

T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI



1-ARIL-2,5-DİTİYOHİDRAZODİKARBONAMİD
TÜREVLERİNİN KLORÜR ÇÖZELTİSİNDEKİ METALE
KOROZYON İNHİBİSYON ETKİSİNİN DENEYSEL VE
KURAMSAL OLARAK ÇALIŞILMASI

MOTHANA GHAZI KADHİM ALFALAH

DOKTORA TEZİ

PROF. DR. FATMA KANDEMİRLİ

MAYIS - 2023

KASTAMONU

TEZ ONAYI

MOTHANA GHAZI KADHIM ALFALAH tarafından hazırlanan “**1-Aril-2,5-Dityohidrazodikarbonamid Türevlerinin Klorür Çözeltisindeki Metale Korozyon İnhibisyon Etkisinin Deneysel ve Kuramsal Olarak Çalışılması**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı **11.05.2023** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ Kastamonu Üniversitesi
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Murat SARAÇOĞLU Erciyes Üniversitesi
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Hacı İsmail KESİK Gazi Üniversitesi
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Özkan ESKİ Kastamonu Üniversitesi
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Mehmet İzzettin YILMAZER Erciyes Üniversitesi

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Enstitü Müdürü V.

Doç. Dr. Osman ÇİÇEK

.....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.

MOTHANA GHAZI KADHIM ALFALAH

ÖZET

DOKTORA TEZİ

1-ARİL-2,5-DİTİYOHİDRAZODİKARBONAMİD TÜREVLERİNİN KLORÜR ÇÖZELTİSİNDEKİ METALE KOROZYON İNHİBİSYON ETKİSİNİN DENEYSEL VE KURAMSAL OLARAK ÇALIŞILMASI

MOTHANA GHAZI KADHİM ALFALAH

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
DANIŞMAN: PROF. DR. FATMA KANDEMİRLİ

Bu tezde sentezlenen 2-Floro fenil-2,5-ditiyohidrazodikarbonamid (2-Floro-PDCA), 4-Floro fenil-2,5-ditiyohidrazodikarbonamid (4-Floro-PDCA) ve 2-Etil fenil-2,5-ditiyohidrazodikarbonamid (2-Etil-PDCA) bileşiklerinin yapıları FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. Yumuşak çeliğin (MS) 1 M HCl çözeltisindeki ve bakırın %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyonuna sentezlenen bileşiklerin inhibisyon etkinliği çalışılmıştır. Korozyon inhibitörünün yokluğunda ve varlığında MS (veya bakırın) yüzey morfolojisini belirlemek için SEM, EDX ve AFM ile incelemesi gerçekleştirilmiştir. Her iki metalin inhibitör etkinliğini değerlendirmek için hem deneysel hem de kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmıştır. 1×10^{-2} M inhibitör konsantrasyonunda 5 saatlik bir daldırma süresinde MS için inhibitörlerin direnç polarizasyonu 2-Etil-PDCA (%97,6) > 4-Floro-PDCA (%95,4) > 2-Floro-PDCA (%93,7) olarak, bakır için ise 4-Floro-PDCA (%99,3) > 2-Floro-PDCA (%99,2) > 2-Etil-PDCA (%98,7) olarak bulunmuştur. Langmuir izoterm modeli adsorpsiyonun hem fiziksel hemde kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Kuantum kimyasal sonuçlara göre elde edilen sonuçların protonlanmış moleküllerin adsorpsiyonun deneysel sonuçlarla iyi bir şekilde uyumlu olduğu görülmüştür. Ek olarak DFT sonuçlarına göre, bakırın elektronları geri verme özelliğinden dolayı yani geri bağlanmadan dolayı bakır yumuşak çelik yüzeylere kıyasla daha üstün korozyon önleme etkinliği göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Yumuşak çelik, Bakır, Korozyon direnci, Ditiyohidrazodikarbonamid, Asidik/alkali çözelti, Kuantum kimyasal çalışma

Mayıs 2023, 169 Sayfa

ABSTRACT

PH.D THESIS

EXPLORING OF DITHIOHYDRAZODICARBONAMIDE DERIVATIVES AS CORROSION INHIBITOR OF METALS IN AN AQUEOUS CHLORIDE SOLUTION: EXPERIMENTAL & THEORETICAL STUDIES

MOTHANA GHAZI KADHIM ALFALAH

KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

SUPERVISOR: PROF. DR. FATMA KANDEMİRLİ

In this thesis, new compounds namely, 2-Fluoro phenyl-2,5-dithiohydrazodicarbonamide (2-Fluoro-PDCA), 4-Fluoro phenyl-2,5-dithiohydrazodicarbonamide (4-Floro-PDCA), and 2-ethyl phenyl-2,5-dithiohydrazodicarbonamide (2-Ethyl-PDCA) were synthesized and tested as corrosion inhibitor for mild steel (MS) in 1 M HCl and as well as they tested as corrosion inhibitors for copper (Cu) in 3,5% NaCl. The molecular structures were characterized by FT-IR and ^1H , ^{13}C NMR. A SEM, EDX, and AFM were conducted to identify the surface morphology of MS system (or copper system) in the presence and existence of a corrosion inhibitors. Both experimental and computational approaches have been conducted to evaluate inhibitor efficiency on both metal systems. The resistance polarization for inhibitors was found to obey an order in MS system 2-Ethyl-PDCA > 4-Fluoro-PDCA > 2-Fluoro-PDCA (IE = 97,6% compared with 95,4%, and 93,7%, respectively at 1×10^{-2} M and an immersion time of 5 h), while in copper system, it was found to obey 4-Fluoro-PDCA > 2-Fluoro-PDCA > 2-Ethyl-PDCA (IE = 99,3% compared with 99,2%, and 98,7%, respectively at 1×10^{-2} M and an immersion time of 5 h). The Langmuir isotherm system revealed the best match, and the type of adsorption was m in both systems. Quantum chemical results showed that the adsorption molecules of inhibitors take place predominantly through protonated structures, and strongly agreed with experimental results. In addition, DFT results indicate that the superior corrosion inhibition efficacy of inhibitors on copper compared to mild steel surfaces is attributable to the former's greater electron donating property on copper.

KEYWORDS: Mild steel, Copper, Corrosion resistance, dithiohydrazodicarbonamide, Acidic/alkaline solution, quantum chemical study

May 2023, 169 Page

TEŞEKKÜR

Allah'a her zaman nimetlerinden dolayı hamd eder, lütfunu ve cömertliğini artırmasını isterim. Onun rızası olmasaydı tezim yapılamazdı.

Doktora çalışmalarım sırasında bana cesaret veren ve desteğini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Fatma Kandemirli'ye derin teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca danışmanıma rehberlik ettiği ve bana ilham verdiği, tavsiye verdiği ve çalışmamla ilgili her türlü bilgiyi sağladığı için teşekkür ederim. Arkadaşım Dr. Ersin Kamberli'ye de çalışmalarım sırasında bana yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Eğitimimi başarıyla bitirmem için her zaman dua eden Anneme çok teşekkür ederim. Doktora çalışmam sırasında vefat etmiş olsa da her zaman yanımda olduğunu ve elimden gelenin en iyisini yapmama yardım ettiğini hissediyorum. Ayrıca eğitimimi başarıyla tamamlamam için bana verdiği destek ve duaları için Babama şükranlarımı sunuyorum. Tatlı kızlarım Fatimah ALFALAH, Roaa ALFALAH ve Toqa ALFALAH'ya özel teşekkürlerimi sunarım ve çalışmalarım boyunca gösterdiği özveri, sabır ve anlayış için sevgili eşim Rasha'ya özellikle teşekkür etmek isterim.

MATHANA GHAZI KADHIM ALFALAH

Kastamonu, 2023

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEZ ONAYI	ii
TAAHHÜTNAME	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Amacı	3
1.2 Korozyon ve Korozyon İnhibitörleri	3
1.3 Elektrokimyasal Sulu Korozyon	6
1.4 Korozyon Mekanizması	8
1.5 Korozyon Tipleri	8
1.5.1 Üniform veya Genel Korozyon.....	9
1.5.2 Çukurlaşma Korozyonu	9
1.5.3 Galvanik Korozyon	10
1.5.4 Çatlak Korozyonu	10
1.5.5 Erozyon Korozyonu	11
1.5.6 Gerilim Korozyonu	12
1.5.7 Tanecikler Arası Korozyon.....	12
1.5.8 Mikrobiyolojik Olarak Etkilenen Korozyon.....	12
1.6 Karbon Çeliğinin Korozyonu	13
1.7 Bakırın Korozyonu	14
1.8 Korozyondan Korunma Yöntemleri	15
1.8.1 Doğru Malzeme Seçimi	15
1.8.2 Katodik Koruma	16
1.8.2.1 Kurban (Sacrificial) anot	16
1.8.2.2 Dış akım	17
1.8.3 Korozyon İnhibitörleri	18
1.9 Korozyon Tespit Teknikleri	18
1.9.1 Elektrokimyasal Olmayan Teknikler	19
1.9.2 Elektrokimyasal Teknikler.....	19
1.9.2.1 Açık devre potansiyeli.....	19
1.9.2.2 Tafel ekstrapolasyonu	20
1.9.2.3 Potansiyodinamik polarizasyon	21
1.9.2.4 Lineer polarizasyon direnci.....	23
1.9.2.5 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi teknikleri	24
1.9.2.6 Eşdeğer devre modeli	26
1.10 Korozyon İnhibitörleri.....	29
1.10.1 Korozyon İnhibitör Performansı	30
1.10.2 Asidik Ortamda Korozyon İnhibisyonu.....	31
1.10.3 Korozyon İnhibitörlerinin Sınıflandırılması	33

1.10.3.1	Anodik korozyon inhibitörleri	34
1.10.3.2	Katodik korozyon inhibitörleri.....	34
1.10.3.3	Karma korozyon inhibitörleri.....	34
1.10.4	Sulu Nötr Ortamda Korozyon İnhibisyonu.....	36
1.10.5	Kritik Bir Konsantrasyonda Korozyon Oranı	37
1.10.6	Kuantum Kimyasal Hesaplamalar	40
1.10.7	Monte Carlo Simülasyonu ve Moleküler Dinamik Simülasyonları.....	43
1.10.7.1	Monte Carlo simülasyonu	44
1.10.7.2	Moleküler dinamik simülasyonu.....	44
2.	KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	46
3.	MATERYAL VE METOD	59
3.1	DeneySEL Çalışma	59
3.1.1	Malzeme.....	59
3.1.2	Elektrokimyasal Testler için Numune Hazırlama.....	60
3.1.3	İnhibitörlerin Sentezi	60
3.1.3.1	2-Florofenil-2,5- ditiyohidrazodikarbonamidin sentezi	61
3.1.3.2	4-Florofenil-2,5- ditiyohidrazodikarbonamidin sentezi	61
3.1.3.3	2-Etil fenil-2,5-ditiyohidrazolidikarbonamid sentezi.....	62
3.1.4	İnhibitörlerin Karakterizasyonu	62
3.1.4.1	Erime noktası	64
3.1.5	Çözeltilerin Hazırlanması	66
3.1.6	Korozyon Çalışmaları	66
3.1.7	Yüzey Karakterizasyon.....	67
3.2	Kuantum Kimyasal Çalışmalar	69
3.2.1	Yoğunluk Fonksiyonel Hesaplamaları (DFT)	69
3.2.1.1	Monte Carlo simülasyonları.....	70
3.2.1.2	Moleküler dinamik simülasyonu.....	71
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	72
4.1	İnhibitörlerin Karakterizasyonu.....	72
4.2	Korozyon Çalışmaları.....	77
4.2.1	1 M HCl Çözeltisinde Yumuşak Çelik İçin Yapılan Elektrokimyasal Ölçümler	77
4.2.1.1	Açık devre potansiyeli çalışmaları.....	77
4.2.1.2	Potansiyodinamik polarizasyon ve lineer polarizasyon direnci çalışmaları	80
4.2.1.3	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi çalışmaları	88
4.2.2	%3,5 NaCl Çözeltisinde Yumuşak Bakır İçin Yapılan Elektrokimyasal Ölçümler	100
4.2.2.1	OCP	100
4.2.2.2	PDP ve LPR çalışmaları.....	101
4.2.2.3	EIS çalışmaları	108
4.3	Yüzey Karakterizasyonu	119
4.4	Adsorpsiyon İzotermi.....	127
4.5	Teorik Çalışma	131
4.5.1	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	131
4.5.1.1	Nötral inhibitörler.....	131
4.5.1.2	İnhibitörlerin protonlanması.....	133
4.6	Monte Carlo (MC) ve Moleküler Dinamik (MD) Çalışmaları.....	137
4.7	Diğer Bazı Organik İnhibitörlerle Karşılaştırma	141

4.8	Aynı Etkinliğe Sahip Diğer İnhibitörlerle Maliyet Karşılaştırması	142
4.9	Korozyon İnhibisyon Mekanizması	142
5.	SONUÇLAR	147
	KAYNAKLAR	149
	ÖZGEÇMİŞ	168



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 Demir oksit oluşum şeması.....	7
Şekil 1.2 Çukurlaşma korozyonu	10
Şekil 1.3 Galvanik korozyon şeması.....	10
Şekil 1.1.4 Çatlak korozyon	11
Şekil 1.5 Erozyon korozyonu	12
Şekil 1.6 Bir boru hattı içindeki mikrobiyal korozyon	13
Şekil 1.7 Demir için Pourbaix diyagramı.....	14
Şekil 1.8 Pourbaix diyagramı	15
Şekil 1.9 Kurban (sacrificial) anot şeması	17
Şekil 1.10 Dış akım şeması	18
Şekil 1.11 Katot ve Anot için Tafel Ekstrapolasyon diyagramı.....	20
Şekil 1.12 Şematik PDP eğrileri. (A) i_{corr} ve E_{corr} 'u tahmin etmek için Tafel ekstrapolasyon tekniğini göstermek için ek düz çizgilerle aktivasyon kontrollü anodik/katot reaksiyonları. (B) Katodik dalın profili, difüzyonla sınırlı bir işlemin sabit/sınırlayıcı akım özelliğini gösterir. (C) Pasivasyona uğrayan bir substrat için anodik dal profili tahmin edildiği gibidir	22
Şekil 1.13 Doğrusal polarizasyon direnci çizimi	24
Şekil 1.14 Nyquist eğrisi.....	25
Şekil 1.15 Bode eğrisi	26
Şekil 1.16 Eşdeğer devre modeli.....	28
Şekil 1.17 Çözeltide korozyon inhibitörü konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak fraksiyonel yüzey kaplaması ve korozyon hızı	31
Şekil 1.18 Asidik ortamda metalik bir substrat ile organik inhibitör etkileşiminin şematik diyagramı	32
Şekil 1.19 (A) anodik, (B) katodik ve (C) karma inhibitörlerin E ve i üzerindeki etkisini gösteren şematik Evans diyagramları. Kesintisiz çizgi, inhibitörsüz durumu ve kesikli çizgi inhibitörlü durumu göstermektedir	35
Şekil 1.20 Bir korozyon inhibitörünün alternatif bir ara yüzey kompleksi oluşturarak ve dolayısıyla bu işlemin hızını azaltarak anodik metal çözünmesini nasıl engelleyebileceğini gösteren diyagram	36
Şekil 1.21 Korozyon sürecinin şematik bir gösterimi, anot ve katodun uzamsal ayrılmasını ve buna eşlik eden iyonların çözelti içindeki geçünü ve katodik reaktan olarak görev yapan oksijeni gösterir.....	36
Şekil 1.22 Bir anodik pasivasyon inhibitörü için korozyon hızı ile inhibitör konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösteren bir diyagram	38
Şekil 1.23 Oksijenli sulu, nötr bir çözeltide karbon çeliği için şematik E–log i diyagramı. Mavi (yeşil) eğriler anodiktir (katodik). Konsantrasyon (1) → (2) → (3)) sırasında arttıkça korozyon Anodik korozyon hızına ne olduğunu gösterir. Korozyon inhibitörü konsantrasyonunun (1)'den (2)'ye artırılması, korozyon hızı (i_{corr}) üzerinde çok az etkiye sahiptir ancak inhibitör konsantrasyonunun (3)'e artırılması,	

metal pasif duruma girdiğinde korozyon hızında (i_{corr}) büyük bir azalmaya neden olur.....	39
Şekil 1.24 Havalandırılmış nötr çözeltide karbon çeliği için film oluşturuca katodik Cl konsantrasyonunun yükseltilmesinin etkisini gösteren şematik E–log i diyagramı. Mavi (yeşil) eğriler anodiktir (katodik). Konsantrasyon arttıkça ((1) → (2) → (3)), i_L ve dolayısıyla i_{corr} azalır.....	40
Şekil 1.25 Material Studio 2017 yazılımı (BIOVIA).....	45
Şekil 3.1 Çalışmada kullanılan deneysel ve teorik yöntemlerin özeti.....	59
Şekil 3.2 Elektrot numunesini hazırlama işlemleri.....	60
Şekil 3.3 Bileşiklerin sentez prosedürü.....	64
Şekil 3.4 Stuart erime noktası tayin cihazı (model SMP30).....	65
Şekil 3.5 Burker (ALPHA) modeli FT-IR cihazı.....	65
Şekil 3.6 NMR spektrometresi diyagramı.....	66
Şekil 3.7 Potansiyostat tipi IVIUM ve elektrokimyasal hücre.....	67
Şekil 3.8 Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	68
Şekil 3.9 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	69
Şekil 3.10 Gaussian 09 yazılım penceresi.....	70
Şekil 3.11 Materyal Studio (2017) programı.....	71
Şekil 4.1 FT-IR 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B) ve 2-Etil-PDCA (C).....	73
Şekil 4.2 1H NMR spectrumu, 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B), 2-Etil-PDCA (C).....	75
Şekil 4.3 ^{13}C NMR spektrumu, 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B), 2-Etil-PDCA (C).....	76
Şekil 4.4 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B) ve 2-Etil-PDCA (C) varlığında ve yokluğunda yumuşak çelik için OCP.....	78
Şekil 4.5 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörleri içeren ve içermeyen 298 K’de elde edilen 1 saat bekletilen, yumuşak çelik için Tafel eğrileri (PDP).....	83
Şekil 4.6 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B) ve 2-Etil-PDCA (C) korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda 1M HCl çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 5 saat bekletilen, yumuşak çelik için Tafel (PDP) grafikleri.....	85
Şekil 4.7 2-Floro-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda 1 M HCl çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 1 saat bekletilen, yumuşak çelik için elektrokimyasal empedans spektroskopisi, Nyquist eğrileri (A), Bode eğrileri (B) ve (C).....	89
Şekil 4.8 4-Floro-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda 1 M HCl çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 1 saat bekletilen, yumuşak çelik için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist eğrileri (B) ve Bode grafikleri (C).....	90
Şekil 4.9 2-Etil-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda 1 M HCl çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 1 saat bekletilen yumuşak çelik için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist eğrileri (B) ve Bode grafikleri (C).....	91
Şekil 4.10 2-Floro-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda 1 M HCl çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 5 saat bekletilen, yumuşak çelik için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist grafikleri (B) ve Bode grafikleri (C).....	93

Şekil 4.11 4-Floro-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda 1 M HCl çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 5 saat bekletilen, yumuşak çelik için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist grafikleri (B) ve Bode grafikleri (C)	94
Şekil 4.12 2-Etil -PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda 1 M HCl çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 5 saat bekletilen, yumuşak çelik için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist grafikleri (B) ve Bode grafikleri (C)	95
Şekil 4.13 1 M HCl'de inhibitörsüz ortamda (A) ve inhibitörlü ortamdaki (B) yumuşak çelik için eşdeğer devre modeli	96
Şekil 4.14 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B) ve 2-Etil-PDCA (C) varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl çözeltisinde bakır için açık devre potansiyeli	102
Şekil 4.15 Korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat bekletilen bakırın Tafel eğrileri 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B), 2-Etil-PDCA (C).....	103
Şekil 4.16 Korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl çözeltisinde 5 saat bekletilen bakırın Tafel eğrileri 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B), 2-Etil-PDCA (C).....	105
Şekil 4.17 2-Floro-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl' çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 1 saat bekletilen Cu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist eğrileri(B) ve Bode eğrileri (C)	109
Şekil 4.18 4-Floro-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 1 saat bekletilen Cu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist eğrileri(B) ve Bode eğrileri (C).....	110
Şekil 4.19 2-Etil-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 1 saat bekletilen Cu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist eğrileri (B) ve Bode eğrileri (C).....	111
Şekil 4.20 2-Floro-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl' çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 5 saat bekletilen Cu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist eğrileri (B) ve Bode eğrileri (C).....	113
Şekil 4.21 4-Floro-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl' çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 5 saat bekletilen Cu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist eğrileri (B) ve Bode eğrileri (C).....	114
Şekil 4.22 2-Etil-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl' çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 5 saat bekletilen Cu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist eğrileri (B) ve Bode eğrileri (C).....	115
Şekil 4.23 %3,5 NaCl'de inhibitörlü ortamda ve inhibitörsüz ortamdaki bakır için eşdeğer devre modeli.....	116
Şekil 4.24 1 M HCl' de inhibitörsüz ortamdaki (A) ve 1×10^{-2} M 2EPDCA inhibitörlü ortamdaki (B) yumuşak çelik için eşdeğer devre modeli	118
Şekil 4.25 Parlatılmış Yumuşak çelik (solda) ve bakır (sağda), (A), 72 saatte 1 M HCl'de bekletilen yumuşak çelik (veya %3,5 NaCl'de bakır)	

	(B), 2-Floro-PDCA (C), 4-Floro-PDCA(D), 2-Etil-PDCA (E) varlığında yumuşak çelik (sol) ve bakır (sağ) için SEM görüntüleri	120
Şekil 4.26	Parlatılmış, (A), 72 saatte 1 M HCl'de bekletilen yumuşak çelik (B), 2-Floro-PDCA varlığında (C) 4-Floro-PDCA varlığında (D) Floro-PDCA varlığında yumuşak çelik (veya bakır) için EDX spektrumları.....	122
Şekil 4.27	Parlatılmış, (A), 72 saatte %3,5 NaCl'de bekletilen yumuşak çelik (B), 2-Floro-PDCA varlığında (C) 4-Floro-PDCA varlığında (D) Floro-PDCA varlığında yumuşak çelik (veya bakır) için EDX spektrumları.....	123
Şekil 4.28	Parlatılmış, (A), 72 saatte 1 M HCl'de bekletilen yumuşak çelik (B), 2-Floro-PDCA varlığında (C) 4-Floro-PDCA varlığında (D) 2-Etil-PDCA varlığında yumuşak çelik (veya bakır) için EDX spektrumları.....	125
Şekil 4.29	Parlatılmış, (A), 72 saatte %3,5 NaCl'de bekletilen yumuşak çelik (B), 2-Floro-PDCA varlığında (C) 4-Floro-PDCA varlığında (D) 2-Etil-PDCA varlığında yumuşak çelik (veya bakır) için AFM görüntüleri	126
Şekil 4.30	Yumuşak çelik sistem (solda) ve bakır sistem (sağda) için 1 saat ve 298 daldırma süresinde 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B) ve 2-Etil-PDCA (C) inhibitörlerinin varlığında adsorpsiyon izoterm modelleri.....	129
Şekil 4.31	Yumuşak çelik sistem (solda) ve bakır sistem (sağda) için 5 saat ve 298 daldırma süresinde 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B) ve 2-Etil-PDCA (C) inhibitörlerinin varlığında adsorpsiyon izoterm modelleri.....	130
Şekil 4.32	Gaz ve su fazlarında 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA için B3LYP-6-311++G (2d, 2p) teorisi ile optimize edilmiş yapı, HOMO, LUMO ve Moleküler elektrostatik potansiyel parametreleri	136
Şekil 4.33	298 K'de su fazında B3LYP-6-311++G (2d, 2p) kullanılarak belirlenen 2FPDC ve 4FPDC ve 2-Etil-PDCA moleküllerinin protonlanmış formu	137
Şekil 4.34	Su ve vakum fazlarında Fe (110) üzerine adsorbe olan 2-Fluor-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA için denge konfigürasyonunun üstten ve yandan görünüşü	140
Şekil 4.35	Su ve vakum fazlarında Cu (111) üzerine adsorbe olan 2Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA için denge konfigürasyonunun üstten ve yandan görünüşü	141
Şekil 4.36	1 M HCl ortamında MS (sol) ve %3,5 NaCl ortamında Cu (sağ) için, 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B) ve 2-Etil-PDCA'da (C) MS üzerinde inhibitörlerin varlığı durumunda korozyon inhibitörünün şematik mekanizması.....	145

TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 3.1 Sentezlenen 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA bileşiklerinin karakterizasyon verileri.....	63
Tablo 4.1 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda 1M HCl' çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 1 ve 5 saat bekletilen, yumuşak çelik için potansiyodinamik polarizasyon ve lineer polarizasyon direnci	87
Tablo 4.2 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda 1M HCl' çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 1 saat, 5 saat bekletilen, yumuşak çelik için elektrokimyasal empedans spektroskopisi.....	99
Tablo 4.3 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 1 saat ve 5 saat bekletilen, bakır için potansiyodinamik polarizasyon ve lineer polarizasyon direnci	107
Tablo 4.4 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl çözeltisinde 298 K'de 1 saat ve 5 saat bekletilen, bakır için elektrokimyasal empedans spektroskopisi.....	117
Tablo 4.5 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B) ve 2-Etil-PDCA (C) korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda 1M HCl' çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 1 ve 5 saat bekletilen yumuşak çelik ve %3,5 NaCl çözeltisinde bekletilen Cu için Langmuir adsorpsiyon parametreleri...	128
Tablo 4.6 Gaz fazında 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA için B3LYP-6-311++G (2d, 2p) teorisi ile hesaplanan parametreleri.....	134
Tablo 4.7 Su fazında 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA için B3LYP-6-311++G (2d, 2p) teorisi ile hesaplanan parametreler.....	135
Tablo 4.8 Fe (110) ve Cu (111) yüzeylerinde adsorbe olan 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörlerinin adsorpsiyon ve bağlanma enerjileri ((kcal mol ⁻¹))	139
Tablo 4.9 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA, ve 2-Etil-PDCA 'nin inhibisyon etkinliğinin Yumuşak çelik /1 M HCl solüsyonunda incelenen diğer bazı organik inhibitörlerle karşılaştırılması	146

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

χ	: Elektronegatiflik
σ	: Yumuşaklık
C_{crit}	: Kritik bir konsantrasyonda korozyon oranı
C_{dl}	: Çift katmanlı kapasitans
CPE	: Sabit faz elemanı
E_{corr}	: Korozyon potansiyeli
E_{pp}	: Pasivasyon potansiyeli
E_{pp}	: Pasivasyon potansiyelinde
f	: Sıklık
F	: Faraday sabiti
i	: Akım yoğunluğu
i_L	: Sınırlama akımı
K	: Denge adsorpsiyon sabiti
R_{ct}	: Şarj aktarma direnci
R_P	: Polarizasyon direnci
R_S	: Çözelti direnci
W	: Warburg empedansı
Z_I	: Sanal Empedans
Z_R	: Gerçek Empedans
β_a	: Anodik Tafel eğimi
β_c	: Katodik Tafel eğimi
ΔE	: Enerji farkı
ΔE_e	: Elektrofugalite
ΔE_n	: Nükleofugalite
ΔN	: Transfer edilen elektron fraksiyonu
η	: Sertlik
θ	: Korozyon inhibitörü kaplaması
μ	: Kimyasal potansiyel
ω	: Global elektrofiliklik indeksi

Kısaltmalar

24MO5POO	: 2-(4-metoksifenil)-5-(fenoksimetil)-1,3,4-oksadiazol
2AMB	: 2-amino-6-metoksibenzotiyazol
2B54NPO	: 2-benzil-5-(4nitrofenil)-1,3,4-oksadiazol
2Etil-PDCA	: 2-etil fenil-2,5- ditiyohidrazodikarbonamid
2Floro-PDCA	: 2-Floro-fenil-2,5- ditiyohidrazodikarbonamid
4Floro-PDCA	: 4-Floro-fenil-2,5- ditiyohidrazodikarbonamid
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
AITT	: [1,2,4] triazepin-3,8,10-trikarbonitril
ATATH	: 4-amino-4H-1,2,4-triazol-3-tiol

BAMTB	: Bis-(4-amino-5-merkapt-1, 2, 4-triazol-3-il)-bütan
BBTS	: 1, 4-bis (2-nitrobenziliden) tiyosemikarbazidi
BMQ	: 5-((benziloksi)metil) kinolin-8-ol
BTA	: 1H-benzotriazolün
CP	: Katodik koruma
CPE	: Sabit faz elemanı
DC	: Dış akım
DDP	: E)-5-(4-(dimetilamino)fenil)-3-(4-(dimetilamino)stiril)-2,3-dihidro-1H- pirazol-1-karbotioamid
DEMQ	: 5-((2-(diethylamino)etoksi) metil)kinolin-8-ol
DFT	: Yoğunluk fonksiyonu teorisi
DHC	: (E)- 2-(2,4-dihidroksibenziliden) hidrazinkarbotiyoamid
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
EHTC	: Etil 2-amino-8,10-disiyano-9-(2-hidroksi-3-metoksifenil)-4-(4- metoksifenil) -7-okso-1,7-dihidropirido [1,2 -b] [1,2,4] triazepin-3- karboksilat
EIS	: Empedans spektrumları
EMOqA	: 2-(3-metil-2-okso-1,2-dihidrokinixalin-1-il) asetat
EOPT	: 4-etil-1-(4-okso-4-fenilbütanoil) tiyosemikarbazit
FT-IR	: Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi
HCB	: 2-metilbenzaldehit den 2-(1-metil-4- ((E)-(2-metilbenziliden) amino)-2-fenil-1H-pirazol-3(2H)-iliden)-hidrazinkarbotiyoamidi
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi
IMHC	: 2E)-2- [(1H-İmidazol 2il) metiliden] Hidrazin1-karbotioamid
LPR	: Doğrusal polarizasyon direnci
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital enerjisi
MBHCA	: 2-(2-metoksibenziliden) hidrazin-1-karbotiyoamidin
MCA	: Metoksi sinnamaldehit
MCS	: Monte Carlo simülasyonu
MDS	: Moleküler Dinamik simülasyonu
MeCA	: Metil sinnamaldehit
MHC	: (E)-2-(2-hidroksibenziliden) hidrazinkarbotiyoamid
MS	: Yumuşak çelik
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
NVT	: Sabit sayı, hacim ve sıcaklık
OCP	: Açık devre potansiyeli
PBPM2	: (1E,10E)-N,N'-(1,4-fenilen) bis(1-(piridin-2-il) metanimin)
PBPM3	: (1E,10E)-N,N'-(1,4-fenilen) bis(1-(piridin-3-il) metan-imin)
PDA	: N-fenilhidrazin-1,2-dikarbotiyoamidin
PDP	: Potansiyodinamik polarizasyon
PITSc	: (Z)-N-metil-2(2-okso-1-pentilindolin-3-iliden)-N-fenilhidrazinkarbotioamid
p-TSH	: P-toluensülfonilhidrazid
SD	: Sülfadiazin
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
STI	: Sülfathiazol
THC	: (E)-2- (2,3,4-trihidroksibenziliden) hidrazinkarbotioamid
TSC	: Tiyosemikarbazid

1. GİRİŞ

Metallerin ve alaşımların korozyonu, birçok endüstri için önemli bir problemdir (Badr, 2009; Dagdag vd., 2019; Douche vd., 2020; Ferkous vd., 2020; Gonzalez vd., 1995; Revie vd., 2008; Schweitzer, 2003; Zafari vd., 2020). Metallerin korozyondan korunması, çevrenin korunmasının yanısıra ekonomik bir avantaja da sahiptir. Çelik ve diğer demirli alaşımlar, birçok kimya endüstrisinde yapı malzemeleri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ancak, bu malzemeler hızlı bir şekilde korozyona uğrayabilirler (Badr, 2009; Philip ve Schweitzer, 2003; Revie ve Uhlig, 2008; Zafari vd., 2020). Endüstriyel proseslerde pas gidermek için asit çözeltileri yaygın olarak kullanılır. Çelik ve çeşitli alaşımların yüzey temizliğinde hidroklorik asit yaygın olarak kullanılmaktadır. Yumuşak çelik ve bakır, kolayca erişilebilir ve ekonomik olarak uygulanabilir olmaları nedeniyle, tüm yapı malzemelerinin arasında korozyondan en çok etkilenenlerden olmalarına rağmen, endüstri ve teknolojiye geniş bir kullanım alanına sahip ve en sık kullanılan malzemelerin başında gelen malzemelerdir (Prabhu vd., 2021). MS ve bakır alaşımları boru hatlarında ve eşanjör borularında sıklıkla kullanılmaktadır (Rahmani vd., 2016). Üstün mekanik özelliklerinden dolayı MS ve bakır, soğutma sistemi ekipmanların da en çok kullanılan malzemelerdir. Ayrıca bakır yüksek ısı iletkenliğine sahiptir (Tasić vd., 2018; Zor vd., 2011). Belirli endüstriyel uygulamalardaki yüksek etkinlikleri nedeniyle asidik çözeltilerin kullanılması önem arz etmektedir. Hidroklorik asit çözeltisi en sık soyma veya temizleme maddesi olarak, ayrıca petrol kuyularının kimyasal temizlenmesinde ve lokalize tortuların uzaklaştırılmasında da sıklıkla kullanılmaktadır. Hidroklorik asidin aşındırıcı doğası gereği, metalurjik malzemelere verilen hasarı sınırlamak için korozyon inhibitörlerinin kullanılmasını gerektirir (Chafiq vd., 2020). Günümüzde, katodik ve anodik koruma, alaşımlama ve kaplama gibi diğer pratik yolların yanı sıra, inhibitörlerin kullanımının metalleri asit veya alkali korozyondan korumak için en etkili yaklaşımlar olduğu kanıtlanmıştır (Belghiti vd., 2016; Daoud vd., 2015; Rbaa vd., 2020; RameshKumar vd., 2015; Zhang vd., 2006). Bu ortamlarda metal çözünmesi genellikle inhibitörler ile kontrol edilir. Bunu birincil öncelik haline getiren araştırmalar, hala yumuşak çeliği veya bakırı korozyondan korumak için en ideal çözümü ortaya koymaktadır. Organik inhibitörlerinin metal yüzeylerde absorblanması ile ince bir koruyucu tabaka

oluşturduğundan yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla, yüksek düzeyde heteroatomlar (P, S, N ve O) içeren aromatik halkalar en etkili organik bileşiklerdir (Ajayi, 2015; Attou vd., 2020; Belghiti vd., 2016; Olasunkanmi vd., 2020; Shinato vd., 2020; Şahin vd., 2020; Tabti vd., 2020; Xu vd., 2020; Zhang vd., 2020). Ek olarak -N=N-, -C=N-, -C=O, -S=O, >NH gibi fonksiyonel grupların tipik olarak korozyon önleme özellikleri sergiledikleri görülmüştür (Murmu vd., 2020; Olasunkanmi vd., 2020; Tuama vd., 2020). N- ve S-içeren heterosiklik bileşikler, çelik için asidik durumda en aktif korozyon önleyiciler arasında bulunmaktadır. Geri kalan organik bileşikler, toksik ve çevreye zararlı oldukları için kullanılmamaktadır. Ucuz ve çevresel olarak toksik olmayan kolay elde edilebilen bir korozyon önleyici bulmak için küresel çalışmalar yapılmaktadır (Bashir vd., 2020; Chaouiki vd., 2020; Fernandes vd., 2020; Tan vd., 2021; Tourabi vd., 2013). Aslında, tiyoüre (TU), tiyoasetamid (TA), tiyosemikarbazid (TSC) ve ditiyohidrazodikarbonamid gibi çeşitli N-heterosiklik bileşikler potansiyel inhibitörler olarak tanımlanmıştır. Ditiyohidrazodikarbonamidler, farklı fonksiyonel özelliklere sahiptir. Bu ligandların sulu klorür çözeltisindeki korozyon önleyici özellikleri, yumuşak çelik veya bakır için bilinmektedir (AlFalah vd., 2020; Rastogi vd., 2005; Wazzan, 2015).

Son yıllarda araştırmacılar, dünya çapındaki çevre sorunlarına yanıt olarak daha çok düşük toksisiteli, düşük kirletici ve çevre dostu çevresel korozyon inhibitörleri bulmaya odaklanmışlardır. Ditiyohidrazodikarbonamid ve türevleri birçok faydası nedeniyle birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Örneğin, ditiyohidrazodikarbonamid ve türevleri, aşırı sıcaklık ve basınç koşullarında yüksek basınçlı yağlayıcı katkı maddeleri olarak kullanılmıştır (Rastogi vd., 2002). Ayrıca antifungal, antibakteriyel, antitümör ve antitüberküler ajanlara sahip oldukları da belirtilmiştir (Prasad vd., 1992).

Ditiyohidrazodikarbonamidin, N ve S içeren çeşitli bileşikler arasında çeşitli metaller için olası bir inhibitör olduğu belirtilmiştir (Singh vd., 2003). Belirli aromatik bileşiklerin türevleri yoluyla, inhibitör etkinliğinin önemli ölçüde artırılacağı ifade edilmiştir. Ditiyohidrazodikarbonamid ve türevlerinin davranışı, sulu klorür ortamlarında yumuşak çelik veya bakır için korozyon inhibitörleri olarak bu tür bileşiklerin kullanımına ilişkin yeni araştırmalara yol açmıştır (Gupta vd., 1999). Bu

çalışmada fenil halkalarının yanı sıra azot ve kükürt atomları gibi heteroatomlar içeren bileşikler sentezlenmiştir.

1.1 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, nispeten düşük maliyetli yeni bileşikler sentezlemek ve yumuşak çelik ve bakır gibi farklı metal alaşımlarının ve metallerin asidik ve alkali çözeltiler gibi farklı ortamlarda korozyon inhibisyon etkinliğini ortaya çıkarmaktır. Ayrıca bu çalışmanın amacı, etkili inhibitör kimyasallarının hangi koşullarda etkili olduğunun belirlenmesidir. %3,5 NaCl çözeltisinde bakırın korozyon inhibisyon etkinliği ile 1 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyon inhibisyon etkinliği karşılaştırılmıştır. Elde edilen deneysel bulgular ile teorik sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin kimyasal yapısını belirlemek için Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), ¹H ve ¹³C NMR spektroskopik yöntemleri kullanılmıştır. Bu tezde amaca ulaşmak için, yumuşak çelik ve bakır için sırasıyla 1 M HCl ve %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon inhibitörleri olarak sentezlediğimiz bileşikler hakkında daha fazla fikir edinmek için açık devre potansiyeli (OCP), empedans spektrumları (EIS), doğrusal polarizasyon direnci (LPR) ve potansiyodinamik polarizasyon (PDP) gibi bir dizi elektrokimyasal ve analitik teknik kullanılmıştır. Korozyon inhibitörünün varlığında ve yokluğunda yumuşak çelik veya bakırın yüzey topoğrafyası, taramalı elektron mikroskop (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelenmiştir. Kuantum kimyasal çalışmaları, bulguları elektrokimyasal sonuçlarla ilişkilendirmek için B3LYP/6-311++G(2d,2p) yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) kullanarak su fazlarında nötr ve protonlanmış formlarda gerçekleştirilmiştir. Ek olarak test edilen korozyon inhibitörlerinin adsorpsiyon davranışı Monte Carlo (MC) ve moleküler dinamik (MD) simülasyonları ile incelenmiştir.

1.2 Korozyon ve Korozyon İnhibitörleri

Korozyon her zaman metalik malzemelerin kimyasal etkiler nedeniyle bozunmasını ifade eder, ancak bu her zaman metaller için geçerli değildir. Pek çok uzman, “metalik korozyon” ifadesinin, bir metal veya alaşım (katı veya sıvı) ile çevresi arasındaki

kasıtlı ve yararlı veya kasıtsız ve zararlı herhangi bir etkileşimi ifade ettiğine inanmaktadır. Korozyon, bir metalin veya alaşımın “istenmeyen bozunması” olarak nitelendirilmiştir ve “metalın çevresiyle, metalin korunması gereken niteliklerini olumsuz yönde etkileyen bir etkileşimi” olarak tanımlanmıştır. Bununla birlikte, terimin bir metalin olumsuz kimyasal reaksiyonlarıyla sınırlandırılması, aşağıdaki örneklerin de gösterdiği gibi, anormalliklere yol açmaktadır (Lindsay vd., 2010).

Çelik, endüstriyel bir ortama maruz kaldığında, yaklaşık bir $Fe_2O_3.H_2O$ bileşimine sahip pas oluşturmak üzere reaksiyona girer ve yapışmasının iyi olmaması nedeniyle metali ortamdan izole eden koruyucu bir bariyer oluşturamaz ve reaksiyon, metal tamamen tükenene kadar yaklaşık olarak doğrusal bir hızda ilerler. Öte yandan bakır, brokonite benzer şekilde yapışan yeşil bir patina ($CuSO_4.3Cu(OH)_2$) oluşturur ve bu da metali çevreleyen ortamdan korur. 200 yıl önce kurulan bakır çatılar hala iyi performans gösterir ve brokonit oluşumunun bir çatı kaplama malzemesi olarak bakırın işlevine zarar vermediği açıktır. Aslında bu özel uygulamada, çatının görünümünü iyileştirdiği düşünülmektedir. Bakır su borularında ise benzer bir patina oluşması estetik açıdan sakıncalı olmaktadır.

Bir titanyum kabın sıcak %40 H_2SO_4 çözeltisi içinde Ti^{4+} su katyonlarının oluşumuyla hızla çözünmesi, korozyonun her iki tanımına da uygundur; bununla birlikte, metalin potansiyeli yükseltilirse (anodik koruma), metali asitten izole eden ve böylece korozyon oranını büyük ölçüde azaltan ince ve yapışkan bir TiO_2 koruyucu filmi oluşur. Titanyum üzerinde bu son derece ince oksit filmin oluşumu ve ayrıca bakır üzerinde nispeten kalın brokonit filmin oluşumu, reaksiyonun hızı ve kapsamı olarak korozyonun dönüşüm tanımına uyar ancak bozulma tanımına uymaz. Bu örnekler, dahil olan metaller için önemli ölçüde zararlı değildir. Magnezyum, çinko veya alüminyum gibi metaller çelik binaların katodik korunması için kullanıldığında kasıtlı olarak feda edilir. Ancak bu metallerin bu şekilde muhafaza edilmesi gerekmediğinden, bu özel uygulamadaki tüketimleri korozyon olarak kabul edilemez. Ek olarak korozyon reaksiyonları, dekapaj, dağlama, kimyasal ve elektrokimyasal parlatma ve işleme gibi teknolojik işlemlerde avantajlı bir şekilde kullanılır. Daha önce açıklanan örnekler, bir metal ile çevresi arasındaki her tepkinin reaksiyonun büyüklüğünden veya erken ve sonraki fazların hızlarından bağımsız olarak bir

korozyon işlemi olarak kabul edilmesi gerektiği sonucuna varmıştır. Bu nedenle reaksiyon ürününün, reaksiyonun hızını tolere edilebilir bir seviyede sınırlayan çok ince bir koruyucu kaplama oluşturduğu pasifliği bir korozyon reaksiyonunun sınırı olarak görmek mantıksız değildir. Bu nedenle hem aktif titanyumun %40 H₂SO₄ çözeltisi içinde hızlı çözünmesi hem de pasif titanyumun aynı asit içinde kademeli olarak çözünmesi, tankın beklenen ömrü boyunca metale zarar vermemesine rağmen korozyon prosesleri olarak ele alınmalıdır (Lindsay vd., 2010).

Bu nedenle metale yapılan saldırının kesin şekli (genel, taneler arası, vb.), reaksiyon ürünlerinin doğası (koruyucu veya koruyucu olmayan), reaksiyonun hızı ve kapsamı ve korozyon reaksiyonunun yeri, metal için zararlı olup olmadığı belirlenirken göz önünde bulundurulmalıdır. Ayrıca korozyon sürecinin çevre üzerindeki etkisi de dikkate alınmalıdır. Sonuç olarak korozyon reaksiyonları her zaman zararlı değildir ve alüminyum, titanyum ve diğer metaller gibi yüksek oranda reaktif metalleri zorlu ortamlarda kullanma becerisi, hız kontrollü bir korozyon ürününün gelişmesine yol açan sınırlı bir ilk korozyon tepkisine bağlıdır. ‘Korozyonu önleme’ ve ‘korozyonla mücadele’ yanlış terimlerdir. Metallerin çoğunda korozyon önlenemez, dolayısıyla ‘korunma’ yerine ‘korozyon yönetimi’ amaçlanır. Bu durumda ‘kontrol’ terimi, korozyonun ne şeklinin ne miktarının ne de hızının belirli bir amaç ve belirli uygulamalar için bir yapı malzemesi olarak kullanılan metale zarar vermemesi ve korozyon tepkimesinin çevre kirliliğine neden olmaması gerektiği anlamına gelir. Metalin özel amacı ve beklenen ömrü ile bağlantılı olarak, korozyon kontrolünde malzemelerin bulunabilirliği, üretim, koruma teknikleri ve ekonomisi dikkate alınmalıdır. Bazı durumlarda korozyon yönetimi, herhangi bir koruyucu sistem olmadan büyük miktarlarda yumuşak çelik kullanılarak sağlanabilirken, bazı durumlarda ise mevcut çevre koşulları platin kullanımını gerektirebilir (Fontana, 1986).

Korozyon metallerin, camların, iyonik katıların, polimerik katıların ve kompozitlerin sıvı metaller, gazlar, susuz elektrolitler ve diğer sulu olmayan çözeltileri içeren ortamlarla etkileşimini içerir. Korozyonu atomların veya moleküllerin birer birer uzaklaşması olarak tanımlayan Vermilyea, bir metalin buharlaşmasının diğer korozyon süreçleriyle atomik olarak aynı olması nedeniyle tanıma dahil edilmesi

gerektiğine inanmaktadır. Evans'a göre korozyon, kimyasal termodinamiğin veya kinetiğin bir parçası, metaller ve metal olmayanlar arasındaki elektron yakınlıklarının, kısa devreli elektrokimyasal hücrelerin veya bir metalin kristal yapısının tahribatının bir sonucu olarak düşünülebilir (Lindsay vd., 2010).

Bu faktörlere göre, kullanılan yöntemle ilgili olarak iki korozyon tanımı gerekli olabilir:

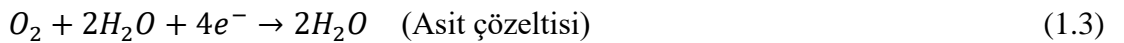
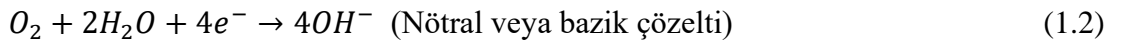
- Korozyon Bilimi bağlamında korozyon, bir katının çevresi ile reaksiyonudur.
- Korozyon Mühendisliği bağlamında korozyon, bir mühendislik yapı malzemesinin çevresiyle tepkimesi olup, malzemenin özelliklerinin bozulmasına neden olur.

1.3 Elektrokimyasal Sulu Korozyon

Anodik ve katodik süreçlerin yanı sıra yük akışı (elektronlar/iyonlar) sonucu elektrokimyasal sulu korozyonda meydana gelir. Anodik reaksiyon (yükseltgenme işlemi) elektronları serbest bırakırken, katodik reaksiyon elektronları soğurur (indirgeme işlemi). Nötr metal atomları ise anotta oksitlenir.



Açıkçası, alt tabakanın bozulmasına (kaybına) neden olan bu süreçtir. Ortama göre değişen katodik reaksiyon için birçok seçenek vardır. O₂ indirgemesi genellikle nötre yakın koşullarda çözülmüş O₂ ile baskın katodik reaksiyondur.



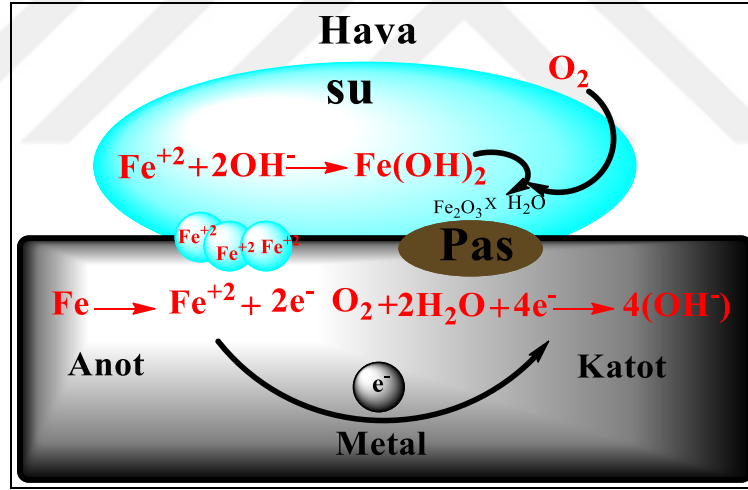
Doğrudan suyun indirgenmesi, çözülmüş oksijenin yokluğunda (veya neredeyse yokluğunda) baskın olan katodik süreç olabilir.



pH düşük olduğunda ve çözeltide çok sayıda H^+ iyonu (daha doğrusu H_3O^+) bulunduğunda temel katodik reaksiyon aşağıdaki şekildedir:



Yukarıda listelenen reaksiyonların her biri (1.1'den 1.5'e kadar) kısmi veya yarı hücreli bir elektrokimyasal reaksiyondur ve toplam korozyon reaksiyonu, elektrotlar arasında yük transferi ve elektron değişimini içerir. Anodun yükseltgenmesi ve katodun indirgenmesi aynı anda gerçekleşmesi gereken iki olgudur. H^+ ve M^+ gibi iyonları taşımak için iletken bir ortama ihtiyaç vardır. Şekil 1.1'de, sudaki demir korozyonunun tüm korozyon süreci şematik olarak gösterilmiştir (Fontana, 1986; Gil, 2013).



Şekil 1.1 Demir oksit oluşum şeması

Korozyon ürünleri çözülmüş türler veya katı korozyon ürünleri olabilir. Korozyon ürünleri, çevredeki ortama tepki olarak oluşur ve korozyonu teşvik edebilir veya engelleyebilir. Demir/karbon çeliğin çok asidik ortamlarda genellikle film/tortu içermediği düşünülür, bu da çıplak metal yüzeyde korozyon işlemlerinin meydana geldiği anlamına gelir. Korozyon pulları ve kaplamalar daha yüksek pH seviyelerinde daha sık görülür. Nötre yakın sulu havalandırılmalı ortamlarda, Götüt ($\alpha-FeO(OH)$), lepidokrosit ($\gamma-FeO(OH)$), demir(II)hidroksit ($Fe(OH)_2$) ve demir(III)hidroksit

(Fe(OH)₃) korozyon sırasında demir/karbon-çelik korozyon ölçeklerinde sıklıkla keşfedilen bileşiklerin örnekleridir.

1.4 Korozyon Mekanizması

Elektron, korozyon süreci boyunca temel reaksiyon olan elektrokimyasal reaksiyon sırasında elektrik akımlarını iletebilen bir çözelti aracılığıyla metal yüzey üzerindeki belirli konumlardan diğer alanlara hareket edebilir. Esasen anodik ve katodik reaksiyonlar, nötr bir reaksiyon oluşturmak için birbirini dengelemelidir. Aynı periyotta anodik ve katodik reaksiyonlar eş zamanlı olarak gerçekleşir. Örneğin, bir HCl çözeltisinde, pozitif yüklü hidrojen iyonları, hidrojen gazı oluşturmak için elektronları alarak yüklerini kaybederler. Bu, anottan katoda giden elektronların nötrleşmesine neden olabilir. Nötr bir elektrolit olan deniz suyunda eşit sayıda pozitif (Na⁺) ve negatif (Cl⁻) iyonları vardır. Katodun yüzeyi, bir hidrojen iyonu kaplamasıyla daha fazla korozyondan korunur. Katodik polarizasyon bu fenomene verilen addır. Katod yüzeyindeki hidrojen iyonlarının hidrojen ve oksijene indirgenmesini içeren işlemlerden sonra, tuzlu su ortamları ortam oksijenine maruz kalarak su oluşmasına neden olur (Cherrak vd., 2022; Fekri vd., 2022; Melchers vd., 2010).

Metal yüzeyindeki hidrojen iyonu oksijen tarafından yok edilerek metalin daha fazla aşınmasına neden olabilir sonuç olarak, oksijenin varlığı metal korozyonu üzerinde önemli bir etki oluşturur.

Bazı toprakta yaşayan ve hidrojen çıkaran bakteriler gibi ek faktörler de depolarize edici maddeler olarak işlev görebilir ve korozyon sürecini artırabilir. Sonunda, anot ve katot ürünlerinin ardışık reaksiyonları, pas gibi görünür korozyon ürünleri oluşturur (Fontana, 1986). Bu çalışmada, bileşiklerimizin yumuşak çeliğin 1 M HCl'de ve bakırın %3,5 NaCl'de koruması araştırılmıştır.

1.5 Korozyon Tipleri

Korozyonun oluşabilmesi için anodik ve katodik bölgelerin olması gerekir. Safsızlıkların varlığı veya metal bileşimindeki değişiklikler, lokalize gerilimler ve yüzey süreksizlikleri dahil olmak üzere birçok faktör buna katkıda bulunabilir. Bu tür

ortamların oluşumu, sıcaklık, oksijen ve tuz içeriği gibi çevresel koşullardaki değişikliklerle de hızlanır. Anodik ve katodik alanlar metal yüzeyinde hareket ettiğinde korozyon tekdüze kabul edilir. Bu, metal üzerindeki yerel farklılıklar çok büyük olmadığında meydana gelir ve ekipman arızası yerine kirlenmeye neden olur.

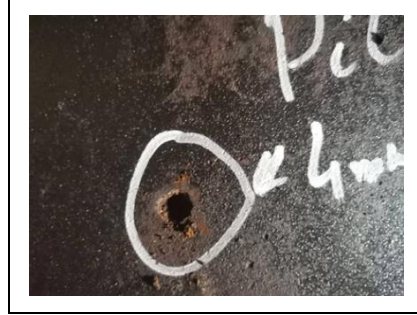
1.5.1 Üniform veya Genel Korozyon

Düzgün korozyon, bir metalin tüm yüzeyi boyunca aşağı yukarı eşit olarak dağılmış bir tür korozyon bozulmasıdır. Uzun bir süre boyunca nemli havaya veya elektrolite maruz kaldığında, tüm yüzeyde malzeme kaybı olarak da bilinir. Ancak tahmin edilmesi kolay olduğu için en zararlı korozyon türü olarak kabul edilmez. Dünyada en sık görülen bu korozyon türü, demirin paslanmasını veya gümüşün renginin solmasını içerir. Daha önce belirtildiği gibi, oksidasyon ve indirgeme süreçleri yüzey boyunca rastgele gerçekleşir. Sonuç olarak “tekdüze korozyon” terimi, anodik ve katodik bölgelerin neredeyse ayrılmaz bir şekilde bağlantılı olduğunu gösterir. Doğru malzeme seçimi ve korozyon kontrol teknolojilerinin uygulanması sayesinde, tekdüze korozyonu kabul edilebilir seviyelere ayarlamak da çok kolaydır. Homojen korozyonun aksine bölgesel korozyon daha önemli bir endüstriyel sorundur. Elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşirken, anodik bölge hareketsiz kalır. Çukurlaşma, sızıntı, galvanik korozyon, çatlak korozyonu, gerilimli korozyon çatlama ve mikrobiyolojik olarak indüklenen korozyonun tümü lokalize korozyona örnektir. Erozyonun neden olduğu korozyon da araştırılır, ancak uzmanlar hangi korozyon grubuna ait olduğu konusunda fikir birliği içinde değildir (Alajaili, 2016).

1.5.2 Çukurlaşma Korozyonu

Çukurlaşma, en zararlı korozyon türlerinden biridir. Yüzey koşullarındaki büyük dalgalanmalar, anodik ve katodik bölgeleri sabit tutan bu tür korozyonu destekler. Klorür iyonlarının birikmesi, yavaş veya durgun çevre koşullarında daha fazla bozunmaya neden olur. Çözeltiyi çevreleyen ve ortamdan izole eden çeşitli boyutlarda çukurlar oluşur. Çukurlar aşırı miktarda pozitif yüklü katyon geliştirmeye başladığında, korozyon hızı yükselir sonuç olarak, katyonları çeken klorür anyonlarının varlığı substratı daha da bozar. Korozyon hızı, H⁺ iyonları oluşturarak

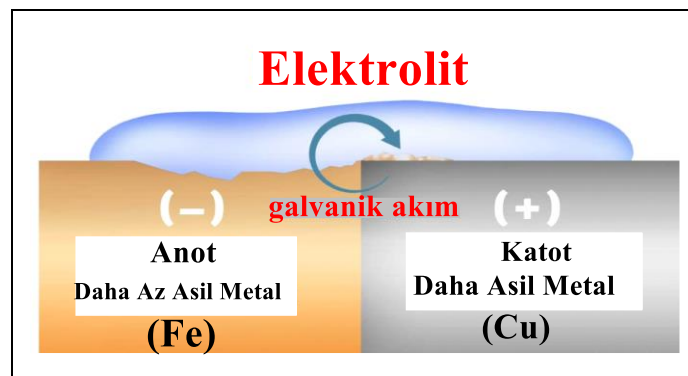
pH'ı düşüren hidroliz işlemiyle hızlandırılır. Laboratuvar testleri gibi kontrollü koşullarda bile çukur korozyonunu tahmin etmek zordur. Şekil 1.2'de çukurlaşma korozyonunun bir örneği verilmiştir (Alajaili, 2016).



Şekil 1.2 Çukurlaşma korozyonu

1.5.3 Galvanik Korozyon

Galvanik korozyon, iki farklı metalin bir elektrolit ile temas ettiğinde meydana gelen tipik bir korozyon türüdür. Şekil 1.3'te görüldüğü gibi, elektrik devresi kurmak ve elektriği iletmek için her iki metalin de çözelti ile temas halinde olması gerekir. İki metal arasındaki elektrik potansiyel farkı, bu korozyon biçiminin birincil nedenidir. Örneğin, hem bakır hem de çelik alaşımlarını kullanan soğutma sistemlerinde galvanik korozyon hakimdir. Demir (çelik) bakırdan daha büyük negatif standart potansiyele sahip olduğundan paslanır. Özünde sistem bir batarya olarak çalışır (Alajaili, 2016).



Şekil 1.3 Galvanik korozyon şeması

1.5.4 Çatlak Korozyonu

Bir metal, ahşap veya plastik gibi metalik olmayan maddelerle temas ettiğinde de korozyon meydana gelebilir. Terimin belirttiği gibi, metalik substrat ile diğer madde

arasında bir çatlak oluşur. Bununla birlikte, elektrolitteki iyon hareketliliği minimum olduğundan dolayı difüzyon elektrokimyasal süreci kontrol eder. Bu, çatlağın içinde, dışından önemli ölçüde farklı bir oksijen konsantrasyonu gradyanı oluşur. Çatlağın dışında bol miktarda oksijen bulunurken, içerideki elektrokimyasal süreç mevcut tüm oksijeni emer sonuç olarak, anot yarığın metal tarafı beyazdır. Katot, yarığın dışındaki oksijen açısından zengin çözelti ile temas eden elektrodun metal tarafıdır (Britton vd., 2013) (bkz. Şekil 1.4).



Şekil 1.1.4 Çatlak korozyonu (Britton vd., 2013)

1.5.5 Erozyon Korozyonu

Aşındırıcı bir çözelti ile metal arasındaki türbülanslı akışın neden olduğu korozyon, türbülanslı korozyon olarak bilinir. Aşındırıcı korozyon, hızla akan bir sıvının veya hareket eden alt tabakanın kendisinin neden olduğu metal yüzeyindeki kayma gerilmesinden kaynaklanır. Aşınmış metallerde parlak yüzeyler yaygındır, bu da bazı malzemelerin aktif olarak yüzeyden kaldırıldığını gösterir. Şekil 1.5, erozyon korozyonu etkisinin bir örneğini göstermektedir. Erozyon korozyonu, belirli bir yön modeline sahip düz oluklar ve küresel delikler ile tanımlanabilir. Kabarcıklar ve asılı parçacıklar içeren daha aşındırıcı bir çözelti, bu tür korozyonu şiddetlendirir (Alajaili, 2016).



Şekil 1.5 Erozyon korozyonu (Alajaili, 2016)

1.5.6 Gerilim Korozyonu

Gerilim korozyonu, çekme gerilimi ve korozif ortam birlikte uygulandığında metalin akma dayanımının çok altındaki gerilim seviyelerinde kırılma tip arızayı teşvik eden bir olgudur. Başarısızlık süresi ne kadar kısa olursa, gerilim o kadar büyük olur. Kritik bir ortamda yeterli zaman verildiğinde, düşük gerilim seviyelerinde çatlama süresi uzayabilirse de, altında çatlama riskinin ortadan kaldırıldığı gerçekçi bir minimum gerilim yoktur. Tip 316 SST gibi östenitik çelikler için en zararlı iki iyon hidroksit ve klorürdür (Alajaili, 2016).

1.5.7 Tanecikler Arası Korozyon

Bu tür bir korozyon, taneleri (bir mikro yapıdaki tek tek kristaller) etkilemeden bir metalin tane sınırlarını (komşu taneler arasındaki kristal uyumsuzluğunun yüzeyi) hedefler. Tane sınırları ile tane yüzeyi arasındaki potansiyel fark saldırı mekanizmasına neden olur. Kaynaklı bölgeler, tanecikler arası korozyonun tipik bir örneğidir. Çünkü kaynak, kirleticilerin tane sınırlarında ayrılmasına veya intermetalik çökmesine neden olur. Saldırı, kaybedilen metal miktarından çok daha fazla güç ve süneklik düşüşü sağlar (Alajaili, 2016).

1.5.8 Mikrobiyolojik Olarak Etkilenen Korozyon

Mikrobiyal aktivitenin neden olduğu bir malzemenin bozunması, Mikrobiyolojik Etkilenen Korozyon olarak bilinir ve bazen bakteriyel korozyon veya biyo-korozyon olarak da bilinir. Mikroorganizmalar metal yüzeylere adsorbe olabilir ve korozif kimyasallar oluşturabilen koloniler oluşturabilir. Pek çok durumda bakteriler,

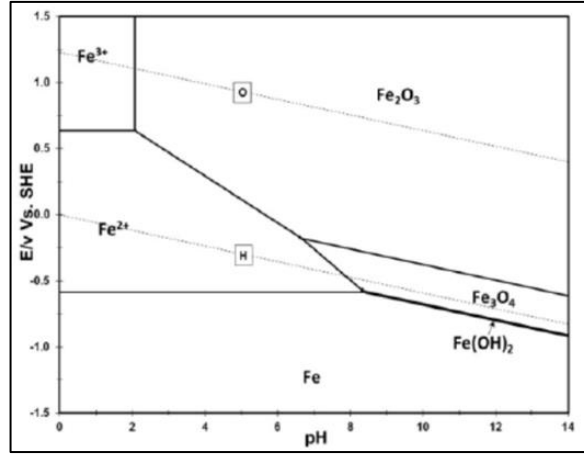
hücrelerinden polimerik malzemeler üreterek, substratın yüzeyinde bir biyofilm oluşturur. Katot ve anot oluşumuna biyofilm yardımcı olur ve bu da elektrokimyasal korozyona neden olur. Biyofilmlerin oluşumu, fiziksel adsorpsiyon, korozif yan ürünlerin bakteriyel sentezi ve korozyon hücresi depolarizasyonu olmak üzere üç şekilde korozyona yol açar. Ek olarak fiziksel biriktirme ayrıca metalin yüzeyi ile biyofilmin dışında istenmeyen bileşik gradyanı oluşturabilir. Örnek olarak, bir boru hattındaki bakteri birikintileri verilebilir. Çünkü biyofilm içindeki oksijen seviyeleri, korozyonu hızlandıran zengin oksijenli sıvıya kıyasla düşüktür. Şekil 1.6, bir boru hattının içinde biriken mikrobiyal korozyonu göstermektedir (Alajaili, 2016).



Şekil 1.6 Bir boru hattı içindeki mikrobiyal korozyon (Alajaili, 2016)

1.6 Karbon Çeliğinin Korozyonu

Yumuşak (karbon) çelik, kolayca bulunabilmesi ve ucuz olması nedeniyle endüstriyel işlemlerde sıklıkla kullanılır. Su boruları, soğutma suyu sistemleri, petrol boru hatları, gaz dağıtım şebekeleri, klima sistemleri, kazanlar vb. endüstriyel kullanımlara örnektir. Bu imalat sektörlerinde inşaat malzemesi olarak çelik sıklıkla kullanılmaktadır. Yumuşak çelik, ucuz maliyeti nedeniyle özellikle tercih edilir. Daha önce açıklandığı gibi, yumuşak çeliğin zayıf direnci onu çeşitli korozyon türlerine eğilimli hale getirir. Sonuç olarak aşırı korozif ortamlarda korozyona karşı korunmalıdır (Abd El-Raouf vd., 2018; Al Hasan vd., 2019; Ye vd., 2020; Zhu vd., 2020).

