



Hüsnü Gerengi

Halil İbrahim Uğraş

Duzce University, Düzce-Turkey

husnugerengi@duzce.edu.tr; halilugras@duzce.edu.tr

<http://dx.doi.org/10.12739/NWSA.2017.12.2.2A0112>

**KATYONİK BOR İÇEREN İYONİK SIVILARIN KOROZYON İNHİBİTÖRÜ OLARAK
KULLANILMASI İLE İLGİLİ PATENT ÇALIŞMALARI**

ÖZ

Bu çalışmada Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) ile TÜBİTAK ortak çağrısı sonucu 2015 yılında desteklenen 114M933 kodlu projemizden literatüre ilk defa kazandırdığımız ve patent başvurusunda bulunduğumuz (TPE Patent Başvuru No: 2016/12108) katyonik bor içeren iyonik sıvının korozyon inhibitörü olarak kullanılabilme potansiyeli ortaya konulmuştur. Grubumuzca sentezlenen bileşiğin korozyon inhibitör etkinliği Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) ve Potansiyodinamik Polarizasyon (PDP) yöntemleri ile analiz edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler sonrası kullanılan metal numunelerin yüzey morfolojisindeki değişim Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi (EDS) ile incelenmiş ve uygulanan tüm yöntemlerin sonuçları kıyaslanarak tartışılmıştır. Deney sonuçları, kullanılan elektrokimyasal yöntemler arasında iyi bir korelasyon olduğunu ortaya koymaktadır. Karma inhibitör özelliği gösteren molekül, miktarındaki artmaya bağlı olarak 0.1 M HCl asit ortamında St37 çeliğini yaklaşık %90'a varan bir inhibitör etkinliğiyle koruduğunu göstermektedir. SEM ve EDS analizleri de inhibitörün St37 çeliğinin yüzeyinde adsorplanarak metali korozyona karşı koruduğunu kanıtlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, Bor, İyonik Sıvı, St37, HCl

**PATENT STUDIES ON USING CATIONIC BORON DOPED IONIC LIQUIDS AS
CORROSION INHIBITOR**

ABSTRACT

In this study, the potentials of using cationic boron doped ionic liquid as corrosion inhibitor is reveal for the first time. The corrosion inhibition efficacy of the newly synthesized compound was analyzed using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS), and Potentiodynamic Polarization (PTP) methods. The change in surface morphology of metal samples following electrochemical measurements was examined using Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). Results of all applied methods compared well with each other. Experimental results reveal that the synthesized molecule behaved as mixed type inhibitor and exhibited excellent inhibition properties on St37 steel in 0.1M HCl medium. Inhibition efficiency has high as 90% is obtained. SEM and EDS analyses proved that the inhibitor protected the metal against corrosion by being absorbed on surface of St37 steel.

Keywords: Corrosion, Boron, Ionic Liquid, St37, HCl

How to Cite:

Gerengi, H. ve Uğraş, H.İ., (2017). Katyonik Bor İçeren İyonik Sıvıların Korozyon İnhibitörü Olarak Kullanılması İle İlgili Patent Çalışmaları, **Technological Applied Sciences (NWSATAS)**, 12(2):53-65, DOI: 10.12739/NWSA.2017.12.2.2A0112.



1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Termodinamik yasalarına göre metal ve alaşımlar kararlı halleri olan bileşik haline dönme eğilimindedirler. Bu doğal eğilimin gerçekleştiği kimyasal veya elektrokimyasal sürece korozyon denir. Korozyon nedeniyle meydana gelen; malzeme, enerji ve emek kaybının yıllık ekonomik değeri Tablo 1’de görüldüğü üzere ülkelerin gayri safi milli gelirlerinin yaklaşık %3-5’i düzeyindedir [1].

Tablo 1. Sektör ve bölgelere göre korozyonun küresel maliyeti
(Milyon US\$, 2013)

(Table 1. Global cost of corrosion according to sector and provinces
(US \$ Million, 2013))

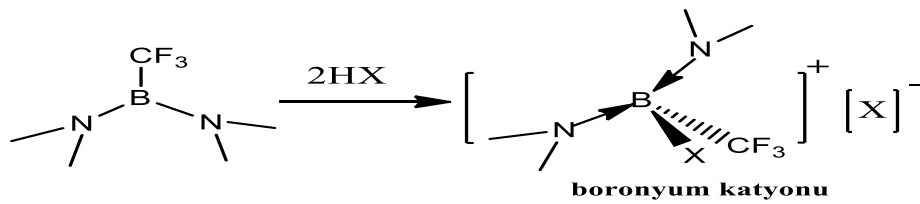
| Ekonomik Bölgeler | Tarım (US\$) | Sanayi (US\$) | Hizmetler (US\$) | Total (US\$) | Total (GSYİH) (US\$) | Korozyon Maliyeti (GSYİH) |
|---------------------------------|--------------|---------------|------------------|--------------|----------------------|---------------------------|
| A.B.D | 2.0 | 303.2 | 146.0 | 451.3 | 16.720 | 2.7% |
| Avrupa | 3.5 | 401.0 | 297 | 701.5 | 18.331 | 3.8% |
| Hindistan | 17.7 | 20.3 | 32.3 | 70.3 | 1.670 | 4.2% |
| Çin | 56.2 | 192.5 | 146.2 | 394.9 | 9.330 | 4.2% |
| Rusya | 5.4 | 37.2 | 41.9 | 84.5 | 2.113 | 4.0% |
| Japonya | 0.6 | 45.9 | 5.1 | 51.6 | 5.002 | 1.0% |
| Güney Kore, Singapur, Tayvan | 1.5 | 29.9 | 27.3 | 58.6 | 2.302 | 2.5% |
| Diğer Ülkeler | 52.4 | 382.5 | 117.6 | 552.5 | 16.057 | 3.4% |

Metal ve alaşımları korozyona karşı koruma yöntemlerinden biri de inhibitör kullanımıdır. İnhibitörler, korozif etkiyi azaltmak veya önlemek için korozyon ortamına katılan maddelerdir. Korozyon inhibitörleri birçok endüstriyel sistemde başarıyla kullanılmaktadır. Özellikle kapalı devre ısıtma ve soğutma sistemlerinde, boru hatlarında, boya ve petrol kimya endüstrisinde yaygın olarak korozyon inhibitörleri kullanılmaktadır [2]. Ayrıca metal üretim prosesinde üretilen malzemelerin sıcak ekstrüzyon, sıcak haddeleme, sıcak dövme, sıcak çekme, dönerli delme ve yüksek sıcaklıkta gerçekleşen diğer işlemlerin parça yüzeyinde oluşturduğu oksit tabakası ve kontaminasyonların temizlenmesinde kullanılan asidik temizleme (pickling) banyolarında da korozyon inhibitörleri kullanılmaktadır.

