T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYOSEMİKARBAZİD VE TETRAZOL TÜREVLERİNİN KLORÜRLÜ ORTAMDAKİ BAKIRIN KOROZYONUNA İNHİBİTÖR ETKİSİ

Abdulkhalik K. E. YOUNIS

Danışman	**Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ**
II. Danışman	**Doç. Dr. Emel BAYOL**
Jüri Üyesi	**Prof. Dr. Sibel SARAÇOĞLU**
Jüri Üyesi	**Prof. Dr. Murat SARAÇOĞLU**
Jüri Üyesi	**Doç. Dr. M. Serdar ÇAVUŞ**
Jüri Üyesi	**Dr. Öğr. Üyesi Temel Kan BAKIR**

DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

KASTAMONU – 2019

TEZ ONAYI

Abdulkhalik K. E. YOUNIS tarafından hazırlanan "**Tiyosemikarbazid ve Tetrazol Türevlerinin Klorürlü Ortamdaki Bakırın Korozyonuna İnhibitör Etkisi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde savunulmuş ve **oy birliği** ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Sibel SARAÇOĞLU Erciyes Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Prof. Dr. Murat SARAÇOĞLU Erciyes Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Doç. Dr. M. Serdar ÇAVUŞ Kastamonu Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Temel Kan BAKIR Kastamonu Üniversitesi	.....

18/11/2019

Enstitü Müdürü Doç. Dr. Nur BELKAYALI .....

TAAHHÜTNAME

Tez içindeki 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 bildirir ve taahhüt ederim.



Abdulkhalik K. E. YOUNİS

ÖZET

Doktora Tezi

TİYOSEMİKARBAZİD VE TETRAZOL TÜREVLERİNİN KLORÜRLÜ ORTAMDAKİ BAKIRIN KOROZYONUNA İNHİBİTÖR ETKİSİ

Abdulkhalik Khatab Ehmeedah YOUNİS
Kastamonu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ

II. Danışman: Doç. Dr. Emel BAYOL

Bu çalışmada, Salisilaldehit tiyosemikarbazid (STSC), 5-Merkapto-1-metil tetrazol (MMTA), 5-Fenil-1-H-tetrazol (PTA), 5-Amino-tetrazol mono hidrat(ATA), 4-alil-3-tiyosemikarbazid (ATSC), Exo-2-Norbornil tiyosemikarbazid (NTSC)ve 4-(2-Feniletil-3-tiyosemikarbazid (PETSC)olmak üzere yedi farklı korozyon inhibitörü kullanılarak klorürlü ortamda bakırın korozyon inhibisyonu incelenmiştir.Bakır örneklerinin korozyonları korozyon inhibitörlerinin varlığında ve yokluğunda potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak test edilmiştir. Test edilen bazı örnekler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

Sonuçlar, tetrazol türevlerinden ATA ve PTA'nın % 90'ı aşan inhibisyon etkinliği verdiğini, MMTA'nın ise düşük inhibisyon etkinliği (<% 71) verdiğini göstermektedir. Öte yandan, tiyosemikarbazid türevlerinden PETSC, NTSC ve ATSC %95'i aşan korozyon inhibisyon etkinliği gösterirken, STSC tiyosemikarbazid türevi düşük inhibisyon etkinliği (<% 82) göstermiştir.İnhibitörlerin bakır yüzeyine adsorpsiyonu Langmiur adsorpsiyon izotermine uymuştur. Bu izotermden inhibitörlerin adsorpsiyon sabiti ve adsorpsiyon standart serbest enerjisi (ΔG^o) belirlenmiş ve elde edilen değerlere göre kullanılan inhibitörlerin metale kimyasal adsorbsiyonla bağlandığı anlaşılmıştır.

İnhibitörlerin moleküler yapısı ile inhibisyon etkinliği arasındaki ilişkiyi belirlemek için klorürlü ortamdaki bakır için korozyon inhibitörü olarak seçilen tetrazoller ve tiyosemikarbazid türevleri için yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) metoduna dayalı kuantum kimyasal hesaplamaları yapılmıştır. En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjisi, incelenen inhibitörlerin yük dağılımı, mutlak elektronegatiflik (χ) değerleri gibi parametrelerhesaplanmış ve inhibisyon etkinliği ile ilişkilendirilmiştir. Sonuçlar, HOMO enerjisindeki artışla ve LUMO enerjisindeki azalışlainhibitörlerin inhibisyon etkinliğininarttığını,ve N ve S atomlarını içeren alanların, bakır yüzeye bağlanma için en olası bölgeler olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, İnhibitör, Tiyosemikarbazid, Bakır elektrot, DFT, Tetrazol

2019, 91 sayfa
Bilim Kodu: 106

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

THE INHIBITOR EFFECT OF THIOSEMICARBAZIDE AND TETRAZOL DERIVATIVES ON THE CORROSION OF COPPER IN A CHLORIDE SOLUTION

Abdulkhalik Khatab Ehmeedah YOUNİS
Kastamonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Material Science and Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Emel BAYOL

The present work investigates the corrosion inhibition of copper using seven corrosion inhibitors namely: Salicylaldehyde thiosemicarbazide (STSC), 5-Mercapto-1-methyle tetrazole (MMTA), 5-phenyl-1-H-tetrazole (PTA), 5-Amino-tetrazole mono hydrate (ATA), 4-allyl-3-thiosemicarbazide (ATSC), Exo-2-Norbornyl thiosemicarbazide (NTSC), and 4-(2-phenyl ethyl-3-thiosemicarbazide (PETSC). Copper samples were tested using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy techniques in the absence and in the presence of corrosion inhibitors. The effect of immersion time on the inhibitors efficiency was also addressed. Some samples tested by scanning electron microscopy (SEM) were examined.

Results show that tetrazole derivatives ATA and PTA give inhibition efficiencies exceeding 90% whereas MMTA give low inhibition efficiency (<71%). On the other hand thiosemicarbazide derivatives; PETSC, NTSCand ATSC show corrosion inhibition efficiencies exceeding 95% while STSC thiosemicarbazide derivative show lower inhibition efficiencies (<82%). Adsorption of the inhibitors on the copper surface conforms to the Langmiur adsorption isotherm. The adsorption constant and standard adsorption free energy (ΔG^o) of the inhibitor was determined from this isotherm and it was understood that the inhibitors used were bound to the metal by chemical adsorption according to the obtained values.

Quantum chemical calculations based on density functional theory (DFT) method were performed on the selected tetrazoles and thiosemicarabazide derivatives used as corrosion inhibitors for copper in sea water to determine the relationship between the molecular structure of inhibitors and inhibition efficiency. The structural parameters, such as energy and distribution of highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), the charge distribution of the studied inhibitors, the absolute electronegativity (χ) values were calculated and correlated with inhibition efficiencies. The results showed that the inhibition efficiency of inhibitors increased with the increase in energy of HOMO and decrease in energy of LUMO, and the areas containing N and S atoms are most possible sites for bonding the copper surface by donating electrons to the Cu.

Key Words: Corrosion, Inhibitors, Thiosemicarbazide, Copper electrode, DFT, Tetrazole

2019, 91 pages
Science Code: 106

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca her türlü desteği ve imkânı sağlayarak değerli bilgilerinden yararlandığım, sayın danışman hocam Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ'ye (Kastamonu Üniversitesi, Biyomedikal Mühendisliği) teşekkür ediyorum. Eş danışman hocam Doç. Dr. Emel BAYOL'a (Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Kimya Bölümü) teşekkür ediyorum. Mothana Ghazi Kadhim ALFALAH, İbrahim Mohamed GHAYAD, arkadaşlarım ve aileme desteklerinden dolayı, çalışmamı sürdürmek ve bu tezi bitirmek için bana ilham verdikleri için şükranlarımı ifade etmek isterim.

Abdulkhalik K. E. YOUNİS
Kastamonu, Kasım, 2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ ONAYI ii
TAAHHÜTNAME iii
ÖZET iv
ABSTRACT vi
TEŞEKKÜR viii
İÇİNDEKİLER ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xi
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
TABLOLAR DİZİNİ xiv
1. GİRİŞ 1
1.1. Korozyonun Genel Özellikleri 1
1.1.1. Korozyonun Tanımı 1
1.1.2. Korozyon Çalışmalarının Önemi 2
1.1.3. Korozyonun Maliyeti 3
1.1.4. Korozyonun Sınıflandırılması 4
1.1.5. Korozyonu Etkileyen Faktörler 5
1.1.6. Korozyon Çeşitleri 5
1.1.7. Korozyon Mekanizmaları 6
1.1.8. Korozyon Koruma Yöntemleri 8
1.1.9. Korozyon Teorileri 8
1.1.10. Korozyon Hızı Belirleme Yöntemleri 9
1.2. Bakır ve Bakır Alaşımlarının Korozyonu 18
1.2.1. Alüminyum Bronz 19
1.2.2. Top Metalleri 19
1.2.3. Bakır-Nikel Alaşımları 20
1.2.4. Berilyum Bakır Alaşımları 20
1.3. Korozyon İnhibitörleri 20
1.3.1. İnorganik İnhibitörler 21
1.3.2. Organik İnhibitörler 21
1.3.3. Doğal İnhibitörler 22
1.4. İnhibitör Etkinliği 22
1.5. Adsorpsiyon İzotermleri 23
1.6. Korozyon İnhibitörleri Olarak Tiyosemikarbazid Türevleri 23
1.7. Korozyon İnhibitörü Olarak Tetrazol Türevleri 24
1.8. Kuantum Kimyasal Hesaplamaları 25
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI 30
3. DENEYSEL BÖLÜM 41
3.1. Malzemeler ve Yüzeyin Hazırlanması 41
3.2. Test Teknikleri 42
3.2.1. Potansiyodinamik Polarizasyon Ölçümleri 42
3.2.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) 43

3.3. Yüzey Karakterizasyonu 43
3.4. Kuantum Kimyasal Hesaplamaları 44
4. SONUÇ VE TARTIŞMA 45
4.1.STSC, MMTA, PTA, ATA, ATSC Potansiyodinamik Polarizasyon Deneyleri……..... 45
4.2. PTA İnhibitörün Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Ölçümleri 49
4.3. NTSC, ATSC ve PETSC İnhibitörleri için Daldırma Zamanının Etkisi 51
4.3.1. NTSC, ATSC ve PETSC İnhibitörleri için Lineer Polarizasyon Direnci ve Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri…….. 51
4.3.2. NTSC, ATSC ve PETSC İnhibitörleri İçin Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi 57
4.4. Adsorpsiyon İzotermi 67
4.5. Yüzey Araştırması 70
4.6. Kuantum Kimyasal Hesaplamaları 71
5. SONUÇ 79
KAYNAKLAR 81
ÖZGEÇMİŞ 90

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

ATA	5-Amino-tetrazol.H_2O
ATSC	4-Alil-3-tiyosemikarbazid
MMTA	5-Merkapto-1-metilltetrazol
NTSC	Exo-Norbornil thiosemicarbazide
PTA	5-Fenil-1H-tetrazol
PETSC	4(2-Fenil etil-3-tiyosemikarbazit)
STSC	Salisilaldehit tiyosemikarbazon
TSC	Tiyosemikarbazit

Kısaltmalar

AC	Alternatif akım
DC	Doğru akım
İE	İnhibisyon etkinliği
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
LPR	Lineer Polarizasyon direnci
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Islak veya elektrokimyasal korozyon 4
Şekil 1.2. Korozyon basamakları 7
Şekil 1.3. Rasgele ölçek ve tafel eğim göstergesi ile tafel çizim şeması 12
Şekil 1.4. Difüzyon sınırlı bir sistemin tafel çizimi 12
Şekil 1.5. Evans diyagramı 13
Şekil 1.6. Polarizasyon eğrisi (yeşil) ve evan diyagramı (mavi) 14
Şekil 1.7. EFM tekniğinin prensibi 18
Şekil 1.8. Üre, Hidrazin ve Semikarbazid'in yapıları ……. 24
Şekil 1.9. Tiyosemikarbazid 24
Şekil 2.1. Thiosemikarbazid türevleri 33
Şekil 3.1. İnhibitörlerin isimleri ve yapısal formülleri 41
Şekil 3.2. Autolab PGSTAT 30 42
Şekil 3.3. Potansiyostat fotoğrafı (IVIUM) 43
Şekil 3.4. SEM cihazı..... 44
Şekil 4.1. STSC'nin %3,5 NaCl içerisinde 20 ^{0}C'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri..... 45
Şekil 4.2. ATSC'nin %3,5 NaCl içerisinde 20^{0}C'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri……. 46
Şekil 4.3. MMTA'nın %3,5 NaCl içerisinde 20^{0}C'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri…… 47
Şekil 4.4. ATA'nın %3,5 NaCl içerisinde 20^{0}C'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri……. 47
Şekil 4.5. PTA'nın %3,5 NaCl içerisinde 20 ^{0}C'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri..... 48
Şekil 4.6. PTA'nın korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda bakırın EIS spektrumu a) Nyquist grafiği b) Bode grafiği c) Faz açısı …… 50
Şekil 4.7. NTSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 ve 72 saat bekletilmiş bakır elektrotların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri…….. 51
Şekil 4.8. ATSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 ve 72 saat bekletilmiş bakır elektrotların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri…….. 53
Şekil 4.9. PETSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 ve 72 saat bekletilmiş bakır elektrotların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri 55
Şekil 4.10.İmpedans spektrumlarını uyarlamak için kullanılan eşdeğer devre modeli 57
Şekil 4.11.1x10^{-5}, 1x10^{-4}, 1x10^{-3} PETSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltilerinde a) 1 saat, b) 24 saat, c) 48 saat ve d) 72 saat bekleme sürelerinde bakır elektrotların Nyquist eğrileri ……. 58
Şekil 4.12.1x10^{-5}, 1x10^{-4}, 1x10^{-3} ve 1x10^{-2} M NTSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltilerinde a) 1, b) 24, c) 48 ve d) 72 saat bekleme sürelerinde bakır elektrotların Nyquist eğrileri 62
Şekil 4.13.1x10^{-5}, 1x10^{-4}, 1x10^{-3} ve 1x10^{-2} M ATSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltilerinde a) 1, b) 24, c) 48 ve d) 72 saat bekleme sürelerinde bakır elektrotların Nyquist eğrileri…….. 65
Şekil 4.14.PETSC inhibitörünün Langmuir adsorpsiyon izotermleri……... 68
Şekil 4.15.NTSC inhibitörünün Langmuir adsorpsiyon izotermleri 68
Şekil 4.16.ATSC inhibitörünün Langmuir adsorpsiyon izotermleri 69

Şekil 4.17.Bakırın SEM mikrografları: a) % 3,5NaCl (b) 10^{-2} mol L^{-1} PTAH varlığında 70
Şekil 4.18. STSC, MMTA, PTA, ATA, ATSC, NTSC, PETSC moleküllerinin HOMO, LUMO ve elektron yoğunluk haritası..... 72
Şekil 4.19 Gaz fazında STSC, MMTA, PTA, ATA, ATSC, NTSC, PETSC moleküllerinin HOMO ve LUMO enerjileri ile sınır orbitaline yakın 5 moleküler orbitalin orbitalin enerjileri…….. 73
Şekil 4.20 Su fazında STSC, MMTA, PTA, ATA, ATSC, NTSC, PETSC molekülerinin HOMO ve LUMO enerjileri ile sınır orbitaline yakın 5 moleküler orbitalin enerjileri…….. 73

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1. Çeşitli adsorpsiyon izotermleri 23
Tablo 4.1. İnhibitörlerin %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon parametreleri..... 49
Tablo 4.2. NTSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat ve 72 saat bekletilmiş bakır elektrodun potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden hesaplanan veriler…… 52
Tablo 4.3. ATSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat ve 72 saat bekletilmiş bakır elektrodun potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden hesaplanan verileri..... 54
Tablo 4.4. PETSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat ve 72 saat bekletilmiş bakır elektrodun potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden hesaplanan veriler..... 56
Tablo 4.5. PETSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde bakır elektrodun impedans eğrilerinden hesaplanan veriler 60
Tablo 4.6. NTSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde bakır elektrodun impedans eğrilerinden hesaplanan veriler 63
Tablo 4.7. ATSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde bakır elektrodun impedans eğrilerinden hesaplanan veriler 66
Tablo 4.8. Adsorpsiyon izoterm parametreleri 69
Tablo 4.9. B3LYP/6-311++G(2d,2p) hesaplanan parametreler..... 77
Tablo 4.10. STSC, MMTA, PTA, ATA, ATSC, NTSC, PETSC moleküllerinin hiperpolarizibilite değerleri (β-Total 10^{-30} esu).... 78

1. GİRİŞ

Metallerin korozyonu çalışmaları 1800'lerin [1] başlarına kadar dayanmaktadır. Evans [2] , Uhlig ve Pourbaix'un [3] yaptığı önemli katkılar korozyon sürecini, araştırma ve geliştirmeyi anlamak için sağlam bir temel oluşturmuştur. Korozyon, metalin en kararlı durumundan, sistemin serbest enerjisindeki bir azalma ile stabil bir duruma kadar tersine çevrilmesi veya kısmen tersine çevrilmesidir. Malzemeler açısından en yaygın korozyon, demirin paslanması ve gümüş, kalay ve bakırın kararmasıdır. Metal çözünme oranı, malzeme özellikleri ve ortam tarafından belirlenir.

Bu çalışmada, bakırın % 3,5 NaCl çözeltisindeki korozyon davranışına değişik derişimlerdeki STSC, MMTA, PTA, ATA, ATSC, NTSC, PETSC moleküllerinin inhibitör etkileri elektrokimyasal yöntemler uygulanarak incelenmesi ve uygulamaya yönelik inhibitör maddelerinin bulunması amaçlanmıştır. Ayrıca kuantum kimyasal hesaplamalarla;bu inhibitörmoleküllerinin elektronik özellikleri hesaplanmış, bu özelliklerin moleküllerin yapısı ile inhibisyonu arasındaki ilişki incelenmiştir.

1.1. Korozyonun Genel Özellikleri

1.1.1. Korozyonun tanımı

Korozyon birçok şekilde tanımlanabilir; literatürde [4] en çok tercih edilen tanım, çevre ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonun bir sonucu olarak bir malzemenin faydalı özelliklerinin kaybıdır. Korozyon, oksijen gibi bir oksidan ile reaksiyona girdiğinde metallerin elektrokimyasal oksidasyonu anlamına gelir. Paslanma, demir oksit oluşumu açısından iyi bilinen bir elektrokimyasal korozyon örneğidir. Bu tip hasar tipik olarak orijinal metalde oksitler veya tuzlar üretir. Bu bağlamda, seramik veya polimer gibi malzemelerde bozulma terimi daha yaygın olmasına rağmen, başka malzemelerde de korozyon terimi kullanılır. Korozyon, sıvılar ve gazların geçirgenliği, kuvvet ve görünüm dahil, malzemelerin ve yapıların kullanışlı özelliklerini azaltır. Korozyon, çoğu metalin doğal durumuna geri dönme

eğilimi nedeniyle oluşur. Örneğin, nemli havanın varlığında demir, doğal durumuna, demir okside geri dönmek isteyecektir. Metallerin bir kimyasal maddeyle doğrudan reaksiyonu ile metaller korozyona uğrayabilir. Örneğin, çinko seyreltik sülfürik asit ve magnezyum alkollerle reaksiyona girer.

Korozyon, genellikle difüzyon kontrollü olan heterojen bir reaksiyondur. Reaksiyonu elektrokimyasal olarak ilerletmek için aynı anda karşılanması gereken üç gerekli koşul vardır. Potansiyel fark, mevcut elektronik ve elektrolitik iletkenler arasında yük aktarma mekanizmaları ve sürekli bir yol olmalıdır. Bir korozyon hücresi, anot, katot ve elektrolitten oluşur. Bir parametrenin yokluğu korozyonu önler. En yaygın korozyon türleri galvanik korozyon, çatlak korozyonu, çukur korozyonu, tanecikler arası korozyon ve gerilme korozyonudur.

Korozyon hızlarını ölçmek ve katkı maddeleri ile inhibisyon etkinliğini karşılaştırmak için sayısız yöntem vardır. Bunlar arasında ağırlık kaybı, hidrojen oluşumu, termometrik [5], elektrot potansiyel ölçümleri [6], elektro-kılcal eğrilerin [7] oluşturulması, polarografik maksima [8], elektrot reaksiyon parametrelerinin [9] belirlenmesi, doğrusal polarizasyon ölçümleri [10] ve lineer polarizasyon direnci, empedans tekniği ve siklik voltametri dahil gelişmiş elektrokimyasal yöntemler sayılabilir. Bununla birlikte, bu tezdeki çalışmada, bakır için kullanılan inhibitörlerin etkinliği polarizasyon ölçümleri ve elektrokimyasal impedans spektroskopi teknikleri uygulanarak bulunmuştur. Bir inhibitör, bir ortama küçük konsantrasyonda ilave edildiğinde, metalin çevre ile reaksiyonunu etkin bir şekilde kontrol eden, azaltan ve hatta önleyen kimyasal maddedir.

1.1.2. Korozyon Çalışmalarının Önemi

Korozyon çalışmaları ekonomik ve malzemenin korunması açısından önemlidir [11]. Ekonomik tarafı, israfın yol açtığı maddi kayıpların azaltılmasını veya boruların, tankların, makinelerin metal bileşenlerinin, gemilerin, gövdelerin, ve yapıların ani arızalanmasından kaynaklanan azalmayı içerir. Koruma tarafı, esas olarak, dünyadaki kaynağı sınırlı olan ve israfının, metal yapıların üretimi ve imalatında kayıplara yol açacak enerji ve su kaynaklarının muhafaza edilmesine yöneliktir.

1.1.3. Korozyonun Maliyeti

Son yıllarda kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan korozyon dünya genelinde büyük ekonomik öneme sahiptir. Korozyona bağlı tahmini yıllık zarar çok büyüktür. Dünya çapındaki araştırmalar, toplam korozyon maliyetinin, ülkelerin gayrisafi milli hasılanın en az % 2-3'ünü oluşturduğunu ve bu maliyetin % 20-25'inin uygun korozyon kontrol teknolojisi kullanılarak önlenebileceğini göstermiştir [12]. ABD'de, yıllık korozyon maliyetinin 1982'de 126 milyar dolardan fazla olduğu tahmin edilmektedir. Metallerin korozyonunu önleme sorunu son derece karmaşıktır.Ancak teknolojik ve ekonomik olarak öneme sahiptir. Boya, kaplama, pahalı alaşımların kullanımı, inhibitör kullanımı vb. gibi uygun koruyucu önlemler alınarak metallerin korozyonu kontrol edilebilir. Mühendislik bileşenlerinin korozyonu çoğu zaman üretim kaybına neden olur ve bazen de tehlikeli olabilir.Korozyonun kontrol altına alınması için araştırmalara kaynak ayrılmasının haklı olduğu açıktır [13]. Korozyonun neden olduğu kayıplar doğrudan veya dolaylı olabilir. Korozyonun ekonomik etkilerini azaltmak için, korozyon mühendislerinin korozyon bilimcilerinin desteğiyle, boruların, tankların, makinelerin metal bileşenlerinin, gemilerin, köprülerin deniz yapılarının korozyonundan kaynaklanan maddi kayıpları ve beraberindeki ekonomik kayıpları azaltmak için bu tarz çalışmaların yapılması gereklidir.

Doğrudan Kayıplar:

1. Arzulanan malzemeleri kullanamama
2. Tasarımın üzerindeki sorunlar
3. Aşınmış bileşenin değiştirilmesi veya onarımıyla ortaya çıkan maliyet
4. Antikorozif boyaların ve diğer koruyucu yöntemlerin maliyeti

Dolaylı Kayıplar:

1. Ürünün kirlenmesi
2. Konteynırın değerli kısmının paslanması
3. Bitişik ekipman paslanması

4. Üretim kaybı
5. Güvenlik (yangın ve zehirli ürünlerin patlaması)
6. Görünüm (paslanmış malzemelerin kötü görünümü)

1.1.4. Korozyonun Sınıflandırılması

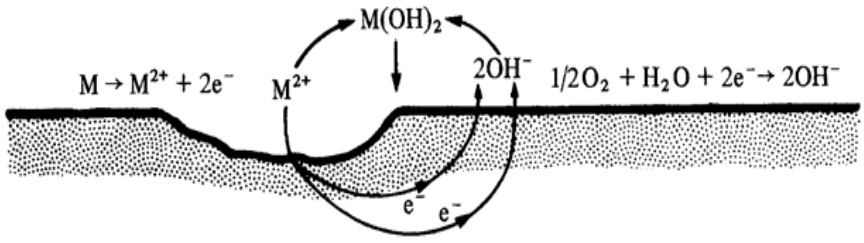
Korozyon aşağıdaki gibi farklı şekillerde sınıflandırılabilir:

1. Kimyasal (kuru) korozyon
2. Elektrokimyasal (ıslak) korozyon

Daha çok tercih edilen sınıflandırma, mekanizmaya dayalı olan sınıflandırmadır:

*Kimyasal (Kuru) Korozyon:*Sulu ortamın yokluğunda, genellikle gazların ve buharların varlığında, özellikle metal, reaktif bir gaza veya iletken olmayan sıvılara maruz kaldığında metalin oksidine dönüşdüğükorozyondur. Yüksek sıcaklıklarda meydana gelir.

*Elektrokimyasal (Islak) Korozyon:*Bir metalin oksijen içeren sulu bir çözeltide korozyona uğramasıdır. Bu tür korozyonun ana özellikleri şematik olarak Şekil 1.1'de sunulmuştur.



Şekil 1.1. Islak veya elektrokimyasal korozyon

Korozyon işlemi bir anodik ve bir katodik reaksiyondan oluşur. Anodik reaksiyonda (oksidasyon) metal çözünür ve çözeltiye M^{2+} iyonları olarak aktarılır. Örnekteki katodik reaksiyon oksijenin indirgenmesidir. İşlemin herhangi bir yük birikimi olmadan bir elektrik devresi yaptığı görülmektedir.

Anodik reaksiyonla salınan elektronlar metal boyunca katodik reaksiyonda tüketildikleri katodik alana taşınır. Böyle bir korozyon işlemi için gerekli koşul, ortamda metalle temas eden iletken bir sıvı (elektrolit) olmasıdır. Elektrik devresi, elektrolit boyunca iyon iletimi ile kapatılır. Koşullara uygun olarak, bu çözünme işlemine ıslak korozyon denir ve mekanizma tipik olarak elektrokimyasaldır (Şekil 1.1).

1.1.5. Korozyonu Etkileyen Faktörler

Korozyonun niteliği ve kapsamı, metale ve çevreye bağlıdır. Korozyon işlemini etkileyebilecek önemli faktörler şunlardır:

1. Metalin doğası
2. Ortam
3. Sıcaklık
4. Elektrolit konsantrasyonu
5. Korozyon ürününün yapısı
6. Elektrot potansiyeli
7. Havalandırma
8. Çalkalama
9. Hidrojen aşırı gerilimi
10. Elektrolitin pH'ı

1.1.6. Korozyon Çeşitleri

Doğada birçok korozyon çeşidi vardır. Korozyon çeşidi, kullanılan metale, büyüklüğüne ve şekline, özel fonksiyonuna, atmosferik koşullara ve mevcut korozyon üretici maddelere bağlıdır. Böyle bir sınıflandırmanın avantajı, bir korozyon sorununun, görsel inceleme yoluyla, çıplak gözle veya muhtemelen büyüteçli bir cam veya mikroskopla [14] görsel olarak incelenerek tanımlanabilmesidir. Korozyon çeşitlerişunlardır:

1. Tektip korozyon

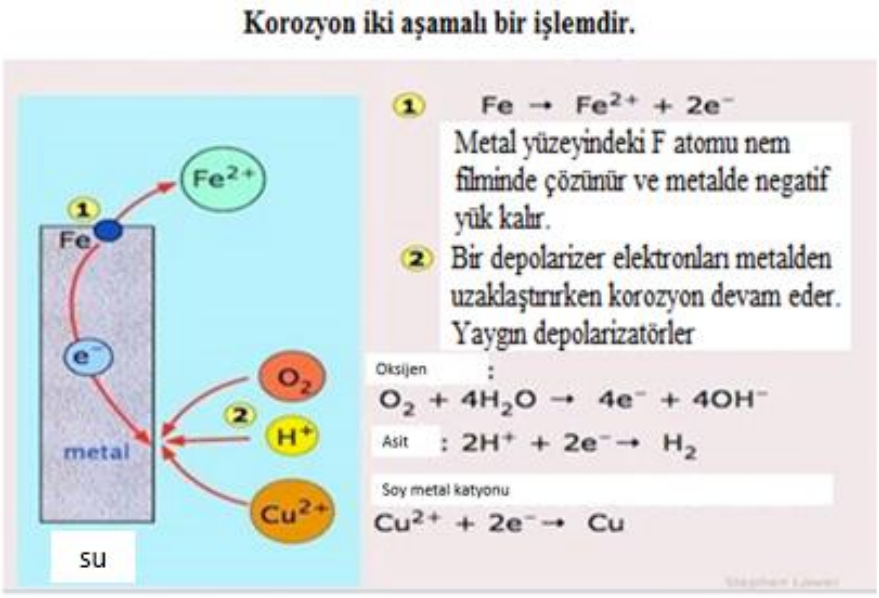
2. Galvanik korozyon veya iki metalli korozyon.
3. Çatlak korozyonu
4. Filiform korozyonu
5. Taneler arası korozyon
6. Oyuk korozyonu
7. Pul pul dökülme
8. Gerilme korozyonu
9. Stress korozyonu
10. Aşındırma korozyonu
11. Biyolojik korozyon
12. Erozyon korozyonu
13. Kavitasyon korozyonu
14. Alaşımsızlaştırma (De-alloying)

1.1.7. Korozyon Mekanizmaları

Elektrokimyasal reaksiyon, elektronun metal yüzeydeki belirli alanlardan diğer alanlara, elektrik akımlarını iletebilen bir çözelti boyunca akabileceği korozyon işlemi sırasında meydana gelen temel reaksiyondur. Temel olarak hem anodik hem de katodik reaksiyonların birbirini dengelemesi gerekir, bu da nötr bir reaksiyonla sonuçlanır. Hem anodik hem de katodik reaksiyonlar aynı anda ve oranda gerçekleşir. Örneğin, bir HCl çözeltisinde, elektrolit içindeki pozitif yüklü hidrojen iyonları, hidrojen gazı oluşturmak üzere elektronlar kazanarak yüklerini kaybederler. Bu, anottan katoda geçen negatif yüklü elektronların nötrleştirilmesine neden olabilir. Deniz suyu çözeltisi, eşit konsantrasyonda pozitif (Na^+) ve negatif iyonlar (Cl^-) içeren nötr bir elektrolittir. Hidrojen iyonları, katodun yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturur [15-16] ve daha fazla korozyonu önler veya yavaşlatır. Bu etki katodik polarizasyon olarak bilinir. Tuzlu su ortamları atmosferik oksijene maruz bırakılır, katodun yüzeyindeki hidrojen iyonlarını içeren reaksiyonların ardından hidrojene indirgenir ve oksijen su oluşumuna yol açar.

$$4H^+ + O_2 + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad (1.1)$$

Oksijen varlığı metalin daha fazla paslanmasını sağlar. Bu nedenle, oksijenin varlığı metallerin korozyonunda önemli bir rol oynar. Topraktaki hidrojeni gideren belirli bakteriler gibi diğer maddeler de depolarize edici maddeler olarak işlev görebilir ve böylece korozyon reaksiyonunu artırabilir. Son olarak hem anot hem de katot ürünlerinin takip eden reaksiyonları, iki elektrot veya alaşımın farklı elektrot potansiyeli olan temas noktasında pas gibi görünen korozyon ürünlerini oluşturur (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Korozyon basamakları

Anottaki Reaksiyon:

$$Fe_{(k)} \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \quad (1.2)$$

Katodda, atmosferik oksijenin su ile indirgenmesi meydana gelir:

$$½\ O_{2(g)} + H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2\ OH^{-} \quad (1.3)$$

Anodik ve katodik reaksiyon ürünleri birleşimi:

$$Fe^{2+} + 2\ OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2 \quad (1.4)$$

Son olarak daha fazla oksidasyon reaksiyonu pas oluşumuna yol açar:

$$Fe(OH)_2 + O_{2(g)} + H_2O \rightarrow Fe_2O_3 \cdot 2H_2O \quad (1.5)$$

1.1.8. Korozyon Koruma Yöntemleri

Bilim insanları ve mühendisler, korozyonu kontrol etmek için çeşitli korozyonla mücadele önlemleri geliştirmişlerdir. Tüm bu stratejiler korozyon sürecinden mümkün olduğunca kaçınmayı hedeflemektedir. Stratejiler, malzeme seçimi ve tasarımı, çevrenin değiştirilmesi, koruyucu kaplama ve inhibitörlerin kullanımı gibi hususlara dayanarak geliştirilmektedir [17]. Korozyondan korunma yöntemleri şunlardır:

1. Malzeme seçimi ve tasarımı
2. Ortamın değiştirilmesi
3. Metalin değiştirilmesi
4. Koruyucu kaplama
5. Elektrokimyaya dayalı koruma

Sulu çözelti içindeki korozyon doğası gereği elektrokimyasaldır, bu nedenle korozyon önlenmesi katodik reaksiyonu, anodik reaksiyonu veya her ikisini önleyerek sağlanır.

