the hooks. It is therefore extremely important to protect these hooks from corrosion. Centrifuged hot dip galvanizing (SHDG) process is preferred especially for the protection of small metal parts to be used in outdoor applications. In this study, the protective effect of centrifuged hot dip galvanized coating on the hooks used in the assembly of GFRC panels was investigated for the first time. GFRC panel hooks are often used in three different ways during the assembly process. In order to do this, the three most common hook assemblies have been tested. Hooks embedded in GFRC (PD), mounted with the hot dip galvanized profile (KT) and unmounted (A) were investigated for 96 hours at 23±2°C temperature and 50±5% relative humidity according to ASTM B117 standards, and the results are discussed. The test results show the absence of red rust in all the test specimens, indicating that the SHDG coating protects the tested hooks from corrosion. The white layer formed on the surface of the SHDG hooks has been identified by X-ray diffraction (XRD) as ZnO. The formed ZnO layer allows the repair of coating defects and provides physical protection of the coatings against the penetration of aggressive ions.

Keywords: Corrosion resistance, centrifuged hot-dip galvanization, St37 steel, hook, GFRC



Figure 1. The appearance of the hook set (KT) after the 96 hour salt spray test

A Comparative Study of Mercapto Group Containing Compounds on Corrosion Inhibition of Steel

Büşra Dağ[*1], Gökmen Sığırcık[1], Tunç Tüken[1], Güray Kılınççeker[1], Mehmet Erbil[1]

[1]Çukurova University, Science and Letters Faculty, Chemistry Department, Adana/Turkey
[*]bdag@cu.edu.tr

Abstract

The use of appropriate inhibitors is a very effective method to prevent corrosion that occurs during acid cleaning of metals, which is widely used in industry. The efficiency of corrosion inhibitor is directly related to their molecular structure, adsorption behaviour and interaction with corrosion products. Organic molecules containing aromatic rings, electronegative groups and heteroatoms in their molecular structures, exhibit strong adsorption capability onto the metal surface. Organic molecules can build a protective adsorption layer on the surface, while they are strongly adhered on metal surface, by hindering the interaction between the metal and the corrosive environment. Thus, the dissolution rate of metal, i.e. corrosion rate, will decrease significantly [1,2]. Both of 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzoxazole tend to adsorb the metal surface due to their N and S atoms, and aromatic structure. These structures, which can be protonated in acidic solution, may reduce the rate of hydrogen formation by adsorbing to the cathodic sites of the steel surface. In this study, the changes in the inhibitory activities of 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzoxazole structures, the role of S and O atoms on the aromatic ring were studied, relatively. The inhibition efficiency against mild steel corrosion was investigated in 1.0 M HCl test solution, via electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization and surface analysis. The results showed that both inhibitors significantly reduced corrosion rate of mild steel in acidic solution.

Keywords: Electrochemical Impedance Spectroscopy, Acid corrosion, Organic inhibitor.

References

[1] M. Rehioui, F. Lazrak, S. Lahmidi, S. Benmekki, W.S.A. El-Yazeed, H. Erramli, and N. Hajjaji, "1, 2, 4-triazole-5-thione derivative for inhibiting carbon steel corrosion in 1M HCl: Synthesis, electrochemical, SEM/EDX, DFT, and MD investigations," Journal of Molecular Structure, vol. 1303, no. 137577, 2024.
[2] A. Suhasaria, M. Murmu, S. Satpati, P. Banerjee, and D. Sukul, "Bis-benzothiazoles as efficient corrosion inhibitors for mild steel in aqueous HCl: molecular structure-reactivity correlation study," Journal of Molecular Liquids, vol. 313, no. 113537, 2020.