Daha önce yaygın olarak kullanılan toksik etkisi bilinen organik ve anorganik inhibitörler yerine çevre dostu-ekolojik inhibitörlerin önemi artmaktadır [3 ve 4]. İyonik sıvılar erime noktaları 100°C’nin altında organik tuzlardır ve esasen iyonlardan, çoğunlukla da organik katyon (örn. Amonyum, piridinyum, imidazolyum, pirolidinyum, piperidinyum, sülfonyum veya fosfonyum) ve inorganik anyonlardan (örn. Klorür, bromür, florür, siyanür) oluşurlar. İyi elektriksel iletkenlik, çözücü taşıyıcı onları hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon proseslerine uygun kılmaktadır. Yüzey aktif maddeler gibi iyonik sıvılar misellere şekil verme kapasitesine sahiptir ve korozif ortamlarda ara yüzey gerilimini azaltır. Ayrıca yüzey aktif madde özellikleri kolloidal segregatların şekillendirdiği kritik misel konsantrasyonuna yakın elde edilir. Bu eşsiz özellikler iyonik sıvıların farklı agresif ortamlarda metaller üzerinde korozyon inhibitörü olarak değerlendirilmesine imkân sağlar [5].

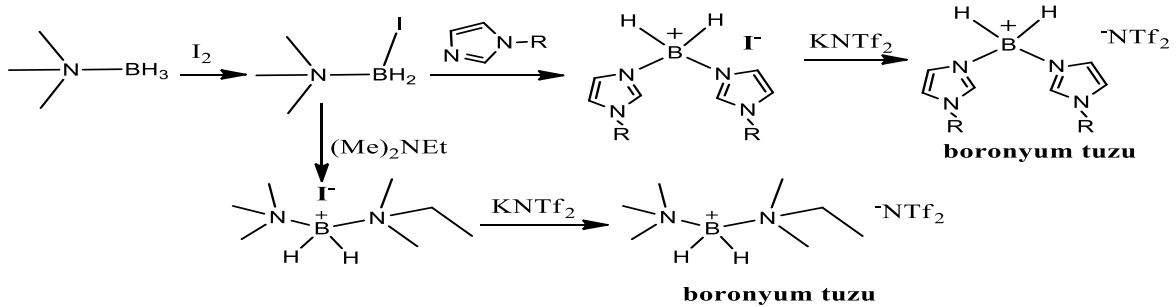
Son yıllarda iyonik sıvıların kendine özgü yapıları ve seçkin özelliklerinden dolayı yeni iyonik sıvılar sentezlenmekte ve bu alandaki uygulamaları hızla artmaktadır. Günümüzde iyonik sıvılar; katalizör olarak, kromatografi malzemesi olarak, biokütlenin işlenmesinde, metal elde etmede, pillerde, güneş panellerinde, yakıt pillerinde, elektro optikte ve ısı transferinde kullanılmaktadırlar.

İyonik sıvılar, düzensiz bir yapıya sahip olmasına rağmen bir iyon referans alındığında kısa ve orta mesafede bir düzen kazanabilirler. Kısa ve orta mesafe yapısı dağılım fonksiyonları belirlenerek incelenebilir [6]. İlk boronyum katyonu 1905 yılında Singer ve ark. tarafından 1.3 diketon bileşiklerinin BCl_3 ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Balaban ve ark. 1968 yılında bu reaksiyonu modifiye etmişlerdir [7]. O zamandan bu yana birçok boronyum katyonu bileşiği sentezlenmiştir [8 ve 9]. Çünkü bu bileşikler bor katyon türlerinin yanı sıra nötral bor türlerine göre de daha düşük reaktiviteye sahiptir. Azalan reaktivite ve artan kararlılık sebebiyle sentetik uygulamalarda sıklıkla denenmiş ve kullanılmışlardır. Örneğin, triflorometil bis (dimetil amido) bor bileşiğinin aşırı HX reaksiyonu sonucu triflorometil halojenür boronyum katyonu bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşikler katı, renksiz ve apolar çözücülerde çözünmeyen (Şekil 1) tuzlar şeklindedir [10].



Şekil 1. Triflorometil halojenür boronyum katyonunun sentezi
(Figure 1. Synthesis of Trifluoromethyl halide boronium cation)

Reuther ve ark. 2010 yılında bazı yeni boronyum katyon bazlı iyonik sıvıları sentezleyerek lityum pillerinde kullanılabilirliklerini incelemişlerdir. Davis patentindeki yöntem kullanılmıştır. Elde edilen bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri incelenerek lityum iyon pillerinde kullanılma potansiyelleri araştırılmıştır. Şekil 2'de mekanizması verilen çalışmada bor katyonlu iyonik sıvıların uygulamada kullanılabilirliğini test etme açısından büyük öneme sahiptir [11].



Şekil 2. Bor katyonlu iyonik sıvıların sentezi
(Figure 2. Synthesis of boron cationic ionic liquids)

Grubumuzca sentezlenerek Türk Patent Enstitüsünde inceleme aşamasında olan (Başvuru No: 2016/12108) bileşiğin korozyon inhibitör etkinliği Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) ve Potansiyodinamik Polarizasyon (PDP) yöntemleri ile analiz edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler sonrası kullanılan metal numunelerin yüzey morfolojisindeki değişim Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi (EDS) ile incelenmiş ve uygulanan tüm yöntemlerin sonuçları kıyaslanarak tartışılmıştır.

2. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ (RESEARCH SIGNIFICANCE)

Eşsiz özellikler barındıran bir madde sınıfı olarak iyonik sıvılar, kimya endüstrisi ve teknolojik uygulamalar gibi pek çok alanda kullanım potansiyeli taşıyan yeni bir kimyasal türünü oluşturmaktadır. Hem iyonik bileşik hem de oda sıcaklığında sıvı halde bulunmaları iyonik sıvıların karakteristik özellikleri arasındadır. Bu materyaller, son on yılda alışık olmadığımız yeni uygulamalara kapı açmaktadır [12]. Bu çalışmada, grubumuzca ilk defa literatüre kazandırılarak patent başvurusunda bulunulan boronyum katyonu katkılı korozyon inhibitörünün 0.1M HCl ortamında St37 çeliğinin korozyon mekanizmasına etkisi araştırılmıştır.