*Anodik koruma:*Korozif ortamdaki metalin potansiyelini, metal çözünme bölgesini geçme ve metalin pasiflik bölgesine getirilmesi kadar pozitif yönde değiştirilmesine dayanan anodik reaksiyona müdahale ederek gerçekleştirilir. Bu, oksitleyici inhibitörle (örneğin kromat, nitrit ve nitrat) yapılır.

*Katodik koruma:*Korozif ortamdaki metalin potansiyelini, negatif yönde değiştirmeye dayanan katodik tepkimeye müdahale ederek meydana gelir.Bu şekilde çözünme tepkimesi $M = M^{+n}+ne^{-}$ artık mümkün olmaz.

1.1.9. Korozyon Teorileri

Metallerin sulu çözeltilerde korozyonu, 19. yüzyılın ilk yarısında geliştirilen elektrokimyasal bir işlemdir. Whitney [18] en kabul edilebilir elektrokimyasal teoriyi geliştirmiştir. Asit teorisi, kimyasal atak teorisi, kolloidal teori ve biyolojik

teori gibi diğer teorilerin elektrokimyasal teorinin bir parçası olduğu kanıtlanmıştır [19-22].

Katodda, oksijen indirgenmesi meydana gelir:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (1.6)$$

1.1.10. Korozyon Hızı Belirleme Yöntemleri

Korozyonu kontrol altına almak amacıyla geliştirilen korozyon izleme teknikleri hakkında bilgi sahibi olmak çok önemlidir. Bilim ve teknolojideki gelişmeler, korozyonun izlenmesi için doğru yöntemlerin geliştirilmesine yol açmıştır.

Korozyon hızını belirleme teknikleri ikiye ayrılmıştır, bunlar:

A. Elektrokimyasal olmayan yöntemler
B. Elektrokimyasal yöntemler

A. Elektrokimyasal olmayan yöntemler:

Bu yöntemler aşağıdaki gibi teknikleri içerir:

1. Ağırlık kaybı yöntemi
2. Elektrik direnci yöntemi
3. Gazometrik yöntem

Ağırlık Kaybı Yöntemi (Gravimetrik Yöntem): Bu yöntemde, bileşimi, alanı ve ağırlığı bilinen bir metalin korozif ortama belirli bir süre maruz bırakılmasıyla meydana gelen ağırlığık kaybı ölçülür. Daha sonra maruz kalmadan önceki ve sonraki ağırlıktaki fark (ağırlık kaybı) hesaplanır. Aşınan numunelerin, her bir metal için ağırlıkları ölçülürken korozyona neden olacak temizlik solüsyonları ile temizlenmemesine özen gösterilmektedir. İnhibisyon etkinliği yüzdesi, ağırlık kaybı çalışmalarından hesaplanabilir.

Elektrik Direnci Yöntemi: Bir metalin elektrik direnci (R), R=ρ.l/a ile verilir; burada "R" direnç,"ρ" öz dirençtir, "l", numunenin uzunluğu ve "a" kesit alanıdır.Böylece, metalin (tel veya çubuk şeklinde çizilen) korozif ortama maruz bırakılması, korozyon hızlarının ölçüldüğü elektrik direncini artıran enine kesit alanında azalmaya neden olur [23]. Bu yöntemin en büyük avantajı, korozyon hızının hem sıvı hem de buhar fazlarında ölçülebilmesidir.

Gazometrik Yöntem: Bu, güvenilir ve tutarlı bir yöntemdir. Asit korozyonunda serbest kalan gazın hacmi doğrudan sabit sıcaklık ve atmosferik basınçta ölçülür ve metal kaybı hesaplanır. Nathan [23] ile Amaraki ve Hackerman [24] bu tekniği kullanmış ve kontrollü sıcaklık ve basınç koşulları altında işletilen gazometrik üniteler tasarlamıştır. Bu yöntemin temel dezavantajı, inhibitörler hidrojen gazı ile azaldıkça ve korozyon reaksiyonunun stokiyometrisinin net bir şekilde tanımlanmadığı durumlarda kuvvetli oksitleyici ortamlarda uygulanamamasıdır.

B. Elektrokimyasal Yöntemler:

Sulu ortamda meydana gelen korozyon süreçleri genellikle doğal olarak elektrokimyasaldır. Daha önce belirtildiği gibi, genel reaksiyon, anodik ve katodik işlemlerin bir kombinasyonudur. Anodik reaksiyon, metalin çözünmesi ve katodik reaksiyon, hidrojenin veya oksijenin indirgenmesidir. Elektrokimyasal yöntemlerden faydalanarak kısa sürede kesin sonuçlar elde edilir. Elektrokimyasal olmayan yöntemler zaman alıcı yöntemlerdir. Elektrokimyasal yöntemler, basit kinetiği takip ederek sistemlerde korozyon belirleme için Mansfeld ve Lorenz [25] tarafından savunulan doğru akım ve alternatif akım tekniklerini içerir. Yöntemlerden bazıları şunlardır:

Doğru Akım Yöntemleri

*Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi:*Aşındırıcı bir elektrot potansiyeli olan akımın değişimi, eğimleri Tafel sabitlerini (βa veya βc) ve kesişimi korozyon akımını veren log i ve η grafiği ile analiz edilir. Yüksek potansiyellerin üzerindeki oran ifadesi şu şekildedir[26].

$$\log i = \log i_{corr} + \frac{E - E_{corr}}{\beta_c} \quad (1.7)$$

Mmpy/s içindeki korozyon oranı, i_{corr} değerleri kullanılarak hesaplanır.

$$\text{Korozoyon oranı } (C.R.) = 3270 \times i_{corr} \times \frac{\text{eşdeğer kütle}}{\text{yoğunluk}} \quad (1.8)$$

Bu yöntemin ana dezavantajları:

1. Her eğri için veri elde etmek amacıyla çok sayıda ölçüm yapılır
2. Tafel bölgesi, birden fazla katodik tepkimeye sahip sistemlerde bozulur
3. Yöntemin çalışması için iyi bir iletken ortam gerektirir

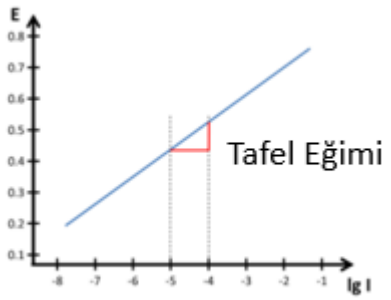
Bu yöntem, aktivasyon kontrollü olan reaksiyonlar için geçerlidir.

Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, test edilen alaşımın korozyon davranışını ve korozyon inhibitörünün pasif bir bölgenin ortaya çıkmasına neden olup olmadığını göstermek için kullanılır. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ayrıca korozyon parametrelerini belirlemek için de kullanılır: Korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda, korozyon potansiyeli (E_{corr}), korozyon akımı (i_{corr}) ve korozyon hızı (CR) hesaplanır ve elde edilen veriler birbiriyle kıyaslanıp korozyon inhibisyon etkinliği belirlenir. Korozyon önleyicinin korozyon inhibisyon etkinliği, Eşitlik (1.8) kullanılarak hesaplanabilir.

Korozyon parametrelerinin polarizasyon eğrilerinden nasıl çıkarıldığını anlamak gerekir. Korozyon akımı ölçümlerinin temelini anlamak için Tafel çizimi ve Evans diyagramı açıklanmıştır. Bir polarizasyon eğrisi ile Evans diyagramı arasındaki bağlantı ve korozyon akımının bir polarizasyon eğrisinden nasıl çıkarılacağı açıklanmıştır.

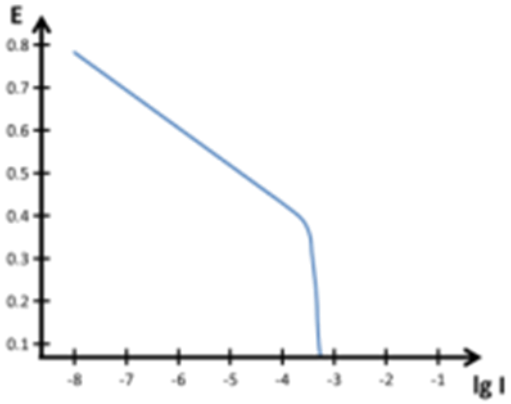
Platin yüzeyine uygulanan akım ile potansiyel arasında üstel bir ilişki sözkonusudur. Bu aynı zamanda, tersi için de geçerlidir (uygulanan potansiyel ve ölçülen akım). Bu ilişkiyi çizmenin uygun bir yolu, akımın logaritmasına karşı potansiyelin çizilmesidir (log I), çünkü logaritmanın kullanılması doğrusal bir grafiğe yol açacaktır [27-28].

Şekil 1.3'deki doğrunun eğimi Tafel eğimi olarak adlandırılmaktadır. Genellikle mV/decade şeklinde ifade edilir.



Şekil 1.3. Rasgele ölçek ve tafel eğim göstergesi ile tafel çizim şeması

Bu yaklaşım ideal bir durumdur. Birçok nedenden dolayı, gerçek reaksiyonlar genellikle bu davranıştan sapmaktadır. Çok yaygın nedenler pasivasyon ve difüzyon sınırlamasıdır. Difüzyon sınırlamasına potansiyelden bağımsız akım neden olur. Dönüştürülen türlerin miktarı, örneğin oksijen indirgenme reaksiyonunda (ORR), oksijen elektrotun eriştiği yerde tükenir.Yeni oksijenin elektrota doğru yayılması durumunda reaksiyon ancak devam edebilir ve bu nedenle bir akım oluşabilir. Akım artık potansiyele bağlı olmayıp, çözeltideki oksijenin taşınmasına bağlıdır. Böylece Tafel çizimi artık doğrusal olmayacaktır (Şekil 1.4).



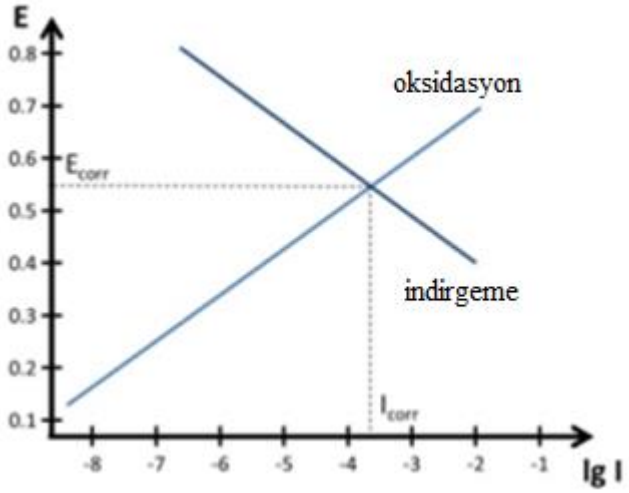
Şekil 1.4. Difüzyon sınırlı bir sistemin tafel çizimi

Korozyonun oluşması için indirgeme ve yükseltgenme reaksiyonlarının birlikte olması gerekmektedir. Bu aynı zamanda gerçek ortamlardaki durumdur. Her iki reaksiyonun (yükseltgenme ve indirgeme reaksiyonun) Tafel grafiği biliniyorsa,

teorik korozyon akımı ve korozyon potansiyelini bulmak için iki Tafel çizimi kullanılabilir. Bu durum iki nedenle mümkündür:

1. Daldırılmış iletken bir numunenin herhangi bir anda bir potansiyeli vardır ve bu nedenle tüm reaksiyonlar bu potansiyelde gerçekleşmelidir.
2. Yükün dönüştürülmesi yani verilen tüm elektronların kabul edilmesini gerektirir, yani reaksiyonlar aynı akımı ifade eden aynı oranda gerçekleşmelidir.

Bu iki koşuldan, korozyon akımı ve korozyon potansiyeli, indirgeme reaksiyonu ve oksidasyon reaksiyonunun iki Tafel grafiğinin birleştiği nokta ile belirlenir. İki Tafel çiziminin (veya daha fazlasının) bir grafiğe çizilmesi, bir Evans diyagramıdır (Şekil 1.5). Yükseltgenme veya indirgeme oranındaki bir değişikliğin korozyon oranı üzerinde ne gibi bir etkisi olduğunu tahmin etmede yararlı olacaktır. Ayrıca bu yolla galvanik bir çiftin korozyon potansiyel ve korozyon akımı da tahmin edilebilir.

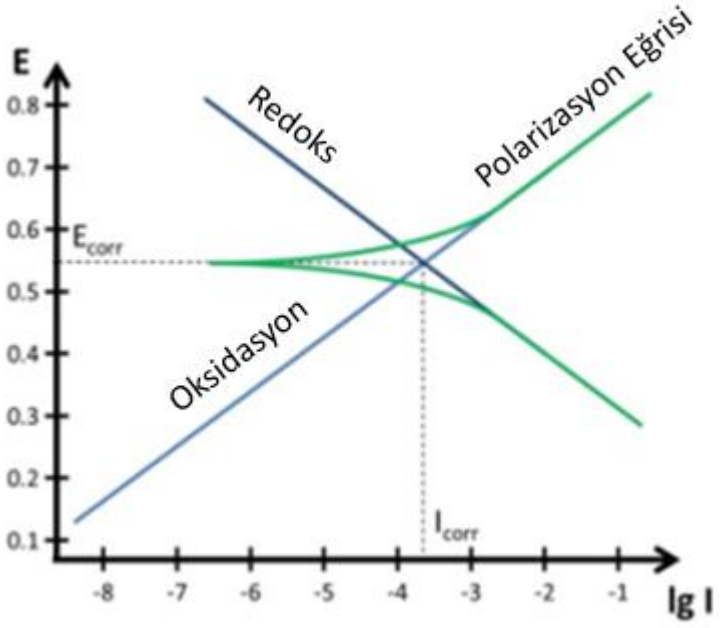


Şekil 1.5. Evans diyagramı

Evans diyagramı çoğu zaman yalnızca niteliksel tahminler için kullanılabilir. Etki sayıları ve eksik nicel veri genellikle sistemi bir deneyle değerlendirmeyi gerekli kılar. Genellikle bu bir polarizasyon eğrisi ile yapılır. Böyle bir eğriyi kaydetmek için numunelere doğrusal bir potansiyel taraması uygulanır ve akım kaydedilir. Kaydedilen akım, oksidasyon akımı ile indirgenme arasındaki farktır. Bu, korozyon

potansiyelinde ölçülen akımın sıfır olduğu anlamına gelir. Grafik logaritmik bir ölçekte yapıldığı için, sıfır, bir potansiyostatın ölçemediği bir eksi sonsuza (∞) karşılık gelir. Bir polarizasyon eğrisinin şeması Şekil 1.6'da gösterilmiştir. Bir polarizasyon eğrisinin kaydedilmesinin amacı genellikle korozyon potansiyelinin yanı sıra korozyon akımınında çıkarılmasıdır, Tafel çizimleri, polarizasyon eğrisinde doğrudan görünmez.

Korozyon potansiyelinden ayrı olarak, polarizasyon eğrisi esas olarak reaksiyonlardan sadece birinden etkilenir. Yüksek katodik potansiyellerde indirgenme ve yüksek anodik potansiyellerde yükseltgenme baskındır. Bu nedenle, polarizasyon eğrilerinin doğrusal kısımları, Tafel eğimlerinin ekstrapolasyonu için kullanılabilir ve böylece korozyon potansiyelleri ve ayrıca korozyon akımı belirlenir.Korozyon potansiyelinden 40-50 mV sonra akımın on kat arttığı bölge önemlidir. Güvenilir bir ekstrapolasyon için, şu ana kadar incelenen teorilere göre, E_{corr}'a olan potansiyel fark arttığında eğriler Tafel grafiğinde doğrusal kalmalıdır.



Şekil 1.6. Polarizasyon eğrisi (yeşil) ve Evans diyagramı (mavi)

ASTM Standardı G 102'de açıklanan standart uygulamaya göre mm/yıl cinsinden korozyon hızı hesaplanabilir. Bir korozyon değerini hesaplamak için, g/mol

cinsinden eşdeğer ağırlık "EW", g/cm^3 cinsinden,"ρ" yoğunluğu ve çalışma numunesinin cm^2 cinsinden numune alanı "A" malzeme parametrelerinin yanı sıra korozyon akımının da gerekli olması gerekir. ASTM (3272 mm/A.cm.yıl.mol) tarafından tanımlanan bir sabit (K) ile birleştirildiğinde, bu bilgi, denklem 1.8'e göre mm/yıl cinsinden korozyon hızını belirlemek için kullanılır.

$$\text{Korozyon hızı}=(I_{corr}\cdot K\cdot EW)/\rho A \qquad (1.9)$$

K birkaç sabitin özetidir. EW eşdeğer ağırlığı kullanılarak Faraday yasasından elde edilir. Bir atom türü için (yani saf metaller) eşdeğer ağırlık EW, atom ağırlığın (AW) dönüşümü için gerekli olan elektron sayısına bölünmesiyle elde edilir.

*Lineer Polarizasyon Direncicnin Belirlenmesi Tekniği:*Stern ve Geary [29], I-E <20 mV olduğunda akım ile potansiyel arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermiştir. E-i grafiği eğiminin ölçülmesinde, aktivasyon kontrollü anodik ve katodik reaksiyon için korozyon akımı aşağıdaki bağıntıdan elde edilebilir:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i}=\frac{\beta_a\beta_c}{2.3(\beta_a+\beta_c)i_{corr}} \qquad (1.10)$$

Aktivasyon kontrollü anodik reaksiyon ve difüzyon kontrollü katodik reaksiyon için aşağıdaki bağıntı kullanılır.

$$\frac{\Delta E}{\Delta i}=\frac{\beta_a}{2.3\ i_{corr}} \qquad (1.11)$$

ΔE/Δi terimi boyutlara sahiptir ve dolayısıyla bu teknik polarizasyon direnci yöntemi olarak da bilinir. Düşük korozyon hızları bile doğrulukla takip edilebilir. Ancak bu yöntem bir ortam olarak sıvı iletken gerektirir.

Bu yöntemin temel avantajları:

1. Hızlı korozyon meydana gelse bile korozyon hızı ölçülebilir
2. Aşındırıcı örneğin pertürbasyonu düşüktür
3. Düşük korozyon oranı bile doğru bir şekilde ölçülebilir

Bu yöntemin ana dezavantajları:

1. Metal iletkenliği yüksek olmalıdır
2. Polarizasyon direnci değerlerini (R_p) etkileyen polarizasyon eğrilerinde histerez etkileri gözlenir [30]
3. Sistemler düzgün korozyon sergiler

Alternatif Akım Teknikleri

*Empedans Tekniği:*Alternatif akım (AC) tekniklerinden empedans tekniği, çift katmanlı kapasitans ve yük aktarma direncinin saptanabilmesi avantajı nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Direnç ve empedans terimleri mevcut akışa bir sınırlama getirmektedir. Doğru akım (DC) ile uğraşırken, yalnızca dirençler bu etkiyi üretir, ancak AC durumunda hem indüktörler hem de kapasitörler elektron akışını etkiler [31].

C_{dl} terimi çift katmanlı kapasitansı belirtir, R_s çözelti direncidir ve R_{ct} yük transfer direncini belirtir. R_{ct}'nin belirlenmesinde, frekansın bir fonksiyonu olarak çok küçük genişlikteki (≈10 mV) sinüzoidal akım (veya potansiyel) bozulmaları uygulanır. Korozyon sisteminin çeşitli frekanslar için empedansı, frekans yanıtı analizörü kullanılarak ölçülebilir. Z "- Z' (Nyquist grafiği) grafiği, R_{ct} değerlerini verir. R_{ct}'den, korozyon akımı, Stern-Geary denklemi kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

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

Çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) elde etmek için, empedansın hayali bileşeninin maksimum ($-Z''_{max}$) olduğu frekans bulunur ve C_{dl} değerleri (1.13) denklemden elde edilir:

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

Bu yöntemin avantajları:

1. AC empedansı hem kapasitans hem de yük transfer direncinin ölçülmesini içermesinden ötürü bu teknik daha değerlidir
2. Bu teknik tepeden tepeye 5-10 mV aralığında bulunan genişlikleri kullanır. Bu nedenle bozulma minimumdur ve ölçümden kaynaklanan hataları azdır
3. Bu yöntem potansiyel taramayı içermez ve bu nedenle düşük iletkenliğe sahip ortamlara da uygulanabilir. Korozyon sisteminin çeşitli frekanslardaki empedansı, yüksek frekanslar için kilit amplifikatörleri ve düşük frekanslar için hızlı Fourier dönüşümü tekniği kullanılarak ölçülebilir.

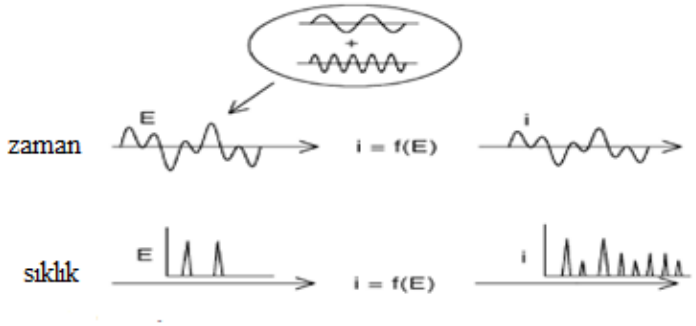
Elektrokimyasal Frekans Modülasyonu Tekniği: Metal numunelerindeki korozyon hızlarını belirlemek için Lineer polarizasyon direnci tekniği, Tafel ekstrapolasyonu ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) gibi çeşitli elektrokimyasal teknikler kullanılır. LPR ve Tafel ekstrapolasyon yöntemlerinin dezavantajları sistemin geniş bir potansiyel aralığında polarize edilmesi gibi keyfi varsayımlar ve basitleştirmelerden kaynaklanan sistematik hataların olması, bundan dolayı ölçümün zaman alması ve elektrot yüzeyinin ölçümlerinden etkilenmesidir [32]. En önemli hatalar şunlardır:

1. Tafel eğimlerinin veya ekstrapolasyon ölçümlerinin hatalı hesaplanması
2. Sınırlı genişlik kullanılarak polarizasyon direncinin belirlenmesi
3. Butler-volmer ilişkisinden farklı mevcut potansiyel özellikler

Elektrokimyasal Frekans Modülasyonu (EFM), Tafel sabitlerini önceden bilmeden, doğrudan korozyon akımının değerlerini hassas bir şekilde verebilen, bir korozyon ölçüm tekniğidir.

EIS gibi, küçük bir sinyal AC tekniğidir. Bununla birlikte, EIS'den farklı olarak, iki sinüs dalgası (farklı frekanslarda) hücreye aynı anda uygulanır. Akım potansiyelin doğrusal olmayan bir fonksiyonu olduğu için, sistem potansiyel uyarılmaya doğrusal olmayan bir şekilde yanıt verir. Mevcut cevap sadece giriş frekanslarını değil aynı zamanda iki giriş frekansının toplamı, farkı ve katları olan frekans bileşenlerini de içerir.

Korozyon araştırmalarında, korozyon işleminin doğada doğrusal olmadığı bilinmektedir. EFM tekniği ile bir korozyon sistemine, iki farklı frekanstaki sinüs dalgası ile potansiyel bir bozulma uygulanır. Bu bozulmadan kaynaklanan AC-akım tepkisi, farklı frekanslardaki akım bileşenlerinden oluşur. Bir korozyon işlemi doğada doğrusal olmadığından, tepkiler uygulanan sinyalin frekanslarından daha fazla frekansta üretilir. Mevcut tepkiler sıfır, harmonik ve modüller arası frekanslarda ölçülebilir. EFM tekniğinin prensibi Şekil 1.7'de gösterilmiştir:



Şekil 1.7. EFM tekniğinin prensibi

Tafel parametrelerinden en az biri biliniyorsa, bu teknik korozyon hızı ölçümleri için kullanılabilir. Korozyon hızı ve Tafel parametreleri, harmonik frekanslar analiz edilerek bir ölçümle elde edilebilir [33]. Bununla birlikte, EFM bu doğrusal olmayan yanıtın korozyon akımının doğru bir şekilde hesaplanabilmesi için korozyon sistemi hakkında yeterli bilgi içerdiğini göstermiştir. EFM'nin en büyük avantajı, EFM ölçümünün geçerliliği üzerine dahili bir kontrol görevi gören nedensellik faktörleridir [34]. Nedensellik faktörleriyle (CF) deneysel EFM verileri doğrulanabilir.

1.2. Bakır ve Bakır Alaşımlarının Korozyonu

Bakır kirlenmemiş hava, su ve havası alınmış oksitleyici olmayan asitlerde ihmal edilebilir oranda korozyona uğrar. Metal ve alaşımları, pasif bir korozyon ürün filmi oluşturmadıkları için korozyona dayanıklı malzemeler arasında benzersizdir. Sulu ortamlarda (örneğin klorür ve sülfat ortamı) korumadan büyük ölçüde sorumlu olan korozyon ürünü bakır oksittir (Cu_2O) [33-37]. Korozyon reaksiyonunun ilerlemesi

için, Cu iyonlarının ve elektronların Cu_2O filmi içinden geçmesi gerekir. Bakır oksit, elektrokimyasal işlemlerle oluşturulan p tipi bir yarı iletkendir.

Anot: $4\ Cu + 2\ H_2O \rightarrow 2\ Cu_2O + 4H^+ + 4e^-$ (1.14)

Katot: $O_2 + 2\ H_2O + 4e^- \rightarrow 4\ OH^-$ (1.15)

Net reaksiyon:

$4Cu + O_2 \rightarrow 2Cu_2O$ (1.16)

Uygulamada, Al, Zn, Sn, Fe ve Ni ilavesi korozyon ürün filmlerini kaplamak için kullanılır ve genellikle korozyon hızlarını önemli ölçüde azaltır. Bakır ve bakır alaşımları, öncelikle çevresel koşullara bağlı olarak, çeşitli korozyon biçimlerine karşı hassastır.

Genellikle galvanik, çukurlaşma, çarpma, sürtünme, tanecik, dökülme ve gerilme korozyonu özellikleri tartışılmıştır. Cu alaşımları, atmosferde, topraklar ve yeraltı suları, sular, asitler, alkaliler, tuzlar, organik bileşikler gibi ortamlarda korozyona uğrarlar. Uygun bir şekilde seçilen Cu alaşımları, mükemmel gerilme-korozyon çatlama direncine sahiptir.

1.2.1.Alüminyum Bronz

Alüminyum bronzların en büyük kullanımı bağlantı elemanları, pompalar ve valf bileşenleri, boru bağlantı parçaları, ısı eşanjörleri ve rulmanlardır. Kapı tertibatı, korkuluk, pencere çerçevesi, menteşe ve duvar bağlantısı gibi mimari uygulamalarda da kullanılır.

1.2.2. Top Metalleri

Kalay, çinko ve kurşun içeren bakır alaşımları döküm ve iyi mukavemet ve korozyon direnci için kullanılır. Valfler, boru ek parçaları ve pompalar gibi basınca dayanıklı olması gereken karmaşık dökümlerin imalatında kullanılır.

1.2.3.Bakır-Nikel Alaşımları

Deniz korozyonuna ve biyolojik kirlenmeye karşı mükemmel dayanıklılığa sahiptir. Nikelin bakıra eklenmesi, mukavemeti ve korozyon direncini arttırır. Deniz suyu boru işleri, açık deniz yangın suyu sistemlerinde, ısı eşanjörleri ve kondansatörlerde, açık deniz platformlarında ve tekne gövdelerinde baca ve yükselticilerin kılıflarında, hidrolik hatlarda, balık yetiştiriciliği ve tuzdan arındırma ünitelerinde kullanılır.