Salda Gölü'nden izole edilen sülfat indirgeyen bakteriler (SRB) varlığında alüminyum 7075 (AA7075) alaşımının mikrobiyolojik korozyon davranışının incelenmesi

Tuba Ünsal[1]*, Seben Yücel[1], Nuray Çağlar[1], Abdullah Aksu[1], Ömer Suat Taşkın[1], Mehmet Emre Çetintaşoğlu[1], İbrahim Raşit Bilgin[2], Demet Ongan Rabba[1]

[1]İstanbul Üniversitesi, Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü, Vefa, 34134, İstanbul/Türkiye

[2]Boğaziçi Üniversitesi, Çevre Bilimleri Enstitüsü, Bebek İstanbul 34342, İstanbul/Türkiye

*tunsal@istanbul.edu.tr

Özet

Dünya üzerindeki yaşam formlarının yaklaşık 3,5 milyar yıl önce var olduğu bilinmektedir. Mars'ta da 3,5 milyar yıl önce yaşamın var olup olmadığı tartışılmaktadır. Amerikan Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi (NASA), ülkemiz sınırlarında yer alan Salda Gölü ile Mars'taki Jezero Krateri arasında da önemli bir bağlantı olduğunu paylaşmış ve Salda Gölü için "Dünya'daki Mars" tanımını kullanmıştır. Bu açıklamanın nedeni, bu iki bölgenin mineralojik ve jeolojik açıdan büyük benzerlikler göstermesidir [1, 2]. Bu nedenle Salda Gölü ülkemiz ve dünya adına oldukça önemli bir bölgedir. Özellikle bu alanda bulunan "stromatolit" adı verilen yapılar, dünyadaki ilk yaşam formlarının oluşmaya başladığı dönemlerden beri var olan canlılar için bilinen en eski fosil kalıntılarını oluşturmaktadır. Bu fosil kalıntılarda anaerobik bir bakteri grubu olan ve etkin bir şekilde korozyona neden olan sülfat indirgeyen bakterilerin (SRB) varlığının tespiti önem arz etmektedir. NASA'nın 2012 yılında Mars'a gönderdiği "Curiosity" adlı uzay aracının alüminyum alaşımından üretilen tekerleklerinde bazı hasarlar tespit edilmiştir. Bilim adamları bu hasarların Mars'taki kayaların sertliğine bağlamış olsa da, NASA ekibi tarafından yayınlanan bir raporda Curiosity'nin tekerleklerinde gözlemlenen bazı yapısal bozulmanın, Mars'ta mevcut olduğu bildirilen geçici sıvı tuzlu sularla aşındırıcı etkileşimlerden kaynaklanmış olabileceği tartışılmıştır [3]. Marsta olası korozyon mekanizmalarını anlamak için, Salda Gölü bu açıdan oldukça önemli bir hazinedir. Bu nedenle bu çalışmada Salda Gölü'nden izole edilen SRB varlığında AA7075 alaşımının mikrobiyolojik korozyon davranışı araştırılmıştır. AA7075 alaşımının mikrobiyolojik korozyon davranışını belirlemek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Biyofilm ve korozyon ürünleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektrometresi (EDS) kullanılarak araştırılmıştır. SEM analizine göre kuponların üzerinde oldukça yoğun bir biyofilm gözlemlenmiştir. Ayrıca, SEM görüntüleri kupon yüzeyine tutunan hücre sayımlarıyla da uyum göstermiştir. Test kuponuna ait korozyon hız değerleri, kontrol kuponuna nazaran daha yüksek değerler tespit edilmiştir. Bu sonuçlar alüminyum 7075 alaşımının Salda Gölü'nden izole edilen SRB konsorsiyumu tarafından korozyona daha savunmasız hale geldiğini desteklemektedir.

Anahtar Kelimeler: Salda Gölü, Mars, Biyofilm, Sülfat indirgeyen bakteriler (SRB), Mikrobiyolojik korozyon.

Teşekkür

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Projeler Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No:38600).

Kaynaklar

[1] Garczynski, B. J., Horgan, B., Kah, L. C., Balci, N., Gunes, Y., Williford, K. H., & Cloutis, E. A. Investigating the Origin of Carbonate Deposits in Jezero Crater: Mineralogy of a Fluviolacustrine Analog at Lake Salda, Turkey. 51st Lunar and Planetary Science Conference, 2021.
[2] Balcı, N., Güneş, Y., Kaiser, J., Akçer Ö. S. O., Eriş, K., Garczynski, B., Horgan, B. H. N. Biotic and Abiotic Imprints on Mg-Rich Stromatolites: Lessons from Lake Salda, SW Turkey, Geomicrobiology Journal, 37(5), 401-425, 2020.
[3] NASA, https://astrobiology.nasa.gov/news/check-type-life-on-mars-a-definite-possibility, 2021.