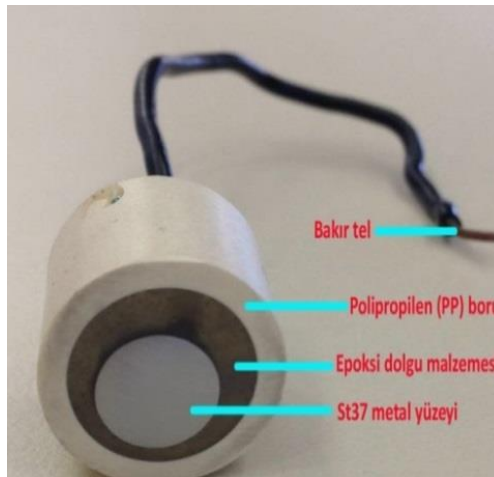
3. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

3.1. Sentez Prosedürü (Synthesis Procedure)

TPE Patent Başvuru No: 2016/12108

3.2. Materyal (Material)

Birçok sektörde mükemmel mekanik özellikleri ve düşük maliyetli bakımı nedeniyle yaygın bir şekilde kullanılan St37 metaline ait numune, yalnızca silindirin taban alanlarından bir tanesi açıkta kalacak şekilde yalıtkan boru içerisine konularak üzerinde ve etrafında kalın bir polyester tabakanın oluşması sağlanmıştır (Şekil 3) [13]. Korozyon potansiyeli ölçümlerinde referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrotu ve karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır. Kullanılan St37 numunelerinin toplam kesit alanı 0.75cm²'ye eşittir. Çalışma elektrotunun yüzeyi 400-2000 sınıflardaki zımpara kâğıtları ile iyice zımparalanarak yüzeyin pürüzsüz olması sağlanmıştır. Bu işlemlerden sonra, numunenin yüzeyi saf suyla yıkanarak, asetonla silinip iyice kurutulmuştur. Elektrokimyasal ölçümler öncesi çözelti 10 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış daha sonra belirlenen miktarda sentez ürün ilave edilmiş ve çözelti numune ile etkileşime bırakılmıştır. St-37 metali şu bileşimlere sahiptir; (wt.%) 99.22 Fe, 0.21 C, 0.42 Mn, 0.064 Cr, 0.022 S, 0.001 Si, 0.017 Al.



Şekil 3. Deneyde kullanılan elektrotların hazırlanış şekli
(Figure 3. Preparation of the electrodes used in experiments)

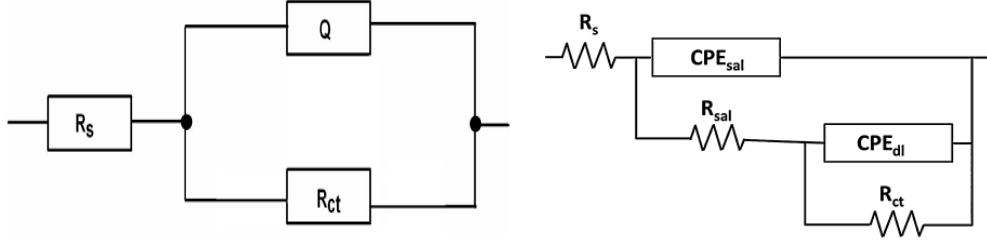
3.3. Metot (Method)

3.3.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

(Electrochemical Impedance Spectroscopy) (EIS)

Farklı çözeltiler içerisine konulan St37 metalinin korozyon mekanizması EIS yöntemiyle GAMRY PC3/600 potansiyostat/galvanostat/ZRA

sistemiyle araştırılmıştır. EIS ölçümleri; 0.01 Hz-100 kHz frekans aralığında yapılmıştır. Empedans analizleri için ZsimpWin 3.21 yazılımı kullanılmıştır. İnhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda elde edilen Nyquist diyagramları sırasıyla R(QR) ve R(Q(R(QR))) devre modelleri kullanılarak hesaplanmıştır (Şekil 4).



Şekil 4. R(QR) ve R(Q(R(QR))) devresi
(Figure 4. R(QR) ve R(Q(R(QR))) circuit)

3.3.2. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy) (DEIS)

DEIS, pertürbasyonun (test amaçlı uyartım sinyali) çok sinüslü bir sinyal olduğu bir ölçüm tekniğidir. Sistem, aynı genlik fakat farklı frekanslara sahip bir dizi sinüs voltajı ya da akım sinyalleri ile karıştırılır. Pertürbasyon ve tepki, bütün ölçüm süresi boyunca sürekli olarak kayda geçirilir. Söz konusu kayıttan bir parça kesip almak için bir pencere fonksiyonundan yararlanılır. Bu parça daha sonra Fourier dönüşümüne tabi tutulur ve anlık bir empedans spektrumu tespit edilir [14]. DEIS yönteminde STFT matematiksel dönüşüm formülleri kullanılmaktadır. Bu metotta pencereleme yöntemini kullanarak veriler belirlenen zaman aralıkları için gruplanabilmektedir. Bu formüller kullanılarak hazırlanan LabView elektronik programı yardımıyla veriler analiz edilmektedir. Analiz sonunda empedans grafiği oluşturularak, korozyon parametrelerinin hesaplanmasına geçilmektedir [15].

3.3.3. Potansiyodinamik Polarizasyon Yöntemi (Potentiodynamic Polarization Method)

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Yönteminden sonra Potansiyodinamik Polarizasyon Yöntemi uygulanmıştır. 0.1M HCl çözeltisi içerisine konulan St37 metali korozyon potansiyeli GAMRY PC3/600 potansiyostat/galvanostat/ZRA sisteminde yapılmış, veriler Gamry CMS-5.30 yazılımı ile analiz edilmiştir. Polarizasyon eğrilerinin elde edilmesinde, çalışma elektrotunun referans elektroda karşı denge potansiyeli 100 saniye boyunca ölçüldükten sonra katodik ve anodik yöne doğru ± 250 mV aralığında 1mV/s hızla tarama yapılmıştır.