1.2.4. Berilyum-Bakır Alaşımları

Tamamen ısıl işlem görmüş ve soğuk işlenmiş durumda, herhangi bir bakır alaşımının en sert ve en güçlü olanıdır. Mekanik özellikler açısından birçok yüksek dayanımlı alaşımlı çelikle aynıdır, ancak çeliklere kıyasla daha iyi korozyon direncine sahiptir.Berilyum-bakır uzun zamandır madencilik, gaz ve petrokimya endüstrisinde kıvılcım çıkarmayan aletler için kullanılmaktadır.

1.3. Korozyon İnhibitörleri

İnhibitörler, genellikle metal yüzeyi üzerinde adsorbe olarak ve metal yüzeyinde bir film oluşturarak koruma sağlayan kimyasallardır. Bir korozyon inhibitörünün başarısı, uygulamasına bağlıdır. Petrol çıkarma ve işleme endüstrilerinde, inhibitörler korozyona karşı ilk savunma hattı olarak kullanılır. İnhibitörler, soğutma suyu sistemlerinde, buhar kazanlarında, asit dekapaj banyolarında, petrol depolama tanklarında, petrol taşıma sistemlerindeki pratik uygulamalarda kullanılır.

Genel olarak, bir inhibitörün etkinliği, inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla artar. Farklı inhibitörler ve kontrol edilen çevre arasında bir sinerjizm veya etkileşim vardır. Yüzey koruması dışında, bir inhibitör seçerken maliyet, toksisite, bulunabilirlik ve çevre dostu gibi özellikler dikkate alınmalıdır:

İnhibitörler, metalin ortamla reaksiyonunu azaltır veya önler. Korozyon hızını şu şekilde azaltırlar:

1. İyonların/moleküllerin metal yüzeye adsorpsiyonu
2. Anodik veya katodik polarizasyon davranışının arttırılması (Tafel eğimleri)
3. İyonların metal yüzeye hareketini veya yayılımını azaltma
4. Metal yüzeyin elektriksel direncini artırma

Uygulaması genellikle kolay olan ve yerinde uygulama avantajına sahip olan inhibitörler tercih edilir.

1.3.1 İnorganik İnhibitörler

Genel olarak, inorganik inhibitörler olarak kromatların, fosfatların veya molibdatların kristal tuzları kullanılır. Bu bileşiklerin sadece negatif anyonları metalik korozyonu azaltmada rol oynar. Bazı faydalı etkiler sağlamak için çinko ile de desteklenebilir. Bu çinko eklenmiş bileşiklere karışık yüklü inhibitörler denir [38]. İnhibitörleri, organik, inorganik, doğal inhibitörler olabilir

1.3.2 Organik İnhibitörler

Organik inhibitörler, yeterli konsantrasyonda bulundukları zaman paslanabilen metalin tüm yüzeyini korurlar. Genellikle film oluşturucu olarak adlandırılan organik inhibitörler, metal yüzeyinde hidrofobik bir film oluşturarak metali korur. Etkinlikleri kimyasal bileşime, moleküler yapılarına ve metal yüzeye yakınlıklarına bağlıdır. Adsorpsiyon, doğada fiziksel veya kimyasal olabilir. Oluşturulan film, metalin elektrolit içerisinde çözünmesine karşı bir engel sağlar. Organik inhibitörler anyonik veya katyonik olabilir veya doğal olarak her ikisi de olabilir. Pozitif yüklü amin gruplarına sahip daha büyük alifatik veya aromatik bileşikler, genellikle organik katyonik inhibitörlerde aktif kısımlar oluşturur. Örneğin sülfonatlar, fosfonatlar veya merkaptobenzotriazoller, soğutma sularında anyonik inhibitörler olarak yaygın şekilde kullanılır.Hackerman ve Snaveley[39] yukarıdaki sınıflandırmayı pasifatör (anodik), katodik ve organik inhibitörler olarak yeniden gruplandırmıştır. Pasivasyon inhibitörlerinin aşamalı olarak izlenmesi gerekir, çünkü konsantrasyon minimum limitin altına düştüğünde oyuk korozyonuna neden olur.

1.3.3. Doğal İnhibitörler

Çoğu sentetik organik inhibitörlerin ve kısıtlayıcı çevresel düzenlemelerin bilinen tehlikeli etkileri, araştırmacıları artık korozyon inhibitörleri olarak ucuz, toksik olmayan ve çevresel açıdan iyi huylu doğal ürünler geliştirme ihtiyacına odaklanmalarını sağlamıştır.Bu doğal organik bileşikler aromatik bitkilerden, baharatlardan ve şifalı bitkilerden sentezlenir veya ekstrakt edilir [40-42].

Yeşil korozyon inhibitörleri biyolojik olarak parçalanabilir ve ağır metaller veya diğer toksik bileşikleri içermez. Bazı araştırma grupları, doğal olarak oluşan maddelerin, asidik ve alkali ortamlarda metallerin korozyonunu engellemek için başarıyla kullanıldığını bildirmiştir [43-45].

Korozyon inhibitörleri olarak kullanılacak doğal organik maddeleri veya biyolojik olarak çözünebilir organik maddeleri bulma çabaları yıllar içerisinde yoğunlaşmıştır. Yeşil inhibitörler olarak kullanılan çeşitli doğal ürünler hakkında birkaç çalışma mevcuttur. Doğal bal, soğan, patates, jelatin, bitki kökleri, yapraklar ve çiçek sakızları iyi inhibitörler olarak rapor edilmiştir. Bununla birlikte, bunların çoğu çelik ve nikel levhalar üzerinde test edilmiştir. Alüminyum levhalar üzerinde bazı çalışmalar yapılmış olmasına rağmen, korozyon etkisi seyreltik asidik veya bazik çözeltilerde görülür.

1.4. İnhibitör Etkinliği

Korozyon inhibitörlerinin etkinliği genellikle inhibisyon yüzdesi ile bulunur. İnhibitör etkinliği, moleküler boyut ve metal yüzeyle etkileşim modu, sıcaklık, basınç, adsorpsiyon bölgelerinin sayısı ve bunların yük yoğunluğu ve hız kesme gerilmesi ve akış parametreleri gibi bir dizi faktöre bağlıdır. İnhibitör etkinliği, (1.17) formülü ile ifade edilebilir:

$$\text{İnhibitör Etkinliği}(\%) = \frac{\text{CR inhibitörsüz} - \text{CR inhibitörlü}}{\text{CR inhibitörsüz}} \text{x}100 \qquad (1.17)$$

Burada; $CR_{inhibitörsüz}$ = İnhibitör olmadan sistemin korozyon hızı ve $CR_{inhibitörlü}$ = İnhibitör ile sistemin korozyon hızı.

Genel olarak, bir inhibitörün etkinliği, inhibitör konsantrasyonundaki artış ile artar, örneğin tipik olarak iyi bir inhibitör, % 0,008 konsantrasyonda % 95 ve % 0,004 konsantrasyonda % 90 verimlilik sağlar [46].

1.5. Adsorpsiyon İzotermleri

Daha önce tartışıldığı gibi, korozyon inhibitörleri metalik yüzey üzerinde adsorblanarak etki gösterir. Bu inhibitörlerin etki mekanizmasını incelemek için, adsorpsiyon modunu ve adsorpsiyon izotermlerini incelemek önemlidir. Bir adsorpsiyon izotermi, adsorbe edilmiş türlerin yüzey kaplama alanı ile türlerin konsantrasyonu earasındaki ilişkiyi verir. Adsorpsiyon modunu analiz etmek için kullanılan çeşitli standart adsorpsiyon izotermleri, Tablo 1.1'de gösterilmiştir. Serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG_{ads}) denklemleri kullanılarak hesaplanır [47].

Tablo 1.1.*Çeşitli adsorpsiyon izotermleri*

No	İsim	İfade
1	Freundlish	$\theta = KC^{1/n}$
2	Langmuir	$K=C((1- \theta) / \theta)$
3	Frumkin	$KC=1/(1- \theta)e^{\theta / (1- \theta)}$
4	Temkin	$KC=e^{-2a\theta}$
5	Flory-Huggins	$\theta=KC/(X-KC)$

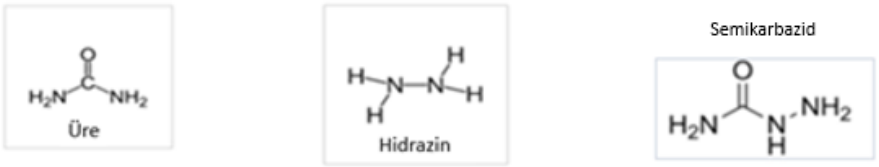
Burada. , a = etkileşim parametresi >0, çekim ve a < 0, itme X sabit parametre

Organik inhibitörlerin çoğu Langmuir veya Temkin'in adsorpsiyon izotermlerine uyar. log θ/1-θ vs log C eğimi lineer ise, bir inhibitörün Langmuir izotermine uyduğu anlaşılır..

1.6. Korozyon İnhibitörleri Olarak Tiyosemikarbazid Türevleri

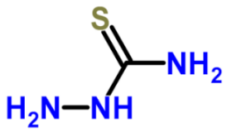
Semikarbazid, $OC(NH_2)(N_2H_3)$ formülüne sahip kimyasal bileşiktir. Suda çözünür beyaz katı bir maddedir, ayrıca karbohidrazit olarak da bilinir. Bu bileşik bir üre türevidir. Ürenin hidrazin ile reaksiyonundan elde edilir [48,49]:

$$OC(NH_2)_2 + N_2H_4 \rightarrow OC(NH_2)(N_2H_3) + NH_3$$



Şekil 1.8. Üre, Hidrazin ve Semikarbazid'in yapıları

Bir tiyosemikarbazid, semikarbazidin oksijen atomu yerine kükürt atomlu analogudur. Semikarbazonlar, bir keton (veya aldehit) ve bir semikarbazidin kondensasyon reaksiyonu ile türetilir.



Şekil 1.9. Tiyosemikarbazid

Semikarbazid ürünlerinin (semikarbazonlar ve tiyosemikarbazonlar) hücrelerde bakır veya demire bağlanarak antiviral, antienfektif ve antineoplastik bir aktiviteye sahip oldukları bilinmektedir. Semikarbazid, nitrofuran antibakteriyeller (furazolidon, nitrofurazon, nitrofurantoin) ve ilgili bileşikler dahil farmasötiklerin hazırlanmasında kullanılır. Semikarbazid, ince tabaka kromatografisinde (TLC) bir tespit reaktifi olarak kullanılır. Semikarbazid, TLC plakasında α-keto asitleri boyar ve sonuçlar ultraviyole ışığı altında görülebilir.

1.7.Korozyon İnhibitörü Olarak Tetrazol Türevleri

Tetrazoller, 5 elementli olup, dört azot atomu ve bir karbon atomundan oluşan bir sentetik organik heterosiklik bileşik sınıfıdır. En basit olanı tetrazolün kendisi, CH_2N_4'tür. Tetrazol ilk önce basınç altında susuz hidrazoik asit ve hidrojen siyanürün tepkimesiyle hazırlanmıştır. Heterojen bir katalizör olarak iyot veya silika destekli sodyum bisülfat varlığında organik nitrillerin sodyum azid ile işlenmesi, 5-

substituentli 1*H*-tetrazollerin verimli bir şekildre sentezini mümkün kılmıştır. 2-aril-5-trimetilsilil tetrazol değişik aril ve heteroaril diazonyum tuzları ile trimetil silil diazometanın siklokatılma reaksiyonu ile elde edildiği rapor edilmiştir [58].

Sentetik inhibitörler, metallerin korozyona karşı korumak için, sentez edilmelerinin kolay ve ekonomik olması, inhibisyon etkinliklerinin iyi olması ve düşük maliyetleri nedeniyle yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Önceden, etkili inhibitörlerin çoğunun, çoklu bağlara (çift ve üçlü bağlar) ve tüm aromatik halka formlarına ek olarak, hetero atomları (N, O, S ve P gibi) içeren sentetik bileşikler olduğu rapor edilmiştir. Bu sentetik inhibitörler metal yüzeylere yapışır ve metal/elektrolit ara yüzlerinde yüzey filmi oluşturarak koruma sağlarlar[51]. Sentetik inhibitörlerin metal yüzeyde adsorpsiyonu, metal ve test ortamının doğası ile birlikte potansiyel adsorpsiyon bölgelerinin niteliği ve sayısı gibi sayısız faktörlere bağlıdır. Tetrazol türevlerinin korozyon inhibitörleri olarak seçimi:

a) Ticari olarak temin edilebilen ucuz malzemelerden
b) Çok düşük bir konsantrasyonda bile yüksek önleme etkinliği sergileyen
c) Test ortamında yüksek çözünürlükte ve
d) Polar fonksiyonel gruplara (-CN, -OH ve $–NO_2$ gibi) ek olarak birkaç heteroatom, çoklu bağlar (çift bağlar) ve metal yüzeylerde adsorbe edebilecekleri aromatik halkalar şeklinde geniş konjugasyona sahip olmalarına göre yapılır.

1.8.Kuantum Kimyasal Hesaplamaları

Son zamanlarda, korozyon önleme mekanizmasını açıklamak için kuantum kimyasal hesaplamalar kullanılmaktadır [52-57]. Kuantum kimyasal hesaplamalarının korozyon mekanizmasını incelemek için çok güçlü bir araç olduğu kanıtlanmıştır. En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjisi ve dağılımı, incelenen inhibitörlerin yük dağılımı, mutlak elektronegativite (χ) değerleri ve inhibitörlerden metale elektronların fraksiyonu (ΔN) gibi yapısal parametreler hesaplanarak inhibisyon etkinliğiyle ilişkilendirilir. Bu çalışma, teorik olarak inhibisyon mekanizmasının araştırılması ve deneyden önce korozyon

inhibitörlerinin taranması için referans sağlamak için büyük öneme sahiptir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemleri hesaplamaları gerçekleştirmek için yaygın olarak kullanılır. DFT son yıllarda çok popüler olmuştur. Çünkü daha az zamanda diğer yöntemlere benzer kesinliklere ulaşabilmekte ve hesaplamalar açısından daha az maliyetli olmaktadır. DFT sonuçlarına uygun olarak, bir poli elektronik sistemin temel durumunun enerjisi, toplam elektronik yoğunluk aracılığıyla ifade edilebilir ve aslında, enerjiyi hesaplamak için dalga fonksiyonu yerine elektronik yoğunluğun kullanılması, DFT'nin temelini oluşturur. DFT, kuantum elektrokimyasının geliştirilmesindeki etkileri büyüktür ve bu durum 1980'lerin sonunda gradyan düzeltmeli ve hibrit fonksiyonel yöntemlerin kullanıldığı başarılı çalışmalara bağlanabilir. Meşhur Hohenberg-Kohn teoremlerine dayanarak, DFT elektron yoğunluğuna, *ρ(r)*'nin tek bir elektron dalga fonksiyonundan ziyade moleküler (veya atomik) temel durumundaki tüm bilgilerin taşıyıcısı olarak odaklanır. Elektron yoğunluğu, tüm elektronların kollektif katkılarından kaynaklandığı için, birçok Schrödinger denkleminin sistemin karmaşıklığındaki (serbestlik derecelerinin sayısı) azalma nedeniyle önemli bir sadeleştirme sonucudur. Özetle, Hohenberg-Kohn teoremi bir elektronik sistemin temel durumunun sadece elektronik yoğunluğun bir işlevselliği olduğunu ortaya koymaktadır. Prensip olarak, bir moleküler sistemin tüm özelliklerini hesaplamak için sadece yoğunluk bilgisine ihtiyaç duyulur. DFT'de, bir N elektron sistemi için temel durum toplam enerjisi, üç boyutlu temel durum elektronik yoğunluğu *ρ(r)* ve dış potansiyel *v(r)* biçiminde ifade edilir.

$$E[\rho] = F[\rho] + \int dr\rho(r)v(r) \tag{1.18}$$

Burada; F[ρ] fonksiyonel elektronik kinetik enerjinin toplamı tarafından verilen Hohenberg-Kohn'un evrensel fonksiyonelidir ve:

$$N = \int dr\rho(r) \tag{1.19}$$

Elektron yoğunluğunun uygun normalizasyonunu normalleşmesini sağlar. Genelleştirilmiş DFT şu şekilde ifade edilir:

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (1.20)$$

Burada; T_s kinetik enerji işlevi (*s*, kinetik enerjinin bir Slater determinantından elde edildiğini belirtir),E_{ne}, elektron-nükleer çekim fonksiyonelidir, *J*, elektron-elektron itme işlevinin Coulomb kısmıdır ve E_{xc}, değişim korelasyonu fonksiyonelini temsil eder. Bu terimlerin her birinin elektron yoğunluğuna olan bağımlılığı, her terimi takip eden parantez içinde ρ ile temsil edilir. Ne yazık ki, evrensel olması gereken değişim korelasyon enerjisi fonksiyonelliği bilinmemektedir ve çoğunlukla diğer orbital türlerinden farklı olan Kohn-Sham (KS) orbitallerinin kullanımıyla pratik (ve yaklaşık) çözümler elde edilmektedir. Bu da dolu KS ortbitallerin karelerinin toplamının, sistemin sadece gerçek elektron yoğunluğu olduğu ve sadece Hartree-Fock gibi diğer kuantum kimyasal yöntemlerinde yaklaşık bir varsayımdan farklıdır. Metal koruması için organik korozyon inhibitörlerinin tasarımı (bunların korozyona uğramaması için metal yüzeylere kovalent olarak bağlananlar), belirli bir organik molekülün nasıl reaktif olduğunu açıklayan kimyasal tanımlayıcıların kullanılmasını gerektirir. Kuantum kimyasal tanımlayıcıları, organik maddelerin elektronik yapısı ve metal yüzeyler arasında kovalent bağ oluşumunda rol oynayan kimyasal mekanizmalarla ilgilidir. Birçok verimli korozyon inhibitörleri, azot, oksijen, kükürt ve π bağları gibi heteroatomlar bakımından zengin organik bileşiklerdir. Aynı moleküler yapı üzerinde hem azot hem de kükürt atomları taşıyan organik inhibitörlerin, sadece azot atomuna sahip inhibitörlerden daha etkili olduğu bildirilmiştir. Organik bileşiklerin korozyon önleme etkinliğinin adsorpsiyon özellikleriyle ilgili olduğu genel olarak kabul edilmektedir. Bu moleküllerin adsorpsiyonu, temel olarak, inhibitör molekülünün fonksiyonel gruplar, sterik faktör, aromatiklik, donör atomlarındaki elektron yoğunluğu ve verilen elektronların p-orbital karakteri, moleküllerin elektronik yapısı ve moleküllerin inhibitör ve metal yüzey arasındaki etkileşim kuvveti gibi bazı fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır. Organik inhibitör, elektronları yalnızca metalin serbest olan d-orbitaline vermekle kalmamalı, aynı zamanda metalin d-yörüngesinden elektronları alarak geri bağlanma oluşumusağlamalıdır. Kimyasal reaktivite, tam olarak, DFT'nin kimyasal potansiyelini (μ) elektron sayısına göre ilk türevleriyle ve dolayısıyla χ

elektronegativitesiyle ilişkilendirir. Bir sonraki temel özellik, elektron sayısına göre enerjinin ikinci türevi ile kimyasal sertlik kavramının tanımlanmasıdır:

$$\eta = \left[\frac{\delta^2 E}{\delta N^2}\right]_v = \left[\frac{\delta \mu}{\delta N}\right]_v \tag{1.21}$$

$$x = \mu = \left[I + \frac{A}{2}\right] \tag{1.22}$$

HOMO ve LUMO moleküler orbitallerinin enerjilene göre, sertlik şöyle verilir:

$$\eta = \frac{I-A}{2}, \eta = \frac{E_{LUMO}-E_{HOMO}}{2} \tag{1.23}$$

Burada I ve A are sırasıyla iyonlaşma potansiyeli ve elektron ilgisi, böylelikle Mulliken'in elektronegatiflik tanımını geri kazanılmıştır. Dahası, Sanderson'un iki veya daha fazla atomun bir molekül oluşturmak üzere bir araya geldiğinde elektronegativitelerinin aynı ara değere ayarlandığını belirten elektronegatiflik dengeleme ilkesi için teorik bir gerekçe sağlanmıştır. Küresel yumuşaklık (S), küresel sertliğin (η) tersidir ve aynı ara değere göre verilmiştir:

$$S = \frac{1}{2\eta} = \left[\frac{\partial N}{\partial \mu}\right]_{v(r)} \tag{1.24}$$

Parabolik model kullanılarak, küresel elektrofiliklik indeksinin (ω) şu şekilde de yazılabileceği gösterilmiştir:

$$\omega = \frac{(I+A)^2}{8(I+A)} \tag{1.25}$$

Elektron yükü transferi (ΔN), baz B'den asit A'ya ve ilgili enerji değişimi ΔE aşağıdaki gibi verilir:

$$\Delta N = \frac{\mu_B - \mu_A}{2(\eta_A+\eta_B)} \; ve \; \Delta E = \frac{(\mu_B-\mu_A)^2}{2(\eta_A+\eta_B)} \tag{1.26}$$

A ve B indisleri yerine metal ve mol indisleri ve μ yerine χ kullanılırsa ve metal yüzeyin elektronegatifliği metal yüzeyin (Φ) iş fonksiyonu ile değiştirilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\Delta N = \frac{\chi_{metal} - \chi_{mol}}{2(\eta_{metal} + \eta_{mol})} = \frac{\Phi - \chi_{mol}}{2\eta_{mol}} \quad (1.27)$$

$$\Delta E = \frac{(\chi_{metal} - \chi_{mol})^2}{4(\eta_{metal} + \eta_{mol})} = \frac{(\Phi - \chi_{mol})^2}{4\eta_{mol}} \quad (1.28)$$

Organik inhibitörlerin lokal reaktivitesi, kimyasal reaktivite ölçümlerinin yanı sıra reaktif bölgelerin ve molekülün nükleofilik ve elektrofilik davranışının bir göstergesidir.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Tetrazoller ve tiyosemikarbazid türevlerinin bakır ve alaşımlarının korozyon inhibitörleri olarak kullanımı ve aynı zamanda inhibitörlerin inhibisyon etkinliklerinin öngörülmesini sağlayan kuantum kimyasal hesaplamaları ilgili literatür çalışması yapılmıştır.

Tiyosemikarbazid ve türevleri, farklı metalik substratlar için korozyon inhibitörleri olarak kullanılır [58]. Korozyon inhibitörleri, yapıları bozulmaya karşı korumak için korozyon teknolojisinde yaygın olarak kullanılan kimyasal bileşiklerdir. Korozyon inhibitörleri, çelik yüzeyinde koruyucu bir film oluşturarak ve agresif iyonların beton matrikse girmesini azaltarak koruma sağlar. Farklı heteroatomlar içeren homolog organik maddelerin serisinin inhibisyon etkinliği şu şekilde sıralanır; P>Se>S>N>O. Üre (U), tiyoüre (TU), tiyoasetamid (TA) ve tiyosemikarbazid (TSC) gibi bazı amidler ve türevlerinin potansiyel inhibitörler olduğu bulunmuştur. Azot ve kükürt bileşiklerinin bir karışımının genellikle tek tipten daha iyi olduğu bilinmektedir. Çeşitli azot ve kükürt içeren bileşiklerin, farklı metaller için etkili inhibitörler olduğu ve amid moleküler yapıları ve bunların inhibisyon etkinlikleri arasındaki ilişkiler çeşitli araştırmalarda ele alınmıştır. Etanolamin, dimetiletanolamin N,N-dimetiletanolamin gibi aminoalkoller aynı zamanda ticari korozyon inhibitörlerinde betonarme demirinin korunmasında da kullanılabilmektedir.

A.M Al-Bonayan [59] 2 NH_3PO_4 çözeltisinde karbon çeliğini korozyondan korumak için tiyosemikarbazid (TSC) ve 4-fenil tiyosemikarbazid (PTSC) inhibitörlerini kullanmıştır. İnhibisyon etkinliği, inhibitör konsantrasyonlarında artışla artmış ve sıcaklığın yükselmesi ile azalmıştır. İncelenen bileşiklerin adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuştur. Araştırılan bileşiklerin karma tip inhibitörler olduğunu ancak katodun anottan daha fazla polarize edildiğini raporlamışlardır. Elde edilen negatif $\Delta G°_{ads}$ değeri, bu bileşiklerin karbon çeliği yüzeyinde kendiliğinden adsorbe edildiğini göstermiştir. Çalışılan tüm yöntemlerden elde edilen inhibisyon etkinliğinin PTSC>TSC olduğunu bulmuşlardır. Bisceglie vd. [60], 4-

florobenzaldehit tiyosemikarbazon ve bunun metillenmiş türevi, 4-florobenzaldehit, 2-metiltiyosemikarbazon olmak üzere iki molekülün hidroklorik asitte yumuşak çelik üzerindeki antikorozif bileşikler olarak aktivitesini incelemişlerdir. Ayrıca, Zn (II) komplekslerini, [Zn(fbt)2] ve [Zn(Me-fbt)2]Cl_2'yi de incelemişlerdir. Deneylerin sonucunda, inhibisyon etkinliğinin [Zn(fbt)2]<Me-fbt<Hfbt<[Zn(Mefbt)$_2$]Cl_2 sırasınla arttığı sonucuna varmışlardır. Gözlemlenen sıranın nedeni, moleküllerin metal yüzeyle etkileşime girme eğiliminden kaynaklandığını bulmuşlardır. İki organik molekülün iyi inhibitörler olduğu bulunmuştur ve ikisi de şu ortak özellikleri paylaşmaktadır: her ikisi de düzdür ve metal numunenin yüzeyindeki metal atomlarının boş orbitalleri ile etkileşime girebilen çok benzer HOMO ve metal elektronlarını verimli bir şekilde barındırabilen LUMO sergilemektedir. [Zn(fbt)$_2$]'nin üç boyutlu yapısı, molekülü metal yüzey üzerinde verimli bir şekilde adsorbe edilmesini sağlar ve bu onun en düşük aktivitesini açıklayabilir. En aktif bileşik olan [Zn(Me-fbt)$_2$]Cl_2 için kendi başına bir tartışma gereklidir. Aslında, asidik protonun ikinci bileşikte bir metil ile ikame edilmesi, tiyon-tiyol tatomerizmini önler, molekülün deprotonatlanmasını önler ve bir iyonik bileşik oluşumuna neden olur. Kompleksin bu katyonik yapısı [Zn(Me-fbt)$_2$]$_2^+$, bu molekülü, metal iyonlarının ilk salınmasından sonra kendiliğinden negatif yüklenme eğiliminde olan metal bir yüzey üzerinde özellikle etkili kılan anahtar özellik olabilir. Bu hipotez, deneysel sıranın tahminini mümkün kılan kuantum mekaniksel hesaplamalardan elde edilen tek parametrenin dipol momenti olduğu gerçeğiyle uyuşmaktadır. Bu ön sonuçlar, katyonik komplekslerin korozyon önleme çalışmalarındaki rolünü araştırmak için daha fazla araştırmanın gerekli olduğunu göstermektedir.

El-Shafei vd. [61], Tiyosemikarbazid ve feniltiyosemikarbazid'in 2,0 M HCl'de çözeltisinde çeliğin korozyon hızı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Elektrokimyasal sonuçlar, incelenen tüm bileşiklerin katodik tip inhibitörler olarak hareket ettiğini göstermiştir.

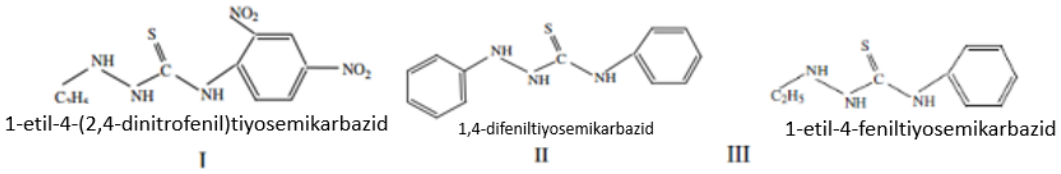
Al-Amiery vd. çalışmalarında [62], 2-(1-metil-4-((E)-(2-metilbenziliden) amino)-2-fenil-1*H*-pirazol-3-(2*H*)-iliden)-hidrazin karbotioamid (HCB), bir korozyon inhibitörü olarak 4-aminoantipirin, tiyosemikarbazid ve 2-etilbenzaldehitin reaksiyonundan sentezlemişlerdir. Bu çalışmada sentezlenen yeni korozyon

inhibitörü, FTIR ve NMR spektral verileri kullanılarak tanımlanmıştır. HCB'nin 1,0 M HCl'de yumuşak çelik üzerindeki korozyon inhibitör etkileri, potansiyodinamik polarizasyon (PDP) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlar, HCB'nin asidik çözelti içinde yumuşak çelik aşınmasını önlediğini ve inhibitör etkinliğinin inhibitör konsantrasyonunda bir artışla arttığını göstermiştir. İnhibisyon etkinliğinin 5,0 mM'de %96,5'e yükseldiği bulunmuştur. Empedans parametrelerindeki değişiklikler, HCB'nin yumuşak çelik yüzeyinde adsorbe edildiğini ve koruyucu bir film oluşumuna yol açtığını ortaya koymuştur.

Mohan vd. [63], 1,4-bis(2-nitrobenziliden) tiyosemikarbazidin (BBTS) yumuşak çeliğin korozyona karşı 1,0M HCl'de potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans yöntemleri kullanarak önleme etkinliğini araştırmışlardır. İnhibisyon etkinliği (IE), korozyon hızı ve yüzey kaplama kesri değişik derişimlerde BBTS kullanılarak değerlendirilmiştir. Araştırmanın sonuçları, bu bileşiğin, hidroklorik asitte yumuşak çelik korozyonu için iyi inhibe edici özelliklere sahip olduğunu ve BBTS'nin, karma tip bir inhibitör olduğunu göstermiştir. Elektrot yüzeyinde kimyasal olarak absorbe edilen BBTS, Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuş ve yumuşak çelik yüzey üzerinde kararlı bir yüzey kompleksi oluşturmuştur. Halojenür iyonunun asit çözeltisindeki sinerjistik etkisi, BBTS inhibitörünün adsorbe edilmiş iyodür iyonu ile birlikte adsorpsiyonunu gerçekleştirmiştir. İnhibisyon etkinliğindeki artış, inhibitör moleküllerinin adsorpsiyonuna ve metal yüzey üzerinde koruyucu film oluşumuna bağlanmıştır. İnhibitörün yapısındaki aromatik halkanın p-elektronları, N, S atomlarının ortaklanmamış elektron çiftleri ile demirin boş d-orbitalleri arasında adsorbe olmuştur. Demir klorohidroksi kompleksinin oluşumu ve yüzey alanı bariyer koruması sağlamıştır. Yüzey morfolojisi koruyucu bir filmin varlığını ortaya çıkarmıştır. Halojenür iyonunun sinerjistik etkisi, yumuşak çelik yüzeyini kaplayan iyodür iyonu üzerinden BBTS'nin kompleks oluşturmasına bağlanmıştır.