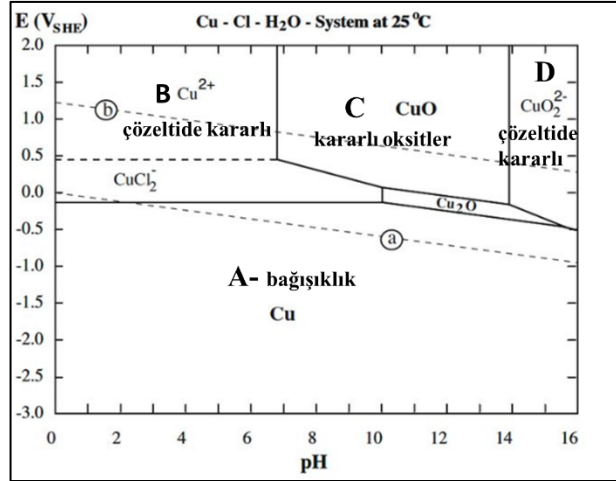


Şekil 1.7 Demir için Pourbaix diyagramı (Lindsay vd., 2010)

Demir, çeliğin ana bileşeni olduğundan, Fe için Pourbaix diyagramı (Şekil 1.7’de gösterildiği gibi), malzemenin 25°C’deki davranışını tahmin etmek için kullanılır. Farklı korozyon türleri bağımsızlık, pasivasyon ve aktif korozyon olmak üzere üç temel bölgeye ayrılabilir. Korozyonun meydana gelmediği bağımsızlık durumu, potansiyelin pH’tan bağımsız olduğu bölgeye karşılık gelir. Fe_2O_3 alanı pasivasyona örnektir. Çünkü termodinamik koruyucu bir oksit tabakasının oluşumunu destekler. Korozyon, katı demir, Pourbaix diyagramının Fe^{2+} bölgesinde Fe^{2+} ve/veya Fe^{3+} ’e oksitlendiğinde meydana gelir (Lindsay vd., 2010).

1.7 Bakırın Korozyonu

Bakır, yararlı fiziksel ve mekanik niteliklerinin yanı sıra çeşitli koşullarda korozyona karşı direnci nedeniyle endüstriyel ekipman ve tesislerde sıklıkla kullanılmaktadır. Soğutma suyu sistemleri, sıhhi tesisat, mikroelektronik vb. gibi çok sayıda uygulamada bunlardan geniş ölçüde yararlanır. Bakır ekipmanın korozyon direnci, öncelikle sulu çözeltide bakır yüzeyinde bakır oksit tabakasının oluşmasıyla belirlenir. Öte yandan pasif film, özellikle oksijen ve diğer yüksek derecede aşındırıcı iyonların varlığında, aşırı çevre koşullarına veya uzun süreli kullanıma dayanamaz. Azot veya kükürt bileşenleri içeren organik inhibitörler, uzun süredir bakırı korozyondan korumanın en uygun maliyetli ve pratik yollarından biri olmuştur (Amin vd., 2010; Wu vd., 2015).



Şekil 1.8 Pourbaix diyagramı (Celante vd., 2010)

Şekil 1.8’de A bölgesindeki potansiyel, bakırın indirgenmesinin yeterince düşük olduğunu, korozyonun meydana gelmediğini ve metalin kararlı olduğunu göstermektedir. Bu bölgeye bağımsızlık bölgesi denir. B bölgesinde korozyon meydana gelebilir ve katodik reaksiyon (oksijen indirgenmesi) olacaktır. Denge çizgisinin (mor) üzerinde olduğu için hidrojen çıkışı mümkün olmayacaktır. C bölgesinde bakır oksit çözünmez. Bu nedenle korozyon termodinamik olarak mümkündür ancak, metal çözünmeyen oksitle kaplı olduğu için önemli bir oranda gerçekleşmeyecektir. D bölgesinde oksit çözünür hale gelir ve korozyon mümkündür. B bölgesine benzer şekilde, katodik reaksiyon sadece oksijen indirgenmesi olacaktır (Lindsay vd., 2010).

1.8 Korozyondan Korunma Yöntemleri

Korozyonu en aza indirmek veya kontrol etmek için çeşitli yöntemler vardır. Yöntemin kullanımı, korozyonun türü ve yeri, korunacak yüzeyin uygulanabilirliği, yerel çevre vb. gibi çeşitli özelliklere bağlıdır. Korozyonu kontrol veya minimize etmenin birçok yolu vardır.

1.8.1 Doğru Malzeme Seçimi

Bileşiğin kimyasal formülü, mekanik, fiziksel ve kimyasal nitelikleri, üretim ihtiyaçları, hizmet gereksinimleri, malzeme maliyeti, işleme maliyeti ve malzeme mevcudiyeti dahil olmak üzere çok sayıda önemli husus malzeme seçimini etkiler.

Tüm bu önemli hususlar, malzeme seçiminde önemli bir etkiye sahiptir. Bu nedenle doğru malzeme seçimi en önemli işlerden biridir (Alajaili, 2016).

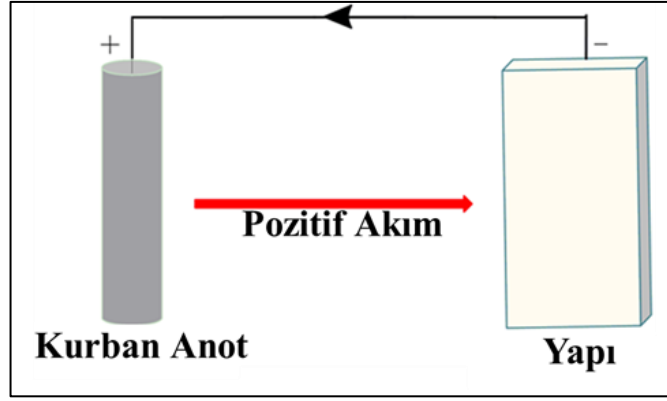
1.8.2 Katodik Koruma

Katodik koruma (CP), bir metal yüzeyi elektrokimyasal devrenin katodu haline getirmeyi içeren bir korozyon kontrol teknolojisidir. Bu, anodik reaksiyon durdurularak veya harici olarak uygulanan bir akım kullanılarak gerçekleştirilebilen metalin potansiyelini negatif yönde süpürerek gerçekleştirilir. Katodik koruma, yer altı borularında, su depolama tanklarında ve gemi gövdeleri ve denizaltılar gibi deniz yapılarında korozyonu önlemek için kanıtlanmış, aktif ve uygun maliyetli bir yaklaşımdır. Bununla birlikte, yalnızca dış korozyon koruması için kullanılır. Örneğin, gömülü bir boru hattını dış korozyondan koruyabilir ancak, ek korozyon koruma yöntemlerinin gerekli olduğu boru hattının iç korozyonuna karşı koruma sağlamaz. Kurban anotlar ve etkilenen akım iki farklı tür katodik koruma sistemidir (Alajaili, 2016).

1.8.2.1 Kurban (Sacrificial) anot

Kurban (Sacrificial) anot, sistemi koruyan elektriksel olarak bağlantılı bir anottur. Metal yapıya göre daha yüksek “aktif” gerilimi olan (düşük negatif indirgeme potansiyeli/daha yüksek pozitif elektrokimyasal potansiyel) metal alaşımlarından yapılmıştır. Kurban anotlar, magnezyum, alüminyum ve çinko, metal yapıları (örneğin demir veya karbon çeliği) korumak için kullanılan üç ana metaldir. İki metal arasındaki potansiyel eşitsizliği nedeniyle kurban anot korozyona uğrar ve anot malzemesinin yapıdan önce tüketilmesine neden olur.

Kurban anot, katot haline gelerek korozyona uğradığından hedef sistem korunur. Şekil 1.9’da görüldüğü gibi, kurban anot yaklaşımı, voltaj üretimini sürdürmek için yapı (katot) ile ikinci bir metal (anot) arasında aynı ortamda meydana gelen doğal potansiyel farkından yararlanır. Sonuç olarak hiçbir güç kaynağı kullanılmaz. Ayrıca ikinci metal olan kurban anotun çözünmesi, yapının katodik polarizasyonu için bir elektron kaynağı sağlar (Alajaili, 2016).



Şekil 1.9 Kurban (sacrificial) anot şeması

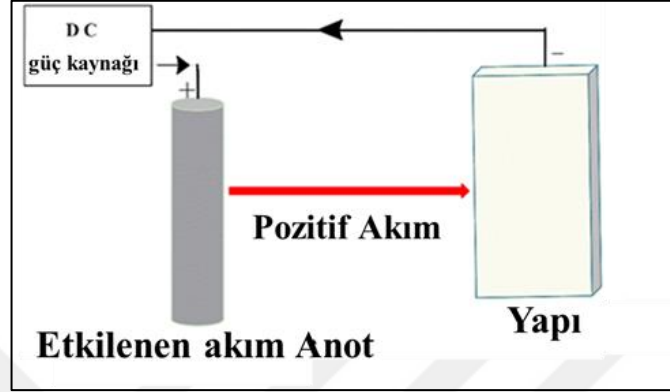
Gemi gövdeleri, petrol kuleleri ve boru hatları gibi metal yapıları korumak için kurban anot yöntemi kullanılmaktadır. Tüm yüzeyin korunmasını garanti etmek için büyük binalara düzenli aralıklarla anotlar konulmalıdır. Sonuç olarak, kurban anot kullanmak, yüzey potansiyelini düşürdüğünden elektrokimyasal olarak katodik koruma sistemi kullanılmasına benzer.

Katodik koruma için kurban anot kullanımı, metalleri korozyona karşı koruma ve önleme yöntemi olarak yaygın bir kabul görmüştür. Bunun nedeni, kurulumunun kolay olması, harici bir elektrik güç kaynağından bağımsız olması, sınırlı korumaya uygun olması ve komşu binalarla parazit oluşturma olasılığının düşük olmasıdır. Bu, metalik yapının elektrot potansiyelinin, metalin elementin kararlı formunda olduğu ve korozyon işlemlerinin önlenmesi için harici bir konuma kaydırılmasıyla gerçekleştirilir (Alajaili, 2016).

1.8.2.2 Dış akım

Dış akım tipi katodik koruma sistemleri, korunacak sisteme harici bir güç kaynağından katodik akım sağlar. Bir DC güç kaynağının negatif ucu korunacak yapıya, artı ucu ise bir anoda bağlanır. Dış voltaj elektrik potansiyelleri yerine bir DC kaynağı tarafından iletildiği için anodun oksitlenmesi gerekmez dolayısıyla yumuşak çelik, ferrosilikon, grafit, kurşun alaşımları, manyetit ve platinleştirilmiş titanyum anotlar gibi inert anotlar kullanılabilir. Devre, bir güç kaynağı, bir yardımcı veya dış akım elektrodu, aşındırıcı çözelti ve korunacak yapıdan oluşur (Şekil 1.10). Aşındırıcı çözüldüğünden geçen güç kaynağı tarafından, etkilenen akım elektrodundan yapıya pozitif bir akım

gönderilir. Bu nedenle yapı katodik olarak polarize edilir (yani potansiyeli azalır) ve pozitif akım devre yoluyla güç kaynağına geri akar. Bu nedenle akımla etkilenen yapıya katodik koruma sağlamak için hem elektrolitik hem de elektriksel temas halinde olmalıdır (Alajaili, 2016).



Şekil 1.10 Dış akım şeması

1.8.3 Korozyon İnhibitörleri

Korozyon inhibitörü, aşındırıcı bir ortama verildiğinde, sürekli veya aralıklı olarak korozyon saldırı hızını azaltan kimyasal bir bileşiktir. İnhibitörler bazen korozyona karşı ilk savunma hattı olarak kabul edilir. Soğutma suyu sistemlerinde ve diğer endüstriyel su dağıtım sistemlerinde kullanılan ana malzemede korozyonu önlemek için yaygın bir yaklaşımdır. Bununla birlikte, diğerlerinin yanı sıra sodyum kromat ve asetilenik alkoller de dahil olmak üzere endüstride kullanılan korozyon inhibitörlerinin çoğu tehlikelidir. Bu faktörler nedeniyle, genellikle yeşil korozyon inhibitörleri olarak bilinen çevre dostu inhibitörlerin keşfine ve kullanımına artan bir ilgi vardır. Yeşil korozyon inhibitörleri, toksik olmayan, biyolojik olarak parçalanabilen organik maddelerdir. Metal yüzeyinde bir tabaka oluşturarak yüzey ile korozif ortam arasındaki teması azaltırlar (Alajaili, 2016).

1.9 Korozyon Tespit Teknikleri

Korozyon tehdidi ile mücadele etmek için geliştirilen korozyon izleme yöntemlerini anlamak çok önemlidir. Bilim ve teknolojiye gelişmeler, hassas korozyon izleme teknolojilerinin geliştirilmesiyle sonuçlanmıştır. Bu teknikler elektrokimyasal olmayan teknikler ve elektrokimyasal teknikler olarak ikiye ayrılmıştır.

1.9.1 Elektrokimyasal Olmayan Teknikler

Ağırlık kaybı, elektriksel direnç, ve gazometrik olmak üzere üç tür elektrokimyasal olmayan yöntem vardır.

1.9.2 Elektrokimyasal Teknikler

Sulu ortamdaki korozyon süreçleri tipik olarak doğası gereği elektrokimyasaldır. Daha önce belirtildiği gibi, tüm reaksiyon hem anodik hem de katodik süreçlerden oluşur. Anodik süreç metalin çözünmesini içerirken, katodik reaksiyon hidrojen oluşumunu veya oksijen indirgenmesini içerir. Elektrokimyasal teknikler kullanılarak kısa sürede çok doğru bulgular elde edilebilir. Elektrokimyasal olmayan prosedürlerin gerçekleştirilmesi uzun zaman alır. Lorenz ve Mansfeld (1981) tarafından tanımlanan doğru akım ve alternatif akım yaklaşımları, temel kinetiği kullanan sistemlerde korozyonu belirlemek için açıklanan elektrokimyasal yöntemlere örnektir. Bu çalışmada kullanılan doğru akım (DC) ve alternatif akım (AC) ölçümlerinin ayrıntıları yani, açık devre potansiyeli, doğrusal polarizasyon direnci, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi hakkında bilgi aşağıda verilmiştir.

1.9.2.1 Açık devre potansiyeli

Korozyon açısından OCP, bir elektrolit içinde korozyona uğrayan bir elektrodun içsel potansiyelidir (E_{corr}). Bu potansiyelde hem anodik hem de katodik yarı reaksiyonlar aynı oranda gerçekleştiğinden, harici bir devrede ölçülen net akım yoktur, $i_a = i_c$. OCP'yi tanımlamak için 'serbest korozyon potansiyeli' veya 'karma korozyon potansiyeli' terimleri de kullanılır. OCP, korozyon olasılığını tahmin etmek için kullanılabilir. Daha yüksek bir OCP değeri genellikle metalik bir substratın elektrokimyasal çözünmeye karşı daha az duyarlı olduğunu gösterir. Bu ifade, daha pozitif bir OCP'nin katodik reaksiyon hızındaki bir artışın sonucu olduğu durumlar için geçerli değildir. Ayrıca OCP'yi başka bir parametrenin (korozyon inhibitörlerinin eklenmesi gibi) bir fonksiyonu olarak analiz etmek, bir sistemin bir bozulmaya nasıl tepki verdiğine dair öngörü sağlar. LPR ve PDP ayrıca OCP stabilitesine bağlıdır; OCP

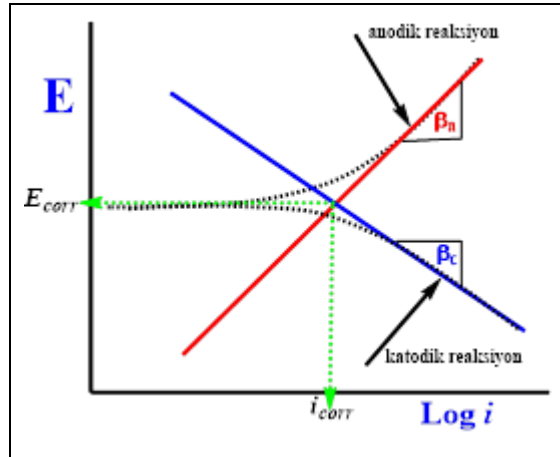
değerleri, LPR/PDP ölçümleri sırasında önemli ölçüde dalgalanırsa sorgulanır (Gil, 2013).

1.9.2.2 Tafel ekstrapolasyonu

Tafel ekstrapolasyonuna göre, bir Tafel bölgesinde anot ve katot bir korozyon akımında ve bir potansiyelde kesişir. Ayrıca bazı sınırlamaları olmasına rağmen, bu yöntemle korozyon ölçümü yararlı olmaya devam etmektedir. Bir anot ve katot arasındaki potansiyel çeşitlilik daha büyük kaldığında, akım akışı daha fazladır, ve direnç nedeniyle daha yüksek bir potansiyel düşüşe yol açar. Bir elektrodun yüzeyine yakın konsantrasyonun kütle konsantrasyonuna benzer olmasını sağlamak için çözelti seyreltik kalmalıdır.

Başka bir deyişle, aşırı potansiyelle karşı log*i* grafiği, aşınmaya uğrayan bir elektrodun potansiyeli ile akımdaki değişkenliği incelemek için kullanılır; eğimler Tafel sabitlerini (β_a veya β_c) temsil eder ve kesişme noktası korozyon akımını temsil eder (Şekil. 1.11). Yüksek aşırı potansiyellerde, hız ifadesi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\log i = \log i_{\text{corr}} + \frac{E - E_{\text{corr}}}{\beta_c} \quad (1.6)$$



Şekil 1.11 Katot ve Anot için Tafel Ekstrapolasyon diyagramı

Bu yaklaşım, aktivasyon tarafından kontrol edilen süreçler için uygundur. Fakat bu yaklaşımın aşağıdaki gibi bazı dezavantajları vardır:

- Her eğri için veri toplanmasında çok sayıda ölçüm yapılmalıdır,
- Katodik reaksiyonların çok olduğu sistemlerde Tafel bölgesi deforme olur,
- Tekniğin çalışması için iletken bir ortama ihtiyacı vardır,
- Her bir grafiğe ait veri toplamak için çok sayıda ölçüm yapılmalıdır (Gil, 2013).

1.9.2.3 Potansiyodinamik polarizasyon

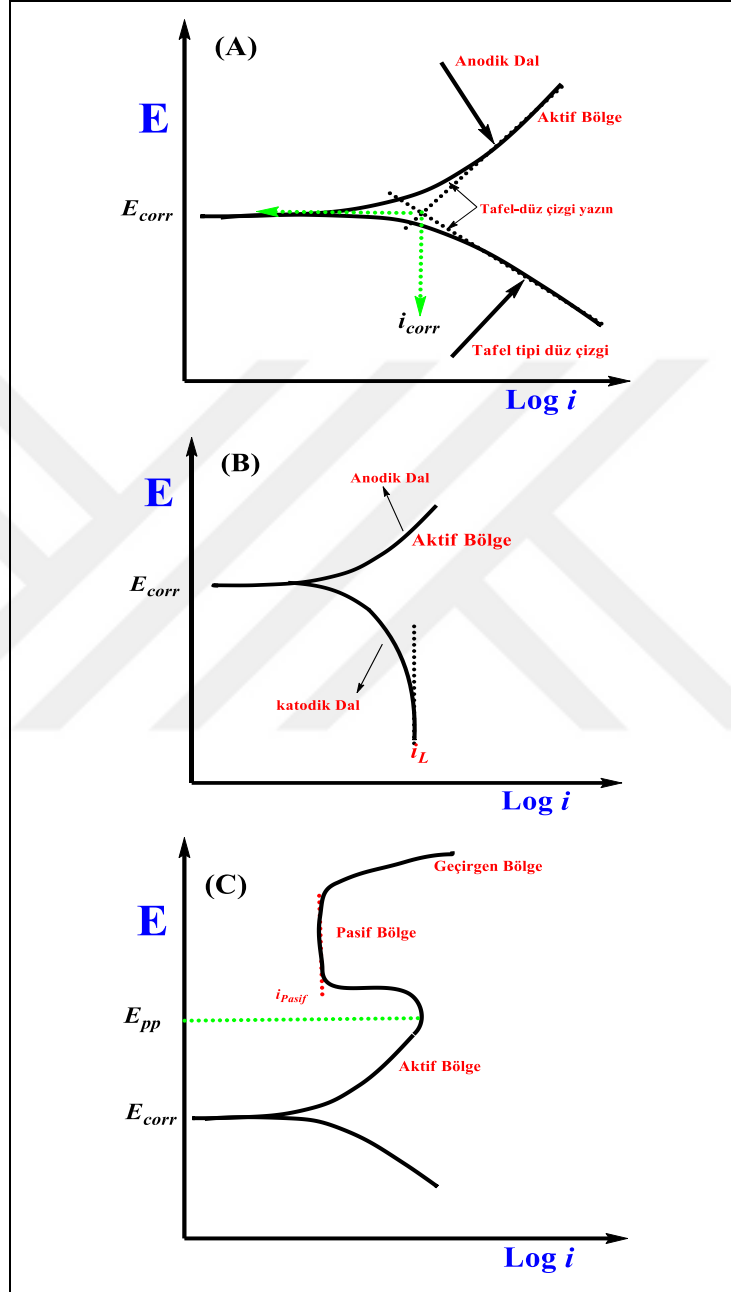
Potansiyodinamik polarizasyon, korozyon araştırmasında yaygın olarak kullanılan bir elektrokimyasal yöntemdir. Anodik ve katodik süreçlerin daha doğrudan anlaşılmasını sağlayarak, bir numuneyi OCP'den uzağa polarize ederek korozyon kimyasının doğasını aydınlatır. Bir numune pozitif polarize olduğunda (E_{corr} 'dan daha pozitif), anotla ilgili faaliyetler gözlemlenen akımın çoğunu oluşturur. Buna karşılık, negatif polarize bir numunede akıma, katodik süreçler hakimdir ve anodik reaksiyonlar önemsizdir.

PDP ölçümleri tipik olarak numune potansiyelini aşağıdan yukarıya doğru tarayarak gerçekleştirilir. Anodik ve katodik kısımları ayrı ayrı elde etmek mümkündür. Tipik olarak, potansiyel tarama aralığı yüzlerce milivolttur. Şekil 1.12'de görüldüğü gibi, veriler genellikle potansiyele (E), (y eksenine) karşı akım yoğunluğu (i), (x eksenine) olarak verilir.

Polarizasyon eğrisi, aktivasyon kontrollü anot/katot reaksiyonlarını gösteren uygun bir profile sahip olduğunda (potansiyel E_{corr} 'dan uzağa polarize edildiğinden doğrusal bölgeler), korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) ve dolayısıyla korozyon hızı, Tafel ekstrapolasyonu kullanılarak hesaplanabilir. Polarizasyon eğrilerinin anodik ve/veya katodik dalları Şekil 1.12 (A)'da gösterilmiştir. Bu teknik, anodik ve katodik süreçlerde Tafel davranışını ifade eder. Örneğin:

$$E = a + b \log i \quad (1.7)$$

a ve b sabitlerinin kullanıldığı yerlerde genellikle “Tafel eğimi” olarak bilinir ve tipik olarak mV/on yılda şeklinde gösterilir. Eşitlik 1.7’den türetilen Butler-Volmer denklemi, elektrot akımının potansiyele nasıl bağlı olduğunu açıklar.



Şekil 1.12 Şematik PDP eğrileri. (A) i_{corr} ve E_{corr} 'u tahmin etmek için Tafel ekstrapolasyon tekniğini göstermek için ek düz çizgilerle aktivasyon kontrollü anodik/katot reaksiyonları. (B) Katodik dalın profili, difüzyonla sınırlı bir işlemin sabit/sınırlayıcı akım özelliğini gösterir. (C) Pasivasyona uğrayan bir substrat için anodik dal profili tahmin edildiği gibidir

PDP eğrisi, ara yüzey elektrokimyası hakkında difüzyon tarafından düzenlenen süreçlerin varlığı ve substrat pasivasyonu gibi ek bilgiler sağlayabilir. Şekil 1.12 (B)'deki katodik profil, potansiyel ayarlanırken sabit/sınırlayıcı bir akım (i_L) görüldüğünden, katodik reaksiyonun difüzyon kısıtlı olduğunu gösterir. Şekil 1.12 (C), anodik polarizasyon ile pasifleştirilmiş bir substrata karşılık gelen bir PDP profilini göstermektedir. Korozyon akımı, E_{corr} 'dan (anodik dal) daha büyük potansiyelerde yükselir, pasivasyon potansiyelinde (E_{pp}) maksimuma ulaşır ve sonra azalır. Potansiyel yükseldikçe, düşük korozyon akımı, film geçirgenlik (veya çukurlaşma) nedeniyle bozulana kadar korunur (Lorenz vd.,1981).

Korozyon inhibisyonu, PDP ölçümleri aracılığıyla da incelenebilir. Bir korozyon inhibitörü anodik, katodik veya her iki prosesi etkileyerek, daha sonra detaylandırılacağı gibi E_{corr} değişikliklerine neden olabilir (Flores vd., 2011; Mendes vd., 2012).

1.9.2.4 Lineer polarizasyon direnci

Hem laboratuvarında hem de sahada Lineer Polarizasyon Direnci (LPR), korozyon oranlarını izlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Korozyon potansiyeli çevresinde, yani yaklaşık ± 10 mV E_{corr} içinde neredeyse doğrusal bir potansiyel-akım bağlantısının oluşmasına dayanır. Böyle bir korelasyon Şekil 1.13'de görülmektedir. Korozyona uğrayan bir elektrodun polarizasyon direnci (R_p), aşağıdaki şekilde tanımlanan bu çizimin doğrusal kısmının gradyanına dayalı olarak tahmin edilebilir:

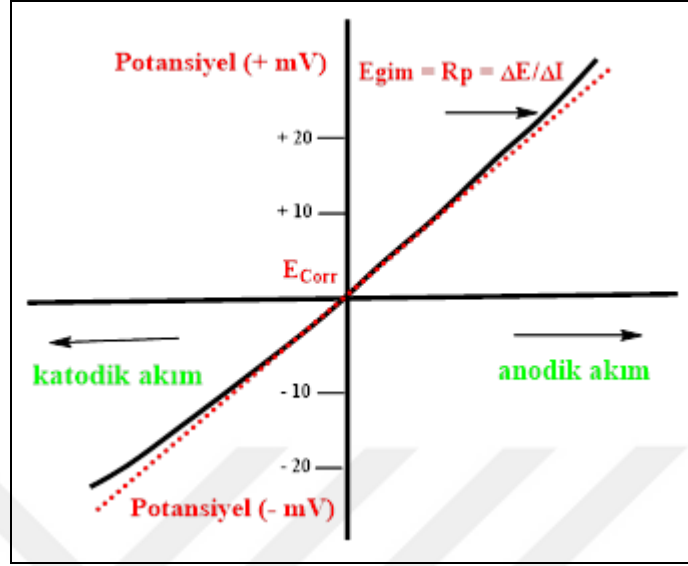
$$R_p = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{i=0, dE/dt \rightarrow 0} \quad (1.8)$$

R_p akım yoğunluğu durumuna bağlı olarak ohm veya ohm.cm² olarak ölçülür. Aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi korozyon akımı yoğunluğu (i_{corr}) korozyon hızı ile ters orantılıdır. Bundan dolayı korozyon hızı aşağıdaki formülle verilir.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (1.9)$$

B ile gösterilen Stern-Geary katsayısı aşağıdaki şekilde hesaplanabilir:

$$B = \frac{b_a b_c}{2.3 (b_a + b_c)} \quad (1.10)$$



Şekil 1.13 Doğrusal polarizasyon direnci çizimi

Anodik ve katodik Tafel eğimleri sırasıyla b_a ve b_c 'dir. Faraday kanunu kullanılarak, korozyon hızı i_{corr} 'dan şu şekilde elde edilebilir:

$$\text{Korozyon hızı} = \frac{i_{corr} M_W}{F n \rho} \quad (1.11)$$

Korozyon akımı yoğunluğu (i_{corr}) $A \cdot cm^{-2}$ cinsinden, moleküler ağırlık (M_W) g/mol cinsinden, Faraday sabiti (F) C/mol cinsinden, metalin yoğunluğu g/cm^3 cinsinden ölçülür ve n reaksiyona katılan elektronların sayısıdır.

1.9.2.5 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi teknikleri

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), metallerin ve alaşımların korozyon hızını tahmin etmenin yanı sıra korozyon ve çözünme süreçlerini araştırmak için kapsamlı bir şekilde kullanılmaktadır (Vivier vd., 2022). Empedans yaklaşımının birincil faydası, çift katmanlı kapasitansı ve yük transfer direncini ölçebilme yeteneğidir. Direnç ve empedans, akım akışında bir sınırlama olduğunu gösterir. DC ile çalışırken sadece dirençler bu etkiye sahipken, AC ile çalışırken hem indüktörler hem de kapasitörler elektron akışı üzerinde bir etkiye sahiptir (Jeerage vd., 2007).

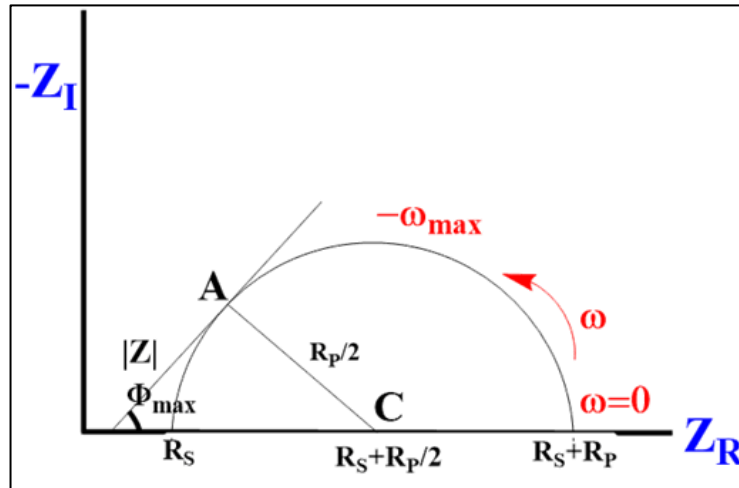
R_{ct} , yük transfer direncini, R_s çözelti direncini ve C_{dl} çift katmanlı kapasitansı gösterir. Frekansın bir fonksiyonu olarak R_{ct} 'yi belirlemek için çok küçük bir genliğe (≈ 10 mV) sahip bir sinüzoidal akım (veya potansiyel) pertürbasyonu kullanılır. Korozyona uğrayan sistemin empedansını farklı frekanslarda test etmek için bir frekans yanıtı analizörü kullanılabilir. R_{ct} değerleri, Z_I ($Z_{Imaginary}$), Z_R (Z_{Real}) arasındaki Nyquist çiziminden elde edilir. Stern-Geary denklemi ve R_{ct} kullanılarak korozyon akımı aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$R_{ct} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c) i_{corr}} \quad (1.12)$$

Empedansın sanal bileşeninin en yüksek olduğu frekans (Z_I max) ve çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) değerleri 1.13 Eşitliği kullanılarak belirlenir:

$$f(-Z_{max}) = \frac{1}{2\pi C_{dl} R_{ct}} \quad (1.13)$$

Tipik bir paralel kapasitör (C_{dl}) ve R_s 'ye seri bağlı bir direnç (R_{ct}), Nyquist çizimleri kullanan bir devreye benzetilebilir (Şekil 1.14). R_{ct} , yük transfer direncini, C_{dl} çift katmanlı kapasitansı ve R_s çözelti direncini gösterir (Ghazoui vd., 2017).

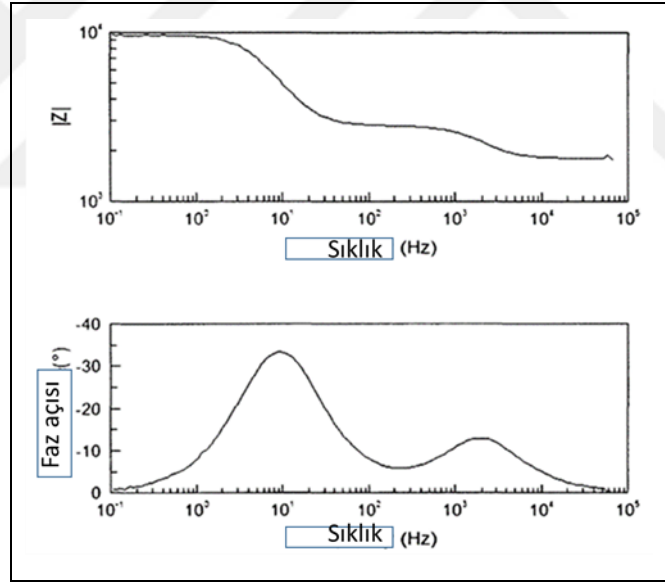


Şekil 1.14 Nyquist eğrisi

Bir sistemin empedansını karakterize etmek için üç parametre, büyüklük $|Z|$, faz açısı ve frekans (f) gereklidir. Bu parametreler, Şekil 1.15'de gösterilen, Bode çizimi olarak bilinen şekilde çizilmiştir. Burada belirtilen deneyler için, frekans 100.000 Hz'den

0,001 Hz veya altına kadar değişebilir. Bu nedenle frekans eksenini (yatay eksen) logaritmik olarak çizilir ayrıca Bu çalışmalarda $|Z|$ bir milyon kat veya daha fazla değişebilir, $|Z|$ -ekseni (dikey eksen) de logaritmik olarak çizilir. Bode grafikleri genellikle EIS verilerini görüntülemek için kullanılır (Ali, 2013).

Şekil 1.15’de üç farklı bölgeyi göstermektedir, daha yüksek frekans kısmında $\log |Z|$ değerler sıfır olma eğilimindedir ve faz açısı değerleri 0° ’ye yaklaşır, bunlar dirençli davranışa verilen tepkilerdir ve elektrolit direncine atfedilir. Yüksek frekanslarda, elektrokimyasal sistem saf bir direnç gibi davranır çünkü kapasitans, bir kapasitör için sıfıra yakın bir empedansa neden olan frekansla ters orantılıdır. Ara frekans bölgeleri, elektrolit iyonlarının difüzyonunu etkileyen elektrot üzerinde biriken malzemelerin gözenekliliği, morfolojisi, kalınlığı vb. gibi fiziksel parametrelerden etkilenir. Düşük frekanslarda kapasitör gibi davranır (Faydy vd., 2019; Kissi vd., 2006).



Şekil 1.15 Bode eğrisi

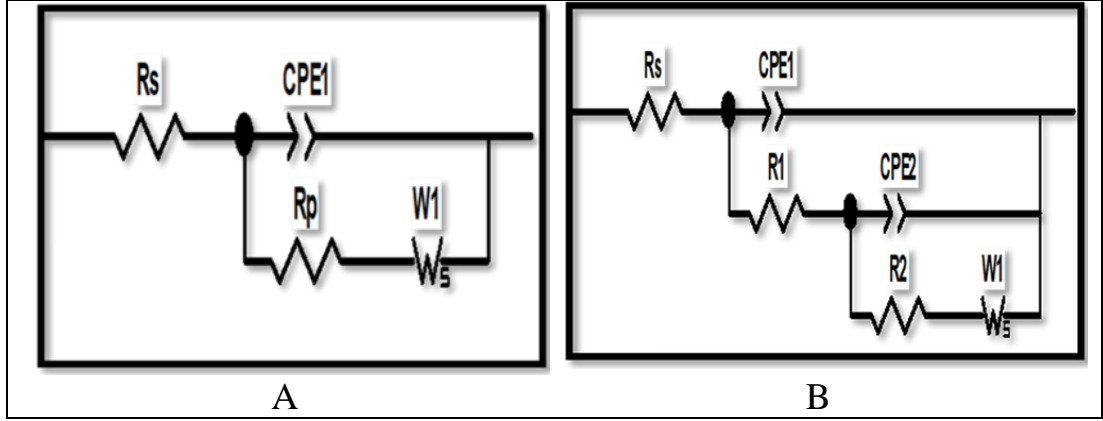
1.9.2.6 Eşdeğer devre modeli

EIS verileri genellikle eşdeğer bir elektrik devresi modeline uydurularak değerlendirilir. Çünkü kaplanmış yüzeyler veya paslanan metaller dahil elektrokimyasal sistemler sıklıkla basit elektrik devreleri gibi davranır. Eşdeğer Devre Analizi (ECA) olarak bilinen bu süreç, eğer model ölçülen gerçek sistemi fiziksel olarak temsil ediyorsa ve model bileşenlerinin değişimi zaman içinde takip

edilebiliyorsa, fiziksel sistemdeki değişiklikleri zamanın bir fonksiyonu olarak ölçmek için kullanılabilir. Uygun devre bileşenlerinin büyüklüklerini belirlemek için, ölçülen veriler varsayımsal bir modele uyarlanır. Böyle bir inceleme yaparak, bir kaplamanın kalınlığı, gözenekliliği ve bütünlüğü hakkında nicel veriler elde etmek mümkündür (Ali, 2013).

Şekil 1.16 (A) – (B) inhibitörlerin varlığında ve yokluğunda yumuşak çelik için eşdeğer devreyi göstermektedir. Frekans dağılımının bir sonucu olarak ortaya çıkan sapmanın üstesinden gelmek için, Şekil 1.16’da kapasitif eleman yerine bir sabit faz elemanı (CPE) kullanılmış ve ayrıca daha karmaşık bir eşdeğer devre veri seti kullanılarak deneysel veri setleri arasında daha kesin bir eşleşme elde edilmiştir.

Şekil 1.16 (A), inhibitörsüz ortamdaki yumuşak çelik için eşdeğer devre modelini gösterir; burada R_S , çözeltinin direncidir. R_P , direnç yük aktarımı ve (aşındırıcı malzeme olarak, bazı mevcut moleküller veya iyonlar (R_a) ve dağınık tabaka direnci (R_d) gibi, R_c ’nin (birikmiş malzeme direncinin) toplamına eşit olan polarizasyon direncini ifade eder. W , Warburg empedansı ile ilgili CPE sabitidir. Warburg empedansının varlığı, elektronun bir yarım daire için yayılma reaksiyonunun yüzey tabakası boyunca gerçekleştiğini ve kütle taşıma ile sınırlı olduğunu gösterir. Ayrıca düşük frekans aralığında Warburg empedansının W varlığı, difüzyon kontrollü bir korozyon sürecini gösterir. Aşındırıcı H^+ türleri veya çözünmüş oksijen gibi elektro-aktif türler, Fe/elektrolit arayüzünde çözelti kütesinden metal yüzeye yayılır veya çözünür korozyon ürünleri ters yönde taşınır. Ayrıca düşük frekans aralığında Warburg empedansının W varlığı, difüzyon kontrollü bir korozyon sürecini gösterir. Aşındırıcı H^+ türleri veya çözünmüş oksijen gibi elektro-aktif türler, Fe/elektrolit arayüzünde çözelti kütesinden metal yüzeye yayılır veya çözünür korozyon ürünleri ters yönde taşınır. İnhibitör mevcut olduğunda, analiz edilen düşük frekans bölgesinde W kademeli olarak azalır ancak kapasitif döngünün çapı inhibitörsüz çözeltiliye kıyasla önemli ölçüde artar. Bu bulgular, inhibitörün koruyucu tabakasının oluşumunun aşındırıcı türlerin difüzyonunu önemli ölçüde geciktirdiğini göstermektedir (Khalifa vd., 2020).



Şekil 1.16 Eşdeğer devre modeli

Şekil 1.16 (B)'de inhibitörlü ortamdaki yumuşak çelik için eşdeğer devre modelini göstermektedir. Birinci direnç (R_1) katman direncini (R_L) ifade ederken, ikinci direnç (R_2), katman direnci (R_L) ile R_{ct} , R_d , ve R_a 'nin sonucu olan korunmayan alan direncinin (R_{PRO}) toplamına eşittir. Ayrıca $R_p = R_1 + R_2$ 'dir. Ayrıca CPE_1 ile CPE_2 sırasıyla katmanın kapasitansı ve çift katmanın kapasitansıdır ve 1.14 ve 1.15 Eşitliklerinden belirlenebilir (Tasić vd., 2018):

$$C_l = (Q_1 \times R_1^{1-n})^{1/n} \quad (1.14)$$

$$C_{dl} = (Q_2 \times R_2^{1-n})^{1/n} \quad (1.15)$$

Sırasıyla, Q_1 ve Q_2 yarı katmanlı kapasitans ve yarı çift katmanlı kapasitans iken, n yüzey heterojenliği veya pürüzlülüğünün bir ölçüsü olarak kullanılabilen bir CPE üssüne karşılık gelir. Elektrot yüzeyi homojen ve düz olduğunda, üstel değer (n) bire eşittir ve metal/çözelti arayüzü düzgün yüzeyli bir kapasitör gibi davranır. n faktörü tipik olarak 0,5 ile 1 arasında değişen bir değişkendir (Keleş vd., 2021). CPE'yi tanımlamak için aşağıdaki ifade kullanılmaktadır (Rbaa vd., 2020):

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad (1.16)$$

Burada $i = \sqrt{-1}$ ve $\omega = 2\pi f$ sırasıyla sanal köklere ve açılal frekansa karşılık gelir.

Aşağıdaki ilişki, çift tabakanın kapasitansını (C_{dl}) koruyucu tabakanın kalınlığı ile ilişkilendirir.

$$C_{dl} = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{e} \quad (1.17)$$

ϵ, ϵ_0, S , ve e sırasıyla ortamın dielektrik sabitini (hem demir oksit filmi hem de inhibitörler için 12 olduğu varsayılır (Hakiki, 2011; Wang vd., 2021), vakum geçirgenliğini ($8.85 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$) (Wang vd., 2021), elektrodun yüzey alanını ve koruyucu tabakanın kalınlığını (Ladha vd., 2018; Rbaa vd., 2020) gösterir.

1.10 Korozyon İnhibitörleri

Metallerin korozyon kontrolü, ekonomik ve çevresel açıdan önemlidir. Metal korozyonunu en aza indirmenin en etkili, pratik ve ekonomik yollarından biri korozyon inhibitörleridir. Korozyon inhibitörleri, her zaman korozyona karşı ilk savunma hattı olarak kabul edildikleri su arıtma sistemlerinde, kimyasal imalatta, ağır imalatta, petrol ve gaz arama ve üretimde, petrol arıtmada ve işleme endüstrilerinde sıklıkla önemli bir rol oynar. Korozyon inhibitörleri, korozyon mekanizmasını etkileyerek metallerin korozyona uğramasını azaltır veya önler. Belirli bir ortam için en etkili korozyon inhibitörünün belirlenmesi önemlidir. Bu nedenle inhibitörlerin maliyeti, toksisitesi, mevcudiyeti ve çevre dostu olmaları dikkate alınmalıdır (Alajaili, 2016).

Bir korozyon inhibitörü aşındırıcı bir ortama eklendiğinde, sürekli veya aralıklı olarak korozyon saldırı hızını azaltan kimyasal bir bileşiktir. İnhibitörler bazen korozyona karşı ilk savunma hattı olarak kabul edilir. Soğutma suyu sistemlerini ve diğer endüstriyel su dağıtım sistemlerini oluşturmak için kullanılan ana malzemenin korozyonunu önlemek için yaygın bir yaklaşımdır. Bununla birlikte, diğerlerinin yanı sıra sodyum kromat ve asetilenik alkoller de dahil olmak üzere endüstride kullanılan korozyon inhibitörlerinin çoğu tehlikelidir. Bu faktörler nedeniyle, genellikle yeşil korozyon inhibitörleri olarak bilinen çevre dostu inhibitörlerin keşfine ve kullanımına artan bir ilgi vardır (Alajaili, 2016).

Bir korozyon inhibitörü, substratın yüzeyinde veya yakınında bir değişikliğe neden olarak, yani bir bariyer oluşturarak etki eder. Bu bariyerin kesin doğası, korozyon inhibitörünün bileşimine ve çevredeki ortama bağlı olarak değişir. İnhibitörler ve yüzey arasındaki etkileşimler, genellikle tek bir molekül veya iyon kalınlığına sahip

bir 2D tek tabaka veya alt tek tabaka veya aşındırıcı ortamın etkilerine dirençli mikroskobik bir 3D kaplama ile sonuçlanır (Lindsay vd., 2010). Adsorpsiyon ve film oluşumu, 2 boyutlu ve 3 boyutlu katmanlara neden olan inhibitörleri kategorize etmek için kullanılan kelimelerdir. Mühendislik uygulamalarında genellikle tek bir korozyon önleyici bileşiğin kullanılmadığına dikkat edilmelidir. Tipik olarak, bir dizi korozyon inhibitörünün yanı sıra çözücüler, deterjanlar ve köpük önleyici maddeler gibi ek kimyasallar içerebilen bir korozyon önleyici paket kullanılır (Gil, 2013).

1.10.1 Korozyon İnhibitör Performansı

Belirli bir korozyon önleyici maddenin etkinliğini değerlendirmek için nicel ölçümler gereklidir. Bu nedenle, İnhibisyon Etkinliği (IE) genellikle 1.18 Eşitliği ile hesaplanır (Chaouiki vd., 2020; Tasić vd., 2018):

$$IE (\%) = \frac{CR_{unhib}^{\circ} - CR_{inhib}}{CR_{unhib}} \times 100 \quad (1.18)$$

Burada CR_{unhib}° ve CR_{inhib} , sırasıyla inhibitör yokluğunda ve varlığında korozyon hızına karşılık gelir (Lindsay vd., 2010).

Bir organik korozyon inhibitörünün yüzey kaplaması tipik olarak, geleneksel adsorpsiyon izotermi ile ölçüldüğü gibi, çözelti içindeki konsantrasyonuyla da orantılıdır. Langmuir (Mernari vd., 1998), Temkin (Ebenso vd., 2008), Frumkin (Touhami vd., 1999) gibi daha popüler geleneksel adsorpsiyon izotermi ve Freundlich (Ita ve Offiong, 2001) bu bağlantının daha nicel bir tanımını sağlayabilir.

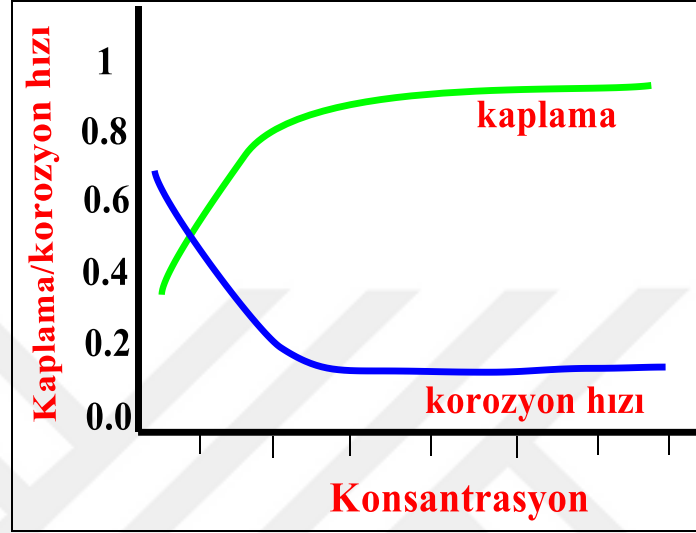
Langmuir izotermine göre, korozyon inhibitörü kaplaması (θ) ile çözeltideki (C) inhibitör konsantrasyonu arasındaki ilişki Eşitlik 1.19'da verilmiştir.

$$\theta = \frac{KC}{1+KC} \quad (1.19)$$

K, denge adsorpsiyon sabitidir; ve $\theta = 1$, tam bir tek tabakaya karşılık gelir. Bazı araştırmalarda, kesirli IE ile eşdeğerdir, yani

$$IE = \frac{CR_{un} - CR_{in}}{CR_{un}} = \theta \quad (1.20)$$

Bu formüle göre, çözeltinin konsantrasyonunun artmasıyla yüzey kaplaması artacaktır (Şekil 1.17).



Şekil 1.17 Çözeltide korozyon inhibitörü konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak fraksiyonel yüzey kaplaması ve korozyon hızı

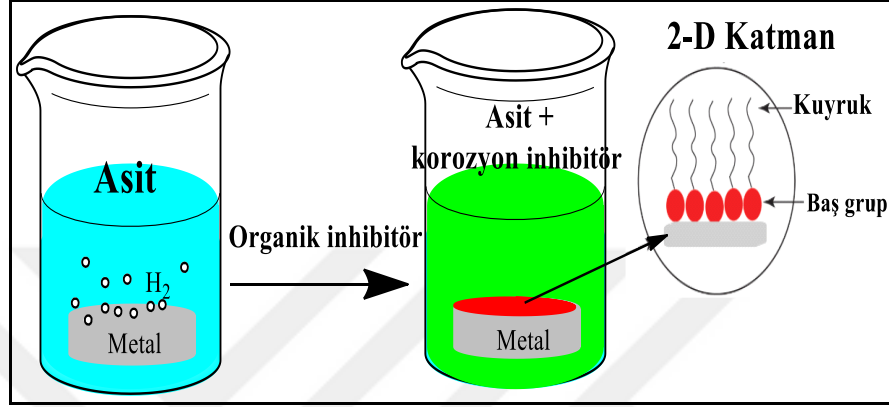
Langmuir izoterminin özelliği gereği çözelti inhibitör konsantrasyonu arttığında inhibisyon etkinliği artmaktadır. Fakat daha yüksek konsantrasyonlarda inhibisyon etkinliği düşmektedir (Lindsay vd., 2010).

1.10.2 Asidik Ortamda Korozyon İnhibisyonu

Bu tezin odak noktası olan asidik çözeltilerde korozyon inhibisyonu, genellikle inhibitörün bir 2D tek tabaka veya alt tek tabaka oluşturduğu adsorpsiyon tipi inhibitörleri kullanılarak gerçekleştirilir. Bunun için çoğunlukla organik bileşikler kullanılır (organik korozyon inhibitörleri). Şekil 1.18'de gösterildiği gibi, uygun inhibitörler genellikle yüzeye bağlanan bir baş gruba ve elektrolit içine uzanan daha hidrofobik bir kuyruk grubuna sahiptir.

Organik korozyon inhibitörlerinin substrat bağlanması ile ilgili olarak, molekülün/iyonun hidrofobik bir kuyruk grubu ve bir yüzey bağlayıcı baş gruptan oluştuğunu düşünmek faydalıdır. Yüzeye bağlanmanın tam doğası ile ilgili olarak, onu

elektrostatik veya kovalent olarak sınıflandırmak yararlıdır. Korozyon önleyici türler üzerindeki iyonik yük veya dipol ile metal-elektrolit temasındaki elektrik yükü arasındaki çekim nedeniyle önce etkileşim meydana gelir. Kovalent bağ, korozyon inhibitörü ile yüzey arasındaki elektron transferini/paylaşımını içerir (Lindsay vd., 2010).



Şekil 1.18 Asidik ortamda metalik bir substrat ile organik inhibitör etkileşiminin şematik diyagramı

NR₄⁺X⁻ formülüne sahip korozyon inhibitörlerinin çoğu, kationik fragman ile elektrostatik substrat bağı oluşturarak ana inhibitör olarak davranır. Bu bileşiklerin en basiti, R grupları değişen uzunluklardaki (C_nH_{2n+1}) alkil zincirlerinden oluşan N-alkil kuaterner amonyum tuzlarıdır. Tipik olarak, yüzey bağlanmasına (baş grup) yardımcı olmak için metil grupları bulunur ve daha uzun zincirler (kuyruk grubu) aşındırıcı çözeltiliye doğru yönelir. Açıkça NR₄⁺ adsorpsiyonunun oluşması için substrat yüzeyindeki net yükün negatif olması gerekir ve bu türler doğrudan hidratlı metal yüzeye veya negatif yüklü adsorbe edilmiş türler (örn., Cl⁻, SO₄²⁻) yoluyla bağlanabilir (Gece, 2008; Lindsay vd., 2010).

Organik korozyon inhibitörleri, elektron açısından zengin gruplarla kovalent substrat bağları oluşturur. Tipik olarak, bu fonksiyonel gruplar arasında azot veya kükürt bulunur ve ayrıca π-elektron sistemleri de (örneğin, C≡C üçlü bağları ve aromatik halkalar) bağ yapabilir. Baş grubun bağlanma kuvveti, elektron yoğunluğu ve polarize edilebilirliği veya elektronların alt tabakaya ne ölçüde aktarılabilmesi ile belirlenir. Bu özellikler sadece fonksiyonel grubun tanımlanmasına değil aynı zamanda molekülün genel yapısına da bağlıdır. Çeşitli aromatikler için halka sübstituentlerinin eklenmesinin inhibitör etkinliğini etkilediği gösterilmiştir (Gece, 2008; Tan vd., 2006).

Korozyon inhibitörlerinin etkinliğinin teorik bir tahmini, bilgisayar donanımındaki ilerlemeler ve moleküler kuantum mekaniksel hesaplamaların düzenli üretimine yardımcı olan etkili algoritmaların oluşturulmasıyla eş zamanlı olarak son zamanlarda çok fazla dikkat çekmiştir. Korozyon inhibisyon işlemlerinin teorik hesaplamaları, metalik yüzey, inhibitör ve çözücü molekülleri hesaba katmayı gerektiren bu tür araştırmaların çok karmaşık olması nedeniyle, kuantum kimyası açısından hassas bir şekilde yapılamaz (Chen vd., 2012; Gece, 2008). Örneğin, üzerine korozyon inhibitörünün adsorbe edildiği substrat yüzeyinin kimyasal durumu, deneysel olarak doğrulanabilir karakterizasyon eksikliğinden dolayı hassas olarak değerlendirilemez. Son deneysel veriler, bir yüzey oksit, hidroksit veya tuz kaplamanın yapışmayı artırabileceğini ortaya koymaktadır. Ancak diğer yakın tarihli çalışmalarda dolaylı olarak metalik alt tabakaya doğrudan bağlanma beklenmediği rapor edilmiştir (Flores vd., 2011; Oguzie vd., 2011). Bu tezde, 1 M hidroklorik asitte ditiyohidrazodikarbonamid türevleri ile yumuşak çelik (veya %3,5 NaCl'de bakır) arasındaki arayüzeyi ortaya çıkarmak için pratik ve teorik yöntemler kullanılmıştır.

1.10.3 Korozyon İnhibitörlerinin Sınıflandırılması

İnhibitörler, metal bir yüzeyle veya maruz kaldığı ortamla reaksiyona girerek yüzey için belirli bir miktarda koruma sağlayan maddelerdir. İnhibitörler sıklıkla korunacak yüzeyde kendilerini adsorbe ederek, metalik yüzey üzerinde bir film oluşturarak ve anodik veya katodik polarizasyon davranışını etkileyerek, iyonların metalik yüzeye hareketini veya salınımını azaltarak ve metalik yüzeyin elektrik direncini artırarak korurlar.

Öte yandan korozif türler ortamdan uzaklaştırılarak korozyon kontrol edilebilir. Agresif maddeleri temizleyerek ortamın aşındırıcılığını azaltan inhibitörlere çevre düzenleyiciler veya tüketiciler (scavenger inhibitörs) denir. Sıvı ve buhar fazı inhibitörleri olarak kategorize edilebilirler ve ayrıca uçucu korozyon inhibitörleri (VCI) olarak da adlandırılırlar. Bunlar kapalı bir ortamda buharlaşma yoluyla bir kaynaktan korozyon bölgesine aktarılan kimyasallardır. Anodik, katodik veya her iki elektrokimyasal işlemi bloke etmelerine bağlı olarak, sıvı faz inhibitörleri anodik, katodik veya karma tip inhibitörler olarak sınıflandırılır.

1.10.3.1 Anodik korozyon inhibitörleri

Tipik olarak anodik korozyon inhibitörleri, metal yüzeyinde koruyucu bir oksit kaplama oluşturarak işlev görür. Bu da korozyon potansiyelinde önemli bir anodik değişiklikle sonuçlanır ve metalik yüzeyi pasivasyon aralığına zorlar. Pasifleştirici inhibitörlerin iki kategorisi vardır: Bunlar oksijen yokluğunda çeliği pasifleştiren kromat, nitrit ve nitrat gibi oksitleyici anyonlar ve oksijen varlığına ihtiyaç duyan fosfat, tungstat ve molibdat gibi oksitleyici olmayan iyonlardır. İçten yanmalı motorların devridaim-soğutma sistemlerinde, redresörlerde, soğutma ünitelerinde ve soğutma kulelerinde bu tip inhibitörler en etkili ve en sık kullanılanlardır (Şekil.1.19(A)) (Alajaili, 2016).

1.10.3.2 Katodik korozyon inhibitörleri

Katodik korozyon inhibitörleri ya katodik reaksiyon hızını azaltır ya da indirgenebilir türlerin bu alanlara difüzyonunu kısıtlamak için katodik yüzey bölgelerini seçici olarak uyarır. Ek olarak katodik inhibitörler magnezyum, çinko ve nikel gibi katyonların oksijenle indirgenmesini önlemek için katodik korozyon lokasyonlarında koruyucu inhibitör filmler oluşturmada mükemmeldir.

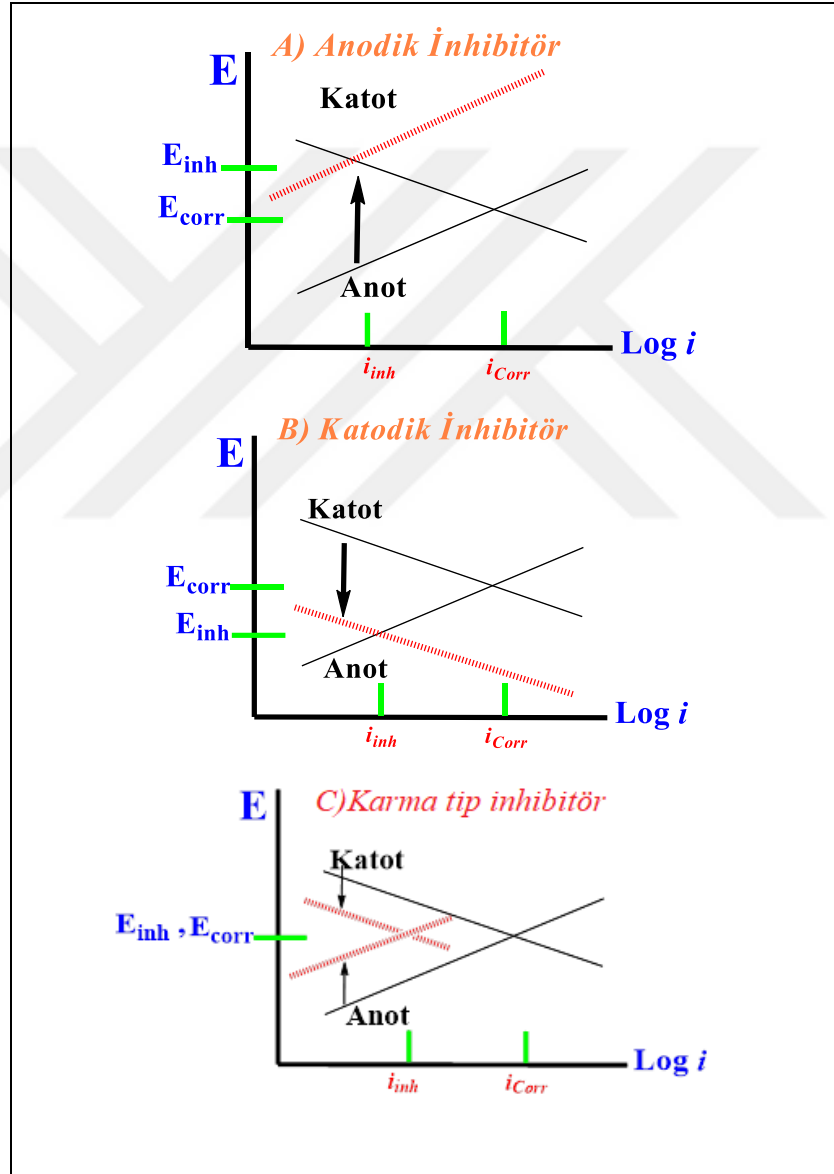
Katodik inhibitörlerin uygulanması katodik reaksiyon oranlarını düşürebilir. Katodik inhibitörler, katodik indirgemenin oluşmasını önleyen bileşiklerdir. Arsenik, antimon, kükürt, selenyum, tellür ve siyanür, hidrojen atomlarının hidrojen gazı üretmesini engelleyen maddelere örnektir. Bununla birlikte, katodik inhibitörler ayrıca bir metalin hidrojen kaynaklı çatlamaya karşı savunmasızlığını artırabilir. Metal ayrıca hidrojeni de emebilir (Şekil 1.19(B)) (Alajaili, 2016).

1.10.3.3 Karma korozyon inhibitörleri

Şekil 1.19(C)'de gösterildiği gibi bir inhibitör her iki süreci de etkilediğinde, potansiyel değişikliği çok azdır veya hiç yoktur (Gil, 2013).

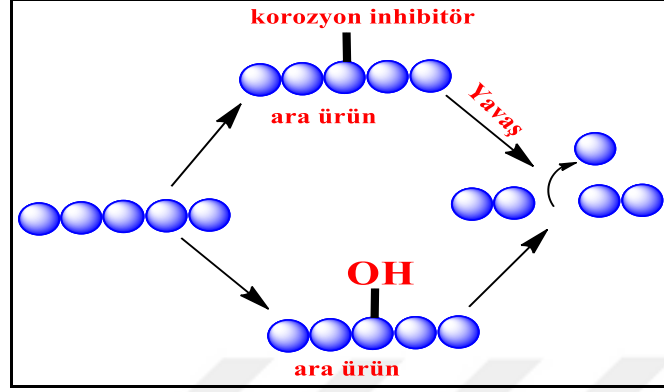
Bir organik korozyon inhibitörünün asidik çözeltide nasıl işlev görebileceğine dair aşağıdakiler de dahil olmak üzere bir dizi öneri vardır:

- Reaksiyon bölgesini bloke etme – bağlı metal atom(lar)ının korozyon reaksiyonlarında yer almasını engeller.
- Difüzyon bariyerinin oluşumu – iyonların/moleküllerin metal yüzeye difüzyonunu kısıtlar. Daha büyük korozyon inhibitörleri (örneğin, uzun hidrokarbon zincirli kuyruk grupları) veya yüzeyde polimerize olan ve bloke edici bir film oluşturan alkinler için işlevsel olma olasılığı daha yüksektir.



Şekil 1.19 (A) anodik, (B) katodik ve (C) karma inhibitörlerin E ve i üzerindeki etkisini gösteren şematik Evans diyagramları. Kesintisiz çizgi, inhibitörsüz durumu ve kesikli çizgi inhibitörlü durumu göstermektedir

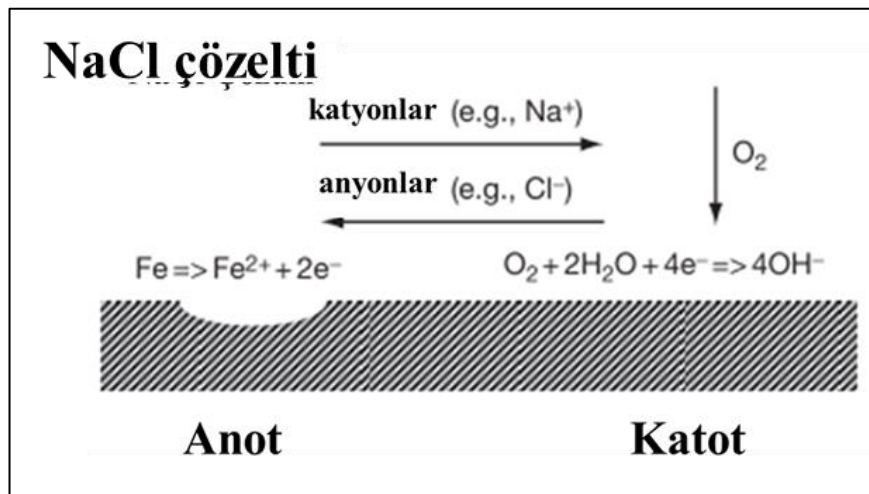
Elektrot reaksiyonlarına katılım normal reaksiyon yoluna müdahale eder. Bir inhibitörün anodik çözünme mekanizmasını nasıl değiştirebileceğini gösteren bir diyagram, Şekil 1.20’de verilmiştir (Lindsay vd., 2010).



Şekil 1.20 Bir korozyon inhibitörünün alternatif bir ara yüzey kompleksi oluşturarak ve dolayısıyla bu işlemin hızını azaltarak anodik metal çözünmesini nasıl engelleyebileceğini gösteren diyagram

1.10.4 Sulu Nötr Ortamda Korozyon İnhibisyonu

Nötre yakın sulu çözeltilerde, anodik korozyon işleminde metal çözünmesi olur ancak katodik reaksiyon Eşitlik 1.21’de ve havalandırılmış sıvılar için Şekil 1.21’de gösterildiği gibidir:



Şekil 1.21 Korozyon sürecinin şematik bir gösterimi, anot ve katodun uzamsal ayrılmasını ve buna eşlik eden iyonların çözelti içindeki göçünü ve katodik reaktan olarak görev yapan oksijeni gösterir

Ek olarak düşük pH değerinden farklı olarak anodik/katodik etkileşimler (oksit, hidroksit veya tuzlar) meydana geldiğinde sıklıkla yüzey kaplamaları oluşur. Korozyon inhibitörleri genellikle bu koşullar altında film oluşturuca maddelerdir. Genellikle anodik veya katodik olarak sınıflandırılırlar.