The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards mild steel corrosion in acid solution: Electrochemical, surface and theoretical studies

K.Zaidi[*1], C.Boughou [1], W.Daoudi [2], O.Dagdag[3], A.Aouinti[1], B.Dikici[4], B. Bouamali[1], R.Touzani[1], B.Hammouti[5]

[1] Laboratory of Applied Chemistry and Environment (LCAE), Faculty of Sciences, University Mohammed I, Oujda/Morocco
[2] Laboratory of Molecular Chemistry, Materials and Environment (LCM2E), Department of chemistry, Multidisciplinary Faculty of Nador, University Mohamed I, Nador/Morocco
[3] Centre for Materials Science, College of Science, Engineering and Technology, University of South Africa, Johannesburg/South Africa
[4] Ataturk University, Department of Mechanical Engineering, Erzurum/Turkey
[5]Euro-Mediterranean University, Fez/Morocco
[*]Correspondence: k.zaidi@ump.ac.ma

Abstract

We investigated the corrosion inhibition of mild steel in molar hydrochloric acid at 308K by four derivatives of tetrazole (Tz1, Tz2, Tz3, and Tz4). Several experimental methods, such as gravimetry, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic polarization (PDP), analysis of surface morphology by atomic force microscopy (AFM), contact angle (CA), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), were used to conduct the measurements. To confirm these experimental findings, we employed theoretical calculations such as density functional theory (DFT) and Monte Carlo and molecular dynamics simulations (MC and MD). The PDP technique suggests that the inhibitors are of mixed type. Results from electrochemical techniques by EIS show that the inhibitors form an adsorption layer on the metal surface that reduces the dissolution of steel. The inhibitors are chemisorbed on the surface of mild steel in accordance with the Langmuir isotherm model. Based on surface analysis, the formation of a protective layer on the steel surface has been confirmed. DFT, MC, and MD analyses confirmed the inhibitory effect found by experimental results.

Keywords: derivatives of tetrazole, corrosion inhibition, mild steel.

Acknowledgment

The authors extend their appreciation Department of Mechanical Engineering at ATATURK University for collaborating this work with laboratory of Applied Chemistry and Environment at University Mohammed First.

References

[1] K. Zaidi, A.Aouiniti, C.Merimi, W.Daoudi, O.Dagdag, A.Berisha, A.Oussaid, R.Touzani, M.Messali, B.Hammouti, "Comparative study of inhibitory efficacy of methionine and its derivatives in acidic medium by mild steel", Mor. J. Chem., 2023

[2] K.Zaidi , N. Bouroumane , C. Merimi , A. Aouiniti , R.Touzani , A. Oussaid , B. Hammouti , R. Salim , S. Kaya, S. M. Ibrahim,"Iron-ligand complex, an efficient inhibitor of steel corrosion in hydrochloric acid media", Journal of Molecular Structure, 2023

[3] W. Daoudi, A. El Aatiaoui, O. Dagdag, K. Zaidi, R. Haldhar , S-C. Kim , A. Oussaid , A. Aouinti , A. Berisha , F. Benhiba , E. E. Ebenso and A. Oussaid, "Anti-Corrosion Coating Formation by a Biopolymeric Extract of Artemisia herba-alba Plant: Experimental and Theoretical Investigations", Coatings ,2023

An Experimental and Theoretical Investigation of *Tetra-Pz-Ortho* and *Tetra-Pz-Para* for the Protection of M-Steel Surfaces Against Acidic Conditions

N. Setti[*1], A. Barrahi[2], M. Maatallah[3], Y. Kaddouri[1], K. Zaidi[1], T. Ben Hadda[4], H. Outada[5], R. Touzani[1], B. Dikici[6], A. Zarrouk[2], A. Dafali[1]