2,0 M HCl çözeltisinde karbon çeliğinin korozyonu inhibitör olarak yeni tiyosemikarbazid türevleriyle ağırlık kaybı, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi gibi farklı teknikler kullanılarak incelenmiştir. Termodinamik parametreler hesaplanmış ve tartışılmıştır [64].

İncelenen tiyosemikarbazid türevleri, 2,0 M HCl'de karbon çeliği için inhibe edici özellikler sergilemiştir. İnhibitör etkinliği, inhibitör konsantrasyonundaki artışla artmıştır. Tüm konsantrasyonlarda % inhibisyon etkinliği I>II>III (Şekil 2.1) şeklinde olmuştur. Tiyosemikarbazid türevleri karma tip inhibitörler olarak davranmıştır. Araştırılan tüm bileşiklerin adsorpsiyonunun, Temkin'in adsorpsiyon izotermini takip ettiği doğrulanmıştır. Bu çalışmadan elde edilen adsorpsiyon serbest enerjisinin negatif değeri, bu bileşiklerin karbon çeliği yüzeyinde kendiliğinden adsorbe edildiğini göstermektedir.



Şekil 2.1. Tiyosemikarbazid türevleri

Tiyosemikarbazon bileşikleri, Fe78B13Si9 alaşımının %10 MeOH içeren 0,2 M Na_2SO_4 çözeltisi içinde korozyonuna karşı karma inhibitörler olarak işlev gördüğü rapor edilmiştir [65]. İnhibitör etkinliği, inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla arttığı rapor edilmiştir. ΔG^o_{ads} negatif değerleri, alaşım yüzeyindeki inhibitör moleküllerin kendiliğinden adsorpsiyonunu göstermiştir. Fe78B13Si9'un inhibitörlerin yokluğunda ve varlığındaki optik mikrografi çalışmaları, test çözeltisi ile amorf yüzey arasındaki reaksiyonları önemli ölçüde azaltmaktadır.

Ramya vd. [66], Alkil benzimidazoller ve TSC'nin yumuşak çeliğin hidroklorik asitte potansiyodinamik polarizasyon, EIS, adsorpsiyon, yüzey çalışmaları ve hesaplama yöntemleri kullanılarak farklı sıcaklıklarda korozyon inhibisyonu üzerindeki sinerjik etkisini araştırmışlardır. Sinerjik etkileşimin derecesi sıcaklıkla artmıştır. Moleküllerin bazı elektronik özelliklerini hesaplamak ve engelleyici etki ve moleküler yapıları tespit etmek için kuantum kimyasal yaklaşımı kullanılmıştır. Korozyon önleme etkinlikleri ve global kimyasal reaktivite, toplam enerji, E_{HOMO}, E_{LUMO} ve enerji farkı (ΔE) gibi bazı parametrelerle ilgilidir. Tiyosemikarbazid (TSC), yaklaşık 1,99 Å bağ uzunluğuna kadar benzimidazol türevleri ile etkileşime girmiştir. Bu etkileşim, tiyosemikarbazid (TSC) ve benzimidazoller arasında bir

hidrojen bağı oluşumunu temsil etmektedir. TSC ve benzimidazol türevlerinin bu sinerjistik etkileşimi, hidroklorik asitte yumuşak çeliğe karşı inhibitör etkinliğinin arttığını rapor etmişlerdir.

Prakashaiah vd. [67], (*E*)-2-(2-hidroksibenziliden) hidrazinkarbotiyomid (MHC), (*E*)-2-(2,4-dihidroksibenziliden) hidrazinekarbiyotioamid (DHC) ve (*E*)-2-3,4-trihidroksibenziliden) hidrazinkarbothioamid (THC) olmak üzere üç tiyosemikarbazon türevlerini sentezlemişler ve % 3'lük NaCl çözeltisi içinde 2024-T3 alüminyum alaşımı üzerindeki korozyon önleme etkilerini incelemişlerdir. Korozyona uğramış alaşımın yüzey morfolojisi ve yüzey bileşimi FESEM, 3D profilometri, EDX spektroskopisi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Sentezlenen inhibitörlerin, alaşım yüzeyinde kompleksin adsorbe edilmiş bir tabakasını oluşturarak AA2024-T3 üzerinde korozyon koruması sağladığı bulunmuştur. MHC<DHC<THC sırasına göre inhibitör etkinliği sergilemişlerdir. Kuantum kimyasal hesaplamalar deneysel sonuçlar ile uyumludur.

El-Shafei vd. [68], Tiyosemikarbazid, fenil tiyosemikarbazid Girad's T ve fenil tiosemikarbazid Girard's P'nin 2 M HCl'deki çeliğin korozyon hızı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Ağırlık kaybı ve potansiyostatik polarizasyon teknikleriyle elde edilen koruma etkinliğinin adsorpsiyon ölçümleriyle iyi uyum içinde olduğu bulunmuştur. Bu davranış, metal yüzey üzerindeki inhibitörlerin adsorpsiyon modunun önerilen iskelet gösterimi ile ilişkilendirilmiştir. Elektrokimyasal sonuçlar, incelenen tüm bileşiklerin katodik tip inhibitörler olarak hareket ettiğini göstermiştir. Elde edilen verilerin hem Temkin adsorpsiyon izotermine hem de kinetik-termodinamik modeli ile iyi uyum sağladığını rapor etmişlerdir.

BinXu, vd. [69], iki Schiff bazı türevinin 1,0 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonuna etkisini elektrokimyasal teknikler, SEM ve teorik hesaplama yöntemleri ile araştırmışlardır. Deneysel sonuçlar, 2-piridinkarboksaldehid tiyosemikarbazonun (2-PCT) inhibitör etkinliğinin, 4-piridinkarboksaldehid tiyosemikarbazondan (4-PCT) daha yüksek olduğunu ve her ikisinin de 1,0 M HCl'de yumuşak çelik için iyi inhibitörler olduğunu göstermiştir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, iki inhibitörün karma tip inhibitör olarak etki ettiğini ortaya koymuştur. İnhibitörlerin

adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuş ve termodinamik parametreler (E_a, K_{ads}, ΔG^0_{ads}) hesaplanmış ve tartışılmıştır. Korozyonu önleme mekanizması, PZC ölçümleri ve teorik hesaplama yöntemleri ile belirlenmiştir.

Ambrish, vd. [70], 4-((2-(5,6-difenil-1,2,4-triazin-3-il) hidrazineyliden) metil)-N, N-dimetilanilin (HT-1), 3-(2-(4-metoksibenziliden) hidrazinil)-5,6-difenil-1,2,4-triazin (HT-2) ve 2-(2-(5,6-difenil-1,2,4)Triazin-3-yl) hidrazineyliden) metil) fenolun (HT-3) 1,0 M HCl'de yumuşak çelik korozyonuna etkisini gravimetrik yöntem, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, potansiyodinamik polarizasyon, taramalı elektron mikroskobu, yoğunluk fonksiyonel teorisi ve moleküler dinamik simülasyonu kullanarak incelemişlerdir. Optimum konsantrasyondaki (80 mg L^{-1}) korozyon önleme etkinlikleri, 308 K'de sırasıyla;% 98,6 (HT-1), % 97,1 (HT-2) ve % 94,3'tür (HT-3). Korozyon önleme etkinliği, konsantrasyondaki artış ile artmış ve sıcaklıktaki artış ile azalmıştır. Yumuşak çelik yüzeyinde HT'lerin adsorpsiyonu Langmuir izotermine uyduğu kanıtlanmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon çalışması, inhibitörlerin katodik kontrollü karma tipte olduğunu doğrulamıştır. SEM analizi, metal yüzeyin inhibitör varlığında pürüzsüz olduğunu göstermiştir. Kuantum kimyasal hesaplama ve moleküler dinamik simülasyon, deneysel bulguları desteklemiştir.

Goularat vd. tarafından tiyosemikarbazid türevlerinin korozyon inhibitörleri olarak kullanımı da rapor edilmiştir [71]. Ateya vd. [72] asit çözeltisinde tiyosemikarbazid kullanımı demiri korozyonunu önlediğini bildirmişlerdir.

Muralisankar vd. [73] HCl'de yumuşak çelik üzerinde bir korozyon inhibitörü olarak N(1)-pentilisatin-N(4)-metil-N(4)-fenil tiyosemikarbazon (PITSc) kullanmışlardır. Preethi vd. [74], aromatik bir hidrazit türevi kullanarak, 1,0 MHCl içinde yumuşak çeliğin korozyonuna inhibitör etkisini araştırmışlardır.

1,2,4-Triazol, 3-amino 1,2,4-traizol (ATA), 3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazol (AMT) ve 3-amino 5-metiltiyo 1,2,4-triazol (AMTT) ve iyonik sürfaktanların asetil trimetil amonyum bromür (CTAB) ve Sodyum Dodesil Sülfat (SDS) türevlerinin asidik çözelti içerisinde bakırın korozyon kontrolüne etkisi gravimetrik ve

elektrokimyasal yöntemlerlearaştırılmıştır [75]. Triazollerin ve surfaktantların etkisi birlikte değerlendirilmiştir. Korozyon potansiyeli gibi elektrokimyasal parametreleri, korozyon akım yoğunluğu, korozyon hızları ve inhibisyon etkinliği belirlenmiştir. Sonuçlar, tüm triazol AMTT'lerin en iyi inhibisyon etkisini gösterdiğini ve anyonik surfaktant SDS'nin, yüzeyi, katyonik surfaktant CTAB'den daha iyi koruduğunu ortaya koymaktadır. Polarizasyon verileri, tüm inhibitörlerin karma tip bir inhibitör olarak davrandığını ortaya koymaktadır. Bu inhibitörlerin, bakır yüzeyindeki adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur.

1-Fenil-5-merkapto-1,2,3,4-tetrazol (PMT), 1,2,3,4-tetrazol (TTZ), 5-amino-1,2,3,4-tetrazole (AT) ve 1-fenil-1,2,3,4-tetrazol (PT) gibi bazı tetrazol tipi organik bileşiklerin nitrik asit çözeltisinde pirincin korozyonu üzerine etkisi ağırlık kaybı, polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile incelenmiştir [76]. Çalışılan yöntemler birbirine benzer sonuçlar vermiştir. Elde edilen sonuçlar PMT'nin en iyi inhibitör olduğunu ve inhibisyon etkinliğinin (% İE), PMT>PT>AT>TTZ sırasını takip ettiğini göstermektedir: Polarizasyon ölçümleri ayrıca tetrazollerin, hidrojen çıkış (evoluation) reaksiyonunun mekanizmasını değiştirmeden karma tip inhibitör olarak işlev yaptığını göstermiştir. Atomlardaki kısmi π yükleri hesaplanmıştır. En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi E_{HOMO} ile inhibisyon etkinlikleri arasındaki korelasyon araştırılmıştır. PMT'nin pirinç yüzeyinde adsorpsiyonu, Langmuir izotermine uymaktadır. Sıcaklığın etkisi de 25-50ºC aralığında incelenmiştir.

Hao vd. [77], indiyum kalay oksit (ITO) yüzeyine bakır parçacıklarını elektrokimyasal olarak kaplayıp 1,2,4-triazol-3-karboksilik asitin (TCA) bakır oksidasyonuna karşı inhibe edici özelliğini araştırmıştır. Cu(100) ve Cu(111) model yüzeyleri üzerindeki TCA-2H'nin yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları, düşey bir yönelimde ^{1}N, ^{2}N ve karboksilat oksijenlerden biri ile adsorbe edildiğini göstermiştir. Dahası, Cu(100) üzerindeki TCA-2H'nin hesaplanan titreşim frekansları, inhibe edici etkiyi gösteren türlerden gözlemlenenlerle uyuşmaktadır.

Walker [78], bakır için korozyon inhibitörü olarak Triazol, Benzotriazol ve Nafhtriazolün kullanımını incelemiştir. Bu bileşikleri içeren asidik, nötr ve alkali

çözeltilere batırılmış bakırın aşındığı rapor edilmiştir. Triazolün genellikle zayıf bir inhibitör olduğu, Benzotriazol ve Nafhtriazol'ün çok daha iyi olduğu, Nafhtriazol'ün ise en iyi korumayı sağladığı bulunmuştur.

Antonijevic vd. [79] bakırın elektrokimyasal korozyonunum inhibitörlerin kullanımı ile önlenmesinin literatür araştırmasını yapmışlardır. İnorganik bileşikler de araştırılmış, ancak organik bileşikler ve bunların türevleri çok daha fazla sayıda dahil edilmiştir. Araştırmacılar, bileşik yapısının, konsantrasyonunun, uygulama yönteminin ve ayrıca inhibitörün inhibisyon etkinliğinde kullanıldığı ortamın etkisine dikkat çekmiştir. Dahası, etki mekanizmaları incelenmiştir. Yeni sentezlenen bileşiklerin korozyon önleyici olarak işlev görme olasılıklarını tahmin edebilecek modeller bulma girişimleri, teori ve benzer yapıdaki maddelerin pratik araştırmalarını birleştirmeleri de önemlidir.

Appa Rao vd. [80] Cu-Ni (90/10) alaşımının sentetik deniz suyu ve 10 ppm sülfit içeren sentetik deniz suyu içerisindeki korozyonunun kontrolünde 5-(3-aminofenil)tetrazol (APT)'nin inhibisyon performansını araştırmışlardır. İnhibitör performansını değerlendirmek için elektrokimyasal empedans, potansiyodinamik polarizasyon, siklik voltammetri (CV), ağırlık kaybı ve taramalı elektron mikroskobu (SEM)/enerji dağıtıcı X-ışını analizi (EDX) yöntemleri kullanılmıştır. Empedans çalışmalarının sonuçları hem yük transfer direncinin hem de film direncinin, APT konsantrasyonundaki bir artışla arttığını ve 6,5 mM'lik bir konsantrasyonda % 99,72'lik bir inhibisyon etkinliğine sahip mükemmel bir inhibitör olarak işlev gösterdiğini ortaya koymuştur. APT filmi, 60 °C'lik bir sıcaklıkta bile son derece koruyucu olduğu görülmüştür. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları, APT'nin karma tip inhibitör olarak işlev gördüğünü ortaya koymuştur. CV çalışmaları, koruyucu APT filminin Ag/AgCl'e karşı +850 mV anodik potansiyellere kadar stabil olduğunu göstermiştir. Ağırlık kaybı çalışmalarına göre, 30 günlük daldırma süresinden sonra bile APT % 99'dan fazla bir inhibisyon etkinliği göstermiştir. SEM-EDX çalışmaları alaşımlı yüzeylerde korozyon olmadığını ve koruyucu APT filmi bulunduğunu kanıtlamışlardır.

Sayed vd. [81] 3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazol (AMTA) ve 5-(3-Aminofenil)-tetrazol (APTA)ile sodyum klorür (%3,5 NaCl) çözeltilerinde %99,999 saflıktaki bakırın korozyon inhibisyonunu araştırmışlardır. Korozyon inhibisyonu, çeşitli elektrokimyasal testler, gravimetrik test ve pH ölçümleri kullanılarak incelenmiştir. Polarizasyon eğrileri, AMTA veya APTA'nın varlığının, bakır korozyonunu başarıyla azalttığını ve bu etkinin, bileşiklerin konsantrasyonunun artmasıyla yükseldiğini göstermiştir. Kronoamperometrik deneyler, bakır için en yüksek akımların sadece % 3,5 NaCl'de kaydedildiğini gösterirken, inhibitörlerin varlığı çözünme akımlarını büyük ölçüde azaltmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, inhibitörlerin varlığının, çalışılan tüm frekans aralığında bakır empedansını önemli ölçüde arttırdığını ortaya koymuştur. Gravimetrik deneyler, korozyon hızının ve çözeltinin pH'ının, organik bileşiklerin varlığından dolayı 24 günlük bakır daldırma işleminden sonra en aza düştüğünü göstermiştir. Hem elektrokimyasal hem de gravimetrik veriler, inhibitörlerin varlığının korozyon hızını düşürdüğünü ve %3,5 NaCl çözeltilerinde bakır için korozyon direncini arttırdığını doğrulamıştır.

Al Kharafi vd. [82] 5-fenil-1*H*-tetrazol (PTAH) kullanarak tuzlu suda bakırın korozyon inhibisyonunu incelemişlerdir. Deneyler ayrıca tiyosülfat veya sülfit iyonlarıyla kirlenmiş tuzlu suda da gerçekleştirilmiştir. Potansiyodinamik ve potansiyostatik polarizasyon testleri yapılmıştır. Polarizasyon testleri PTAH varlığının anodik akım yoğunluğunda belirgin bir azalma ile sonuçlandığını göstermiştir. Akım yoğunluğunda azalma inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. Standart serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG^o) 20 ^oC'de -49,15 $kJ.mol^{-1}$ hesaplanmıştır. Bu değerler, PTAH ve bakır yüzeyinin etkileşimlerinde meydana gelen kimyasal adsorpsiyona işaret etmiştir. PTAH içeren ve içermeyen tuz çözeltisinde sırasıyla 71,8 ve 17,7 $kJ.mol^{-1}$aktivasyon enerjileri ölçülmüştür. Aktivasyon enerjilerindeki büyük farklılıklar, PTAH inhibitörünün yüksek inhibisyon etkinliği gösterdiğini belirtir. Tuz çözeltisinin tiyosülfat veya sülfit iyonları ile kirlenmesi PTAH'ın pasifliğini azaltmıştır.

Lei, vd. [83] üç tetrazol türevi (TD) olan 1-(3-asetamid)fenil-5-merkaptotetrazol (ACET), 1-fenil-5-merkaptotetrazol (PHMT) ve 1-metil-5-merkaptotetrazolü (MMT)

elektrolizle Cu microvia doldurmak için yeni düzelticiler olarak çalışmışlardır. Cu deposition potansiyelinin, Cu kaplama çözeltilerine TD'lerin eklenmesi ile azaldığı, gözlenen en düşük biriktirme potansiyelinin MMT ile gözlenen en büyük biriktirme potansiyelindeki değişimin (Δη) ACET olduğunu rapor etmişlerdir. ACET, SPS, Cl^- ve OP/OE ile en güçlü konveksiyona bağlı adsorpsiyon davranışı sergilemiş ve bakır yüzey katmanının kalınlığı 1,0∼10,0 ppm ACET konsantrasyon aralığında ∼15 μm'ye kadar inceltilebilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları, hem yük aktarma direncinin (R_{ct}) hem de adsorbe edilmiş katman direncinin (R_{ad}) TD'lerin eklenmesiyle arttığını göstermiştir. Kuantum kimyasal hesaplamaları, TD'lerin enerji boşluklarının (ΔE) negatif Δη ile korele olduğunu ve yüzey adsorpsiyonu için en aktif reaksiyon bölgelerinin, tiyol formlarında N3 ve Fukui fonksiyonları ile TD'lerin tiyon formlarında N4 olduğunu göstermektedir.

Tetrazol ve türevlerinin asit ortamında karbon çeliği ve paslanmaz çelik 316 için korozyon inhibitörleri olarak kullanımı Verma vd. [84], Abdul-Nabi vd. [85], Sayed vd. [86] ve Ehsani vd. [87] tarafından incelenmiştir.

Kovačević, vd. [88] korozyon deneyleriyle imidazolleri, 1,2,4-triazolü ve 1-metil türevlerini NaCl çözeltisindeki bakır korozyon inihibitörü olarak değerlendirmiş ve DFT hesaplamaları ile inhibitörlerin Cu (II)'ye bağlanmalarını karakterize etmişlerdir. Protonlanmamış triazoller, 1-metil-triazole göre daha kuvvetli adsorbe olur. Bununla birlikte, protonlanmamış imidazol, 1-metil ve nötr imidazolden sadece biraz daha ekzotermik sulu faz adsorpsiyon serbest enerji gösterdiğini rapor etmişlerdir. Bu, triazolün 1-metil-triazolden daha etkili bir inhibitör olması gerektiğini, imidazol ve 1-metil-imidazolün etkinliğinşin benzer olduğunu göstermektedir. Deneysel ölçümler yalnızca bu çıkarımı kısmen desteklemektedir, çünkü 1-metil-imidazol, yüksek konsantrasyonlarda korozyonu hızlandırmıştır.

Doddahosuru, vd. [89] yeni sentezlenen üç tetrazol molekülünün, (3-(3-metoksifenoksimetil)- 6-fenil-7*H*- [1,2,4]triazol [3,4-b][1,3,4] thiadiazineasit-3-MPTT, 4-Amino-5-(3-MetoksifenoksiMetil)-4*H*-[1,2,4]triazol-3-tiyo-4-AMTT,3 Metoksifenoksiasetik asid hidrazid-3-MAH) ortamındaki yumuşak çeliğin korozyon inhibisyonu üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Tafel eğrilerinden, anodik

reaksiyonun daha polarize olduğu açıktır. Empedans çalışması, R_{ct} değerindeki artışın koruyucu bir filmin oluşumuna atfedilebileceğini ve C_{dl} değerindeki düşüşün elektriksel çift tabakanın kalınlığındaki bir artıştan kaynaklandığını ortaya koymaktadır. Toplam enerji, E_{HOMO} ve yumuşaklık sırasıyla 3-MPTT>4-AMTT>3-MAH şeklinde ve dipol momenti, E_{LUMO}, enerji aralığı, iyonlaşma potansiyeli ve sertlik sırasıyla 3-MPTT<4-AMTT<3 MAH şeklinde bulunmuştur.

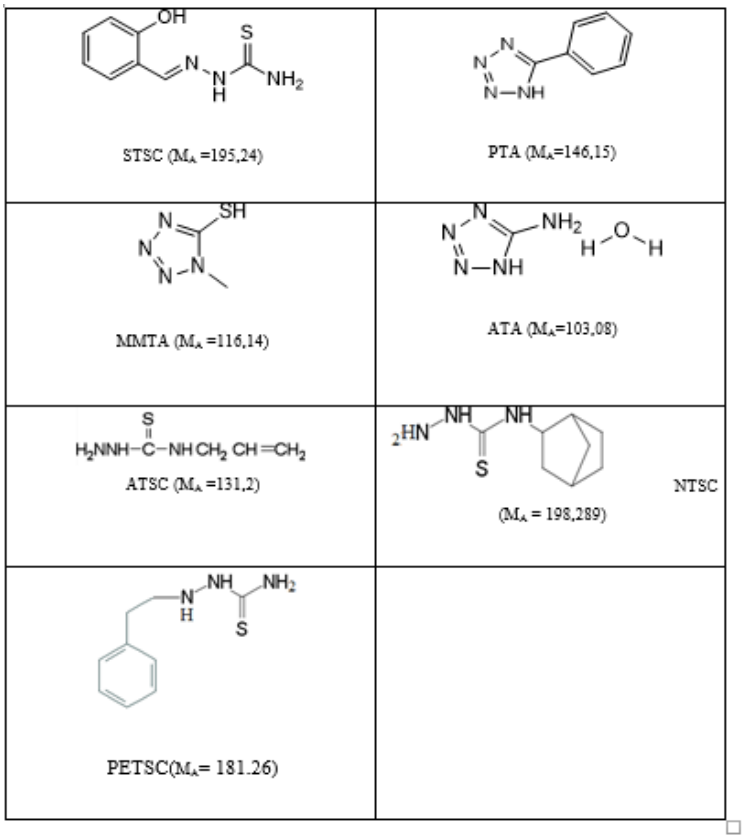
Kovačevićet vd. [89], protonlanmış, nötr ve deprotonlanmış düzlemsel azol moleküllerinin Cu(111) ile adsorpsitonunu yoğunluk fonksiyonel teori hesaplamaları ile karakterize etmişlerdir.

Kemisorpsiyon bağlanmanın, deprotonlanmış inhibitörler için en güçlü olduğu ve büyük olduğu gösterilmiştir. Sadece imidazol için, nötr formun sulu faz adsorpsiyonsuz enerjisi, protontonlanmış form ile karşılaştırılabilir bulunmuştur. Bu, imidazol için, daha temel doğası gereği nötr formun triazol ve tetrazolün kendi deprotonlu formlarının korozyonu önleyen aktif türler olduğunu göstermektedir.

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Malzemeler ve Yüzeyin Hazırlanması

1,5 cm^2 alanında disk örnekler bakırdan (%99,9) hazırlandı ve korozyon inhibitörlerinin yokluğunda ve varlığında bakırın korozyonunu araştırmak için kullanıldı. Parlak bir yüzey elde etmek için örnekler art arda 2400 Grit'e kadar SiC zımpara kağıtları kullanılarak parlatıldı. Parlatmadan sonra, numuneler damıtılmış suyla iyice yıkandı ve kurutuldu. Daldırma zamanının etkisini araştırmak için 0,7 cm çapında bakırdan silindirik örnekler (%99,9) hazırlandı.Örnekler arkadan bakır tel ile bağlandı. Daha sonra, çözeltiye maruz kalan alanı 0,38 cm^2 olacak şekilde poliestere gömüldü. Elektrotların yüzeyi değişik kalınlıklarda SiC zımpara kağıtları kullanılarak parlatıldı. Parlatmadan sonra, örnekler damıtılmış suyla iyice yıkandı ve kurutuldu.



Şekil 3.1. İnhibitörlerin isimleri ve yapısal formülleri

3.2. Test Teknikleri

Elektrokimyasal testler:STSC, MMTA,PTA, ATA, ATSC inhibitörleri ile Autolab PGSTAT 30 elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak potasiyodinamik polarizasyon ve impedans deneyleri yapılmıştır (Şekil 3.2). Elektrokimyasal testleri yapmak için payreks camdan yapılmış korozyon hücresi kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak yüzey alanı 0,785 cm^2 olan bakır, karşı elektrot olarak 1 cm^2 alanında platin levha kullanılırken, referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrodu (SCE) kullanılmıştır. Tüm eğriler 1 cm^2'ye normalize edilmiştir.



Şekil 3.2. Autolab PGSTAT 30

NTSC, PETSC ve ATSC inhibitörleri ile COMPACTSTAT IVIUIM elektrokimyasal analiz cihazı (COMPACTSTAT IVIUIM) kullanılarak elektrokimyasal testler yapılmıştır (Şekil 3.3). Elektrokimyasal testleri yapmak için elektrot tekniği kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak alanı 0,38 cm^2 olan bakır numunesi, karşı elektrot olarak platin tel, referans elektrotu olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır.

3.2.1. Potansiyodinamik Polarizasyon Ölçümleri

a) STSC, MMTA, PTA, ATA, ATSC inhibitörlerini içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisine daldırılmış bakır örneklerinin potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, oda sıcaklığında (20±1 ^oC) 1 mV/s tarama hızında, korozyon potansiyelinden itibaren yaklaşık 600 mV katodik yöne ve biraz anodik yöne yapılmıştır. Korozyon parametreleri: korozyon akımı (I_{corr}),

korozyon potansiyeli (E_{corr}) ve korozyon hızı (CR), AutoLab yazılımı kullanılarak polarizasyon eğrilerinin analizinden çıkarılmıştır.

b) NTSC, PETSC ve ATSC inhibitörlerini içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisine daldırılmış bakır örneklerinin potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, oda sıcaklığında (20±1 ^{o}C) 1 mV/s tarama hızında ± 250 mV potansiyel aralığında yapılmıştır. Korozyon parametreleri; korozyon akımı (I_{corr}), korozyon potansiyeli (E_{corr}) ve korozyon hızı (CR)polarizasyon eğrilerinin analizinden IVIUM yazılım programı kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.3. Potansiyostat fotoğrafı (IVIUM)

3.2.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Daldırma zamanının etkisini araştırmak için korozyon inhibitörleri varlığında (NTSC, PETSC ve ATSC) ve yokluğunda bakır numunelerinin korrozyon davranışı incelenmiştir. Deneyler, açık devre potansiyelinde oda sıcaklığında 0,01 Hz ve 100 kHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Sinüzoidal voltaj sinyalinin genişliği 5mV'tur.