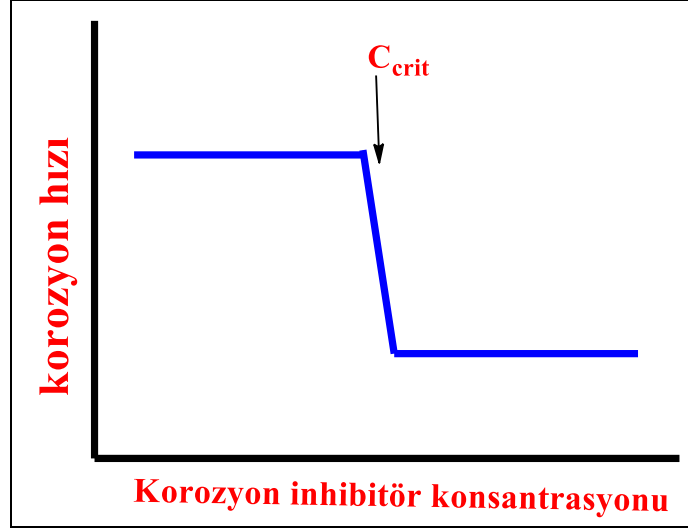
Metal yüzey üzerinde pasif bir oksit kaplamanın oluşturulması, genellikle pasifleştirici inhibitörler olarak anılan sulu nötre yakın çözeltiler için anodik inhibitörlerin metallerin (tipik olarak nanometre kalınlığında) anodik çözünmesini nasıl sınırladığıdır. Alt tabakaya özgü etkilerinden dolayı, bir metal için iyi çalışan bir inhibitör muhtemelen iyi çalışmaz ve hatta başka bir metal için korozyonu daha kötü hale getirebilir.

Kromat, nitrit, molibdat ve benzoat gibi birkaç zayıf asidin anyonları, pratik önemde olan karbon çelikleri için etkilidir. Çözünmüş oksijenin gerekli olup olmadığına bağlı olarak bu anodik inhibitörler oksitleyici veya oksitleyici olmayan olarak kategorize edilebilir. Molibdat ve benzoat oksitleyici değildir ancak kromat ve nitritin her ikisi de oksitleyici inhibitördür (Lindsay vd., 2010).

1.10.5 Kritik Bir Konsantrasyonda Korozyon Oranı

Asidik çözeltilerde adsorpsiyon inhibitörlerinin aksine, anodik inhibitörlerin performansı (yani korozyon oranı (CR)) konsantrasyonla düzgün bir şekilde değişmez. Bunun yerine, Şekil 1.22'de şematik olarak gösterildiği gibi kritik bir konsantrasyonda (C_{crit}) CR'de ani bir düşüş olmaktadır.

İnhibitör türlerinin ve substratın yanı sıra diğer çevresel faktörlerin tanımlanması, C_{crit} 'in sayısal değerini etkiler. Örneğin, Cl^- ve SO_4^{2-} gibi iyonların daha yüksek konsantrasyonları tipik olarak daha yüksek C_{crit} ile sonuçlanır. Korozyon tipik olarak C_{crit} 'in üzerinde düşük ve kabaca sabit kalırken, bazı çalışmalar daha yüksek inhibitör dozlarında daha büyük korozyon oranlarına neden olduğunu göstermiştir. Korozyon oranının C_{crit} 'in altına ani yükselmesi nedeniyle bu inhibitörler de zararlı olarak sınıflandırılmalıdır.



Şekil 1.22 Bir anodik pasivasyon inhibitörü için korozyon hızı ile inhibitör konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösteren bir diyagram

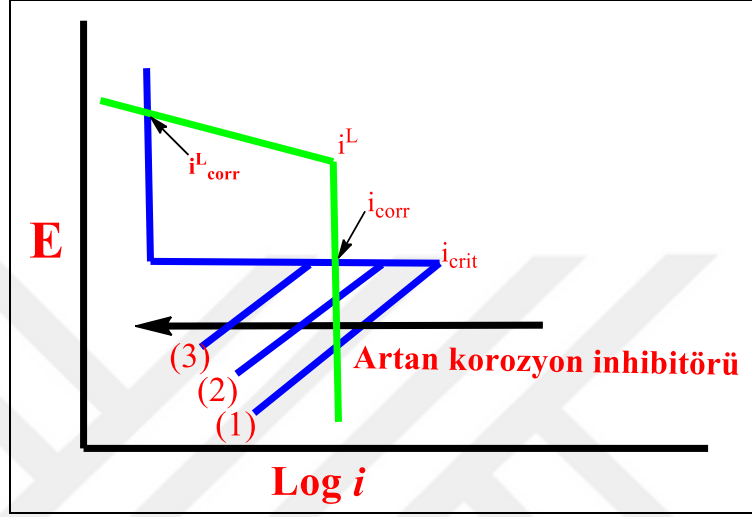
Şekil 1.23, inhibisyonun etkin başlangıcı için bir C_{crit} 'in varlığını açıklayan bir E–logi diyagramını göstermektedir. Görüldüğü gibi, inhibitör konsantrasyonunun yükseltilmesi, pasivasyon için gerekli olan kritik akım yoğunluğunu (i_{crit}) azaltır. Bununla birlikte, kendiliğinden inhibitör kaynaklı pasivasyon ($i_{corr} < i_{L}^{coor}$), önemli bir inhibitör konsantrasyonuna (yani, C_{crit}) ihtiyaç duyan i_{crit} i^L 'ye kadar gerçekleşmez. Böylece, bir C_{crit} 'te etkili bir inhibisyon aniden başlar.

Şekil 1.23, ayrıca deneysel bulgularla tutarlı olarak pasivasyondan sonra korozyon potansiyelinin keskin bir şekilde arttığını göstermektedir. Özellikle, bazı korozyon inhibitörleri (nitrobenzoat gibi) i^L 'yi yükseltebilir ve nispeten yüksek i_{crit} seviyelerinde bile pasivasyonun oluşmasına izin verebilir.

Bu anodik inhibitörlerin pasifliği desteklediği belirli süreçlerle ilgili olarak, pek çok varsayıma rağmen bugüne kadar çok az somut bilgi bulunmaktadır. Çoğu durumda, pasif filmlerin bileşimi ve yapısı bile belirsizdir ve bu, nano ölçekli mekanik kavrayış için kritik bir bilgidir. Bununla birlikte, korozyon önleyici işlemler aşağıdakilerden herhangi birini içerebilir:

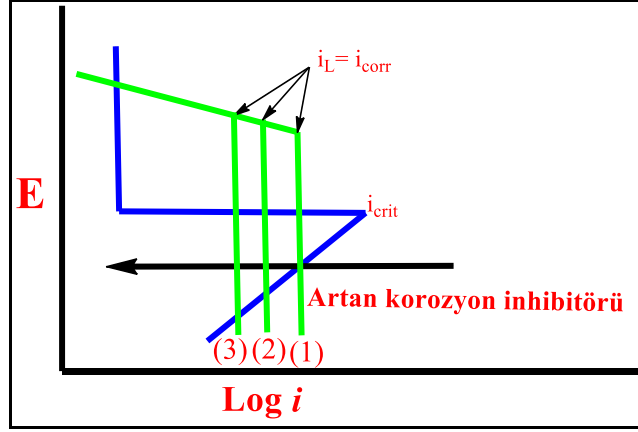
- Pasif bir filmin oluşumu için katalizör,
- Pasif bir filmin oluşumu için reaktif,

- Pasifliği tetiklemek için mevcut bir filmdeki aktif gözenekleri çözünmez bileşiklerle tıkamak,
- Agresif anyonların adsorpsiyonunun önlenmesi ve çözünme süreçlerinin hızının düşürülmesidir.



Şekil 1.23 Oksijenli sulu, nötr bir çözeltide karbon çeliği için şematik E-log i diyagramı. Mavi (yeşil) eğriler anodiktir (katodik). Konsantrasyon(1) → (2) → (3)) sırasında arttıkça korozyon Anodik korozyon hızına ne olduğunu gösterir. Korozyon inhibitörü konsantrasyonunun (1)'den (2)'ye artırılması, korozyon hızı (i_{corr}) üzerinde çok az etkiye sahiptir ancak inhibitör konsantrasyonunun (3)'e artırılması, metal pasif duruma girdiğinde korozyon hızında (i_{corr}) büyük bir azalmaya neden olur (Lindsay vd., 2010)

Tipik olarak, sulu nötre yakın çözeltiler için katodik inhibitörler, oksijenin metal yüzeye geçişini engelleyen çözünmez bir yüzey kaplamasını oluşturarak katodik oksijen indirgeme oranını düşürür. Ancak her zaman geçerli değildir. Filmler oldukça kalındır (yaklaşık 100 nm ile birkaç milimetre) ve temel olarak substrattan bağımsız olarak gelişir. Bu katmanların koruyucu olabilmesi için yüzeye iyi tutunması, minimum gözenekliliğe/geçirgenliğe sahip olması ve elektriksel iletkenliği olmaması gerekir. Aksi takdirde filmin yüzeyinde katodik reaksiyon meydana gelir.



Şekil 1.24 Havalandırılmış nötr çözeltide karbon çeliği için film oluşturucu katodik CI konsantrasyonunun yükseltilmesinin etkisini gösteren şematik E–log i diyagramı. Mavi (yeşil) eğriler anodiktir (katodik). Konsantrasyon arttıkça ((1) → (2) → (3)), i_L ve dolayısıyla i_{corr} azalır

Anodik pasivasyon korozyon inhibitörlerinin aksine, katodik inhibitörlerin kritik bir konsantrasyonu yoktur bunun yerine, inhibitörün konsantrasyonu arttıkça korozyon hızı kademeli olarak azalır. Yine bu model, E-logi eğrilerindeki değişikliklerin inhibitör konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak analiz edilmesiyle anlaşılabilir. Şekil 1.24’den görüldüğü gibi, katodik inhibitör konsantrasyonunun yükseltilmesi i_L ’yi düşürür çünkü havalandırılmış nötre yakın bir çözeltide i_L , oksijenin yüzeye taşınması tarafından belirlenir. Bu koşullar altında $i_L = i_{corr}$ olduğu için korozyon hızı da aynı şekilde düşer (Kolman vd., 1993; Lindsay vd., 2010).

1.10.6 Kuantum Kimyasal Hesaplamalar

Kuantum kimyasal hesaplamalar, elektrokimya çalışmalarında özellikle önemlidir ve araştırmacılara korozyon inhibitörlerinin yapısını ve davranışını incelemek için oldukça hızlı bir yol sunar (Gece, 2008).

Yapı ile aktivite veya özellik arasında bir korelasyon kurulduğunda, henüz sentezlenmemiş olanlar da dahil olmak üzere herhangi bir sayıda bileşik, hesaplama metodolojisi ve araştırılan kimyasal olguyu doğru bir şekilde temsil eden bir dizi matematiksel denklem kullanılarak hızlı bir şekilde taranabilir (Gece, 2008; Kandemirli vd., 2007; Karelson vd., 1996).

Korozyon proseslerinin araştırılması ve organik inhibitörler tarafından kontrol edilmesi çok aktif bir çalışma alanıdır (Bouayed vd., 1998). Quraishi vd. (2003) çalışmalarında, inhibitör etkinliğinin çoğunlukla organik inhibitörün fonksiyonel grupları, sterik etkileri, donör atomların elektronik yoğunluğu ve elektron donörlerinin yörünge karakteri gibi fizikokimyasal ve elektronik özellikleri tarafından belirlendiğini bildirmiştir.

İnhibisyon mekanizması genellikle metal yüzeyinde fiziksel ve/veya kimyasal olarak absorblanan bir kaplamanın oluşturulmasıyla tanımlanır (Touhami vd., 2000). İnhibitör görevi gören organik moleküllerin kükürt, azot ve oksijen gibi heteroatomlar açısından zengin olduğu iyi bilinmektedir. Bu bileşikler ve türevleri, makroskobik fizikokimyasal özelliklerine göre seçilir ve çok çeşitli ortamlarda iyi korozyon inhibitörleridir (Hosseini vd., 2003).

Popüler kuantum kimyasal özellikler, elektronca dolu en yüksek moleküler orbital enerjisini (E_{HOMO}) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisini (E_{LUMO}) içerir. Sınır orbitalleri olarak da bilinen bu orbitaller, bir molekülün diğer türlerle nasıl etkileştiğini belirtir. Elektronlar en dıştaki (en yüksek enerjili) orbitalde bulunduğu için, HOMO elektron veren bir orbital gibi davranabilir.

En düşük enerjili elektronca boş orbital elektron alıcı işlevi görebilecek orbitaldir (Gece, 2008). Bir geçiş durumu, sınır moleküler orbital denen HOMO ve LUMO arasında olabilir. HOMO enerjisi iyonlaşma potansiyeli ile doğru orantılıyken, LUMO enerjisi elektron ilgisi ile orantılıdır. Önemli bir kararlılık ölçüsü, HOMO ile LUMO arasındaki enerji farkıdır.

Büyük bir HOMO-LUMO enerji farkı, bir molekülün kimyasal kararlılığını artırır. Aktivasyon sertliği fikri, HOMO-LUMO enerji farkı açısından da karakterize edilmiştir. Niteliksel sertlik kavramı, polarize edilebilirlikle bağlantılıdır çünkü daha küçük bir enerji farkı genellikle bir molekülün polarizasyonunu kolaylaştırır (Lewis vd., 1994; Zhou vd., 1990).

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin, E_{HOMO} , E_{LUMO} , Enerji farkı (ΔE), sertlik (η), yumuşaklık (σ), elektronegatiflik (χ), Kimyasal potansiyel (μ) ve elektrofiliklik

indeksi (ω), nükleofugalite (ΔE_n), elektrofugalite (ΔE_e) ve transfer edilen elektron fraksiyonu (ΔN) gibi genel parametrelere dayalı olarak kimyasal reaktivite ile inhibisyon hakkında bilgi sağladığı bulunmuştur. I ve A sırasıyla iyonlaşma potansiyelini ve elektron ilgisini ifade eder. Bu parametreler aşağıdaki Eşitlikler kullanılarak belirlenebilir (Ismail vd., 2020; Sarkar vd., 2021; Udhayakala vd., 2012; Verma vd., 2018):

İyonizasyon potansiyeli (I), E_{HOMO} ile ilişkilidir (Ebenso vd., 2010):

$$I = -E_{HOMO} \quad (1.22)$$

Elektron ilgisi (A), E_{LUMO} ile ilişkilidir:

$$A = -E_{LUMO} \quad (1.23)$$

Elektronegatiflik aşağıdaki Eşitlik kullanılarak hesaplanır:

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (1.24)$$

Kimyasal sertlik (η), bir atomun yük transferine karşı direncini ölçer ve aşağıdaki Eşitlik kullanılarak hesaplanır:

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (1.25)$$

Kimyasal yumuşaklık (σ) olarak tanımlanan elektron polarizabilite atom veya atom gruplarının elektron alma kapasitesi olup aşağıdaki Eşitlik kullanılarak hesaplanır:

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (1.26)$$

$$\mu = -\chi \quad (1.27)$$

Global elektrofiliklik indeksi (ω), elektronegatiflik ve kimyasal sertlik parametreleri kullanılarak hesaplanır:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (1.28)$$

Ayrılan bir grubun nükleofilik ve elektrofilik yeteneklerini nicel olarak tanımlayan nükleofugalite (ΔE_n) ve elektrofugalite (ΔE_e) parametreleri aşağıdaki Eşitliklerden hesaplanabilir (Ayers vd., 2005).

$$\Delta E_n = \pm \frac{(\mu+\eta)^2}{2\eta} \quad (1.29)$$

$$\Delta E_e = \frac{(\mu-\eta)^2}{2\eta} \quad (1.30)$$

$$\text{Transfer edilen elektron fraksiyonu} = \Delta N = \frac{(\chi_{Me} - \chi_{inh})}{2(\eta_{Me} + \eta_{inh})} \quad (1.31)$$

χ_{Me} ($\chi_{Me} = 7$ eV Me= Fe durumunda 7 eV; Cu durumunda $\chi_{Me} = 4,48$ eV (Tasić vd., 2018)) ve (Fe (veya Cu)) durumunda η_{Me} ($\eta_{Me} = 0$, Fe (veya Cu) için χ_{inh} ve η_{inh} sırasıyla elektronegatifliği ve sertliği, ifade eder (Daoud vd., 2015).

1.10.7 Monte Carlo Simülasyonu ve Moleküler Dinamik Simülasyonları

Mühendislik ve bilimsel araştırma alanlarında sayısal simülasyon giderek karmaşık sorunların üstesinden gelmek için en değerli araçlardan biri haline gelmektedir. Bilimsel araştırmalarda geleneksel olandan daha ticari ve üretken niteliklere sahip kullanışlı bir araç olan sayısal simülasyon, bazı pahalı, maliyetli ve hatta tehlikeli deneyleri mümkün kılar ve ayrıca hesaplanamayan veya görsel olarak gözlemlenemeyenlerden daha detaylı ve kapsamlı veriler sağlar (Chen, 2018).

Hesaplamalı simülasyonda mikro ölçek (0,1~10 nm, 1~10 ps), orta ölçek (10~1000 nm, 10~1000 ns) ve makro ölçek (>1 μ m, >1 μ s) olmak üzere üç ölçüm birimi vardır: Temel olarak, mikro ölçek, kimyasal reaksiyon gözlemleri, moleküler yapı analizleri ve temel kinetik araştırmalar dahil olmak üzere çeşitli çalışma alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Potansiyel sonuçları belirlemek için öncelikle Moleküler dinamiklere ve Monte Carlo simülasyonuna güvenilmektedir. Çünkü deneylerdeki nesnelere, her atomun veya molekülün hareket ayrıntılarını ortaya çıkaracak kadar spesifik olabilir. Böylece araştırmacıların hem fiziksel hem de kimyasal doğaları mikro kozmik bir bakış açısıyla tam olarak kavramasını sağlar.

1.10.7.1 Monte Carlo simülasyonu

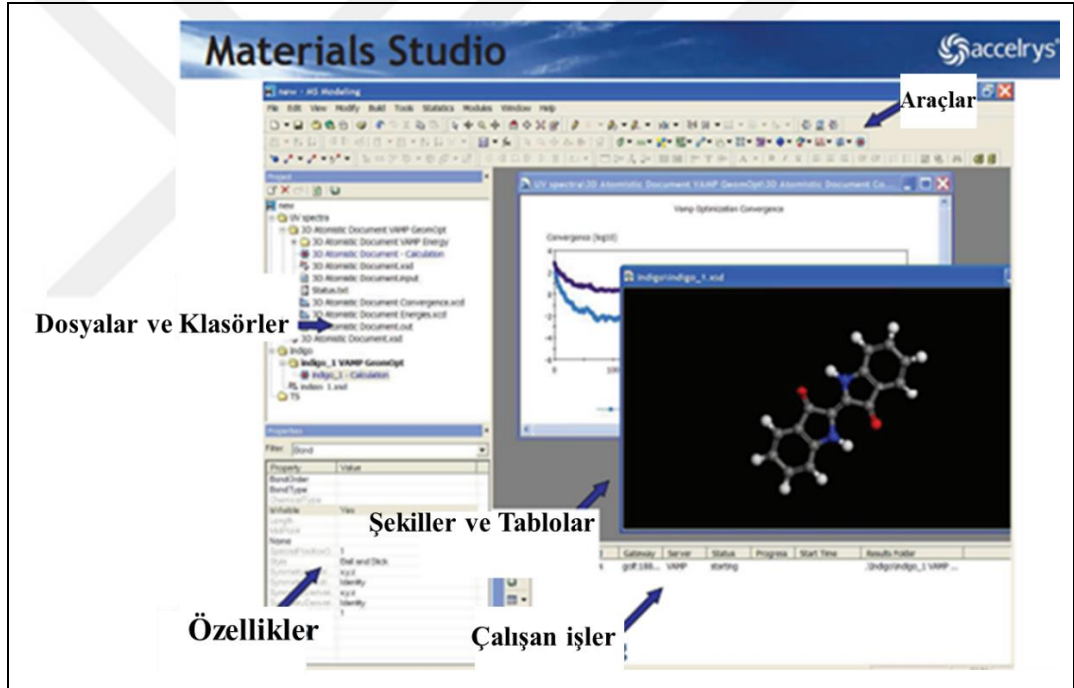
Rastgele örnekleme veya istatistiksel test yöntemi olarak da bilinen Monte Carlo Simülasyon (MCS), artan atomlardan dolayı enerji hesaplamasını kolaylaştırmak için 1940'ların ortalarında kurulan hesaplamalı matematiğin bir dalıdır. Geleneksel yaklaşım, gerçek fiziksel süreçle karşılaştırılamayacağı için iyi sonuçlar almak zordur. Monte Carlo yaklaşımı, gerçek fiziksel süreci simüle etme yeteneğine sahiptir. Problem gerçeklikle o kadar uyumludur ki bireyler oldukça tatmin edici çözümler elde edebilir. Monte Carlo (MC) yaklaşımının yararları şunları içerir: Konu geometrik gereksinimlerle sınırlandırılırken, rastgele niteliklere ve deneysel fiziksel süreçlere sahip nesnelere doğasını daha doğru bir şekilde tasvir edebilir. Yakınsama oranı problemin boyut sayısı ile ilişkili değildir. Aynı anda birden çok bilinmeyenle birden çok yanıtı hesaplayabilir, hatayı belirlemek kolaydır. Program yapısı basit ve kullanımı kolaydır. Yavaş yakınsama ve hata olasılığı dezavantajlarıdır. Sonuçlar sistem boyutundan etkilenir.

1.10.7.2 Moleküler dinamik simülasyonu

“Moleküler dinamik simülasyonu” (MDS) terimi, çekirdek ve elektronlardan oluşan çok gövdeli bir sistemdeki mikroskobik parçacıkların etkileşiminin ve hareketinin simülasyonunu tanımlamak için kullanılır. Her bir çekirdeğin, diğer tüm çekirdeklerden ve elektronlardan oluşan potansiyel alan içinde Newton yasasına göre hareket ettiği ve bunun sonucunda parçacıklar sisteminin yörüngede olduğu varsayılır. Ardından, fiziksel istatistiksel yaklaşımı kullanarak makroekonomik performansın malzeme yapısı ve özellikleri hesaplanır. MD: Tanımlamak için hareket denklemi kullanılır. Sistemin makroskobik özelliklerinin yanı sıra statik ve dinamik özelliklerini belirlemek için istatistiksel teknikler kullanılır. Sistemin zaman içindeki gelişim

sürecinin bir simülasyonu olarak görülebilir. Deterministik modelleme nedeniyle rastgele değişken yoktur. Deterministik simülasyon yöntemleri için kullanım sınırları: Aslında, hem stokastik hem de moleküler dinamik modelleme yöntemlerinde sonlu bir sistem boyutu sınırı ve sınırlı miktarda gözlem süresi olmak üzere iki ana kısıtlama vardır (Chen, 2018).

Bu tezde, adsorbant ve substrat bileşikleri arasındaki etkileşim, Material Studio 2017 yazılımı (Şekil 1.25) tarafından sunulan Monte Carlo (MCS) ve moleküler dinamik (MDS) simülasyonları kullanılarak yapılmıştır (Şekil 1.25). Bu yöntemler, 1 M hidroklorik asitte ditiyohidrazodikarbonamid türevleri ile yumuşak çelik (veya %3,5 NaCl'de bakır) arasındaki arayüzü ele almak için kullanılmıştır.



Şekil 1.25 Material Studio 2017 yazılımı (BIOVIA)

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Arab ve Emran (2008), %10 MeOH içeren 0,2 M Na₂SO₄ çözeltisinde Fe78B13Si9 camsı alaşım için korozyon inhibisyonu olarak bazı tiyosemikarbazon türevlerini araştırmışlardır. İnhibitörlerin etkinliğini belirlemek için polarizasyon ve empedans gibi elektrokimyasal yöntemler kullanmışlardır. Hem yaklaşımlardan hem de morfolojik araştırmalardan elde ettikleri bulgular neredeyse aynıdır. 0,2 M Na₂SO₄ çözeltisinde, tiyosemikarbazon türevleri, alaşımın en büyük korozyon inhibisyonunu ve karma inhibitörler olarak hareket etme belirtilerini göstermiştir. Demir bazlı alaşımların korozyonunun neredeyse tamamen yük transfer mekanizması tarafından kontrol edildiğini, difüzyonun ise bazen rol oynadığını belirtmişlerdir. Korozyon inhibisyon etkinliği ile moleküler yapı arasında bir bağlantı olduğunu bulmuşlardır. Ek olarak kinetik-termodinamik izotermeler, deneysel bulgularla uyum içinde olduğunu ayrıca potansiyodinamik polarizasyon ve empedans deneyleri, alaşımla, inhibitörlerin kendiliğinden adsorpsiyon olabileceğini belirtilmişlerdir.

Khiati vd. (2011), %3 NaCl çözeltisinde bakır için korozyon inhibisyonu olarak bis-(4-amino-5-merkapt-1, 2, 4-triazol-3-il)-bütan (BAMTB) adlı yeni inhibitörü incelemişlerdir. BAMTB'nin inhibisyon etkinliğini belirlemek için voltametri, kronopotansiyometri ve EIS gibi çeşitli yöntemler kullanmışlardır. BAMTB'nin nötr sulu sodyum klorür çözeltilerinde yaygın olarak kullanılan benzotriazolden daha iyi performans gösteren üstün bir korozyon inhibitörü olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca BAMTB, potansiyodinamik testlere göre hem anodik (bakır çözünmesi) hem de katodik (oksijen indirgeme) süreçleri aynı anda azaltarak ve genel mekanizmayı değiştirerek karma bir inhibitör olarak çalışmıştır.

Goulart vd. (2013), tiyosemikarbazonlardan dört bileşik, yani 4-Etoksibenzaldehit tiyosemikarbazon, 4-Hidroksibenzaldehit tiyosemikarbazon, 4-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit tiyosemikarbazon, 2-Piridinkarboksaldehit tiyosemikarbazon ve semikarbazonlardan iki bileşik, yani 2-İndolekarboksaldehid tiyosemikarbazon ve semikarboxildehyd pirosemikarbazonu 1 M HCl içinde karbon çeliğin korozyon inhibitörleri olarak araştırmışlardır. Değişik inhibitör dozlarında inhibisyon etkinliğini

değerlendirmek için moleküler modelleme, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisini kullanmışlardır. Test edilen tüm kimyasalların polarizasyon grafiklerine göre karma inhibitörler gibi davrandığını göstermişlerdir. Ayrıca inhibitörlerin varlığı, EIS eğrilerine göre, korozyon işlemi yük transfer direncini ve inhibisyon etkinliği arttırmıştır. Langmuir adsorpsiyon izotermi, incelenen inhibitörlerin adsorpsiyonunu belirtir. Deneysel ve teorik veriler ayrıca tiyosemikarbazonların semikarbazonlardan daha üstün korozyon inhibitörleri olduğunu göstermiş ve teorik sonuçlarla doğrulamıştır.

Al-Amiery vd. (2013), 4-aminoantipirin, tiyosemikarbazid ve 2-metilbenzaldehit'ten 2-(1-metil-4-((E)-(2-metilbenziliden)amino)-2-fenil-1H-pirazol-3(2H)-iliden)-hidrazinkarbotiyoamidi (HCB) sentezlemişler ve sentezledikleri yeni bileşiğin kimyasal yapısını Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi ve nükleer manyetik rezonans verilerini kullanarak karakterize etmişlerdir. Bileşikleri, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi gibi elektrokimyasal yöntemler kullanarak 1 M HCl'de yumuşak çelik için korozyon inhibitörü olarak incelemişlerdir. HCB'nin asidik çözeltilerde yumuşak çelik korozyonunu azalttığını ve inhibitörün konsantrasyonunu yükseltildiğinde inhibisyon etkinliğinin arttığını belirtmişlerdir. 5,0 mM HCB molekülünde inhibitör etkinlik %96,5 olmuştur. Ayrıca empedans özelliklerindeki değişikliklere göre koruyucu bir kaplama oluşmasına neden olan yumuşak çeliğin yüzeyinde HCB'nin adsorbe olduğunu rapor etmişlerdir.

Mohan, ve Kalaigannan (2013), 1 M HCl'de yumuşak çelik için korozyon inhibitörü olarak 1, 4-bis(2-nitrobenziliden) tiyosemikarbazidi (BBTS) incelemişlerdir. İnhibisyon etkinliğini, korozyon oranını ve yüzey kaplamasını değerlendirmek için potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans yöntemleri kullanmışlardır. Bu kimyasalın hidroklorik asitte yumuşak çelik korozyon önleme özelliklerine sahip olduğunu ve BBTS'nin karma tipte bir inhibitör olduğunu rapor etmişlerdir.

Al Kharafi vd. (2013), temiz ve sülfitle kirlenmiş tuzlu sudaki bakıra, 4-amino-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (ATATH) adlı korozyon inhibitörünün etkisini incelemişlerdir. Korozyon inhibisyon etkinliğini ölçmek için potansiyodinamik ve potansiyostatik

polarizasyon testleri gibi elektrokimyasal yöntemler kullanmışlardır. ATATH eklenmeden önce ve sonra yüzey taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize etmişlerdir. Polarizasyon deneylerinin, 20 ve 60°C sıcaklıklarda inhibitör konsantrasyonu arttıkça anodik akım yoğunluğunda önemli bir düşüşe neden olduğunu belirtmişlerdir. Standart serbest adsorpsiyon enerjisinin (ΔG^0), sırasıyla $-41,93 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ve $-46,77 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Bu sonuçlara göre ATATH ile bakır yüzeyi arasındaki etkileşimin kemisorpsiyon olduğunu göstermektedir. Ayrıca ATATH varlığında ve yokluğunda bakırın tuz çözeltisinde çözünmesinin aktivasyon enerjileri sırasıyla $55,48 \text{ kJ/mol}$ ve $17,7 \text{ kJ/mol}$ olmuştur. Ayrıca tuz çözeltisi sülfid iyonları ile kirlendiğinde ATATH'nin pasifliğinin azaldığını, taneler arası korozyonun sülfid saldırısının semptomlarından biri olduğunu bulmuşlardır.

Xu vd. (2014), 1 M HCl'de yumuşak çelik için korozyon inhibitörü olarak 2-piridinkarboksaldehit tiyosemikarbazon (2-PCT) ve 4-piridinkarboksaldehit tiyosemikarbazon (4-PCT) olmak üzere iki bileşiği araştırmışlardır. Korozyon inhibisyon etkinliğini değerlendirmek için elektrokimyasal yöntemler, teorik hesaplamalar ve taramalı elektron mikroskobu kullanmışlardır. İnhibisyon etkinliğinin 2-PCT molekülünün 4-PCT molekülünden daha yüksek olduğunu ve verilere göre her iki bileşiğin de 1,0 M HCl'de mükemmel yumuşak çelik inhibitörleri olduğunu rapor etmişlerdir. Ek olarak iki inhibitör, potansiyodinamik polarizasyon eğrilerine göre karma tip inhibitörler olarak etki göstermiştir. Ayrıca Langmuir adsorpsiyon izotermi, inhibitör adsorpsiyonunu yönetir ve termodinamik parametreler (E_a , K_{ads} , ve ΔG^0_{ads}) hesaplanmış ve açıklanmıştır. Ayrıca inhibisyon mekanizmasını belirlemek için sıfır yük ölçümlerinin potansiyeli ve teorik hesaplama teknikleri kullanmışlardır.

Ramya vd. (2015), alkil benzimidazoller ve tiyosemikarbazidin (TSC) sinerjik hidrojen bağlı etkileşimi ile yeni bileşik sentezlemişlerdir. Çeşitli sıcaklıklarda hidroklorik asitte yumuşak çeliğin korozyon koruyucu özelliklerini belirlemek için polarizasyon, EIS, adsorpsiyon, yüzey araştırmaları ve hesaplamalı yaklaşımlar kullanmışlardır. Toplam enerji, E_{HOMO} , E_{LUMO} ve enerji farkı gibi bazı faktörlerin korozyon inhibisyon etkinlikleri ve küresel kimyasal reaktivite ile ilişkili olduğunu göstermişlerdir. Tiyosemikarbazid (TSC), yaklaşık 1.99 \AA 'luk bir bağ uzunluğuna kadar benzimidazol türevleri ile etkileşime girmektedir. Tiyosemikarbazit ve

benzimidazoller arasında bir hidrojen bağının oluşturulması bu etkileşim ile temsil edilir. Hidroklorik asitte, TSC ve benzimidazol türevlerinin bu sinerjistik kombinasyonu, yumuşak çeliğe karşı uzun süreli inhibitör etkinlik sağladığını belirtilmişlerdir.

Kıcıır vd. (2016), NaCl çözeltisinde bakır için korozyon inhibitörleri olarak imidazol, 1,2,4-triazol ve bunların 1-metil türevlerini incelemişlerdir. Korozyon inhibisyon etkinliğini değerlendirmek için elektrokimyasal yöntemler ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplaması kullanmışlardır. Protonsuzlaştırılmış imidazol, 1-metil ve nötr imidazol ile karşılaştırıldığında ekzotermik sulu faz adsorpsiyon serbest enerjisinde yalnızca mütevazı bir artış göstermesine rağmen, protonsuzlaştırılmış triazolün 1-metil triazolden çok daha kuvvetli adsorbe olduğunu belirtmişlerdir. Bu, triazolün 1-metil-triazolden daha etkili bir inhibitör olduğunu göstermektedir ancak imidazol ve 1-metil-imidazol eşdeğer inhibitör özelliklere sahip olmalıdır. 1-metil-imidazol daha yüksek konsantrasyonlarda korozyonu hızlandırdığından, deneysel sonuçların bu varsayımı yalnızca kısmen desteklediğini belirtmişlerdir.

Muralisankar vd. (2017), (Z)-N-metil-2(2-okso-1-pentilindolin-3-iliden)-N-fenilhidrazinkarbotioamid (PITSc) adlı inhibitörü sentezlemişlerdir. Bileşiği yumuşak çelik için korozyon önleyici olarak 1 M HCl'de incelemişlerdir. İnhibitör etkinliğini ölçmek için ağırlık kaybı yöntemi, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans yaklaşımları kullanmışlardır. DFT tekniğini kullanarak kuantum kimyasal hesaplamalara tabi tutulan PITSc'nin yapısını optimize etmişlerdir. Ek olarak inhibisyonun doğasını araştırmak için UV-Görünür, FT-IR gibi çeşitli spektroskopi teknikleri ve SEM/EDX gibi yüzey morfolojik yaklaşımları kullanmışlardır. PITSc'nin moleküler yapısı, tek bir kristal X-ışını kristalografik tekniği kullanarak doğrulamışlardır. 1 M HCl'de PITSc'nin metal yüzey üzerinde Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu, Tafel polarizasyon ölçümlerine göre PITSc, anodik işlemin baskın kontrolüne sahip karma tipte bir inhibitör olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca aromatik halkanın elektronegatif donör atomları S, O ve π -elektronları tarafından bir adsorptif film üretimi, DFT simülasyonları ile daha da doğrulamışlardır.

Ofoegbu vd. (2017), 50 mM NaCl çözeltisinde bakır için koozyon inhibitörü olarak 1*H*-1,2,3-triazol ve 1,2,4-triazol olmak üzere iki bileşiği incelemişlerdir. Korozyon inhibisyon etkinliğini değerlendirmek için bir dizi elektrokimyasal ve analitik yöntem kullanmışlardır. Elektrokimyasal testlere göre 1*H*-1,2,3-triazolün üstün inhibitör özelliklere sahip olduğunu ancak orta anodik potansiyelerde (+300 mV SCE) anodik bakır çözünmesini etkilemediğini belirtmişlerdir. 1,2,4-triazol ise daha yüksek anodik akımlara sahip olmasına rağmen anodik potansiyelerde anodik bakır çözünmesini etkilediğini belirtmişlerdir. Elektrokimyasal araştırmalarda bulunan verileri ve modelleri açıklamak için yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları da yapmışlardır. İnhibitörler, bilgisayar incelemelerinde ya gaz fazında ayrılmış ya da Cu (111) yüzeye adsorbe olmuştur. Ayrıca her iki triazolün inhibe edici etkilerinin mekanizmaları hesaplamalarla doğrulanmış ve Cu yüzeyinde koruyucu kaplamaların oluşturulması için makul yöntemler öne sürülmüştür. Son olarak, bu çalışmanın bulguları, proses suyu arıtma sistemleri araştırmasında bakır içeriği yönetimi için umut verici etkilere sahip olduğunu belirtilmiştir.

Prakashaiah vd. (2018) tiyosemikarzon türevlerinden üç bileşik, yani (E)-2-(2-hidroksibenziliden) hidrazinkarbotiyoamid (MHC), (E)-2-(2,4-dihidroksibenziliden)hidrazinkarbotiyoamid (DHC) ve (E)-2-(2,3,4-trihidroksibenziliden)hidrazinkarbotiyoamid (THC)'yi sentezlemişler ve %3,5 NaCl çözeltisinde 2024-T3 alüminyum alaşımı için korozyon inhibitörü olarak araştırmışlardır. Korozyon inhibisyon etkinliğini elektrokimyasal yöntemler, SEM/EDX, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve kuantum kimyasal hesaplamalarla belirlemişlerdir, inhibisyon etkinliğinin sırasıyla MHC < DHC < THC şeklinde olduğunu belirtmişlerdir. İnhibitörlerin, alaşım yüzeyinde adsorbe edilmiş bir kompleks kaplaması oluşturarak AA2024-T3'ü korozyona karşı koruduğunu rapor etmişlerdir.

Son yıllarda, bazı 1-aril-2,5-ditihidrazodikarbonamid bileşikleri, potansiyel korozyon inhibitörleri olarak bulunmuştur (Singh vd., 2003). Yapısal olarak farklı (tiyosemikarbazit, fenil izotiyosiyanat ve bunların geri akış malzemesi 1-fenil-2,5-ditihidrazodikarbonamid) üç bileşik kullanarak çeşitli sıcaklıklarda 0,26 M NaCl çözeltisinde Cu için korozyon inhibitörlerini araştırmışlardır. Bu inhibitörlerin

etkinliği, gravimetrik ve korozyon hızı yöntemleri ile değerlendirilmişlerdir. 1-fenil-2,5-ditiyohidrazodikarbonamidin inhibitör etkinliğini, tiyosemikarbazid ve fenil izotiyosiyanatınkinden daha yüksek *olduğunu* rapor etmişlerdir. Aynı araştırmacılar, tiyosemikarbazid ile *p*-metoksifenil izotiyosiyanat, *p*-metil fenil izotiyosiyanat ve *p*-klorofil izotiyosiyanat etkileşimi ile elde ettikleri moleküllerin farklı sıcaklıklarda 26 M NaCl çözeltilisindeki bakır için korozyon inhibitörleri olarak etkisini araştırmışlardır.

Shukla vd. (2011), 1 M HCl çözeltilisinde yumuşak çelik için korozyon inhibitörü olarak N-fenilhidrazin-1,2-dikarbotiyoamidin (PDA) inhibitör etkinliğini gravimetrik, korozyon hızı ve empedans spektrumları (EIS) ile araştırmışlardır. İnhibitör konsantrasyonunun artmasıyla inhibisyonun etkinliğinin arttığını bulmuşlardır. PDA, elektrokimya testlerine göre karna tip inhibitör etkinliği gösterdiğini rapor etmişlerdir. PDA'nın 1 M HCl'de yumuşak çelik üzerine adsorpsiyonu Langmuir'in adsorpsiyon izotermine uyduğunu belirtmişlerdir.

Galai vd. (2020), fenil halkaları ve heteroatomlar içeren diğer organik bileşikleri, yani 5-((benziloksi)metil)kinolin-8-ol (BMQ) ve 5-((2-(diethylamino)etoksi) metil)kinolin-8-ol (DEMQ) bileşiğini 1 M HCl içinde. yumuşak çelik için korozyon inhibitörleri olarak araştırmışlardır. İnhibitörlerin etkisini araştırmak için elektrokimyasal ve teorik çalışmaları kullanmışlardır. Kimyasallar, karma türden korozyon inhibitörleridir. Langmuir adsorpsiyonunu takiben, çelik yüzeye kimyasal bağ ile bağlandığını rapor etmişlerdir. Teorik çalışmalarla oksijen, azot ve metil gruplarının serbest heteroatom çiftlerinin incelenen moleküllerle çelik yüzey arasında elektron paylaşımını desteklediğini rapor etmişlerdir.

Boudjellal vd. (2020), kalkon türevinin etanolik sodyum hidroksit çözeltilisinde nükleofil substrat olarak tiyosemikarbazid ile reaksiyonu ile (E)-5-(4-(dimetilamino)fenil)-3-(4-(dimetilamino)stiril)-2,3-dihidro-1H-pirazol-1-karbotioamid (DDP)) molekülünü sentezlemişler ve kimyasal yapısını FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR spektrumları ile karakterize etmişlerdir. Yaptıkları araştırmada sentezledikleri maddelerin korozyon inhibitörünü değerlendirmek için gravimetrik ve elektrokimyasal yöntemleri kullanmışlardır. Yumuşak çelik yüzeyinde hedef kimyasalın önemli ölçüde adsorbe olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca Langmuir

adsorpsiyon izoterminin çelik yüzeyinde DDP molekülleri tarafından takip edildiğini ve üretilen inhibitörün hesaplanan (ΔG°_{ads}) değerlerinin, bu ilacın adsorpsiyonunda kemisorpsiyon ve fizisorpsiyonun rol oynadığını gösterdiğini belirtmişlerdir. DDP, polarizasyon eğrilerine göre karma tipte bir inhibitör görevi gördüğünü belirtmişlerdir. SEM incelemesine göre korozyon önleme, metal yüzey üzerinde koruyucu bir kaplama oluşturulmasına bağlanabilir. Ayrıca DDP'nin moleküler yapısı ile inhibitör özellikleri arasındaki bağlantı, DFT simülasyonları kullanılarak gösterilmiştir.

Njoku vd. (2021), 0,25 M H_2SO_4 +0,5 M NaCl'de Q235 ve X70 çelikleri için korozyon önleyici olarak 2-amino-6-metoksibenzotiyazol (2-AMB) adlı yeni bileşiği incelemişlerdir. Korozyon inhibisyon etkinliğini belirlemek için deneysel ve teorik tekniklerin bir kombinasyonunu kullanmışlardır ve inhibitör kullanılan sistemler için daha uzun daldırma sürelerinde empedans verilerinin, çelik yüzey üzerinde yoğun bir kendiliğinden birleşen tek tabakalı (SAM) filmin oluşturulmasıyla bağlantılı olarak film dirençlerinin hafifçe yükseldiğini ve zamanla inhibisyon etkinliğinde çarpıcı bir artışa neden olduğunu belirtmişlerdir. 2-AMB SAM filmi, polarizasyon ölçümlerine göre hem anodik hem de katodik akım yoğunluklarını önemli ölçüde azalttığını belirtmişlerdir. Ayrıca 2-AMB protonasyonundan sonra, Langmuir adsorpsiyon izotermini izleyen 2-AMB türleri fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon yöntemine göre adsorbe olmuştur. Ayrıca XPS analizi, 2-AMB'nin çeliklerle etkileşimini doğrularken, taramalı elektron mikrografları fiziksel koruyucu etkiyi SEM ile göstermişlerdir. 2-AMB'nin elektriksel özelliklerinin çelikler üzerindeki etkileşimi ve adsorpsiyon üzerindeki etkisine ilişkin veriler elde edilmiş ve deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

Alamiery (2021), yumuşak çelik için iki farklı asidik çözeltide (1 M HCl ve 0,5 M H_2SO_4) korozyon inhibitörü olarak tiyosemikarbazitten yeni bileşik türeviden olan 4-etil-1-(4-okso-4-fenilbütanoil)tiyosemikarbazit (EOPT) molekülünü araştırmıştır. Bu çalışmada, 303 ve 313°C çözelti sıcaklıklarında 100 ila 600 ppm konsantrasyon aralığında EOPT'nin korozyon inhibisyon etkinliğini 1, 5, 10 ve 24 saatlik daldırma süreleri ve 323 ve 333 K'de ağırlık kaybı ölçümleri (WL), adsorpsiyon izotermi ve yoğunluk fonksiyonel teorisi gibi birçok teknik kullanarak incelemiştir. EOPT'nin inhibitör etkinliği artan konsantrasyonla arttığını 500 ppm ve 5 saat için HCl çözeltisinde yüzde 67,4'ten yüzde 96,1'e ve H_2SO_4 çözeltisinde yüzde 55,3'ten yüzde

88,7'ye artmıştır. Ayrıca WL çalışmaları, EAPT moleküllerinin hem asidik hem de bazik sıvılarda adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modelini takip ettiğini belirtmiştir. DFT'den elde edilen tüm kimyasal tanımlayıcılar, araştırılan inhibitörün MS yüzeyindeki adezyon bölgeleri tarafından verimli bir şekilde emildiğini göstermektedir. Molekül geometrisini ve elektriksel yapısını belirlemek için, sınır moleküler orbitalleri arasındaki enerjileri bularak kinetik kararlılıklarını göstermek için kuantum kimyası hesaplamalar yapmıştır.

Bimoussa vd. (2022), 1 M H₂SO₄ içinde paslanmaz çelik-321 için korozyon inhibitörü olarak Seskiterpen α , β -doymamış ketondan sentezledikleri tiyosemikarbazon (TSC) ve semikarbazon seskiterpenin (SMC) karakterizasyonunu ve FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR gibi çeşitli spektroskopik yöntemlerle incelemiştir. İnhibitörlerin performansı için elektrokimyasal yöntemler, fonksiyonel yoğunluk teorisi ve Monte Carlo teorik çalışmalarını yapmışlardır. Her iki bileşiğin de katodik inhibisyon ağırlıklı karma tip davranış sergilediğini belirtmişlerdir. Elektrokimyasal sonuçlarla, fonksiyonel yoğunluk teorisi ve Monte Carlo kullanılarak yapılan teorik araştırmaların oldukça tutarlı olduğunu rapor etmişlerdir. Mullikan negatif yükleri ve HOMO/LUMO özel dağılımları tarafından gösterildiği gibi, azot bölgeleri metal/inhibitör etkileşimi için önemli ölçüde reaktivite gösterdiğini belirtmişlerdir.

Ferkous vd. (2020), 1 M HCl'de yumuşak çelik için yeni inhibitör olan 2-(2-metoksibenzil)hidrazin-1-karbotiyoamidin (MBHCA) korozyon inhibisyon etkinliğini belirlemek için PDP, EIS ve gravimetrik yöntem gibi elektrokimyasal yöntemleri kullanmışlardır. Taramalı elektron mikroskobu kullanarak metal yüzeyindeki inhibitör adsorpsiyonunun özelliklerini ve metalin dış morfolojisini ölçmüşlerdir. Ayrıca yoğunluk fonksiyonel teorisi yaklaşımı ve moleküler dinamik simülasyonu kullanarak kuantum kimya hesaplamalarıyla mevcut çalışmanın deneysel sonuçlarının uyumlu olduğunu rapor etmişlerdir. Schiff bazı konsantrasyonunun artırılmasının çelik korozyon oranını azalttığını ve MBHCA'nın 200 ppm'de maksimum %97,8'e ulaşan inhibitör etkinliği olduğunu göstermişlerdir. Ek olarak MBHCA'nın varlığı akımı azalttığını ve korozyon potansiyelini daha yüksek değerlere değiştirdiğini, bu da polarizasyon ölçümlerine göre bu Schiff bazının katodik baskınlığa sahip karma tip bir inhibitör olarak çalıştığını göstermişlerdir. Ayrıca kimyasal soğurma işlemi yoluyla

çelik yüzeyindeki inhibitör adsorpsiyonu, termodinamik verilerle doğrulanmıştır ve Langmuir modeli, MBHCA adsorpsiyonunu açıklamak için en uygun model olduğunu belirtmişlerdir.

Nayak vd. (2022), 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içinde yumuşak çelik için korozyon önleyici olarak 2(E)-2-[(1H-İmidazol-2yl) metildien]hidrazin-1-karbotiyoamid (IMHC) adlı bileşiği çeşitli sıcaklıklarda elektrokimyasal olarak değerlendirmişlerdir. Ayrıca en iyi inhibitör etkinliği elde etmek için koşulları optimize etmişlerdir. Verileri eşleştirmek için çeşitli adsorpsiyon izotermi, ilgili denklemler ve grafikler kullanılarak termodinamik parametreleri hesaplamışlardır. Yüzey morfolojisini taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağıtıcı X-ışını kullanarak incelemişlerdir. 303 K'de 1×10^{-3} M konsantrasyondaki IMHC ile kaydedilen maksimum yüzde inhibisyon etkinliğinin yaklaşık %79 olduğunu, inhibisyon etkinliğinin sıcaklık yükseldikçe azaldığını, IMHC karma bir inhibitör etkiye sahip olduğunu, IMHC'nin MS yüzeyine fiziksel adsorpsiyonunun gerçekleştiğini ve Langmuir modelini takip ettiğini, H₂SO₄ varlığında IMHC'nin MS için etkili bir korozyon inhibitörü olarak kabul edilebileceğini belirtmişlerdir.

Bakır ve yumuşak çelik için sulu klorür sistemlerinde (HCl veya NaCl) korozyon inhibitörleri olarak işlev gören çok sayıda organik bileşik çalışılmıştır (Singh vd., 2003; Yadav, 2019). Aminlere, bunların ditiyokarbamatlarına ve ilgili Cu veya Fe komplekslerine dayalı korozyon inhibitörleri bu tür sistemlerde etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca tiyosemikarbazid fenil izotiyosiyanatın reaksiyonundan sentezlenen 1-fenil, 2,5-ditiohidrazolidikarbonamidin inhibitör etkinliği önemli ölçüde artmıştır. Süstitüe fenil izotiyosiyanat ve bunların kondensasyon ürünlerinin tiyosemikarbazid-1-aryl, 2,5-ditiohidrazodikarbonamidler ile sentezlenmesi ve süstitüentlerin inhibitör etkinlikleri üzerindeki etkisinin incelenmesinin inhibitör etkinliğini daha da artırmak için ilgi çekici olacağı düşünülmüştür (Latha vd., 1996; Otero vd., 1996; Singh ve Rastogi, 1994).

Son yıllarda, birçok araştırmacı, ister asidik ister alkali olsun, MS ve bakır için korozyon inhibitörleri olarak organik bileşiklerin tek bir çözeltide sentezlendiğini bildirmiştir. Asidik çözeltideki inhibitör, bakırın inhibisyon etkinliğini yumuşak

çelikten daha fazla artırmıştır. Alkali çözeltide ise tam tersi elde edilmiştir. 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde yumuşak çelik ve bakır için bir korozyon inhibitörü olarak Boldine kullanımını araştırmışlardır. Korozyon inhibisyon etkinliğini değerlendirmek için potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi gibi elektrokimyasal teknikler kullanmışlardır. EIS'ye göre karbon çeliği için korozyon önleyici etkinliğin %65, bakır için ise %89 olduğunu rapor etmişlerdir. Boldine'in karbon çeliği ve bakır yüzeylere adsorpsiyonu, Langmuir izoterm modeline uyumlu olduğu ve teorik sonuçların deneysel bulguları desteklediği rapor edilmiştir (Díaz-Cardenas vd., 2019).

Yaro vd. (2014), soğutma sisteminde kullanılan endüstriyel suda MS ve bakır için korozyon inhibitörü olarak polivinil alkolü araştırmışlardır. İnhibisyon davranışını değerlendirmek için ağırlık kaybı ve polarizasyon tekniklerini kullanmışlardır. Deneysel sonuçların Langmuir izoterm modeline uyduğunu, Cu ve MS için maksimum inhibitör etkinliğinin sırasıyla %63 ve %86 olduğunu rapor etmişlerdir.

Bokati vd. (2017), 1*H*-benzotriazolün (BTA) hem tek başına hem de Na₂MoO₄.2H₂O ve Na₃PO₄.12H₂O ile birlikte yapay deniz suyunda Cu ve MS üzerindeki performansını araştırmışlardır. İnhibisyon etkinliğini değerlendirmek için birleştirme (coupling) deneyleri ve teorik analiz kullanmışlardır. Çok bileşenli inhibitörün tek başına BTA'ya göre üstün etkinlik gösterdiğini belirtmişlerdir.

Kumar vd. (2022), 2-benzil-5-(4nitrofenil)-1,3,4-oksadiazol (2B54NPO) ve 2-(4-metoksifenil)-5-(fenoksimetil)-1,3,4-oksadiazol (24MO5POO) bileşiklerini sentezlemişler ve 1 M HCl içinde yumuşak çeliğin korozyon inhibitörü olarak etkinliğini değerlendirmek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi, ağırlık kaybı ölçümü, PDP tekniği ve kuantum kimyasal hesaplama gibi farklı yöntemler kullanmışlardır. Korozyon inhibisyon etkinliğinin adsorpsiyon mekanizmasını SEM ve EDX çalışmaları ile desteklemişlerdir. Ağırlık kaybı analizlerine göre 300 ppm konsantrasyonlarında 2B54NPO ve 24MO5POO'nun sırasıyla %96,54 ve %92,19'lük inhibitör etkinliği gösterdiğini, EIS bulgularına göre, 2B54NPO ve 24MO5POO konsantrasyonunun artırılması, polarizasyon direncinde orantılı bir artış ve çift katmanlı kapasitansta bir azalma oluşturduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca

potansiyodinamik polarizasyon deneylerine göre hem 2B54NPO hem de 24MO5POO karma tip korozyon inhibitörleri olduğunu, Langmuir adsorpsiyon izotermini yumuşak çelik yüzeylerde 2B54NPO ve 24MO5POO'nun adsorpsiyon mekanizmaları izlediğini belirtmişlerdir. 2B54NPO ve 24MO5POO için maksimum inhibitör etkinlik değerlerinin sırasıyla %89,29 ve %88,85 olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca inhibitör molekülleri ile yumuşak çelik yüzey arasındaki etkileşimi kuantum kimyasal hesaplamaları kullanarak belirlemişlerdir.

Missioui vd. (2022), yumuşak çeliğin 1 M HCl'de etil 2-(3-metil-2-okso-1,2-dihidrokinixalin-1-il)asetat(EMOqA) adlı bileşiği FT-IR, ¹H ve ¹³C NMR spektroskopik yöntemlerini kullanarak karakterize ettikten sonra, araştırmada deneysel ve hesaplamalı yöntemlerin bir kombinasyonunu kullanarak korozyon inhibisyon etkinliğini araştırmışlardır. Elektrokimyasal işlemler için elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve polarizasyon eğrileri (PC) ölçümlerini yapmışlardır. 298 K'de 1 mM ile EMOqA'nın %90,9'luk bir korozyon inhibisyon etkinliğine sahip olduğunu, Ek olarak Langmuir izotermini yumuşak çelik yüzeyinde EMOqA adsorpsiyonu izlediğini, polarizasyon eğrilerinin ölçümü, EMOqA'nın karma tip inhibitör davranışı gösterdiğini belirtmişlerdir. Korozyon inhibisyon etkinlikleri üzerindeki yapısal ve elektronik etkiler hakkında daha iyi bilgi edinmenin yanı sıra araştırılan inhibitörün metal yüzey atomları ve aşındırıcı türlerle etkileşimlerini görselleştirmek için EMOqA'nın DFT hesaplamalarını ve Moleküler Dinamik simülasyonlarını kullanmışlardır.

Lazrak vd. (2022), yumuşak çelik için 1 M HCl'de korozyon inhibitörü olarak metoksi sinamaldehit (MCA) ve metil sinamaldehit (MeCA) bileşiklerinin korozyon inhibitör etkinliğini değerlendirmek için ağırlık kaybı, taramalı elektron mikroskobu, enerji dağılımlı X-ışını analizi, kuantum kimyasal hesaplamaları ve moleküler dinamik modelleme gibi çeşitli teknikler kullanmışlardır. MCA ve MeCA'nın inhibitör olarak etkinliğinin konsantrasyon arttıkça arttığını, MCA ve MeCA'nın karma tip davranış sergilediğini, MCA ve MeCA'nın inhibisyon etkinliklerinin sırasıyla %88 ve %74 olduğunu, MeCA ve MCA'nın MS yüzeylerine adsorbe olarak korozyonu önlediğini ve fiziko-kimyasal adsorpsiyon mekanizmalarının Langmuir adsorpsiyon izotermini izlediğini, metal yüzey üzerinde bir tabaka oluşumunun elektrot yüzeyinin SEM/EDX

çalışmaları ile doğrulandığını rapor etmişlerdir. Ayrıca inhibitörün moleküler yapısı ile korozyon inhibisyon etkinliği arasındaki ilişkiyi incelemek için DFT ve MD simülasyonlarına dayalı teorik hesaplamalar yaparak, deneysel bulgularla iyi bir uyum içinde olduğunu belirtmişlerdir.

Li vd. (2022), 0,5 M HCl çözeltisinde Q235 için korozyon inhibitörü olarak sülfadiazin (SD), *p*-toluensülfonilhidrazid (*p*-TSH) ve sülfathiazol (STI) olmak üzere üç bileşiğin korozyon inhibitörlerini değerlendirmede elektrokimyasal yöntemler ve yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanmışlardır. Langmuir adsorpsiyon izoterm gözlemine göre, sülfonamidlerin aşındırıcı ortamı önlemek için kompakt koruyucu filmler oluşturmak üzere Q235'in yüzeyinde kendiliğinden adsorbe olabildiğini rapor etmişlerdir. Protonlanmış SD moleküllerinin metalik yüzeye protonlanmış *p*-TSH ve STI moleküllerinden daha güçlü bir etkileşim oluşturduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca deneyler ve teorik hesaplamalar, gelecekte yeni organik inhibitörlerin geliştirilmesine yardımcı olacak şekilde, sülfonamidlerin korozyonu azaltma etkinliği üzerindeki yapısal etkisinin mekanizmasının anlaşılmasını sağlamıştır.

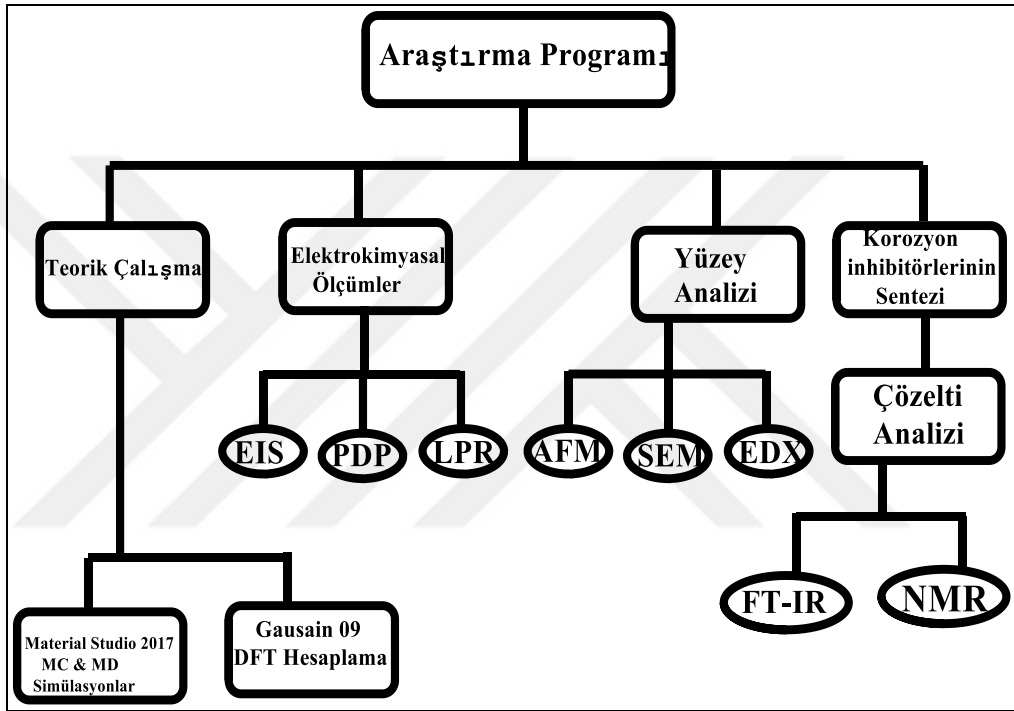
Li vd. (2022) çalışmasında, (1E,10E)-N,N'-(1,4-fenilen)bis(1-(piridin-2-il)metanimin) (PBPM2) ve (1E,10E)-N,N'-(1,4-fenilen)bis(1-(piridin-3-il)metanimin) (PBPM3) adlı iki bileşiğin inhibisyon etkisini 1 M HCl içinde yumuşak çelik üzerinde araştırmışlardır. İnhibisyon etkinliğini belirlemek için elektrokimyasal teknikler ve moleküler dinamik simülasyonunu kullanmışlardır. 30 °C'de ağırlık kaybı ile yapmış oldukları deneyde PBPM2 ve PBPM3 moleküllerinin inhibisyon etkinliğinin sırasıyla %91,88 ve %92,18 olduğunu rapor etmişlerdir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerine göre, PBPM2 ve PBPM3'ün anodik özelliklere sahip karma tip inhibitörler olduğunu, ayrıca hesaplama bulgularına göre, PBPM3, PBPM2'den daha iyi bir inhibitör performansı olduğunu rapor etmişlerdir. Moleküler dinamik modelleme, yumuşak çelik bir yüzey üzerinde PBPM2 ve PBPM3 moleküllerinin gerçek adsorpsiyon konfigürasyonunu belirtmişlerdir ve PBPM3'ün deneysel bulgularla tutarlı olarak PBPM2'den daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve daha iyi inhibisyon etkisine sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

Paul vd. (2022), 2-amino-9-(1*H*-indol-3-yl)-4-(4-methoxyphenyl)-7-oxo-1,7-dihydropyrido[1,2-*b*] adlı iki bileşiği incelemişlerdir. [1,2,4]triazepin-3,8,10-trikarbonitril [AITT] ve etil-2-amino-8,10-disiyano-9-(2-hidroksi-3-metoksifenil)-4-(4-metoksifenil)-7-okso-1,7-dihidropirido [1,2-*b*][1,2,4]triazepin-3-karboksilat [EHTC] moleküllerini korozyon inhibitörü olarak araştırmışlardır. İnhibisyon etkinliğini ölçmek için ağırlık kaybı ölçümü ve elektrokimyasal empedans spektroskopik yöntemini kullanmışlardır. Korozyon inhibitörü AITT'nin, moleküle bağlı fonksiyonel gruplar nedeniyle EHTC'den daha yüksek bir elektron yoğunluğuna sahip olduğunu ve EHTC'den daha etkili olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca yüzey topografyasının FESEM ve AFM incelemelerinde gösterildiği gibi, inhibitörler uygulandığında hasarlı yüzeyler (inhibitör içermeyen ortam) büyük ölçüde iyileşmiştir. Deneysel sonucu desteklemek için Monte-Carlo Simülasyonu ve DFT gibi hesaplamalı yaklaşımlar kullanmışlardır.

Literatür incelemesi, metal yüzeydeki elektrolit kimyasına ilişkin temel bilginin korozyon kontrolünü sağlamak için gerekli olduğunu göstermektedir. Ayrıca absorpsiyon yoluyla metal yüzeyler üzerinde ince bir koruyucu kaplama oluşturmak için genellikle organik inhibitörler kullanılmaktadır. En etkili organik moleküller, oldukça elektronik heteroatomları (P, S, N ve O) veya aromatik halkalı heteroatomları içerir. Fizikokimyasal ve teorik modellerle birleştirilen deneysel araştırmalar, elektrolit kimyasının yüzey durumlarının davranışı üzerindeki rolünün ve bunların hem niceliksel hem de niteliksel olarak kimyasal ve elektrokimyasal süreçler üzerindeki etkisinin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasını sağlayacağını belirtmişlerdir (Li vd., 2022).

3. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada ditiyohidrazodikarbonamid türevleri sentezlenmiş, sentezlenen ditiyohidrazodikarbonamid türevlerinin inhibisyon etkinliği asidik çözeltilerde yumuşak çelik ve alkali çözeltilerde bakır için elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir. Şekil 3.1’de kullanılan yöntemlerin kısa bir özeti verilmiştir.



Şekil 3.1 Çalışmada kullanılan deneysel ve teorik yöntemlerin özeti

3.1 Deneysel Çalışma

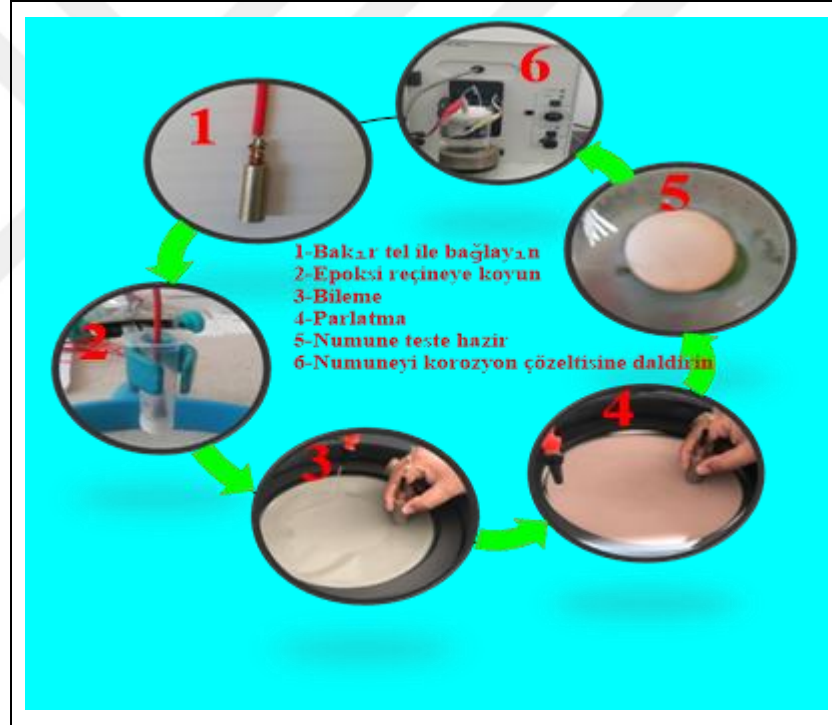
3.1.1 Malzeme

Bakırın kimyasal bileşimi %99,9 Cu'dır ve yumuşak çeliğin kimyasal bileşimi (Wt.%): 0,18 C; 1,6 Mn; 0,00043 Ni; 0,08 S; 0,0008 Cr; 0,02 Cd; 0,002 Ag; 0,03 Mo; 0,025 Si; 0,075 Zn; 0,001 Ti'dır (AlFalah vd., 2022). Kullanılan Fe çubuklar yöresel bir marketten satın alınmıştır.