3.3.4. Yüzey Analizi (Surface Analysis)

Potansiyodinamik polarizasyon yöntemi deneyleri sonrası metal yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişimler SEM (FEI, Model: Quanta FEG 250) ve EDAX (hızlandırıcı voltaj 20keV) analizleri ile incelenmiştir. Deney öncesi, inhibitörsüz ve en yüksek derişimdeki (0.0025M sentez ürün) inhibitör kullanımına bağlı 0.1M HCl etkisiyle metal yüzeyinde oluşan değişim ortaya konulmuştur.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA (FINDINGS AND DISCUSSIONS)

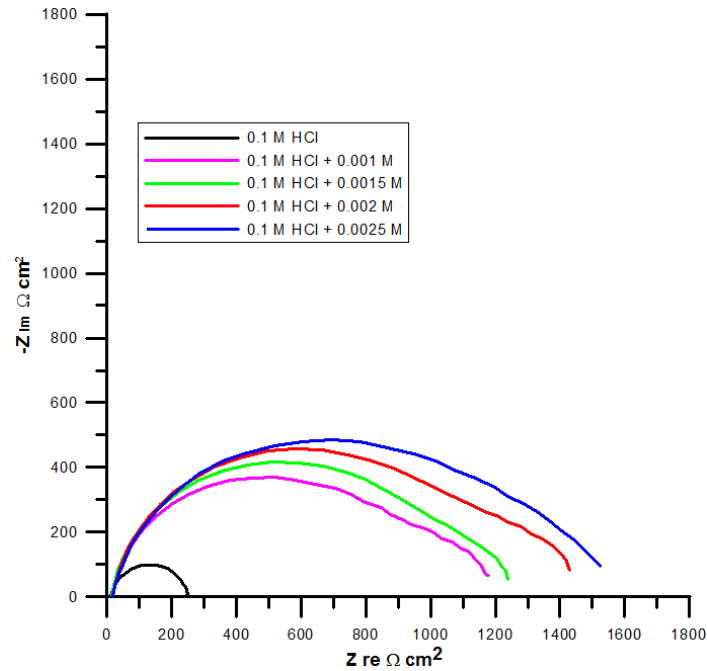
4.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (Electrochemical Impedance Spectroscopy) (EIS)

Empedans ölçümleri, St37 metalinin inhibitörlü (TPE Patent No: 2016/12108) veya inhibitörsüz 0.1M HCl ortamındaki korozyon

mekanizması iki saat süren açık devre potansiyeli ölçümünden sonra yapılmıştır. Deney sonunda elde edilen Nyquist diyagramı Şekil 5'te gösterilmiştir. Bu diyagramlar ZSimpWin 3.21 yazılımı kullanılarak önerilen ki-kare dağılım (x^2 dağılımı) 10^{-4} olacak şekilde [16] en uygun eşdeğer devre ile analiz edilmiştir. R_s çalışma ve referans elektrotlar arasında çözelti direnci, R_{ct} metal yüzeyindeki yük transfer direnci, Q sabit faz elemanıdır. Deney sonuçları Tablo 2'de gösterilmiştir. Tablo 2 incelendiğinde St37 metaline ait metal pürüzlüğünü ifade eden "n" değerinin 0.82'den 0.88'e ve benzer şekilde R_{ct} değerinin $240 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'den $1526 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'ye yükseldiği görülmektedir. Elde edilen veriler St37 metali için kullanılan inhibitör miktarını arttırdıkça R_{ct} değerinin arttığını yani korozyon direncinde artma meydana geldiğini dolayısıyla sentezlenen ürünün inhibitör etkisine sahip olduğunu göstermektedir. 0.0025M sentez ürünün kullanımına bağlı olarak Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanan korozyon inhibasyon (%IE) yüzdesi %84.2'dir. Eşitlik 1'de belirtilen R_{ct} ve $R_{ct(inh)}$ sembolleri sırasıyla inhibitörsüz ve inhibitörlü ortamlarda elde edilen yük transfer dirençlerini ifade etmektedir. "n" değerinin inhibitör miktarındaki artışa bağlı olarak artması metal yüzeyinde homojen bir yüzeyin oluştuğunu göstermektedir [17].

$$IE(\%) = \frac{(R_{ct})^{-1} - (R_{ct(inh)})^{-1}}{(R_{ct})^{-1}} \times 100$$

[1]



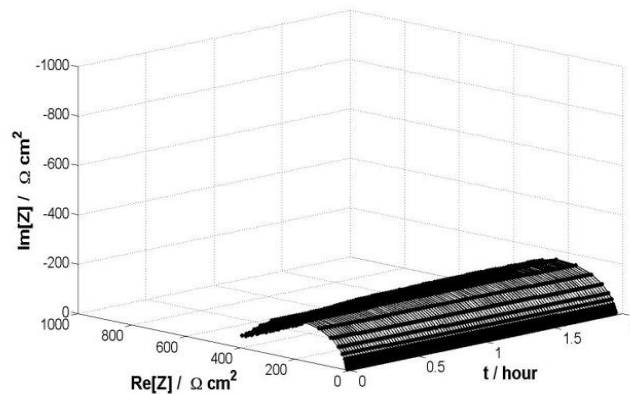
Şekil 5. İnhibitörlü ve inhibitörsüz 0.1M HCl ortamında St37 korozyonunun EIS yöntemiyle elde edilen Nyquist grafiği
(Figure 5. Nyquist graph for St37 corrosion in 0.1M HCl solution without and with inhibitor)

Tablo 2. İnhibitörlü ve inhibitörsüz 0.1M HCl ortamında St37 korozyonunun EIS yöntemiyle elde edilen sonuçları
(Table 2. Electrochemical parameters for St37 corrosion in 0.1M HCl solution in the absence and presence of inhibitor)