3.3. Yüzey Karakterizasyonu

PTA içeren ve içermeyen ortamlarda korozyon testinden sonra bakır numunelerinin korozyon inhibitörlerinin yüzey morfolojisini incelemek için Sanxiao cy-828.900 W marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. SEM cihazı

3.4.Kuantum Kimyasal Hesaplamaları

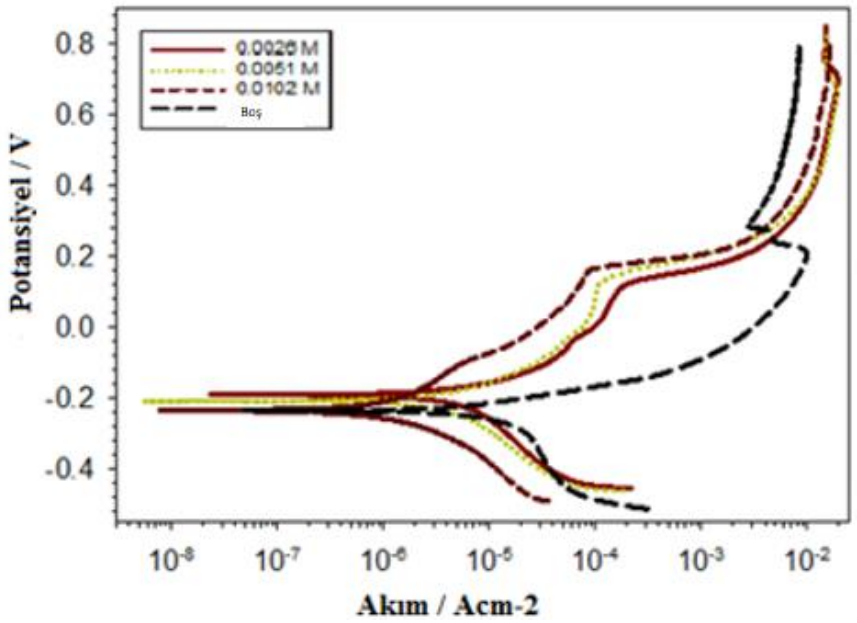
Bu çalışmada yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem son yıllarda çok popüler hale gelmiştir, çünkü daha az zamanda diğer yöntemlere benzer kesinliklere ulaşabilmektedir ve hesaplama açısından daha az maliyetlidir. DFT sonuçlarına uygun olarak, birçok elektronlu sistemin temel durumunun enerjisi, toplam elektronik yoğunluk aracılığıyla ifade edilebilir ve aslında, enerjiyi hesaplamak için dalga fonksiyonu yerine elektronik yoğunluğun kullanılması, DFT'nin temelini oluşturur. Tüm hesaplamalar, GAUSSIAN 09W yazılımıyla[89], B3LYP fonksiyoneli ve 6-311++G(2d,2p) baz seti kullanılarak yapılmıştır. DFT yönteminde B3LYP, Beche'nin üç parametreli fonksiyonelliği (B3) kullanılır ve Lee, Yang ve Parr (LYP) fonksiyonellerinin gradyan düzeltilmiş korelasyonuyla ilişkili DFT değişim terimleriyle bir HF karışımını içerir. Araştırmanın temel amacı, inhibitörün inhibitör özelliklerini karakterize etmek için farklı bir yöntem ve baz setleri kullanarak inhibisyon etkinliği ve molekülün elektronik özelliklerinin incelenmesi arasındaki ilişkiyi kurmak için iyi bir teorik parametre bulmaktır. Bu kapsamda en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerjisi ve dağılımı, incelenen inhibitörlerin yük dağılımı, mutlak elektronegatiflik (χ) değerleri gibi parametreler hesaplanıp ve inhibisyon etkinlikleriyle ilişkilendirilmiştir.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. STSC, MMTA, PTA, ATA, ATSCPotansiyodinamik Polarizasyon Deneyleri

Bakırın %3,5 NaCl ortamında korozyonuna STSC, ATSC, MMTA, ATA ve PTA'nın inhibisyon etkisi potansiyodinamik polarizasyon tekniğiyle araştırılmıştır. Elde edilen eğriler Şekil 4.1-4.5'de ve bu eğrilerden elde edilen korozyon parametreleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

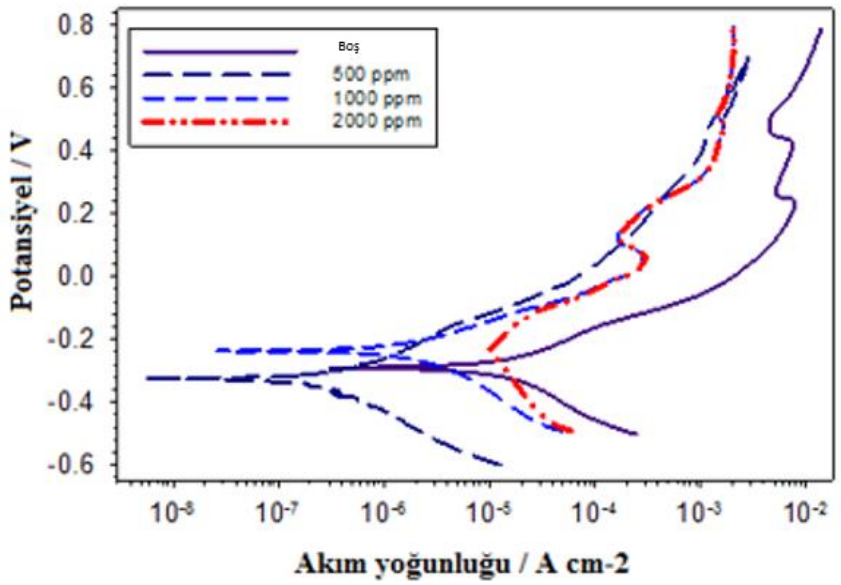
Bakırın % 3,5 NaCl ortamında 0,0026 M, 0,0051 M ve 0,0102 M Salisilaldehit Tiyosemikarbazon (STSC) inhibitörü içeren ortamda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. STSC'nin %3,5 NaCl içerisinde 20^0C'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

İnhibitör içermeyen çözelti ile karşılaştırıldığında inhibitör derişiminin artması ile korozyon akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmüştür. Korozyon potansiyeli değerlerinin genel olarak inhibitörsüz ortamdan biraz daha pozitif değerlere kaydığı gösterilmektedir.

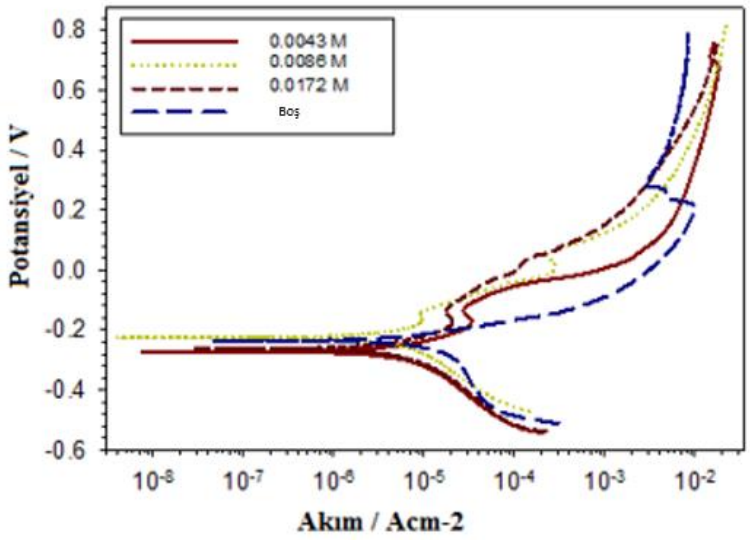
Bakırın %3,5 NaCl ortamında 0,0038 M, 0,0076 M ve 0,0152 M ATSC inhibitörü içeren ortamda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. ATSC'nin %3,5 NaCl içerisinde 20^0C'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

İnhibitör içermeyen çözelti ile karşılaştırıldığında inhibitör derişiminin artması ile korozyon akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmüştür. Korozyon potansiyeli değerleri genel olarak inhibitörsüz ortamdan daha negatif değerlere kaydığı görülmektedir.

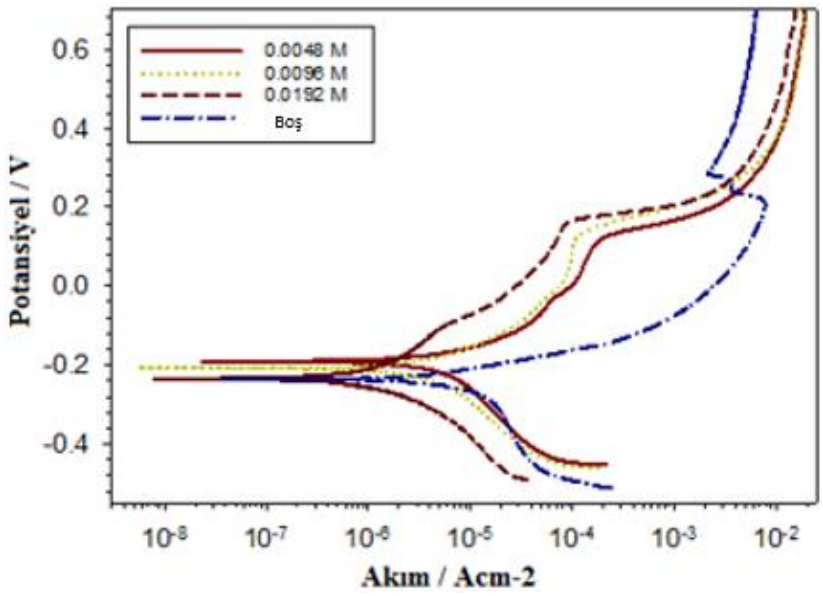
Bakırın %3,5 NaCl ortamında 0,0043 M, 0,0086 M ve 0,0172 M MMTA inhibitörü içeren ortamda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. MMTA'nın %3,5 NaCl içerisinde 20^0C'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

İnhibitör içermeyen çözelti ile karşılaştırıldığında inhibitör içeren ortamda korozyon akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmüştür. Korozyon potansiyeli değerleri genel olarak inhibitörsüz ortama göre fazla değişmemiştir.

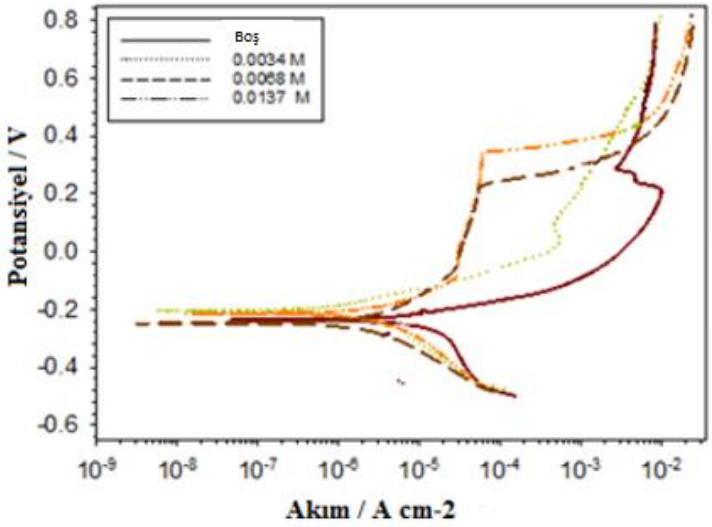
Bakırın %3,5 NaCl ortamında 0,0048 M, 0,0096 M ve 0,0192 M ATA inhibitörü içeren ortamda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.4.'de verilmiştir.



Şekil 4.4. ATA'nın %3,5 NaCl içerisinde 20^0C'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

İnhibitör içermeyen çözelti ile karşılaştırıldığında inhibitör derişimi arttıkça korozyon akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmüştür. Korozyon potansiyeli değerleri genel olarak inhibitörsüz ortama göre daha pozitif değerlere kaymıştır.İnhibisyon etkinliği 0,0192 M inhibitör konsantrasyonunda %92'ye kadar çıkmıştır.

Bakırın %3,5 NaCl ortamında 0,0034 M, 0,0068M ve 0,0137 M PTA inhibitörü içeren ortamda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5. PTA'nın %3,5 NaCl içerisinde 20^0C'de elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

İnhibitör içermeyen çözelti ile karşılaştırıldığında inhibitör derişimi arttıkça korozyon akım yoğunluğu değerlerinin azaldığı gözlendi. Korozyon potansiyeli değerleri genel olarak inhibitörsüz ortama göre fazla değişmemiştir.İnhibisyon etkinliği 0,0192 M inhibitör konsantrasyonunda %92'ye kadar çıktığı gözlendi.Tiyosemikarbazid inhibitörlerin varlığında bakırın korozyon akım yoğunluğundaki azalma, bakır yüzey üzerinde koruyucu bir tabaka oluşmasına bağlanabilir. İnhibitörler bakır yüzeyinde bakır ile kompleks oluşturarak koruyucu bir film oluşturur [89,90]:

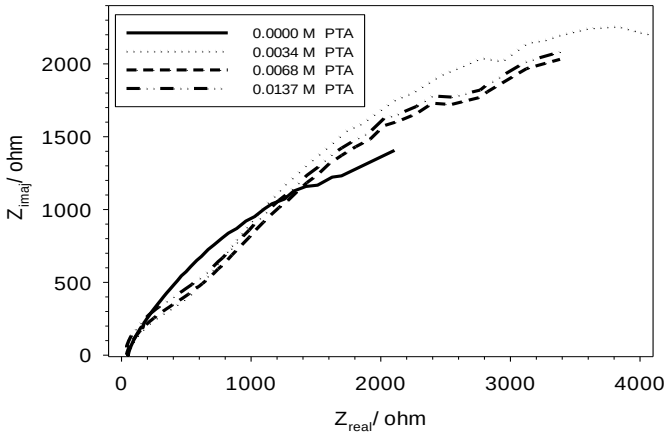
Tetrazol türevlerinin, metal/çözelti ara yüzünde adsorpsiyon ile bakırın korozyonunu önlediği görülmüştür. Korozyon inhibisyonu, N atomlarında serbest elektron çiftlerinin varlığından, aromatik halkalardaki p-elektronlardan, inhibitör moleküler boyutundan ve bakır komplekslerinin oluşumundan kaynaklanabilir. Serbest ve p-elektronlar, koruyucu bir film sağlamak için Cu'nun d-orbitaliyle etkileşime girer. Tiyosemkarbazid ve tetrazol türevlerinin korozyon inhibisyonu, aktif merkez etrafındaki elektron yoğunluklarının artmasıyla arttığı görülmüştür [92-97].

Tablo 4.1. *İnhibitörlerin %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen potansiyodinamik polarizasyon parametreleri*

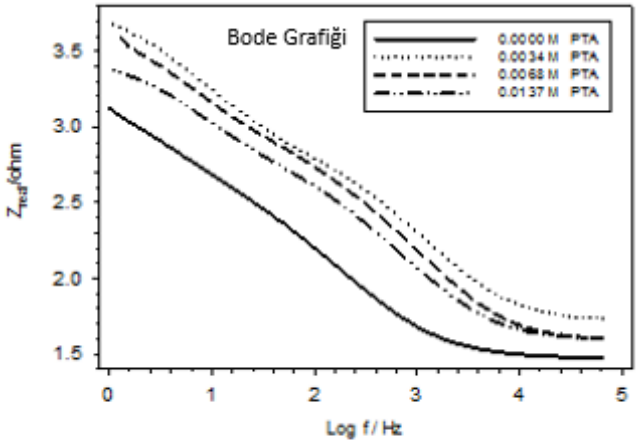
İnhibitör	İnhibitor Derişimi (M)	E_{corr} (V)	i_{corr} ($A.cm^{-2}$)	Korozyon Hızı (mm/y)	% İE
%3,5 NaCl	-	-0,236	$1,48x10^{-5}$	0,172	-
STSC	0,0026	-0,196	$6,46x10^{-6}$	0,075	56,32
	0,0051	-0,236	$4,27x10^{-6}$	0,050	71,13
	0,0102	-0,188	$2,79x10^{-6}$	0,032	81,14
ATSC	0,0038	-0,237	$6,43x10^{-6}$	0,048	56,51
	0,0076	-0,411	$1,05x10^{-6}$	0,008	92,91
	0,0152	-0,390	$1,86x10^{-6}$	0,008	87,40
MMTA	0,0043	-0,272	$8,33x10^{-6}$	0,097	43,68
	0,0086	-0,226	$4,36x10^{-6}$	0,050	70,52
	0,0172	-0,262	$5,71x10^{-6}$	0,066	61,39
ATA	0,0048	-0,191	$6,96x10^{-6}$	0,081	52,94
	0,0096	-0,208	$4,63x10^{-6}$	0,054	68,70
	0,0192	-0,234	$1,05x10^{-6}$	0,012	92,90
PTA	0,0034	-0,204	$2,36x10^{-6}$	0,027	84,04
	0,0068	-0,350	$2,22x10^{-6}$	0,026	84,99
	0,0137	-0,239	$1,19x10^{-6}$	0,014	91,95

4.2. PTA İnhibitörünün Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Ölçümleri

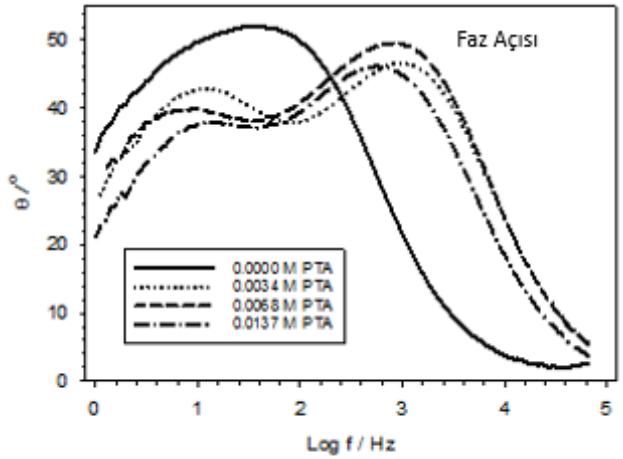
PTA inhibitörünü içeren ve içermeyen %3,5'luk NaCl çözeltisinde açık devre potansiyelinde bakırın impedans ölçümleri yapılmış elde edilen eğriler Şekil 4.6'da verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

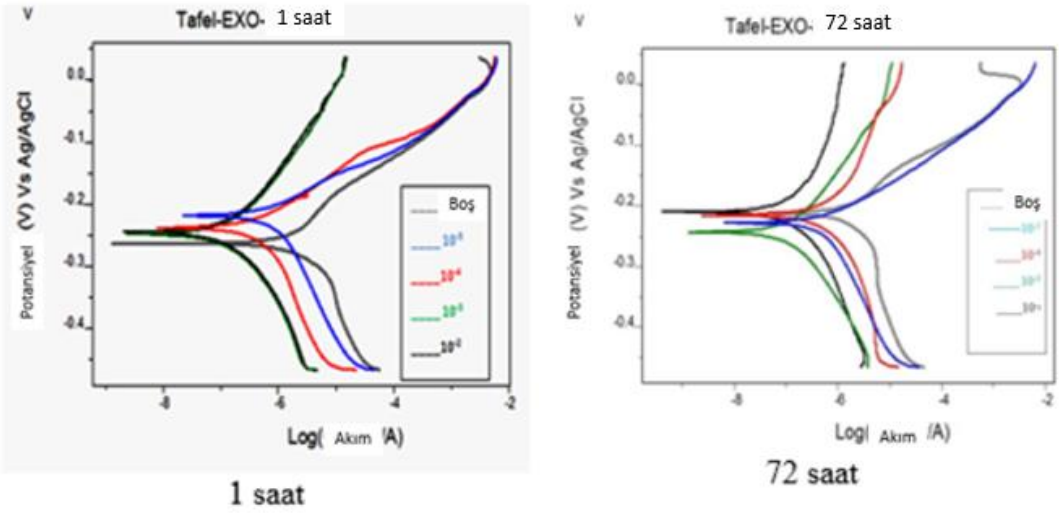
Şekil 4.6. PTA'nın korozyon inhibitörleri varlığında ve yokluğunda bakırın EIS spektrumu
a) Nyquist grafiği b) Bode grafiği c) Faz açısı

4.3. NTSC, ATSC ve PETSC İnhibitörleri için Daldırma Zamanının Etkisi

4.3.1. NTSC, ATSC ve PETSC İnhibitörleri için Lineer Polarizasyon Direnci ve Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri

Bakır elektrotların 10^{-5}-10^{-2} M derişim aralığında NTSC, ATSC ve PETSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde zamanla değişen inhibisyon etkinliği lineer polarizasyon direnci ve potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.2-4'de ve Şekil 4.7-9'da verilmiştir.

Bakır elektrodun farklı derişimlerde NTSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 ve 72 saat bekleme süresi sonunda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.7'de ve lineer polarizasyon direnci ilepotansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden hesaplanan korozyon parametreleri değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.7. NTSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 ve 72 saat bekletilmiş bakır elektrotların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Tablo 4.2. *NTSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 ve 72 saat bekletilmiş bakır elektrodun potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden hesaplanan veriler*

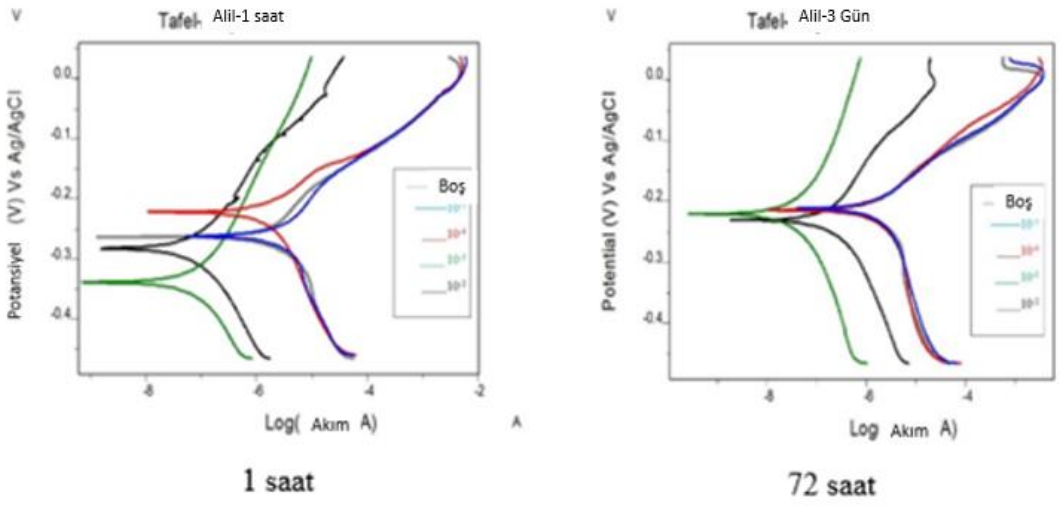
Zaman (saat)	Derişim (M)	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	β_c (V/dec)	β_a (V/dec)	θ	% İE	R_{lp} ($ohm.cm^2$)	θ	% İE
1	NaCl	-0,263	8,74	0,283	0,064	-	-	9033	-	-
	$1x10^{-5}$	-0,217	3,14	0,199	0,063	0,64	64,4	21570	0,58	58,1
	$1x10^{-4}$	-0,237	1,24	0,238	0,046	0,86	85,9	42510	0,79	78,8
	$1x10^{-3}$	-0,247	0,58	0,177	0,138	0,93	93,5	166700	0,95	94,6
	$1x10^{-2}$	-0,244	0,55	0,178	0,133	0,94	93,8	167500	0,95	94,6
72	NaCl	-0,212	5,96	0,331	0,054	-	-	9664	-	-
	$1x10^{-5}$	-0,227	2,78	0,184	0,062	0,53	53,4	29800	0,68	67,6
	$1x10^{-4}$	-0,215	0,19	0,279	0,209	0,97	96,8	41600	0,77	76,8
	$1x10^{-3}$	-0,243	0,40	0,140	0,123	0,93	93,3	168000	0,94	94,2
	$1x10^{-2}$	-0,209	0,63	0,219	0,275	0,89	89,4	195000	0,95	95,0

Oda sıcaklığında yapılan deneylerde 1 ve 72 saat bekleme süresinin sonunda %3,5 NaCl içeren çözeltiye ilave edilen NTSC'nin derişiminin artmasıyla inhibisyon etkinliği artmıştır. En yüksek inhibisyon etkinliği 10^{-2} M konsantrasyonunda potansiyodinamik polarizasyon eğrisinden hesaplanan %93,80 ve lineer polarizasyon direncinden hesaplanan %94,60 olarak bulunmuştur.

10^{-5} M NTSC konsantrasyonunda 72 saat bekleme süresi sonunda inhibisyon etkinliği lineer polarizasyon eğrisinden hesaplanan %67,57 ve potansiyodinamik polarizasyon eğrisinden hesaplanan %68,5 olarak bulunmuştur. Düşük derişimde inhibisyon etkinliği bekleme süresinin artması ile azalmıştır.

İnhibitörün varlığında E_{corr} değeleri inhibitörsüz çözeltiye göre fazla değişmemiştir. Hem anodik hemde katodik akımdaki azalma inhibitörün karma tip inhibitör olarak davrandığını göstermektedir

Bakır elektrodun farklı derişimlerde ATSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 ve 72 saat bekleme süresi sonunda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.8'de ve lineer polarizasyon direnci ile potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden hesaplanan korozyon parametreleri değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.8. ATSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 ve 72 saat bekletilmiş bakır elektrotların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Tablo 4.3. *ATSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 ve 72 saat bekletilmiş bakır elektrodun potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden hesaplanan verileri*

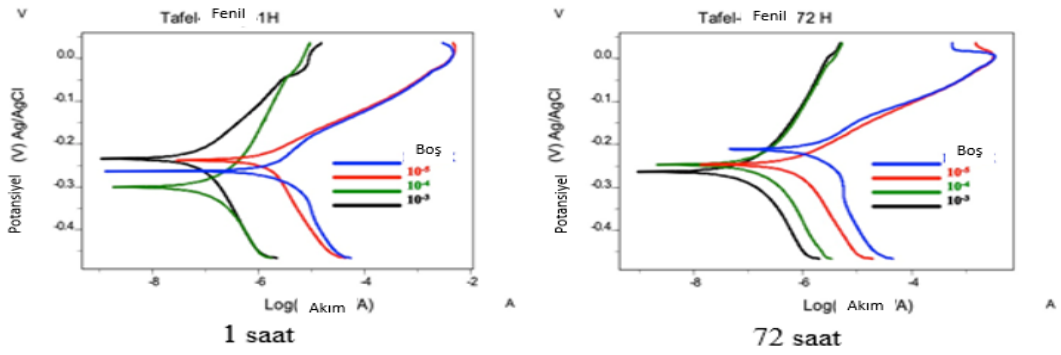
Zaman (saat)	Derişim (M)	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	β_c (V/dec)	β_a (V/dec)	θ	% İE	R_{lp} ($ohm.cm^2$)	θ	% İE
1	NaCl	-0,263	8,74	0,283	64	-	-	9033	-	-
	$1x10^{-5}$	-0,253	5,46	0,223	60	0,38	37,5	9845	0,08	8,2
	$1x10^{-4}$	-0,222	4,62	0,211	59	0,47	47,1	12360	0,27	27,0
	$1x10^{-3}$	-0,339	0,24	0,223	60	0,97	97,3	307400	0,97	97,1
	$1x10^{-2}$	-0,283	0,17	0,123	19	0,98	98,0	313400	0,97	97,1
72	NaCl	-0,212	5,96	0,331	54	-	-	9664	-	-
	$1x10^{-5}$	-0,212	5,66	0,281	53	0,05	5,0	10920	0,12	11,5
	$1x10^{-4}$	-0,214	4,91	0,456	58	0,18	17,6	11620	0,17	17,0
	$1x10^{-3}$	-0,220	0,16	0,229	223	0,97	97,3	685200	0,99	98,5
	$1x10^{-2}$	-0,309	0,20	0,192	86	0,97	96,0	450700	0,98	97,8

Oda sıcaklığında yapılan deneylerde 1 ve 72 saat bekleme süresinin sonunda %3,5 NaCl içeren çözeltiye ilave edilen ATSC'nin derişiminin artmasıyla inhibisyon etkinliği artmıştır. En yüksek inhibisyon etkinliği 10^{-2} M konsantrasyonunda 1 ve 72 saat bekleme süresi sonunda potansiyodinamik polarizasyon eğrisinden hesaplanan % 98,04 ve 96,60, lineer polarizasyon direncinden hesaplanan %97,11 ve 97,80 olarak bulunmuştur.

10^{-5} M NTSC içeren %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat ve 72 saat bekleme süresi sonunda inhibisyon etkinliği potansiyodinamik polarizasyon eğrisinden hesaplanan %37,5 ve 5, lineer polarizasyon eğrisinden hesaplanan %8,24 ve 11,5 olarak bulunmuştur. Düşük derişimde inhibisyon etkinliği bekleme süresinin artması ile azalmıştır.

İnhibitörün varlığında E_{corr} değeleri inhibitörsüz çözeltiye göre fazla değişmemiştir. Hem anodik hemde katodik akımdaki azalma inhibitörün karma tip inhibitör olarak davrandığını göstermektedir.

Bakır elektrodun farklı derişimlerde PETSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 ve 72 saat bekleme süresi sonunda elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.9'da ve lineer polarizasyon direnci ile potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden hesaplanan korozyon parametre değerleri Tablo 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.9. PETSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 ve 72 saat bekletilmiş bakır elektrotların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Tablo 4.4. *PETSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde 1 ve 72 saat bekletilmiş bakır elektrodun potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden hesaplanan veriler*

Zaman (saat)	Derişim (M)	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	β_c (V/dec)	β_a (V/dec)	θ	% İE	R_{lp} ($ohm.cm^2$)	θ	% İE
1	NaCl	-0,263	8,74	0,283	0,064	-	-	9033	-	-
	$1x10^{-5}$	-0,237	3,83	0,196	0,065	0,56	56,2	12010	0,25	24,78
	$1x10^{-4}$	-0,300	0,58	0,185	0,238	0,93	93,3	171700	0,95	94,70
	$1x10^{-3}$	-0,234	0,25	0,225	0,116	0,97	97,2	286200	0,97	96,84
72	NaCl	-0,212	5,97	0,331	0,054	-	-	9664	-	-
	$1x10^{-5}$	-0,247	1,84	0,204	0,058	0,69	69,1	27050	0,64	64,20
	$1x10^{-4}$	-0,247	0,68	0,233	0,215	0,89	88,7	147400	0,93	93,17
	$1x10^{-3}$	-0,263	0,40	0,209	0,209	0,93	93,2	269600	0,96	96,40

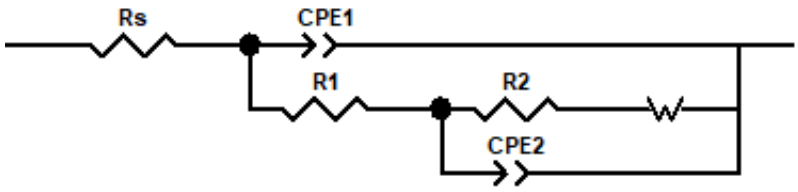
1 ve 72 saat bekleme süresinin sonunda %3,5 NaCl içeren çözeltiye ilave edilen PETSC'nin derişiminin artmasıyla inhibisyon etkinliği en yüksek derişime kadar artmış, en yüksek derişimde biraz azalmıştır. En yüksek inhibisyon etkinliği 1 saat sonunda 10^{-3} M konsantrasyonunda potansiyodinamik polarizasyon eğrisinden hesaplanan %97,2 ve lineer polarizasyon direncinden hesaplanan %96,8 olarak bulunmuştur. İnhibitörün varlığında E_{corr} değeleri inhibitörsüz çözeltiye göre fazla değişmemiştir. Hem anodik hemde katodik akımdaki azalma inhibitörün karma tip inhibitör olarak davrandığını göstermektedir.

Çalışılan her üç inhibitörde de lineer polarizasyon direnci eğrilerinden elde edilen sonuçlara göre inhibitör derişimi arttıkça polarizasyon direnci ve yüzde inhibisyon etkinliği değerleri artmıştır.