Kullanılan tiyosemikarbazid, 2-Florofenil isotiyosiyanat, 4-Florofenil isotiyosiyanat, 2-Etilfenil isotiyosiyanat, HCl (%37), etanol gibi kimyasal bileşikler Sigma Aldrich'den alınmıştır.

3.1.2 Elektrokimyasal Testler için Numune Hazırlama

Yumuşak çelik ve bakır çalışma elektrotları 1 cm çapında ve 3 cm uzunluğunda ve yüzey alanı 0,785 cm² olacak şekilde kesilmiştir. Alt tabakaları epoksi reçineye daldırılmadan önce arkadan bakır tel ile bağlanmıştır. Numuneler, 600 ila 2400 grit olan silisyum karbür zımpara ile parlatılmış, daha sonra numune oda sıcaklığında kurutulmadan önce iki kez aseton ve destile edilmiş su ile yıkanmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Elektrot numunesini hazırlama işlemleri

3.1.3 İnhibitörlerin Sentezi

2-Florofenil-2,5- ditiyohidrazodikarbonamid (2-Floro-PDCA), 4-Florofenil-2,5- ditiyohidrazodikarbonamid (4-Floro-PDCA) ve 2-etil fenil-2,5- ditiyohidrazodikarbonamid (2-Etil-PDCA) sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve inhibisyon etkinliği araştırılmıştır.

3.1.3.1 2-Florofenil-2,5- ditiyohidrazodikarbonamidin sentezi

2-Floro-PDCA Singh vd., 1988'de açıklanan prosedür kullanılarak sentezlenmiştir. Bu çalışmayı AlFalah vd., 2022'de yayımlamışlardır. Kısaca, tiyosemikarbazid (30 mM, 0,273 g), 30 mL etanol içinde çözülmüştür. Daha sonra, sürekli karıştırarak, karışıma yavaşça 2-Etil fenil izotiyosinat (30 mM, 0,489 g) ilave edilmiştir. Karışım 4 saat reflaks edilmiştir. Nihai ürün süzülerek etanol ile yıkanmıştır ve daha sonra bir desikatörde kurutulmuştur (Bkz. Şekil 3.3). Verim %72'dir, 160-162°C'lik bir erime noktasına sahip olup beyaz bir toz halindedir. 2-Floro-PDCA'nin formülü ($C_8H_9FN_4S_2$) ve $M_w = 244,31$ g/mol'dir. IR değerleri: (ν/cm^{-1}), 3371,01 (N-H); 3221,7 (NH₂); 3124,4 (NH) (Ar-NH); 3046 (-NH-NH-); 1501,61 [β (N-H)+(CN)]I tiyoamid, 1618,37 (NH₂); 1204,96 (N-C(=S)-N); 1012,74 (C-F); 933; 863,66 (C=S). ¹H NMR δ (ppm), DMSO-d₆: 2,49 (t, 3H, CH₃); 3,33 (s, 2H, NH₂); 7,14-7,61 (m, 4H, ArH); 8,16 (s, 1H, Ar-NH); 9,51-9,84 (bs, 2H, -NH-NH-). ¹³C NMR: DMSO solventinde (39,11-40,37); 115,97; 116,16; 127,32; 127,43; 128,17; 124,41 (Ar-C) ve 182m79 (C=S)'dir.

3.1.3.2 4-Florofenil-2,5- ditiyohidrazodikarbonamidin sentezi

4-Floro-PDCA Singh vd., 1988'de açıklanan prosedür kullanılarak hazırlanmıştır, tiyosemikarbazid (30 mM, 0,273 g), 30 mL etanol içinde çözümlenerek sürekli karıştırarak, karışıma yavaşça 4-Floro fenil izotiyosinat (30 mM, 0,459 g) ilave edilmiştir. Bundan sonra karışım dört saat reflaks edilmiştir. Nihai ürün süzülüp etanol ve eter ile yıkanarak daha sonra desikatörde kurutulmuştur. Verim %72'dir, 182-183°C'lik bir erime noktasına sahip olup beyaz bir toz halindedir. 4-Floro-PDCA'nin formülü ($C_8H_9FN_4S_2$) ve $M_w = 244,31$ g/mol'dir. IR değerleri: (ν/cm^{-1}), 3362 (N-H); 3244 (NH₂); 3119,62 (NH) (Ar-NH); 3048 (-NH-NH-); 1507 [β (N-H)+(CN)]I tiyoamid; 1620,50 (NH₂); 1210 (N-C(=S)-N); 1013,96 (C-F); 926; 831,47 (C=S/ C-S). ¹H NMR δ (ppm) DMSO-(d₆): 2,50 (t, 3H, CH₃); 3,35 (s, 2H, NH₂); 7,14-7,47 (m, 4H, ArH); 8,11 (s, 1H, Ar-NH); 9,38-9,76 (m, 2H, -NH-NH-). ¹³C NMR: DMSO solventinde (39,14 - 40,44); 115,07; 115,30; 135,78; 127,83; 161,12; 158,70 (Ar-C) ve 182,13-183,14 (C=S)'dir.

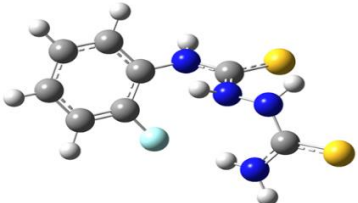
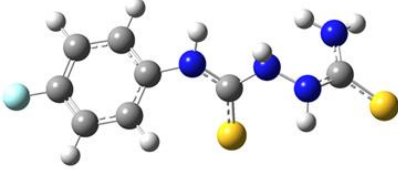
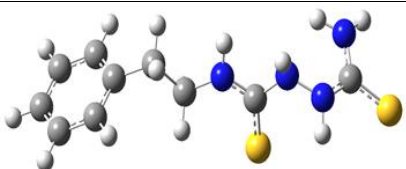
3.1.3.3 2-Etil fenil-2,5-ditiohidrazolidikarbonamid sentezi

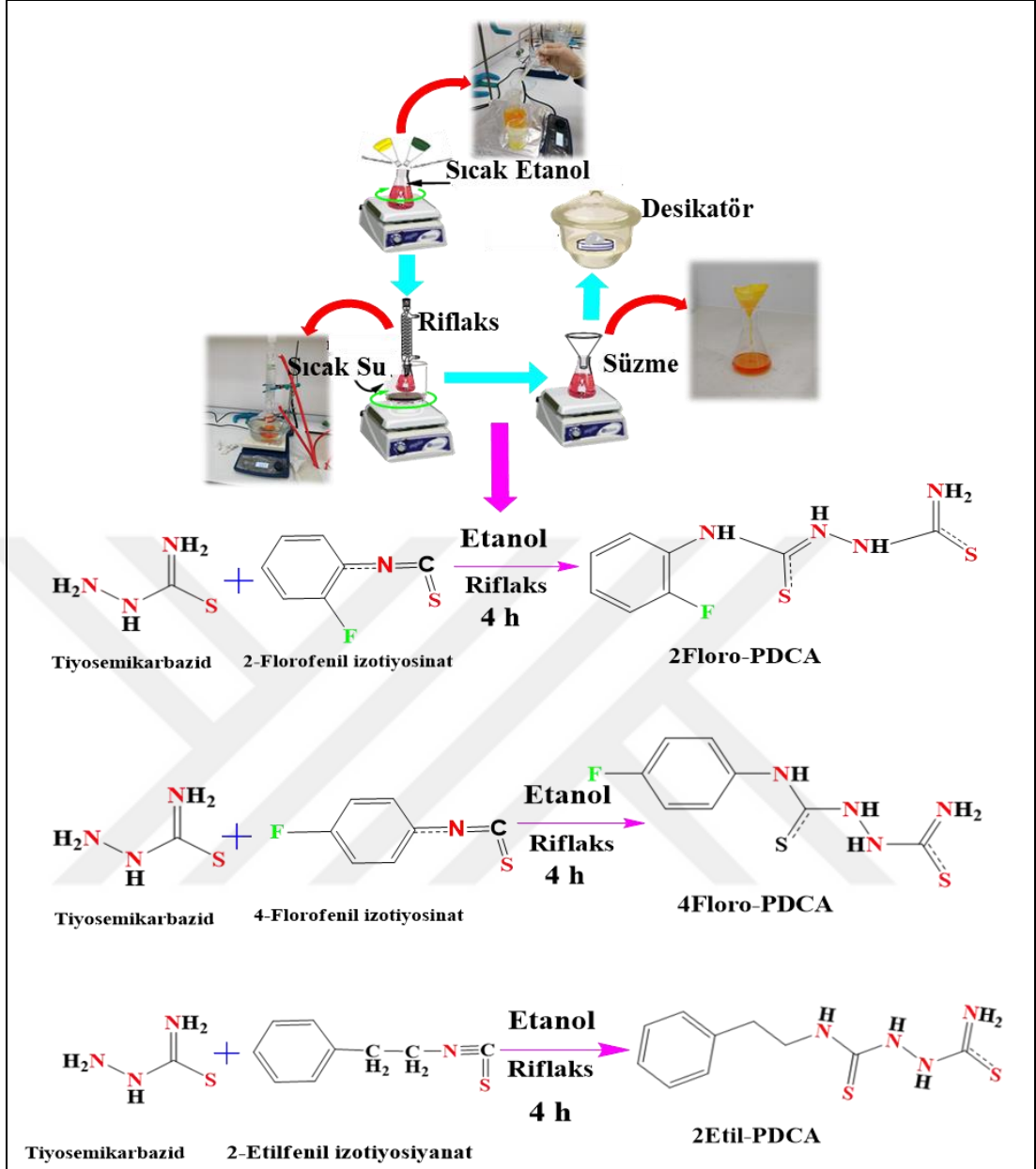
2-Etil-PDCA Singh vd., 1988'de açıklanan prosedür kullanılarak sentezlenmiştir. Tiyosemikarbazid (30 mM, 0,273 g), 30 mL etanol içinde karıştırılarak çözülmüş ve karışıma yavaşça 2-Etilfenil izotiyosinat (30 mM, 0,489 g) ilave edilmiştir. Bundan sonra karışım dört saat reflaks edilmiştir. Nihai ürün süzülüp etanol ile yıkandıktan sonra desikatörde kurutulmuştur (Bkz. Şekil 3.3). Verim %80'dir, 165°C'lik bir erime noktasına sahip beyaz bir toz halindedir. 2-Etil -PDCA'nin formülü ($C_{10}H_{14}N_4S_2$) ve $M_w = 254,37$ g/mol'dir. IR değerleri: (ν /cm^{-1}), 3346,40 (N-H); 3273,44 (NH₂); 3158,43 (NH) (Ar-NH); 3026,8 (-NH-NH-); 1615,8 [(N-H)+(CN)]I tiyoamid; 1655,7 (NH₂); 1547,64 (CH₂-CH₂); 1289,96 (N-C(=S)-N); 1097,9; 905,1(N-N); 825,1(C=S). ¹H NMR δ (ppm) DMSO-d₆: 2,51 (t, 3H, CH₃); 3,40 (s, 2H, NH₂); 7,21-7,30 (m, 5H, ArH); 7,99 (t, 4H, 2CH₂); 8,10 (s, 1H, Ar-NH); 9,32-9,38 (bs, 2H, NH-NH-). ¹³C NMR: DMSO solventinde (35,20-45,81); 126,58; 128,88; 129,09; 139,74; 128,17 (Ar-C) ve 181,55 (C=S).

3.1.4 İnhibitörlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen maddenin erime noktasını belirlemek için Stuart erime noktası modeli SM30, alet kullanılmıştır. FT-IR spektrumları, Bruker model-ALPHA kullanılarak elde edilmiştir. ¹H (400 MHz) ve ¹³C (100 MHz) nükleer manyetik rezonans spektrumları, çözücü olarak dimetil sülfoksit (DMSO-d₆) içinde bir Bruker DPX-400 kullanılarak elde edilmiştir

Tablo 3.1 Sentezlenen 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA bileşiklerinin karakterizasyon verileri

İnhibitor Yapısı	IR verileri ((v /cm ⁻¹)	NMR (¹ H) δ (ppm) DMSO-d ₆	NMR (¹³ C) δ (ppm) DMSO-d ₆	Verim ve Erime noktası °C
 <p>2-Floro-PDCA (C₈H₉FN₄S₂) Mw =244.31 g/mol</p>	371,01 (N-H), 3221,7 (NH ₂), 3124,4 (NH) (Ar-NH), 3046 (-NH-NH-), 1501,61 [β(N-H)+(CN)] _I tiyoamid, 1618,37 (NH ₂), 1204,96 (N-C(=S)-N), 1012,74 (C-F), 933; 863,66 (C=S/C-S)	2,49 (t, 3H, CH ₃), 3,33 (s, 2H, NH ₂), 7,14-7,61 (m, 4H, ArH), 8,16 (s, 1H, Ar-NH), 9,51-9,84 (bs, 2H, -NH-NH-).	Çözücü (DMSO), bir dizi rezonans sinyali (39,11-40,37); 115,97; 116,16; 127,32; 127,43; 128,17; 124,41 (Ar-C) ve 182,79 (C=S).	160-162°C Erime noktasına sahip beyaz bir toz, verim: %72
 <p>4-Floro-PDCA (C₈H₉FN₄S₂) Mw =244.31 g/mol</p>	3362 (N-H), 3244 (NH ₂), 3119,62 (NH) (Ar-NH), 3048 (-NH-NH-), 1507 [β(N-H)+(CN)] _I tiyoamid, 1620,50 (NH ₂), 1210 (N-C(=S)-N), 1013,96 (C-F), 926,831,47 (C=S/C-S).	2,50 (t,3H,CH ₃), 3,35 (s,2H,NH ₂), 7,14-7,47 (m,4H,ArH), 8,11 (s,1H,Ar-NH), 9,38-9,76 (m,2H,-NH-NH-)	Çözücü (DMSO), bir dizi rezonans sinyali (39,14-40,44), 115,07; 115,30;135,78 ; 127,83; 161,12; 158,70 (Ar-C), ve 182,13-183,14 (C=S).	160-162°C Erime noktasına sahip beyaz bir toz, verim: %88
 <p>2-Etil-PDCA (C₁₀H₁₄N₄S₂) Mw = 254.37 g/mol</p>	3346,40 (N-H), 3273,44 (NH ₂), 3158,43 (NH) (Ar-NH), 3026,8 (-NH-NH-), 1615,8 [(N-H)+(CN)] _I tiyoamid, 1655,7, (NH ₂),1547,6 4 (CH ₂ -CH ₂), 1289,96 (N-C(=S)-N), 1097,9, 905,1(N-N), 825,1(C=S)	2,51 (t,3H, CH ₃), 3,40 (s,2H, NH ₂), 7,21-7,30 (m,5H,ArH), 7,99 (t,4H,2CH ₂), 8,10 (s,1H,Ar-NH), 9,32-9,38 (bs,2H,-NH-NH-).	Çözücü (DMSO), bir dizi rezonans sinyali (35,20-45,81); 126,58; 128,88; 129,09; 139,74; 128,17 (Ar-C), ve 181,55 (C=S).	165 °C Erime noktasına sahip beyaz bir toz, verim: %80



Şekil 3.3 Bileşiklerin sentez prosedürü

3.1.4.1 Erime noktası

Şekil 3.4’te gösterilen Stuart erime noktası tayin cihazı (model SMP30) sentezlenen inhibitörlerin erime noktasını belirlemek için kullanılmıştır. Erime noktaları kapiler tüpe inhibitör numunesi konulmuştur. Kapiler tüpe hafifçe vurarak numunenin dikkatli bir şekilde aparatın içine yerleşmesi sağlanmış ardından plato, beklenen erime noktasının güvenli bir şekilde altındaki bir sıcaklığa ve makul bir artış hızına ayarlanmıştır. Alet çalışmaya başladığında numune, sıcaklığın sabitleneceği platoya

ulaşılana kadar hızla ısıtılmıştır. Daha sonra sıcaklık yavaş yavaş arttırılmış ve maddenin erimeye başladığı nokta kaydedilmiştir.



Şekil 3.4 Stuart erime noktası tayin cihazı (model SMP30)

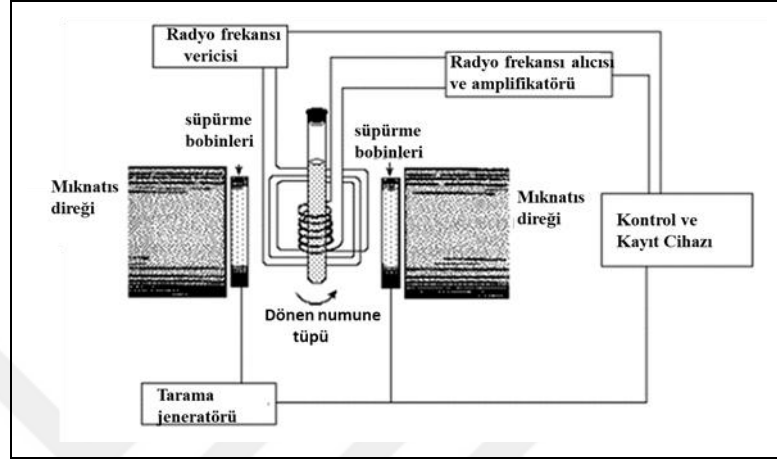
Bu çalışmada, sentez bileşiklerinin moleküler yapıları FT-IR spektroskopi yöntemi ile incelenmiştir. FT-IR spektrumlarını elde etmek için Şekil 3.5’de gösterilen bir Bruker modeli-ALPHA kullanılmıştır.



Şekil 3.5 Burker (ALPHA) modeli FT-IR cihazı

Şekil 3.6 örnek bir NMR spektrometresinin diyagramını göstermektedir. NMR spektroskopisinde makinenin çıkış frekansının dar bir aralığı, numune sabit bir manyetik alanla çevriliyken değişir. Manyetik alan oluşturmak için NMR cihazlarında

kullanılan mıknatısların çoğu 6 ila 24 T arasında bir güce sahiptir. Numune, bir radyo dalgası kaynağının frekansına maruz bırakılmadan önce mıknatısın içine yerleştirilir ve süper iletken bobinlerle çevrenir. Bulgular, onları ana konsola ileten bir detektör tarafından yorumlanır (Martin Lowry, 1934).



Şekil 3.6 NMR spektrometresi diyagramı

3.1.5 Çözeltilerin Hazırlanması

Bu çalışmada iki farklı çözelti kullanılmıştır. Yumuşak çelik için 1 M HCl çözeltisi ve bakır elektrot için %3,5 NaCl çözeltisi kullanılmıştır. 1×10^{-5} , 1×10^{-4} , 1×10^{-3} ve 1×10^{-2} M konsantrasyonunda inhibitör içeren çözeltiler hazırlanmıştır.

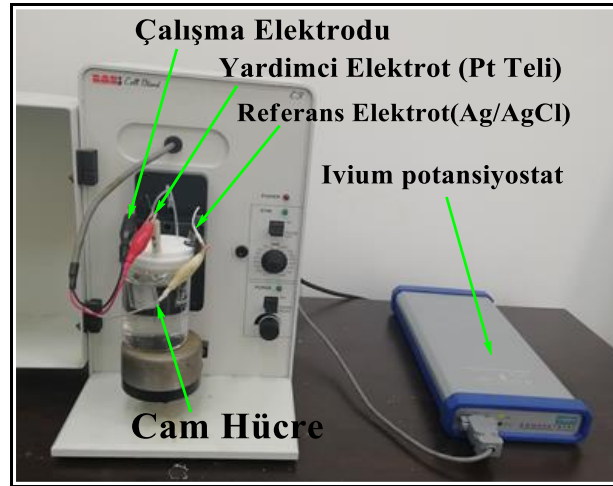
Testlerin tümü, bir Ag/AgCl (3 M NaCl) referans elektrotu, bir platin yardımcı elektrot ve bir çalışma elektrodu (yumuşak çelik veya bakır) içeren tipik bir üç elektrotlu hücrede gerçekleştirilmiştir. Tüm testler bir potansiyostat (Ivium Technologies, CompactStat Electrochemical Interface, Instrument: B08024, Yazılım: 2699) kullanılarak yapılmıştır.

3.1.6 Korozyon Çalışmaları

Korozyon inhibisyonunu değerlendirmek için yaygın olarak elektrokimyasal ölçümler uygulanmaktadır. Testlerin tümü, bir Ag/AgCl (3 M NaCl) referans elektrotu, bir platin yardımcı elektrot ve bir çalışma elektrodu (yumuşak çelik veya bakır) içeren tipik bir üç elektrotlu hücrede gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada iki çözelti kullanılmıştır. Yumuşak çelik durumunda 1 M HCl ve bakır durumunda %3,5 NaCl

çözeltisi hazırlanmıştır. Tüm testler bir potansiyostat (Ivium Technologies, CompactStat Electrochemical Interface, Instrument: B08024, Yazılım: 2699) kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.7). Genel olarak sabit bir koşul ve bir açık devre potansiyeli oluşturmak için, çalışma elektrodu (yumuşak çelik), elektrokimyasal empedans spektroskopisi, LPR ve PDP ölçümlerinde ölçümden önce 1 saat boyunca test çözeltisine (inhibitörsüz ve inhibitör varlığında 1 M HCl) daldırılmıştır. İşlem yeni bir çözelti (inhibitörsüz ve inhibitör varlığında %3,5 NaCl) ve yıkanmış elektrotlar kullanılarak tekrarlanmıştır, çalışma elektrodu bakır için de tekrarlanmıştır. 100 kHz-0,01 Hz frekans aralığında gerçekleştirilen empedans spektroskopisi çalışmalarında 5 mV genlikli AC sinyalleri kullanılmıştır.

Doğrusal polarizasyon direnci (LPR) ölçümleri, katodik potansiyelden başlayıp OCP'ye referansla $\pm 0,01$ V anodik potansiyele ilerleyen 1 mV/s'lik bir tarama hızında gerçekleştirilmiştir. PDP çalışmaları için, 1 mV/s tarama hızında OCP ile ilgili olarak -250 mV ila + 250 mV potansiyel aralığı kullanılmıştır. Tekrarlanabilirliği garanti etmek için tüm elektrokimyasal testler her madde için en az üç kez tekrarlanmıştır. Bu çalışmada tüm eğriler 1 cm² olarak ayarlanmıştır



Şekil 3.7 Potansiyostat tipi IVIUM ve elektrokimyasal hücre

3.1.7 Yüzey Karakterizasyon

Bu araştırmanın ana hedeflerinden biri, inhibitör eklenmeden önce ve sonra metallerin yüzeyinde ortaya çıkan değişiklikler hakkında daha fazla bilgi edinmektir. Yumuşak

çelik ve bakırdan bir dizi numune, önceki bölümde bahsedildiği gibi benzer prosedürlerle hazırlanmıştır.

Parlatılmış yumuşak çelik elektrodun, 72 saat 1 M HCl çözeltisinde ve 1×10^{-2} M 2-EPDCA içeren 1 M HCl çözeltisinde bekletilen yumuşak çelik elektrodun ve 72 saat 3,5% NaCl çözeltisinde bekletilen yumuşak çelik elektrodun ve 72 saat 1×10^{-2} M 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA içeren 3,5% NaCl çözeltisinde (ve 1 M HCl çözeltisinde) bekletilen yumuşak çelik elektrodun (bakırın) SEM görüntüleri FEG 250 SEM (FEI-Quanta, Hillsboro, OR, ABD) kullanılarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Şekil 3.8) ve AFM-Brüker EDGE 3-SYS kullanılarak atomik kuvvet mikroskobu (AFM) (Şekil 3.9) ile değerlendirilmiştir. SEM ölçüm parametreleri şunlardır: Şekil 3.8’de gösterildiği gibi hızlanma voltajı (HV)= 10 KV, dedektör= ETD, mod= SE, yüksek vakum modu. Şekil 3.9’da gösterildiği gibi AFM (AFM- Bruker EDGE 3-SYS), değerleri aşağıdaki parametreleri içermektedir: tepe kuvvet bantlama modu, MS numuneleri durumunda $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ’lik tarama alanları ve Cu numuneleri durumunda $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ’lik tarama alanları kullanılmıştır.

Enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDX), yumuşak çeliğin (veya bakırın) temel yüzey bileşimi, çözeltiye daldırmadan önce, korozyon inhibitörlerinin yokluğunda ve varlığında belirlenmiştir. Tüm yöntemler ve karakterizasyonlar oda sıcaklığında ve atmosferik koşullar altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)



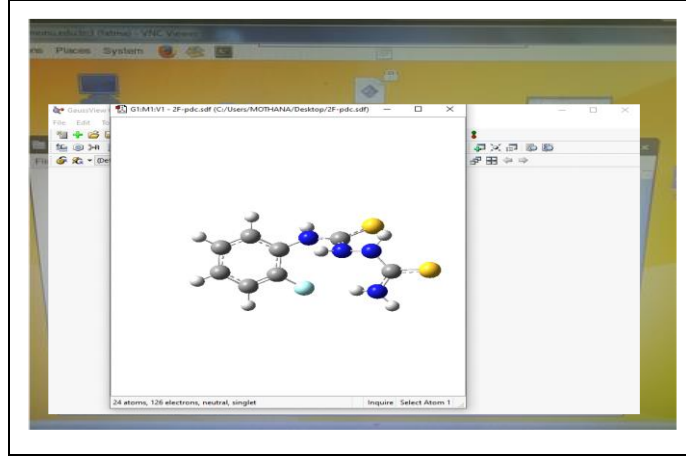
Şekil 3.9 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

3.2 Kuantum Kimyasal Çalışmalar

Hesaplamalı simülasyonlar, bilgisayar ve işlemci teknolojisindeki gelişmelerin bir sonucu olarak çeşitli mühendislik zorluklarını başarıyla çözmeye yardımcı olmada artık çok önemli bir rol oynamaktadır.

3.2.1 Yoğunluk Fonksiyonel Hesaplamaları (DFT)

Organik bileşiklerin rollerini moleküler terimlerle tanımak ve tanımlamak için kuantum kimyasal yaklaşımlar kullanılmıştır. Şekil 3.10'da gösterilen Gaussian 09 yazılımı kullanılarak, gaz ve su fazındaki 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA moleküler yapıları DFT/B3LYP metodu 6-311++G (2d,2p) baz kümeleri kullanılarak optimize edilmiştir (Arslan vd., 2009; Lewars, 2011). İnhibitörlerin asit çözeltisinde protonlanabileceği iyi bilinmektedir, bu nedenle kuantum kimyasal hesaplamalarda inhibitörler protonlanarak da optimize edilmiştir. Elektronca dolu en yüksek moleküler orbital enerjileri (E_{HOMO}) ve elektronca boş enerjisi en düşük boş moleküler orbital enerjileri (E_{LUMO}), LUMO ve HOMO enerjileri arasındaki enerji farkı (ΔE), kimyasal potansiyel (μ) ve transfer edilen elektron fraksiyonu (ΔN), mutlak elektronegatiflik (χ) mutlak sertlik (η) gibi çeşitli kuantum kimyasal parametreler hesaplanmıştır.



Şekil 3.10 Gaussian 09 yazılım penceresi

3.2.1.1 Monte Carlo simülasyonları

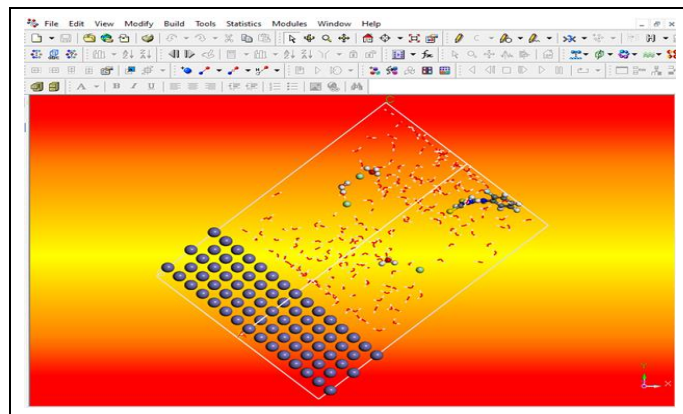
Adsorbant ve substrat bileşikleri arasındaki etkileşim, Material Studio'nun (2017) Monte Carlo (MCS) simülasyonlarının kullanımıyla açıklanmıştır. Adsorpsiyon Bulucu modülü, BIOVIA Company tarafından Monte Carlo (MC) simülasyon yaklaşımında iki sistem geliştirilmiştir. İlk sistem, vakum fazında tek bir inhibitör ve Fe (110) içermektedir. İkinci sistem ise sulu faz olarak tek bir inhibitör, 500 H₂O, 5 H₃O⁺ ve 5 Cl⁻ ve Fe (110) içermektedir.

Model metal yüzeyler üzerinde bir vakum tabakası bulunan bir Fe kristalinden oluşmaktadır. Kutu hücre şu şekilde inşa edilmiştir: Fe yüzeyi (110) seçildikten sonra, demir yüzeyi yedi demir katmanına bölünmüştür. Süper hücre, (13 × 13) aralığında oluşturulmuştur. Vakumun yeterince büyük olması, adsorbant için bağlanmadan önceki hesaplamaların, yüzeyin alt atom tabakasının periyodik tasvirini engellememesi için önemlidir. Böylece, Crystal Builder kullanılarak, 50 Å kalınlığında ve bir C eksenine sahip bir vakum levhası oluşturulmuştur. Elektrostatik potansiyel enerjisi belirlemek için Ewald toplam metodolojisi kullanılırken, Van der Waals potansiyel enerjisini belirlemek için atom bazlı metodoloji kullanılmıştır. Sistemin tüm bileşenlerinin ilgili yapılarını optimize etmek için güç alanı COMPASS (atomistik simülasyon çalışmaları için yoğunlaştırılmış faza göre optimize edilmiş moleküler potansiyeller) kullanılmıştır. Ortaya çıkan periyodik sınır koşullarına sahip kutunun boyutu 29,78 × 29,78 × 62,16 Å³'dur. Geometri optimizasyon aşaması Forcite modülü ile yapılmıştır. Benzer prosedür bakır yüzey Cu (111) ve sulu fazda yapılmıştır.

3.2.1.2 Moleküler dinamik simülasyonu

Moleküler dinamiğin simülasyonu (MDS), BIOVIA şirketi (ABD) tarafından üretilen Materials Studio (Şekil 3.11) yazılımının Forcite modülü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Simülasyon kutusunda (ilgili molekülleri ve inhibitör moleküllerini içeren) bir alt Fe (veya Cu) levhası ve bir üst sulu tabaka gibi periyodik sınır koşulları kullanılmıştır. Fe (110) ve Cu (111), yoğun bir şekilde paketlenmiş yapılar sergilemektedir.

Model metal yüzeyler, üzerinde bir vakum tabakası bulunan bir Fe kristalinden oluşmaktadır. Kutu hücre şu şekilde inşa edilmiştir: Fe yüzeyi (110) seçildikten sonra, demir yüzeyi yedi demir katmanına bölünmüştür. Süper hücre, (13 × 13) aralığında oluşturulmuştur. Vakumun yeterince büyük olması, adsorbant için bağlanmamış hesaplamının, yüzeyin alt atom tabakasının periyodik tasvirini engellememesi için önemlidir. Böylece, Crystal Builder kullanılarak, 50 Å kalınlığında ve bir C eksenine sahip bir vakum levhası oluşturulmuştur. Elektrostatik potansiyel enerjiyi belirlemek için Ewald toplam metodolojisi kullanılırken, Van der Waals potansiyel enerjisini belirlemek için atom bazlı metodoloji kullanılmıştır. Sistemin tüm bileşenlerinin ilgili yapılarını optimize etmek için güç alanı COMPASS (atomistik simülasyon çalışmaları için yoğunlaştırılmış faza göre optimize edilmiş moleküler potansiyeller) kullanılmıştır. Ortaya çıkan periyodik sınır koşullarına sahip kutunun boyutu 29,78 × 29,78 × 62,16 Å³'dur. Geometri optimizasyon aşaması Forcite modülü ile yapılmıştır. Geometri optimizasyon aşaması Forcite modülü tarafından yapılmıştır. Benzer prosedür bakır yüzey Cu (111) ile yapılmıştır.



Şekil 3.11 Materyal Studio (2017) programı

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

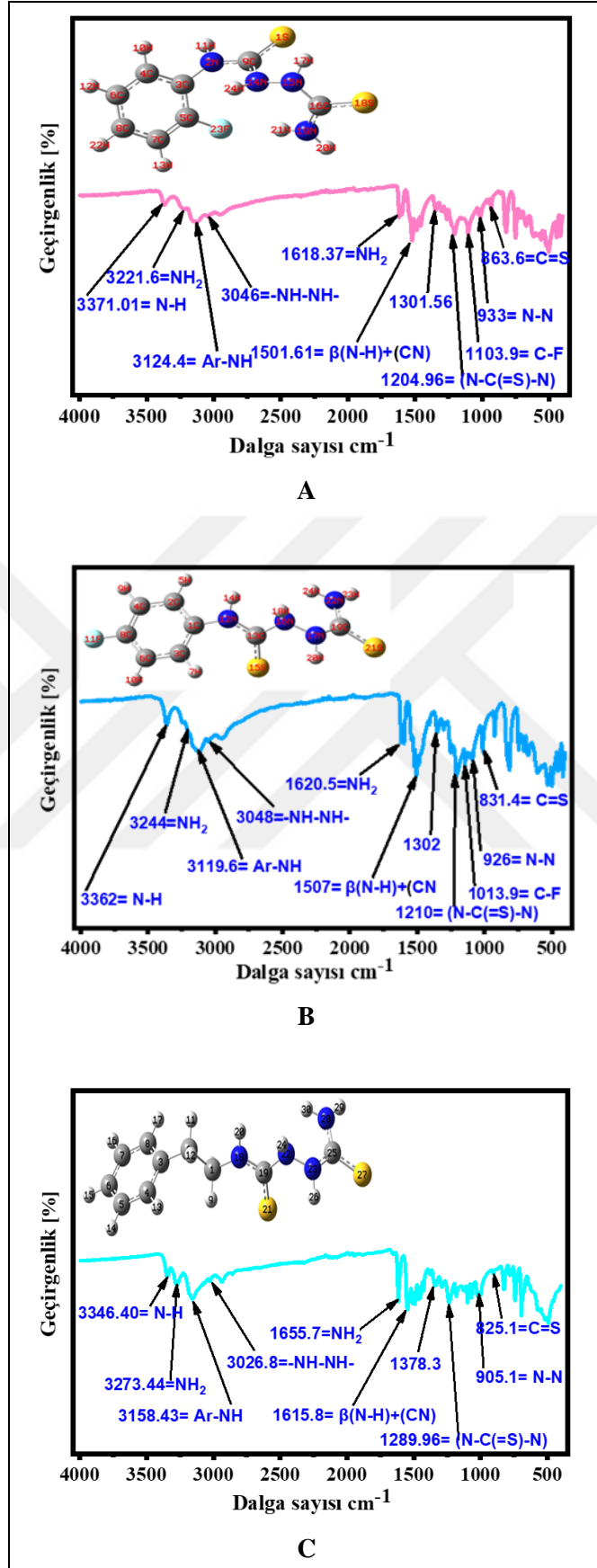
4.1 İnhibitörlerin Karakterizasyonu

Sentez edilen 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA bileşiklerinin moleküler yapıları FT-IR, ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. FT-IR spektrumunda $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığı gözlenmiştir.

Şekil 4.1 (A), 2-Floro-PDCA molekülünün $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{NH})$ (Ar-NH), $\nu(\text{NH})$ (-NH-NH-), $\nu[\beta(\text{N-H})+(\text{CN})]$ I tiyoamid, $[\nu(\text{CN})]+\beta(\text{N-H})$ III, $\nu(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{N-C(=S)-N})$, $\nu(\text{C-F})$, ve $\nu(\text{C=S})$ bantlarının $3371,01$; $3221,66$; $3124,4$; 3046 ; $1501,61$; $1301,56$; $1618,37$; $1204,96$; $1103,9$; 933 ve $863,66\text{ cm}^{-1}$ 'de olduğunu göstermektedir. Şekil 4.1 (B), 4-Floro-PDCA molekülünün $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{NH})$ (Ar-NH), $\nu(\text{NH})$ (-NH-NH-), $\nu[\beta(\text{N-H})+(\text{CN})]$ I tiyomit, $[\nu(\text{CN})]+\beta(\text{N-H})$ II, $\nu(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{N-C(=S)-N})$, $\nu(\text{C-F})$ ve $\nu(\text{C=S})$ bantlarının 3362 ; 3244 ; $3119,62$; 3048 ; 1507 ; 1302 ; $1620,50$; 1210 ; $1013,96$; 926 ; ve $831,47\text{ cm}^{-1}$ 'de olduğunu göstermektedir.

Ayrıca Şekil 4.1 (C), 2-Etil-PDCA molekülünün $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{NH})$ (Ar-NH), $\nu(\text{NH})$ (-NH-NH-), $\nu[\beta(\text{N-H})+(\text{CN})]$ I tiyoamid, $[\nu(\text{CN})]+\beta(\text{N-H})$ II, $\nu(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{N-C(=S)-N})$, $\nu(\text{C-F})$, ve $\nu(\text{C=S})$ bantlarının IR'sinin $3346,40$; $3273,44$; $3158,43$; $3026,8$; $1509,83$; $1343,05$; $1655,84$; $1615,72$; $1289,96$; $905,05$; ve $825,05\text{ cm}^{-1}$ 'de olduğunu göstermektedir (AlFalah vd., 2022; Rashmi vd., 2014; Singh vd., 1988).

Üç ligandtaki $1204,96\text{-}1289,96\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler $\nu(\text{N-C(=S)-N})$ bağları ile ilgilidir (AlFalah vd., 2022; Singh vd., 1988). 2-Floro-PDCA 4-Floro-PDCA 2-Floro-PDCA ve 4-Floro-PDCA moleküllerinde C-F bağına ait pikler $1103,9\text{-}1013,96\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür (AlFalah vd., 2022; IR Spectrum Table ve Chart, 2021). $\nu(\text{C=S})$ bağına ait pikler ise $863,66\text{-}831,47$; $825,05\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmüştür. (Rastogi vd., 2014).

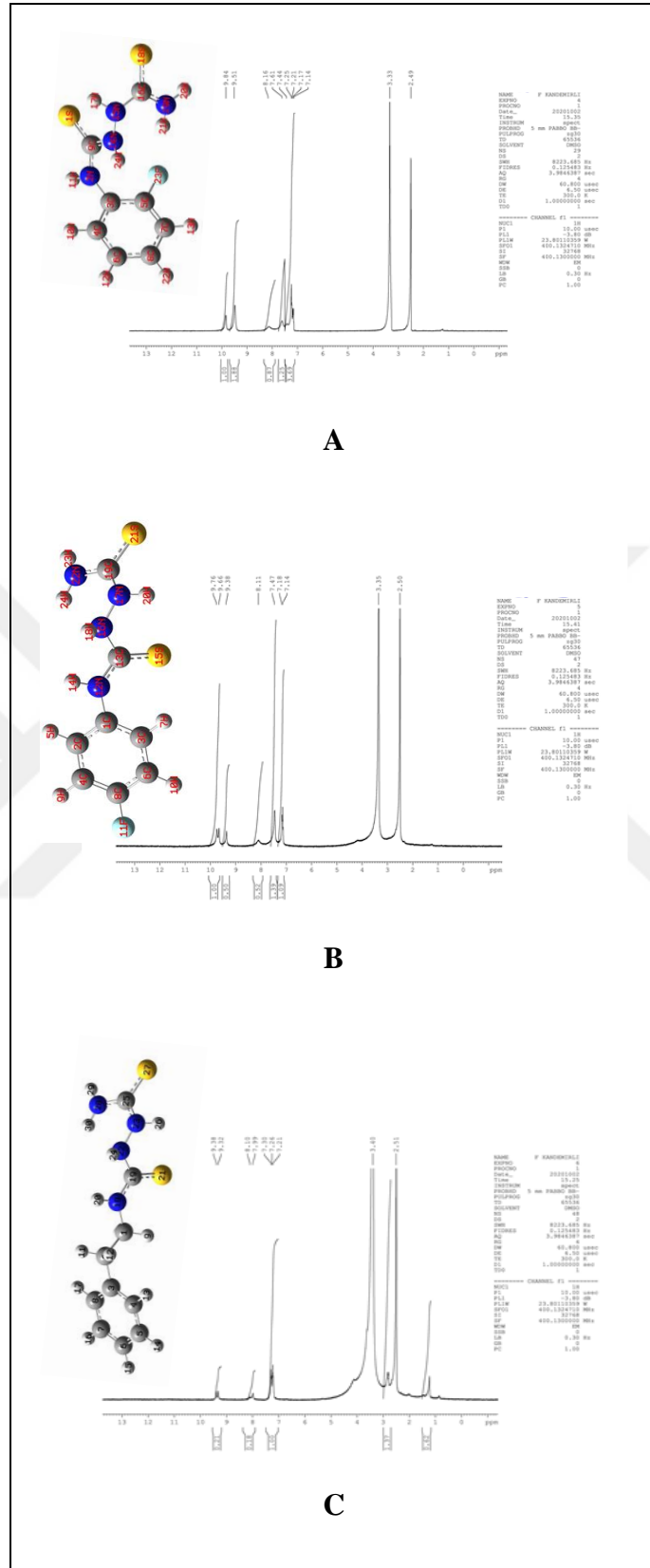


Şekil 4.1 FT-IR 2-Foro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B) ve 2-Etil-PDCA (C)

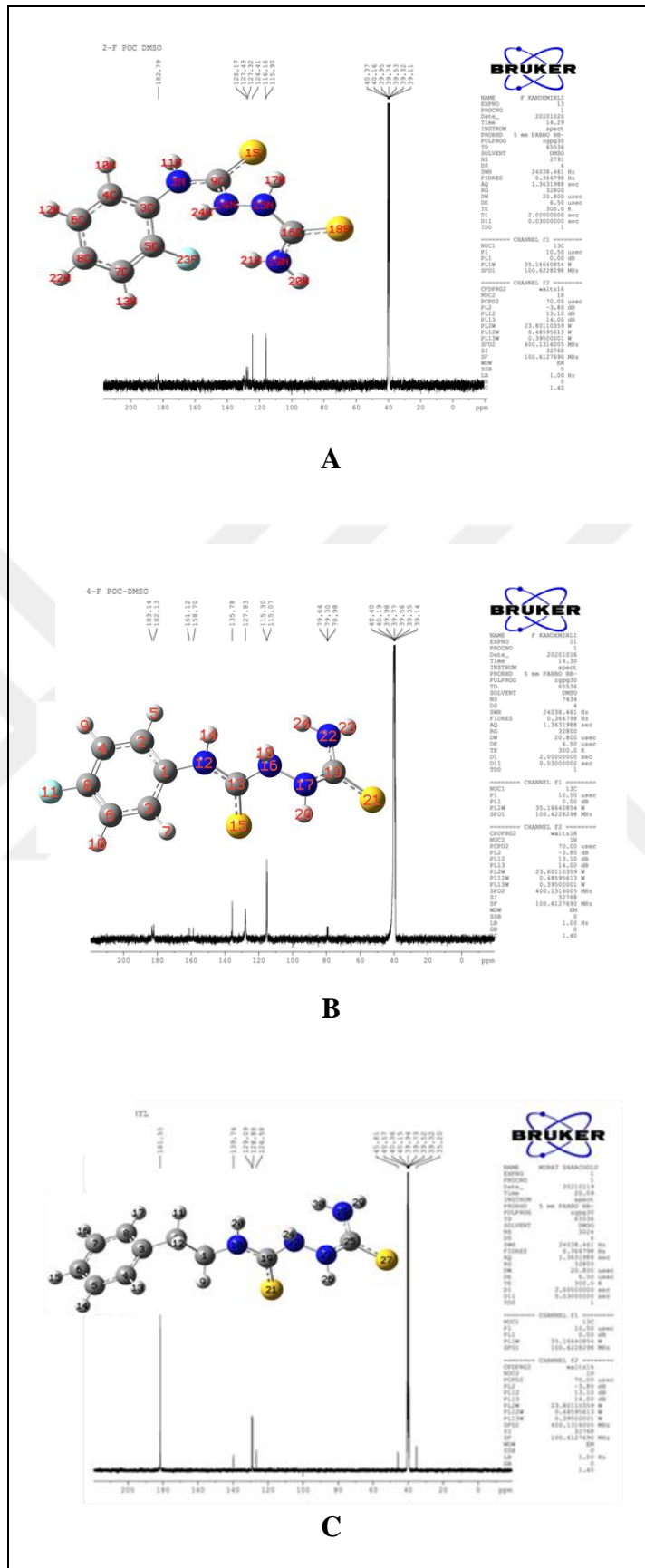
Şekil 4.2 (A-C) ve Şekil 4.3 (A-C) sırasıyla 2-FPDC ve 4-FPDC bileşiklerinin ¹H ve ¹³C NMR spektrumlarını göstermektedir.

Kısaca, 2-Floro-PDCA için Şekil 4.2 (A)'daki ¹H NMR sinyalleri, Ar-H grubuna ait H(10), H(12), H(13)) ve H(22) pikleri 7,14–7,61 ppm aralığındaki gözlemlenmiştir. Ar-NH grubuna ait H(11) piki δ (ppm), 8,16'de gözlemlenmiştir. -NH-NH- grubundaki H(17), H(24) pikleri 9,51-9,84; NH₂ grubundaki H(20), H(21) pikleri ise 3,33 ppm'de çıkmıştır. 4-Floro-PDCA için Ar-H grubundaki H(5), H(7), H(9) ve H(10) pikleri), 7,14–7,47 ppm'de, Ar-NH grubuna ait H(14) piki, 8,11 ppm'de gözlemlenmiştir. -NH-NH- grubuna ait olan H(18), H(20)'e ait pikler 9,38-9,76, NH₂ grubuna ait H(23), H(24) pikleri ise 3,35'de çıkmıştır (Şekil 4.2). 4-Floro-PDCA için Şekil 4.2 (A)'daki ¹H NMR sinyalleri, Ar-H grubuna ait H(13), H(14), H(15) ve H(16), H(17)' protonları için gözlenen pikler 7,14–7,47 ppm aralığındadır. Ar-NH grubuna ait H(20) piki 8,10 ppm de gözlemlenmiştir. CH₂-CH₂ bağına ait H(11), H(12), H(9), ve H(10) pikleri 7,99'da -NH-NH- grubuna ait olan H(24), H(26)'ya ait pikler 9,32-9,38, NH₂ grubuna ait H(29), H(30) pikleri ise 3,40. ppm de çıkmıştır.

Şekil 4.3'de, 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA moleküllerinin ¹³C NMR spektrumu verilmiştir. 2-Floro-PDCA molekülüne ait Ar-C'ların atom numaraları C3-C8 olup sırasıyla 115,97; 116,16; 127,32; 127,43; 128,17; 124,41 pikleri, 4-Floro-PDCA molekülüne ait Ar-C'ların atom numaraları C1-C4, C(6), C(8) olup sırasıyla 15,07, 115,30, 135,78, 127,83, 161,12, 158,70 pikleri, 4-Etil-PDCA molekülüne ait Ar-C'ların atom numaraları C3-C8 olup sırasıyla 126,58 ve 129,09; 15,07; 115,30; 135,78; 127,83; 161,12; 158,70 pikleri elde edilmiştir. 2-Floro-PDCA molekülünün C=S grubuna ait C pikleri 182,79, 4-Floro-PDCA için 182,13; 183,14 de 2-Etil-PDCA molekülü için 126,58 ve 129,09 δ (ppm)'de görülmüştür (AlFalah vd., 2022; Gerengi vd., 2020; Gottlieb vd., 1997; Prasad vd., 1992; Rae vd., 1996; Rastogi vd., 2014; Starkey, 2020).



Şekil 4.2 ¹H NMR spectrumu, 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B), 2-Etil-PDCA (C)



Şekil 4.3 ¹³C NMR spektrumu, 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B), 2-Etil-PDCA (C)

4.2 Korozyon Çalışmaları

Sentezlenen 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA bileşiklerinin, 1M HCl'de yumuşak çelik ve %3,5 NaCl çözeltisinde bakır için korozyon inhibitörleri olarak incelenmiştir.

Yumuşak çeliğin 1M HCl çözeltisindeki korozyonuna 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA'nın inhibisyon etkisi, bakırın %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyonuna 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA'nın inhibisyon etkisi, açık devre potansiyeli, lineer polarizasyon direnci, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi gibi elektrokimyasal tekniklerle incelenmiştir.

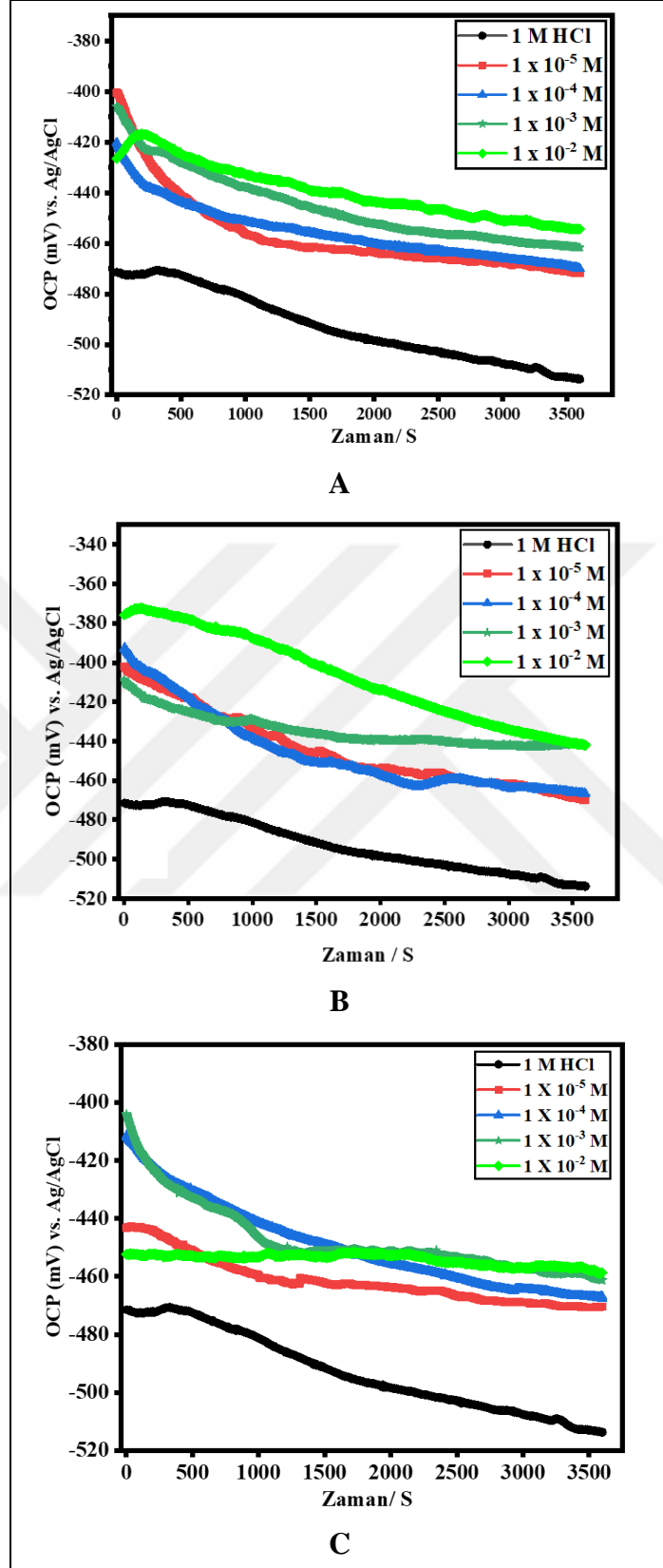
4.2.1 1 M HCl Çözeltisinde Yumuşak Çelik İçin Yapılan Elektrokimyasal Ölçümler

4.2.1.1 Açık devre potansiyeli çalışmaları

Harici akımın olmadığı duruma "açık devre potansiyeli" (OCP) denir. Akım olmadığında, çalışma elektrodunun referans elektroda göre potansiyeli açık devre potansiyeli olarak bilinir.

Sentezlenen 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA bileşiklerinin, 1M HCl'de yumuşak çelik ve %3,5 NaCl çözeltisinde bakır için korozyon inhibitörleri olarak incelenmiştir.

Yumuşak çeliğin 1M HCl çözeltisindeki korozyonuna 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA'nın inhibisyon etkisi, bakırın %3,5 NaCl çözeltisinde 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA'nın inhibisyon etkisi, açık devre potansiyeli, lineer polarizasyon direnci, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi gibi elektrokimyasal tekniklerle incelenmiştir.



Şekil 4.4 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B) ve 2-Etil-PDCA (C) varlığında ve yokluğunda yumuşak çelik için OCP

Elektrokimyasal deneyler yapmak için açık devre potansiyelinin ölçümü gereklidir (Verma vd., 2018). Korozyon inhibitörünün davranışının ilk tahmini, OCP ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4 (A–C), sırasıyla 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA varlığında ve yokluğunda 1M HCl çözeltisine daldırılan MS'e ait OCP'nin zamanla nasıl değiştiğini göstermektedir.

1 M HCl çözeltisindeki yumuşak çelik için OCP'nin -471 mV'de doğrusal olmayan davranışla başladığı görülmektedir. Ancak birkaç dakika sonra OCP daha negatifte kaymıştır ve ardından yumuşak çeliğin yüzeyinde meydana gelen genel korozyon nedeniyle -513 mV değerinde kararlı bir duruma ulaşmıştır. 1×10^{-5} , 1×10^{-4} ve 1×10^{-3} M konsantrasyonlarında 2-Floro-PDCA varlığında yumuşak çeliğin OCP değerleri sırasıyla -400, -420 ve -406 mV ile başlamıştır. Zamanla sürekli olarak daha negatif bir değere kaymıştır. Bir saat sonra, sırasıyla -471, -469 ve -461 mV değerleri ile kararlı bir duruma ulaşmıştır. Bununla birlikte, yüksek konsantrasyonda (10^{-2} M) OCP eğrisi -427 mV değerinden başlamış ve daldırma başlangıcında -417 mV değerinde daha pozitifte doğru keskin bir şekilde yükselmiştir ve daldırma sonunda -454 mV değerinde sabit bir durum kazanana kadar sürekli olarak daha negatifte düşmüştür. Bunun nedeni, hidrojen ve klorür gibi agresif iyonların oksit filmine difüzyonunun başlamasından olabilir. Ayrıca biriken oksit tabakasının (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) yumuşak çeliğin yüzeyinde 2-Floro-PDCA moleküllerinin adsorpsiyonu ile uzaklaştırılmasından dolayı paralel OCP - zaman eğrileri gözlenmiştir.

1×10^{-5} , 1×10^{-4} , 1×10^{-3} ve 1×10^{-2} M konsantrasyonlarında 4-Floro-PDCA içeren 1 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğin OCP değerleri sırasıyla -402, -392, -408 ve -375 mV ile başlamıştır (Şekil 4.4 (B)). Zamanla sürekli olarak daha negatif bir değere kaymıştır. Bir saat sonra, sırasıyla -470, -466, -441 ve -441 mV değerleri ile kararlı bir duruma ulaşmıştır. 1×10^{-5} , 1×10^{-4} ve 1×10^{-3} M konsantrasyonlarında 2-Etil-PDCA içeren 1 M HCl çözeltisindeki yumuşak çeliğin OCP değerleri sırasıyla -443, -411 ve -403 mV ile başlamıştır (Şekil 4.4 (C)). Zamanla sürekli olarak daha negatif bir değere kaymıştır. Bir saat sonra, sırasıyla -470, -467 ve -461 mV değerleri ile kararlı bir duruma ulaşmıştır. Bununla birlikte, 1×10^{-2} M konsantrasyonunda OCP eğrisi -452 mV'de başlamıştır ve daldırmanın sonunda -458 mV'de sabit bir seviyeye ulaşana kadar kademeli olarak daha az pozitif bir sayıya düşmüştür. Bunun nedeni

inhibitör konsantrasyonunun artmasından dolayı MS yüzeyinde kalıcı bir koruyucu bariyer oluşmasına bağlanabilir (Olasunkanmi vd., 2016). Yüzey tabakasının gelişmiş korozyon direnci kabiliyeti ve yüzeyde inhibitör moleküllerin adsorpsiyonu nedeniyle, OCP'deki pozitif değişiklik, altta yatan metalin pasif durumunu etkili bir şekilde belirtmektedir. OCP değerlerinin pozitif kayması, inhibitör moleküllerin yumuşak çelik yüzeylerinin hidrojen ve klorür gibi agresif iyonlara karşı korumadaki aktif işlevine atfedilebilir (Abd El-Lateef vd., 2020; AlFalah vd., 2020; AlFalah vd., 2022; Verma vd., 2018).

4.2.1.2 Potansiyodinamik polarizasyon ve lineer polarizasyon direnci çalışmaları

Potansiyodinamik polarizasyon (PDP), anodik, katodik veya hem anodik hem katodik olabilen korozyon prosesinin belirlenmesini ve inhibitör tipinin belirli temel parametrelerinin çıkarılmasını sağlamaktadır. Bu çalışmada, PDP testleri, her durumda yeni çözelti ile ve parlatılmış elektrotlarla bir ve beş saatlik daldırma sürelerinden sonra gerçekleştirilmiştir. PDP ve LPR' değerlerinden elde edilen inhibitör verimliliği %IE, yüzey kaplaması (θ), korozyon akımı yoğunluğu i_{corr}° , korozyon potansiyeli E_{Corr} , anodik Tafel eğimleri β_a , katodik Tafel eğimleri β_c ve polarizasyon direnci R_{LPR} gibi tüm parametreler Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de verilmiştir.

İnhibisyon etkinliği, aşağıdaki Eşitlikler kullanılarak belirlenmiştir (Rastogi vd., 2005; Rbaa vd., 2020).

$$\%IE_{PDP} = \frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}^{\circ}} \times 100 \quad (4.1)$$

Burada i_{corr}° ve $i_{corr(inh)}$ yumuşak çeliğin çözeltide inhibitör içeren ve içermeyen ortamlardaki akım yoğunluklarını gösterir.

$$\%IE_{LPR} = \frac{R_{P(inh)} - R_P^{\circ}}{R_{P(inh)}} \times 100 \quad (4.2)$$

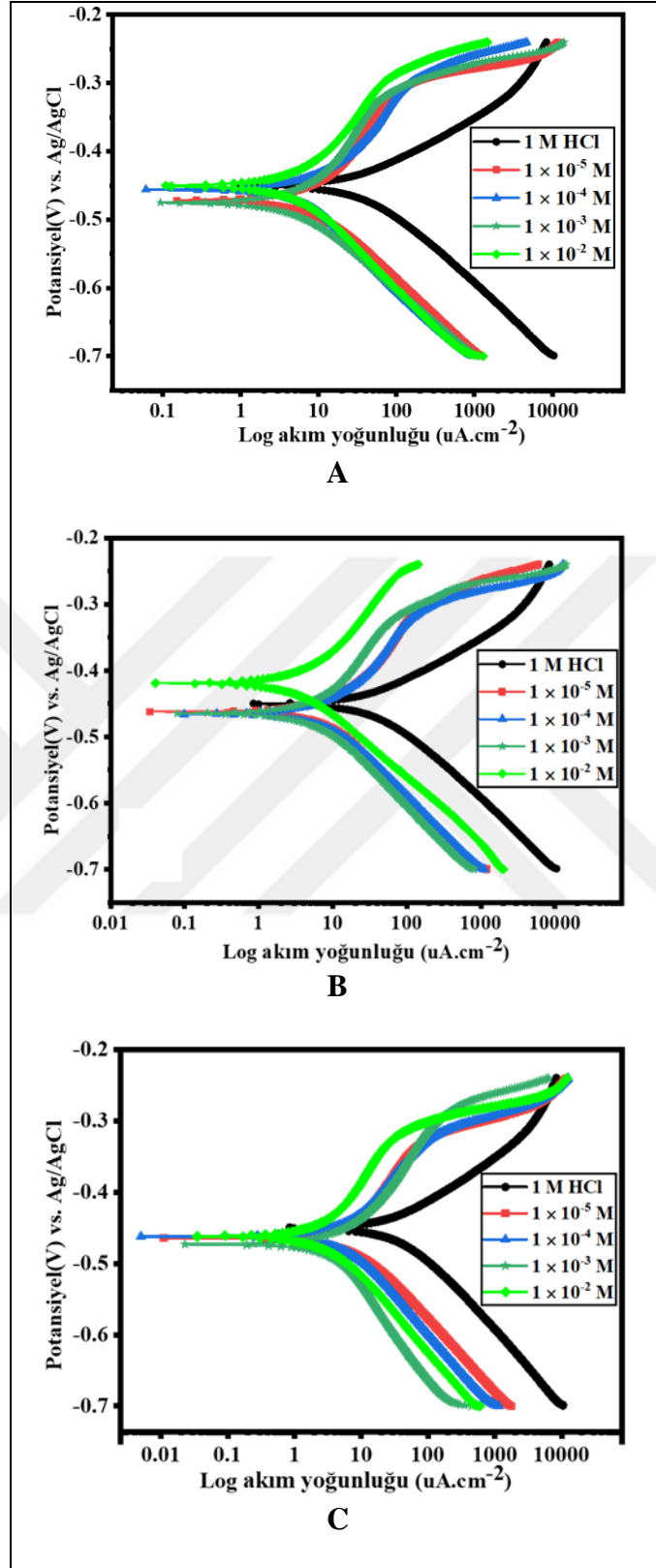
Burada R_p° ve $R_{p(inh)}$ yumuşak çeliğin çözeltide inhibitör içeren ve içermeyen ortamlardaki polarizasyonunu gösterir. Şekil 4.5 (A-C), sırasıyla 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörleri içeren ve içermeyen ortamlarda, 1 saatlik bir daldırma süresinde 1 M HCl içinde yumuşak çeliğin PDP grafiklerini göstermektedir. Çalışılan üç inhibitörün inhibitör konsantrasyonundaki bir artışla hem anodik hem de katodik eğrilerin önemli ölçüde değiştiği ve test edilen bileşiklerin inhibitör etkisinin kanıtı olan akım yoğunluğunda bir azalmaya yol açtığı görülmektedir.

Ayrıca inhibitör ilavesiyle katodik bölgelerin aktif kısımlarının bloke edilmesi hidrojen gazının çıkışının azalmasından dolayı Tafel eğiminin (β_c) biraz kaydığı görülmektedir (Tablo 4.1). Şekil 4.5 (A-C) katodik Tafel eğrileri, hidrojen oluşumunun aktivasyon kontrollü bir reaksiyon olduğunu ve inhibitör ilavesinin indirgeme reaksiyonunu etkilemediğini göstermektedir (Wazzan, 2015). Anodik Tafel eğimlerinin (β_a) değerleri (Tablo 4.1), inhibitörlerin eklenmesiyle önemli ölçüde farklılık gösterir, bu da bu moleküllerin ilk önce yumuşak çelik yüzeyine adsorbe olduğunu ve metal yüzey reaksiyon alanlarını basitçe bloke ederek inhibe ettiğini göstermektedir (Rastogi vd., 2002). Başka bir deyişle, Tafel eğim değerleri, inhibitörlerin korozyon mekanizmasını değiştirmediğini göstermektedir. Test edilen bileşiklerin inhibitör etkisi, inhibitör molekülünün adsorpsiyonundan ve elektrot yüzeyindeki aktif bölgelerin bloke edilmesinden geçer. Ayrıca akım yoğunlukları, inhibitörsüz ortamdaki yumuşak çeliğe kıyasla, inhibitörlerin varlığı ile önemli ölçüde azalmıştır.

1 M HCl'de yumuşak çeliğin akım yoğunluğu inhibitörsüz çözeltilerde $59,4 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ iken, 2-FPDC-PDCA inhibitörü varlığında (Şekil 4.5 (A) ve Tablo 4.1) $6,39 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 'ye ve 4-FPDC-PDCA inhibitörü varlığında $5,12 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 'ye (Şekil 4.5 (B) ve 2-Etil-PDCA inhibitörü varlığında $2,7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 'ye (Şekil 4.5 (B) ve Şekil 4.5 (C)), düştüğü gözlemlenmiştir. Bu, inhibitör moleküllerinin metalik yüzey üzerinde adsorpsiyonuna bağlı olabilir, bu da Cl^- gibi agresif iyonların yüzeye saldırarak aktivitesini önlemeye veya yavaşlatmaya yol açmaktadır (Bashir vd., 2020). Ayrıca 2-Floro-PDC inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla korozyon potansiyeli E_{Corr} değerlerinde dalgalanmalar olmuştur (Şekil 4.5 (A) ve Tablo 4.1). Oysa 1×10^{-2} M 4-Floro-PDCA konsantrasyonu

haricinde, korozyon potansiyeli 4-Floro-PDCA inhibitörünün mevcudiyeti ile daha negatife doğru kaymıştır (Şekil 4.5 (B) ve Tablo 4.1). Benzer davranış 2-Etil-PDCA ortamında da gözlenmiştir (Şekil 4.5 (C) ve Tablo 4.1). Katodik ve anodik reaksiyonların inhibisyonu arasındaki rekabetin, korozyonun potansiyel değerini etkilediği öne sürülmüştür (Rastogi vd., 2005).