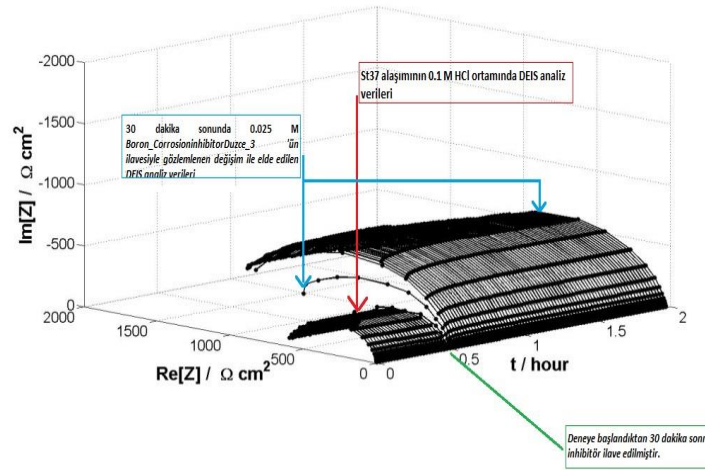
| St37 | R_s | R_{layer} | CPE_{layer} | n_{layer} | R_{ct} | CPE_{dl} | n_{dl} | $R = R_{layer} + R_{ct}$ | IE |
|----------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-------------------|-----------------------|---------------------|-------------------|--------------------------|------|
| | $\Omega \text{ cm}^2$ | $\Omega \text{ cm}^2$ | $\frac{P}{\mu F/cm^2}$ | $0 \leq n \leq 1$ | $\Omega \text{ cm}^2$ | $\frac{P}{Mf/cm^2}$ | $0 \leq n \leq 1$ | $\Omega \text{ cm}^2$ | % |
| No inh. | 10.54 | - | - | - | 240 | 214 | 0.82 | 240 | - |
| 0.001 M | 13.51 | 156 | 2367 | 0.78 | 867 | 157 | 0.84 | 1023 | 76.5 |
| 0.0015 M | 14.84 | 263 | 1976 | 0.81 | 981 | 122 | 0.85 | 1244 | 80.7 |
| 0.002 M | 16.03 | 322 | 1941 | 0.81 | 1081 | 98.3 | 0.86 | 1403 | 82.8 |
| 0.0025 M | 17.19 | 335 | 1828 | 0.83 | 1191 | 93.7 | 0.88 | 1526 | 84.2 |

4.2. Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS) (Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy) (DEIS)

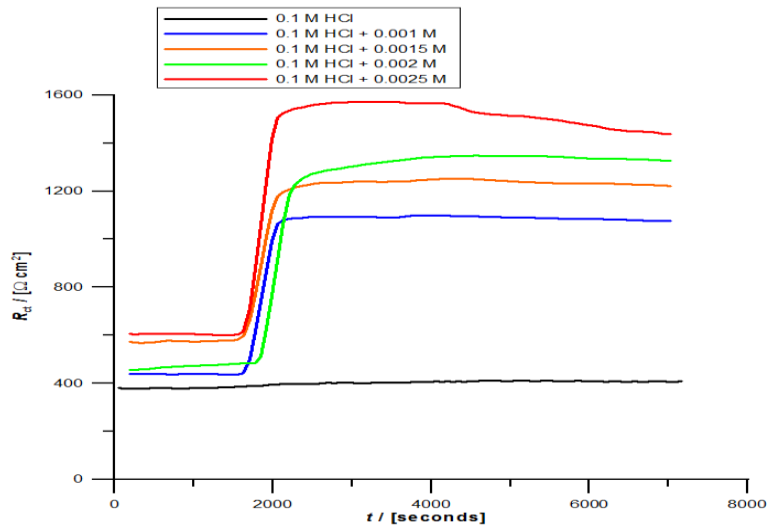
St37 metalinin, inhibitörsüz (0.1M HCl) ve maksimum konsantrasyon olarak belirlediğimiz 0.0025M sentez ürününün bu ortama ilavesi ile meydana gelen elektrokimyasal değişimler DEIS yöntemiyle incelenmiş ve elde edilen zamana bağlı 3D Nyquist diyagramları sırasıyla Şekil 6 ve 7'de gösterilmiştir. Şekil 4'te belirtilen devreler kullanılarak DEIS verileri analiz edilmiştir. Zamana bağlı olarak elde edilen analiz sonuçları DEIS yönteminin en büyük avantajı olarak bilinmektedir [18]. Sentez ürünün sisteme yarım saat sonra ilavesi ile empedans spektrumunun $Re[Z]/\Omega \text{ cm}^2$ ve $Im[Z]/\Omega \text{ cm}^2$ kısımlarının zamana bağlı olarak arttığı Şekil 7'de açık bir şekilde görülmektedir. Bu değişim çalışılan bileşiğin inhibitör etkisine sahip olduğunun görsel kanıtıdır. İnhibitörlü ve inhibitörsüz ortamlar için yapılan 2 saatlik DEIS analizleriyle elde edilen R_{ct} değişim grafiği Şekil 8'de gösterilmiştir. Görüleceği üzere deneye başlatıldıktan 30 dk sonra korozyon hücre sine büretten damla damla ilave edilen inhibitörün etkisi R_{ct} değişimine anında yansımıştır. Ayrıntılı DEIS analiz sonuçları Tablo 3'de gösterilmiştir. St37 metaline ait R_s direncinin 13.79Ω 'dan 17.73Ω 'a ve metal pürüzlüğünü ifade eden "n" değerinin 0.86 'dan 0.89 'a ve benzer şekilde R_{ct} değerinin $407.4\Omega \cdot \text{cm}^2$ 'den $2588\Omega \cdot \text{cm}^2$ 'ye yükseldiği görülmektedir. Elde edilen veriler St37 metali için kullanılan inhibitör miktarını arttırdıkça R_{ct} değerinin arttığını yani korozyon direncinde artma meydana geldiğini dolayısıyla inhibitör etkisine sahip olduğunu göstermektedir. DEIS yöntemiyle sentez ürün için hesaplanan korozyon inhibasyon yüzdesi %84.26'dır.



Şekil 6. 0.1M HCl ortamında St37 metalinin korozyonuna dair DEIS yöntemiyle zamana bağlı elde edilen 3D Nyquist diyagramı
(Figure 6. Time-dependent 3D Nyquist diagram for the corrosion of St37 metal in 0.1M HCl)



Şekil 7. 0.1M HCl ortamında St37 metalinin korozyonuna 0.0025M sentez ürününün inhibitör etkisinin DEIS spektrumu
(Figure 7. DEIS spectrum of St37 metal in 0.1M HCl solution containing 0.0025M of synthesized inhibitor)



Şekil 8. DEIS yöntemiyle elde edilen R_{ct} değerlerinin zamana bağlı değişimi
(Figure 8. Plot showing the change in R_{ct} as a function of immersion time)

Tablo 3. İnhibitörlü ve inhibitörsüz 0.1M HCl ortamında St37 korozyonunun DEIS yöntemiyle elde edilen sonuçları
(Table 3. Dynamic electrochemical parameters for St37 corrosion in 0.1M HCl solution in the absence and presence of inhibitor)