4.3.2. NTSC, ATSC ve PETSC İnhibitörleri İçin Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

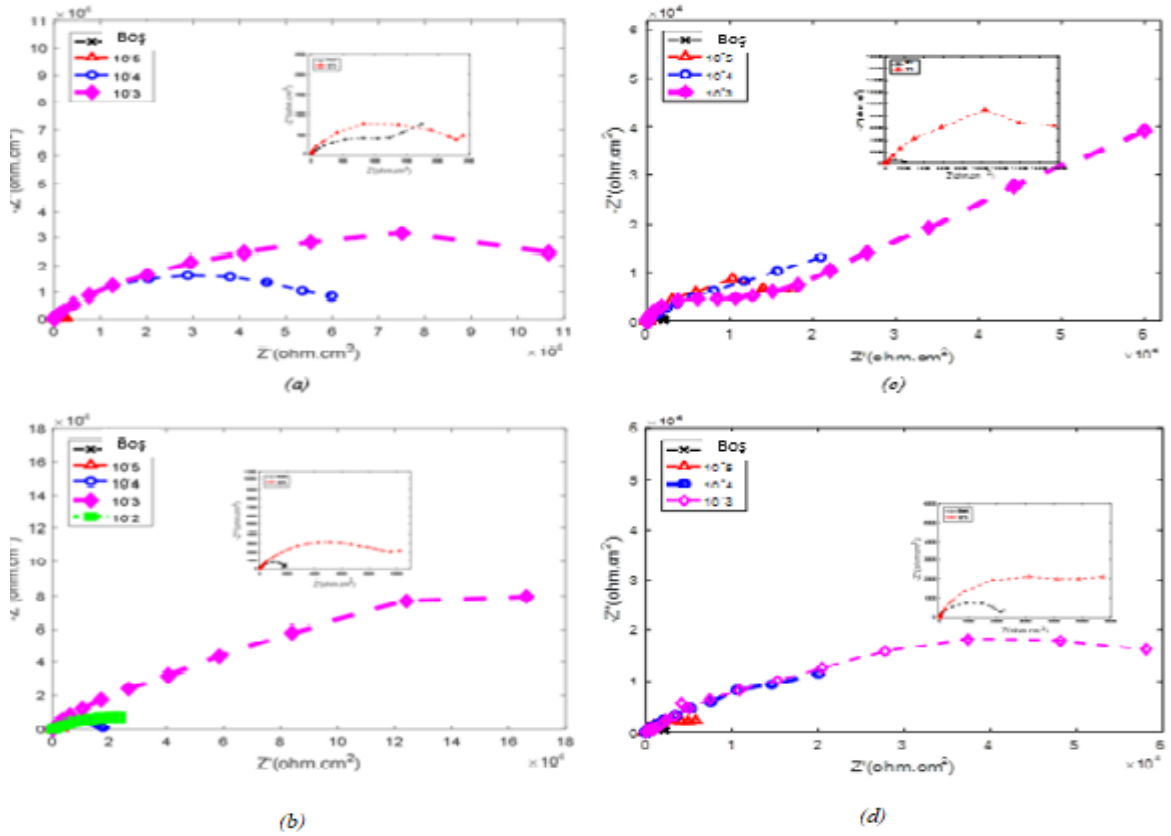
İnhibitörlerin inhibisyon etkisini değerlendirmenin diğer yolu, elektrokimyasal EIS kullanılmasıdır. Şekil 4.10'da gösterilen eşdeğer devre, sistemin elektrik tepkimesinde yer alan tüm süreçleri göz önüne almak için kullanılmıştır.

Nyquist grafikleri, yüzey pürüzlülüğü, safsızlıklar ve inhibitör adsorpsiyonu nedeniyle ortaya çıkan homojen olmayanyüzeyden dolayı ideal yarım daireden belirgin bir sapma göstermektedir.



Şekil 4.10.İmpedans spektrumlarını uyarlamak için kullanılan eşdeğer devre modeli

Elde edilen impedans diyagramları Şekil 4.11-4.13'de verilmiştir. İmpedans diyagramları, çözelti direncinin (R_s) iki zaman sabiti ile seri olarak bağlanmasıyla elde edilen Şekil 4.10'da gösterilen eş değer devre kullanılarak



Şekil 4.11. $1x10^{-5}$, $1x10^{-4}$, $1x10^{-3}$ PETSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltilerinde a) 1 saat, b) 24 saat, c) 48 saat ve d) 72 bekleme sürelerinde bakır elektrotların Nyquist eğrileri

uyarlanmıştır. Yüksek frekans bölgesinde R_1 bakır yüzeyinde oluşan film direnci, CPE_1 yüzey filminin kapasitansıdır, düşük frekans bölgesinde R_2 yük transfer direnci, CPE_2 elektrokimyasal çift tabakanın kapasitansını, ve Warburg impedansıdır.

İnhibisyon etkinliği, polarizasyon direncinden eşitlik 4.1'e göre hesaplanmıştır.

$$\tau_{EIS}\% = \left(1 - \frac{R_P^o}{R_P} x100\right) \quad (4.1)$$

Burada ki R_p^o ve R_p, sırasıyla inhibitör içermeyen ve içeren çözeltiler için polarizasyon dirençleridir.

Deneysel veriler Şekil 4.10'da verilen eşdeğer devre ile yapılan fitting işleminden sonra elde edilen parametreler ve hesaplanan inhibisyon etkinliği değerleriyle Tablo 4.7'de verilmiştir**.**

Farklı bekleme sürelerinde %3,5 NaCl çözeltisinde bekletilen bakır elektrodun bekleme süresinin artması ile polarizasyon direncinin fazla değişmediği görülmektedir. Bu klorürlü ortamda yüzeyde bakır oksit oluşumundan kaynaklanıyor olabilir.

10^{-5} MPETSC konsantrasyonunda 1 saat bekleme süresi sonunda inhibisyon etkinliği EIS ölçümüne göre %42,1 olarak bulunmuştur. PETSC konsantrasyonu10^{-4} ve 10^{-3} M iken inhibisyon etkinliği sırasıyla %95,50 ve 94,8 olarak bulunmuştur.

PETSC inhibitörü varlığında 1 gün bekleme süresi sonunda inhibisyon etkinliği EIS ölçümüne göre, inhibitör konsantrasyonunun, 10^{-3} M'ye kadar artmasıyla arttığı bulunmuştur. 10^{-5} M inhibitör konsantrasyonunda inhibisyon etkinliği %85,5 olarak hesaplanmıştır. İnhibitör konsantrasyonu 10^{-4} M'a kadar arttırıldığında, inhibisyon etkinliği %98,9'a kadar çıkmıştır. İnhibitör konsantrasyonu 10^{-3} M iken inhibisyon etkinliği %99,3'e kadar artmıştır.

Tablo 4.5 PETSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde bakır elektrodun impedans eğrilerinden hesaplanan veriler

Zaman (saat)	Derişim (M)	R_s (ohm.cm^2)	R_1 (ohm.cm^2)	CPE_1 (μF.cm^{-2})	n_1	R_2 (ohm.cm^2)	CPE_2 (μF.cm^{-2})	n_2	W	R_p (ohm.cm^2)	% İE
1	NaCl	12	1520	588	0,70	1139	41	0,70	537	2671	-
	1x10^{-5}	6	2104	27	0,89	2505	1487	0,70	1549	4615	42,1
	1x10^{-4}	8	32224	8	0,82	26885	16	0,76	192	59117	95,5
	1x10^{-3}	6	44536	2	0,70	6772	13843	0,97	9785	51314	94,8
24	NaCl	14	874	45	0,90	717	63	0,80	550	1605	-
	1x10^{-5}	6	4066	150	0,78	7003	15	0,78	25616	11075	85,5
	1x10^{-4}	3	82954	1	0,71	68666	9	0,90	15257	151623	98,9
	1x10^{-3}	1	161386	2	0,78	62548	0,25	0,72	5	223935	99,3
48	NaCl	10	553	34	0,90	1332	52	0,89	28827	1895	-
	1x10^{-5}	11	10	181	0,79	8451	20	0,76	240	8472	77,6
	1x10^{-4}	7	22093	2	0,70	32186	13	0,87	10	54286	96,5
	1x10^{-3}	1	464360	1	0,74	18061	0	0,70	13	482422	99,6
72	NaCl	8	21	13	0,95	2001	34	0,85	1884	2030	-
	1x10^{-5}	9	4727	30	0,76	4256	731	0,85	32414	8992	77,4
	1x10^{-4}	7	6559	0	0,70	31981	5	0,70	5	38547	94,7
	1x10^{-3}	3	9785	2	0,70	47956	7	0,71	14	57744	96,5

PETSC inhibitörü varlığında 2 gün bekleme süresi sonunda inhibisyon etkinliği EIS ölçümüne göre, inhibitör konsantrasyonunun, 10^{-3} M'a kadar artmasıyla arttığı bulundu. 10^{-5} M inhibitör konsantrasyonunda inhibisyon %77,6 olarak elde edilmiştir. İnhibitör konsantrasyonu 10^{-4} M'a kadar arttırıldığında, inhibisyon etkinliği %96,5'ye kadar çıkmıştır. İnhibitör konsantrasyonu 10^{-3} M iken inhibisyon etkinliği %99,6'a kadar artmıştır.

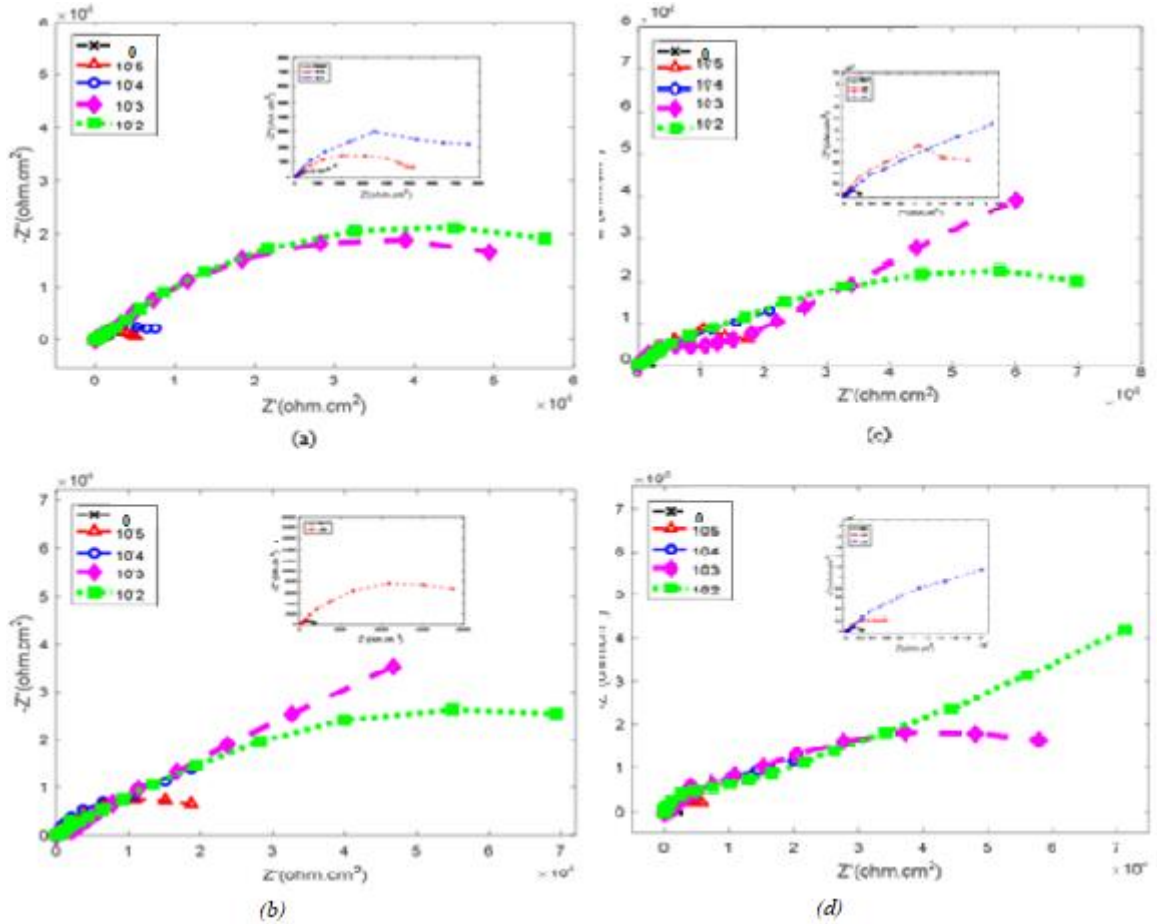
PETSC inhibitörü varlığında 3 gün bekleme süresi sonunda inhibisyon etkinliği EIS ölçümüne göre, inhibitör konsantrasyonunun, 10^{-3} M'ye kadar artmasıyla arttığı da bulundu. 10^{-5} M inhibitör konsantrasyonunda inhibisyon %77,4 olarak elde edilmiştir. İnhibitör konsantrasyonu 10^{-4} M'a kadar arttırıldığında, inhibisyon etkinliği %94,7'ye kadar çıkmıştır. İnhibitör konsantrasyonu 10^{-3} M iken inhibisyon etkinliği %96,5'a kadar artmıştır.

%3,5 NaCl çözeltisi içine 1, 24, 48 ve 72 saat daldırılan bakır elektrot ile elde edilen Nyquist diyagramı ile aynı ortama NTSC eklenmesiyle elde edilen Nyquist diyagramı birlikte Şekil 4.12'de verilmiştir. NTSC inhibitörünün varlığında impedansın arttırdığı gözlemlenmiştir.

10^{-5} MNTSC konsantrasyonunda 1 saat bekleme süresi sonunda inhibisyon etkinliği EIS ölçümüne göre %26,0 olarak bulunmuştur. NTSC konsantrasyonu 10^{-4}, 10^{-3} ve 10^{-2} M iken inhibisyon etkinliği sırasıyla %58,8,% 92,4ve %95,0 olarak bulunmuştur.

NTSC inhibitörü varlığında 24 saatbekleme süresi sonunda inhibisyon etkinliği EIS ölçümüne göre, inhibitör konsantrasyonunun, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3} ve 10^{-2} M iken inhibisyon etkinliği sırasıyla %90,9, %92,9,%97,2 ve %97,8 olarak bulunmuştur.

NTSC inhibitörü varlığında 48 saat bekleme süresi sonunda inhibisyon etkinliği EIS ölçümüne göre, inhibitör konsantrasyonunun, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3} ve 10^{-2} M iken inhibisyon etkinliği sırasıyla %88,2, %89,0, %94,4 ve %97,0 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.12. $1x10^{-5}$, $1x10^{-4}$, $1x10^{-3}$ ve $1x10^{-2}$ M NTSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltilerinde a) 1, b) 24, c) 48 ve d) 72 saat bekleme sürelerinde bakır elektrotların Nyquist eğrileri

Tablo 4.6.*NTSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde bakır elektrodun impedans eğrilerinden hesaplanan veriler*

Zaman (saat)	Derişim (M)	R_s (ohm.cm^2)	R_1 (ohm.cm^2)	CPE_1 (μF.cm^{-2})	n_1	R_2 (ohm.cm^2)	CPE_2 (μF.cm^{-2})	n_2	W	R_p (ohm.cm^2)	% İE
1	NaCl	11,6	1520	38	0,70	1782	1170	0,96	1159	3314	-
	1x10^{-5}	8,4	1072	22	0,71	3396	30	0,70	714	4476	26,0
	1x10^{-4}	5,7	1486	21	0,88	6547	30	0,70	30	8039	58,8
	1x10^{-3}	5,2	566	15	0,75	42864	7	0,72	38	43435	92,4
	1x10^{-2}	3,5	6065	9	0,70	60534	8	0,71	81	66603	95,0
24	NaCl	14,4	874	45	0,90	717	63	0,80	550	1605	-
	1x10^{-5}	14,3	15386	27	0,83	2256	46	0,70	136	17656	90,9
	1x10^{-4}	13,7	7106	11	0,75	15379	45	0,70	57	22499	92,9
	1x10^{-3}	11,4	1572	2	0,70	55100	24	0,71	36	56683	97,2
	1x10^{-2}	11	7171	2	0,70	66310	6	0,70	93	73492	97,8
48	NaCl	9,5	553	34	0,90	1332	52	0,89	2631	1895	-
	1x10^{-5}	7,6	7323	32	0,85	8694	48	0,85	153	16025	88,2
	1x10^{-4}	6,9	3016	22	0,71	14239	42	0,70	47	17262	89,0
	1x10^{-3}	3,4	17985	25	0,70	15800	0,4	0,74	10	33788	94,4
	1x10^{-2}	3	16610	2	0,70	46170	8	0,79	37	62783	97,0
72	NaCl	7,6	21	13	0,95	2001	34	0,85	1884	2030	-
	1x10^{-5}	6,5	83	27	0,92	3578	45	0,90	195	3668	44,7
	1x10^{-4}	5,7	546	20	0,90	11898	27	0,70	45	12450	83,7
	1x10^{-3}	4,6	12863	2	0,70	36799	9	0,78	38	49667	95,9
	1x10^{-2}	3,4	14957	1	0,70	34063	8	0,70	10	49023	95,9

NTSC inhibitörü varlığında 72 saat bekleme süresi sonunda inhibisyon etkinliği EIS ölçümüne göre, inhibitör konsantrasyonunun, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3} ve 10^{-2} M iken inhibisyon etkinliği sırasıyla %44,7,%83,7, %95,9 ve %95,8 olarak bulunmuştur.

%3,5 NaCl çözeltisi içine 1, 24, 48 ve 72 saat daldırılan bakır elektrot ile elde edilen Nyquist diyagramı ile aynı ortama ATSC eklenmesiyle elde edilen Nyquist diyagramı birlikte Şekil 4.13'de verilmiştir. ATSC inhibitörünün varlığında impedansın arttırdığı gözlemlenmiştir.

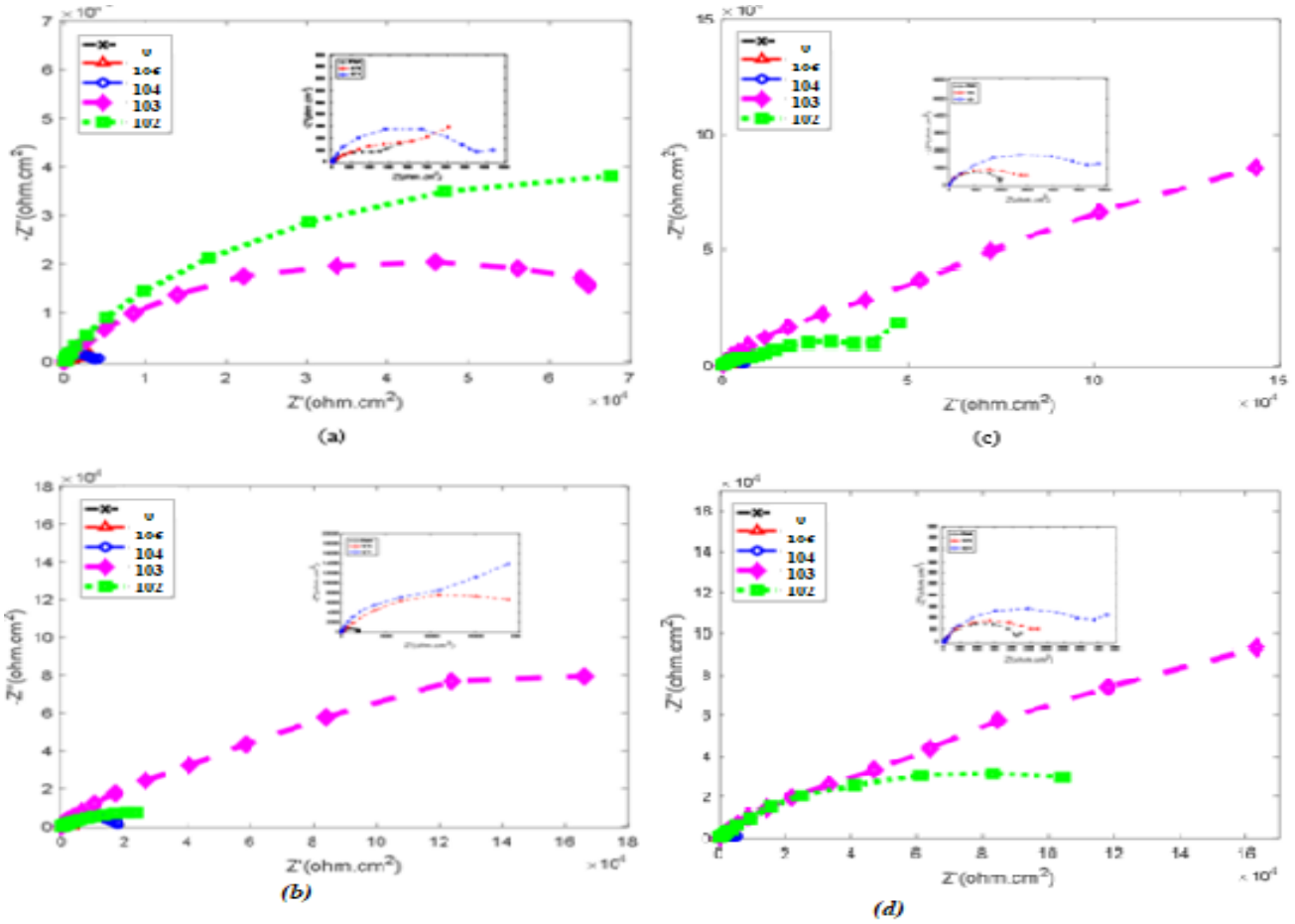
10^{-5} MATSC konsantrasyonunda 1 saat bekleme süresi sonunda inhibisyon etkinliği EIS ölçümüne göre %36,6 olarak bulunmuştur. ATSC konsantrasyonu 10^{-4}, 10^{-3} ve 10^{-2} M iken inhibisyon etkinliği sırasıyla %38,9,%95,6 ve %98,0 olarak bulunmuştur.

ATSC inhibitörü varlığında 24 saat bekleme süresi sonunda inhibisyon etkinliği EIS ölçümüne göre, inhibitör konsantrasyonu, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3} ve 10^{-2} M iken inhibisyon etkinliği sırasıyla %66,3,%91,0,%98,0 ve %92,0 olarak bulunmuştur.

ATSC inhibitörü varlığında 48 saat bekleme süresi sonunda inhibisyon etkinliği EIS ölçümüne göre, inhibitör konsantrasyonu, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3} ve 10^{-2} M iken inhibisyon etkinliği sırasıyla %52,7,%75,9,%97,4 ve %83,4 olarak bulunmuştur.

ATSC inhibitörü varlığında 72 saat bekleme süresi sonunda inhibisyon etkinliği EIS ölçümüne göre, inhibitör konsantrasyonunu 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3} ve 10^{-2} M iken inhibisyon etkinliği sırasıyla %36,5, %65,5, %97,7 ve %95,9 olarak bulunmuştur.

PETSC, NTSC ve ATSC içeren %3,5 NaCl çözeltilerinde inhibitör derişiminin artmasıyla bakır elektrodun polarizasyon direncinin önemli ölçüde arttırdığı görülebilir. Her üç inhibitörde de genel olarak CPE değerleri inhibitörsüz ortamda elde edilenden düşük olmuştur. CPE'deki bu düşüş lokal dielektrik sabitindeki bir azalmadan ve / veya çift tabakanın kalınlığındaki bir artıştan kaynaklanır, inhibitör moleküllerinin bakır / NaCl arayüzeyinde adsorpsiyon ile bakır korozyonunu önlediği önerilir.



Şekil 4.13. $1x10^{-5}$, $1x10^{-4}$, $1x10^{-3}$ ve $1x10^{-2}$ M ATSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltilerinde a) 1, b) 24, c) 48 ve d) 72 saat bekleme sürelerinde bakır elektrotların Nyquist eğrileri

Tablo 4.7 *ATSC içeren ve içermeyen %3,5 NaCl çözeltisinde bakır elektrodun impedans eğrilerinden hesaplanan veriler*

Zaman (saat)	Derişim (M)	R_s (ohm.cm^2)	R_1 (ohm.cm^2)	CPE_1 (μF.cm^{-2})	n_1	R_2 (ohm.cm^2)	CPE_2 (μF.cm^{-2})	n_2	W	R_p (ohm.cm^2)	% İE
1	NaCl	12	1520	588	0,70	1139	41	0,70	537	2671	-
	1x10^{-5}	8	1999	43	0,70	2207	1474	0,80	599	4214	36,6
	1x10^{-4}	5	3651	12	0,82	718	2003	0,85	2003	4374	38,9
	1x10^{-3}	1	59736	2	0,80	644	2	0,70	2	60381	95,6
	1x10^{-2}	0	74898	9	0,77	57038	3	0,72	3	131936	98,0
24	NaCl	14	874	45	0,90	717	63	0,80	550	1605	-
	1x10^{-5}	4	1821	2489	0,81	2940	23	0,79	26452	4765	66,3
	1x10^{-4}	4	763	5	0,70	17077	3	0,70	3	17844	91,0
	1x10^{-3}	1	49438	11	0,90	31380	1	0,76	1	80819	98,0
	1x10^{-2}	1	15002	15	0,73	5065	3	0,70	3	20068	92,0
48	NaCl	10	553	34	0,90	1332	52	0,89	2631	1895	-
	1x10^{-5}	7	1334	1535	0,70	2665	36	0,77	36	4006	52,7
	1x10^{-4}	4	5529	21	0,74	2328	1586	0,75	1586	7861	75,9
	1x10^{-3}	4	54036	7	0,80	17499	2	0,75	2	71539	97,4
	1x10^{-2}	2	3784	183	0,70	7615	14	0,70	14	11401	83,4
72	NaCl	8	21	13	0,95	2001	34	0,85	1884	2030	-
	1x10^{-5}	5	2644	42	0,76	545	1534	0,70	1534	3194	36,5
	1x10^{-4}	3	1354	2279	0,97	4526	23	0,73	23	5883	65,5
	1x10^{-3}	2	49438	11	0,90	38988	1	0,70	1	88428	97,7
	1x10^{-2}	1	14957	8	0,70	34937	16	0,70	16	49895	95,9

4.4. Adsorpsiyon İzotermi

İnhibitör ve metal yüzeyi arasındaki ilişkiyi saptamak için adsorpsiyon izotermleri kullanılmaktadır. Elde edilen bulguların değerlendirilmesinden inhibitör moleküllerinin çelik yüzeyinde adsorplandığı anlaşılmaktadır. Metal-çözelti ara yüzeyindeki moleküler adsorpsiyonun, temel olarak korozyon inhibisyonu şeklindeki bir mekanizmaya dayandığı düşünülerek, metal yüzeyi ile inhibitör arasındaki ilişkiyi tanımlamak, adsorpsiyonun hangi izoterme uyduğunu belirlemek için impedans verilerinden elde edilen yüzey kaplama kesri değerleri kullanılarak Temkin, Freundlich, Frumkin ve Langmuir adsorpsiyon izotermleri çizilmiştir. R^2 değeri en yüksek Langmuir izoterminde olduğu için inhibitörlerin bakır yüzeyine Langmuir adsorpsiyon izotermine göre adsorplandığı saptanmıştır.