Şekil 4.5 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörleri içeren ve içermeyen 298 K’de elde edilen 1 saat bekletilen, yumuşak çelik için Tafel eğrileri (PDP)

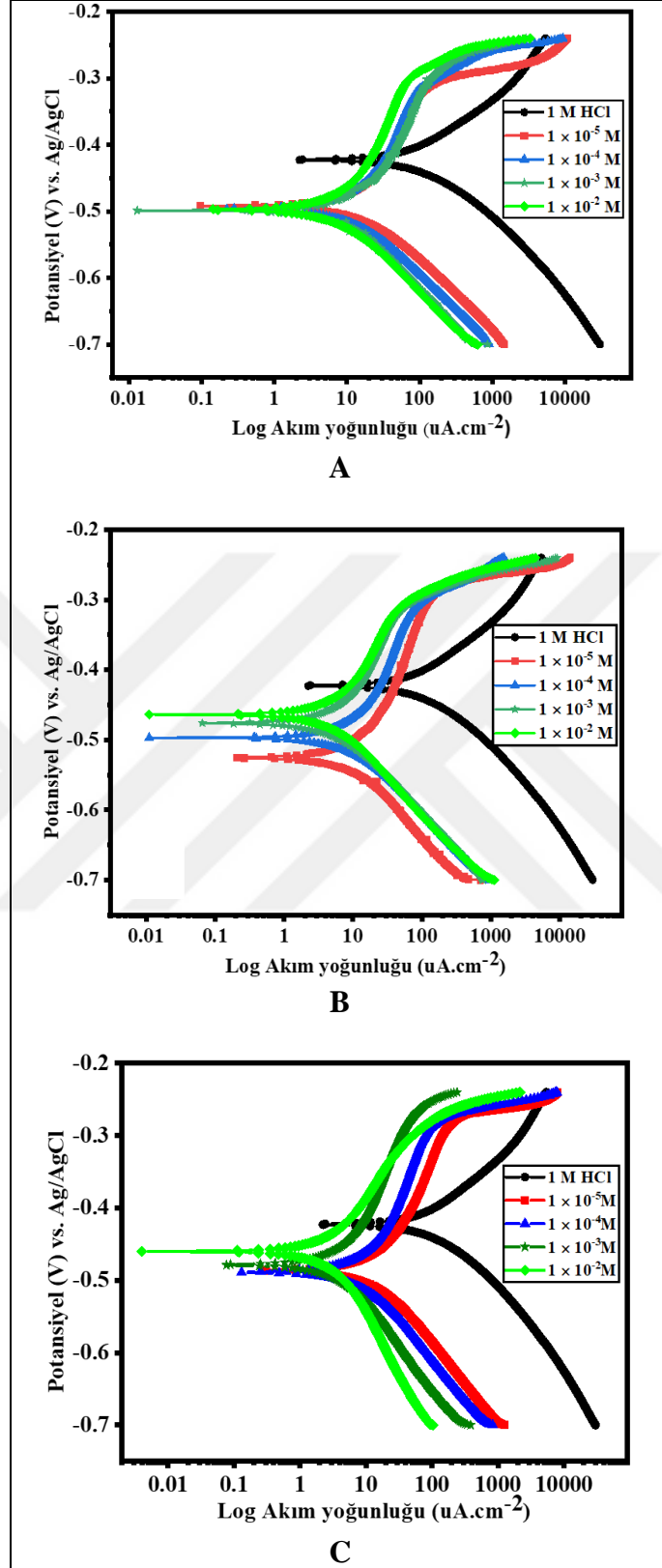
Şekil 4.6 (A-C), 5 saatlik bir daldırma süresinde 1 M HCl içinde 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörünün değişik konsantrasyonlarında ve inhibitörsüz ortamdaki MS'in PDP grafiklerini göstermektedir.

Daldırma süresinin artmasıyla, inhibitörsüz ortamda yumuşak çelikten demir iyonlarının oluşum hızının ve hidrojen oluşum hızının artması nedeniyle akım yoğunluklarının daha fazla arttığı görülebilir. Bununla birlikte, 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA'nin çeşitli konsantrasyonlarının varlığında akım yoğunlukları keskin bir şekilde azalmıştır (Tablo 4.1).

Başka bir deyişle, 2-Floro-PDCA için 1 saatlik daldırma süresinde %89,2 olan maksimum inhibitör etkinliği 5 saat daldırma süresi sonunda %93,5'e yükselmiştir. 4-Floro-PDCA için 5 saatlik daldırma süresinde %91,4 olan maksimum inhibitör etkinliği 5 saat daldırma süresi sonunda %96,8'e yükselmiştir.

2-Etil-PDCA için 5 saatlik daldırma süresinde %95,5 olan maksimum inhibitör etkinliği 5 saat daldırma süresi sonunda %97,6'ya yükselmiştir. Yumuşak çelik yüzey üzerinde daha fazla alanın artan daldırma süresi ile inhibitör molekülleri tarafından kaplandığı varsayılmıştır.

Ayrıca inhibitör ilavesi ile korozyon potansiyeli E_{Corr} değerleri bağımsızlık bölgesine (immunity region) doğru daha negatife kaymıştır. Aslında, inhibitörsüz ortamdaki yumuşak çelik için -0,422 V'tan sırasıyla 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörlerinin varlığında -0,497; -0,463 ve -0,460 V'a kaymıştır.



Şekil 4.6 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B) ve 2-Etil-PDCA (C) korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda 1M HCl çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 5 saat bekletilen, yumuşak çelik için Tafel (PDP) grafikleri

Ayrıca inhibitörsüz ortamda $198 \mu\text{A.cm}^{-2}$ olan akım yoğunluğu, 1×10^{-2} M 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörleri eklendiğinde, sırasıyla $12,8 \mu\text{A.cm}^{-2}$; $6,17 \mu\text{A.cm}^{-2}$; ve $3,82 \mu\text{A.cm}^{-2}$ 'ye düşmüştür (Şekil 4.6 (A-C) ve Tablo 4.1).

Bu yer değiştirmelerin korozyon potansiyel değerlerinin $-0,085$ V'dan büyük olması durumunda inhibitörlerin katodik veya anodik tip olarak tanımlanabileceği daha önceki çalışmalardan iyi bilinmektedir. Bu yer değiştirmeler $-0,085$ V'den düşükse bu tip inhibitörlere, karma tip inhibitör adı verilir (Prasad vd., 1992).

Tablo 4.1'deki verilere göre 5 saat daldırma süresinde 1×10^{-5} M 4-Floro-PDCA konsantrasyonundaki çözelti hariç korozyon potansiyel değerleri için tüm yer değiştirmeler $-0,085$ V'tan büyük değildir. Sonuç olarak, 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörleri karma tipte korozyon inhibitörü olarak görülebilir. Bununla birlikte, PDP eğrilerine göre, incelenen inhibitörlerin işlemi, katodik eğriler üzerinde daha belirgin bir etkiye sahiptir.

Sonuçlar, bu inhibitörlerin yumuşak çelik yüzeyleri giderek daha fazla adsorbe ettiğini ve artan daldırma süresi ile aktif bölgeleri kapladığını, böylece çözünme reaktivitelerini en aza indiren koruyucu bir tabaka oluşturduğunu göstermiştir. Bunun yanı sıra koruyucu tabakaların oluşumu inhibitör konsantrasyonu ve inhibisyon etkinliği ile bağlantılıdır (Rastogi vd., 2005; Singh vd., 2003a).

LPR sonuçlarına göre Tablo 4.1'den görüldüğü gibi 1 saatlik daldırma süresi sonunda inhibitör olmayan ortamda yumuşak çeliğin polarizasyon direnci $425,47 \Omega.\text{cm}^2$ iken, 1×10^{-2} M 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörleri varlığında sırasıyla $3351,95$ 'e $4264,90$; $5693,60 \Omega.\text{cm}^2$ 'ye artmıştır. Ayrıca 5 saatlik daldırma süresi sonunda inhibitör olmayan ortamda yumuşak çeliğin polarizasyon direnci $159,75 \Omega.\text{cm}^2$ iken, 1×10^{-2} M 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörleri varlığında sırasıyla $2537,90$; $3489,32$ ve $6582,22 \Omega.\text{cm}^2$ 'ye artmıştır.

Tablo 4.1'deki LPR bulguları, inhibitörler için direnç polarizasyonunun 2-Etil-PDCA $>$ 4-Floro-PDCA $>$ 2-Floro-PDCA sırasına uyduğunu göstermektedir, her iki daldırma süresinde (1 ve 5 saat) mevcut korozyon yoğunluğuyla çelişir.

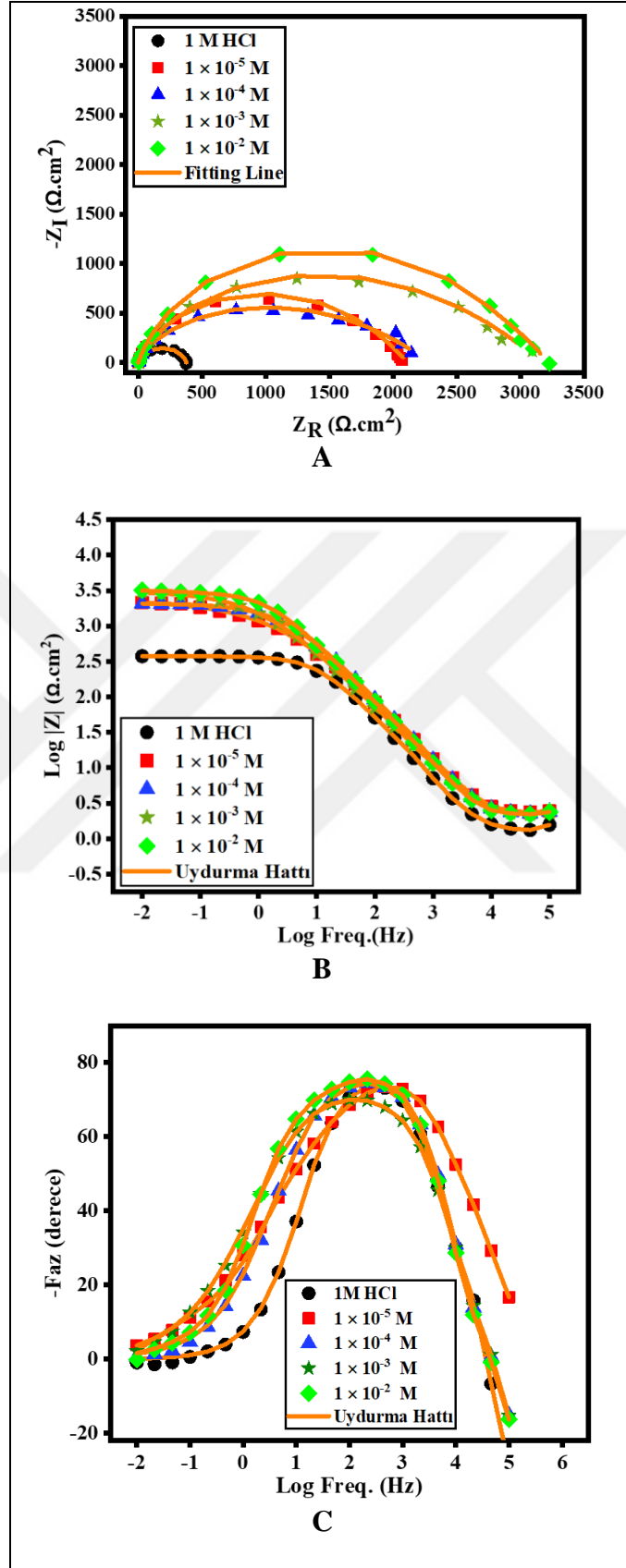
Tablo 4.1 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA korozyon inhibitörleri var varlığında ve yokluğunda 1M HCl' çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 1 ve 5 saat bekletilen, yumuşak çelik için potansiyodinamik polarizasyon ve lineer polarizasyon direnci

	Zaman	Conc. (M)	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	$-\beta_c$ (V/dec)	β_a (V/dec)	θ	% IE	R_{lp} ($\Omega.cm^2$)	θ	% IE
2-Floro-PDCA	1 saat	1M HCl	-0,4505	59,4 ± 0,4	0,103	0,079	----	-----	425,47 ± 1,7	----	----
		1×10 ⁻⁵	-0,4716	10,5 ± 0,5	0,107	0,145	0,823	82,3	2047,28 ± 1,2	0,792	79,2
		1×10 ⁻⁴	-0,4563	10,2 ± 0,4	0,112	0,150	0,829	82,9	2213,7 ± 1,3	0,808	80,8
		1×10 ⁻³	-0,4753	6,72 ± 0,2	0,100	0,131	0,887	88,7	3021,46 ± 1,4	0,859	85,9
		1×10 ⁻²	-0,4505	6,39 ± 0,2	0,116	0,149	0,892	89,2	3351,95 ± 1,5	0,873	87,3
	5 saat	1M HCl	-0,4225	198 ± 1,3	0,120	0,093	----	-----	159,747 ± 1,2	----	----
		1×10 ⁻⁵	-0,4917	18,8 ± 0,4	0,104	0,186	0,905	90,5	1254,43 ± 1,3	0,873	87,3
		1×10 ⁻⁴	-0,4966	16,8 ± 0,3	0,105	0,212	0,915	91,5	1606,11 ± 1,5	0,901	90,1
		1×10 ⁻³	-0,4994	15,0 ± 0,2	0,111	0,239	0,924	92,4	1647,71 ± 0,9	0,903	90,3
		1×10 ⁻²	-0,4974	12,8 ± 0,3	0,113	0,253	0,935	93,5	2537,90 ± 1,4	0,937	93,7
4-Floro-PDCA	1 saat	1×10 ⁻⁵	-0,4621	11,8 ± 0,3	0,114	0,139	0,802	80,2	1873,79 ± 1,5	0,773	77,3
		1×10 ⁻⁴	-0,4658	10,4 ± 0,3	0,113	0,121	0,825	82,5	2041,78 ± 1,6	0,792	79,2
		1×10 ⁻³	-0,4647	6,29 ± 0,2	0,116	0,111	0,894	89,4	2821,29 ± 1,3	0,849	84,9
		1×10 ⁻²	-0,4192	5,12 ± 0,1	0,094	0,141	0,914	91,4	4264,90 ± 1,5	0,90	90
	5 saat	1×10 ⁻⁵	-0,5253	18,6 ± 0,6	0,116	0,269	0,9061	90,6	1792,94 ± 1,4	0,911	91,1
		1×10 ⁻⁴	-0,4969	13,3 ± 0,4	0,106	0,222	0,9327	93,2	2097,52 ± 1,6	0,924	92,4
		1×10 ⁻³	-0,4762	7,55 ± 0,3	0,105	0,174	0,9618	96,1	3107,81 ± 1,4	0,949	94,9
		1×10 ⁻²	-0,4639	6,17 ± 0,2	0,109	0,154	0,9688	96,8	3489,32 ± 1,5	0,954	95,4
2-Etil-PDCA	1 saat	1×10 ⁻⁵	-0,464	4,870±0,3	0,103	0,067	0,9180	91,80	2362,07±4	0,819	81,98
		1×10 ⁻⁴	-0,462	4,592±0,4	0,109	0,073	0,9226	92,26	2782,04±4	0,847	84,70
		1×10 ⁻³	-0,473	4,441±0,2	0,136	0,140	0,9252	92,52	3570,97±2	0,880	88,08
		1×10 ⁻²	-0,462	2,721±0,3	0,112	0,091	0,9541	95,41	5693,60±3	0,925	92,52
	5 saat	1×10 ⁻⁵	-0,4864	23,147±0,4	0,115	0,224	0,8830	88,30	1371,39±1	0,883	88,35
		1×10 ⁻⁴	-0,4886	14,420±0,3	0,115	0,242	0,9271	92,71	2142,27±3	0,925	92,54
		1×10 ⁻³	-0,4785	6,479±0,4	0,129	0,227	0,9672	96,72	4671,54±2	0,965	96,58
		1×10 ⁻²	-0,4600	3,841±0,2	0,180	0,124	0,9806	98,06	6582,23±3	0,975	97,57

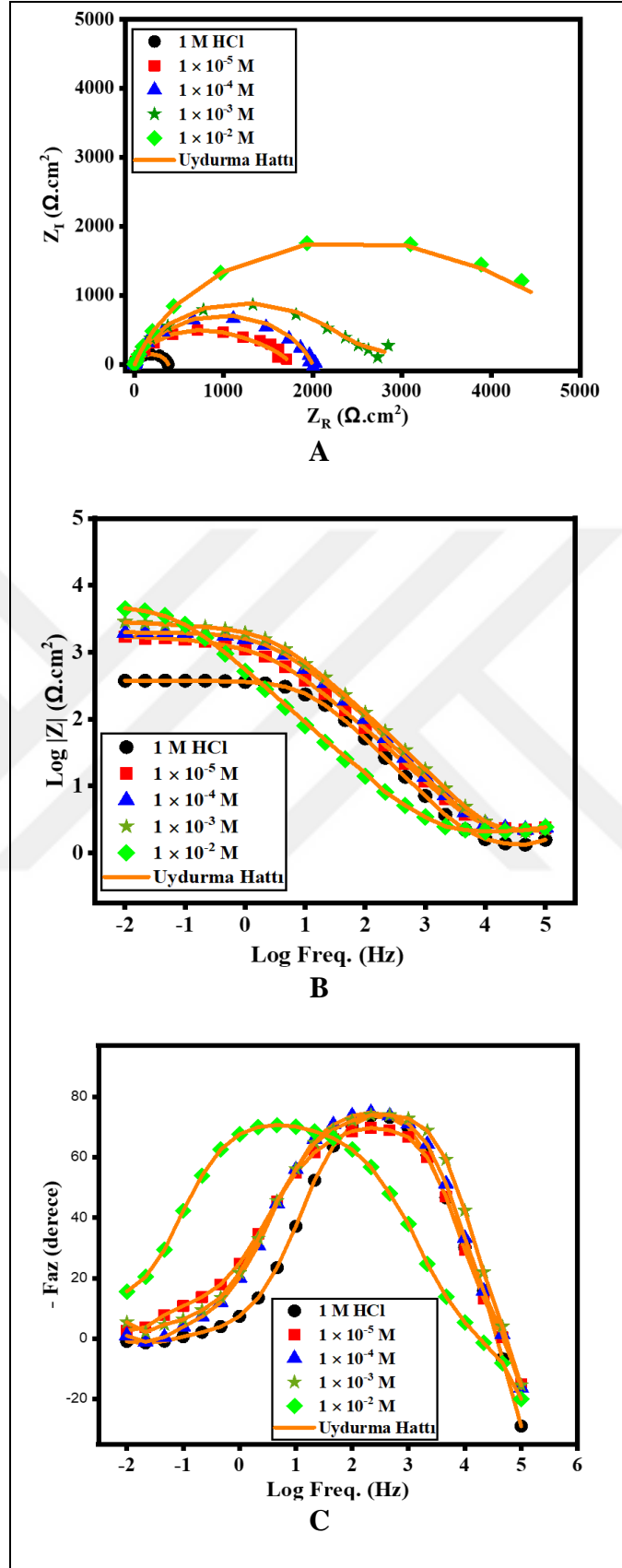
Bu, $1/RLPR$ değerlerinin tamamen i_{corr}° ile orantılı olduğunu gösterir. Vurgulamak gerekirse, OCP, PDP ve LPR sonuçları korozyon inhibitörlerini araştırmak için yetersiz kılmaktadır. Bundan dolayı elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları da yapılmıştır.

4.2.1.3 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları

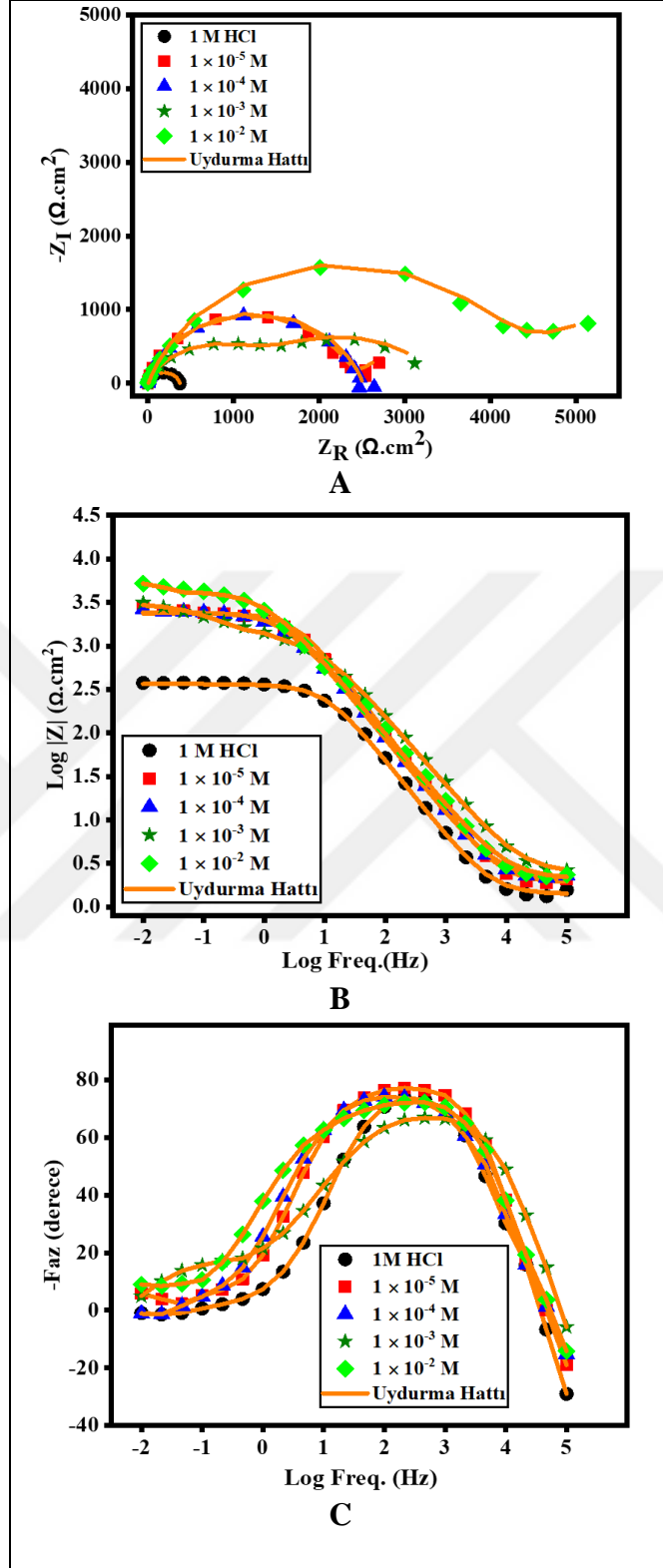
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), korozyon inhibitörlerinin varlığında ve yokluğunda substrat ile elektrolit arasındaki arayüzü değerlendirmek için en etkili elektrokimyasal yöntemdir. Şekil 4.7 (A-C) ve Şekil 4.9 (A-C) (sağ ve sol) 1 M HCl'de 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörleri varlığında veya yokluğunda yumuşak çelik yüzeyinin 1 saatlik daldırma sonrasında bakırın Nyquist ve Bode eğrilerini göstermektedir. Şekil 4.7 (A)'da gösterildiği gibi, Nyquist grafiği, merkezi x ekseninin altına kaymış, basık bir yarım dairedir. Bu, yüzeyin pürüzlülüğüne ve homojen olmamasına ve ayrıca asit çözeltisindeki yumuşak çelik için korozyon sürecinin yük transferi tarafından yönlendirilmesine karşılık gelir (Khadraoui vd., 2016). 2-Floro-PDCA molekülünün konsantrasyonu arttıkça kapasitif dairenin çapı büyür ve döngülerin geometrisi tüm konsantrasyonlarda tutarlı kalır. Yumuşak çeliğin inhibitörlü ortamdaki empedans grafikleri, inhibitörsüz ortamdaki grafiklerden farklıdır. Nyquist grafiklerinde yarım daire şekillerinin varlığı, sadece yük transferine karşı direnci değil, aynı zamanda yüzey ve elektrolit ara yüzü arasındaki çift elektrik tabakasının gücünü de açıklamaktadır (AlFalah vd., 2020; Arrabal vd., 2012). Ayrıca Şekil 4.7(A), inhibitör varlığındaki örneklerin inhibitör yokluğundaki yumuşak çelik örneklerinden daha yüksek empedansa sahip olduğunu gösterir. Bu da inhibitörlü örneklerin daha yüksek bir korozyon önleyici bariyer özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.7(B-C) ve Şekil 4.9(B-C) 1 saatlik daldırma süresi boyunca 1 M HCl içinde 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörlerinin farklı konsantrasyonlarındaki MS ve inhibitörsüz MS için Bode eğrilerini göstermektedir. Bu şeklin analizi üç ayrı bölümü göstermektedir. Daha yüksek frekanslarda, $\log |Z|$ değerleri sifira yaklaşırken, faz açısı değerleri 0° 'ye yaklaşır. Elektrolitin direnci, bu reaksiyonların dirençli davranışından dolayıdır. 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA'nın varlığında $0,67$; $-0,69$; $-0,64$ eğimi ve $-78,7^{\circ}$ faz açısı ile ara frekans bölgeleri için $\log |Z|$ ve \log Freq arasında doğrusal bir bağlantı vardır.



Şekil 4.7 2-Floro-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda 1 M HCl çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 1 saat bekletilen, yumuşak çelik için elektrokimyasal empedans spektroskopisi, Nyquist eğrileri (A), Bode eğrileri (B) ve (C)



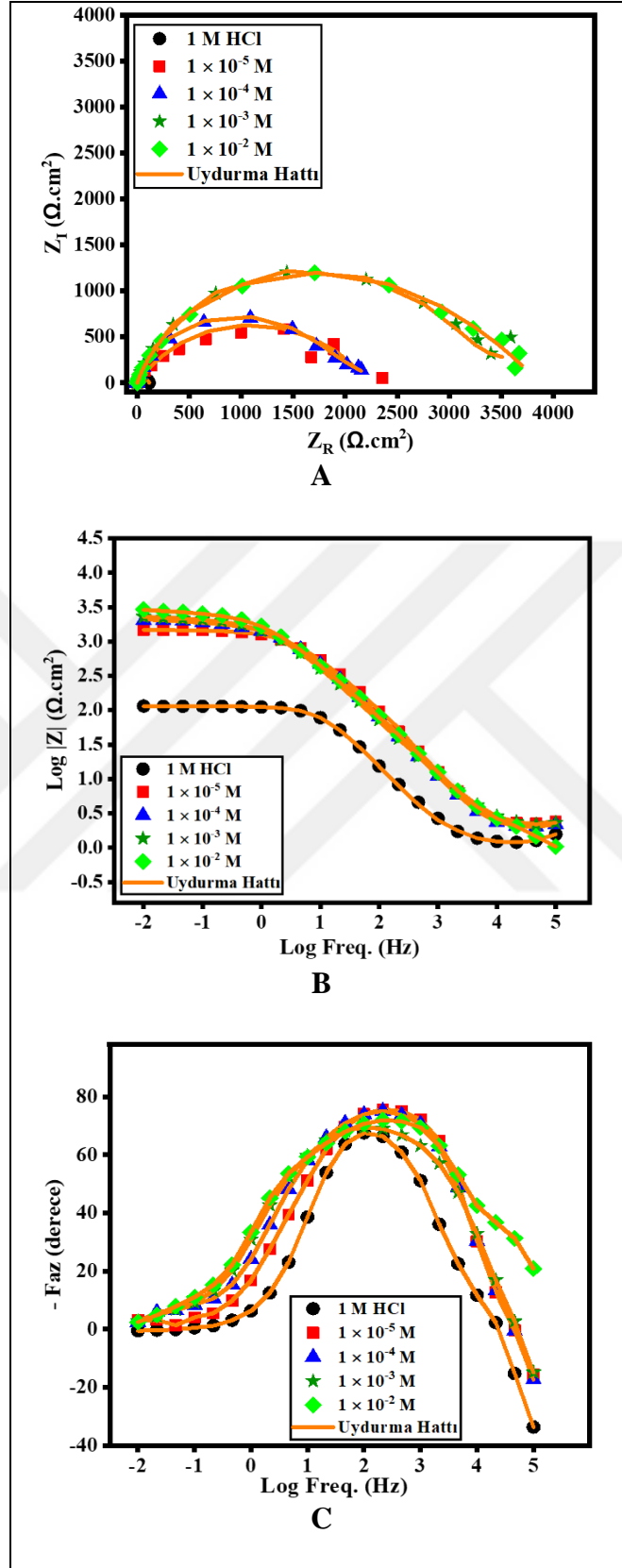
Şekil 4.8 4-Floro-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda 1 M HCl çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 1 saat bekletilen, yumuşak çelik için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist eğrileri (B) ve Bode grafikleri (C)



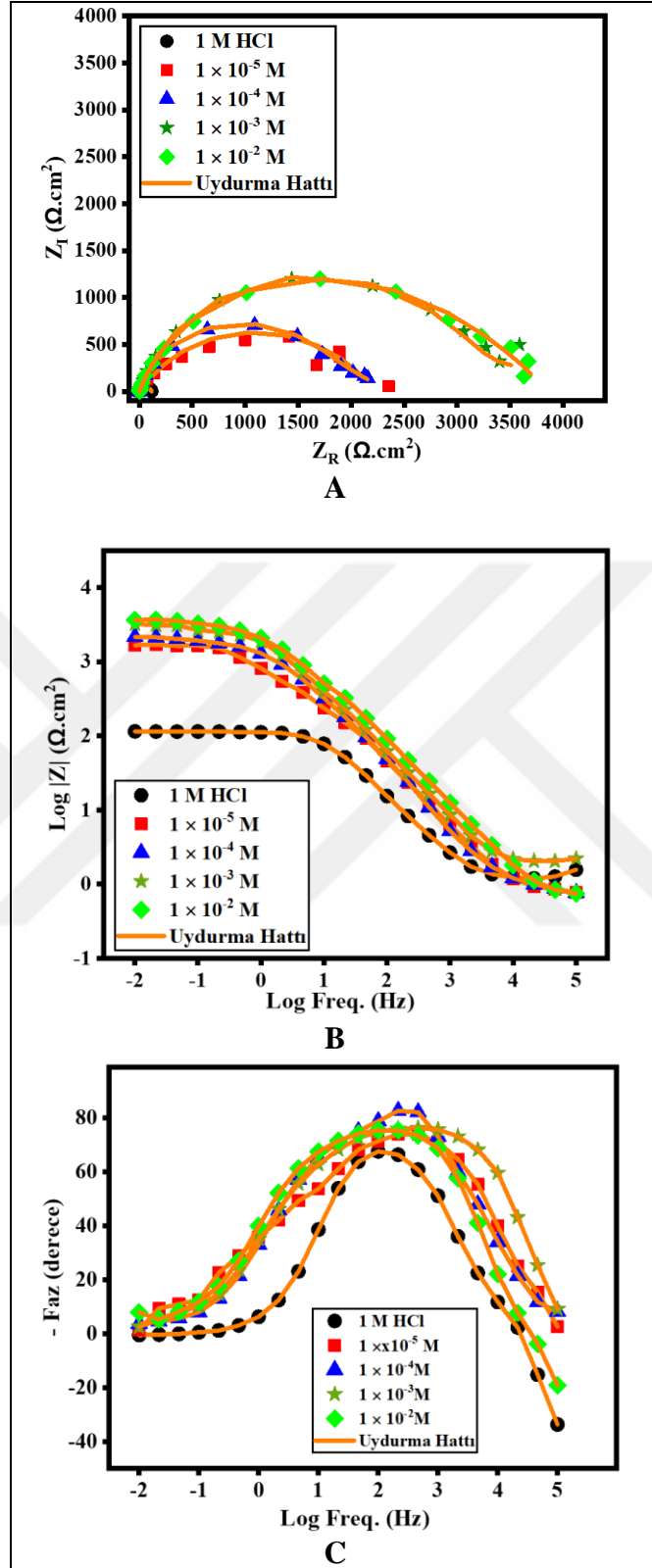
Şekil 4.9 2-Etil-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda 1 M HCl çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 1 saat bekletilen yumuşak çelik için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist eğrileri (B) ve Bode grafikleri (C)

Saf bir kapasitörün parametreleri -1° 'lik bir eğim ve -90° 'lik bir faz açısı ile sonuçlanacak olsa da gözlemlenen değişiklikler zamanla yavaşlayan çözünme hızının neden olduğu mükemmel bir kapasitif tepkiden sapmayı açıklar. Son olarak, elektrodun direnç davranışı düşük frekans bölgesinde artar ve $\log |Z|$ frekanstan bağımsız hale gelir (Faydy vd., 2019; Kissi vd., 2006). Empedans modülü ve faz açısı grafikleri Şekil 4.7 (B) ve (C)'de verilmiştir. Daha düşük frekanslarda Empedans $|Z|$, inhibitörün korozyon direncinin değerlendirilmesinde kullanılan bir parametredir. Şekil 4.7 (B)'de, $(|Z|)$ 'nin davranışı, inhibitörsüz ortamdaki yumuşak çeliğe kıyasla inhibitör konsantrasyonu artırılarak geliştirilmiştir. Bu da korozif ortamlara karşı engelleyici bariyerlerin etkisini gösterir. Şekil 4.7 (C)'ye göre faz açısı eğrisi 2-Floro-PDCA'dan çok daha yüksektir. Benzer davranış önceki referanslarda da bulunmaktadır (Guo vd., 2020; Kalia vd., 2020). Bu davranış, 2-Floro-PDCA moleküllerinin adsorpsiyonunun neden olduğu relaksasyon etkisi ile açıklanabilir. (Sığırcık vd., 2015). Ayrıca 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA varlığında da benzer bir davranış gözlenmiştir (Şekil 4.8(A-C) ve Şekil 4.9(A-C)). Ancak 2-FPDC ortamında gözlenen kapasitif döngüler, empedans modülü ve faz açısı sonuçları 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA'da gözlenenden daha büyüktür.

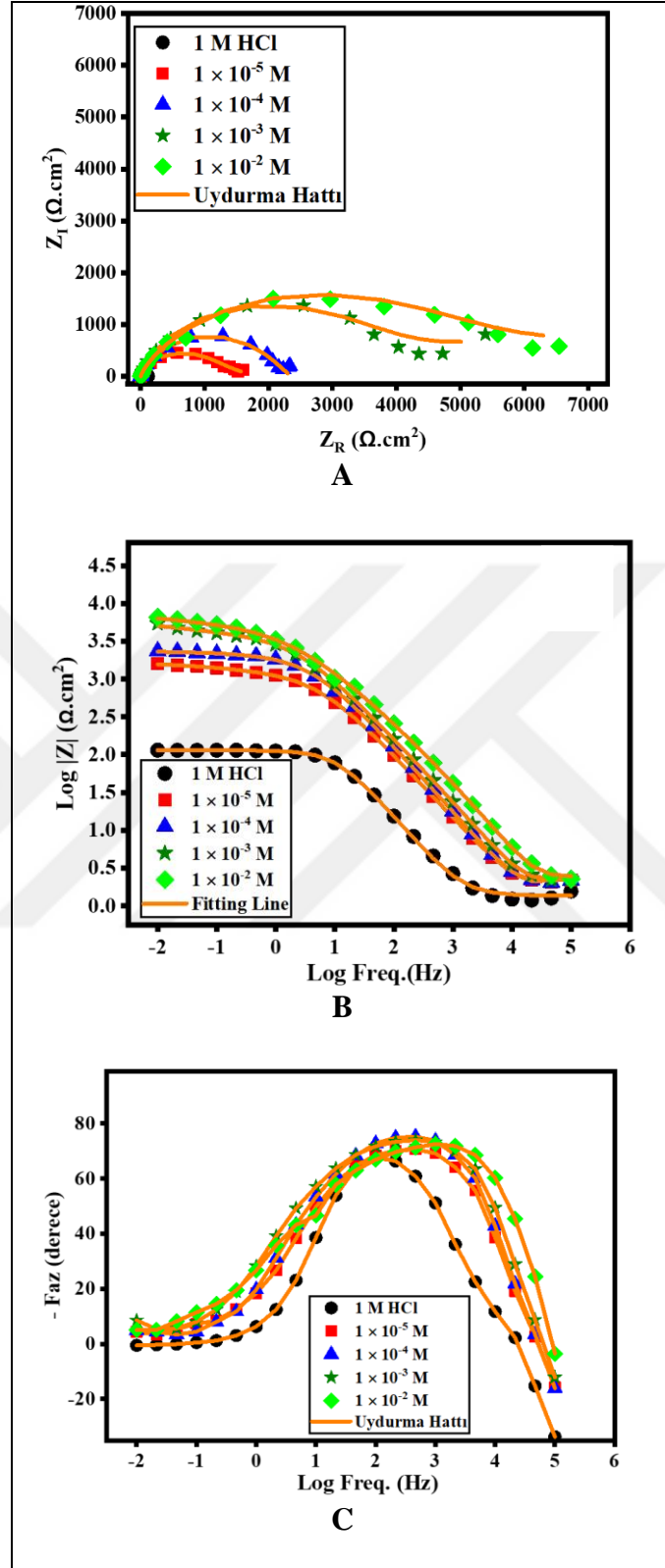
Şekil 4.10(A-C) ve Şekil 4.12(A-C), 5 saat daldırma süresinde 1 M HCl çözeltisinde 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA varlığında ve yokluğunda yumuşak çelik elektrodun Nyquist ve Bode grafiklerini göstermektedir. Her iki bileşikte de ilginç bir sonuç gözlemlenebilir. Bulgular, daldırma süresinin, 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA'nin inhibisyon performansının yanı sıra empedans spektrum boyutu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Daldırma süresinin artmasıyla, pozitif yüklü yumuşak çeliğin yüzeyinde daha fazla anyon elektrostatik olarak adsorbe edildiğinden kapasitif döngü genişlemekte ve yüzeyde daha fazla alanı kapladığından onu agresif iyonlardan korumaktadır (Amin vd., 2007). 1 M HCl içinde yumuşak çeliğin ve 1 saatlik daldırma süresinde 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörleri varlığında ve yokluğunda empedans spektrumları için tüm parametreler Ivium Technology, Instrument: B08024, Software: 2699(699 ile elde edilmiştir. ZView sürüm 2,90 adlı başka bir yazılım ile doğrulanmıştır ve değerler Tablo 4.2-Tablo 4.4'de verilmiştir. İnhibitör etkinliği (4.1) ve (4.2) Eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır (Ramde vd., 2014).



Şekil 4.10 2-Floro-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda 1 M HCl çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 5 saat bekletilen, yumuşak çelik için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist grafikleri (B) ve Bode grafikleri (C)



Şekil 4.11 4-Floro-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda 1 M HCl çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 5 saat bekletilen, yumuşak çelik için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist grafikleri (B) ve Bode grafikleri (C)

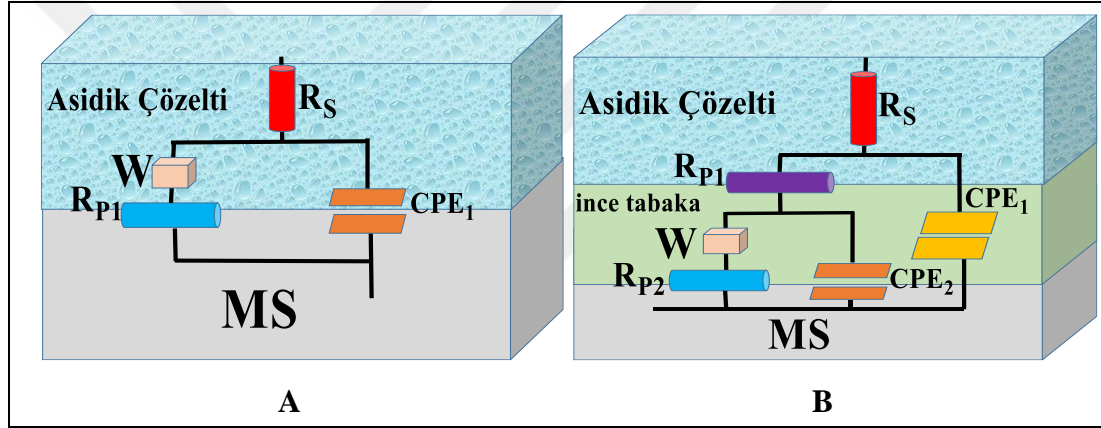


Şekil 4.12 2-Etil -PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda 1 M HCl çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 5 saat bekletilen, yumuşak çelik için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist grafikleri (B) ve Bode grafikleri (C)

$$\%IE_{EIS} = \frac{R_{P(inh)} - R_P^\circ}{R_{P(inh)}} \times 100 \quad (4.3)$$

Burada R_P° ve $R_{P(inh)}$ sırasıyla inhibitörün yokluğu ve varlığındaki polarizasyon direncini belirtir.

Şekil 4.13 (A–B), inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda yumuşak çelik için eşdeğer devreleri göstermektedir. Frekans dağılımının neden olduğu varyasyonu ele almak için, Şekil 4.14’deki kapasitif eleman yerine bir sabit faz elemanı (CPE) kullanılmıştır ve daha karmaşık bir eşdeğer devre kullanılarak deneysel veri setleri arasında daha doğru bir eşleşme elde edilmiştir.



Şekil 4.13 1 M HClde inhibitörsüz ortamda (A) ve inhibitörlü ortamdaki (B) yumuşak çelik için eşdeğer devre modeli

Şekil 4.13 (A), inhibitörsüz ortamdaki MS için eşdeğer devre modelini göstermektedir; Burada R_S , çözelti direncini, R_P , direnç yük transferini (yük transfer direnci R_{ct} ve korozif malzemeler ve bazı mevcut molekül ve iyonların ve difüze olan tabaka direncini göstermekte olup toplamı R_a 'ya eşittir). W , Warburg empedansı ile ilgili olan CPE sabitidir. Warburg empedansı, oluşan yarım dairede elektron yayılma reaksiyonunun yüzey tabakası boyunca gerçekleştiğini ve kütle aktarımı tarafından kontrol edildiğini belirtir. Ek olarak düşük frekans bölgesinde Warburg empedansının varlığı, korozyon sürecinin difüzyon kontrollü olduğunu gösterir. Fe/elektrolit arayüzünde, korozif H^+ türleri veya çözünmüş oksijen gibi elektro-aktif türler, çözelti kütlelerinden metal yüzeye yayılırken, çözünür korozyon ürünleri ters yönde ilerler. İnhibitörlü ortamda, W araştırılan düşük frekans alanında kademeli olarak düşer,

ancak inhibitörsüz çözelti ile karşılaştırıldığında kapasitif döngünün çapı önemli ölçüde artar. Bu bulgular, oluşan inhibitörün koruyucu tabakasının, aşındırıcı türlerin çevreye yayılmasını önemli ölçüde yavaşlattığını göstermektedir (Khalifa vd., 2020).

İnhibitörlü ortamdaki MS'in eşdeğer devre modeli Şekil 4.13 (B)'de gösterilmiştir. İlk direnç (R_1), katman direncine (R_L) eşittir. İkinci direnç (R_2) ise R_{ct} , R_d ve R_a 'nın sonucu olan katman direnci (R_L) ve korumasız alan direncinin (R_{PRO}) toplamına eşittir. Ayrıca $R_p = R_1 + R_2$ ' dir. Ayrıca CPE_1 ve CPE_2 katman ve ikili tabakanın kapasitansı aşağıda verilen Eşitliklerle hesaplanabilir (Tasić vd., 2018).

$$C_l = (Q_1 \times R_1^{1-n})^{1/n} \quad (4.4)$$

$$C_{dl} = (Q_2 \times R_2^{1-n})^{1/n} \quad (4.5)$$

Q_1 ve Q_2 , yarı katmanlı kapasitans ve yarı çift katmanlı kapasitans iken, n , yüzey heterojenliği veya pürüzlülüğünün bir ölçüsü olarak kullanılabilen bir CPE üssüne karşılık gelir. Elektrot yüzeyi homojen ve düz olduğunda, üstel değer (n) bire eşittir ve metal/çözelti arayüzü düzgün yüzeyli bir kapasitör gibi davranır. Faktör n , tipik olarak 0,7 ile 1 arasında bir değişkendir (Rbaa vd., 2020).

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad (4.6)$$

Burada $i = \sqrt{-1}$ ve $\omega = 2\pi f$ sırasıyla sanal köklere ve açısal frekansa karşılık gelir.

Çözeltiye inhibitörlerin (2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA) eklenmesinden sonra yumuşak çeliğin polarizasyon direncinin arttığı görülmektedir (Tablo 4.2). İnhibitörsüz ortamda 5 saatlik daldırma sonunda yumuşak çeliğin polarizasyon direnci $88,86 \Omega \cdot \text{cm}^2$ iken 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA ilavesinden sonra yumuşak çeliğin polarizasyon direnci 2533,7; 3329,18 ve $5591,55 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'ye artmıştır.

Bununla beraber, üç inhibitörün konsantrasyonu artarken layer kapasitesi (CPE_1) azalır. Bu değer 0,83 olması kaba ve gözenekli bir kapasitör ile uyumlu olduğunu

gösterir (Flores vd., 2011). Ayrıca bu filmin çift katmanlı kapasitansı (CPE_2) (n_2) 0,94 civarında bir değere azalır, bu da yüzey heterojenliğinin azalmasının, 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörlerinin MS yüzeyinde adsorpsiyonunun bir sonucu olduğunu gösterir. Çift katman kapasitesindeki (C_{dl}) ve polarizasyon direncindeki (R_p) bu fark, 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörlerinin aktif bölgeleriyle etkileşerek çeliğin yüzeyini bozduğunu düşündürür (Rbaa vd., 2020).

Aşağıdaki Eşitlik çift katmanın (C_{dl}) kapasitansı ile koruyucu katmanın kalınlığı arasındaki ilişkiyi gösterir.

$$C_{dl} = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{e} \quad (4.7)$$

Burada ϵ , ϵ_0 , S ve e , sırasıyla ortamın dielektrik sabitini (hem demir oksit filmi hem de inhibitörler için 12 kabul edilir), vakum geçirgenliğini ($8,85 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$) elektrodun yüzey alanını ($0,785 \text{ cm}^2$) koruyucu tabakanın kalınlığını gösterir (Hakiki, 2011; Wang vd., 2021).

2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörlerinin konsantrasyonu arttıkça C_{dl} değerleri (CPE_2) azalır, bu da koruyucu tabakanın (e) kalınlığının arttığını gösterir. Tablo 4.2'deki verilere göre inhibitör etkinliğinin 2-Floro-PDCA varlığında 1 saatlik daldırma süresinde %88,3'den 5 saatlik daldırma süresinde %96,5'e, 4-Floro-PDCA varlığında 1 saatlik daldırma süresinde %93,7'den 5 saatlik daldırma süresinde %97,3'e ve 2-Etil-PDCA varlığında 1 saatlik daldırma süresinde %92,5'den 5 saatlik daldırma süresinde %98,4'e artmıştır. EIS sonuçları OCP, LPR ve PDP ölçümleriyle uyumludur. Ayrıca SEM, EDX ve AFM ölçümleride gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.2 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda 1M HCl' çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 1 saat, 5 saat bekletilen, yumuşak çelik için elektrokimyasal empedans spektroskopisi

	Zaman	Kons. (M)	R_S ($\Omega.cm^2$)	R_{p1} ($\Omega.cm^2$)	CPE_1 ($\mu F.cm^{-2}$)	n_1	R_{p2} ($\Omega.cm^2$)	CPE_2 ($\mu F.cm^{-2}$)	n_2	$W \Omega^{-1}.cm^{-2}$ $s^{0.5}$	R_{pT} ($\Omega.cm^2$)	% IE
2-Floro-PDCA	1 saat	1 M HCl	3,2 ±0,01	295,32 ±1,5	50,9	0,84 ±0,02	-----	----	-----	117	295,32	-----
		1×10^{-5}	5,12 ±1,1	7,85 ±0,2	27,2	0,88 ±0,02	1656,4 ±1,2	14,2	0,91 ±0,03	329×10^{-5}	1664,2	82,3
		1×10^{-4}	0,8 ±0,02	2,15 ±0,2	13,2	0,94 ±0,03	1788,2 ±1,3	8,08	0,90 ±0,02	213×10^{-6}	1790,4	83,5
		1×10^{-3}	0,11 ±0,03	51,03 ±0,5	11,5	0,80 ±0,03	2439,8 ±1,3	4,00	0,71 ±0,01	139×10^{-6}	2490,8	88,1
		1×10^{-2}	2,1 ±0,04	190,91 ±1,2	4,41	0,83 ±0,02	2326,7 ±1,5	1,27	0,94 ±0,03	69×10^{-6}	2517,7	88,3
	5 saat	1M HCl	1,36 ±0,02	88,86 ±0,4	162	0,91 ±0,04	----	----	---	699	88,86	----
		1×10^{-5}	0,1 ±0,01	21,67 ±0,3	46,5	0,80 ±0,02	1146,1 ±1,2	29,5	0,90 ±0,03	593×10^{-4}	1167,8	92,4
		1×10^{-4}	0,1 ±0,01	32,19 ±0,4	4,54	0,81 ±0,02	1416,1 ±1,4	18,9	0,90 ±0,03	646×10^{-5}	1448,3	93,9
		1×10^{-3}	1,2 ±0,03	339,59 ±0,4	20,6	0,80 ±0,01	1583,3 ±1,3	1,67	0,90 ±0,03	607×10^{-5}	1922,9	95,4
		1×10^{-2}	0,7 ±0,02	534,35 ±1,3	13,9	0,78 ±0,02	1999,4 ±1,5	0,127	0,80 ±0,02	481×10^{-5}	2533,7	96,5
4-Floro-PDCA	1 saat	1×10^{-5}	2,5 ±0,4	327,35 ±1,3	43,9	0,78 ±0,01	1062,89 ±1,5	11,6	0,90 ±0,02	13,6	1390,23	78,8
		1×10^{-4}	4 ±0,4	181,34 ±1,3	23,4	0,78 ±0,01	1565,29 ±1,2	9,23	0,72 ±0,01	431×10^{-5}	1746,62	83,1
		1×10^{-3}	3 ±0,03	588,75 ±1,4	21,0	0,80 ±0,03	1842,39 ±1,1	0,391	0,90 ±0,03	311×10^{-5}	2431,14	87,9
		1×10^{-2}	4,5 ±0,02	923,95 ±1,2	11,4	0,81 ±0,02	3778,99 ±1,6	0,238	0,91 ±0,02	221×10^{-5}	4702,93	93,7
	5 saat	1×10^{-5}	0,2 ±0,01	64,14 ±0,5	60,7	0,90 ±0,02	1691,67 ±1,3	205	0,72 ±0,01	922×10^{-5}	1755,80	94,9
		1×10^{-4}	1 ±0,03	401,92 ±1,3	57,1	0,83 ±0,01	1419,28 ±1,4	46,0	0,90 ±0,03	478×10^{-5}	1821,2	95,1
		1×10^{-3}	1,11 ±0,02	639,78 ±1,5	38,4	0,81 ±0,02	2388,75 ±1,4	12,7	0,74 ±0,02	127×10^{-5}	3028,53	97,1
		1×10^{-2}	0,9 ±0,02	806,98 ±1,4	13,5	0,82 ±0,02	2522,2 ±1,5	1,57	0,91 ±0,03	121×10^{-6}	3329,18	97,3
2-Etil-PDCA	1 saat	1×10^{-5}	4,3 ± 1,1	1,68 ±0,2	34,65	0,81 ±0,02	1971,9 ±1,2	50,36	0,88 ±0,03	708×10^{-5}	1973,6	85,0
		1×10^{-4}	1,2 ± 0,02	533,02 ±0,2	30,15	0,82 ±0,03	1818,1 ±1,3	40,34	0,91 ±0,02	605×10^{-5}	2351,1	87,5
		1×10^{-3}	0,5 ± 0,03	1173,6 ±0,5	21,67	0,85 ±0,03	1449,9 ±1,3	32,76	0,93 ±0,01	179×10^{-4}	2623,5	88,7
		1×10^{-2}	2,2 ± 0,04	917,67 ±1,2	15,12	0,88 ±0,04	3227,1 ±1,5	20,23	0,94 ±0,03	124×10^{-6}	4144,8	92,8
	5 saat	1×10^{-5}	1,02 ±0,01	394,46 ± 1,4	60,16	0,80 ±0,01	973,4 ±1,3	145,8	0,88 ±0,02	$378,2 \times 10^{-6}$	1367,86	93,5
		1×10^{-4}	0,8 ±0,02	612,61 ± 1,6	45,40	0,83 ±0,02	1728,6 ±1,4	71,75	0,89 ±0,01	$467,8 \times 10^{-6}$	2341,18	96,2
		1×10^{-3}	0,5 ±0,1	1287,4 ± 1,2	41,37	0,87 ± 0,02	3387,3 ±1,6	54,28	0,90 ±0,01	$321,5 \times 10^{-6}$	4674,67	98,0
		1×10^{-2}	3 ±0,1	2314,2 ± 1,4	33,15	0,90 ±0,01	3277,4 ±1,8	16,12	0,92 ±0,01	$213,4 \times 10^{-6}$	5591,55	98,4

4.2.2 %3,5 NaCl Çözeltisinde Yumuşak Bakır İçin Yapılan Elektrokimyasal Ölçümler

4.2.2.1 OCP

Şekil 4.14 (A–C), sırasıyla 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl çözeltisine daldırılan bakır elektroda ait OCP'nin zamanla nasıl değiştiğini göstermektedir.

Şekil 4.14 (A-C)'den görüldüğü gibi, bakır elektrot için OCP 133mV'de başlamıştır ve birkaç dakika sonra OCP daha negatife kaymıştır ve ardından bakır elektrodun iyonlaşması nedeniyle -197 mV değerinde kararlı bir duruma ulaşmıştır. Bununla birlikte, daldırma süresi arttıkça, OCP değeri istikrarlı bir şekilde artarak -182 mV'da sabit bir duruma ulaşması Cu yüzeyinde bir oksit tabakasının oluşmasından kaynaklanabilir (AlFalah vd., 2022).

Şekil 4.14 (A), %3,5 NaCl çözeltisinde 1×10^{-5} ve 1×10^{-4} M konsantrasyonunda 2-Floro-PDCA varlığında bakır elektrodun OCP'sini gösterir, OCP -159, -201 mV'de başlamıştır ve 1 saatlik daldırma sonunda sırasıyla -186 ve -203 mV'da çıkmıştır. Oysa 1×10^{-3} ve 1×10^{-2} M konsantrasyonunda %3,5 NaCl çözeltisinde 2-Floro-PDCA varlığında bakır elektrodun OCP'si -160, -130 mV mV'de başlamıştır ve 1 saatlik daldırma sonunda sırasıyla -157 ve -140 mV olmuştur.

%3,5 NaCl çözeltisinde 1×10^{-5} , 1×10^{-4} , 1×10^{-3} ve 1×10^{-2} M konsantrasyonlarında başlangıçtaki OCP değerleri sırasıyla -201, -162, -190 ve -192 mV olmuştur (Şekil 4.14 (B)).

Ayrıca bakır yüzeyinde 2-Floro-PDCA ve 4-Floro-PDCA moleküllerinin adsorpsiyonu ile biriken oksit tabakasının uzaklaşması nedeniyle OCP - zaman eğrilerinde paralellik gözlenmiştir. E_{OCP} değerleri, inhibitörlü ortamda inhibitörsüz ortama göre daha karardır. Bu da inhibitörlü ortamın termodinamik olarak inhibitörsüz sisteme göre daha kararlı olduğunu göstermektedir.

Bu etki, metal yüzey üzerinde biriken inhibitör moleküllerin aşındırıcı iyonlar için etkili sorbentler olarak etki etmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, bu iyonlar aşındırıcı süreçlerde artmıştır. Aksine, inhibitörler, metal yüzeyinde adsorbe olarak koruyucu bir kaplama oluşturmaktadır.

Metal yüzeyindeki koruyucu kaplamanın termodinamik kararlılığı konsantrasyona bağlı olarak artmaktadır. Bu nedenle koruyucu kaplama, metal yüzey için daha kararlı bir yalıtkan görevi görmekte ve termodinamik kararlılığa katkıda bulunmaktadır (Berdimurodov vd., 2022).

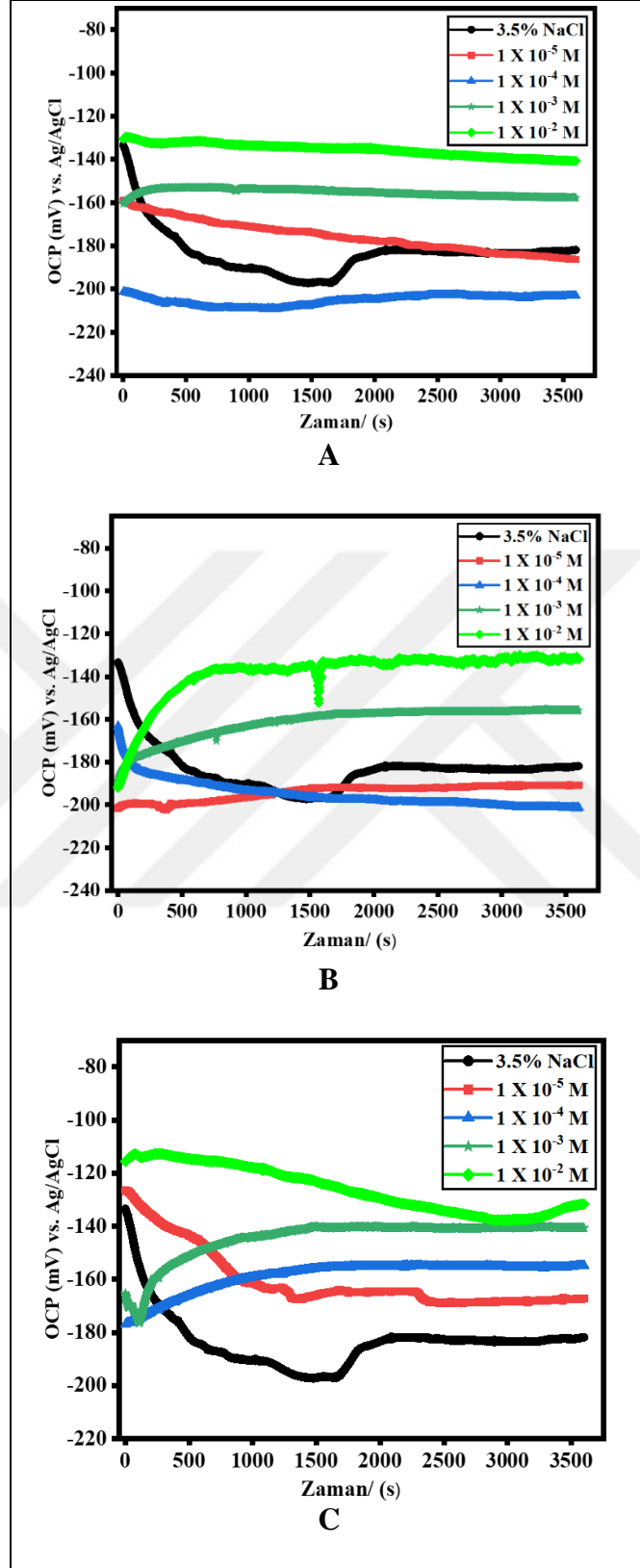
Şekil 4.14 (C)'den görüldüğü gibi %3,5 NaCl çözeltisinde 2-Etil-PDCA'nın 1×10^{-5} , 1×10^{-4} , 1×10^{-3} ve 1×10^{-2} M' konsantrasyonlarında bakırın OCP'si sırayla -127, -176, -165 ve -115 mV iken daldırma süresi arttıkça hızla daha az pozitif bir sayıya (-167, -154, -141 ve -137 mV) düşmüştür.

OCP'deki bir artış, yüzey korozyon direnci ve inhibitör moleküllerin adsorpsiyonu nedeniyle metalin pasif bir durumda olduğunu göstermektedir. İnhibitör moleküller, bakır yüzeyleri oksijen ve klorür gibi agresif iyonlardan aktif olarak koruduğu için OCP değerleri yükselmektedir (AlFalah vd., 2022a; AlFalah vd., 2022).

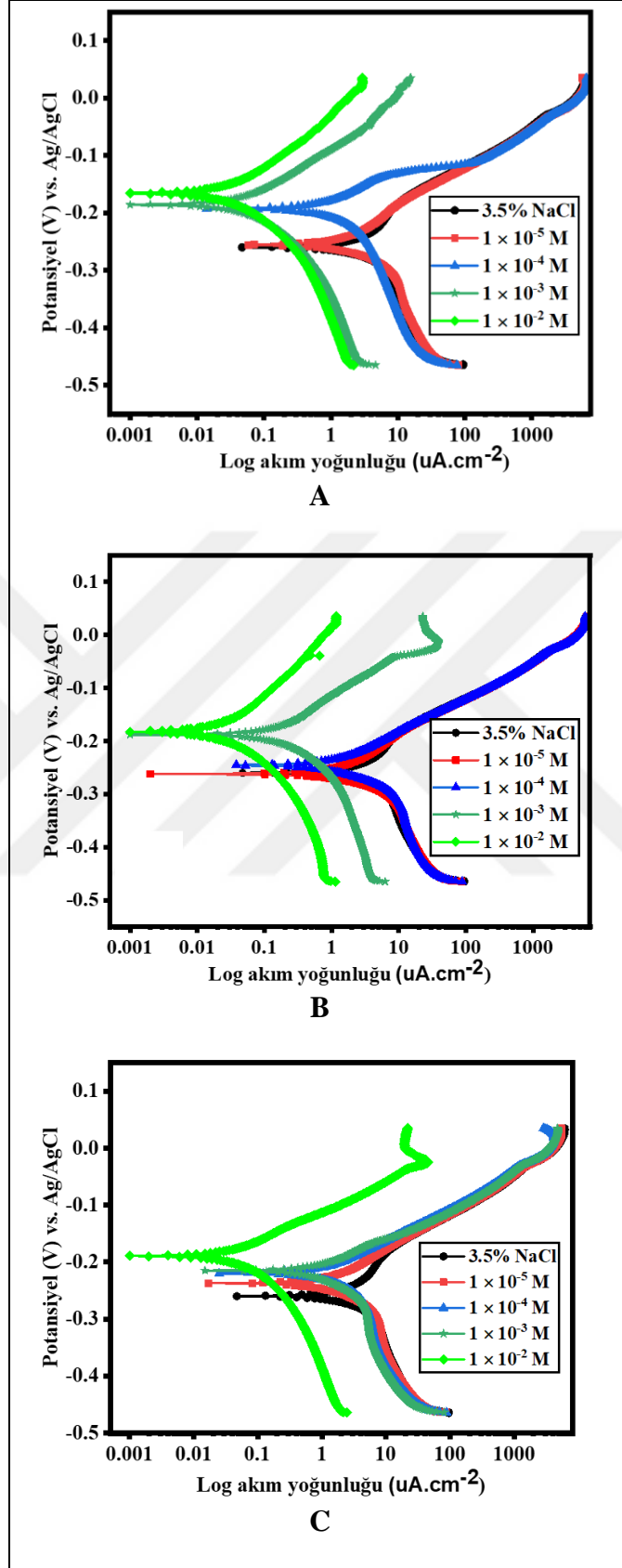
4.2.2.2 PDP ve LPR çalışmaları

Şekil 4.15 (A–C), sırasıyla %3,5 NaCl çözeltisinde 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörleri içeren ve içermeyen ortamlarda, 1 saatlik bir daldırma süresinde bakır elektrodun PDP grafiklerini göstermektedir.

Çalışılan üç inhibitörün konsantrasyonundaki artışla hem anodik hem de katodik eğrilerin önemli ölçüde değiştiği ve test edilen bileşiklerin inhibitör etkisinin kanıtı olan akım yoğunluğunda bir azalmaya yol açtığı görülmektedir.



Şekil 4.14 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B) ve 2-Etil-PDCA (C) varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl çözeltisinde bakır için açık devre potansiyeli



Şekil 4.15 Korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl çözeltisinde 1saat bekletilen bakırın Tafel eğrileri 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B), 2-Etil-PDCA (C)

%3,5 NaCl çözeltisinde bakır elektrodun akım yoğunluğu inhibitörsüz çözeltilerde $3,91 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ iken, 2-Floro-PDCA (Şekil. 4.15 (A) ve Tablo. 4.3), 4-Floro-PDCA (Şekil. 4.15 (B), Tablo. 4.3) ve 2-Etil-PDCA inhibitörleri (Şekil. 4.15 (C) varlığında $0,06 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; $0,15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ve $0,09 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 'ye azalmıştır.