[1]LCEA Laboratory, Mohammed Premier University, Faculty of Sciences, Oujda, Morocco.
[2]Laboratory of Materials, Nanotechnology and Environment, Faculty of Sciences, Mohammed V University in Rabat, P.O. Box. 1014, Rabat, Morocco.
[3]Laboratory of Molecular Chemistry, Faculty of Sciences Semlalia, Cadi Ayyad University, PO Box 2390, Marrakech, Morocco
[4]Euromed Research Center, Euromed Faculty of Pharmacy, Euromed University of Fes (UEMF) Meknes Road, 30000 Fez, Morocco
[5]Mohammed Premier University, National School of Commerce and Management, 60046 Oujda, Morocco
[6]Department of Metallurgical and Materials Engineering, Ataturk University, Erzurum, 25240, Turkey
[*]nawalsetti@hotmail.com

Abstract

In the present work, two novel bi-pyrazole compounds (Tetra-Pz-Ortho) and (Tetra-Pz-Para) were tested as mild steel (MS) corrosion inhibitors in acidic conditions. Their inhibitory propreties were evaluated through variety of methods including the weight loss method, EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy), and PDP (Potentiodynamic Polarization) techniques. The results indicate that Tetra-Pz-Ortho and Tetra-Pz-Para possessed a strong inhibition effect, with Tetra-Pz-Ortho obtaining a maximum efficacy of 92.1% at 308 K. The inhibitory efficiency of these compounds rises with increasing concentration but decreases with increased temperature. Electrochemical experiments demonstrate that the two synthetic molecules function as mixed inhibitors. Furthermore, the concentration effect data showed that the adsorption isotherms of the two molecules studied followed the Langmuir adsorption model. Scanning electron microscopy (SEM) revealed that the presence of both Tetra-Pz-Ortho and Tetra-Pz-Para significantly reduced the surface roughness of the M-steel when compared to when no inhibitor is present. This observation was also confirmed by elemental analysis of the metal/solution interface using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for the two bi-pyrazolic derivatives. Molecular structure comparison reveals that Tetra-Pz-Ortho exhibits superior inhibitory performance. The study also employed Density Functional Theory (DFT) computations and Monte Carlo/Molecular dynamic (MC/MD) analysis to compare experimental results with theoretical predictions.

Keywords: bi-pyrazole compounds, M-Steel, EIS/PDP methods; XPS/SEM analysis; DFT & (MC/MD).

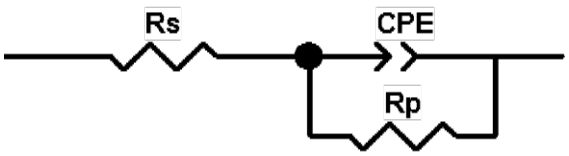


Figure 1. Equivalent circuit to simulate impedance spectra of system M-steel / inhibitor.

Table 1. WL parameters for M-steel uninhibited and inhibited at optimal concentration of ***Tetra-Pz-Ortho*** in 1 M HCl at 308 K.

Medium	*Conc. (M)*	W_{cor} *(mg cm^{-2} h^{-1})*	η_W *(%)*
HCl	Blank	1.552	---
Tetra-Pz-Ortho	10^{-3}	0.087	94.39

References

[1] Kaddouri, Y., A. Takfaoui, F. Abrigach, M. El Azzouzi, A. Zarrouk, F. El-Hajjaji, R. Touzani, and H. Sdassi, *Tridentate pyrazole ligands: synthesis, characterization and corrosion inhibition properties with theoretical investigations. J. Mater. Environ. Sci*, 2017. 8(3): p. 845-856.
[2] Timoudan, N., A. Titi, M. El Faydy, F. Benhiba, R. Touzani, I. Warad, A. Bellaouchou, A. Alsulmi, B. Dikici, and F. Bentiss, *Investigation of the mechanisms and adsorption of a new pyrazole derivative against corrosion of carbon steel in hydrochloric acid solution: Experimental methods and theoretical calculations. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024. 682: p. 132771.
[3] El Azzouzi, M., A. Aouniti, M. El Massaoudi, S. Radi, B. Hammouti, H. Bendaif, and Y. El Ouadi, *Inhibition effect of 1, 1-(pyridine-2, 6-dihylbis (methylene)) bis (5-methyl-1-H-pyrazole-3-carboxylic acid) on the corrosion of mild steel in 1 M HCl. Part A: Experimental study. International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 2017. 6(4): p. 463-475.