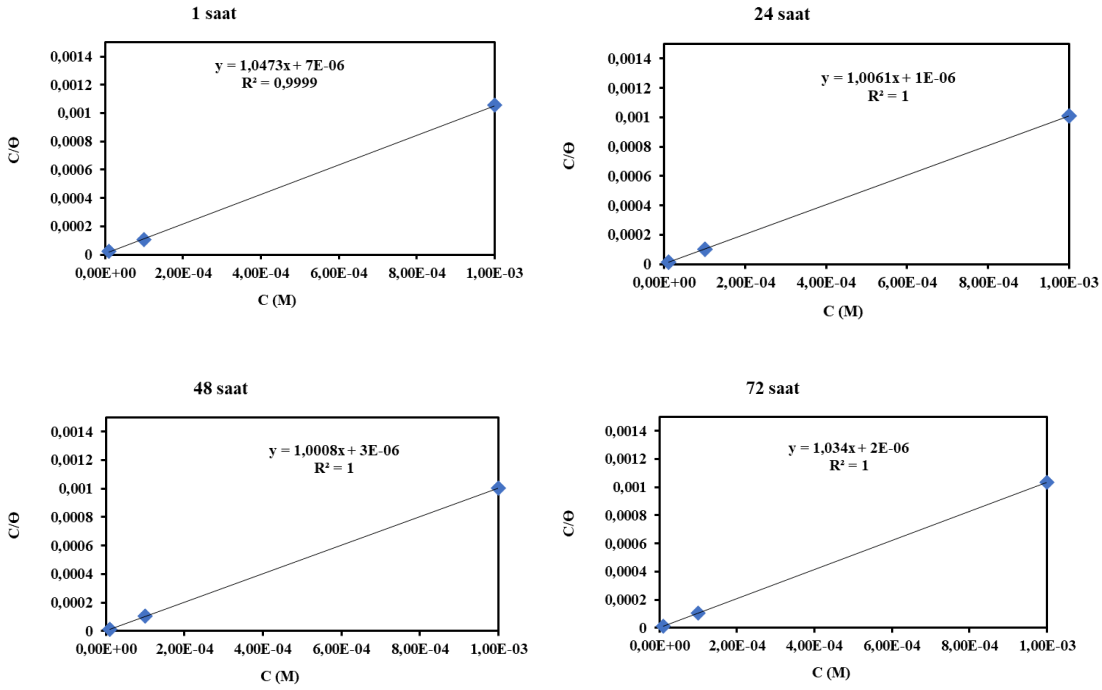
Langmuir adsorpsiyon izoterminde, bütün adsorpsiyon bölgelerinin (sit) eşdeğer olduğu ve adsorplanan parçacığın komşu bölgelerin dolu veya boş olmasından etkilenmediği kabul edilmektedir. Langmuir denklemi eşitlik 4.2'de verilmektedir. Bu izoterme göre θ, yüzey kaplama kesri, $C_{(inh)}$,inhibitör konsantrasyonu, K_{ads} adsorpsiyon prosesinin adsorpsiyon denge sabitidir.

$$\frac{C_{(\mathrm{inh})}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \tag{4.2}$$

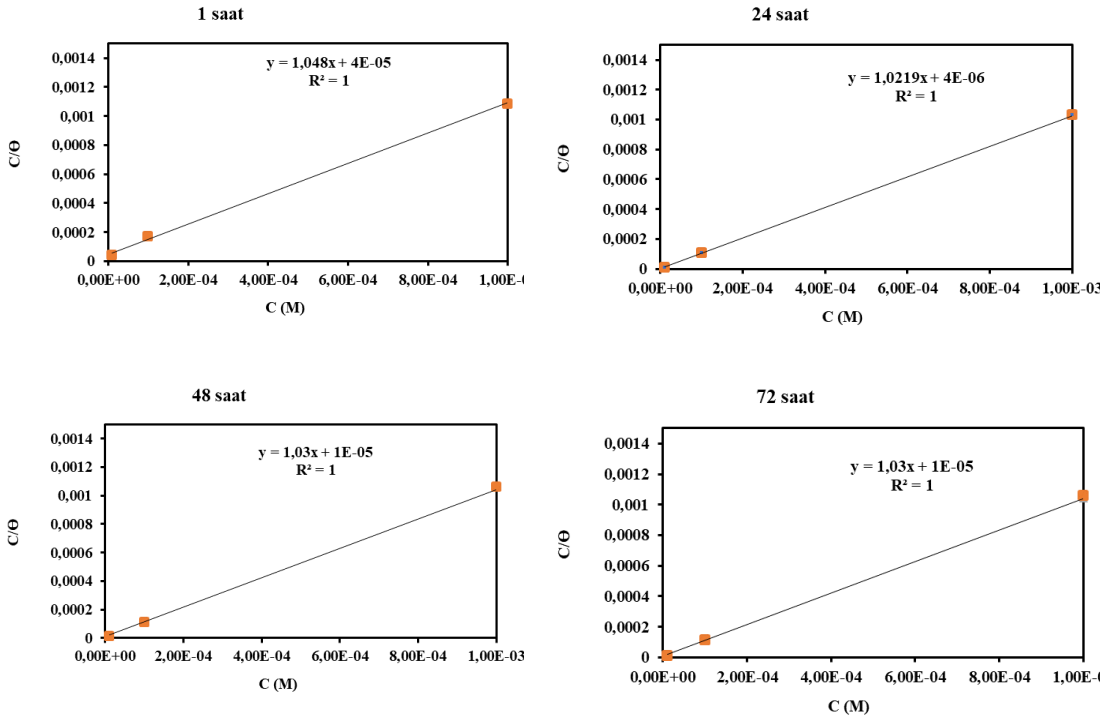
Moleküllerin metal yüzeyi ile adsorpsiyon etkileşimini karakterize eden adsorpsiyon standart serbest enerjisi (ΔG°_{ads}) adsorpsiyon denge sabiti ile ilişkilidir ve aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$K_{ads} = \frac{1}{55{,}5} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \tag{4.3}$$

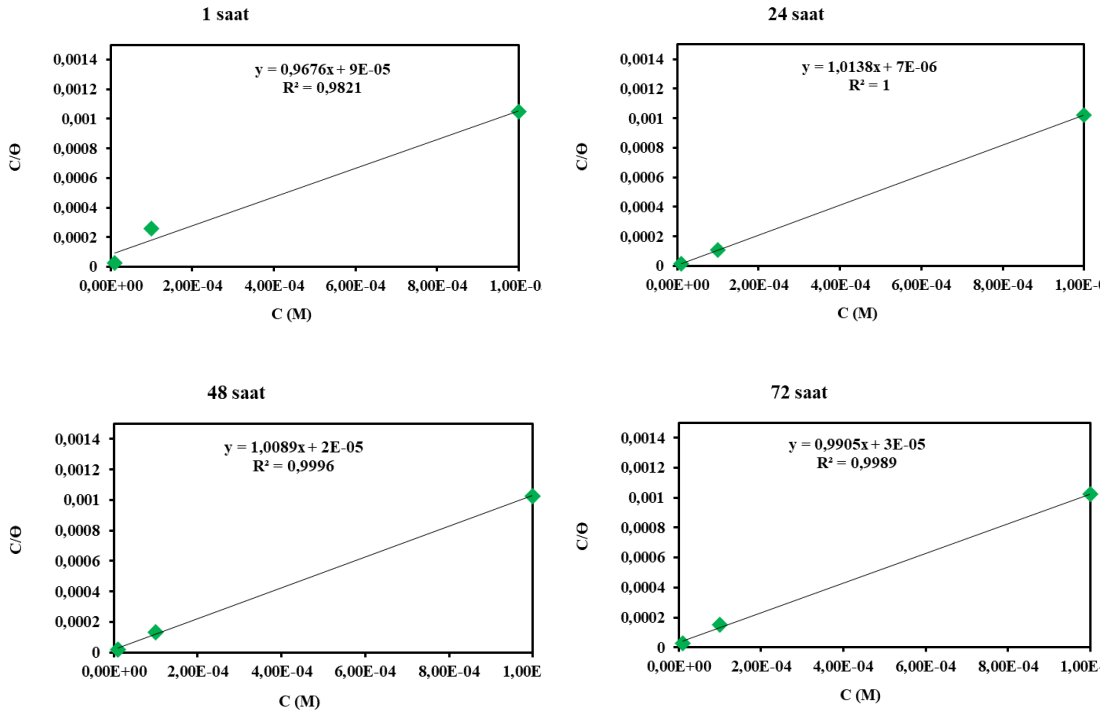
Burada 55,5 çözeltideki suyun molar konsantrasyonudur. C/θ - C değişimini gösteren grafikler Şekil 4.14-16'da verilmiştir.



Şekil 4.14.PETSC inhibitörünün Langmuir adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.15.NTSC inhibitörünün Langmuir adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.16.ATSC inhibitörünün Langmuir adsorpsiyon izotermleri

Tablo 4.8. *Adsorpsiyon izoterm parametreleri*

Bileşik	Zaman(saat)	K_{ads}	$-\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ mol^{-1})
PETSC	1	142857	39,4
	24	1000000	44,2
	48	333333	41,5
	72	500000	42,5
NTSC	1	25000	35,0
	24	250000	40,7
	48	100000	38,5
	72	100000	38,5
ATSC	1	11111	33,0
	24	142857	39,4
	48	50000	36,8
	72	33333	35,8

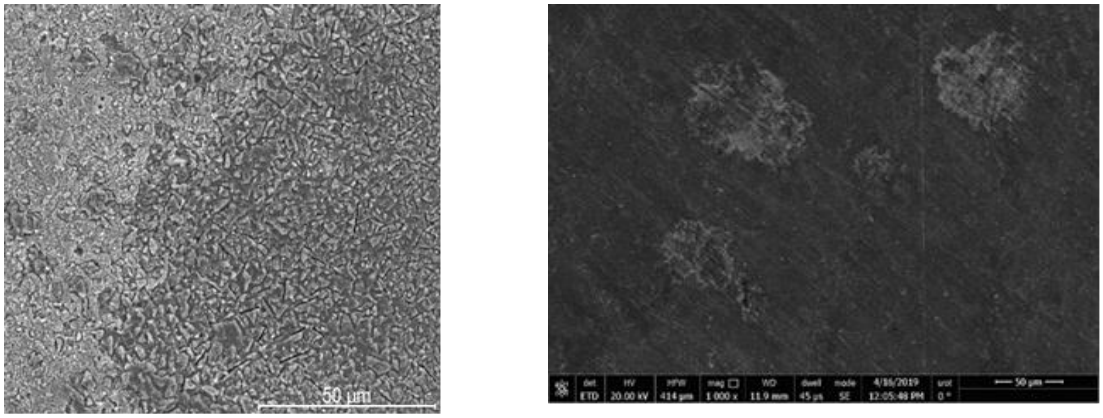
ΔG°_{ads} değerleri, deneysel koşullar altında, adsorpsiyon sürecinin istemli olup olmadığını belirler. Çalışılan tüm ortamlarda, ΔG°_{ads} değerleri negatiftir. Negatif değerler, bakır yüzeyinde inhibitör moleküllerinin tutunma tepkimesinin

kendiliğinden (istemli) olduğunu göstermektedir. Negatif ΔG°_{ads} değerlerinin dağılımı 1 saat, 24 saat, 48 saat ve 72 saat'te PETSC için sırasıyla 39,4; 44,2; 41,5 ve 42,5 kJ.mol^{-1}, NTSC için 35,0; 40,7; 38,5 ve 38,5 kJ.mol^{-1}, ATSC için 33,0; 39,4; 36,8 ve 35,8 kJ.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır (Tablo 4.8).

Genellikle -20 kJ mol^{-1} veya daha düşükΔG^{o}_{ads} değerlerinin (daha pozitif) fiziksel adsorpsiyon olduğu kabul edilir, yüklü organik moleküller ve yüklü metal yüzey arasındaki elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanır. Öte yandan, yaklaşık -40 kJ.mol^{-1} ya da daha yüksek (daha negatif) ΔG^{o}_{ads} değeri, yük paylaşımı veya bir kovalent bağ oluşturmak üzere bir metal yüzeye, inhibitör moleküllerinin bir elektron transferi nedeniyle oluşan kimyasal adsorpsiyonu içerebilir. Hesaplanan ΔG^{o}_{ads} değerlerinin -40 kJ mol^{-1}'e yakın çıkması adsorpsiyonun, fiziksel adsorpsiyondan çok kimyasal adsorsiyon olduğunu göstermektedir.

4.5. Yüzey Araştırması

İnhibitörlerin bakır elektrodun yüzey morfolojisi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Açıklayıcı bir örnek, Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Şekil 4.17a, inhibitörün yokluğunda %3,5 NaCl'de bekletilmiş bakırın SEM mikrografını gösterirken Şekil 4.17b 0.0137 PTA varlığındaki durumu göstermektedir. Bakır yüzeyi, PTA varlığında korozyona neden olmadan çok iyi bir görünüm sergilerken, inhibitörün yokluğunda yüksek derecede yüzey pürüzlülüğü sergilemektedir. Yüksek yüzey pürüzlülüğü, genel korozyon saldırılarına işaret etmektedir.



Şekil 4.17. Bakırın SEM mikrografları:a) %3,5 NaCl (b) 10^{-2} mol L^{-1} PTA varlığında

4.6. Kuantum Kimyasal Hesaplamalar

Tiyosemikarbazid türevi olan STSC, ATSC, NTSC, PETSC ve tetrazol türevi olan MMTA, ATA ve PTA'nın korozyon inhibisyon etkinliği ile DFT metodunda B3LYP fonksiyoneli ve 6-311++G(2d,2p) baz seti ile hesaplanan elektronik özellikler arasındaki ilişki çalışlmıştır. İncelenen inhibitörlerin E_{HOMO}, E_{LUMO}, yük dağılımı, mutlak elektronegativite (χ) değerleri gibi parametrelerle inhibisyon etkinlikleri doğrusal regresyon kullanılarak hesaplanmış ve tartışılmıştır.

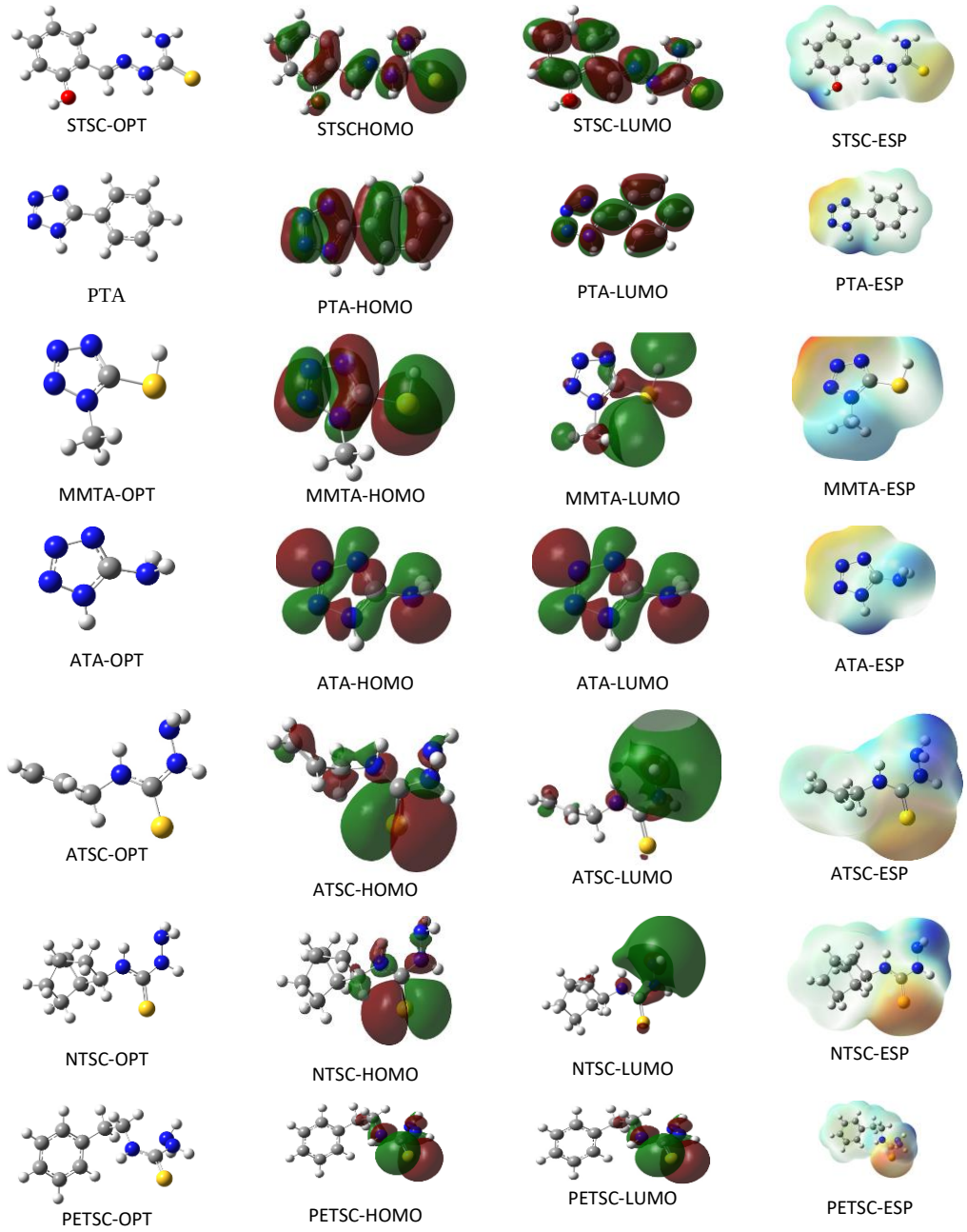
B3LYP fonksiyonelleri ve 6-311++G(2d,2p) baz setleri kullanılarak hesaplanan STSC, MMTA, PTA, ATA, ATSC, NTSC, PETSC moleküllerinin optimize şekilleri HOMO, LUMO ve HOMO, LUMO ve elektron yoğunluk haritasıŞekil 4.18'de verilmiştir. STSC molekünün HOMO'suna başlıca fenil halkası ve S atomu olmak üzere tüm moleküldeki atomların katkısı vardır. ATSC molekülünün HOMO'su başlıca S atomundan oluşmaktadır. ATA molekülünde HOMO ve LUMO tetrazol ve amino grubundan oluşmakta, MMTA molekülünde ise HOMO ve LUMO tüm molekül üzerine dağılmıştır.

Kuantum kimyası yöntemleri ve moleküler modelleme teknikleri, moleküllerin reaktiviteleri ve bağlanma özellikleri açısından karakterize etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [54-55]. İyonlaşma potansiyeli, elektron afinitesi, E_{HOMO}, E_{LUMO}, kimyasal sertlik, yumuşaklık, elektronegatiflik, elektrofiliklik ve nükleofiliklik gibi kuantum kimyasal parametreler çok faydalıdır ve önemli inhibitör moleküllerin teorik tahminlerini sağlar.

İnhibisyon etkinliği için E_{HOMO} ve E_{LUMO} sırasıyla "elektron ve moleküllerin elektron alma kabiliyeti ile ilişkili çok popüler kuantum kimyasal parametrelerdir. HOMO ve LUMO orbitallerine sınır orbitalleri de denir ve moleküler orbitallerin enerjisi, moleküler reaktivite veya stabilitelerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynarlar.

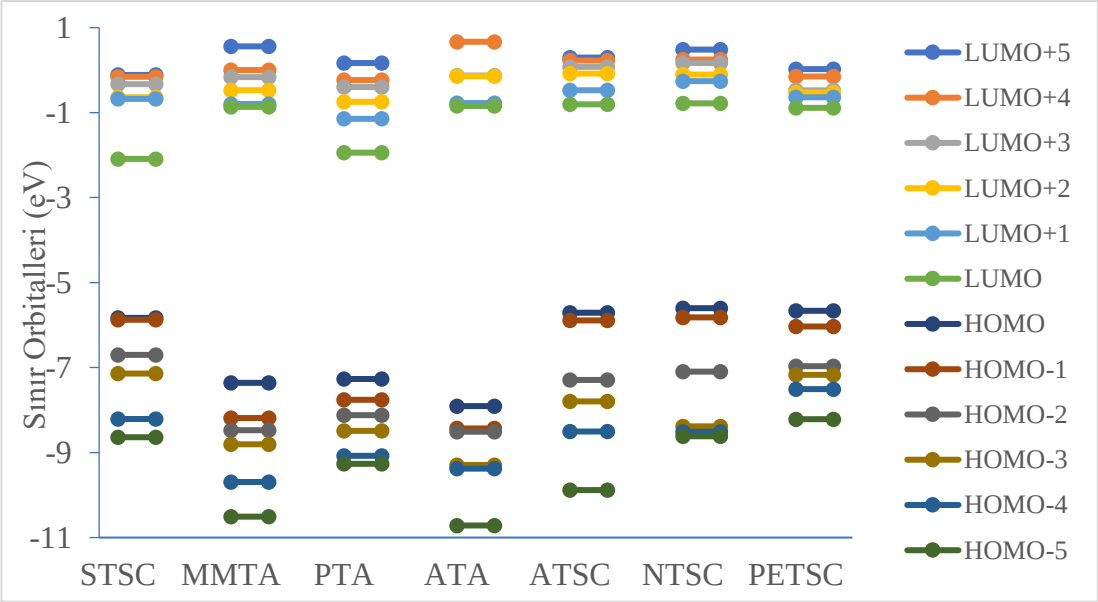
HOMO, yüksek enerjili elektronları içerir ve elektron verici olarak davranır, diğer yandan, LUMO bir elektron alıcı olarak görev yapar. Korozyon inhibisyonunun belirtilmesi önemlidir, moleküllerin özellikleri yukarıda belirtilen orbitallerin

enerjisinden tahmin edilebilir. Sınır moleküler orbital teorisi, yüksek E_{HOMO} değerlerine sahip olan moleküllerin, metal yüzeyine elektronlar sağlayan iyi korozyon inhibitörleri olarak etki ettiğini belirtir. Öte yandan, E_{LUMO} bir molekülün elektronunu kabul etme kabiliyeti ile ilgilidir ve E_{LUMO} değeri düşük bir molekül iyi bir korozyon önleyici olarak kullanılamaz ve metal bir yüzeyin korozyonuna karşı etkisizdir.

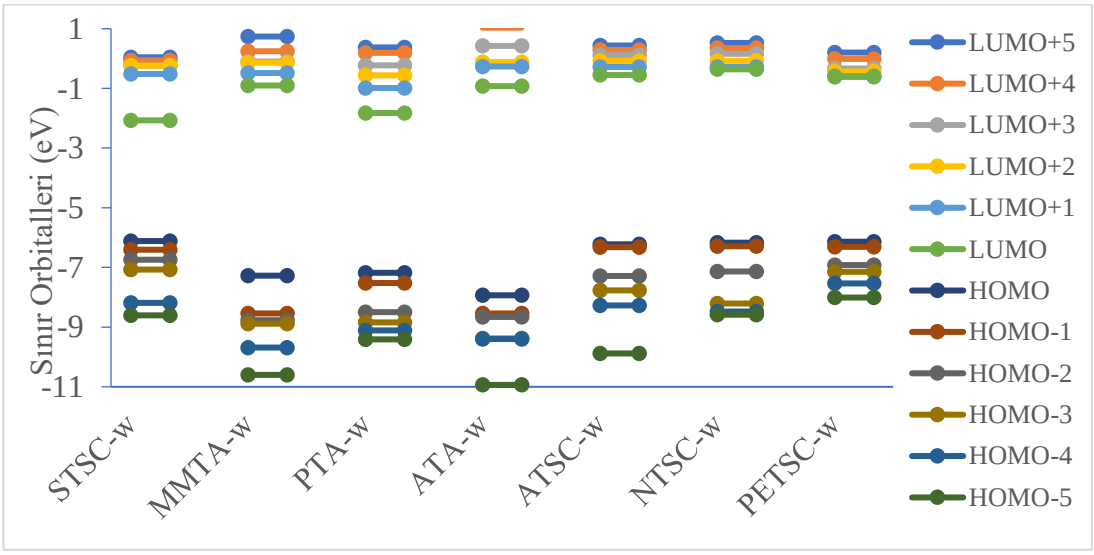


Şekil 4.18. STSC, MMTA, PTA, ATA, ATSC,NTSC, PETSC moleküllerinin HOMO, LUMO ve elektron yoğunluk haritası

B3LYP fonksiyoneli ve 6-311++G(2d,2p) baz seti kullanılarak PTA, STSC, ATA and MMTA moleküllerinin gaz ve su fazında hesaplanan HOMO ve LUMO enerjileri ile sınır orbitaline yakın 5 moleküler orbitalin enerjileri Şekil 4.19 ve 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.19. Gaz fazında STSC, MMTA, PTA, ATA, ATSC, NTSC, PETSC moleküllerinin HOMO ve LUMO enerjileri ile sınır orbitaline yakın 5 moleküler orbitalin enerjileri



Şekil 4.20. Su fazında STSC, MMTA, PTA, ATA, ATSC, NTSC, PETSC moleküllerinin HOMO ve LUMO enerjileri ile sınır orbitaline yakın 5 moleküler orbitalin enerjileri.

MMTA için gaz ve su fazındaki E_{HOMO}değerleri-6,908 ve -7,273 eV ve E_{LUMO} değerleri sırasıyla -1,523 ve -0,898 eV; PTA için gaz ve su fazındaki E_{HOMO} değerleri -7,266 ve -7,175 eV ve E_{LUMO} değerleri sırasıyla -1,938 ve -1,831 eV; STSC için gaz ve su fazındaki E_{HOMO} değerleri -5,827 ve -6,116 eV ve E_{LUMO} değerleri sırasıyla -1,099 ve -1,076 eV'dır.

HOMO, bir molekülün elektron verme özelliği ile ilişkili olduğu için, yüksek HOMO değerinin, molekülün, düşük enerjili moleküler orbitallere sahip uygun alıcı moleküllere elektron verme eğilimini göstermesi muhtemeldir.

STSC, MMTA, PTA, ATA, ATSC, NTSC, PETSC için hesaplanan HOMO değerleri sırasıyla; -5,827; -6,908; -7,266; -7,906; -5,710; -5,601; -5,660 eV'dır. STSC, MMTA, PTA, ATA, ATSC, NTSC, PETSC için hesaplanan LUMO değerleri ise sırasıyla -2,089; -1,523;-1,938; -0,844; -0,808; -0,781; -0,885, eV'dır. Bu moleküllerin enerji aralıkları işe sırasıyla 3,739,5,384; 5,328; 7,062; 4,902; 4,828; 4,775 eV'dur.

Kimyasal reaktivite sınır moleküler orbital teorisine (FMO) göre, elektronun geçişi, reaksiyona giren türlerin HOMO ve LUMO arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır [98]. İnhibitör, elektronu yalnızca metal iyonunun boş d orbitaline vermekle kalmaz, aynı zamanda bir geri besleme bağı oluşumuna yol açan metalin d-orbitalinden elektronu kabul edebilir. En düşük boş moleküler orbital olan E_{LUMO}, molekülün elektronları kabul etme kabiliyetini gösterir. İnhibitörün metal yüzeye bağlanma kabiliyeti, HOMO enerji değerinin artması ve LUMO enerji değerinin azalması ile artar. Bu nedenle, E_{LUMO}'nun değeri ne kadar düşükse molekülün elektron kabul etme ihtimali o kadar artar. Enerji aralığı, inhibitör molekülünün metalik yüzeyde adsorpsiyona karşı reaktivitesinin bir fonksiyonu olarak önemli bir parametredir. ΔE azaldıkça molekülün reaktivitesi artar, molekülün % İE'sinde artışa neden olur. Enerji farkının düşük değerleri iyi inhibisyon etkinliği sağlayacaktır, çünkü bir elektronun transferi için gerekli enerji düşük olacaktır [99]. Düşük enerji boşluğu olan bir molekül daha fazla polarizasyona sahiptir ve genellikle yüksek kimyasal aktivite ve düşük kinetik stabilite ile ilişkilendirilir ve yumuşak molekül olarak adlandırılır [100]. STSC, MMTA, PTA, ATA, ATSC inhibitörlerinin hesaplanan inhibisyon etkinliklerine göre, ATA ve PTA bileşiklerinin en yüksek

inhibisyon etkinliğine sahip olduğunu ve bunu ATSC'nin takip ettiğini, MMTA'nın ise çok düşük inhibisyon etkinliğine sahip olduğunu göstermektedir. Bu gruptan tetrazol türevi olan MMTA, ATA ve PTA'nın hesaplanan HOMO değerlerine göre ATA molekülünün HOMO değeri en yüksektir. Çünkü en yüksek HOMO enerjisine ve elektronları sunma yeteneğine sahiptir. Elektronik yoğunluğun dağılımı moleküllerin birçok negatif yüklü aktif merkeze sahip olduğunu göstermektedir. Elektron yoğunluğunun, azot ve kükürt atomları ile pozitif korelasyon gösterdiği bulunmuştur, bu da inhibisyon etkinliğini artırmıştır. N ve S atomlarını içeren bölgeler, metalleri elektronları metale bağlayarak demir yüzeyine bağlanmak için en mümkün olan yerlerdir.

Sınır orbital teorisi, yüzey metal atomları ile etkileşimlerden sorumlu inhibitör moleküllerin adsorpsiyon merkezlerini öngörmede faydalıdır [101-103]. Sınır MO'yu içeren terimler, stabilizasyon enerjisinin yörüngesel enerji farkına ters bağımlılığı nedeniyle baskın katkı sağlayabilir [(101)]. Ayrıca, moleküllerin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki boşluk dikkate alınması gereken bir diğer önemli faktördür. Mükemmel korozyon önleyicileri genellikle yalnızca metalin işlenmemiş yörüngesine elektron sunan değil aynı zamanda metalden serbest elektronları kabul eden organik bileşiklerdir [100-103].

PETSC, NTSC, ATSC inhibitörlerinin Tafel değerlerine göre bulunan inhibisyon etkinlikleriile teorik olarak hesaplanan elektronegativitesi arasında %96'lük bir korelasyon bulunmuştur.

N atomları, metal yüzeye en güçlü bağlanma yeteneğine sahip aktif merkez lerdir. Diğer taraftan, HOMO (Şekil 4.18) esas olarak S atomu içeren alanlara dağıtılmıştır. Böylece, S atomunu içeren bölgeler muhtemelen bağın birincil bölgeleridir. İnhibisyon etkinliği, HOMO enerjisindeki artış ve elektron yoğunluğu ile arttırılmıştır. Elektronları, bakır yüzeyine transfer eden aktif merkezler bölgesinin N atomları olduğu sonucuna varıldı. Cu'nun elektron konfigüradyonu [Ar] 3d10 4s1Ar'dir. 4d orbitalleri tamamen elektronlarla dolu değildir. N ve O atomları, dolu olmayan 4d orbitallerini bakır atomunun bağlanması ve moleküllerin metal yüzeyindeki adsorpsiyonunun belirlenmesi için önemli olan ortaklanmamış elektron çiftlerine sahiptir. NTSC, HOMO enerjisindeki artışına ve moleküldeki elektron

yoğunluğu dağılımına neden olan geometrisinden dolayı en yüksek inhibisyon etkinliğine sahip olarak bulunmuştur.

Yukarıdaki tartışmaya dayanarak, inhibitör moleküllerinin birçok aktif negatif yük merkezine sahip olduğu sonucuna varılabilir. Ek olarak, N ve S atomlarını içeren alanlar, metal Cu'ya elektron vererek metal yüzeyinin en olası bağlanma yerleridir. Bu sonuçlara göre, inhibitör etkinliğini tahmin etmek için deneyden önce kuantum kimyasal parametrelerini hesaplanabilir. Bu, doğruluğun artmasına ve zaman kazanılmasına yardımcı olabilir.

Şu anda, daha fazla sayıda araştırmacı organik heterosiklik inhibitörlerin, özellikle azot-heterosiklik inhibitörlerin kuantum kimyasının hesaplanmasında yer almaktadır. El Sayed ve ark. [105] bir Restricted Hartree-Fock (RHF) yöntemi kullanarak bazı triazol, oksadiazol ve tiadiazol türevlerinin korozyon inhibisyonları için kuantum kimyasal hesaplaması yapmıştır. Arslan ve ark. [98], E_{HOMO}'nun artmasıyla artan ve $E_{HOMO} - E_{LUMO}$'nun değişimi ile değişen korozyon inhibisyonu üzerine kuantum kimyasal araştırmalar yapmışlardır.

Gaz ve su fazında STSC, MMTA, PTA, ATA, ATSC, NTSC, PETSC moleküllerinin HOMO ve LUMO enerjilerini kullanarak hesaplanan sertlik (η), yumuşaklık S), elektronegativite (χ), kimyasal potansiyel (μ), elektrofiliklik (ω),nükleofugalite (ΔEn), elektrofugalite (ΔEe) değerleri Tablo 4.9'da verilmiştir.

Düşük elektronegativite değerine sahip bir inhibitör molekülü, yüksek elektronegativite değerine sahip bir inhibitöre kıyasla daha yüksek inhibisyon etkinliği sergiler. STSC, MMTA, PTA, ATA, ATSC inhibitörlerinin gaz fazında hesaplanan elektronegativite değerleri sırasıyla 3.958, 4.215, 4.602, 4.375, 3.259, su fazında hesaplanan elektronegativite değerleri ise sırasıyla dir. 4.093, 4.085, 4.503, 4.428, 3.382, 3.264, 3.374'dir. Her ikiside tiyosemikarbazid grubuna ship olan STSC ile ATSC moleküllerinin elektronegativite değerleri ile inhibisyon etkinliği bu kurala uymaktadır. Fakat tetrazol serisi bu kurala uymadığı görülmektedir.