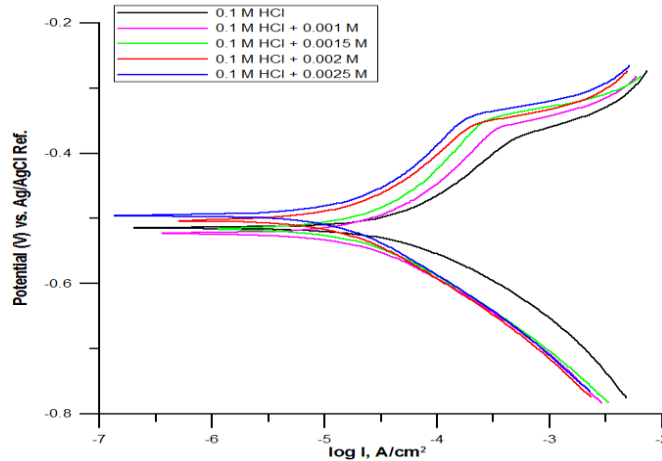
| St37 | R_s | R_{Layer} | CPE_{layer} | n_{layer} | R_{ct} | CPE_{dl} | n_{dl} | $R=R_{layer} + R_{ct}$ | IE |
|----------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-------------------|-----------------------|------------------------|-------------------|------------------------|-------|
| | $\Omega \text{ cm}^2$ | $\Omega \text{ cm}^2$ | $\frac{P}{\mu F/cm^2}$ | $0 \leq n \leq 1$ | $\Omega \text{ cm}^2$ | $\frac{P}{\mu F/cm^2}$ | $0 \leq n \leq 1$ | $\Omega \text{ cm}^2$ | % |
| No inh. | 13.79 | - | - | - | 407.4 | 12 | 0.86 | 407.4 | - |
| 0.001 M | 14.84 | 120 | 4205 | 0.75 | 1337 | 41.5 | 0.94 | 1537 | 73.49 |
| 0.0015 M | 15.08 | 243 | 3829 | 0.71 | 1471 | 54.30 | 1 | 1714 | 76.23 |
| 0.002 M | 16.21 | 367 | 3722 | 0.77 | 1663 | 52.30 | 0.93 | 1918 | 78.76 |
| 0.0025 M | 17.73 | 410 | 3037 | 0.88 | 2178 | 56.30 | 0.89 | 2588 | 84.26 |

4.3. Potansiyodinamik Polarizasyon Yöntemi (TP) (Potentiodynamic Polarization Method) (TP)

TP deneyleri sonunda elde edilen diyagramlar Şekil 9'da ve analiz edilen bu spektumlara ait veriler Tablo 3'te gösterilmiştir. Eşitlik 2 yardımıyla korozyon akımı (I_{corr}) hesaplanmıştır. Formülde gösterilen β_a ve β_c sırasıyla anodik ve katodik Tafel sabitini ve R_p ise polarizasyon direncini ifade etmektedir. Eşitlik 3 kullanılarak, inhibitörün ne düzeyde etkinlik gösterdiği (inhibasyon yüzdesi (%IE)) hesaplanmıştır. Formülde: I_{corr} , inhibitörsüz ortamda; $I_{corr(inh)}$, inhibitörlü ortamda bulunan korozyon akım yoğunluğunu ifade etmektedir. Tablo 4'te görüldüğü gibi kullanılan inhibitörün derişimi arttıkça %IE değeri artmaktadır.

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c) R_p} \quad (2)$$

$$(\%)IE = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \quad (3)$$



Şekil 9. İnhibitörlü ve inhibitörsüz 0.1M HCl ortamında St37 metalinin TP yöntemiyle elde edilen grafiği
(Figure 9. Tafel plot for St37 corrosion in 0.1M HCl solution without and with inhibitor)

Tablo 4. İnhibitörlü ve inhibitörsüz 0.1 M HCl ortamında St37 metalinin TP yöntemiyle elde edilen sonuçları
(Table 4. Potentiodynamic parameters for St37 corrosion in 0.1M HCl solution in the absence and presence of inhibitor)

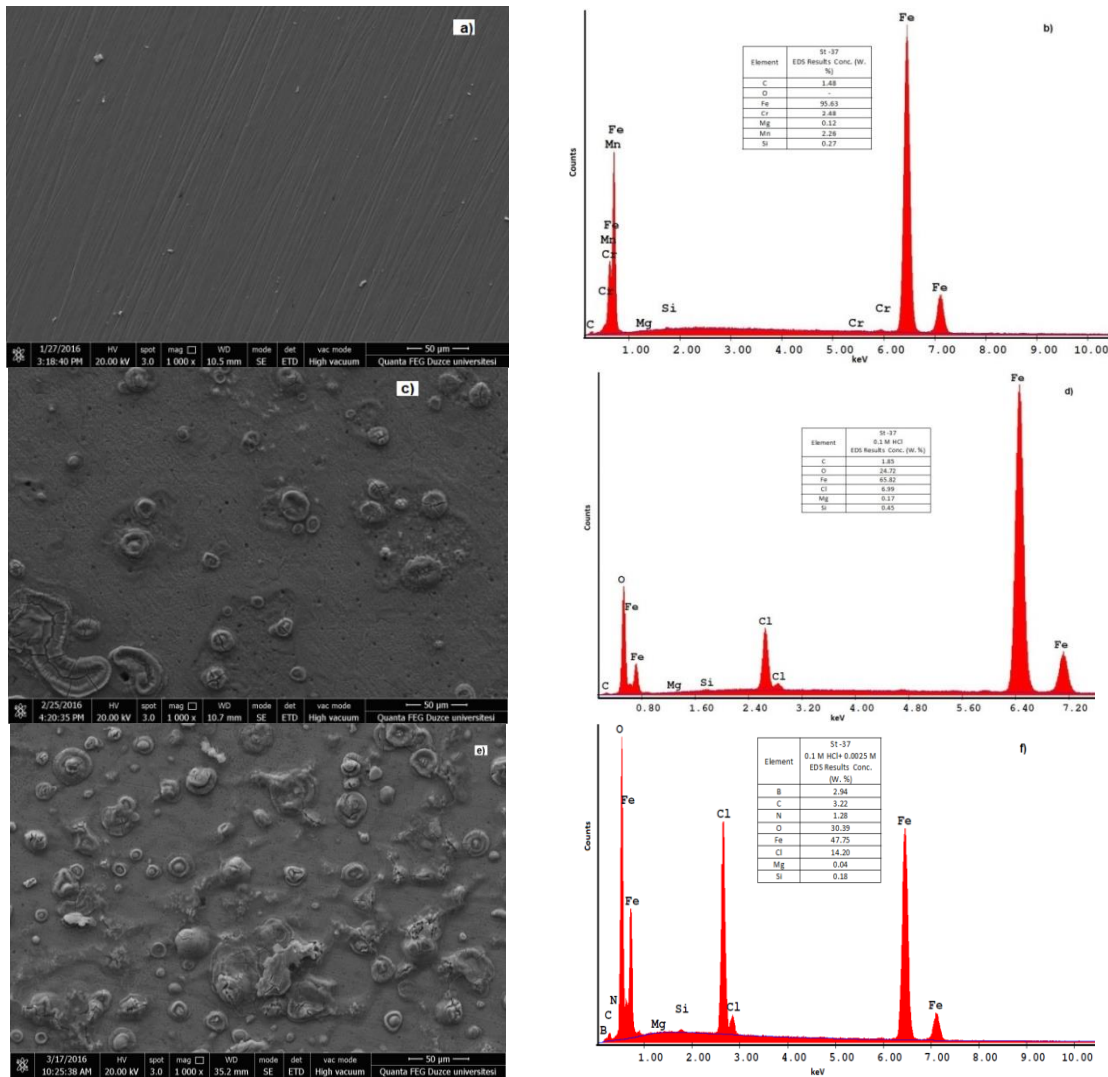
| Concentrations | β_a mV/Dec | β_c mV/Dec | E_{corr} mV | I_{corr} $\mu A/cm^2$ | %IE |
|----------------|---------------------|---------------------|------------------|----------------------------|-----|
| No inhibitor | 126 | 93 | -514 | 46 | - |
| 0.001 M | 136 | 115 | -523 | 12 | 74 |
| 0.0015 M | 143 | 118 | -516 | 9 | 80 |
| 0.002 M | 159 | 123 | -503 | 7 | 84 |
| 0.0025 M | 170 | 124 | -495 | 6 | 87 |