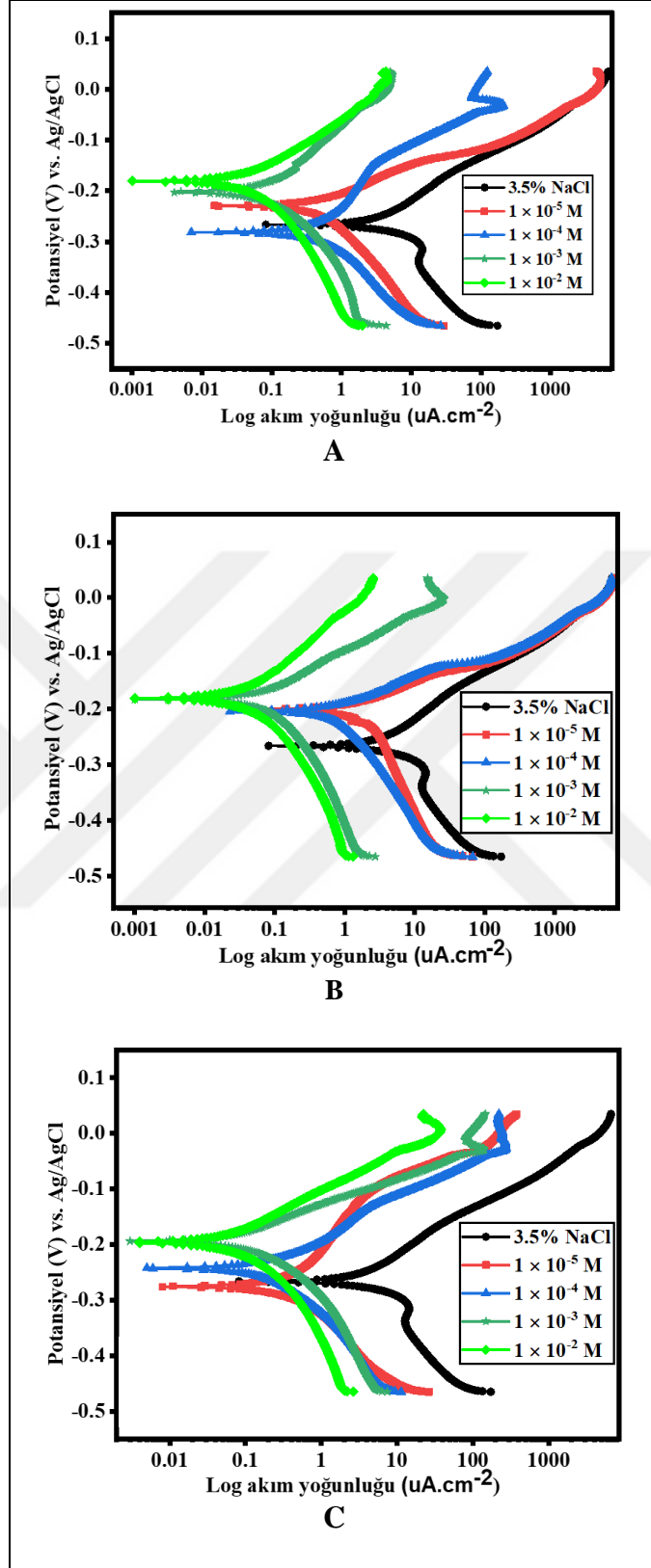
Ek olarak inhibitör ilavesiyle katodik bölgelerin aktif kısımlarının bloke edilmesi hidrojen gazının çıkışının azalmasından dolayı Tafel eğiminin (β_c) biraz kaydığı görülmektedir (Tablo 4.3). Anodik Tafel eğimlerinin (β_a) değerleri (Tablo 4.3) inhibitörlerin eklenmesiyle önemli ölçüde farklılık gösterir, bu da bu moleküllerin ilk önce yumuşak çelik yüzeyine adsorbe edildiğini ve metal yüzey reaksiyon alanlarını basitçe bloke ederek inhibe ettiğini göstermektedir.

Başka bir deyişle Tafel eğim değerlerinin, inhibitörlerin korozyon mekanizmasını değiştirmediklerini göstermektedir. Test edilen bileşiklerin inhibitör etkisi, inhibitör molekülünün adsorpsiyonundan ve elektrot yüzeyindeki aktif bölgelerin bloke edilmesinden kaynaklanır (AlFalah vd., 2022b; AlFalah vd., 2022).

Bu, inhibitör moleküllerinin metalik yüzey üzerinde adsorpsiyonuna bağlı olabilir, bu da Cl^- gibi agresif iyonların yüzeye saldırarak aktivitesini önlemeye veya yavaşlatmaya yol açmaktadır (Bashir vd., 2020).

2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörleri içeren ortamlarda korozyon potansiyeli daha pozitif değerlere artmıştır. Katodik ve anodik reaksiyonların inhibisyonu arasındaki rekabetin, korozyonun potansiyel değerini etkilediği öne sürülmüştür (Rastogi vd., 2005).

Şekil. 4.16 (A-C) %3,5 NaCl çözeltisinde 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörleri içeren ve içermeyen ortamlarda, 5 saatlik bir daldırma süresinde bakır elektrodun PDP grafiklerini göstermektedir. Daldırma süresinin artmasıyla bakırın oksidasyon hızının ve oksijen indirgeme hızının artması nedeniyle inhibitörsüz ortamdaki bakır elektrodun akım yoğunluklarının daha fazla arttığı görülmektedir.



Şekil 4.16 Korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl çözeltisinde 5 saat bekletilen bakırın Tafel eğrileri 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B), 2-Etil-PDCA (C)

Bununla birlikte, 2-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA'nın daha düşük konsantrasyonlarında akım yoğunlukları keskin bir şekilde azalırken, 4-Floro-PDCA inhibitörleri varlığında hafifçe artmıştır (Tablo 4.3). Başka bir deyişle, 1×10^{-5} M konsantrasyonundaki 2-Floro-PDCA için 1 saatlik daldırma süresinde %20,8 olan inhibitör etkinliği 5 saat daldırma süresi sonunda %89,1'e yükselmiştir, 2-Floro-PDCA için 1 saatlik daldırma süresinde %29,1 olan inhibitör etkinliği 5 saat daldırma süresi sonunda %59,5'e yükselmiştir ve 2-Etil-PDC için 1 saatlik daldırma süresinde %27,7 olan inhibitör etkinliği 5 saat daldırma süresi sonunda %93,5'a yükselmiştir. Ancak 1×10^{-5} M 2-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA, 4-Floro-PDCA varlığında ise 5 saatlik daldırma süresi sonunda maksimum inhibitör etkinliği %98,8; %99 ve %98,7 olarak bulunmuştur. Daldırma süresinin artmasıyla Bakır elektrod yüzeyinin daha fazla alanının, inhibitör molekülleri tarafından kaplandığı varsayılmıştır. Ayrıca korozyon potansiyeli E_{Corr} değerleri, inhibitörlerin eklenmesiyle daha pozitif yöne kaymıştır.

Aslında, inhibitörsüz ortamdaki bakır çelik için bulunan -0,2658 V değeri 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörlerinin varlığında sırasıyla -0,1806 V; -0,1804 V ve -0,1960 V'a kaymıştır. Ayrıca (Şekil 4.16 (A-C) ve Tablo 4.1) inhibitörsüz ortamda $4,51 \mu A \cdot cm^{-2}$ olan akım yoğunluğu, 1×10^{-2} M 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörleri eklendiğinde sırasıyla $0,09 \mu A \cdot cm^{-2}$; $0,08 \mu A \cdot cm^{-2}$ ve $0,10 \mu A \cdot cm^{-2}$ 'ye düşmüştür.

Bu yer değiştirmelerin korozyon potansiyel değerlerinin -0,085 V'dan büyük olması durumunda inhibitörlerin katodik veya anodik tip olarak tanımlanabileceği daha önceki çalışmalardan bilinmektedir ve bu yer değiştirmeler -0,085 V'den düşükse bu tip inhibitörlere, karma tip inhibitörler adı verilir (Prasad vd., 1992). Tablo 4.3'deki verilere göre 5 saat daldırma süresinde tüm korozyon potansiyeli yer değiştirmeleri -0,085 V'tan büyük değildir. Sonuç olarak, 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörleri karma tipte korozyon inhibitörü olarak görülebilir. Bununla birlikte, PDP eğrilerine göre, incelenen inhibitörler, katodik eğriler üzerinde daha belirgin bir etkiye sahiptir. Bununla birlikte, PDP eğrilerine göre, incelenen inhibitörlerin anodik eğriler üzerinde daha belirgin bir etkisi vardır.

Tablo 4.3 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 1 saat ve 5 saat bekletilen, bakır için potansiyodinamik polarizasyon ve lineer polarizasyon direnci

	Zaman	Kons. (M)	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	$-\beta_c$ (V/dec)	β_a (V/dec)	θ	% IE	R_p ($\Omega.cm^2$)	θ	% IE
2-Floro-PDCA	1 saat	3,5% NaCl	-0,2607	$3,91 \pm 0,01$	0,308	0,070	-----	-----	$4460,04 \pm 3$	-----	----
		1×10^{-5}	-0,2554	$3,09 \pm 0,01$	0,294	0,066	0,207	20,8	$6065,16 \pm 4$	0,264	26,5
		1×10^{-4}	-0,1928	$1,56 \pm 0,02$	0,289	0,073	0,601	60,2	11775 ± 2	0,621	62,1
		1×10^{-3}	-0,1857	$0,09 \pm 0,01$	0,221	0,082	0,976	97,7	235343 ± 2	0,981	98,1
		1×10^{-2}	-0,1657	$0,06 \pm 0,01$	0,235	0,099	0,984	98,5	421702 ± 4	0,989	98,9
	5 saat	3,5% NaCl	-0,2658	$7,88 \pm 0,01$	0,190	0,071	-----	-----	$2753,69 \pm 2$	-----	----
		1×10^{-5}	-0,2297	$0,86 \pm 0,02$	0,168	0,057	0,8908	89,1	$24766,75 \pm 1$	0,889	88,9
		1×10^{-4}	-0,2812	$0,37 \pm 0,01$	0,155	0,074	0,9530	95,3	$32883,23 \pm 3$	0,916	91,6
		1×10^{-3}	-0,2021	$0,18 \pm 0,01$	0,227	0,122	0,9771	97,7	179608 ± 2	0,985	98,5
		1×10^{-2}	-0,1806	$0,09 \pm 0,01$	0,233	0,097	0,9885	98,8	$336843,5 \pm 2$	0,992	99,2
4-Floro-PDCA	1 saat	1×10^{-5}	-0,2617	$2,77 \pm 0,02$	0,289	0,066	0,2907	29,1	$7835,54 \pm 2$	0,430	43,1
		1×10^{-4}	-0,2456	$2,50 \pm 0,01$	0,364	0,068	0,3597	36,0	$8682,51 \pm 2$	0,486	48,6
		1×10^{-3}	-0,1879	$0,56 \pm 0,01$	0,329	0,062	0,8579	85,8	$73759,01 \pm 3$	0,939	93,9
		1×10^{-2}	-0,1821	$0,15 \pm 0,01$	0,233	0,123	0,9814	96,2	577289 ± 4	0,992	99,2
	5 saat	1×10^{-5}	-0,2008	$3,19 \pm 0,01$	0,271	0,070	0,5951	59,5	$7866,53 \pm 1$	0,649	64,9
		1×10^{-4}	-0,2039	$2,76 \pm 0,02$	0,192	0,060	0,6497	65,0	$14043,23 \pm 3$	0,804	80,4
		1×10^{-3}	-0,1825	$0,138 \pm 0,01$	0,250	0,066	0,9824	98,2	193110 ± 2	0,985	98,6
		1×10^{-2}	-0,1804	$0,08 \pm 0,01$	0,227	0,114	0,9898	99,0	$410947,5 \pm 2$	0,993	99,3
2-Etil-PDCA	1 saat	1×10^{-5}	-0,2383	$2,83 \pm 0,02$	0,295	0,067	0,2776	27,7	$7692,22 \pm 4$	0,420	42,2
		1×10^{-4}	-0,2208	$2,65 \pm 0,02$	0,272	0,066	0,3230	32,3	$8211,10 \pm 2$	0,457	45,7
		1×10^{-3}	-0,2165	$2,11 \pm 0,02$	0,256	0,065	0,4601	46,0	$10291,35 \pm 4$	0,567	56,7
		1×10^{-2}	-0,1903	$0,09 \pm 0,01$	0,240	0,057	0,9758	97,6	$229769,50 \pm 4$	0,981	98,1
	5 saat	1×10^{-5}	-0,2755	$0,51 \pm 0,01$	0,159	0,092	0,9352	93,5	$42217,30 \pm 2$	0,935	93,5
		1×10^{-4}	-0,2427	$0,32 \pm 0,01$	0,162	0,060	0,9593	95,9	67353 ± 4	0,959	95,9
		1×10^{-3}	-0,1936	$0,17 \pm 0,01$	0,225	0,049	0,9784	97,8	124658 ± 4	0,978	97,8
		1×10^{-2}	-0,1960	$0,10 \pm 0,01$	0,236	0,068	0,9873	98,7	204257 ± 2	0,987	98,7

Sonuçlar, daldırma süresi arttıkça bu inhibitörlerin yumuşak çelik yüzeylerinde daha fazla adsorbe edildiğini ve aktif bölgelerini kapladığını, böylece çözünme reaktivitelerini en aza indiren koruyucu bir tabaka oluşturduğunu göstermiştir. Bunun yanı sıra koruyucu tabakaların oluşumu inhibitör konsantrasyonu ve inhibisyon etkinliği ile bağlantılıdır (Rastogi vd., 2005; Singh vd., 2003a).

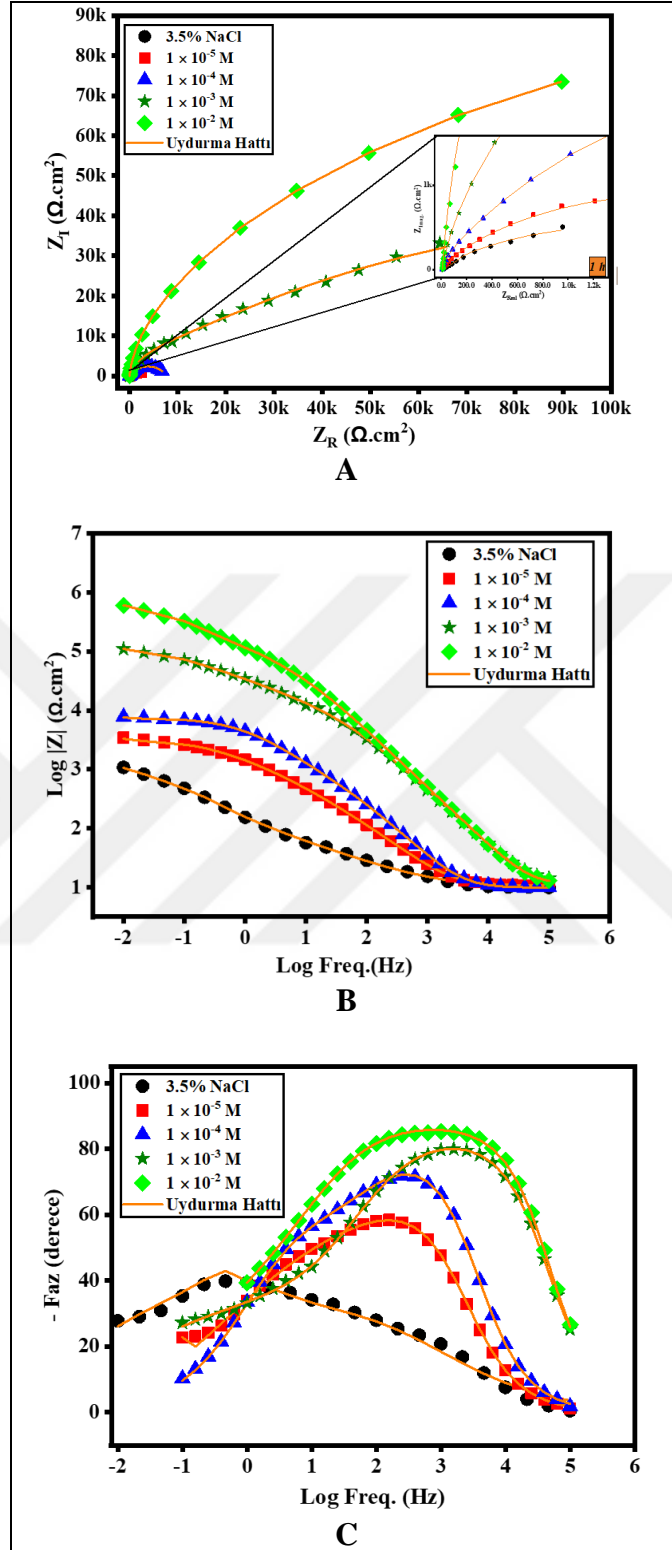
LPR sonuçlarına göre Tablo 4.3'den görüldüğü gibi 1 saatlik daldırma süresi sonunda inhibitör olmayan ortamda bakır elektrodun polarizasyon direnci $4460,04 \Omega \cdot \text{cm}^2$ iken, 1×10^{-2} M 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörleri varlığında sırasıyla 421702; 577289; 229769,5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 'ye artmıştır. Ayrıca 5 saatlik daldırma süresi sonunda inhibitör olmayan ortamda bakır elektrodun polarizasyon direnci $2753,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ iken, 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörleri varlığında sırasıyla 336843,5; 410947,5 ve 204257 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 'ye artmıştır.

Tablo 4.3'deki LPR tekniğinin bulguları, inhibitörler için direnç polarizasyonunun 4-Floro-PDCA > 2-Floro-PDC > 2-Etil-PDCA sırasına uyduğunu göstermektedir. Bu her iki daldırma süresinde (1 ve 5 saat) mevcut korozyon yoğunluğuyla çelişir. Bu, $1/\text{RLPR}$ değerlerinin tamamen i_{corr}° ile orantılı olduğunu gösterir.

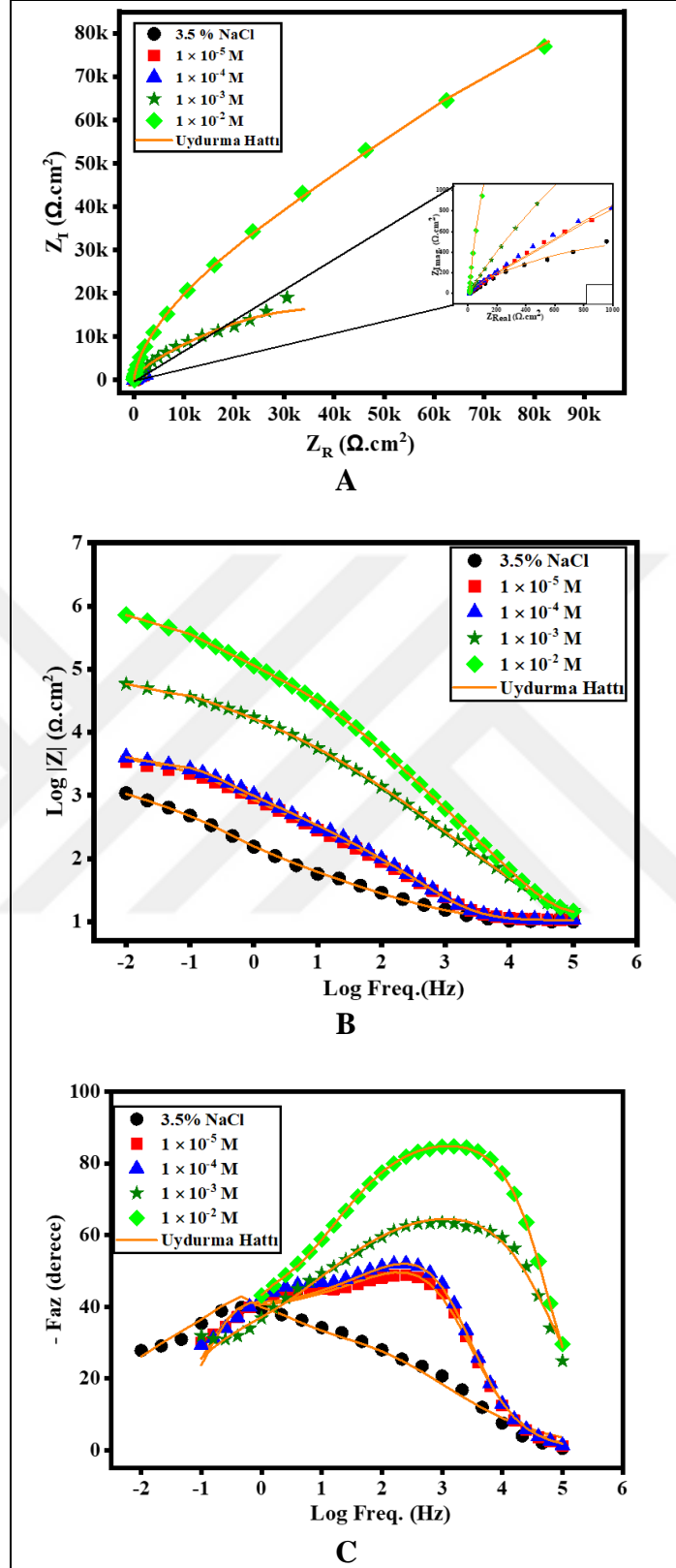
4.2.2.3 EIS çalışmaları

İlgili Ecorr'daki empedans ölçümleri, inhibitörün Cu korozyon kinetiği üzerindeki etkisinin yanı sıra araştırılan arayüzün yüzey özelliklerinin daha iyi anlaşılmasını sağlamaktadır.

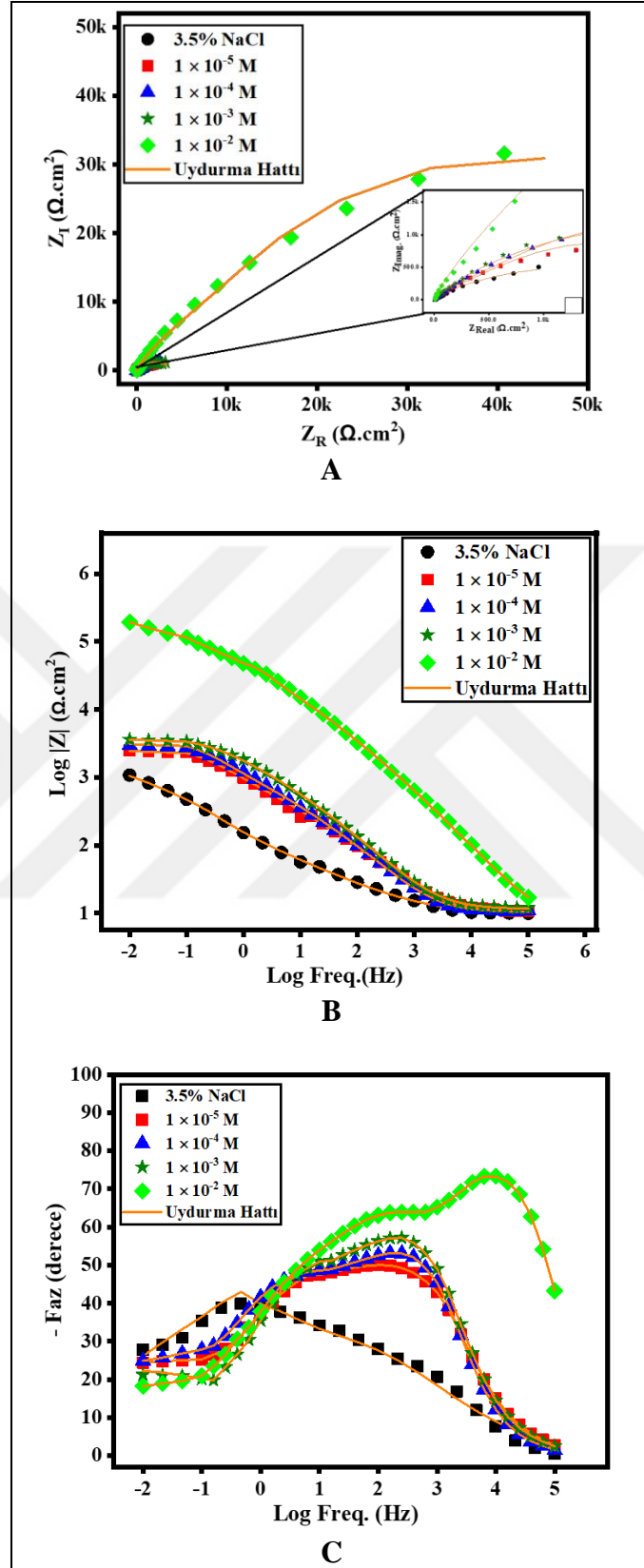
Şekil 4.17(A-C) ve Şekil 4.19(A-C) (sağ ve sol) %3,5 NaCl sulu çözeltide 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörleri varlığında veya yokluğunda 1 saatlik daldırma sonrasında Cu elektrod yüzeyinin Nyquist ve Bode eğrilerini göstermektedir. Bu araştırma, %3,5 NaCl sulu çözeltide değişik inhibitör konsantrasyonlarında (10^{-5} – 10^{-2} M) Cu elektrodun inhibisyon etkinliği çalışılmıştır. Şekil 4.17(A) ve Şekil 4.19(A)'da görüldüğü gibi, yüksek frekanslarda, Cu elektrodunun empedans grafiğinde bastırılmış bir yarım daire oluşmakta bunu düşük frekanslarda 45° 'de düz bir çizgi takip etmektedir.



Şekil 4.17 2-Floro-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl' çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 1 saat bekletilen Cu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist eğrileri(B) ve Bode eğrileri (C)



Şekil 4.18 4-Floro-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 1 saat bekletilen Cu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist eğrileri(B) ve Bode eğrileri (C)

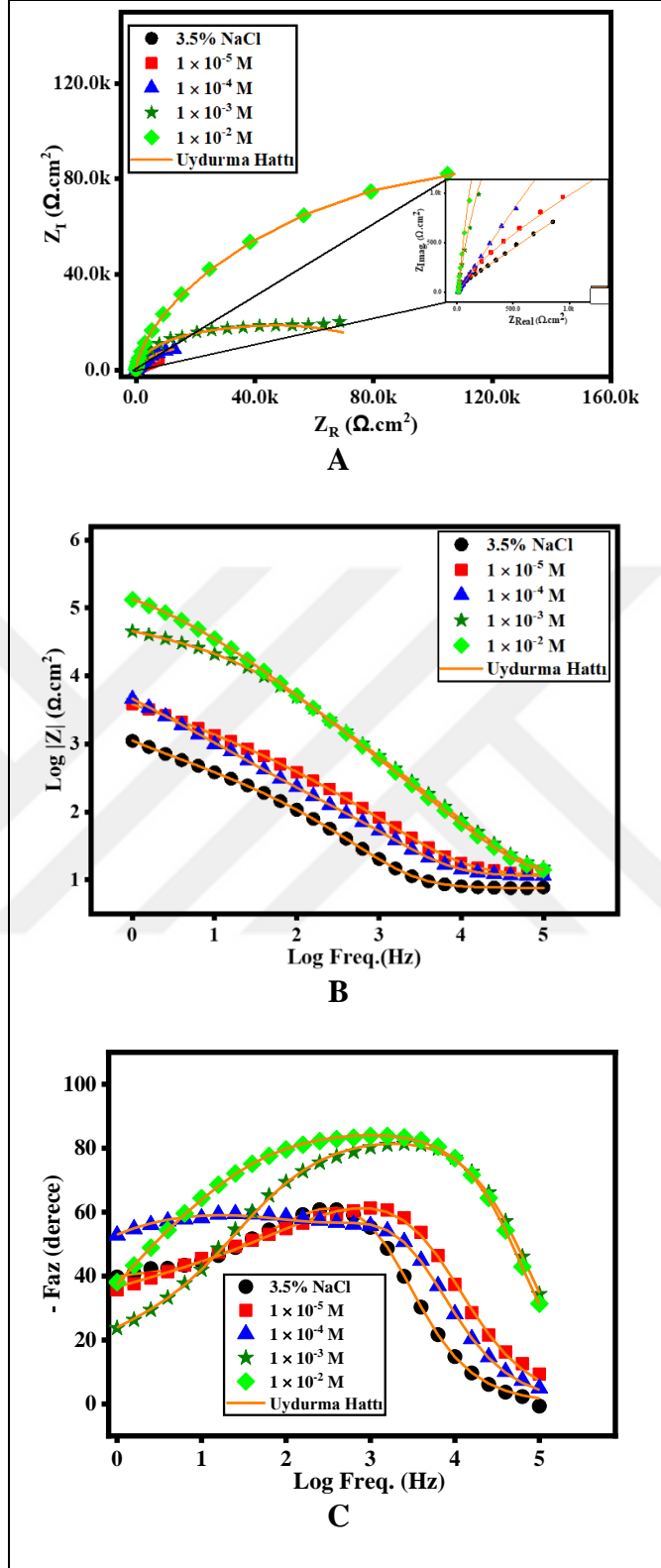


Şekil 4.19 2-Etil-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 1 saat bekletilen Cu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist eğrileri (B) ve Bode eğrileri (C)

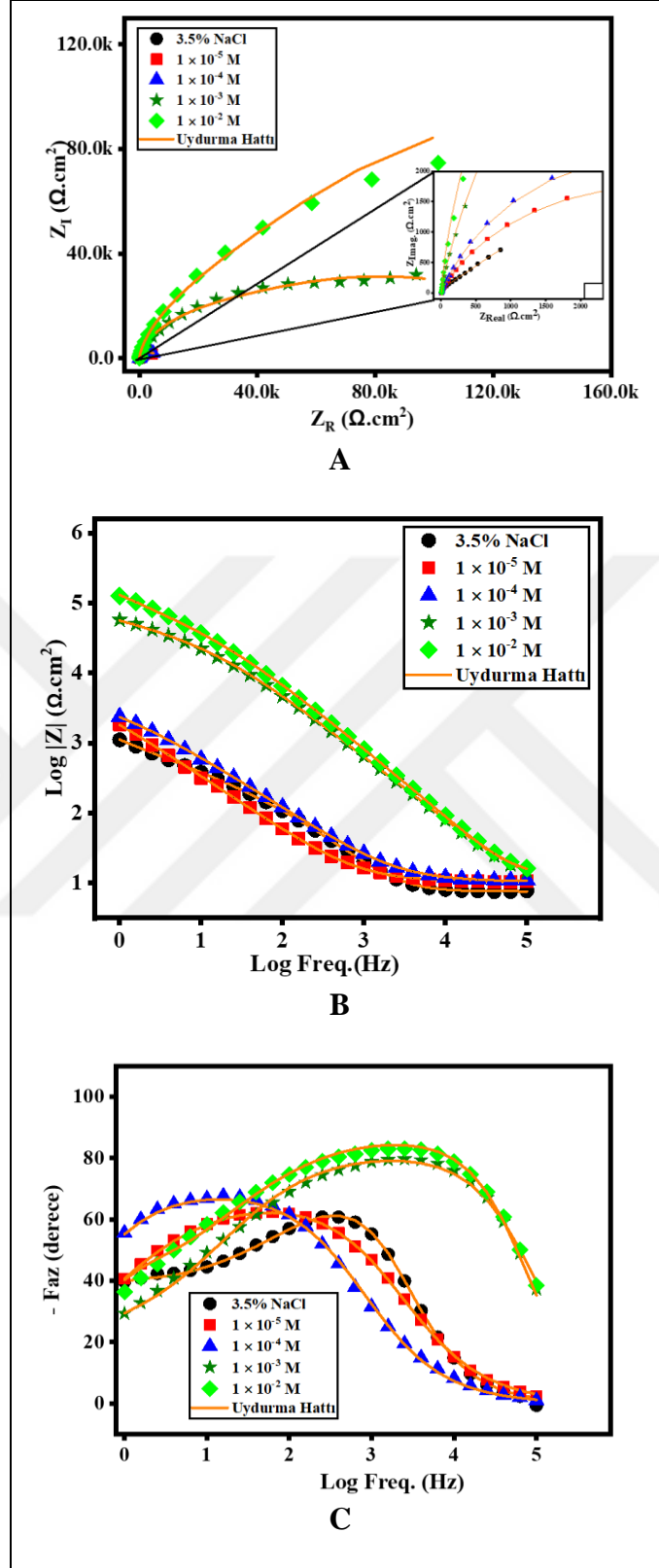
Elektrolit (derişim polarizasyonu) veya kaplama yüzeyinde difüzyon olduğunda, “Warburg empedansı” denilen ve W ile gösterilen direnç elemanı, eşdeğer devrede yer alır. Bu, aşındırıcı Cl^- türleri veya kimyasal oksijen ihtiyacı gibi Cu /elektrolit arayüzünde elektrolit iyonlarının iyonik kütlelen metal substrata hareketini içerir. İnhibitörler, düşük frekans aralığındaki W etkisini ortadan kaldırır ve inhibitörsüz çözeltiye kıyasla kapasitif döngü genişliği artar. Nyquist grafikleri (Şekil 4.17(A)–Şekil 4.19(A)) inhibitörlerin polarizasyon direnci arttıkça, polarizasyon direncini inhibitörsüz ortama göre arttığını göstermektedir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz empedans eğrilerinin biçimleri aynı olduğundan her ikisi için aynı eşdeğer devre çizilmiştir. Şekil 4.17(B-C)–Şekil 4.19(B-C), 1 saatlik daldırma süresi boyunca %3,5 $NaCl$ içinde inhibitörsüz ortamda ve farklı 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA konsantrasyonlarındaki bakır elektrodun Bode eğrilerini göstermektedir.

Bode grafikleri (4.17(B-C)–Şekil 4.19(B-C)), 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörlerinin varlığında, orta frekans değerlerinde inhibitörsüz ortama göre empedans modülü $|Z|$ 'nin eğiminin ve faz açısını arttırdığını göstermektedir. Orta frekans aralıklarında 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA empedans modülünün $|Z|$ eğimi sırasıyla -0,74; -0,75 ve -0,71 ve faz açısı, -85° ; -86° ve -74° dir. Bu sonuçlar, inhibitörlerin yüzeyde adsorblanmasının aşındırıcı türlerin difüzyonunu önemli ölçüde geciktirdiğini göstermektedir.

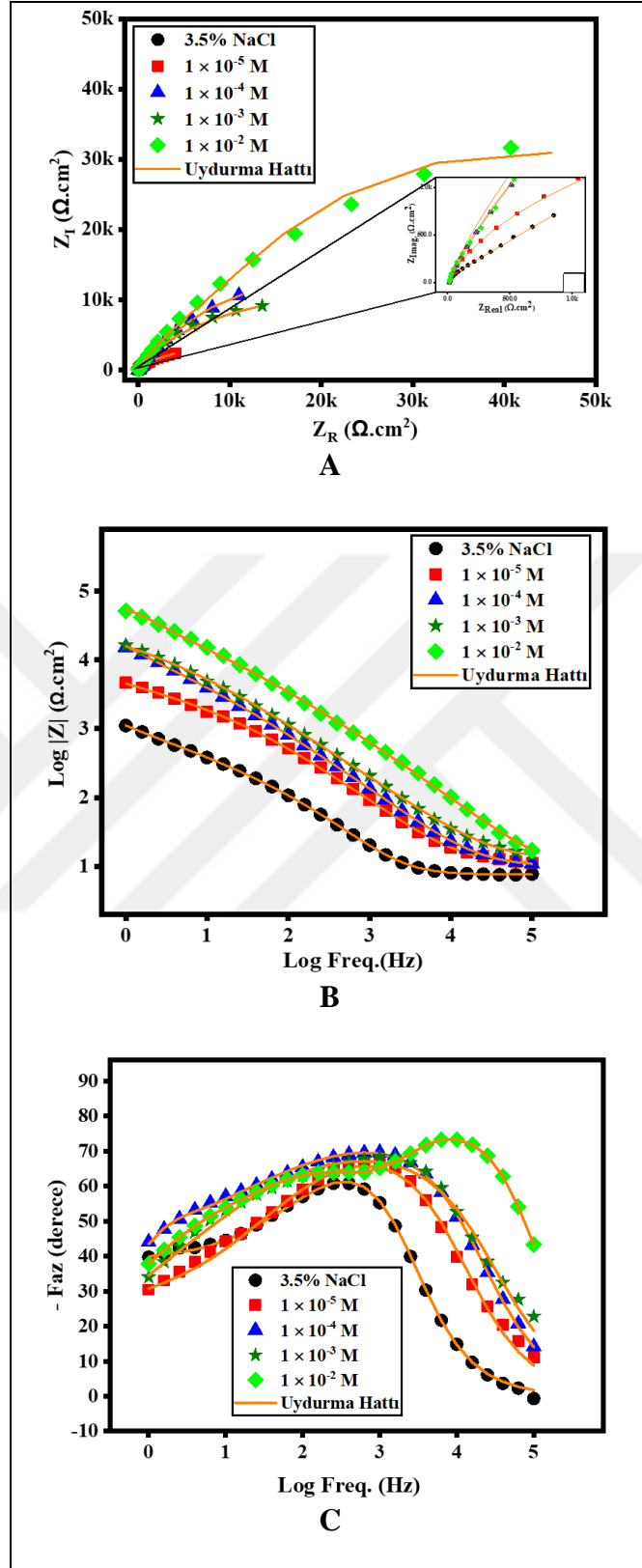
Şekil 4.20(A-C)- Şekil 4.22(A-C) %3,5 $NaCl$ çözeltisinde 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörleri varlığında veya yokluğunda 1 saatlik daldırma sonrasında Cu elektrod yüzeyinin Nyquist ve Bode eğrilerini göstermektedir. Üç bileşik için ilginç sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 4.20(A-C)- Şekil 4.22(A-C)). Şekil 4.23, inhibitörlerin varlığında veya yokluğunda %3,5 $NaCl$ 'de bakır için eşdeğer devre modelini göstermektedir. Bu sistem için bir model çizilmiştir, çünkü inhibitörlü ve inhibitörsüz empedans eğrilerinin şekilleri aynıdır. Sonuçlar, empedans spektrum boyutunun ve 2-Floro-PDCA dışındaki inhibitörlerin inhibisyon etkinliğinin, daldırma süresinden önemli ölçüde etkilendiğini göstermektedir. Anyonlar pozitif yüklü bakır yüzey üzerine elektrostatik olarak adsorbe olduğundan, fazla kaplanan yüzey alanı metali zararlı iyonlardan koruduğundan, daldırma süresi uzatılarak kapasitif döngü genişletilebilmektedir.



Şekil 4.20 2-Floro-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl' çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 5 saat bekletilen Cu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist eğrileri (B) ve Bode eğrileri (C)

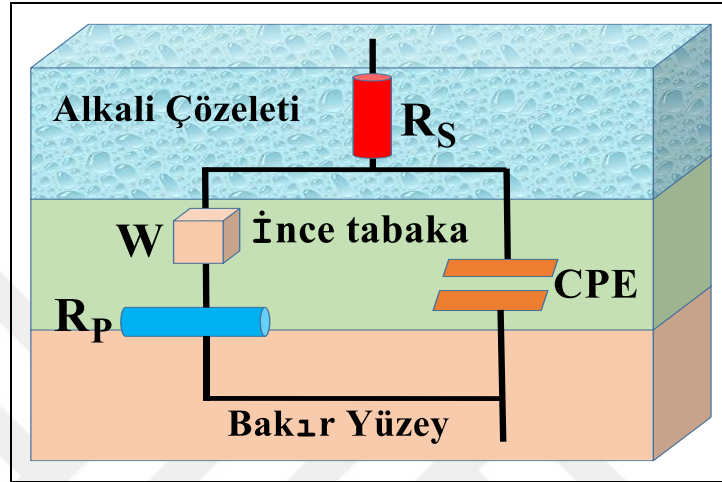


Şekil 4.21 4-Floro-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl' çözeltilisinde 298 K sıcaklıkta 5 saat bekletilen Cu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist eğrileri (B) ve Bode eğrileri (C)



Şekil 4.22 2-Etil-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl' çözeltisinde 298 K sıcaklıkta 5 saat bekletilen Cu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (A), Nyquist eğrileri (B) ve Bode eğrileri (C)

Şekil 4.23 %3,5 NaCl çözeltisinde inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamdaki bakır elektrodun eşdeğer devre modelini göstermektedir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz empedans eğrilerinin şekilleri benzer olduğundan her ikisi için aynı model oluşturulmuştur. Burada CPE sabit faz elemanını, W, Warburg empedansını R_s , çözelti direncini ve R_p , polarizasyon direncini göstermektedir.



Şekil 4.23 %3,5 NaCl'de inhibitörlü ortamda ve inhibitörsüz ortamdaki bakır için eşdeğer devre modeli

Tablo 4.4'te görüldüğü gibi, inhibitör konsantrasyonu arttıkça R_p değeri inhibitörsüz ortama kıyasla artmıştır, bu da inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonu nedeniyle Cu yüzeyindeki serbest aktif bölgelerin sayısındaki azalmayı gösterir. Korozyon hızıyla ters orantılı olan polarizasyon direncine (R_p) dayanarak inhibitör etkinliği veya IE hesaplanmıştır.

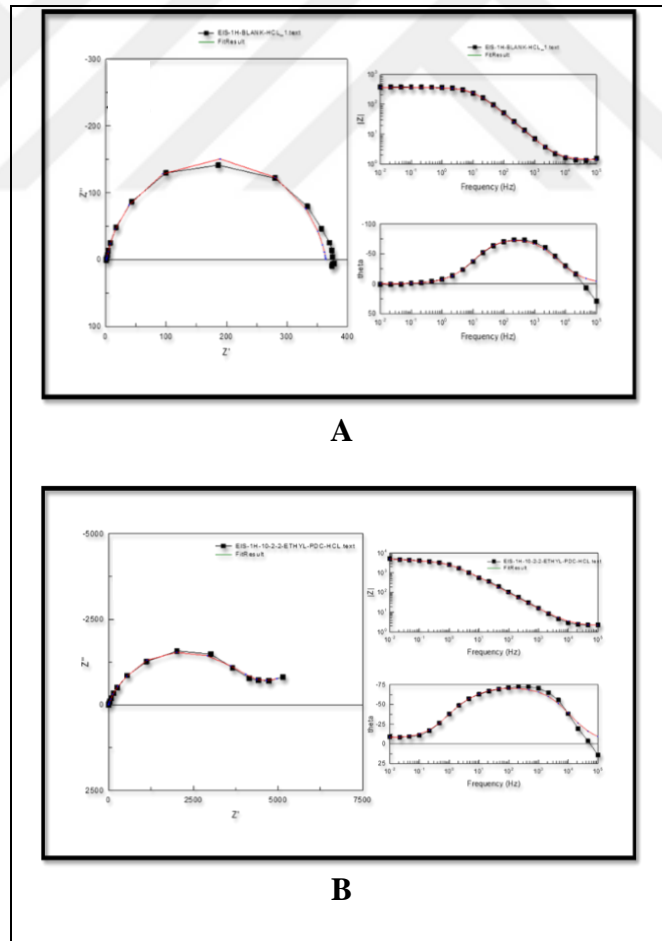
Herhangi bir inhibitör konsantrasyonunda, test edilen üç inhibitörün inhibisyon etkinliğinin aşağıdaki sırayla arttığını ortaya koymaktadır: 4-Floro-PDCA > 2-Floro-PDCA > 2-Etil-PDCA. Artan inhibitör konsantrasyonuyla (Tablo 4.4) azalan etkin kapasitans değerleri (CPE), yerel dielektrik sabitindeki bir düşüş ve/veya biriken inhibitör filmin kalınlığındaki bir artıştan kaynaklanır. Bu film, Cu^{2+} 'nin Cu/çözelti temasından çözelti korozyonuna geçişini engelleyerek Cu'nun reaksiyonlarını yavaşlatır. Bir inhibitörün varlığının n değerinin artmasına neden olduğunu belirtmekte fayda vardır. İnhibitör adsorpsiyonunun bir sonucu olarak, bu davranış yüzey homojensizliğinde bir azalma olduğunu düşündürür (AlFalah vd., 2022b; İbrahim vd., 2020; Khalifa vd., 2020).

Tablo 4.4 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda %3,5 NaCl çözeltisinde 298 K’de 1 saat ve 5 saat bekletilen, bakır için elektrokimyasal empedans spektroskopisi

	Zaman	Konsant. (M)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{p1} ($\Omega.cm^2$)	CPE ($\mu F.cm^2$)	n	$W \Omega^{-1}.cm^{-2} s^{0.5}$	R_{pT} ($\Omega.cm^2$)	% IE
2-Floro-PDCA	1 saat	0	6,9 ± 0,02	2020,5 ± 0,4	2907	0,48 ± 0,02	2,334	2020,5	-----
		1×10^{-5}	8,1 ± 0,01	2980,7 ± 0,6	225	0,75 ± 0,04	2,132	2980,7	32,2
		1×10^{-4}	7,7 ± 0,02	6025,3 ± 0,4	11,8	0,85 ± 0,02	1,782	6025,3	66,5
		1×10^{-3}	9,6 ± 0,01	173309,2 ± 2,6	0,73	0,94 ± 0,04	1,236	173309,2	98,8
		1×10^{-2}	8,9 ± 0,02	321552,5 ± 4,6	0,49	0,97 ± 0,02	0,92	321552,5	99,4
	5 saat	0	5,9 ± 0,01	2255 ± 1,5	17,1	0,88 ± 0,01	1,892	2255	-----
		1×10^{-5}	9 ± 0,02	22495,9 ± 4,2	6,4	0,89 ± 0,01	1,143	22495,9	89,9
		1×10^{-4}	8,8 ± 0,01	24409,9 ± 4,4	5,2	0,90 ± 0,01	0,991	24409,9	90,8
		1×10^{-3}	9 ± 0,01	76735,3 ± 4,6	4,1	0,95 ± 0,02	0,612	76735,3	97,1
		1×10^{-2}	9 ± 0,01	209697,1 ± 6,4	0,6	0,97 ± 0,01	0,406	209697,1	98,9
4-Floro-PDCA	1 saat	1×10^{-5}	8,2 ± 0,01	2471,6 ± 0,2	6,15	0,86 ± 0,01	2,131	2471,6	18,3
		1×10^{-4}	8,3 ± 0,01	2705,9 ± 0,6	6,11	0,90 ± 0,01	2,013	2705,9	25,3
		1×10^{-3}	8,1 ± 0,01	54396,6 ± 1,2	0,28	0,91 ± 0,02	1,891	54396,6	96,3
		1×10^{-2}	9,6 ± 0,02	70650 ± 2,4	0,15	0,92 ± 0,01	1,123	70650	97,1
	5 saat	1×10^{-5}	8,2 ± 0,02	5042,8 ± 1,2	12,4	0,89 ± 0,02	1,612	5042,8	55,3
		1×10^{-4}	8,2 ± 0,02	5724,2 ± 1,4	0,74	0,89 ± 0,02	1,234	5724,2	60,6
		1×10^{-3}	7,9 ± 0,01	125000 ± 4,2	0,52	0,91 ± 0,01	1,012	125000	98,2
		1×10^{-2}	9,9 ± 0,03	222000 ± 2,6	0,24	0,96 ± 0,01	0,991	222000	99,0
2-Etil-PDCA	1 saat	1×10^{-5}	8,1 ± 0,01	2286,3 ± 0,3	75,5	0,76 ± 0,02	1,908	2286,3	11,6
		1×10^{-4}	8,2 ± 0,01	2923,9 ± 0,4	45,98	0,83 ± 0,02	1,211	2923,9	30,9
		1×10^{-3}	9 ± 0,03	3264,8 ± 0,4	4,58	0,84 ± 0,01	0,201	3264,8	38,1
		1×10^{-2}	6,5 ± 0,02	61409,5 ± 1,3	0,77	0,89 ± 0,02	0,056	61409,5	96,7
	5 saat	1×10^{-5}	13,9 ± 0,02	11154,9 ± 1,4	7	0,89 ± 0,01	1,421	11154,9	79,8
		1×10^{-4}	7,8 ± 0,01	25833,9 ± 2,4	5,30	0,91 ± 0,01	1,231	25833,9	91,3
		1×10^{-3}	9,8 ± 0,02	29541,9 ± 2,8	4,31	0,92 ± 0,02	0,891	29541,9	92,4
		1×10^{-2}	7,1 ± 0,01	85300 ± 4,2	0,77	0,94 ± 0,02	0,621	85300	97,4

Ayrıca Tablo 4.4'ten görüldüğü gibi, 5 saatlik daldırma sonunda 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA varlığında Cu için R_p değerleri 209697; 22200 ve 85300 $\Omega.cm^2$ olarak inhibitörsüz ortamda ise 2225 $\Omega.cm^2$ olarak bulunmuştur. 1×10^{-2} M 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA varlığında maksimum inhibitör etkinliği sırasıyla %98,9; %99 ve %97,4 olarak bulunmuştur. Başka bir deyişle, bu bulgular ile polarizasyon ölçümleri arasındaki korelasyon mükemmeldir.

Ki-kare parametresi (χ^2), deneysel ve tahmin edilen veriler arasındaki korelasyon derecesini gösterir. Şekil 4.24, İnhibitörlü ve inhibitörsüz 1 M HCl çözeltisinde bekletilen yumuşak çelik elektrodun Nyquist ve Bode grafikleri örnek olarak verilmiştir. χ^2 , yumuşak çelik sistemler için aralık $1,5$ ile $8,2 \times 10^{-3}$ ve bakır sistemler için 2 ila $5,4 \times 10^{-3}$ arasında değişmesi deneysel bulguların EEC ile yakından korele olduğunu göstermektedir (AlFalah vd.,2022b; Yang vd., 2018).



Şekil 4.24 1 M HCl' de inhibitörsüz ortamdaki (A) ve 1×10^{-2} M 2EPDCA inhibitörlü ortamdaki (B) yumuşak çelik için eşdeğer devre modeli

4.3 Yüzey Karakterizasyonu

Şekil 4.25(A-E)'de yumuşak çelik elektrodun ve bakır elektrodun SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil.4.25(A) parlatılmış yumuşak çelik elektrodun (Sağ) ve bakır elektrodun (Sol) SEM görüntüleri verilmiştir.

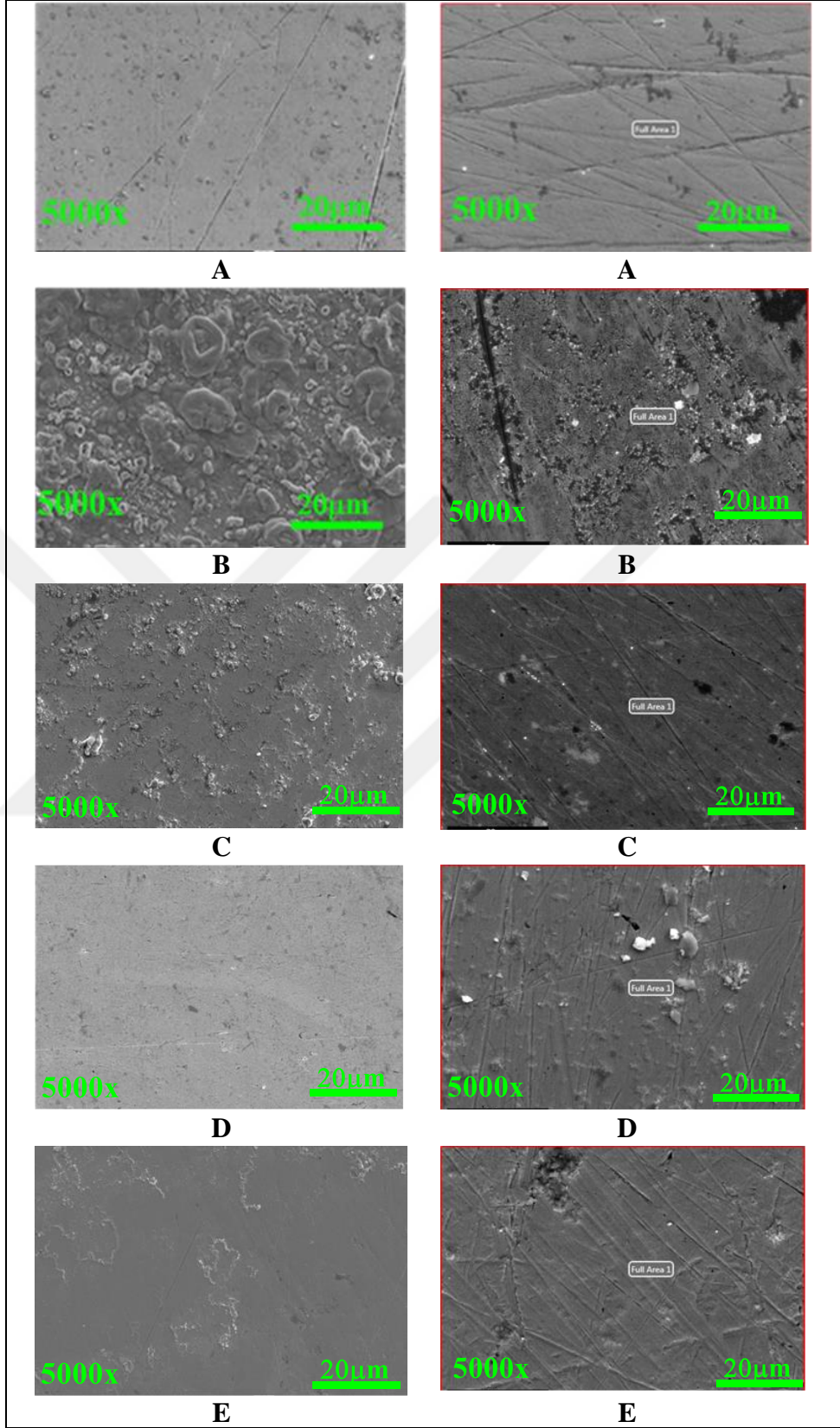
Her iki elektrotta da parlatma işleminden kaynaklanan ve korozyon ürünleri içermeyen birkaç paralel çizik ile pürüzsüz bir yüzey vardır. Şekil 4.25(B), 1 M HCl çözeltisinde bekletilen MS'in yüzey görüntüsünü (sol) ve %3,5 NaCl çözeltisinde bekletilen Cu elektrodun yüzey görüntüsü (sağ) verilmiştir. Her iki elektrotta çok sayıda çukur ve çatlak oluşumu vardır ve her iki sistemde de şiddetli korozyon nedeniyle yumuşak çeliğin (veya bakırın) korunmasız olduğunu açıkça gösterir.

Şekil 4.25 (C-E), 1 M HCl çözeltisinde (ve %3,5 NaCl çözeltisinde) 1×10^{-2} M 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörleri varlığında bekletilen yumuşak çeliğin (ve bakırın) SEM görüntüsü verilmiştir.

İnhibitörlerin varlığı, Şekil 4.25'teki (C-E, sol ve sağ) resimlerde görüldüğü gibi, substrat yüzeyinin (yumuşak çelik ve bakır) önemli ölçüde korunmasına neden olur ve pürüzsüz bir yüzey ortaya çıkarır.

Şekil 4-25(C-E)'den görüldüğü gibi 2EPDCA inhibitörünün mevcudiyeti, substrat yüzeyinin (yumuşak çelik ve bakır) önemli ölçüde korunmasına neden olur ve bu gözlemler, çelik (veya bakır) yüzeyinde metal yüzey çözünmesine karşı bir bariyer görevi gören adsorpsiyon önleyici moleküllerin varlığı ile açıklanabilir.

Yumuşak çelik sistemde 2-Etil-PDCA inhibitörü varlığında daha pürüzsüz ve düzgün yüzey morfolojisi gözlenirken, bakır elektrotta 4-Floro-PDCA inhibitörü kullanıldığında daha pürüzsüz ve düzgün yüzey morfolojisi gözlenmiştir.



Şekil 4.25 Parlatılmış Yumuşak çelik (solda) ve bakır (sağda), (A), 72 saatte 1 M HCl'de bekletilen yumuşak çelik (veya %3,5 NaCl'de bakır) (B), 2-Floro-PDCA (C), 4-Floro-PDCA(D), 2-Etil-PDCA (E) varlığında yumuşak çelik (sol) ve bakır (sağ) için SEM görüntüleri

EDX tarama ölçümleri, 1 M HCl çözeltisinde (veya bakır durumunda %3,5 NaCl çözeltisinde) inhibitör varlığında ve yokluğunda bekletilen MS (veya bakır) yüzeyinin bileşimini belirlemek için kullanılmıştır.

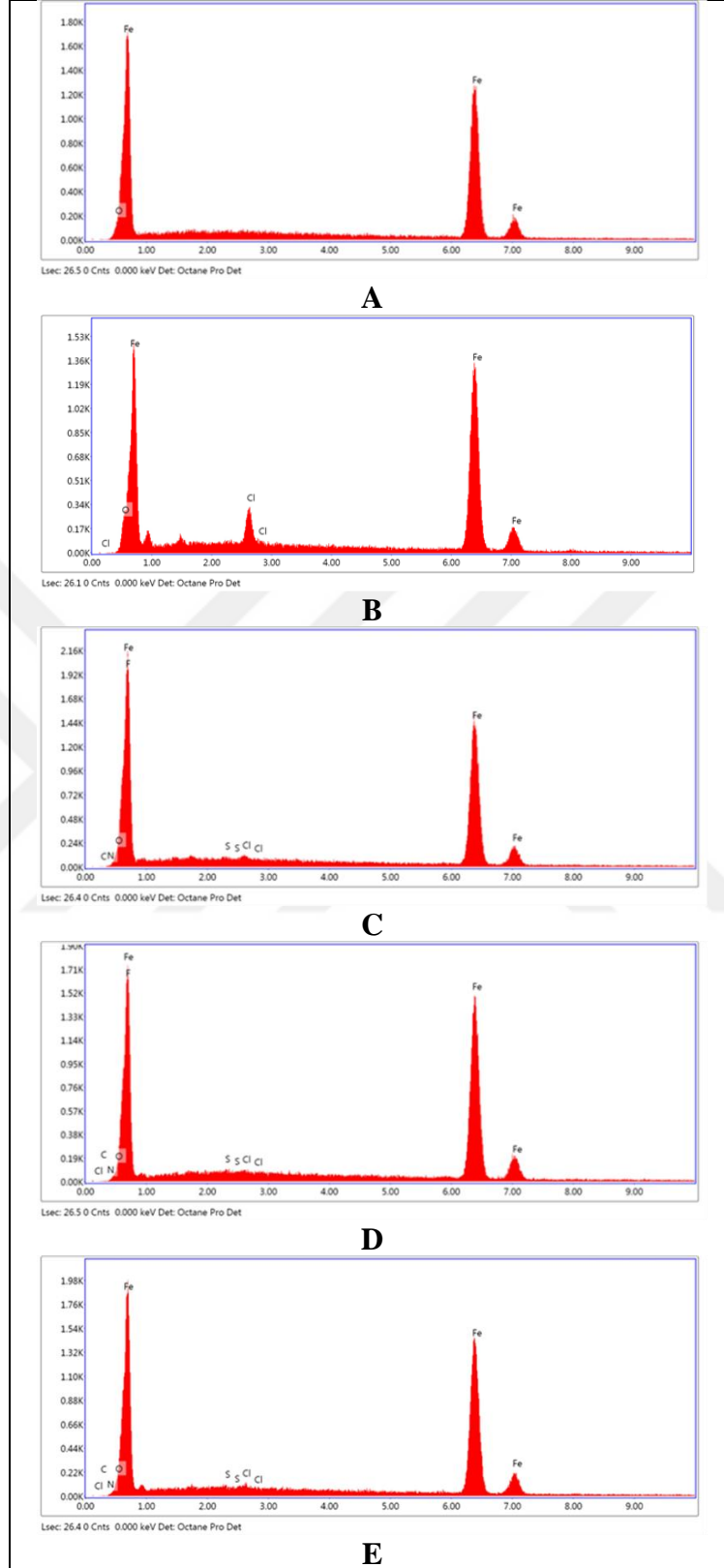
Şekil 4.26(A-E) ve Şekil 4.27(A-E), sırasıyla yumuşak çelik ve bakır elektrodunun EDX spektrumlarını göstermektedir. Şekil 4.26(A) ve Şekil 4.27(A), parlatılmış yumuşak çelik elektrodun (sağ) ve bakır elektrodun (sol) EDX spektrumu verilmiştir.

Şekil 4.26(B-E) ve Şekil 4.27(B-E), 1 M HCl çözeltisinde (ve %3,5 NaCl çözeltisinde 1×10^{-2} M 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörleri varlığında ve yokluğunda bekletilen yumuşak çelik (ve bakır elektrodun) EDX spektrumu verilmiştir.

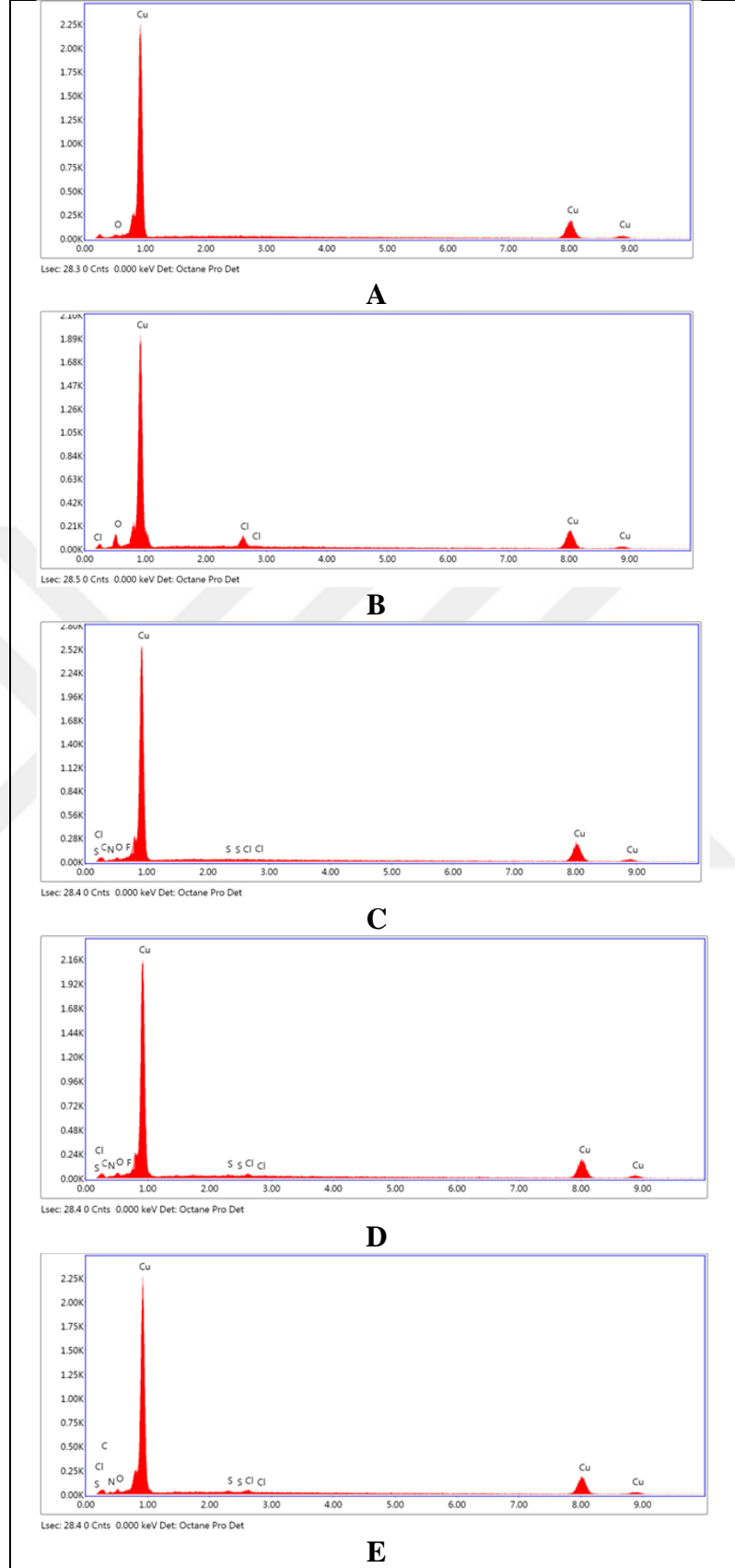
Şekil 4.26(A) ve Şekil 4.27(A)'daki EDX spektrumlarından, Fe (veya Cu) için yüksek bir tepe noktasının ve atmosferik maruziyetin neden olduğu düşük bir tepe noktasının varlığından dolayı serbest bir korozyon yüzeyi olduğu açıktır. 1 M HCl çözeltisinde (veya %3,5 NaCl) bekletilen numunelerin EDX spektrumları (Şekil 4.26(B)-Şekil 4.27(B)) yüzeyde Fe (veya Cu) ve Cl'nin varlığını gösterir. Korozyon ürünlerinin varlığından dolayı bu elementler yüzeyde kalmıştır.

Çözeltide 2-Floro-PDCA ve 4-Floro-PDCA varlığında C, N, F, S atomları 2-Etil-PDCA varlığında ise C, N, S atomları gözlenmiştir. Ayrıca klor ve oksijen pikleri önemli ölçüde azalmıştır.

Ayrıca MS (veya Cu) yüzeyinde adsorbe olan inhibitör moleküllerinin varlığına atfedilen Fe (veya Cu) zirvesi artarken, klor ve oksijen zirvelerinin önemli ölçüde azalır. Cl iyonları yüzeye saldırır ve demir veya bakırın çözünmesini geciktirir (AlFalah vd., 2022b; Cherrak vd., 2020).