Tablo 4.9. *B3LYP/6-311++G(2d,2p) hesaplanan parametreler*

İnhibitör	HOMO	LUMO	ΔE	η	S	χ	μ	ω	ΔEn	ΔEe
STSC	-5,827	-2,089	3,739	1,869	0,267	3,958	-3,958	4,190	1,167	9,083
MMTA	-6,908	-1,523	5,384	2,692	0,186	4,215	-4,215	3,300	0,431	8,862
PTA	-7,266	-1,938	5,328	2,664	0,188	4,602	-4,602	3,975	0,705	9,909
ATA	-7,906	-0,844	7,062	3,531	0,142	4,375	-4,375	2,711	0,101	8,851
ATSC	-5,710	-0,808	4,902	2,451	0,204	3,259	-3,259	2,166	0,133	6,651
NTSC	-5,601	-0,781	4,820	2,410	0,207	3,191	-3,191	2,112	0,126	6,508
PETSC	-5,660	-0,885	4,775	2,388	0,209	3,273	-3,273	2,243	0,164	6,709
STSC-w	-6,116	-2,070	4,046	2,023	0,247	4,093	-4,093	4,141	1,059	9,245
MMTA-w	-7,273	-0,898	6,375	3,187	0,157	4,085	-4,085	2,618	0,126	8,297
PTA-w	-7,175	-1,831	5,345	2,672	0,187	4,503	-4,503	3,794	0,627	9,633
ATA-w	-7,933	-0,923	7,010	3,505	0,143	4,428	-4,428	2,797	0,122	8,978
ATSC-w	-6,219	-0,546	5,674	2,837	0,176	3,382	-3,382	2,016	0,052	6,817
NTSC-w	-6,168	-0,361	5,807	2,903	0,172	3,264	-3,264	1,835	0,022	6,551
PETSC-w	-6,140	-0,609	5,531	2,766	0,181	3,374	-3,374	2,059	0,067	6,816

η: Sertlik, S: Yumuşaklık, χ: Elektronegativite, μ:Kimyasal potansiyel, ω:Elektrofiliklik, ΔEn: Nükleofulisiti ΔEe: Elektrofilisiti

Tetrazol türevi olan MMTA, ATA ve PTA'nın hesaplanan elektronegativite değerlerine göre PTA molekülünün elektronegativite değeri en yüksektir. Çünkü en yüksek HOMO enerjisine ve elektronları sunma yeteneğine sahiptir. Elektronik yoğunluğun dağılımı moleküllerin birçok negatif yüklü aktif merkeze sahip olduğunu göstermektedir. Elektron yoğunluğunun, azot ve kükürt atomları ile pozitif korelasyon gösterdiği bulunmuştur, bu da inhibisyon etkinliğini artırmıştır. N ve S atomlarını içeren bölgeler, metalleri elektronları metale bağlayarak demir yüzeyine bağlanmak için en mümkün olan yerlerdir.

Hiperpolarisibilite, 3×3×3 matris ile tanımlanabilen üçüncü dereceli bir tensördür. 3D-matrisin 27 bileşeni, Kleinman simetrisi nedeniyle 10 bileşene düşürülebilir. x, y, z bileşenlerini kullananarak (βtot), Eşitlik 4.1 ile hesaplanır [46]:

$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$

$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz}$ $\qquad \beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1\,2}$ (4.4)

$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz}$

Gaz ve su fazında B3LYP/6-311++G(2d,2p) metodu ile hesaplanan STSC, MMTA, PTA, ATA, ATSC, NTSC, PETSC moleküllerinin hiperpolarizibilite değerleri Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10. *STSC, MMTA, PTA, ATA, ATSC, NTSC, PETSC moleküllerinin hiperpolarizibilite değerleri (β-Total 10^{-30} esu)*

Molekül	Gaz	Su
STSC	109,62	154,84
MMTA	0,60	7,34
PTA	1,66	4,66
ATA	0,15	2,01
ATSC	3,80	8,58
NTSC	4,30	10,62
PETSC	1,12	2,47

STSC, MMTA, PTA, ATA, ATSC inhibitörlerinin gaz fazında hesaplanan hiperpolarizibilitedeğerleri sırasıyla, 109,62; 0,60; 1,66; 0,15; 3,80; 4,30; 1,12x10^{-30} esu, su fazında hesaplanan elektronegativite değerleri ise sırasıyla 154,84; 7,34; 4,66; 2,01; 8,58; 10,62; 2,47x10^{-30} esu'dır. Hiperpolaribilite ile korozyon inhibitör etkinliği arasında doğrudan bir ilişki bulunmamıştır.,

5. SONUÇ

STSC, MMTA, PTA, ATA, ATSC, NTSC, PETSC inhibitörlerinin %3,5 NaCl çözeltisinde bakırın korozyonuna inhibitör etkileri araştırılmış ve aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur. PETSC,NTSC,ATSC için sırasıyla 20°C'de elde edilen standart serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG^o) sırasıyla 1saat:-39,4; -35,0; -33,0,24saat:-44,2; -40,7; -39,4,48saat:-41,5; -38,5; -36,8,72saat:-42,5; -38,5; -35,8kJ mol^{-1}'dir. $\Delta G°$ değerleri elde edilmiştir. ΔG^o'nin negatif değeri, inhibitörlerin bakır yüzeyindeki adsorpsiyon reaksiyonunun spontane olduğunu göstermektedir. Bu durum ayrıca, inhibitörlerin etkileşimi sırasında meydana gelen kemisorpsiyona ve yükün paylaşıldığı veya inhibitör moleküllerden bakır yüzeyine transfer edildiği bakır yüzeyine eşgüdümlü bir bağ oluşturduğuna işaret etmektedir.

Tiyosemikarbazid inhibitörü varlığında bakırın korozyon direncindeki artış, bakır yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşmasına atfedilebilir. Örneğin; inhibitör Salisilaldehittiyosemikarbazon(STSC), H'nin molekülün N atomuna bağlı hidrojeni gösterdiği, zayıf asidik, nötr ve zayıf alkali ortamlarda STSC-H formuna sahiptir. İnhibitör, bakır yüzey üzerinde kompleks bir Cu (I) STSC filmi oluşturur.

Tetrazol türevleri, metal/çözelti ara yüzünde adsorpsiyon ile bakırın korozyonunu önlemektedir. Korozyon önlemesi, N atomlarında serbest elektron çiftlerinin varlığından, aromatik halkalardaki *p*-elektronlardan, inhibitörün moleküler boyutundan ve bakır komplekslerinin oluşumundan kaynaklanmaktadır. Serbest ve *p*-elektronları, koruyucu bir film oluşturmak için Cu'nun d-orbitaliyle etkileşime girmektedir. Tiyosemikarbazid ve tetrazol türevlerinin korozyon önleme etkisi, aktif merkez etrafındaki elektron yoğunluklarının artmasıyla artmaktadır.

Bakırın tuzlu sudaki korozyonu önleme etkinliği ile E_{HOMO}, E_{LUMO} ve $E_{HOMO} - E_{LUMO}$ arasındaki ilişkileri DFT yöntemiyle hesaplanmıştır. İnhibitör etkinliği E_{HOMO}'nun artmasıyla, E_{LUMO}'nun azalması ve $E_{HOMO}-E_{LUMO}$'nun artmasıyla (enerji aralığı) artmıştır. Elektronik yoğunluğun dağılımı moleküllerin birçok negatif yüklü aktif merkeze sahip olduğunu göstermektedir. Elektron yoğunluğunun, N ve S atomları ile pozitif korelasyon gösterdiği ve bunun da inhibitör etkinliğini artırdığı bulunmuştur. N ve S atomları içeren alanlar, metalleri elektronlar vererek bakır yüzey üzerine bağlanmak için en olası yerlerdir.

Teorik yaklaşım kullanarak inhibitör etkinliğini hesaplamak için kuantum kimyasal hesaplama yaklaşımı yeterlidir. Ayrıca, bu yaklaşım yapıyı ve molekülün bir inhibitör olarak uygunluğunu tahmin edebilecek optimum parametre grubunu bulmak için kullanılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Faraday, M. (1844), *Experimental Researches in Electricity*, 2; 243.

[2] Evans, U.R. (1976). *The corrosion and oxidation of metals*. Second supplementary volume. Arnold Publishers., London : E. Arnold

[3] Uhlig, H.H. (1963). *Corrosion and corrosion control*, John Wiley and Sons. Inc.,New York.

[4] Fouda, A.S. (1992). Workshop on Corrosion and its Prevention, University of Qatar, Faculty of Science.

[5] Mylius, F.Z. (1992). Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Einekritische Zusammenfassung *Metallkunde*, *14*, 233-237.

[6] Hancock, P., & Mayne, J.E.O. (1957). Anodic Polarization as a Possible Rapid Method of Deciding Whether a Given Solution is Corrosive or Inhibitive *Journal of Applied. Chemistry, 7(12),*700-708.

[7] Khalaf-Alla, S.F., Shams El-Din, A.M., & Marei , S.A. (1959). *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 78*, 518-523.

[8] Gatos, H.J. (1954). Corrosion Inhibitors and Polarographic Maxima. *Electrochemical Society, 101*,433-441.

[9] Kaesche, H., & Hackerman, N.J. (1958). Corrosion Inhibition by Organic Amines. *Electrochemical Society*, *105,* 191-198.

[10] Stern, M., & Hackerman, N.J. (1957).Anodic Behavior of Iron in Acid Solutions. *Electrochemical Society*, 104, 390-392.

[11] Revie W., Uhlig H.H. (2008). *Corrosion and corrosion control.* 4th ed. John Wiley and Sons. Inc.

[12] Updating Corrosion Map of India-A Report National Corrosion Council of India CECRI, Karaikudi, (1996), 1.

[13] Uhlig, H.H. (1996). *Corrosion and Corrosion Control*, John Wiley and Sons.Inc., New York.

[14] Fontana, M.G., & Greene, N.D. (1978).*Corrosion Engineering*, 2nded. *M Graw-Hill*, Inc.

[15] Robert E., & Robert, M.J. (2005). Early Corrosion of Mild Steel in Seawater. *Corrosion Science*. 47(7), 1673-1693.

[16] Gerald, O. (2010). battling a Killer: Corrosion Control Methods. *In: An Applied Technology Publication.* Accessed ,November 21.

[17] Bardal, E. (2004). 'Corrosion and protection: Engineering Materials and Processes', Springer, London. , 237.

[18] Whitney, W.R.J. (1903). The Corrosion of Iron. *American Chemical Society. 25*, 394-406.

[19] Waterhouse, R.B. (1972). *Fretting Corrosion*, Pregamon Press.

[20] Reddic, H.G., & Winderman, S. E. J. (1932). *New English Water Works Association, 46,* 146.

[21] Sastri, V.S. (1998). *Corrosion Inhibitors Principles and Applications*, John Wiley & Sons, England.

[22] Yang, L. (2008). *Techniques for corrosion monitoring*, Wood Head Publishing Limited, Cambridge.

[23] Nathan, C.C. (1959). Studies on the Inhibition by Amines of the Corrosion of Iron by Solutions of High Acidity. *Corrosion. 9,* 199-202.

[24] Aramaki, K., & Hackerman, N.J. (1968). Structure Effect pf Many-Membered Polymethyleneimine *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science, 115,*1007-1013.

[25] Lorenz, W.J., & Mansfeld, F. (1981). Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods. *Corrosion Science 21(9),* 647-672.

[26] Ailer, W.H. (1971). *Handbook of corrosion testing and evaluation*, John Wiley & Sons., New York.

[27] Bard, A.J., & Faulkner, L.R. (2001). *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2nd Ed. Wiley, New York. ISBN 0-471-04372-9.

[28] Burstein, G.T. (2005). A Century of Tafel's Equation: 1905–2005. A Commemorative Issue of Corrosion Science. *Corrosion Science*. *47* (12): 2858–2870. doi:10.1016/j.corsci.2005.07.002.

[29] Stern, M., & Geary, A.L. (1957). Electrochemical Polarization. I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *Journal of the Electrochemical Society., 104,* 56-63.

[30] Epelboin, J., Morel H.,& Nouti T. (1971). Corrosion Inhibition and Hydrogen Adsorption in the Case of Iron in a Sulfuric Aqueous Medium. *Journal of the Electrochemical Society, 118,* 1282-1286

[31] Barsoukov, E., & Macdonald, J.R. (2005). Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications. *Second edition, Wiley Interscience Publications, Malden.*

[32] Bosch, R.W., & Bogaerts, W.F. (1996). Instantaneous Corrosion Rate Measurement with Small-Amplitude Potential Intermodulation Techniques. *Corrosion, 52,* 204-213.

[33] Bosch, R.W., Hubrecht, J., Bogaerts, W.F., & Syrett, B.C. (2001) . Electrochemical Frequency Modulation: A New Electrochemical Technique for Online Corrosion Monitoring. *Corrosion, 57*, 60-70.

[34] Jones L. (1988). Oil and Gas Consultants International Publications, Tulsa, Oklahoma, USA.

[35] Alfantazi A.M., Ahmed,T.M., & Tromans D. (2009).Corrosion behavior of copper alloys in chloride media. *Materials and Design 30*, 2425-2430.

[36] Taxén, C., Letelier M.V., & Lagos, G. (2012). Model for estimation of copper release to drinking water from copper pipes. *Corrosion Science*. *58,* 267-277.

[37] Hamed, E. (2010). Studies of the corrosion inhibition of copper in Na2SO4 solution using polarization and electrochemical impedance spectroscopy. *Materials of Chemistry and Physics. 121, 70-76.*

[38] Roberge, P.R. (1999). *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw Hill Publications, New York.

[39] Hackerman, N., & Snaveley, E.S. (1984). *Corrosion Basics,* NACE International, Houston, Texas.

[40] Ramesh, S.P., Vinodkumar, K.P., & Sethuraman M.G. (2001). Extract of Andrographispaniculata as corrosion inhibitor of mild steel in acid medium. Bull. *Electrochemistry*, *17 (3),* 141-144.

[41] Zhang, D., Qi, R., Xian-Ming, H., Li-Xin, G., & Gui Soon, K., (2009). Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on copper in HCl and synergistic effect of zinc ions. *Materials of Chemistry and Physics*. *114*, 612-617.

[42] Weihua, L., Xue, B., Fengke, Y. & Baorong, H. (2012). One derivate of Thiadiazole(MTYDBH) as Corrosion Inhibitors for Copper in 3.5% NaCl Solution Under Various Conditions. *International Journal of Electrochemical Science*., 7, 2680-2694.

[43] Deyab, M.A. (2015). Egyptian licorice extract as a green corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*,*22*,*25*, 384-389.

[44] Shah, M., Rahim, A.A., Hamid, S.A & Yahya, S. (2013). Green Inhibitors for Copper Corrosion by Mangrove Tannin. *International Journal of Electrochemical Science., 8*, 2140-2153

[45] Sastri, V.S. (2011). *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice,* 1st Edition, Wiley; 1st edition, July 12.

[46] Obot, I.B., Umoren, S.A. & Egbedi, N.O. (2011). Corrosion inhibition and adsorption behaviour for aluminium by extract of Aningeria robusta in HCl solution: synergistic effect of iodide ions. *Journal of Material and Environmental Science, 2(1),* 60-71.

[47] Ituen, E., Onyewuchi, A., & Abosede, J. (2017). Evaluation of Performance of Corrosion Inhibitors Using Adsorption Isotherm Models: An Overview. *Chemical Science International Journal, 18(1):* 1-34, Article no. CSIJ.28976.

[48] Schirmann J.P. 2002. Paul Bourdauducq"Hydrazine" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, *Wiley-VCH*, Weinheim.

[49] Becalski, A., Lau, B., Lewis, D., & Seaman, S. (2004), Semicarbazide Formation in Azodicarbonamide-Treated Flour: A Model Study. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*.,*52*, 4-5730.

[50] Patouret, R. & Kamenecka, T.M., (2016). Synthesis of 2-aryl-2H-tetrazoles via a regioselective [3+2] cycloaddition reaction. *Tetrahedron Letters*., 57, 1597-1599.

[51] Ostrovskii, V.A., Popova, E.A. & Trifonov, R.E. (2017). Developments in Tetrazole Chemistry. *Advances in Heterocyclic Chemistry, 123,* 1-62.

[52] Doddahosuru M.G., Kikkeri & Harmesh, N.M. (2015). Tandon, Adsorption and corrosion inhibition characteristics of some organic molecules containing methoxy phenyl moiety on mild steel in hydrochloric acid solution. *Materials Discovery, 2,* 24-43.

[53] Elshakre, M.E., Alalawy, H.H. Mohamed I. Awad & Bahgat, E. (2017), On the role of the electronic states of corrosion inhibitors: Quantum chemical-electrochemical correlation study on urea derivatives. *Corrosion Science,. 124,* 121-130.

[54] Obot, B., Macdonald,D.D. & Gasem, Z.M. (2015), Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. *Corrosion Science. 99,* 1-30.

[55] Nataša, K., & Anton, K. (2017). How relevant is the adsorption bonding of imidazoles and triazoles for their corrosion inhibition of copper. *Corrosion Science, 124*, 25-34.

[56] Nataša, K. & Anton, K., (2013). The relation between adsorption bonding and corrosion inhibition of azole molecules on copper. *Corrosion Science.* 73, 7-17.

[57] Gece, G.& Bilgic, S. (2009). Quantum chemical study of some cyclic nitrogen compounds as corrosion inhibitors of steel in NaCl media. *Corrosion Science*,*51*,no.8, pp.1876–1878.

[58] Kandemirli, F., & Sagdinc, S., (2007) . Theoretical study of corrosion inhibition of amides and thiosemicarbazones. *Corrosion Science, 49,* 5, 2118-2130.

[59] Al-Bonayan, A.M. (2015). Inhibiting Effect of Thiosemicarbazide and 4-Phenyl Thiosemicarbazide Towards the Corrosion of Carbon Steel in H3PO4 Solutions. *International Journal of Electrochemical Science*., *10*, 589 – 601.

[60] Bisceglie, F. & Monte, G.D. (2015), Pieralberto Tarasconi, Giorgio Pelosi, Synthesis and characterization of 4-fluorobenzaldehyde thiosemicarbazone derivatives as corrosion inhibitors. *Inorganic Chemical ACTA, 434*, 143-149.

[61] El-Shafei, A.A., Moussa, M.N., & A. El-Far H. A. A. (2001). The corrosion inhibition character of thiosemicarbazide and its derivatives for C-steel in hydrochloric acid solution. *Materials Chemistry and Physics 70* ,175–180.

[62] Al-Amiery, A., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B. & Junaedi, S. (2013). A Novel Hydrazinecarbothioamide as a Potential Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl. *Materials, 6,* 1420-1431.

[63] Mohan, P., & Kalaignan, G. P. (2013). 4-Bis (2-nitrobenzylidene) thiosemicarbazide as Effective Corrosion Inhibitor for Mild Steel. *Journal of Materials Science and Technology, 29(11*), 1096-1100.

[64] Badr, G.E. (2009). The role of some thiosemicarbazide derivatives as corrosion inhibitors for C-steel in acidic media. *Corrosion Science*,*23.* 2529–2536.

[65] Arab, S.T., & Emran, K.M. (2008). Structure effect of some thiosemicarbazone derivatives on the corrosion inhibition of Fe78B13Si9 glassy alloy in Na_2SO_4 solution. Materials Letters *62*, 1022–1032.

[66] Ramya, K., Revathi M., & 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 steel in hydrochloric acid. *Materials of Chemistry and Phys*ics, *149–150,* 632-647.

[67] Prakashaiah, B.G. , Kumara, D.V., Pandith, A.A., Shetty, A.N. & Rani, A, B.E. (2018). Corrosion inhibition of 2024-T3 aluminum alloy in 3.5% NaCl by thiosemicarbazone derivatives. *Corrosion Science*., *136,* 326-338.

[68] El-Shafei, A., Moussa, M., & El-Far, N.H (2001). The corrosion inhibition character of thiosemicarbazide and its derivatives for C-steel in hydrochloric acid solution. *Materials of Chemistry and Phys*ics, *70,* 175-180.

[69] Bin, X., Wenzhong, Y., Ying, L., Xiaoshuang, Y. & Yizhong, C., (2014). Experimental and theoretical evaluation of two pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science,78,* 260-268.

[70] Singha, A., Ansari, K.R., Haque, J., Dohare, P., Lgaz, H., Salghi, R. & Quraishi, M.A., (2017). Effect of electron donating functional groups on corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid: Experimental and quantum chemical study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 000,* 1–19

[71] Goulart, C. M., Carlos, A.E.S.,Huitle, A.M., Rodrigues, C.F.J., Maciel, M.A. M. & Aurea, E. (2013). Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. *Corrosion Science , 67,* 281-291.

[72] Ateya, B.G., Abo-Elkhair, B.M., & Abdel-Hamid, I.A. (1976). Thiosemicarbazide as an inhibitor for the acid corrosion of iron. *Corrosion Science, 16,* 163-169.

[73] Mathiyan, M., Ramdas, S., Sujith, S., Bhuvanesh, S.P.N. & Sreekanth, A. (2017).N(1)-pentylisatin-N(4)-methyl-N(4)-phenylthiosemicarbazone (PITSc) as a corrosion inhibitor on mild steel in HCl. *Journal of Alloys Compounds. , 695,* 171-182.

[74] Kumari, P., Shetty, P.P. & Rao, S.A., (2017). Electrochemical measurements for the corrosion inhibition of mild steel in 1M hydrochloric acid by using an aromatic hydrazide derivative. *Arabian Journal of Chemistry,10,* 653-663.

[75] Lalitha, A., Ramesh, S. & Saravanan, S.R., (2005), Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactantsm. *Electrochimica Acta 51(1),*47-55.

[76] Mihit, M., El Issami, S., Bouklah, M., Bazzi, L., Hammouti, B., Ait Addi, E., Salghi, R. & Kertit, S., (2006). The inhibited effect of some tetrazolic compounds towards the corrosion of brass in nitric acid solution. *Applied Surface Science*;. 252. 6 2389-2395.

[77] Feng-Hao, C., Tai-You, C., Szu-Han, L., Yun-Hsien, C., You-Jyun, C. & Jong-Liang, L., (2018), Corrosion inhibition of copper particles on ITO with 1,2,4-triazole-3-carboxylic acid, *Surface and Interfaces*,*10*, 162-169.

[78] Walker, R., (1975), Triazole, Benzotriazole and Naphthotriazole as Corrosion Inhibitors for Copper. *Corrosion*. *31*, 97-100.

[79] Antonijevic, M.M. & Petrovic, M. B. (2008) University of Belgrade, Copper Corrosion Inhibitors. *International Journal of Electrochemical Science., 3,* 1-28.

[80] Appa Rao, B. V. & Chaitanya Kumar, K. (2017), 5-(3-Aminophenyl) tetrazole – A new corrosion inhibitor for Cu–Ni (90/10) alloy in seawater and sulphide containing seawater. *Arabian Journal of Chemistry. 10,* 2245-2259.

[81] El-Sayed, S. M. (2012) Electrochemical and Gravimetric Study on the Corrosion and Corrosion Inhibition of Pure Copper in Sodium Chloride Solutions by Two Azole Derivatives. *International Journal of Electrochemical Science*., *7*,1482 – 1495.

[82] Al Kharafi, F. M., Ghayad, I. M. & Abdullah, R. M. (2012) Corrosion Inhibition of Copper in Non-polluted and Polluted Sea Water Using 5-phenyl-1-H-tetrazole. *International Journal of Electrochemical Science*., *7,* 3289 - 3298.

[83] Lei, Z., Chen, L.', Wang, W., Wang, Z. & Zhao C., (2015), Tetrazole Derived Levelers for Filling Electroplated Cu Microvias: Electrochemical Behaviors and Quantum Calculations, *Electrochimical. Acta*, *178*, 546-554.

[84] Verma, C., Quraishi, M. A. & Singh, A. (2016), 5-Substituted 1H-tetrazoles as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Journal of Undergradute Science and Technology*, *10.* 718-733.

[85] Abdul-Nabi, A.S. & Qanber, E. (2014), Characterization and Study of Some Tetrazole Compounds as New Corrosion Inhibitors for C-steel in 0.5 M HCl Solution. *International Journal of Engineering*, *3*, 2347-5013.

[86] El Sherif, M. (2014), Corrosion inhibition in 2.0 M sulfuric acid solutions of high strength maraging steel by aminophenyl tetrazole as a corrosion inhibitor. *Applied Surface Science*., *292*, 190-196.

[87] Ehsani, A., Bodaghi, S., Mohammad, Shiri H., Mostaanzadeh, H. & Hadi, M. (2016), Electrochemical investigation of inhibitory of new synthesized tetrazole derivative on corrosion of stainless steel 316l in acidic medium. *International Journal of Materials Science and Engineering*. , *13*, 19-28.

[88] Kovačević, N. & Kokalj, A., (2013), The relation between adsorption bonding and corrosion inhibition of azole molecules on copper. *Corrosion Science.*, *73*, 7-17.

[89] Frisch, M. J. et al. (2009). Gaussian Incorporation, Wallingford.

[90] Verma, C., Quraishi, M.A. & Singh, A., (2016). 5-Substituted 1H-tetrazoles as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Journal of Taibah University for Science*,*10*, pp. 718-733, Sept.

[91] Milic, S.M. & Antonijevic, M., (2009). Some aspects of copper corrosion in presence of benzotriazole and chloride ions. *Corrosion. Science*., *51*, pp. 28-34,Jan.

[92] Ehteshamzade, M., Shahrabi, T. & Hosseini, M.G., (2006).Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium. *Applied. Surface Science*., *252*, pp. 2949-2959, Feb.

[93] Scendo, M., (2007) Corrosion inhibition of copper by purine or adenine in sulphate solutions. *Corrosion. Science*., *49*, pp. 3953-3963, Oct.

[94] Bad, G.E., (2009) The role of some thiosemicarbazide derivatives as corrosion inhibitors for C-steel in acidic media. *Corrosion. Science.51*, pp. 2529–2536, Nov.

[95] Verma, C., Olasunkanmi, L.O., Ebenso, E. E. & Quraishi, M.A., (2018). Substituents effect on corrosion inhibition performance of organic compounds in aggressive ionic solutions: A review", *Journal of Molecular Liquids*, *251*, pp. 100-118, Jan.

[96] Galicia, G., Pébére, N., Tribollet, B. & Vivier, V., (2009). Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behavior of an AZ91 magnesium alloy. *Corrosion Science*. *51*,1789-1794.

[97] Anik, M. (2007) Analysis of the electrochemical reaction behavior of alloy AZ91 by EIS technique in H3PO4/KOH buffered K2SO4 solutions. *Corrosion Science*., *49*, 1878-1894.

[98] Ardelean, H., Frateur I. & Marcus P., (2008). Corrosion protection of magnesium alloys by cerium, zirconium and niobium-based conversion coatings. *Corrosion. Science. 50,* 1907-1918.

[99] Arslan, T., Kandemirli, F., Ebenso, E.E., Love, I. & Alemu, H., (2009). Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium. *Corrosion Science,51,*no.1,pp.35–47.

[100] Yadav, D. K., Maiti, B., & Quraishi, M.A., (2010). Electrochemical and quantum chemical studies of 3, 4-dihydropyrimidin-2 (1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science., 52,* no. 11, pp. 3586–3598.

[101] Bouklah, M.,Hammouti, B., Lagrenee, M., & Bentiss F., (2006) Thermodynamic properties of 2, 5-bis (4-methoxyphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium. *Corrosion Science., 48,* no. 9, pp. 2831–2842.

[102] Szocs, E., Vastag, G., Shaban, A., & Kalman, E., (2005) Electrochemical behaviour of an inhibitor film formed on copper surface. *Corrosion Science., 47,* 893-908.

[103] Lebrini, M., Traisnel, M., Lagrene´e M., Mernari, B., & Bentiss, F., (2008). Inhibitive properties, adsorption and a theoretical study of 3,5- bis (n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles as corrosion inhibitors for mild steel in perchloric acid, *Corrosion Science, 50,* no.2, pp. 473–479.

[104] Kuleshova L.N., Antipin M.Y., Khrustalev V.N., et al. (2003). Polymorphism and design of noncentrosymmetric crystals of 4-Hydroxybenzaldehyde-4-Nitrophenylhydrazone and N'-(2-Phenyl-1H-Indole-3-Aldehyde)-4-Nitrophenylhydrazone. *Kristallografiya.;48*:594-598.

[105] Albayrak, C., Odabasoglu, M., Ozek A., et al. (2012). Synthesis, spectroscopic characterizations and quantum chemical computational studies of (Z)-4-[(E)-(4-fluorophenyl)diazenyl]-6-[(3hydroxypropylamino) methylene]-2-methoxycyclohexa-2,4-dienone. *Spectrochim Acta Part A.;*85:85.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Abdulkhalik K. E. YOUNİS

DoğumYeri ve Yılı : Tobruk – 1978

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : e.abdulkhaleg@gmail.com



Eğitim Durumu

Lise : Birleshab School, Tobruk, Libya (1993-1997)

Lisans : Kimya Müh, Altahadi University, Sirte, Libya (1997-2002)

Yüksek Lisans : Tabbin Institute for Metallurgical, Kimya Müh.(2005-2008)

Mesleki Deneyim

İş Yeri : College Science, Department Chemistry, Tobruk University, Eğitmen.

Yayınları

[1] Younis, A. K., Ghayad, M. I., Bayol E., & Kandemirli F. (2018). Corrosion Inhibition of Copper in Sea Water Using Derivatives of Thiosemicarbazides. *Chemistry and Materials Research*,10(5), 2224-3224.

[2] Younis, A. K., Ghayad, M. I., & Kandemirli F. (2019). Quantum Chemical Study on the Corrosion Inhibition of Copper Using Some Thiosemicarbazides and Tetrazoles. *Chemistry and Materials Research*, 11(2), 2224- 3224.

[3] Younis, A. K., Ghayad, M. I., Bayol E., & Kandemirli F. (2018). Corrosion Inhibition of Copper in Sea Water Using Derivatives of Tetrazoles and Thiosemicarbazide. *Innovations in Corrosion and Materials Science*, 8(5), 60-66.

[4] Younis, A. K. (2018). Quantum Chemical Study On Relationship Between Structure Of Some Thısemicarbazide And Tetrazole Derivatives And Their Inhibition Performance. *Seventh Bozok Science Workshop: Boron and Boron Containing Nanomaterials with Applications Bozok Science Workshop*, 18, Yozgat.

[5] Younis, A. K. (2018). Quantum Chemical Study On The Corrosion Inhibition Of Copper Using Some Tetrazoles. *5^{TH}International Conference on Computation for Science and Technology*. 25-28. Antalya.