Sentez ürününün 0.1M HCl çözeltisine ilavesiyle korozyon potansiyeli değerinin (E_{corr}) -514mV değerinden anodik yöne doğru kaydığı görülmektedir. Ancak bu kayma, inhibitör miktarındaki artışla paralel değildir. Dalgalanmalar görülmektedir. Anodik Tafel sabiti β_a değerinin inhibitör miktarındaki artışa bağlı olarak arttığı, bu esnada katodik Tafel sabiti β_c 'nin bu bağlamda daha az değiştiği görülmektedir. Yani sentezlenen bileşik hem anodik hem de katodik reaksiyonun gerçekleşmesini engelleyerek metali korozyon ortamına karşı

korumaktadır. Patenti alınan ürünün karma inhibitör özelliği göstermekle beraber kısmen anodik inhibitör özelliğine de sahip olduğu söylenebilir. Tablo 4'te, 0.1M HCl ortamına Patent 2016/12108'ün eklenmesi sonucunda korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) değerinin $46\mu A/cm^2$ den $6\mu A/cm^2$ doğru azaldığı görülmektedir. Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanan %IE değerleri inhibitör miktarındaki artışa bağlı olarak arttığı görülmektedir. En yüksek konsantrasyon olarak belirlenen 0.0025 M sentez ürünün için %87 inhibisyon yüzdesi hesaplanmıştır.

4.4. Yüzey Analizi (Surface Analysis)

Potansiyodinamik Polarizasyon Direnci Yöntemi deneyleri sonrası metal yüzeyinde meydana gelen değişimler oda sıcaklığında SEM ve EDS görüntüleri ile incelenmiştir. Şekil 10 (a, b)'de deney öncesi, Şekil 10 (c, d)'de 0.1M HCl ortamında, Şekil 10 (e, f)'de 0.1M HCl asit ortamına 0.0025M ilavesiyle metal yüzeyinde oluşan değişim incelenmiştir.



Şekil 10. St37 metalinin deney öncesi (a,b), inhibitörsüz (c,d), 0.0025M inhibitör ilavesi (e,f) ile hazırlanan ortamlardaki korozyon mekanizmasını gösteren SEM ve EDS spektraları

(Figure 10. SEM images and EDS spectra St37 metal in(a,b) abraded state, (c,d) 0.1M HCl solution and (e,f) 0.1M HCl solution containing 0.0025 M inhibitor)



Şekil 10 (a)'da görüleceği üzere deney öncesi metal yüzeyinde sadece parlatma cihazından kaynaklı izler görülmektedir. Şekil 10 (b)'de belirtilen EDS analizinde Fe miktarı %95.63 olarak belirlenmiştir. Şekil 10 (c)'de metal yüzeyinin HCl etkisiyle bozulduğu görülmektedir. Şekil 10 (d)'de metal yüzeyinde ölçülen Cl⁻ iyonları miktarındaki artış dikkat çekicidir. Metal yüzeyinde %24.72 ile ölçülen oksijen piki muhtemel korozyon ürünlerine işarettir. Korozif ortamda metalin bileşimindeki bazı elementel bileşenlerin kaybolduğu görülmektedir. Örneğin kütlece %95.63 olan Fe miktarı %65.82'e düşmüş, Cr ve Mn tamamen kaybolmuştur. Şekil 10 (e)'de metal yüzeyinde bir film oluştuğu görülmektedir. Bu film EDS ile karakterize edildiğinde Şekil 10 (f) çalışılan inhibitörün yapısında bulunan B ve N metal yüzeyinde oluştuğu görülmüştür. Şekil 10 (f)'de ölçülen B ve N pikleri metal yüzeyinde metali korozyona karşı koruyan bir filmin oluştuğunu kanıtlamaktadır.

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

- Grubumuzca ilk kez sentezlenerek patent başvurusu yapılan katyonik bor içeren iyonik sıvı, ilk defa korozyon inhibitörü olarak 0.1M HCl ortamında St37 metalinin korozyon mekanizmasına etkisinin araştırılmasında kullanılmıştır.
- Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Yöntemi (EIS), Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS), Potansiyodinamik Polarizasyon Direnci Yöntemi (TP) sonunda elde edilen elektrokimyasal veriler birbirini destekler niteliktedir. Sentezlenen ürün için bütün bu yöntemlerle elde edilen inhibasyon yüzdelерinin birbirine yakın olduğu görülmüştür.
- SEM ve EDS analizleri sentezlenen ürünün bileşiminde bulunan bor ve azot elementlerinin metal yüzeyine adsorblanarak metali korozyona karşı koruduğunu göstermektedir.
- Bu araştırmada sentezlenen ürünün 0.1M HCl ortamında St37 metali için inhibitör olarak kullanılabilceğini göstermektedir. İnhibitör miktarı arttırılarak daha yüksek %IE elde edilebilir. Ayrıca daha farklı metal ve ortamlar (özellikle asidik ortam) için de sentezlenen bu iyonik sıvının korozyon inhibitör potansiyeli araştırılmalıdır.
- Korozyon inhibitörlerinin etkinliklerinin hesaplanması çalışmalarında DEIS yönteminin kullanılmasının ne kadar avantajlı bir yöntem olduğu bu çalışmayla tekrar ortaya konulmuştur.
- Bu çalışma ile suda kolay çözünen ve ülkemizde bol miktarda bulunan bor elementinin katma değeri yüksek alternatif bir alanda kullanılmasının önü açılmıştır.