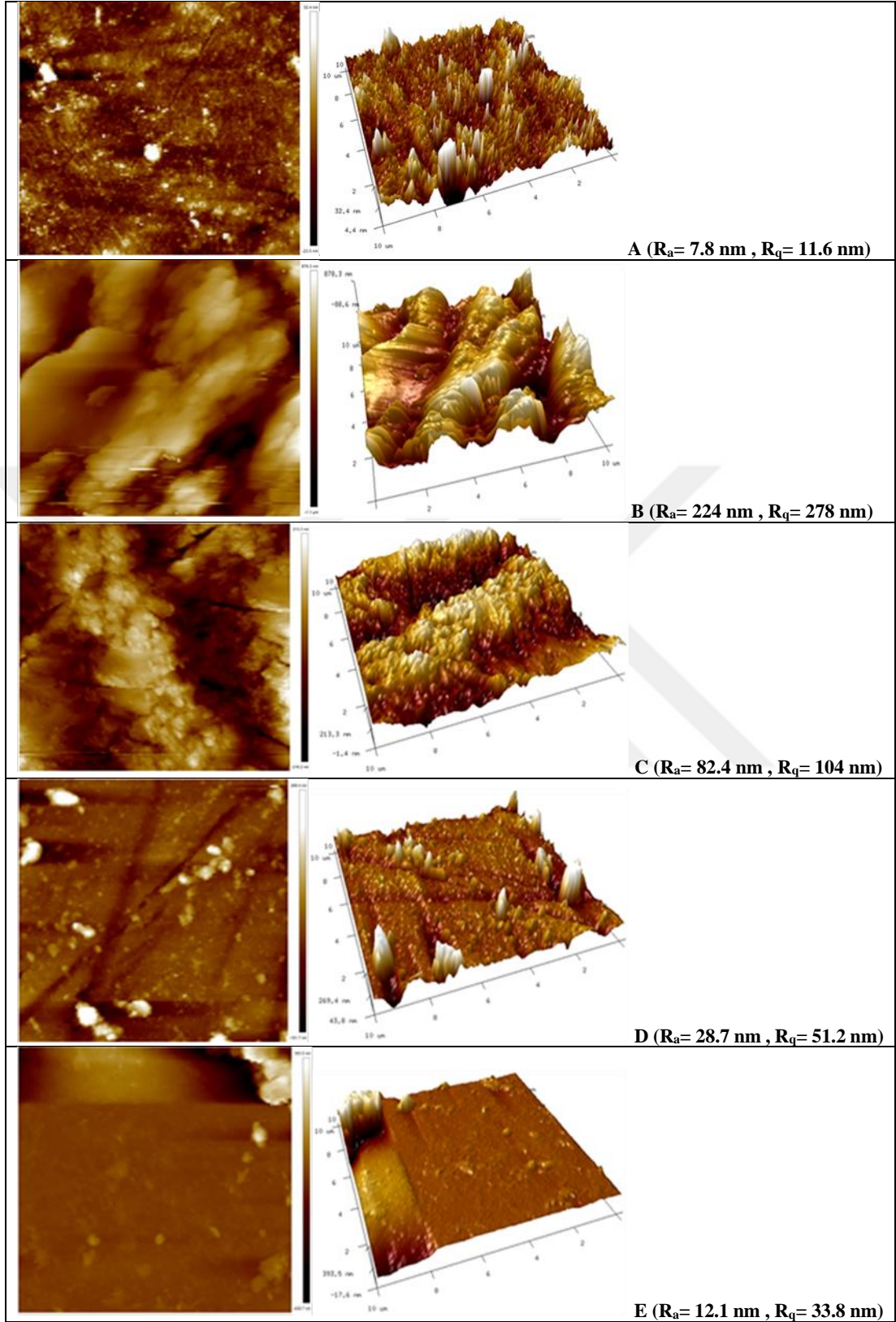
Şekil 4.26 Parlatılmış, (A), 72 saatte 1 M HCl’de bekletilen yumuşak çelik (B), 2-Floro-PDCA varlığında (C) 4-Floro-PDCA varlığında (D) Floro-PDCA varlığında yumuşak çelik (veya bakır) için EDX spektrumları



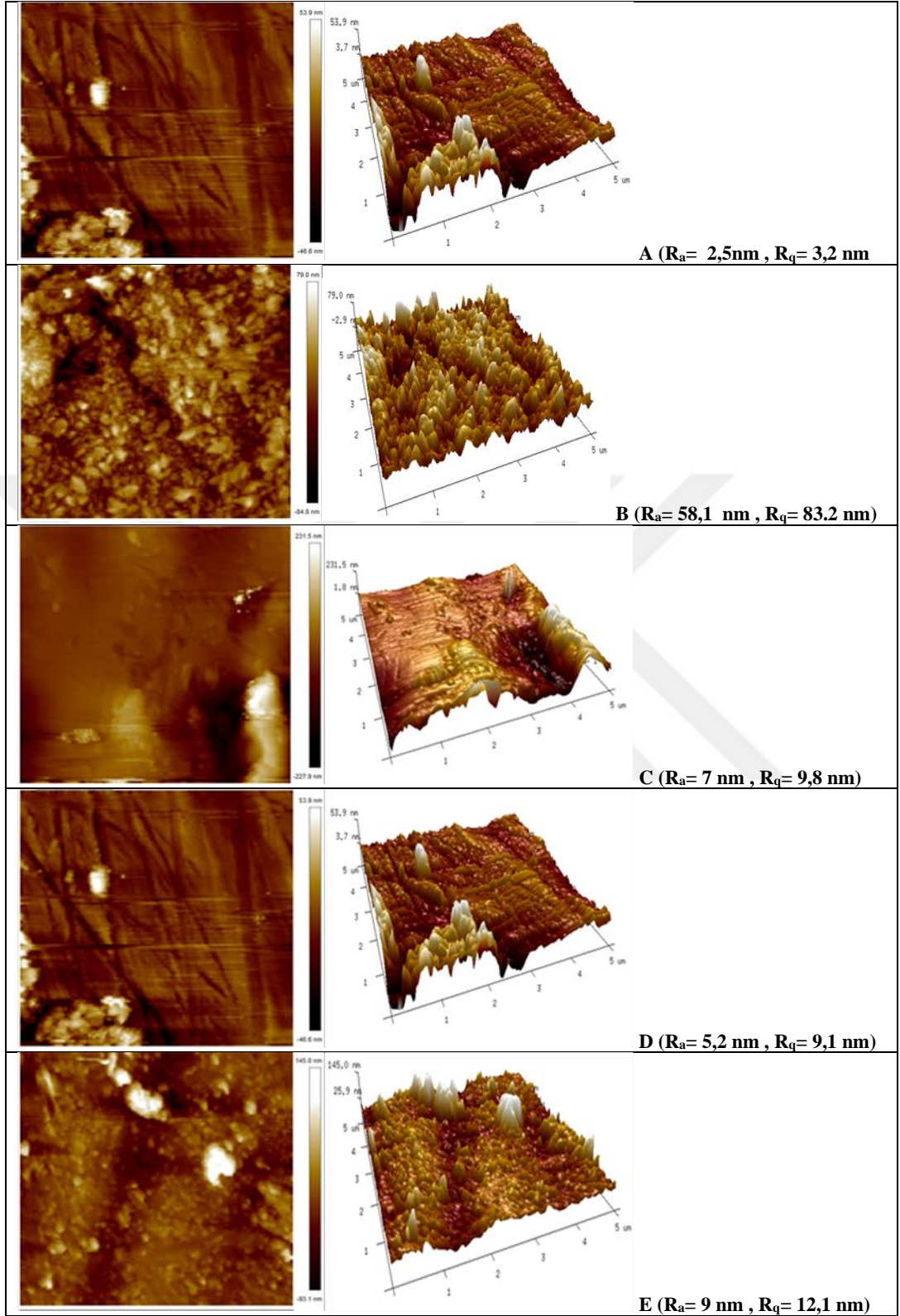
Şekil 4.27 Parlatılmış, (A), 72 saatte %3,5 NaCl'de bekletilen yumuşak çelik (B), 2-Floro-PDCA varlığında (C) 4-Floro-PDCA varlığında (D) Floro-PDCA varlığında yumuşak çelik (veya bakır) için EDX spektrumları

Şekil 4.28(A) ve Şekil 4.29(A), parlatılmış yumuşak çelik ve bakır elektrodun AFM görüntüleri (2D ve 3D) verilmiştir. Şekil 4.26(B-E) ve Şekil 4.27(B-E)'de 1×10^{-2} M 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA veya 2-Etil-PDCA varlığında ve yokluğunda 1 M HCl içinde 72 saat bekletilen yumuşak çelik yüzeyinin (ve %3,5 NaCl çözeltisi içinde 72 saat bekletilen bakır yüzeyinin) atomik kuvvet mikroskop (AFM) görüntüleri verilmiştir. AFM görüntüsü, inhibitörün yokluğunda ve varlığında agresif çözeltiliye maruz kaldığında metal substratın yüzey morfolojisi hakkında kesin bilgi sağlar (Bhardwaj vd., 2022). Yüzey morfolojisindeki varyansı, ortalama pürüzlülük (R_a) ve kök ortalama pürüzlülük (R_q) cinsinden analiz edilmiştir. Bu değerler Şekil 4.28(A-E) ve Şekil 4.29(A-E)'de gösterilmiştir. Şekil 4.28(A) ve Şekil 4.29(A)'da görüldüğü gibi, daldırmadan önce yüzey oldukça pürüzsüz, aşınmamış ve çok az pürüzlüdür. Ek olarak her iki sistemde de parlatma prosedürleri veya atmosferik oksit ile bağlantılı olan 3D görüntülerinde birkaç tepe görülebilir. 1 M HCl veya %3,5 NaCl çözeltisinde bekletilen yumuşak çelik veya Cu elektrodun AFM görüntüleri (Şekil 4.28(B) ve Şekil 4.29(B))'de verilmiştir. Her iki ortamda da elektrotlarda agresif saldırısı sonucu oluşan derin ve büyük çukurlara sahip kaba yapılar görülmektedir. Ek olarak 3D görüntüler, yüzeyde klor ve hidrojen iyonları (sırasıyla MS ve bakır sistemleri) gibi zararlı iyonların saldırısına maruz kalan yüzeyle ilişkili önemli sayıda tepe görülmektedir. Numuneler inhibitör içeren bir çözeltilde maruz bırakıldığında, bu tür çatlak ve çukurların oluşumunun önemli ölçüde azaldığı görülmüştür ((Şekil 4.28(C-E) ile Şekil 4.29(C-E)) ve Şekil 4.26(B) ile Şekil 4.27(B)).

İnhibitör içermeyen örnekler için R_a değerleri, %3,5 NaCl çözeltisinde bekletilen Cu için 58,1 nm iken 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA varlığında bakır için bu değer sırasıyla 7; 5,2 ve 9 nm'ye düşmüştür. İnhibitör içermeyen örnekler için R_a değerleri, 1 M HCl çözeltisinde bekletilen MS için 224 nm iken 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA varlığında MS için bu değer sırasıyla 82,4; 28,7 ve 12,1 nm'ye düşmüştür. İnhibitör içermeyen örnekler için R_q değerleri, %3,5 NaCl çözeltisinde bekletilen Cu için 83,2 iken 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA varlığında 9,8; 9,1 ve 12,1 nm'ye düşmüştür. İnhibitör içermeyen örnekler için R_q değerleri, 1 M HCl çözeltisinde bekletilen MS için 278 nm iken 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA varlığında MS için bu değer sırasıyla 104; 51,2 ve 33,8 nm'ye düşmüştür.



Şekil 4.28 Parlatılmış, (A), 72 saatte 1 M HCl’de bekletilen yumuşak çelik (B), 2-Floro-PDCA varlığında (C) 4-Floro-PDCA varlığında (D) 2-Etil-PDCA varlığında yumuşak çelik (veya bakır) için EDX spektrumları



Şekil 4.29 Parlatılmış, (A), 72 saatte %3,5 NaCl'de bekletilen yumuşak çelik (B), 2-Floro-PDCA varlığında (C) 4-Floro-PDCA varlığında (D) 2-Etil-PDCA varlığında yumuşak çelik (veya bakır) için AFM görüntüleri

Buna göre, inhibitör olan çözeltide bekletilen numune için daha düşük R_a değerleri, daha pürüzsüz yüzeyin ve dolayısıyla daha düşük akım yoğunluğunun olmasının sebebi MS yüzeyine (veya bakır yüzeye) yapışan ve ince bir film oluşturan inhibitör moleküllerinden kayaklanır (AlFalah vd., 2022; Mohanapriya vd., 2020).

Bu pürüzlülük değerlerindeki önemli düşüş, inhibitörün optimum konsantrasyonu varlığında numunenin daha pürüzsüz olduğunu yani yüzeyinin korunduğunu gösterir. Sonuç olarak, kullanılan inhibitörlerin agresif asidik ve alkali ortamlardan önemli ölçüde koruduğu kanıtlanabilir.

Elektrokimyasal ölçümler için uygun olan SEM, EDX ve AFM ölçümlerine dayanarak, 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA'nın MS yüzeyine (veya bakırda) adsorbe olma eğiliminin iyi olduğu söylenebilir.

4.4 Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri, metal inhibitörleri ve korozyon sürecinin kendisi arasındaki etkileşim hakkında değerli bilgiler verdiği için korozyon incelemesinin önemli bir yönüdür. Langmuir, Temkin ve Frumkin gibi adsorpsiyon izotermeleri vardır.

Eğim ve R_2 değerleri bire yaklaştıkça, MS ve Cu yüzeyleri üzerindeki 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon sistemiyle eşleşiyor gibi görünmektedir (Tiwari vd., 2021). Sırasıyla 1-5 saat daldırılan yumuşak çelik ve bakır sistemleri için Eşitlik 4.8 kullanılarak türetilen Langmuir adsorpsiyon modeli, Şekil 4.30 (A-C) ve 4.31(A-C)'de verilmiştir (AlFalah vd., 2022b; Guo vd., 2020):

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (4.8)$$

Burada C_{inh} , θ ve K_{ads} , inhibitör konsantrasyonunu, yüzey kaplamayı $\left(\frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}(inh)}{i_{corr}^{\circ}}\right)$

ve $\frac{R_P(inh) - R_P^{\circ}}{R_P(inh)}$ eşitlikleri kullanılarak saptanır) adsorpsiyon – desorpsiyon işlemi için

denge sabitini gösterir. Origin Graph yazılım modeli OriginPro 2018, kullanılmıştır ve

K_{ads} , Langmuir adsorpsiyon çizgisinin kesişme noktasından hesaplanmış ve Tablo 4.5’de rapor edilmiştir.

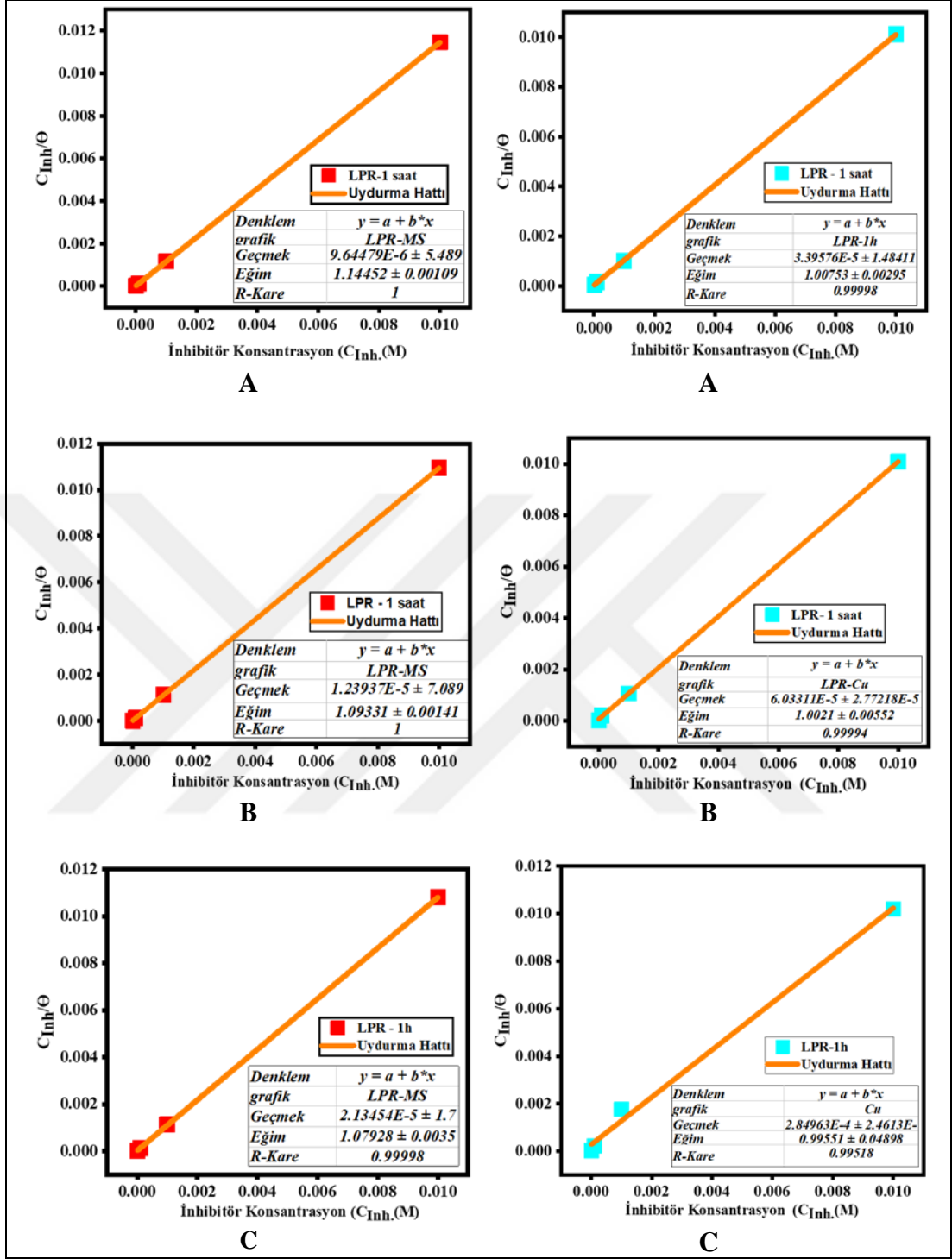
Adsorpsiyonun serbest enerjisi ΔG_{ads} Eşitlik 4.9 kullanılarak hesaplanabilir (Mohanapriya vd., 2020).

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln (55.5K_{ads}) \quad (4.9)$$

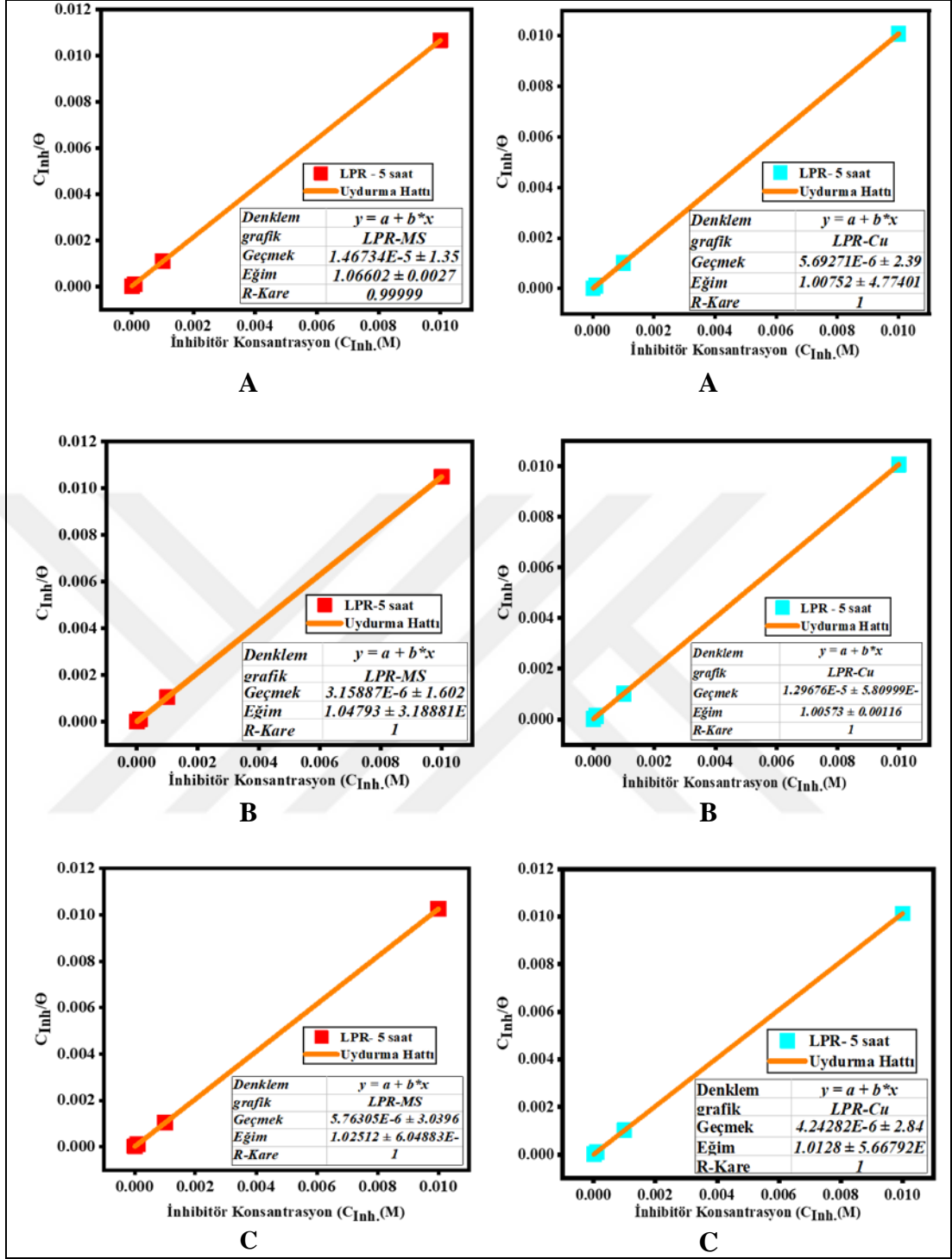
burada R ve T gaz sabiti ve mutlak sıcaklığı gösterirken, 55,5 sayısı mol.L⁻¹’deki çözeltildeki H₂O konsantrasyonunu belirtir. Eğer ΔG_{ads}^o 20 kJ.mol⁻¹’den küçük veya buna eşitse, bu, yüklü metal ve yüklü inhibitör arasındaki elektrostatik etkileşimleri içeren bir fizisorpsiyon durumudur. ΔG_{ads}^o ’nun mutlak değeri 40 kJ.mol⁻¹’i aştığında veya ona eşit olduğunda kemisorpsiyon gerçekleşir; bu, metal yüzey ile inhibitör moleküller arasında bir yük transferidir (AlFalah vd., 2022b; Parveen vd., 2018; Selatnia vd., 2018). Tablo 4.5’te verilen ve Şekil.4.30 ve Şekil.4.31’de gösterilen sonuçlara göre ΔG_{ads}^o değerleri 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA 2-Etil-PDCA inhibitörleri varlığında 1 saat daldırma süresinde yumuşak çelik için sırasıyla -38,5; -37,9 ve -36,6 kJ. kJ.mol⁻¹, bakır için sırasıyla -35,4; -34 ve -30,2 kJ.mol⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu, adsorpsiyon tipinin her iki sistemde de hem fiziksel ve hem de kimyasal olduğunu göstermektedir (bkz. Şekil 4.36 (A-B))

Tablo 4.5 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B) ve 2-Etil-PDCA (C) korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda 1M HCl’ çözeltilinde 298 K sıcaklıkta 1 ve 5 saat bekletilen yumuşak çelik ve %3,5 NaCl çözeltilinde bekletilen Cu için Langmuir adsorpsiyon parametreleri

zaman	Yüzey	Korozyon İnhibitör	$K_{ads} M^{-1}$	Eğim	ΔG kJ/mol
1 saat	MS	2Floro-PDCA	103682,92	1,14452 ± 0,00109	-38,6
		4Floro-PDCA	80686,16	1,09331 ± 0,00141	-37,9
		2Etil-PDCA	46848,50	1,07928 ± 0,0035	- 36,6
	Cu	2Floro-PDCA	29400	1,00753 ± 0,00295	-35,4
		4Floro-PDCA	16600	1,0021 ± 0,00552	-34,0
		2Etil-PDCA	3509,22	0,99551 ± 0,04898	- 30,2
5 saat	MS	2Floro-PDCA	68200	1,06602 ± 0,0027	-37,5
		4Floro-PDCA	317000	1,04793 ± 0,00032	-41,3
		2Etil-PDCA	174000	1,02512 ± 0,00061	-39,8
	Cu	2Floro-PDCA	176000	1,00573 ± 0,00116	-37,8
		4Floro-PDCA	77100	1,00573 ± 0,00116	-37,8
		2Etil-PDCA-5s	236000	1,0128 ± 0,00057	-40,6



Şekil 4.30 Yumuşak çelik sistem (solda) ve bakır sistem (sağda) için 1 saat ve 298 daldırma süresinde 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B) ve 2-Etil-PDCA (C) inhibitörlerinin varlığında adsorpsiyon izoterm modelleri



Şekil 4.31 Yumuşak çelik sistem (solda) ve bakır sistem (sağda) için 5 saat ve 298 daldırma süresinde 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B) ve 2-Etil-PDCA (C) inhibitörlerinin varlığında adsorpsiyon izoterm modelleri

4.5 Teorik Çalışma

4.5.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

4.5.1.1 Nötral inhibitörler

Sınır moleküler orbital teorisi genellikle inhibitörlerin aktif konumlarını tahmin etmek için kullanılır. Son olarak, bu çalışmada moleküler yapı ile korozyon inhibitör etkinliği arasındaki ilişkiyi araştırmak için DFT simülasyonları kullanılmıştır. Teorik olarak HOMO ve LUMO değerleri en önemli iki büyüklüktür. Molekülün metal yüzeyinin boş *d*-orbitaline elektron verme kapasitesi, HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) enerjisi değeriyle orantılıdır, yani molekülün HOMO enerjisi ne kadar yüksekse, elektron verme yeteneği o kadar fazladır. LUMO'nun enerji değeri (en düşük boş moleküler orbital) elektron kabul etme yeteneği ile ters orantılı olsa bile değeri ne kadar düşükse, elektronu metal yörüngesinden uzaklaşma eğilimi o kadar hızlı olur ve bu böyle devam eder (Chafiq vd., 2020; EL Ibrahim vd., 2020; Tiwari vd., 2021).

Fe (veya Cu) atomunun boş *d*-orbitalleri, nötr durumda inhibitörden elektronları alır ve kemisorpsiyon oluşturur. Fe (veya Cu)-anti-bağ orbitalleri, protonlanmış inhibitör moleküle elektronları sıralı bir düzende (fizisorpsiyon) sağlamaktadır (Ansari vd., 2015).

2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA moleküllerinin yumuşak çelik veya bakır yüzey üzerine adsorpsiyonu, koordinasyon ve geri bağlanma ile kuvvetlenir. 2EPDCA için optimize edilmiş yapı, HOMO, LUMO ve molekül elektrostatik potansiyeli Şekil 4.32'de verilmiştir.

Şekil 4.32'den görüldüğü gibi 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA moleküllerinin HOMO'su, heteroatomlardan (-NN- grubu, S=C-NH₂ grubu) oluşmaktadır. LUMO'su ise çoğunlukla fenil halkası ve heteroatomlardan oluşmaktadır. Sonuç olarak, bunlar metal yüzeyle etkileşime girmek için en iyi yerlerdir. Ayrıca Şekil 4.32, elektronik yoğunluk olarak da bilinen ve çeşitli renklerle temsil edilen molekülün elektrostatik potansiyel haritasını göstermektedir. Mavi bölgeler pozitif alanlardır (nükleofilik reaktivite), kırmızı bölgeler ise negatif

alanlardır (elektrofilik reaktivite). 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA moleküllerinin negatif alanı açıkçası S ve azot atomları çevresinde lokalizedir, bu da sarı alanlara hakim olan Fe (veya Cu) *d*-orbitalleri ile kovalent bağlantılar kurma olasılığının daha yüksek olduğunu gösterir (Aadad vd., 2021; Tabti vd., 2020; Tan vd., 2020). Gaz ve su fazlarında (nötr ve protonlanmış formda) 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA için B3LYP/6-311++G(2d,2p) teorisi kullanılarak Gaussian 09 yazılımı ile hesaplanan yoğunluk fonksiyonu teorisi parametreleri Tablo 4.6'da verilmiştir, Bu parametreler 1.24-1.31 Eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır. Gaz fazında nötr durumda 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA'nın HOMO enerji değerleri sırasıyla -5,79 eV, -5,93 eV ve -5,80 eV'dir. Bununla beraber su fazında nötr durumda 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA'nın HOMO enerji değerleri sırasıyla -6,47 eV, -6,51 eV, -6,47 eV'dir. Ayrıca su fazında nötr durumda 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA'nın LUMO enerji değerleri sırasıyla -1,57 eV, -1,51 eV, -1,16 eV'dir. Önceki araştırmalara göre 4-Floro-PDCA molekülünün inhibisyon etkinliğinin neden daha yüksek olduğunu göstermektedir (Zhang vd., 2006). Enerji farkı (ΔE) belki de en önemli reaktivite parametresidir ve düşük enerji değeri, yüksek kimyasal reaktivite ve dolayısıyla yüksek inhibisyon performansı ile eş anlamlıdır. Mevcut analizde (Tablo 4.6), nötr olarak su fazındaki enerji farkı değerleri şu sıraya uyar: 2-Etil-PDCA (5,32 eV) < 2-Floro-PDCA (5,00 eV) < 4-Floro-PDCA (4,90 eV) bakır sisteminde deneysel olarak belirlenen sıra inhibisyon etkinliğine uygundur. İncelenen iyonik sıvılar arasında 4-Floro-PDCA'nın enerji farkının en düşük değerde olması, onun en yumuşak ve en reaktif olduğunu ve bu nedenle en yüksek inhibisyon etkinliğini verdiğini göstermektedir. 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA moleküllerinin elektron verme eğilimi, yani elektronegatiflik (χ) değerleri ile doğrudan ölçülebilir. Yüksek bir χ değeri, inhibitör molekülün elektronlarını metalik orbitallere daha kolay vermesi demektir. Elektron vermede de daha az güçlü olduğunu gösterirken, bunun tersi de doğrudur. Global sertliğin (η) değeri, molekülün reaktivitesine ters bir öneridir, yani sert bir molekül, daha düşük kimyasal reaktivite ve dolayısıyla düşük inhibisyon performansı ile ilişkilidir ve bunun tersi de geçerlidir. Bu çalışmada 2-Etil-PDCA, 2-Floro-PDCA ve 4-Floro-PDCA moleküllerinin sertlik değerleri sırasıyla 2,66; 2,50 ve 2,45 eV olup bakır sisteminde deneysel olarak ölçülen inhibisyon etkinliğiyle uyumludur. Sertliğin tam tersine, yüksek bir global yumuşaklık değeri (σ), yüksek kimyasal reaktivite ve

yüksek inhibisyon verimliliği demektir. Global yumuşaklık değerleri (σ) 4-Floro-PDCA (0,41) > 2-Floro-PDCA (0,40) > 2-Etil-PDCA (0,38) sırasında olup bakır sisteminde deneysel olarak belirlenen inhibisyon etkinliği ile uyumludur. Diğer bir deyişle, %3,5 NaCl çözeltisi içinde 4-Floro-PDCA inhibitörü varlığında 1 saatlik daldırma sonunda elde edilen korozyon inhibisyon değeri ile düşük sertlik değeri ve en yüksek yumuşaklık değeri uyumludur (Verma vd., 2018). Deneysel inhibisyon performansı ile elektron verme fraksiyonunda uyumludur. Bu faktör göz önünde bulundurulduğunda, inhibitör etkinliğinin $\Delta N < 3,6$ değerine yükselmesi, elektronun metal substrata verme yeteneğini geliştirir. $\Delta N < 3,6$ (elektron) ise, inhibisyon etkinliği elektron verme özelliği arttıkça artar, ancak $\Delta N > 3,6$ (elektron) ise azalır (Lukovits vd., 2001).

4.5.1.2 İnhibitörlerin protonlanması

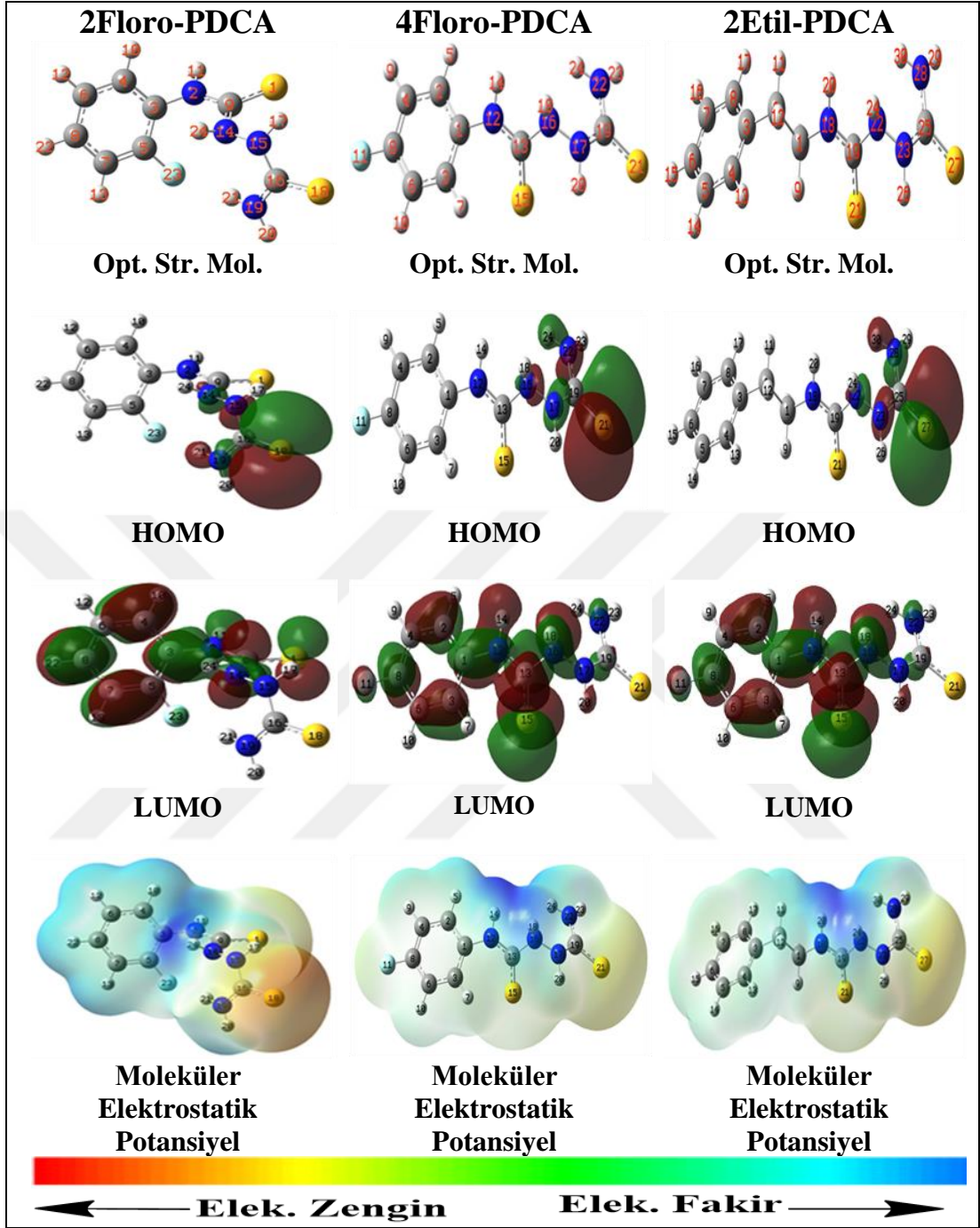
İnhibitör molekülü sulu bir ortamda protonlanır ve bu protonlanmış moleküller yumuşak çeliğin yüzeyine adsorbe edilir. Sonuç olarak, protonlanmış türlerin elektronik özelliklerinin nötr türlerinkilerle karşılaştırılması, metal yüzeyinde sıklıkla nasıl absorblandığını anlamak için gereklidir (bkz. Şekil 4.33). 2-Floro-PDCA durumunda N15 ve 4-Floro-PDCA durumunda N17 ile protonlanmış form dışında inhibitör moleküllerin nötr formuyla karşılaştırıldığında, 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA bileşiklerindeki enerji farkı değerleri (ΔE) protonlanmış form için daha düşüktür. Buna göre, protonlanmış formların yumuşak çelik yüzeyinde adsorbe olma olasılığı daha yüksektir (AlFalah vd., 2022; RameshKumar vd., 2015). Yukarıda belirtilen ifade ayrıca deneysel adsorpsiyonu doğrular. Başka bir deyişle, yoğunluk fonksiyonel teorisi belirlemeleri deneysel testlerle uyumludur ve üç bileşik için inhibitör etkinliği sırasıyla 2-Etil-PDCA > 4-Floro-PDCA > 2-Floro-PDCA şeklindedir (Tablo 4.6 ve Tablo 4.7). Buna göre, protonlanmış formların yumuşak çelik yüzeyinde adsorbe olma olasılığı daha yüksektir (AlFalah vd., 2022; RameshKumar vd., 2015). Yukarıda belirtilen ifade ayrıca deneysel adsorpsiyonu doğrular. Diğer bir deyişle, DFT ile elde edilen sonuçlar deneysel testler ile elde edilen sonuçlarla uyumludur ve üç bileşik için inhibitör etkinliği sırası 2-Etil-PDCA > 4-Floro-PDCA > 2-Floro-PDCA şeklindedir.

Tablo 4.6 Gaz fazında 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA için B3LYP-6-311++G (2d, 2p) teorisi ile hesaplanan parametreleri

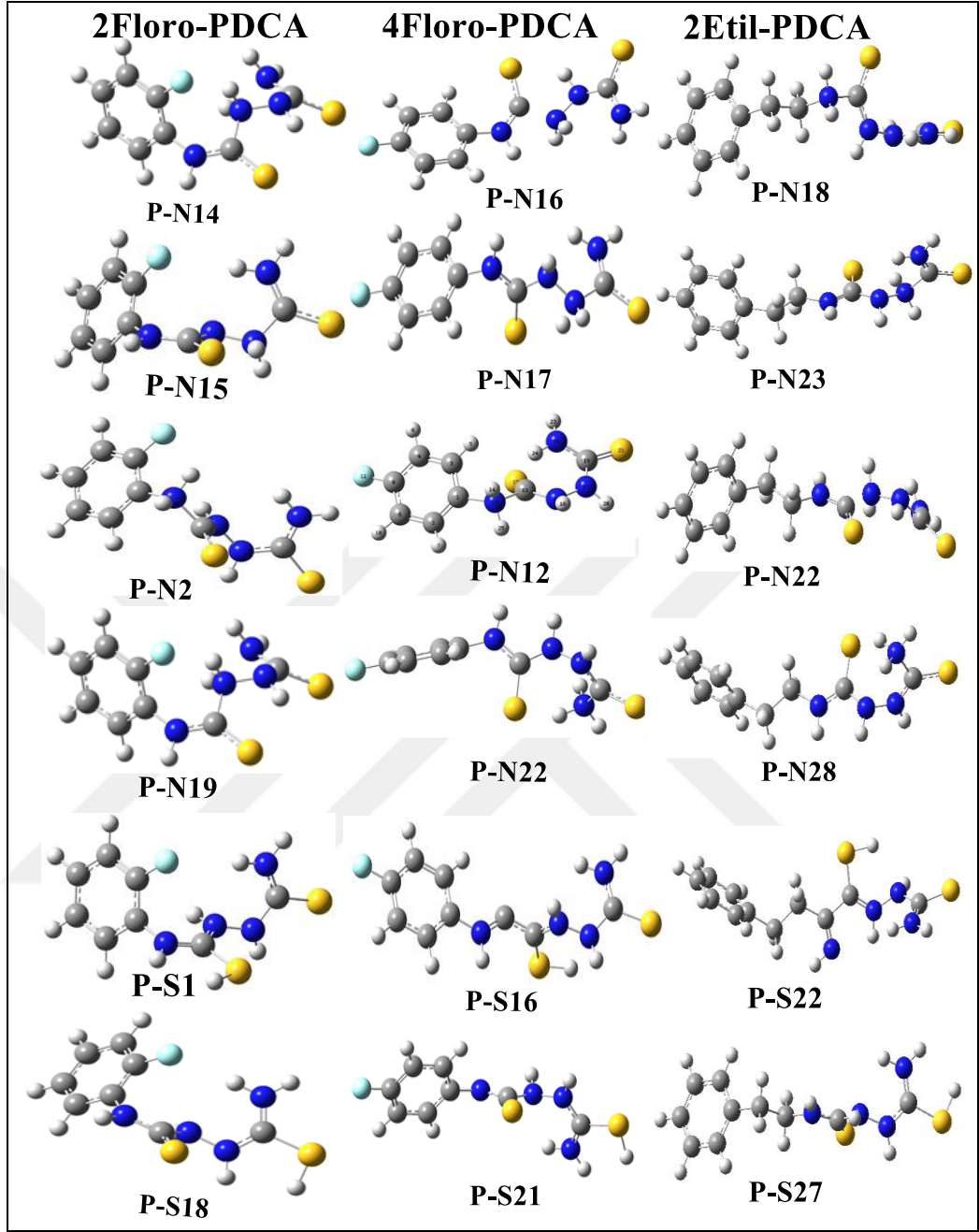
<i>Bileşik</i>	<i>Atomlar</i>	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	η (eV)	σ (eV ⁻¹)	χ (eV)	μ (eV)	ω (eV)	ΔE_n (eV)	ΔE_e (eV)	ΔN_{Fe} (eV)	ΔN_{Cu} (eV)
(2-Floro-PDCA)_{Gaz}	Neutral	-5,79	-1,87	3,93	1,96	0,51	3,83	-3,83	3,74	0,48	8,56	0,81	0,16
	P-N14	-9,93	-6,13	3,80	1,90	0,53	8,03	-8,03	16,98	1,61	25,96	-0,27	-0,93
	P-N15	-10,61	-5,63	4,98	2,49	0,40	8,12	-8,12	13,25	1,13	22,61	-0,23	-0,73
	P-N2	-9,04	-6,26	2,78	1,39	0,72	7,65	-7,65	21,06	2,25	29,41	-0,24	-1,14
	P-N19	-10,39	-5,90	4,49	2,25	0,45	8,15	-8,15	14,78	1,31	24,05	-0,26	-0,82
	P-S1	-9,29	-5,75	3,54	1,77	0,57	7,52	-7,52	16,02	1,63	24,41	-0,14	-0,86
	P-S18	-9,92	-5,62	4,30	2,15	0,46	7,77	-7,77	14,03	1,31	22,87	-0,18	-0,76
(4-Floro-PDCA)_{Gaz}	Neutral	-5,93	-1,76	4,17	2,09	0,48	3,84	-3,84	3,54	0,42	8,43	0,76	0,15
	P-N16	-10,11	-6,16	3,95	1,97	0,51	8,14	-8,14	16,78	1,56	25,90	-0,29	-0,93
	P-N17	-10,23	-5,73	4,50	2,25	0,44	7,98	-7,98	14,17	1,27	23,27	-0,22	-0,78
	P-N12	-9,12	-6,24	2,88	1,44	0,69	7,68	-7,68	20,47	2,17	28,87	-0,24	-1,11
	P-N22	-10,05	-6,00	4,05	2,03	0,49	8,03	-8,03	15,90	1,48	24,94	-0,25	-0,87
	P-S16	-9,38	-6,76	2,62	1,31	0,76	8,07	-8,07	24,83	2,58	33,56	-0,40	-1,37
	P-S21	-9,51	-5,69	3,82	1,91	0,52	7,60	-7,60	15,09	1,49	23,65	-0,16	-0,82
(2-Etil-PDCA)_{Gaz}	Neutral	-5,80	-1,22	4,58	2,29	0,44	3,51	-3,51	2,69	0,27	7,35	0,76	0,21
	P-N18	-9,05	-6,29	2,75	1,38	0,73	7,67	-7,67	21,38	2,29	29,74	-0,24	-1,16
	P-N22	-9,45	-5,92	3,53	1,77	0,57	7,68	-7,68	16,71	1,68	25,28	-0,19	-0,91
	P-N23	-9,33	-5,68	3,65	1,83	0,55	7,50	-7,50	15,41	1,55	23,82	-0,14	-0,83
	P-N28	-9,23	-5,92	3,30	1,65	0,61	7,58	-7,58	17,38	1,79	25,78	-0,17	-0,94
	P-S22	-9,47	-7,43	2,04	1,02	0,98	8,45	-8,45	34,98	3,64	43,94	-0,70	-1,95
	P-S27	-9,03	-5,60	3,43	1,71	0,58	7,32	-7,32	15,62	1,63	23,80	-0,09	-0,83

Tablo 4.7 Su fazında 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA için B3LYP-6-311++G (2d, 2p) teorisi ile hesaplanan parametreler

<i>Bileşik</i>	<i>Atomlar</i>	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	η (eV)	σ (eV ⁻¹)	χ (eV)	μ (eV)	ω (eV)	ΔE_n (eV)	ΔE_e (eV)	ΔN_{Fe} (eV)	ΔN_{Cu} (eV)
2-Floro-PDCA _{Su}	Neutral	-6,51	-1,51	5,00	2,50	0,40	4,01	-4,01	3,22	0,46	8,48	0,598	0,63
	P-N14	-6,88	-2,75	4,13	2,06	0,49	4,81	-4,81	5,61	1,83	11,46	0,532	-0,31
	P-N15	-7,34	-2,28	5,06	2,53	0,40	4,81	-4,81	4,57	1,03	10,65	0,433	-0,39
	P-N2	-6,61	-2,84	3,78	1,89	0,53	4,72	-4,72	5,91	2,13	11,58	0,603	-0,29
	P-N19	-7,09	-2,54	4,55	2,28	0,44	4,81	-4,81	5,09	1,41	11,04	0,48	-0,35
	P-S1	-6,69	-2,14	4,55	2,28	0,44	4,42	-4,42	4,28	1,01	9,84	0,566	0,07
	P-S18	-6,77	-1,79	4,99	2,49	0,40	4,28	-4,28	3,68	0,64	9,20	0,546	0,25
(4-Floro-PDCA) _{Su}	Neutral	-6,47	-1,57	4,90	2,45	0,41	4,02	-4,02	3,30	0,51	8,55	0,608	0,09
	P-N16	-6,87	-2,78	4,09	2,04	0,49	4,82	-4,82	5,69	1,89	11,54	0,534	-0,08
	P-N17	-7,20	-2,26	4,95	2,47	0,41	4,73	-4,73	4,52	1,03	10,49	0,46	-0,05
	P-N12	-6,61	-2,73	3,88	1,94	0,52	4,67	-4,67	5,62	1,92	11,26	0,601	-0,05
	P-N22	-7,01	-2,51	4,51	2,25	0,44	4,76	-4,76	5,03	1,40	10,92	0,498	-0,06
	P-S16	-6,70	-1,96	4,74	2,37	0,42	4,33	-4,33	3,95	0,81	9,47	0,563	0,03
	P-S21	-6,63	-1,77	4,86	2,43	0,41	4,20	-4,20	3,63	0,65	9,05	0,576	0,06
(2-Etil-PDCA) _{Su}	Neutral	-6,47	-1,156	5,32	2,66	0,38	3,82	-3,83	2,76	0,26	7,92	0,60	0,12
	P-N18	-6,60	-2,798	3,81	1,90	0,53	4,70	-4,70	5,81	2,06	11,46	0,61	-0,06
	P-N22	-6,95	-2,215	4,74	2,37	0,42	4,58	-4,58	4,43	1,03	10,19	0,51	-0,02
	P-N23	-7,07	-2,234	4,84	2,42	0,41	4,66	-4,66	4,49	1,04	10,36	0,48	-0,04
	P-N28	-6,70	-2,495	4,21	2,11	0,47	4,61	-4,61	5,04	1,48	10,70	0,57	-0,03
	P-S22	-6,68	-1,846	4,84	2,42	0,41	4,27	-4,27	3,77	0,71	9,25	0,56	0,04
	P-S27	-6,64	-1,730	4,91	2,46	0,41	4,19	-4,19	3,57	0,61	8,99	0,57	0,06



Şekil 4.32 Gaz ve su fazlarında 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA için B3LYP-6-311++G (2d, 2p) teorisi ile optimize edilmiş yapı, HOMO, LUMO ve Moleküler elektrostatik potansiyel parametreleri



Şekil 4.33 298 K'de su fazında B3LYP-6-311++G (2d, 2p) kullanılarak belirlenen 2FPDC ve 4FPDC ve 2-Etil-PDCA moleküllerinin protonlanmış formu

4.6 Monte Carlo (MC) ve Moleküler Dinamik (MD) Çalışmaları

Şekil 4.34 ve Şekil 4.35, sırasıyla sulu ve vakum fazlar olarak Fe (111) üzerine adsorbe olan 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörlerinin denge konfigürasyonunun yandan ve üstten görünüşlerini, enerji dağılımını ve radyal dağılım fonksiyonu (RDF) eğrisini gösterir. Simülasyon parametrelerinin sonuçları Tablo 4.8'de verilmiştir. Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'den görüldüğü gibi, tüm inhibitör yapıları

Fe (110) ve Cu (111) yüzeyleri ile iyi etkileşime girer. Adsorpsiyon enerjisi için negatif değer, metal yüzey ile inhibitörler arasındaki adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir (Murmu vd., 2020). Açıkçası, adsorpsiyon aktif bölgeleri, aromatik benzen halkasının yanı sıra esas olarak N ve S atomları üzerinde yoğunlaşmıştır.

Ek olarak Tablo 4.8’de gösterildiği gibi, Fe (110) sisteminin su fazındaki moleküllerle yapılan hesaplamalarla elde edilen adsorpsiyon enerji değerleri (2-Fluro-PDCA için -108,07 kcal/mol, 4-Floro-PDCA için -116,90 kcal/mol ve 2-Etil-PDCA için 155,63 kcal/mol) gaz fazındaki moleküllerle yapılan hesaplamalarla elde edilen adsorpsiyon enerji değerlerinden (2-Floro-PDCA için -92,61 kcal/mol, 4-Floro-PDCA için -92,80 kcal/mol ve 2-Etil-PDCA için -90,80 kcal/mol) daha yüksektir.

Bu da, su fazında inhibitörlerin varlığının adsorpsiyon sürecini iyileştirdiği ve kuvvetlendirdiği anlamına gelir. Bununla birlikte, sulu koşullarda 2-Etil-PDCA’nın adsorpsiyon enerjisinin değeri, 2-Floro-PDCA ve 4-Floro-PDCA’nın adsorpsiyon enerjisinin değerinden daha büyüktür (Cherrak vd., 2020).

Benzer davranış Cu (111) durumunda da görülebilir, gaz fazında 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA’nın Cu (111) yüzeyi ile etkileşiminde hesaplanan adsorpsiyon enerji değerleri (sırasıyla -49,34; -50,15 ve -47,16 kcal/mol), su fazında 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA’nın Cu (111) yüzeyi ile etkileşiminde hesaplanan adsorpsiyon enerjisi değerlerinden (sırasıyla -76,09; -72,81 ve -76,71 kcal/mol) daha düşüktür. Sonuç olarak, inhibitör korozyonu önleyecek kalın hidrofobik bariyerler oluşturarak metal yüzey üzerinde adsorbe olmaktadır (AlFalah vd., 2022b; AlFalah vd., 2022; Zhang vd., 2021).

Metal yüzeylerle inhibitörlerin etkileşimindeki adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}) Eşitlik 4.9 ve 4.10 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$E_{ads} = E_{toplam} - (E_{yüzey+su} + E_{inh+su}) + E_{su} \quad (4.9)$$

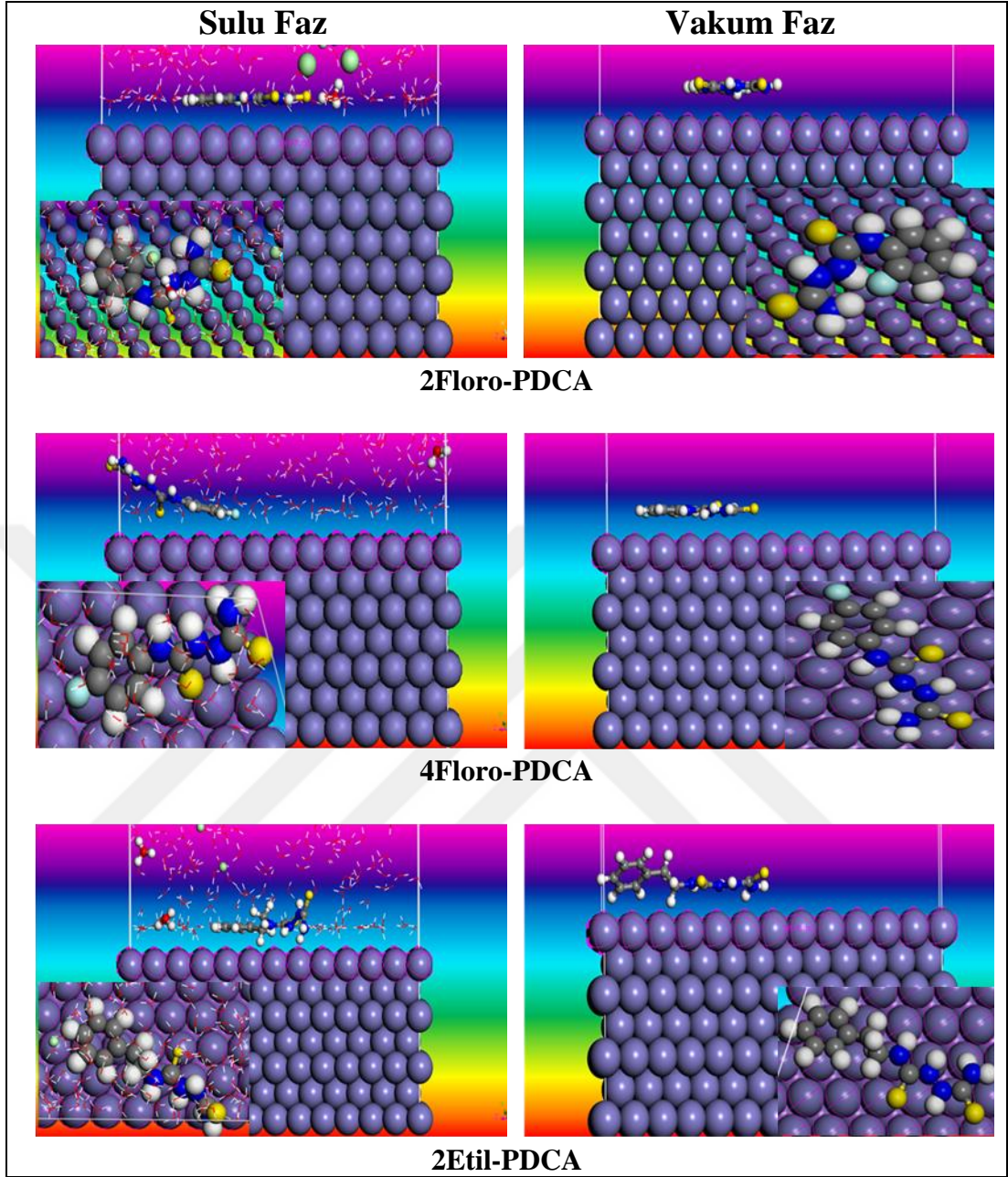
$$E_{bağlanma} = -E_{ads} \quad (4.10)$$

Burada E_{total} , metal kristali, adsorbe edilmiş inhibitör molekülü ve çözeltiyi içeren sistemin toplam enerjisini, $E_{yüzeysel+su}$ sırasıyla, inhibitör ve metal kristal olmadan sistemin potansiyel enerjilerini, E_{su} su molekülünün potansiyel enerjisini gösterir.

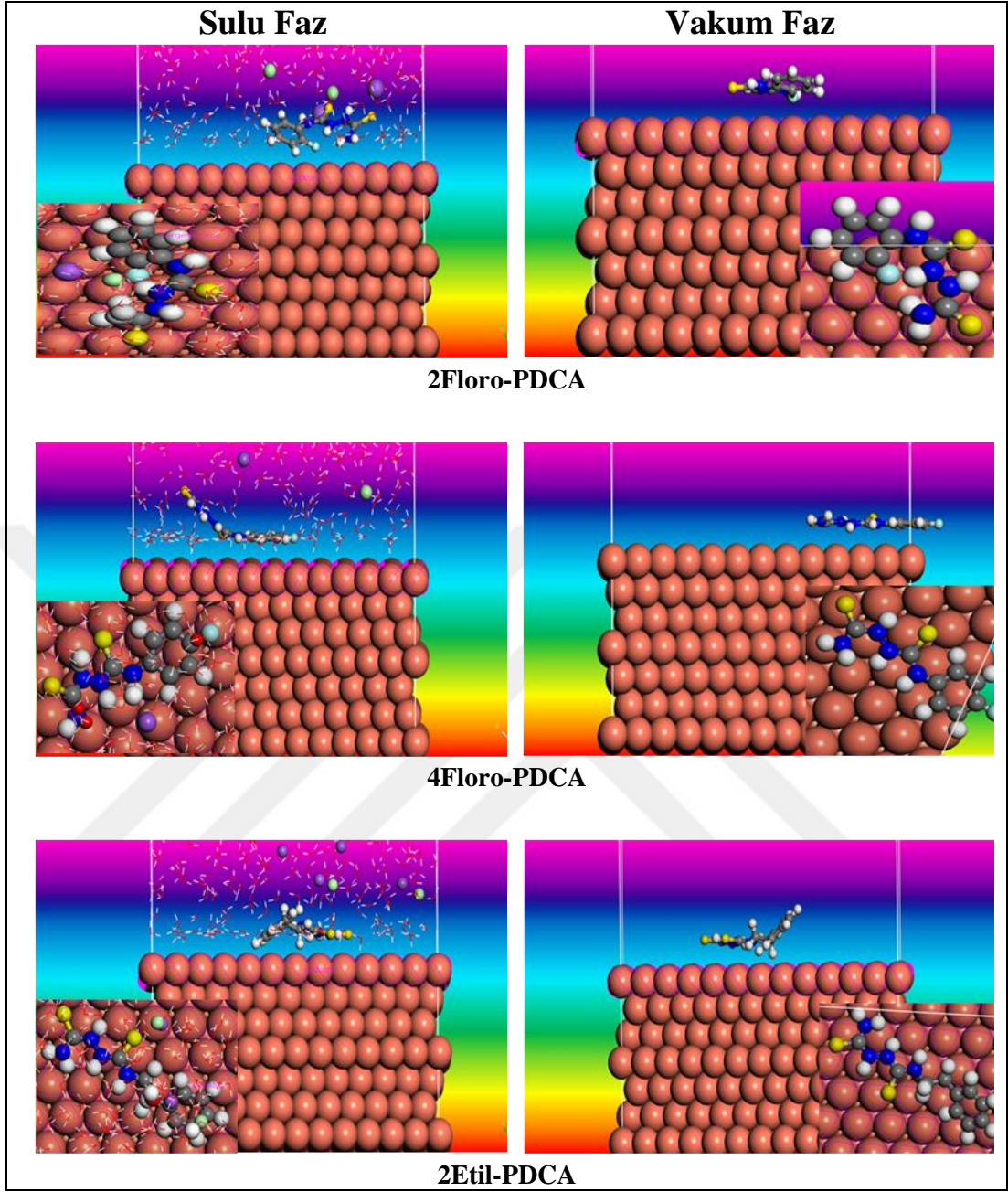
Bu bulgu, inhibitörlerimizin yumuşak çeliğin 1 M HCl'de ve bakırın %3,5 NaCl'de korozyonunu neden etkili bir şekilde önleyebildiğini açıklamaktadır. Bu, teorik olarak elde edilen sonucun, deneysel olarak gözlemlenen sonuçlarla uyumlu olduğu anlamına gelir.

Tablo 4.8 Fe (110) ve Cu (111) yüzeylerinde adsorbe olan 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörlerinin adsorpsiyon ve bağlanma enerjileri ((kcal mol⁻¹))

<i>Kompleks</i>	<i>E_{ads} Vakumda</i>	<i>E_{ads} Suda</i>	<i>E_{bağlanma} Vakumda</i>	<i>E_{bağlanma} Suda</i>
Fe(110) + 2Floro-PDCA	-92,61	-108,07	92,61	108,07
Fe(110) + 4Floro-PDCA	-92,80	-116,90	92,80	116,90
Fe(110) + 2-Etil-PDCA	-90,80	-155,63	90,80	155,63
Cu(111) + 2Floro-PDCA	-49,34	-76,09	49,34	76,09
Cu(111) + 4Floro-PDCA	-50,15	-72,81	50,15	72,81
Cu(111) + 2-Etil-PDCA	-47,16	-76,71	47,16	76,71



Şekil 4.34 Su ve vakum fazlarında Fe (110) üzerine adsorbe olan 2-Fluor-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA için denge konfigürasyonunun üstten ve yandan görünüşü



Şekil 4.35 Su ve vakum fazlarında Cu (111) üzerine adsorbe olan 2Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA için denge konfigürasyonunun üstten ve yandan görünüşü

4.7 Diğer Bazı Organik İnhibitörlerle Karşılaştırma

Asidik ve alkali ortamlarda metaller için korozyon önleyici olarak ditiyohidrazodikarbonamid türevlerinin kullanımı büyük ilgi görmüştür. En yaygın ditiyohidrazodikarbonamid türevlerinden biri 1-aril-2,5-ditiyohidrazodikarbonamid'dir. Son yıllarda özellikle bakır ve karbon çeliği koruması için çok ilgi görmüştür (Benabdellah vd., 2011; Mahdavian vd., 2010; Niamien vd.,

2012). Moleküler formunda hem azot hem de kükürt içerdiğinden 1-aril-2,5-ditiyohidrazodikarbonamidin korozyon inhibitör olarak kullanılması önemlidir. İnhibisyon çalışmaları, sadece azot içeren bileşiklerde daha etkilidir. Bu çalışmada araştırılan üç yeni molekülün (2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA) korozyon önleme aktivitelerinin, heteroatom içeren diğer inhibitörlerinkilerle karşılaştırılması Tablo 4.9'da verilmiştir. Yapılar tek tip veya az sayıda heteroatom içeren yapılara kıyasla önemli ölçüde daha yüksek inhibisyon etkinliklerine sahip olan N, S ve O gibi çok sayıda heteroatom içermektedir. Tanımlanan bileşikler arasında, 2-(2-(4-klorofenil)1*H*-benzo[d]imidazol-1-il)-N-(3,5-dimetilfenil) asetamid (CBIN-2), 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA (hepsi bir dizi heteroatom ve bir fenil halkası içeren bileşikler), diğer inhibitörlere kıyasla üstün inhibisyon performansı sergilemiştir.

4.8 Aynı Etkinliğe Sahip Diğer İnhibitörlerle Maliyet Karşılaştırması

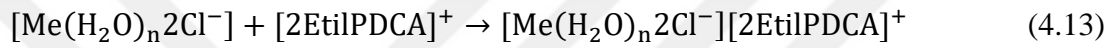
Her üç (2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA) inhibitör (tiyosemikarbazid (CAS Numarası: 79-19-6) ile 2-florofenil izotiyosinat (CAS Numarası: 38985-64-7)/ 4-florofenil izotiyosinat (CAS Numarası: 1544-68-9)/ 2-etilfenil izotiyosinat (CAS Number: 19241-19-1) ile sentezlendi. Daha düşük maliyetli bir ticari bileşiktir. Genel olarak, bu inhibitörler, 8-hidroksikinolin türevleri (CAS Numarası: 148-24-3, CAS Numarası 106-93-4, CAS Numarası 109-64-8), benzodiazepin türevleri (CAS Numarası 28981-97-7) ve oksazol türevleri (CAS Numarası 288-42-6) gibi diğer bileşiklerden daha ucuzdur (Rbaa ve ark., 2020). Laboratuarda sentezlenmiş bazı bileşiklerin şu anda elde edilmesi zordur, ancak bunların geniş endüstriyel uygulamaları hala büyük bir zorlukla karşı karşıyadır. Bununla birlikte, organiklerin giderek daha ucuz hale gelebileceği düşünülmektedir, bu nedenle şu anda pahalı görünen bileşikler, korozyon önleyici alanında hala büyük uygulama potansiyeline sahiptir (Tan vd., 2020).

4.9 Korozyon İnhibisyon Mekanizması

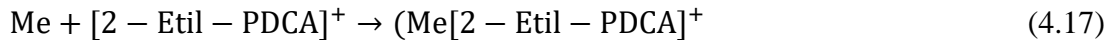
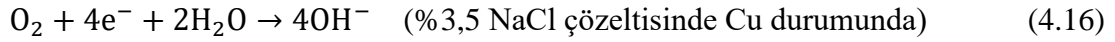
Mevcut araştırmanın sonuçlarına ve önceki çalışmalardan elde edilen bilgilere dayanarak, anodik metalik çözünme ve katodik süreçlerin 2-Floro-PDCA, 4-Floro-

PDCA ve 2-Etil-PDCA molekülleri tarafından geciktirildiği özetlenebilir. 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA moleküllerinin yokluğunda ve varlığında, katodik ve anodik reaksiyon mekanizmaları aşağıdaki şekilde gösterilebilir (Li vd., 2008; Ma vd., 2016; Sarkar vd., 2021; Tiwari vd., 2021; Zhou vd., 2011):

Anodik reaksiyonlar: Me Fe (veya Cu) elementini gösterir



Katodik reaksiyonlar:



(4.11) ve (4.12) Denklemleri inhibitör olmadan meydana gelen yumuşak çeliğin (veya bakırın) çözünmesini ifade eder. (4.13) ve (4.14) Denklemleri elektrostatik etkileşimler nedeniyle inhibitör moleküllerinin varlığını belirtir.