NOT (NOTE)

Bu çalışma, 5-7 Ekim 2016 tarihleri arasında Bayburt'ta düzenlenen 14. Uluslararası Korozyon Sempozyumunda sözlü bildiri olarak sunulduktan sonra genişletilmiş ve yeniden yapılandırılmıştır.

TEŞEKKÜRLER (ACKNOWLEDGEMENTS)

Bu çalışma; 1003 - Öncelikli Alanlar Ar-Ge projeleri destekleme programı çerçevesinde TÜBİTAK (Proje No: 114M933) 1003 projesi olarak desteklenmiştir.



KAYNAKLAR (REFERANCES)

1. Koch, G., Varney, J., Thompson, N., Moghissi, O., Gould, M., and Payer, J., (2016). NACE Impact-International Measures of Prevention, Application and Economics of Corrosion Technologies Study. Houston: NACE International.
2. Gerengi, H., (2009). Investigation of The Effect of Benzotriazole on Corrosion Behaviour of Brass-118 and Brass-MM55 Alloys in Artificial Seawater by Harmonic Analysis. Journal of Technical-Online, Volume:8, pp:178-196.
3. Gerengi, H., Bilgiç, H., and Sahin, H.I., (2011). Ekolojik İnhibitör Olarak Flındikkabuğu, Nar ve Karalahananın %5 lik NaCl Çözeltisindeki Çinko Levha Korozyonuna Etkisi. Düzce Üniversitesi Orman Fakültesi, Ormancılık Dergisi, Volume:6, pp:10-23.
4. Gerengi, H. and Nas, S., (2011). Effect of Nut Shell Extract on Corrosion of Low Carbon Steel. Institute of Sciences Journal, Volume:23, pp:87-93.
5. Gerengi, H., Ugras, H.I., Solomon, M.M., Umoren, S.A., Kurtay, M., and Atar, N., (2016). Synergistic Corrosion Inhibition Effect of 1-Ethyl-1- Methylpyrrolidinium Tetrafluoroborate and Iodide Ions for Low Carbon Steel in HCl Solution. Journal of Adhesion Science and Technology, Volume:30, pp:2383-2403.
6. Xie, F., Sun, L., and Pan, J., (2012). Characteristics and Mechanisms of Accelerating Pack Boriding by Direct Current Field at Low and Moderate Temperatures. Surface & Coatings Technology, Volume:206, pp:2839-2844.
7. Barabás, A., Isfan, E., Roman, M., Paraschiv, M., Romaş, E., and Balaban, A.T., (1968). Heterocyclic Organoboron Compounds-VII: Chelated Bis-(1,3-diketonato)boronium Salts with Acetylacetone, Benzoylacetone and Dibenzoylmethane. Tetrahedron, Volume:24, pp:1133-1144.
8. Ryschkewitsch, G.E. and Garret, J.M., (1968). Synthesis of Asymmetric Boron Cations and Resolution with As(C₆H₄P₂)₃-anion. Journal of The American Chemical Society, Volume:90, pp:7234-7238.
9. Shitov, O.P., Ioffe, S.L., Tartakovskii, V.A., and Novikov S.S., (1970). Cationic Boron Complexes. Russian Chemical Reviews, Volume:39, pp:905-922.
10. Brauer, D.J., Bürger, H., Pawelke, G., Weuter, W., and Wilke, J., (1987). The Reaction of (trifluoromethyl)dialkylaminoboranes with HF, HCl and HBr. X-Ray structure investigation of The Amineboranes (CF₃)₂B(X)NHMe₂, X=F and OH. Journal of Organometallic Chemistry, Volume:329, pp:293-304.
11. Reuther, T., Huynh, T.D., Huang, J., Hollenkamp, A.F., Salter, E.A., Wierzbicki, A., Mattson, K., Lewis, A., and Davis, J.H., (2010). Jr. Stable Cycling of Lithium Batteries Using Novel Boronium-cation-based Ionic Liquid Electrolytes. Chemistry of Materials, Volume:22, pp:1038-1045.
12. Sungur, G., (2016). Yeni Katyonik Bor İçeren İyonik Sıvıların Sentezi. Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir: Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
13. Gerengi, H., Darowicki, K., Bereket, G., and Slepski, P., (2009). Evaluation of Corrosion Inhibition of Brass-118 Alloy in Artificial Seawater by Benzotriazole Using Dynamic EIS. Corrosion Science, Volume:51, pp:2573-2579.
14. Gerengi, H., Slepski, P., and Bereket, G., (2013). Dynamic electrochemical impedance spectroscopy and Polarization Studies To Evaluate The İnhibition Effect of Benzotriazole on Copper-



-
- manganese-aluminium Alloy in Artificial Seawater. *Materials and Corrosion*, Volume:64, pp:1024-1031.
15. Gerengi, H. and Kurtay, M., (2014). Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (DEIS). *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Volume:1, pp:71-78.
 16. Gerengi, H., Bereket, G., and Kurtay, M., (2016). A Morphological and Electrochemical Comparison of The Corrosion Process of Aluminum Alloys Under Simulated Acid Rain Conditions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Volume:58, pp:509-516.
 17. Gerengi, H., Tascioglu, C., Akcay, C., and Kurtay, M., (2014). Impact of Copper Chrome Boron (CCB) Wood Preservative on The Corrosion of St37 Steel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Volume:53, pp:19192-19198.
 18. Gerengi, H., Jazdzewska, A., and Kurtay, M., (2015). A Comprehensive Evaluation of Mimosa Extract As A Corrosion Inhibitor on AA6060 Alloy in Acid Rain Solution: Part I. *Electrochemical AC Methods. Journal of Adhesion Science and Technology*, Volume:29, pp:36-48.