İnhibitör molekülü pozitif yüklü moleküler ve negatif yüklü metal yüzey arasında adsorbe olur. Bu adsorbe olmuş moleküller, $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n 2\text{Cl}^-][\text{2 - EtilPDCA}]^+$ monomoleküler bir tabaka oluşturur. Bu fiziksel adsorpsiyon sürecidir. Daha sonra yüzeydeki adsorpsiyonları nedeniyle anodik çözünmenin yavaşlamasına yol açar (Verma vd., 2018). 2-Etil-PDCA molekülünün yokluğunda birincil katodik

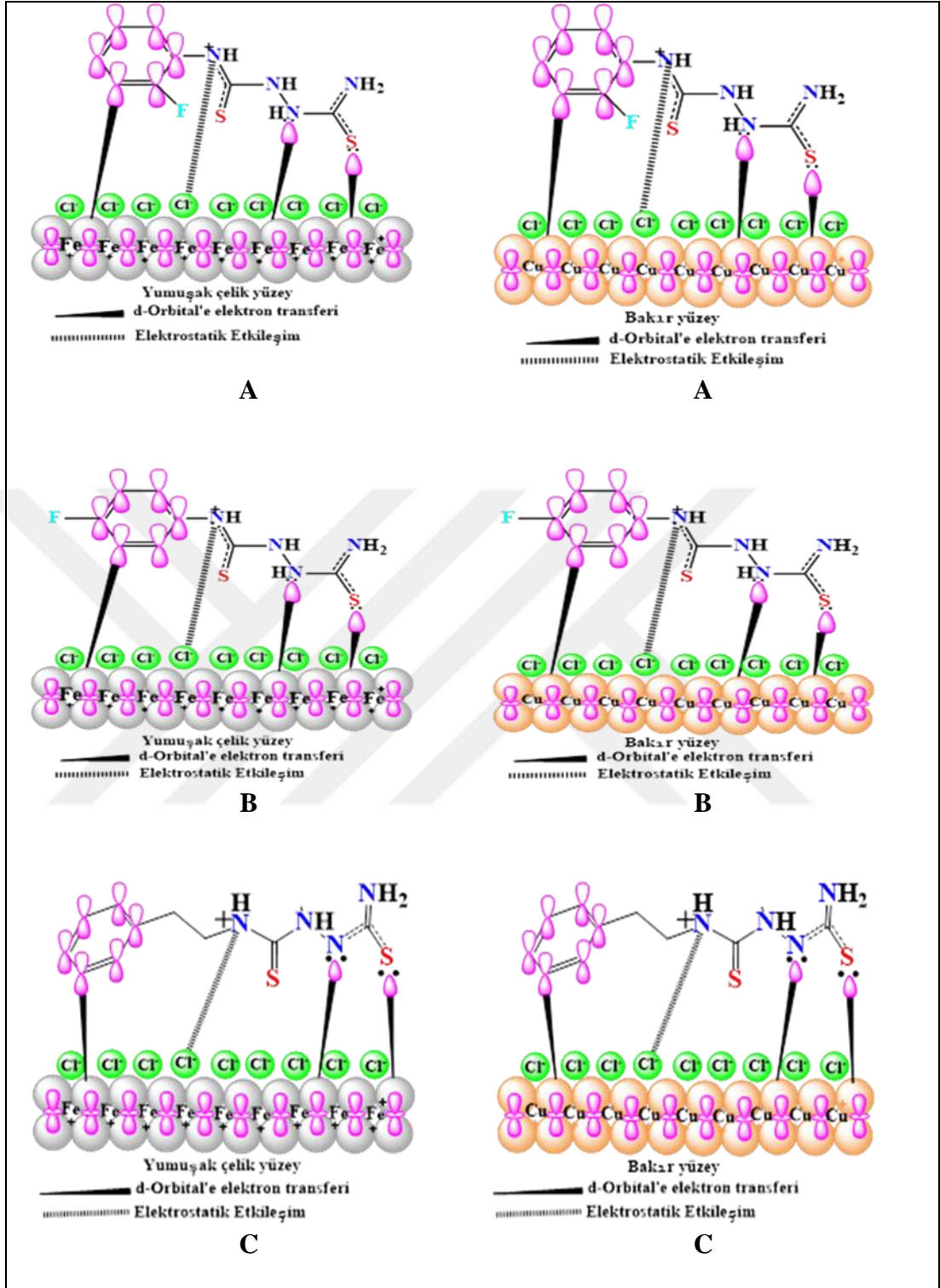
reaksiyonlar, M HCl'de MS durumunda hidrojen çıkışı veya (%3,5 NaCl çözeltisinde bakır durumunda oksijen indirgemesi (Eşitlikler 4.5 ve 6) olmaktadır.

Yukarıda gösterildiği gibi, 2-Etil-PDCA molekülünün yokluğunda hidrojen çıkışı ana katodik reaksiyonda olmaktadır (4.15 ve 4.16 Denklemi). Bununla birlikte, çalışılan bileşiklerin pozitif yüklü $[2 - \text{Etil} - \text{PDCA}]^+$ kısmının varlığının, MS'nin katodik pozisyonları üzerinde adsorbe edilmesi, $\uparrow H_2$ açığa çıkma hızını geciktirir.

4.17- 4.18 numaralı denklemlere göre, pozitif yüklerin varlığı $[2\text{-Etil-PDCA}]^+$ MS'nin (veya Cu) katodik konumlarında adsorbe olan kimyasalın bir kısmı H_2 oluşumunun azalmasına veya oksijen azalmasına yol açar.

Hızlandırılmış yüzey demir oksidasyonu, agresif bir asit çözeltisi ve/veya bileşikler ile sonuçlanır. Negatif yüklü metalik yüzey, elektrostatik çekim kuvvetiyle pozitif katyon olan $[2\text{-Etil-PDCA}]$ molekülleri ile etkileşerek fiziksel absorpsiyon olmasına neden olur. Bununla birlikte $[2\text{-Etil-PDCA}]$ inhibitör molekülü adsorblanabilir (AlFalah vd., 2022b; Likhanova vd., 2010).

Boş anti-bağ orbitallerinden gelen elektronlar, adsorbe edici inhibitör partikülleri metal substratlara bağlandığında Fe (veya bakır) orbitallerine taşınır ve metal substrat ile etkileşimler kuvvetlenir (Şekil 4.36 (A-C) Sol ve Sağ).



Şekil 4.36 1 M HCl ortamında MS (sol) ve %3,5 NaCl ortamında Cu (sağ) için, 2-Floro-PDCA (A), 4-Floro-PDCA (B) ve 2-Etil-PDCA'da (C) MS üzerinde inhibitörlerin varlığı durumunda korozyon inhibitörünün şematik mekanizması

Tablo 4.9 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA, ve 2-Etil-PDCA ‘nin inhibisyon etkinliğinin Yumuşak çelik /1 M HCl solüsyonunda incelenen diğer bazı organik inhibitörlerle karşılaştırılması

<i>Inhibitor</i>	<i>Metal</i>	<i>Elect.</i>	<i>IE%</i>	<i>Kaynak</i>
Methionine	Bakır	NaOH	90,8	(Wu vd., 2015)
4-(4-aminostiril)-N,N-dimetilanilin	Bakır	NaCl	84,7	(Zhou vd., 2015)
2-((4-(4-(dimetilamino)stiril)fenilimino)metil)	Bakır	NaCl	94,5	(Zhou vd., 2015)
4-Naphthyl-3-Thiosemicarbazide	Bakır	NaCl	90,3	(AlFalah, vd., 2020)
5-chloromethyl-8-hydroxyquinoline hydrochloride	Yumuşak Çelik	HCl	78,1	(Rbaa., 2020)
L-Phenyl Alanine methyl ester saccharinate	Yumuşak Çelik	HCl	79,5	(Aslam vd., 2020)
1,5-dimethyl-1H-pyrazole-3-carbohidrazide	Yumuşak Çelik	HCl	93,5	(Cherrak vd., 2020)
N-phenylhydrazine-1,2-dithiocarboamide	Yumuşak Çelik	HCl	91,0	(Shukla vd., 2011)
1,5-dimethyl-1H-pyrazole-3-carbohidrazide	Yumuşak Çelik	HCl	93,5	(Cherrak vd., 2020)
5-chloromethyl-8-hydroxyquinoline hydrochloride	Yumuşak Çelik	HCl	78,1	(Rbaa, vd., 2020)
(E)-5-amino-N'-(4-chlorobenzylidene)-3-(4-chlorophenyl)-1Hpyrazole-4-carbohidrazide	Yumuşak Çelik	HCl	96,2	(Paul, 2020)
2-(2-(4-chlorophenyl)-1H-benzo[d]imidazol-1-yl)-N-(3,5-dimethylphenyl) acetamide	Carbon Çelik	HCl	95	(Rouifi vd., 2020)
5,6-anhydro-3-O-dodecyl-1,2-O-isopropylidene- α -D- glucofuranose	Carbon Çelik	HCl	94,4	(Rbaa, vd., 2020)
4,4'-Oxybis{N-[(E)-quinol'eine-2-ylmethylidene]aniline}	Yumuşak Çelik	HCl	93,8	(Hamani, 2022)
ethyl 2-(3-methyl-2-oxo-1,2-dihydroquinixalin-1-yl)acetate	Yumuşak Çelik	HCl	90,9	(Missioui vd., 2022)
2-amino-9-(1H-indol-3-yl)-4-(4-methoxyphenyl)-7-oxo-1,7-dihidropyr ido[1,2-b][1,2,4]triazepine-3,8,10-tricarbonitrile	Yumuşak Çelik	HCl	97,7	(Paul vd., 2022)
2-Floro-PDCA	Yumuşak Çelik	HCl	93,7	Bu çalışıyor
2-Floro-PDCA	Bakır	NaCl	99,2	Bu çalışıyor
4-Floro-PDCA	Yumuşak Çelik	HCl	95,4	Bu çalışıyor
4-Floro-PDCA	Bakır	NaCl	99,3	Bu çalışıyor
2-Etil-PDCA	Bakır	NaCl	98,7	Bu çalışıyor
2-Etil-PDCA	Yumuşak Çelik	HCl	97,6	Bu çalışıyor

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, yeni bir bileşik olan 2-etil 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA molekülleri sentezlendi ve moleküler yapıları, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), ^1H ve ^{13}C nükleer manyetik rezonans (NMR) ile tanımlanmıştır. Yumuşak çeliğin 1 M HCl çözeltisinde korozyona karşı inhibisyon etkinliği ve %3,5 NaCl çözeltisinde bakırın korozyona karşı inhibisyon etkinliği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar kuantum kimyasal ölçümlerle karşılaştırılmıştır. Toplanan verilere göre aşağıdaki sonuçlar yazılabilir:

- Her iki sistemde de 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA ve 2-Etil-PDCA inhibitörlerinin mükemmel bir korozyon önleyici olduğu görülmüştür. Bununla birlikte 2-Etil-PDCA varlığında 1 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin 5 saatlik daldırma süresi sonunda maksimum inhibitör etkinliği (%97,6), 2-Floro-PDCA, 4-Floro-PDCA inhibitörleri varlığında elde edilen inhibitör etkinliğinden (sırasıyla %93,7 ve %95,4) daha fazla bulunmuştur. Oysa 4-Floro-PDCA varlığında %3,5 NaCl çözeltisinde bakırın 5 saatlik daldırma süresi sonunda maksimum inhibitör etkinliği (%99,3), 2-Floro-PDCA, 2-Etil-PDCA inhibitörleri varlığında elde edilen inhibitör etkinliğinden (sırasıyla %99,2 ve %98,7) daha fazla bulunmuştur.
- En yüksek inhibitör etkinliği yumuşak çelik sisteminde 2-Etil-PDCA > 4-Floro-PDCA > 2-Floro-PDCA, bakır sistemde ise 4-Floro-PDCA > 2-Floro-PDCA > 2-Etil-PDCA şeklindedir.
- Langmuir adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon yüzey kaplama verileri kullanılarak fit edilmiştir ve her iki sistemde de çalışılan inhibitörler için karma adsorpsiyon tipi (fizisorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon) gözlenmiştir.
- Yüzey pürüzlülüğü azalmış yumuşak çelik ve bakırın yüzeyinde inhibitör moleküllerin varlığı, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) sonuçlarıyla doğrulanmıştır.

- PDP eğrileri, yumuşak çelik için analiz edilen inhibitör işleminin katodik eğriler üzerinde daha büyük bir etkiye sahip olduğunu, bakır için çalışılan inhibitör işleminin anodik eğriler üzerinde daha büyük bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. İnhibitörler her iki sistemde de karma tipte etki gösterir.
- Elektrokimyasal empedans spektroskopisi incelemelerine göre 1 M HCl ve %3,5 NaCl'de inhibitörlerin adsorbe molekülleri MS ve Cu yüzeylerinde yalancı kapasitif bir tabaka oluşturmuştur.
- Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) hesaplamalarına göre, inhibitörlerin metal yüzeyine N ve S atomlarından bağlanmıştır ve ayrıca inhibitör moleküllerin Fe (110) ve Cu (111) yüzeylerine adsorpsiyonu, her iki sistemde de Monte Carlo ve moleküler dinamik simülasyonları ile doğrulanmıştır.

KAYNAKLAR

- Aadad, H. El, Galai, M., Ouakki, M., Elgendy, A., Touhami, M. E., & Chahine, A. (2021). Improvement of the corrosion resistance of mild Çelik in sulfuric acid by new organic-inorganic hybrids of Benzimidazole-Pyrophosphate: Facile synthesis, characterization, experimental and theoretical calculations (DFT and MC). *Surfaces and Interfaces*, 24(November 2020), 101084. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101084>
- Abd El-Lateef, H. M., Mohamed, I. M. A., Zhu, J.-H., & Khalaf, M. M. (2020). An efficient synthesis of electrospun TiO₂-nanofibers/Schiff base phenylalanine composite and its inhibition behavior for C-Çelik corrosion in acidic chloride environments. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 112, 306–321. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.06.002>
- Abd El-Raouf, M., Khamis, E. A., Abou Kana, M. T. H., & Negm, N. A. (2018). Electrochemical and quantum chemical evaluation of new bis(coumarins) derivatives as corrosion inhibitors for carbon Çelik corrosion in 0.5 M H₂SO₄. *Journal of Molecular Liquids*, 255, 341–353. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.148>
- Ajayi, F. O. (2015). PhD Thesis, *Mitigating corrosion risks in oil and gas equipment by electrochemical protection: Top of the line corrosion*. University of Manchester.
- Al-Amiery, A., Kadhum, A., Mohamad, A., & Junaedi, S. (2013). A Novel Hydrazinecarbothioamide as a Potential Corrosion Inhibitor for Mild Çelik in HCl. *Materials*, 6(4), 1420–1431. <https://doi.org/10.3390/ma6041420>
- Al Hasan, N. H. J., Alaradi, H. J., Al Mansor, Z. A. K., & Al Shadood, A. H. J. (2019). The dual effect of stem extract of Brahmi(Bacopamonnieri) and Henna as a green corrosion inhibitor for low carbon Çelik in 0.5 M NaOH solution. *Case Studies in Construction Materials*, 11, e00300. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2019.e00300>
- Al Kharafi, F. M., Ghayad, I. M., & Abdallah, R. M. (2013). Corrosion Inhibition of Copper in Seawater by 4-Amino-4H-1,2,4-Triazole-3-Thiol. *CORROSION*, 69(1), 58–66. <https://doi.org/10.5006/0556>
- Alajaili, H. (2016). MSc Thesis, *Corrosion inhibitors for cooling/heating water-based systems*. McGill University Montreal.
- Alamiery, A. A. (2021). Anticorrosion effect of thiosemicarbazide derivative on mild Çelik in 1 M hydrochloric acid and 0.5 M sulfuric Acid: Gravimetical and theoretical studies. *Materials Science for Energy Technologies*, 4, 263–273. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2021.07.004>
- AlFalah, M. G. K., Abdulrazzaq, M., Saracoglu, M., & Kandemirli, F. (2020). 4-

Naphthyl-3-Thiosemicarbazide as Corrosion Inhibitor for Copper in Sea Water (3.5% Sodium Chloride). *Eurasian Journal of Science Engineering and Technology*, 1(1), 27–34.

AlFalah, M. G. K., Guo, L., Saracoglu, M., & Kandemirli, F. (2022a). Corrosion inhibition performance of 2-ethyl phenyl-2, 5-dithiohydrazodicarbonamide on Fe (110)/Cu (111) in acidic/alkaline solutions: Synthesis, experimental, theoretical, and molecular dynamic studies. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(9), 100656. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100656>

AlFalah, M. G. K., Guo, L., Saracoglu, M., & Kandemirli, F. (2022b). Corrosion inhibition performance of 2-ethyl phenyl-2, 5-dithiohydrazodicarbonamide on Fe (110)/Cu (111) in acidic/alkaline solutions: Synthesis, experimental, theoretical, and molecular dynamic studies. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(9), 100656. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100656>

AlFalah, M. G. K., Kamberli, E., Abbar, A. H., Kandemirli, F., & Saracoglu, M. (2020). Corrosion performance of electrospinning nanofiber ZnO-NiO-CuO/polycaprolactone coated on mild Çelik in acid solution. *Surfaces and Interfaces*, 21(December), 100760. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100760>

AlFalah, M. G. K., & Kandemirli, F. (2022). Corrosion Inhibition Potential of Dithiohydrazodicarbonamide Derivatives for Mild Çelik in Acid Media: Synthesis, Experimental, DFT, and Monte Carlo Studies. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 47(5), 6395–6424. <https://doi.org/10.1007/s13369-021-06368-y>

Ali, M. (2013). MSc Thesis, *Studies of the Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Characterize and Assess the Performance of Lacquers Used to Protect Aluminum Sheet and Can Ends*. Carleton University.

Amin, M. A., Abd El-Rehim, S. S., El-Sherbini, E. E. F., & Bayoumi, R. S. (2007). The inhibition of low carbon Çelik corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid. *Electrochimica Acta*, 52(11), 3588–3600. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.10.019>

Amin, M. A., & Khaled, K. F. (2010). Copper corrosion inhibition in O₂-saturated H₂SO₄ solutions. *Corrosion Science*, 52(4), 1194–1204. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.12.035>

Ansari, K. R., Quraishi, M. A., & Singh, A. (2015). Pyridine derivatives as corrosion inhibitors for N80 Çelik in 15% HCl: Electrochemical, surface and quantum chemical studies. *Measurement*, 76, 136–147. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2015.08.028>

Arab, S. T., & Emran, K. M. (2008). Structure effect of some thiosemicarbazone derivatives on the corrosion inhibition of Fe₇₈B₁₃Si₉ glassy alloy in Na₂SO₄ solution. *Materials Letters*, 62(6–7), 1022–1032. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.05.088>

- Arrabal, R., Mota, J. M., Criado, A., Pardo, A., Mohedano, M., & Matykina, E. (2012). Assessment of duplex coating combining plasma electrolytic oxidation and polymer layer on AZ31 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 206(22), 4692–4703. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.091>
- Arslan, T., Kandemirli, F., Ebenso, E. E., Love, I., & Alemu, H. (2009). Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild Çelik in acidic medium. *Corrosion Science*, 51(1), 35–47. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.016>
- Aslam, R., Mobin, M., Huda, Obot, I. B., & Alamri, A. H. (2020). Ionic liquids derived from α -amino acid ester salts as potent green corrosion inhibitors for mild Çelik in 1M HCl. *Journal of Molecular Liquids*, 318, 113982. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113982>
- Attou, A., Tourabi, M., Benikdes, A., Benali, O., Ouici, H. B., Benhiba, F., ... Bentiss, F. (2020). Experimental studies and computational exploration on the 2-amino-5-(2-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole as novel corrosion inhibitor for mild Çelik in acidic environment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 604(July), 125320. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125320>
- Ayers, P. W., Anderson, J. S. M., & Bartolotti, L. J. (2005). Perturbative perspectives on the chemical reaction prediction problem. *International Journal of Quantum Chemistry*, 101(5), 520–534. <https://doi.org/10.1002/qua.20307>
- Badr, G. E. (2009). The role of some thiosemicarbazide derivatives as corrosion inhibitors for C-Çelik in acidic media. *Corrosion Science*, 51(11), 2529–2536. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.017>
- Bashir, S., Thakur, A., Lgaz, H., Chung, I.-M., & Kumar, A. (2020). Corrosion inhibition efficiency of bronopol on aluminium in 0.5 M HCl solution: Insights from experimental and quantum chemical studies. *Surfaces and Interfaces*, 20(April), 100542. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100542>
- Belghiti, M. E., Karzazi, Y., Tighadouini, S., Dafali, A., Jama, C., Warad, I., ... Radi, S. (2016). New hydrazine derivatives as corrosion for mild Çelik in phosphoric acid medium. Part B: Theoretical investigation. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7(3), 956–967.
- Benabdellah, M., Tounsi, A., Khaled, K. F., & Hammouti, B. (2011). Thermodynamic, chemical and electrochemical investigations of 2-mercapto benzimidazole as corrosion inhibitor for mild Çelik in hydrochloric acid solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(1), 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.06.010>
- Berdimurodov, E., Kholikov, A., Akbarov, K., Guo, L., Kaya, S., Verma, D. K., ... Dagdag, O. (2022). Novel glycoluril pharmaceutically active compound as a green corrosion inhibitor for the oil and gas industry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 907(October 2021), 116055. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116055>

- Bhardwaj, N., Sharma, P., Berisha, A., Mehmeti, V., Dagdag, O., & Kumar, V. (2022). Monte Carlo simulation, molecular dynamic simulation, quantum chemical calculation and anti-corrosive behaviour of Citrus limetta pulp waste extract for stainless Çelik (SS-410) in acidic medium. *Materials Chemistry and Physics*, 284(March), 126052. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126052>
- Bimoussa, A., Koumya, Y., Oubella, A., Kaddouri, Y., Fawzi, M., Laamari, Y., ... Auhmani, A. (2022). Synthesis, experimental and theoretical studies of sesquiterpenic thiosemicarbazone and semicarbazone as organic corrosion inhibitors for stainless Çelik 321 in H₂SO₄ 1M. *Journal of Molecular Structure*, 1253, 132276. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132276>
- Bouayed, M., Rabaa, H., Srhiri, A., Saillard, J.-Y., Bachir, A. B., & Beuze, A. L. (1998). Experimental and theoretical study of organic corrosion inhibitors on iron in acidic medium. *Corrosion Science*, 41(3), 501–517. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00133-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00133-4)
- Boudjellal, F., Ouici, H. B., Guendouzi, A., Benali, O., & Sehmi, A. (2020). Experimental and theoretical approach to the corrosion inhibition of mild Çelik in acid medium by a newly synthesized pyrazole carbothioamide heterocycle. *Journal of Molecular Structure*, 1199, 127051. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127051>
- Britton, J., & Young, S. (2013). Corrosion at pipe supports causes & solutions. Retrieved from AIChE Ethylene Producers Conference Proceedings website: <https://stoprust.com/media/3722/2002-corrosion-at-pipe-supports-causes-and-solutions-j-britton.pdf>
- Celante, V. G., & Freitas, M. B. J. G. (2010). Electrodeposition of copper from spent Li-ion batteries by electrochemical quartz crystal microbalance and impedance spectroscopy techniques. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(2), 233–239. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-9996-x>
- Chafiq, M., Chaouiki, A., Albayati, M. R., Lgaz, H., Salghi, R., AbdelRaheem, S. K., ... Chung, I.-M. (2020). Unveiled understanding on corrosion inhibition mechanisms of hydrazone derivatives based on naproxen for mild Çelik in HCl: A joint experimental/theoretical study. *Journal of Molecular Liquids*, 320, 114442. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114442>
- Chaouiki, A., Chafiq, M., Lgaz, H., Al-Hadeethi, M. R., Ali, I. H., Masroor, S., & Chung, I.-M. (2020). Green Corrosion Inhibition of Mild Çelik by Hydrazone Derivatives in 1.0 M HCl. *Coatings*, 10(7), 640. <https://doi.org/10.3390/coatings10070640>
- Chen, J. (2018). The Development and Comparison of Molecular Dynamics Simulation and Monte Carlo Simulation. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 128(1), 012110. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/128/1/012110>
- Chen, X., & Häkkinen, H. (2012). Divide and Protect: Passivating Cu(111) by Cu-

(benzotriazole) 2. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(42), 22346–22349. <https://doi.org/10.1021/jp3055894>

Cherrak, K., Belghiti, M. E., Berrissoul, A., El Massaoudi, M., El Faydy, M., Taleb, M., ... Dafali, A. (2020). Pyrazole carbohydrazide as corrosion inhibitor for mild Çelik in HCl medium: Experimental and theoretical investigations. *Surfaces and Interfaces*, 20, 100578. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100578>

Cherrak, K., Khamaysa, O. M. A., Bidi, H., Massaoudi, M. El, Ali, I. A., Radi, S., ... Dafali, A. (2022). Performance evaluation of newly synthesized bi-pyrazole derivatives as corrosion inhibitors for mild Çelik in acid environment. *Journal of Molecular Structure*, 1261, 132925. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132925>

Dagdag, O., Safi, Z., Erramli, H., Cherkaoui, O., Wazzan, N., Guo, L., ... El Harfi, A. (2019). Adsorption and anticorrosive behavior of aromatic epoxy monomers on carbon Çelik corrosion in acidic solution: computational studies and sustained experimental studies. *RSC Advances*, 9(26), 14782–14796. <https://doi.org/10.1039/C9RA01672D>

Daoud, D., Douadi, T., Hamani, H., Chafaa, S., & Al-Noaimi, M. (2015). Corrosion inhibition of mild Çelik by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: Experimental and computational study. *Corrosion Science*, 94, 21–37. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.025>

Díaz-Cardenas, M. Y., Valladares-Cisneros, M. G., Menchaca-Campos, C., Lagunas-Rivera, S., Gonzalez-Rodríguez, J. G., & Uruchurtu-Chavarín, J. (2019). Electrochemical and chemical quantum studies of a natural alkaloid compound: Boldine, as green corrosion behaviour on carbon Çelik and Copper in sulfuric acid. *J. Mater. Environ. Sci*, 10(10), 1011–1024.

Douche, D., Elmsellem, H., Anouar, E. H., Guo, L., Hafez, B., Tüzün, B., ... Himmi, B. (2020). Anti-corrosion performance of 8-hydroxyquinoline derivatives for mild Çelik in acidic medium: Gravimetric, electrochemical, DFT and molecular dynamics simulation investigations. *Journal of Molecular Liquids*, 308, 113042. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113042>

Dr . Laurie S . Starkey. (2020). NMR Chemical Shifts Protons on Carbon Protons on Oxygen / Nitrogen *. <https://www.studocu.com/en-us/document/university-of-nevada-las-vegas/organic-chemistry-ii/nmr-shifts-1h-reference-sheet/6947133>, Erişim Tarihi; 10/05/2022

Ebenso, E. E., Alemu, H., Umoren, S. A., & Obot, I. B. (2008). Inhibition of mild Çelik corrosion in sulphuric acid using alizarin yellow GG dye and synergistic iodide additive. *International Journal of Electrochemical Science*, 3(12), 1325–1339.

Ebenso, Eno E., Arslan, T., Kandemirli, F., Love, I., Öğretir, C., Saracoğlu, M., & Umoren, S. A. (2010). Theoretical studies of some sulphonamides as corrosion inhibitors for mild Çelik in acidic medium. *International Journal of Quantum*

Chemistry, 110(14), 2614–2636. <https://doi.org/10.1002/qua.22430>

- EL Ibrahim, B., Bazzi, L., & EL Issami, S. (2020). The role of pH in corrosion inhibition of tin using the proline amino acid: theoretical and experimental investigations. *RSC Advances*, 10(50), 29696–29704. <https://doi.org/10.1039/D0RA04333H>
- Faydy, M. El, Rbaa, M., Lakhrissi, L., Lakhrissi, B., Warad, I., Zarrouk, A., & Obot, I. B. (2019). Corrosion protection of carbon Çelik by two newly synthesized benzimidazol-2-ones substituted 8-hydroxyquinoline derivatives in 1 M HCl: Experimental and theoretical study. *Surfaces and Interfaces*, 14(December 2018), 222–237. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.01.005>
- Fekri, M. H., Omidali, F., Alemnezhad, M. M., & Ghaffarinejad, A. (2022). Turnip peel extract as green corrosion bio-inhibitor for copper in 3.5% NaCl solution. *Materials Chemistry and Physics*, 286(February), 126150. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126150>
- Ferkous, H., Djellali, S., Sahraoui, R., Benguerba, Y., Behloul, H., & Çukurovali, A. (2020). Corrosion inhibition of mild Çelik by 2-(2-methoxybenzylidene) hydrazine-1-carbothioamide in hydrochloric acid solution: Experimental measurements and quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Liquids*, 307, 112957. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112957>
- Flores, E. A., Olivares, O., Likhanova, N. V., Domínguez-Aguilar, M. A., Nava, N., Guzman-Lucero, D., & Corrales, M. (2011). Sodium phthalamates as corrosion inhibitors for carbon Çelik in aqueous hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 53(12), 3899–3913. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.07.023>
- Fontana, M. G. (1986). *Corrosion Engineering* (Third edit).
- Galai, M., Rbaa, M., Ouakki, M., Abousalem, A. S., Ech-chihbi, E., Dahmani, K., ... EbnTouhami, M. (2020). Chemically functionalized of 8-hydroxyquinoline derivatives as efficient corrosion inhibition for Çelik in 1.0 M HCl solution: Experimental and theoretical studies. *Surfaces and Interfaces*, 21(July), 100695. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100695>
- Gece, G. (2008). The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion Science*, 50(11), 2981–2992. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.043>
- Gerengi, H., Cakmak, R., Dag, B., Solomon, M. M., Tuysuz, H. A. A., & Kaya, E. (2020). Synthesis and anticorrosion studies of 4-[(2-nitroacetophenonylidene)-amino]-antipyrine on SAE 1012 carbon Çelik in 15 wt.% HCl solution. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 34(22), 2448–2466. <https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1766400>
- Ghazoui, A., Benchat, N., El-Hajjaji, F., Taleb, M., Rais, Z., Saddik, R., ... Hammouti, B. (2017). The study of the effect of ethyl (6-methyl-3-oxopyridazin-2-yl) acetate on mild Çelik corrosion in 1M HCl. *Journal of Alloys and Compounds*, 693, 510–517. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.191>

- Gil, P. M. (2013). *Exploring Corrosion Inhibition In Acidic And Oilfield Environments* A thesis submitted to The University of Manchester for the degree of Doctor of Corrosion and Protection Centre.
- Gonzalez, Y., Lafont, M. C., Pebere, N., Chatainier, G., Roy, J., & Bouissou, T. (1995). A corrosion inhibition study of a carbon Çelik in neutral chloride solutions by zinc salt/phosphonic acid association. *Corrosion Science*, 37(11), 1823–1837. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(95\)00085-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(95)00085-X)
- Gottlieb, H. E., Kotlyar, V., & Nudelman, A. (1997). NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *The Journal of Organic Chemistry*, 62(21), 7512–7515. <https://doi.org/10.1021/jo971176v>
- Goulart, C. M., Esteves-Souza, A., Martinez-Huitle, C. A., Rodrigues, C. J. F., Maciel, M. A. M., & Echevarria, A. (2013). Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 67, 281–291. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.029>
- Guo, L., Tan, J., Kaya, S., Leng, S., Li, Q., & Zhang, F. (2020). Multidimensional insights into the corrosion inhibition of 3,3-dithiodipropionic acid on Q235 Çelik in H₂SO₄ medium: A combined experimental and in silico investigation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 570, 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.001>
- Gupta, A., & Singh, M. M. (1999). Inhibition of Mild Çelik Corrosion in Formic Acid Thiourea, 2-amino[4-p-choro phenyl] thiazole and Different Derivatives of their Condensation Products. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 17(1), 21–43. <https://doi.org/10.4152/pea.199901021>
- Hakiki, N. E. (2011). Comparative study of structural and semiconducting properties of passive films and thermally grown oxides on AISI 304 stainless Çelik. *Corrosion Science*, 53(9), 2688–2699. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.012>
- Hamani, H., Daoud, D., Benabid, S., & Douadi, T. (2022). Electrochemical, density functional theory (DFT) and molecular dynamic (MD) simulations studies of synthesized three news Schiff bases as corrosion inhibitors on mild Çelik in the acidic environment. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(7), 100492. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100492>
- Hosseini, M., Mertens, S. F. L., Ghorbani, M., & Arshadi, M. R. (2003). Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild Çelik corrosion in sulphuric acid media. *Materials Chemistry and Physics*, 78(3), 800–808. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00390-5](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00390-5)
- Ibrahim, M. M., Mersal, G. A. M., Fallatah, A. M., Saracoglu, M., Kandemirli, F., Alharthi, S., ... Amin, M. A. (2020). Electrochemical, theoretical and surface physicochemical studies of the alkaline copper corrosion inhibition by newly synthesized molecular complexes of benzenediamine and tetraamine with π acceptor. *Journal of Molecular Liquids*, 320, 114386. <https://doi.org/10.1016/>

- IR Spectrum Table & Chart. (2021). Retrieved 20 October 2022, from <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>
- Ismail, A. S., & Farag, A. A. (2020). Experimental, theoretical and simulation studies of extracted crab waste protein as a green polymer inhibitor for carbon Çelik corrosion in 2 M H₃PO₄. *Surfaces and Interfaces*, 19, 100483. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100483>
- Ita, B. ., & Offiong, O. . (2001). The study of the inhibitory properties of benzoin, benzil, benzoin-(4-phenylthiosemicarbazone) and benzil-(4-phenylthiosemicarbazone) on the corrosion of mild Çelik in hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 70(3), 330–335. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00476-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00476-4)
- Jeerage, K. M., Noble, R. D., & Koval, C. A. (2007). Investigation of an aqueous lithium iodide/triiodide electrolyte for dual-chamber electrochemical actuators. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 125(1), 180–188. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.02.003>
- Kalia, V., Kumar, P., Kumar, S., Pahuja, P., Jhaa, G., Lata, S., & Dahiya, H. (2020). Synthesized oxadiazole derivatives as benign agents for controlling mild Çelik dissolution: Experimental and theoretical approach. *Journal of Molecular Liquids*, 313, 113601. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113601>
- Kandemirli, F., & Sagdinc, S. (2007). Theoretical study of corrosion inhibition of amides and thiosemicarbazones. *Corrosion Science*, 49(5), 2118–2130. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.10.026>
- Karelson, M., Lobanov, V. S., & Katritzky, A. R. (1996). Quantum-Chemical Descriptors in QSAR/QSPR Studies. *Chemical Reviews*, 96(3), 1027–1044. <https://doi.org/10.1021/cr950202r>
- Keleş, H., Keleş, M., & Sayın, K. (2021). Experimental and theoretical investigation of inhibition behavior of 2-((4-(dimethylamino)benzylidene)amino) benzenethiol for carbon Çelik in HCl solution. *Corrosion Science*, 184(March), 109376. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109376>
- Khadraoui, A., Khelifa, A., Boutoumi, H., Karzazi, Y., Hammouti, B., & Al-Deyab, S. S. (2016). The Oil from Mentha rotundifolia as Green Inhibitor of Carbon Çelik Corrosion in Hydrochloric Acid. *Chemical Engineering Communications*, 203(2), 270–277. <https://doi.org/10.1080/00986445.2014.993469>
- Khaled, K. F., Hamed, M. N. H., Abdel-Azim, K. M., & Abdelshafi, N. S. (2011). Inhibition of copper corrosion in 3.5% NaCl solutions by a new pyrimidine derivative: electrochemical and computer simulation techniques. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15(4), 663–673. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1110-0>

- Khalifa, M. E., El Azab, I. H., Gobouri, A. A., Mersal, G. A. M., Alharthi, S., Saracoglu, M., ... Amin, M. A. (2020). Adsorption behavior and corrosion inhibitive characteristics of newly synthesized cyano-benzylidene xanthenes on copper/sodium hydroxide interface: Electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 580(July), 108–125. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.06.110>
- Khiati, Z., Othman, A. A., Sanchez-Moreno, M., Bernard, M.-C., Joiret, S., Sutter, E. M. M., & Vivier, V. (2011). Corrosion inhibition of copper in neutral chloride media by a novel derivative of 1,2,4-triazole. *Corrosion Science*, 53(10), 3092–3099. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.042>
- Kissi, M., Bouklah, M., Hammouti, B., & Benkaddour, M. (2006). Establishment of equivalent circuits from electrochemical impedance spectroscopy study of corrosion inhibition of Çelik by pyrazine in sulphuric acidic solution. *Applied Surface Science*, 252(12), 4190–4197. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.06.035>
- Kırcı, N., Tansuğ, G., Erbil, M., & Tüken, T. (2016). Investigation of ammonium (2,4-dimethylphenyl)-dithiocarbamate as a new, effective corrosion inhibitor for mild Çelik. *Corrosion Science*, 105, 88–99. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.01.006>
- Kolman, D. G., & Taylor, S. R. (1993). Sodium Molybdate as a Corrosion Inhibitor of Mild Çelik in Natural Waters Part 2: Molybdate Concentration Effects. *CORROSION*, 49(8), 635–643. <https://doi.org/10.5006/1.3316094>
- Kumar, S., Kalia, V., Goyal, M., Jhaa, G., Kumar, S., Vashisht, H., ... Verma, C. (2022). Newly synthesized oxadiazole derivatives as corrosion inhibitors for mild Çelik in acidic medium: Experimental and theoretical approaches. *Journal of Molecular Liquids*, 357, 119077. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119077>
- Ladha, D. G., Shah, N. K., Ghelichkhah, Z., Obot, I. B., Khorrami Dehkharghani, F., Yao, J.-Z., & Macdonald, D. D. (2018). Experimental and computational evaluation of illicium verum as a novel eco-friendly corrosion inhibitor for aluminium. *Materials and Corrosion*, 69(1), 125–139. <https://doi.org/10.1002/maco.201709581>
- Latha, G., & Rajeswari, S. (1996). Evaluation of non-ionic surfactants as corrosion inhibitors in seawater. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 43(5), 19–22. <https://doi.org/10.1108/eb007402>
- Lazrak, J., Ech-chihbi, E., El Ibrahim, B., El Hajjaji, F., Rais, Z., Tachihante, M., & Taleb, M. (2022). Detailed DFT/MD simulation, surface analysis and electrochemical computer explorations of aldehyde derivatives for mild Çelik in 1.0 M HCl. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 632(September 2021), 127822. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127822>
- Lewars, E. G. (2011). Some “Special” Topics: Solvation, Singlet Diradicals, A Note

- on Heavy Atoms and Transition Metals. In *Computational Chemistry* (pp. 521–560). https://doi.org/10.1007/978-90-481-3862-3_8
- Lewis, D. F. V., Ioannides, C., & Parke, D. V. (1994). Interaction of a series of nitriles with the alcohol-inducible isoform of P450: Computer analysis of structure—activity relationships. *Xenobiotica*, *24*(5), 401–408. <https://doi.org/10.3109/00498259409043243>
- Li, S., Chen, F., Chen, W., Ying, Y., & Yang, H. (2022). Sulphonamide derivatives as the inhibitors for mild Çelik: The correlation of molecular structure effect and the corrosion efficiency. *Journal of Molecular Liquids*, *357*, 118981. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118981>
- Li, W., He, Q., Zhang, S., Pei, C., & Hou, B. (2008). Some new triazole derivatives as inhibitors for mild Çelik corrosion in acidic medium. *Journal of Applied Electrochemistry*, *38*(3), 289–295. <https://doi.org/10.1007/s10800-007-9437-7>
- Li, X.-L., Xie, B., Lai, C., Feng, J.-S., Liu, X.-Q., Chen, L., ... Liu, M.-N. (2022). Adsorption and corrosion inhibition performance of two planar rigid pyridinecarboxaldehyde-based double Schiff bases for mild Çelik in HCl solution: Experimental and computational investigations. *Journal of Molecular Liquids*, *355*, 118926. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118926>
- Likhanova, N. V., Domínguez-Aguilar, M. A., Olivares-Xometl, O., Nava-Entzana, N., Arce, E., & Dorantes, H. (2010). The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild Çelik in acidic environment. *Corrosion Science*, *52*(6), 2088–2097. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.030>
- Lindsay, R., & Lyon, S. B. (2010). Introduction to Control of Corrosion by Environmental Modification. In *Shreir's Corrosion* (Vol. 53, pp. 2891–2899). <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00159-1>
- Lorenz, W. J., & Mansfeld, F. (1981). Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods. *Corrosion Science*, *21*(9–10), 647–672. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(81\)90015-9](https://doi.org/10.1016/0010-938X(81)90015-9)
- Lukovits, I., Kálmán, E., & Zucchi, F. (2001). Corrosion Inhibitors—Correlation between Electronic Structure and Efficiency. *Corrosion*, *57*(1), 3–8. <https://doi.org/10.5006/1.3290328>
- Ma, Y., Han, F., Li, Z., & Xia, C. (2016). Acidic-Functionalized Ionic Liquid as Corrosion Inhibitor for 304 Stainless Çelik in Aqueous Sulfuric Acid. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *4*(9), 5046–5052. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01492>
- Machado Fernandes, C., Faro, L. V., Pina, V. G. S. S., de Souza, M. C. B. V., Boechat, F. C. S., de Souza, M. C., ... Ponzio, E. A. (2020). Study of three new halogenated oxoquinolinecarbohydrazide N-phosphonate derivatives as corrosion inhibitor for mild Çelik in acid environment. *Surfaces and Interfaces*, *21*, 100773. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100773>

- Mahdavian, M., & Ashhari, S. (2010). Corrosion inhibition performance of 2-mercaptobenzimidazole and 2-mercaptobenzoxazole compounds for protection of mild Çelik in hydrochloric acid solution. *Electrochimica Acta*, 55(5), 1720–1724. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.055>
- Martin Lowry, T. (1934). Physical methods in chemistry. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 53(37), 769–779. <https://doi.org/10.1002/jctb.5000533702>
- Melchers, R. E., & Chernov, B. B. (2010). Corrosion loss of mild Çelik in high temperature hard freshwater. *Corrosion Science*, 52(2), 449–454. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.002>
- Mendes, J. O., da Silva, E. C., & Rocha, A. B. (2012). On the nature of inhibition performance of imidazole on iron surface. *Corrosion Science*, 57, 254–259. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.011>
- Mernari, B., El Attari, H., Traisnel, M., Bentiss, F., & Lagrenee, M. (1998). Inhibiting effects of 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles on the corrosion for mild Çelik in 1 M HCl medium. *Corrosion Science*, 40(2–3), 391–399. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00142-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00142-X)
- Meunier, M., & Robertson, S. (2021). Materials Studio 20th anniversary. *Molecular Simulation*, 47(7), 537–539. <https://doi.org/10.1080/08927022.2021.1892093>
- Missioui, M., Bouziani Idrissi, M., Benhiba, F., Atioğlu, Z., Akkurt, M., Oudda, H., ... Ramli, Y. (2022). Synthesis, structural characterization, Hirshfeld surface analysis and anti-corrosion on mild Çelik in 1M HCl of ethyl 2-(3-methyl-2-oxo-1,2-dihydroquinoxaline-1-yl)acetate. *Journal of Molecular Structure*, 1251, 132047. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132047>
- Mohan, P., & Kalaignan, G. P. (2013). 1, 4-Bis (2-nitrobenzylidene) thiosemicarbazide as Effective Corrosion Inhibitor for Mild Çelik. *Journal of Materials Science & Technology*, 29(11), 1096–1100. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.07.006>
- Mohanapriya, N., Kumaravel, M., & Lalithamani, B. (2020). Theoretical and Experimental Studies on the Adsorption of N- [(E)-Pyridin-2-ylmethylidene] Aniline, a Schiff Base, on Mild Çelik Surface in Acid Media. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 11(2), 117–131. <https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00430>
- Muralisankar, M., Sreedharan, R., Sujith, S., Bhuvanesh, N. S. P., & Sreekanth, A. (2017). N(1)-pentyl isatin-N(4)-methyl-N(4)-phenyl thiosemicarbazone (PITSc) as a corrosion inhibitor on mild Çelik in HCl. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 171–182. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.173>
- Murmu, M., Saha, S. K., Bhaumick, P., Murmu, N. C., Hirani, H., & Banerjee, P. (2020). Corrosion inhibition property of azomethine functionalized triazole derivatives in 1 mol L⁻¹ HCl medium for mild Çelik: Experimental and theoretical exploration. *Journal of Molecular Liquids*, 313, 113508. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113508>

- Nayak, P., Kumari P, P., & Rao, S. A. (2022). Electrochemical approach to interfacial adsorption and inhibitory performance of (2E)-2- [(1H-Imidazole 2yl) methylidene] Hydrazine1-carbothioamide for corrosion mitigation. *Chemical Data Collections*, 38(September 2021), 100826. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2021.100826>
- Niamien, P. M., Essy, F. K., Trokourey, A., Yapi, A., Aka, H. K., & Diabate, D. (2012). Correlation between the molecular structure and the inhibiting effect of some benzimidazole derivatives. *Materials Chemistry and Physics*, 136(1), 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.025>
- Njoku, D. I., Okafor, P. C., Lgaz, H., Uwakwe, K. J., Oguzie, E. E., & Li, Y. (2021). Outstanding anticorrosion and adsorption properties of 2-amino-6-methoxybenzothiazole on Q235 and X70 carbon Çeliks: Effect of time, XPS, electrochemical and theoretical considerations. *Journal of Molecular Liquids*, 324, 114663. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114663>
- Ofoegbu, S. U., Galvão, T. L. P., Gomes, J. R. B., Tedim, J., Nogueira, H. I. S., Ferreira, M. G. S., & Zheludkevich, M. L. (2017). Corrosion inhibition of copper in aqueous chloride solution by 1H-1,2,3-triazole and 1,2,4-triazole and their combinations: electrochemical, Raman and theoretical studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(8), 6113–6129. <https://doi.org/10.1039/C7CP00241F>
- Oguzie, E. E., Li, Y., Wang, S. G., & Wang, F. (2011). Understanding corrosion inhibition mechanisms—experimental and theoretical approach. *RSC Advances*, 1(5), 866. <https://doi.org/10.1039/c1ra00148e>
- Olasunkanmi, L. O., & Ebenso, E. E. (2020). Experimental and computational studies on propanone derivatives of quinoxalin-6-yl-4,5-dihydropyrazole as inhibitors of mild Çelik corrosion in hydrochloric acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 561, 104–116. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.11.097>
- Olasunkanmi, L. O., Idris, A. O., Adewole, A. H., Wahab, O. O., & Ebenso, E. E. (2020). Adsorption and Corrosion Inhibition Potentials of Salicylaldehyde-based Schiff Bases of Semicarbazide and p-Toluidine on Mild Çelik in Acidic Medium: Experimental and Computational Studies. *Surfaces and Interfaces*, 21, 100782. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100782>
- Olasunkanmi, L. O., Kabanda, M. M., & Ebenso, E. E. (2016). Quinoxaline derivatives as corrosion inhibitors for mild Çelik in hydrochloric acid medium: Electrochemical and quantum chemical studies. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 76, 109–126. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2015.10.005>
- Otero, E., & Bastidas, J. M. (1996). Cleaning of two hundred year-old copper works of art using citric acid with and without benzotriazole and 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole. *Materials and Corrosion/Werkstoffe Und Korrosion*, 47(3), 133–138. <https://doi.org/10.1002/maco.19960470303>
- Parveen, M., Mobin, M., Zehra, S., & Aslam, R. (2018). L-proline mixed with sodium

benzoate as sustainable inhibitor for mild Çelik corrosion in 1M HCl: An experimental and theoretical approach. *Scientific Reports*, 8(1), 7489. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-24143-2>

- Paul, P. K., Mehta, R. K., Yadav, M., & Obot, I. B. (2022). Theoretical, electrochemical and computational inspection for anti-corrosion activity of triazepine derivatives on mild Çelik in HCl medium. *Journal of Molecular Liquids*, 348, 118075. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118075>
- Paul, P. K., Yadav, M., & Obot, I. B. (2020). Investigation on corrosion protection behavior and adsorption of carbonylhydrazide-pyrazole compounds on mild Çelik in 15% HCl solution: Electrochemical and computational approach. *Journal of Molecular Liquids*, 314, 113513. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113513>
- Philip A. Schweitzer, P. E. (2003). Metallic Materials Physics, Mechanical and Corrosion Properties. In *World Wide Web Internet And Web Information Systems*. Marcel Dekker, Inc.
- Prabhu, D., Prabhu, P. R., & Rao, P. (2021). Thermodynamics, adsorption, and response surface methodology investigation of the corrosion inhibition of aluminum by Terminalia chebula Ritz. extract in H₃PO₄. *Chemical Papers*, 75(2), 653–667. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01318-8>
- Prakashaiah, B. G., Vinaya Kumara, D., Anup Pandith, A., Nityananda Shetty, A., & Amitha Rani, B. E. (2018). Corrosion inhibition of 2024-T3 aluminum alloy in 3.5% NaCl by thiosemicarbazone derivatives. *Corrosion Science*, 136(March), 326–338. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.021>
- Prasad, S., Bhattacharya, A., Verma, V. K., Jayanti, S., & Rupainwar, D. C. (1992). Synthetic and Biocidal Studies on The Complexes of 1-Aryl-2,5-dithiohydrazodicarbonamide with Co(II), Cu(II), and Zn(II). *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 22(5), 489–507. <https://doi.org/10.1080/15533179208020225>
- Quraishi, M. ., & Sardar, R. (2003). Corrosion inhibition of mild Çelik in acid solutions by some aromatic oxadiazoles. *Materials Chemistry and Physics*, 78(2), 425–431. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00299-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00299-7)
- Rae, I. D., Weigold, J. A., de Kowalewski, D. G., Biekofsky, R. R., & Contreras, R. H. (1996). Relative Signs of Three-Bond Fluorine-Carbon and Four-Bond Fluorine-Hydrogen Couplings in 2-Substituted Florobenzenes. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 34(3), 181–184. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-458X\(199603\)34:3<181::AID-OMR853>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-458X(199603)34:3<181::AID-OMR853>3.0.CO;2-S)
- Rahmani, K., Jadidian, R., & Haghtalab, S. (2016). Evaluation of inhibitors and biocides on the corrosion, scaling and biofouling control of carbon Çelik and copper–nickel alloys in a power plant cooling water system. *Desalination*, 393, 174–185. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.07.026>
- Ramde, T., Rossi, S., & Zanella, C. (2014). Inhibition of the Cu65/Zn35 brass corrosion by natural extract of Camellia sinensis. *Applied Surface Science*, 307,

209–216. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.016>

RameshKumar, S., Danaee, I., RashvandAvei, M., & Vijayan, M. (2015). Quantum chemical and experimental investigations on equipotent effects of (+)R and (–)S enantiomers of racemic amisulpride as eco-friendly corrosion inhibitors for mild Çelik in acidic solution. *Journal of Molecular Liquids*, 212, 168–186. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.09.001>

Ramya, K., Mohan, R., Anupama, K. K., & Joseph, A. (2015). Electrochemical and theoretical studies on the synergistic interaction and corrosion inhibition of alkyl benzimidazoles and thiosemicarbazide pair on mild Çelik in hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 149–150, 632–647. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.020>

Rastogi, R.B, Yadav, M., & Bhattacharya, A. (2002). Application of molybdenum complexes of 1-aryl-2,5-dithiohydrazodicarbonamides as extreme pressure lubricant additives. *Wear*, 252(9–10), 686–692. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00878-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00878-X)

Rastogi, R B, Singh, M. M., Singh, K., & Yadav, M. (2005). Organotin Dithiohydrazodicarbonamides as Corrosion Inhibitors for Mild Çelik-Dimethyl Sulphoxide Containing HCl. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 23(2), 315–332. <https://doi.org/10.4152/pea.200502315>

Rastogi, Rashmi B., Singh, K., & Jaiswal, V. (2014). Synthesis of Triphenyltin (IV) and Dibutyltin (IV) Complexes of 1-Aryl-2,5-dithiohydrazodicarbonamides and Their Characterization. *Journal of Applied Chemistry*, 2014, 1–5. <https://doi.org/10.1155/2014/529764>

Rbaa, M., Abousalem, A. S., Rouifi, Z., Benkaddour, R., Dohare, P., Lakhrissi, M., ... Zarrouk, A. (2020). Synthesis, antibacterial study and corrosion inhibition potential of newly synthesis oxathiolan and triazole derivatives of 8-hydroxyquinoline: Experimental and theoretical approach. *Surfaces and Interfaces*, 19(January), 100468. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100468>

Rbaa, M., Dohare, P., Berisha, A., Dagdag, O., Lakhrissi, L., Galai, M., ... Zarrouk, A. (2020). New Epoxy sugar based glucose derivatives as eco friendly corrosion inhibitors for the carbon Çelik in 1.0 M HCl: Experimental and theoretical investigations. *Journal of Alloys and Compounds*, 833, 154949. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154949>

Rbaa, M., Fardioui, M., Verma, C., Abousalem, A. S., Galai, M., Ebenso, E. E., ... Zarrouk, A. (2020). 8-Hydroxyquinoline based chitosan derived carbohydrate polymer as biodegradable and sustainable acid corrosion inhibitor for mild Çelik: Experimental and computational analyses. *International Journal of Biological Macromolecules*, 155, 645–655. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.200>

Rbaa, M., Ouakki, M., Galai, M., Berisha, A., Lakhrissi, B., Jama, C., ... Zarrouk, A. (2020). Simple preparation and characterization of novel 8-Hydroxyquinoline

derivatives as effective acid corrosion inhibitor for mild Çelik: Experimental and theoretical studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 602(May), 125094. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125094>

Revie R W, N., & Uhlig H H, N. (2008). Corrosion And Corrosion Control. In *A John Wiley & Sons, Inc.* (Fourth edi). John Wiley & Sons, Inc.

Rouifi, Z., Rbaa, M., Abousalem, A. S., Benhiba, F., Laabaissi, T., Oudda, H., ... Zarrouk, A. (2020). Synthesis, characterization and corrosion inhibition potential of newly benzimidazole derivatives: Combining theoretical and experimental study. *Surfaces and Interfaces*, 18(January), 100442. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100442>

Sabet Bokati, K., Dehghanian, C., & Yari, S. (2017). Corrosion inhibition of copper, mild Çelik and galvanically coupled copper-mild Çelik in artificial sea water in presence of 1H-benzotriazole, sodium molybdate and sodium phosphate. *Corrosion Science*, 126(October 2016), 272–285. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.07.009>

Sarkar, T. K., Saraswat, V., Mitra, R. K., Obot, I. B., & Yadav, M. (2021). Mitigation of corrosion in petroleum oil well/tubing Çelik using pyrimidines as efficient corrosion inhibitor: Experimental and theoretical investigation. *Materials Today Communications*, 26, 101862. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101862>

Selatnia, I., Sid, A., Benahmed, M., Dammene debbih, O., Ozturk, T., & Gherraf, N. (2018). Synthesis and Characterization of a Bis-Pyrazoline Derivative as Corrosion Inhibitor for A283 Carbon Çelik in 1M HCl: Electrochemical, Surface, DFT and MD Simulation Studies. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 54(6), 1182–1193. <https://doi.org/10.1134/S2070205118060229>

Shinato, K. W., Zewde, A. A., & Jin, Y. (2020). Corrosion protection of copper and copper alloys in different corrosive medium using environmentally friendly corrosion inhibitors. *Corrosion Reviews*, 38(2), 101–109. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2019-0105>

Shukla, S. K., Ashish Kumar Singh, & Quraishi, M. A. (2011). Corrosion Inhibition and Adsorption Properties of N-Phenylhydrazine-1,2-Dicarbothioamide on Mild Çelik in Hydrochloric Acid. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 6, 5779–5791.

Sigma-Aldrich. (2020). FTIR Spectroscopy. Retrieved 20 October 2022, from [https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ftir-spectroscopy?msclkid=a287ce10da6d121e2596accdc7a4054c&utm_source=bing&utm_medium=cpc&utm_campaign=all_substances_dsa_bing_\(ebiz, Erişim Tarihi; 20/10/2022](https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ftir-spectroscopy?msclkid=a287ce10da6d121e2596accdc7a4054c&utm_source=bing&utm_medium=cpc&utm_campaign=all_substances_dsa_bing_(ebiz, Erişim Tarihi; 20/10/2022)

Singh, A. P., Singh, B., & Verma, V. K. (1988). Synthesis Of Some 6-Arylamino-3-Amino-1,2,4,5-Dithiadiazines. *Heterocycles*, 27(10).

- Singh, M. ., Rastogi, R. ., Upadhyay, B. ., & Yadav, M. (2003). Thiosemicarbazide, phenyl isothiocyanate and their condensation product as corrosion inhibitors of copper in aqueous chloride solutions. *Materials Chemistry and Physics*, 80(1), 283–293. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00513-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00513-8)
- Singh, M. M., Rastogi, R. B., & Upadhyay, B. N. (1994). Inhibition of Copper Corrosion in Aqueous Sodium Chloride Solution by Various Forms of the Piperidine Moiety. *CORROSION*, 50(8), 620–625. <https://doi.org/10.5006/1.3293535>
- Singh, M. M., Rastogi, R. B., Upadhyay, B. N., & Yadav, M. (2003). Effect of substituents on corrosion inhibition efficiency of arylisothiocyanates and their condensation products with thiosemicarbazide for corrosion of copper in aqueous chloride solution. *Indian Journal of Chemical Technology*, 10(4), 414–419.
- Sığırcık, G., Tüken, T., & Erbil, M. (2015). Inhibition efficiency of aminobenzonitrile compounds on Çelik surface. *Applied Surface Science*, 324, 232–239. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.206>
- Sun, H., Jin, Z., Yang, C., Akkermans, R. L. C., Robertson, S. H., Spenley, N. A., ... Todd, S. M. (2016). COMPASS II: extended coverage for polymer and drug-like molecule databases. *Journal of Molecular Modeling*, 22(2), 47. <https://doi.org/10.1007/s00894-016-2909-0>
- Şahin, E. A., Solmaz, R., Gecibesler, İ. H., & Kardaş, G. (2020). Adsorption ability, stability and corrosion inhibition mechanism of phoenix dactylifera extrat on mild Çelik. *Materials Research Express*, 7(1), 016585. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6ad3>
- Tabti, L., Khelladi, R. M., Chafai, N., Lecointre, A., Nonat, A. M., Charbonnière, L. J., & Bentouhami, E. (2020). Corrosion Protection of Mild Çelik by a New Phosphonated Pyridines Inhibitor System in HCl Solution. *Advanced Engineering Forum*, 36, 59–75. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AEF.36.59>
- Tan, B., Xiang, B., Zhang, S., Qiang, Y., Xu, L., Chen, S., & He, J. (2021). Papaya leaves extract as a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Cu in H₂SO₄ medium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 582, 918–931. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.093>
- Tan, J., Guo, L., Yang, H., Zhang, F., & El Bakri, Y. (2020). Synergistic effect of potassium iodide and sodium dodecyl sulfonate on the corrosion inhibition of carbon Çelik in HCl medium: a combined experimental and theoretical investigation. *RSC Advances*, 10(26), 15163–15170. <https://doi.org/10.1039/D0RA02011G>
- Tan, Y. S., Srinivasan, M. P., Pehkonen, S. O., & Chooi, S. Y. M. (2006). Effects of ring substituents on the protective properties of self-assembled benzenethiols on copper. *Corrosion Science*, 48(4), 840–862. <https://doi.org/10.1016/j.corsci>

2005.02.029

- Tasić, Ž. Z., Petrović Mihajlović, M. B., Radovanović, M. B., Simonović, A. T., & Antonijević, M. M. (2018). Cephadrine as corrosion inhibitor for copper in 0.9% NaCl solution. *Journal of Molecular Structure*, 1159, 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.01.031>
- Tiwari, N., Mitra, R. K., & Yadav, M. (2021). Corrosion protection of petroleum oil well/tubing Çelik using thiadiazolines as efficient corrosion inhibitor: Experimental and theoretical investigation. *Surfaces and Interfaces*, 22(September 2020), 100770. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100770>
- Touhami, F., Aouniti, A., Abed, Y., Hammouti, B., Kertit, S., Ramdani, A., & Elkacemi, K. (2000). Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives. *Corrosion Science*, 42(6), 929–940. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00123-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00123-7)
- Touhami, P., Hammout, B., Aouniti, A., & Kertit, S. (1999). A new bipyrazolic compound as corrosion inhibitor of armco iron in 1M HCl medium. *Annales de Chimie Science Des Matériaux*, 24(8), 581–586. [https://doi.org/10.1016/S0151-9107\(00\)86628-3](https://doi.org/10.1016/S0151-9107(00)86628-3)
- Tourabi, M., Nohair, K., Traisnel, M., Jama, C., & Bentiss, F. (2013). Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon Çelik in hydrochloric acid pickling solutions by 3,5-bis(2-thienylmethyl)-4-amino-1,2,4-triazole. *Corrosion Science*, 75, 123–133. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.05.023>
- Tuama, R. J., Al-Dokheily, M. E., & Khalaf, M. N. (2020). Recycling and evaluation of poly(ethylene terephthalate) waste as effective corrosion inhibitors for C-Çelik material in acidic media. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 9(2), 427–445. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-3>
- Udhayakala, P., Rajendiran, T. V., & Gunasekaran, S. (2012). Quantum chemical investigations on some quinoxaline derivatives as effective corrosion inhibitors for mild Çelik. *Der Pharmacia Lettre*, 4(4), 1285–1298.
- Verma, C., Obot, I. B., Bahadur, I., Sherif, E.-S. M., & Ebenso, E. E. (2018). Choline based ionic liquids as sustainable corrosion inhibitors on mild Çelik surface in acidic medium: Gravimetric, electrochemical, surface morphology, DFT and Monte Carlo simulation studies. *Applied Surface Science*, 457, 134–149. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.035>
- Vivier, V., & Orazem, M. E. (2022). Impedance Analysis of Electrochemical Systems. *Chemical Reviews*, 122(12), 11131–11168. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00876>
- Wang, D., Pan, C., Liu, Z., Chen, K., Chen, N., & Liu, S. (2021). Synergetic effect of two inhibitors for enhanced corrosion protection on the reinforcing Çelik in the chloride-contaminated carbonated solutions. *Construction and Building Materials*, 286, 122916. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122916>

- Wazzan, N. A. (2015). DFT calculations of thiosemicarbazide, arylisothiocyanates, and 1-aryl-2,5-dithiohydrazodicarbonamides as corrosion inhibitors of copper in an aqueous chloride solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 291–308. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.11.043>
- Wu, J., Zheng, X., Li, W., Yin, L., & Zhang, S. (2015). Copper corrosion inhibition by combined effect of inhibitor and passive film in alkaline solution. *Research on Chemical Intermediates*, 41(11), 8557–8570. <https://doi.org/10.1007/s11164-014-1910-4>
- Xu, B., Yang, W., Liu, Y., Yin, X., Gong, W., & Chen, Y. (2014). Experimental and theoretical evaluation of two pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone compounds as corrosion inhibitors for mild Çelik in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 78, 260–268. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.007>
- Xu, Y., Zhou, Q., Liu, L., Zhang, Q., Song, S., & Huang, Y. (2020). Exploring the corrosion performances of carbon Çelik in flowing natural sea water and synthetic sea waters. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 55(7), 579–588. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2020.1765476>
- Yadav, M. (2019). Retracted: Inhibition Effect of Substituted Thiadiazoles on Corrosion Activity of N80 Çelik in HCl Solution. *Journal of Metallurgy*, 2019, 1–1. <https://doi.org/10.1155/2019/1678431>
- Yang, J., Lu, Y., Guo, Z., Gu, J., & Gu, C. (2018). Corrosion behaviour of a quenched and partitioned medium carbon Çelik in 3.5 wt.% NaCl solution. *Corrosion Science*, 130(October 2017), 64–75. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.10.027>
- Yaro, A. S., Khadom, A. A., & Idan, M. A. (2014). Galvanic corrosion inhibition behavior of coupled copper—Çelik alloys in cooling water system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(4), 2120–2128. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.09.009>
- Ye, Y., Yang, D., Chen, H., Guo, S., Yang, Q., Chen, L., ... Wang, L. (2020). A high-efficiency corrosion inhibitor of N-doped citric acid-based carbon dots for mild Çelik in hydrochloric acid environment. *Journal of Hazardous Materials*, 381(March 2019), 121019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121019>
- Zafari, S., Sarabi, A. A., & Movassagh, B. (2020). A novel green corrosion inhibitor based on task-specific benzimidazolium ionic liquid for carbon Çelik in HCl. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 55(7), 589–601. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2020.1766863>
- Zhang, C., Zahedi Asl, V., Lu, Y., & Zhao, J. (2020). Investigation of the corrosion inhibition performances of various inhibitors for carbon Çelik in CO₂ and CO₂/H₂S environments. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 55(7), 531–538. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2020.1753929>
- Zhang, D., An, Z., Pan, Q., Gao, L., & Zhou, G. (2006). Comparative study of bis-piperidiniummethyl-urea and mono-piperidiniummethyl-urea as volatile

corrosion inhibitors for mild Çelik. *Corrosion Science*, 48(6), 1437–1448. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.06.007>

Zhang, M., Guo, L., Zhu, M., Wang, K., Zhang, R., He, Z., ... Zheng, X. (2021). Akebia trifoliata koiaz peels extract as environmentally benign corrosion inhibitor for mild Çelik in HCl solutions: Integrated experimental and theoretical investigations. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 101, 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.06.009>

Zhou, X., Yang, H., & Wang, F. (2011). [BMIM]BF₄ ionic liquids as effective inhibitor for carbon Çelik in alkaline chloride solution. *Electrochimica Acta*, 56(11), 4268–4275. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.081>

Zhou, Y., Xu, S., Guo, L., Zhang, S., Lu, H., Gong, Y., & Gao, F. (2015). Evaluating two new Schiff bases synthesized on the inhibition of corrosion of copper in NaCl solutions. *RSC Advances*, 5(19), 14804–14813. <https://doi.org/10.1039/C4RA14449J>

Zhou, Z., & Parr, R. G. (1990). Activation hardness: new index for describing the orientation of electrophilic aromatic substitution. *Journal of the American Chemical Society*, 112(15), 5720–5724. <https://doi.org/10.1021/ja00171a007>

Zhu, H., Chen, X., Li, X., Wang, J., Hu, Z., & Ma, X. (2020). 2-aminobenzimidazole derivative with surface activity as corrosion inhibitor of carbon Çelik in HCl: Experimental and theoretical study. *Journal of Molecular Liquids*, 297(xxxx), 111720. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111720>

Zor, S., Saracoglu, M., Kandemirli, F., & Arslan, T. (2011). Inhibition Effects of Amides on the Corrosion of Copper in 1.0 M HCl: Theoretical and Experimental Studies. *CORROSION*, 67(12), 125003-1-125003–125011. <https://doi.org/10.5006/1.3665357>